高温钛合金中合金原子在α_2相中占位选择的第一性原理研究

梁弼宁[1,2] 曹 烁[1] 王 慈[3] 刘建荣[1] 杨 锐[1] 胡青苗[1]

1 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心 沈阳 110016
2 中国科学技术大学 材料科学与工程学院 沈阳 110016
3 哈尔滨工程大学 物理与光电工程学院 哈尔滨 150001

摘 要 合金原子在金属间化合物中的占位选择直接影响金属间化合物的性质。α_2 (Ti_3Al)金属间化合物相是高温钛合金中重要的强化相。受限于高温钛合金复杂的成分构成以及α_2相纳米级的尺寸，合金原子在α_2相中的Ti亚点阵和Al亚点阵上的占位仍不确定。本工作充分考虑了高温钛合金中α-Ti基体与α_2-Ti_3Al析出相间的热力学平衡，计算了常用合金化元素在高温钛合金α_2相中的优先占位能，明确了这些元素的占位倾向，进而计算了各元素在两种亚点阵上的分配系数。计算结果表明，Sc、V、Cr、Mn、Fe、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Hf、Ta、W、Re和Os完全占据Ti亚点阵；Si、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Ag、Cd、In、Sn、Pt、Au、Hg、Tl和Pb完全占据Al亚点阵；Co、Rh、Pd和Ir分布在两个亚点阵上。

关键词 高温钛合金，第一性原理计算，化学势，原子占位分配
中图分类号 TG135 **文章编号** 0412-1961(2026)10-1762-11

Site Occupation of Alloying Elements in α_2 Phase in High-Temperature Titanium Alloys: A First-Principles Study

LIANG Bining[1,2], CAO Shuo[1], WANG Ci[3], LIU Jianrong[1], YANG Rui[1], HU Qingmiao[1]

1 Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China

3 College of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

Correspondent: LIU Jianrong, professor, Tel: (024)23971942, E-mail: jrliu@imr.ac.cn
HU Qingmiao, professor, Tel: (024)23971813, E-mail: qmhu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.52071315, 52001307, and 52201008) and National Science and Technology Major Project (No.J2019-VI-0012-0126)
Manuscript received 2024−12−30, in revised form 2025−03−30

ABSTRACT The site occupation of alloying elements on various sublattices of intermetallic compounds directly affects their properties. The precipitation of the α_2 phase (Ti_3Al intermetallic compound) serves as a key strengthening mechanism in high-temperature titanium alloys. However, due to the com-

资助项目 国家自然科学基金项目Nos.52071315、52001307和52201008，及国家科技重大专项项目No.J2019-VI-0012-0126
收稿日期 2024-12-30 **定稿日期** 2025-03-30
作者简介 梁弼宁，男，1996年生，博士生
通讯作者 刘建荣，jrliu@imr.ac.cn，主要从事高温钛合金方面的研究
胡青苗，qmhu@imr.ac.cn，主要从事工程合金计算设计方面的研究
引用格式 梁弼宁, 曹 烁, 王 慈等. 高温钛合金中合金原子在α_2相中占位选择的第一性原理研究 [J]. 金属学报, 2026, 62: 1762−1772.
Liang B N, Cao S, Wang C, et al. Site occupation of alloying elements in α_2 phase in high-temperature titanium alloys: A first-principles study [J]. Acta Metall. Sin., 2026, 62: 1762−1772. DOI: 10.11900/0412.1961.2024.00447

plex composition of these alloys and the nanoscale size of the α_2-Ti_3Al phase, the occupation behavior of alloying elements in α_2-Ti_3Al remains unclear. Theoretically, this behavior can be predicted by calculating the formation energies of alloying atoms on different sublattices, which requires knowledge of the chemical potentials of the matrix atoms (Ti and Al in Ti_3Al) as reference energies. Conventionally, these chemical potentials are approximated by the energies of the elements in their standard states. However, this approach is inadequate for determining site occupations in α_2-Ti_3Al precipitated in high-temperature alloys, as it neglects the phase equilibrium between the precipitate and matrix, which governs the chemical potentials. In addition, the influence of temperature on site occupation in α_2-Ti_3Al has not yet been theoretically addressed. In this study, the chemical potentials of Ti and Al are evaluated based on the phase equilibrium between the α-Ti matrix and the α_2-Ti_3Al precipitate. The formation energies of alloying elements on Ti and Al sublattices are then computed using first-principles methods, and their site preference is assessed by comparing these formation energies. Furthermore, the temperature-dependent partitioning of alloying elements between the two sublattices is determined based on site preference energy. The results show that, at service temperatures of high-temperature titanium alloys, elements such as Sc, V, Cr, Mn, Fe, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Hf, Ta, W, Re, and Os preferentially occupy the Ti sublattice; Si, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Ag, Cd, In, Sn, Pt, Au, Hg, Tl, and Pb preferentially occupy the Al sublattice; while Co, Rh, Pd, and Ir distribute over both sublattices.

KEYWORDS high-temperature titanium alloy, first-principles calculation, chemical potential, atom occupation preference

高温钛合金因其低密度、高强度、优异的蠕变抗力和热稳定性等特点，被广泛地应用于航空航天领域，以提高航空发动机推重比[1,2]。为满足日益严苛的服役条件，高温钛合金经历了70余年的发展，形成了固溶强化与纳米析出相强化共同作用的强化机制[3]。其中，$D0_{19}$结构的Ti_3Al相(α_2相)是高温钛合金中重要的强化相之一。细小、弥散分布的α_2相能够显著提高高温钛合金的室温与高温强度，并提高其持久与蠕变性能[4,5]。然而，在高温服役时α_2相的粗化会降低材料的塑性[5]。因此，控制高温钛合金中α_2相的析出与生长对高温钛合金的成分设计与性能调控有着重要意义。

高温钛合金中α_2相的析出与生长很大程度上受合金元素的影响[6]。例如Si[7,8]、Sn[7,9]、V[10]等会促进α_2相的形成，同时Mo[11]、O[11]、C[12]的加入会促进α_2相的弥散分布。近期有研究[10]表明，α-Ti中α_2相的形核机制为空位形核机制，其生长过程主要受元素扩散控制，Mo、V和O等合金元素的添加为α_2相提供了更多的形核位点，有利于α_2相的析出与细化。然而，目前常采用实验手段研究合金元素对高温钛合金中α_2相的影响，且通常仅针对一种或几种元素，缺乏全面系统的对合金元素作用物理本质的研究，这一定程度上影响了对高温钛合金性能极限的探索。

高温钛合金中α_2相的空间群为$P6_3/mmc$，原胞中有两个Wyckoff位置：6h和2c，Ti占据6h位置而Al占据2c位置[13]。当合金化元素引入到α_2相中时，有可能产生两种占位，这直接影响了α_2相的电子结构，进而影响其形成能等基本物理性质，从而改变析出相的形核、分布及合金的整体力学性能。因此，厘清合金原子在α_2相有序结构中的占位情况是研究合金元素对高温钛合金中α_2相作用规律的关键问题。

针对这一问题，Hao等[14]采用通道增强微量分析原子定位技术(ALCHEMI)，从实验上确定了合金原子在α_2相中的占位，发现在富Al体系的α_2相中，Ta、Zr、Nb、Mo、V、Cr、Mn占据Ti位，而Ga与Sn占据Al位。Xu等[15]利用离散变分团簇方法，通过比较合金原子占据不同亚点阵时团簇的内聚能，预测了常用的合金化元素在Ti_3Al中的占位。内聚能(E_b)计算公式如下[15]：

$$E_b = E_{tot} - \sum_i E^i_{atom} \tag{1}$$

式中，E_{tot}为团簇总能量，E^i_{atom}为组元i孤立原子的能量。根据计算结果，Xu等[15]将合金化元素分为三类：(1) Ga与Ge占据Al位；(2) Mo、Nb和Zr占据Ti位；(3) Sn、Ta、Hf、W等的占位趋势依赖于Ti / Al的成分比。研究者通常通过比较合金原子在α_2相中分别占据Ti位和Al位时的形成能，确定合金原子的优先占位：形成能越低，占位越稳定。合金原子在α_2相中的形成能($\Delta E_{M_{Ti/Al}}$)一般定义为：

$$\Delta E_{M_{Ti/Al}} = E^{total}_{M_{Ti/Al}} + \mu_{Ti/Al} - E^{total}_{Ti_3Al} - \mu_M \tag{2}$$

式中，$E^{total}_{M_{Ti/Al}}$为合金原子M占据Ti位或Al位时Ti_3Al超胞的总能量，$E^{total}_{Ti_3Al}$为未掺杂的Ti_3Al超胞的总能

量，$\mu_{\mathrm{Ti/Al}}$和μ_M分别为Ti/Al和M原子的化学势。Holec等[16]将$\mu_{\mathrm{Ti/Al}}$和μ_M分别取各原子单质状态下的能量，采用基于平面波基组展开的第一性原理方法，计算了合金原子掺杂前后Ti_3Al超胞的总能量，根据式(2)计算并比较了合金原子占据Ti位与Al位时的形成能。结果表明，Si倾向于占据Al的位置，而V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta和W则占据Ti的位置。Wei等[17]和Benedek等[18]考虑了TiAl-Ti_3Al两相共存时的热力学平衡条件，通过下式确定了Ti与Al原子的化学势(μ_{Ti}和μ_{Al})：

$$E_{\mathrm{TiAl}} = \mu_{\mathrm{Ti}} + \mu_{\mathrm{Al}} \tag{3}$$

$$E_{\mathrm{Ti_3Al}} = 6\mu_{\mathrm{Ti}} + 2\mu_{\mathrm{Al}} \tag{4}$$

式中，E_{TiAl}和$E_{\mathrm{Ti_3Al}}$分别为TiAl和Ti_3Al单胞的能量。计算结果表明，Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re和Os在Ti_3Al中全部占据Ti的位置，而Si和B则强烈占据Al位。

综上可见，在使用理论计算方法预测合金原子优先占位时，Ti及Al等的化学势是计算形成能进而确定优先占位的重要参数，其准确性直接影响对合金原子占位选择的判断。在上述理论研究中，化学势的选取各不相同，或为孤立原子能量[15]，或为单质状态下原子能量[16]，或为TiAl-Ti_3Al两相平衡时Ti及Al的化学势[17,18]，都未考虑高温钛合金中α-Ti基体与α_2析出相间的相平衡条件，也未考虑温度对合金元素占位分配的影响。因此，以上理论研究结果在预测高温钛合金中合金原子在α_2相中的占位时可能出现较大的误差。

为了系统、准确地判断合金原子在高温钛合金α_2相中的占位情况，本工作充分考虑了高温钛合金中α-Ti基体与α_2析出相间的热力学平衡，采用第一性原理计算方法，确定了高温钛合金中Ti与Al的化学势，以此为参考能量，计算了第三周期~第六周期的全部过渡族元素(镧系、锕系和放射性元素除外)以及IIIA族和IVA族的简单金属元素在α_2相中占据Ti位与Al位时的置换形成能，据此确定了各元素在Ti位与Al位上的分配倾向与分配比例，为高温钛合金的成分设计与组织调控提供理论参考。

1 计算方法

采用64个原子的Ti_3Al超晶胞($2\times2\times2$超胞)计算合金原子M分别占据Ti位和Al位的形成能。当M占据Ti位时的形成能($\Delta E_{M_{\mathrm{Ti}}}$)为：

$$\Delta E_{M_{\mathrm{Ti}}} = E_{(\mathrm{Ti_{47}}M)\mathrm{Al_{16}}} + \mu_{\mathrm{Ti}} - E_{\mathrm{Ti_{48}Al_{16}}} - \mu_M \tag{5}$$

式中，$E_{\mathrm{Ti_{48}Al_{16}}}$和$E_{(\mathrm{Ti_{47}}M)\mathrm{Al_{16}}}$分别为合金原子$M$取代Ti原子前后$Ti_3Al$超胞的总能量。类似地，合金原子取代Al时的置换形成能($\Delta E_{M_{\mathrm{Al}}}$)为：

$$\Delta E_{M_{\mathrm{Al}}} = E_{\mathrm{Ti_{48}(Al_{15}}M)} + \mu_{\mathrm{Al}} - E_{\mathrm{Ti_{48}Al_{16}}} - \mu_M \tag{6}$$

式中，$E_{\mathrm{Ti_{48}(Al_{15}}M)}$为合金原子$M$取代Al原子后$Ti_3Al$超胞的总能量。

在高温钛合金中，α-Ti与α_2两相平衡时Ti及Al的化学势存在如下关系[19~21]：

$$\mu_{\mathrm{Ti}} = \mu_{\mathrm{Ti}}^{\alpha} = \mu_{\mathrm{Ti}}^{\alpha_2} \tag{7}$$

$$\mu_{\mathrm{Al}} = \mu_{\mathrm{Al}}^{\alpha} = \mu_{\mathrm{Al}}^{\alpha_2} \tag{8}$$

式中，$\mu_{\mathrm{Ti}}^{\alpha}$和$\mu_{\mathrm{Al}}^{\alpha}$分别为在$\alpha$-Ti中Ti和Al的化学势，$\mu_{\mathrm{Ti}}^{\alpha_2}$和$\mu_{\mathrm{Al}}^{\alpha_2}$分别为在$\alpha_2$相中Ti和Al的化学势。$\mu_{\mathrm{Ti}}^{\alpha}$可用下式计算：

$$E_{\mathrm{Ti}} = 2\mu_{\mathrm{Ti}}^{\alpha} \tag{9}$$

式中，E_{Ti}为α-Ti单胞的能量。$\mu_{\mathrm{Ti}}^{\alpha_2}$和$\mu_{\mathrm{Al}}^{\alpha_2}$与单胞能量的关系可用式(4)表示。将第一性原理计算得到的E_{Ti}及$E_{\mathrm{Ti_3Al}}$代入式(4)、(7)~(9)，可获得α-Ti与α_2两相平衡时的μ_{Ti}及μ_{Al}。

基于置换形成能的计算，本工作定义了合金原子M在α_2中的优先占位能(δE)：

$$\delta E = \Delta E_{M_{\mathrm{Ti}}} - \Delta E_{M_{\mathrm{Al}}} \tag{10}$$

当$\delta E<0$时，合金原子倾向于占据Ti位，δE越负，表明合金原子占据Ti位置的倾向越强；当$\delta E>0$时，合金原子倾向于占据Al位；当$\delta E=0$时，合金原子占据Ti位与Al位的形成能相同，无明显的优先占位倾向。

根据Boltzmann分布，当温度为T时，α_2相中合金原子M在Ti位和Al位上的分配系数(k)与其对应的δE存在以下定量关系：

$$k = \frac{c_{M_{\mathrm{Ti}}}}{c_{M_{\mathrm{Al}}}} = \exp\left(-\frac{\delta E}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{11}$$

式中，$c_{M_{\mathrm{Ti}}}$和$c_{M_{\mathrm{Al}}}$分别为Ti位和Al位上M原子的浓度，k_{B}为Boltzmann常数。根据式(11)，可定量求解合金元素在两种位置上的分配情况，当$k<1$时，说明合金元素倾向于向Al位分配，而当$k>1$时，表明合金元素倾向于向Ti位分配，当$k=1$时，合金元素均匀地分布在Ti和Al两个亚点阵上。

本工作所有计算采用第一性原理平面波方法VASP (Vienna *ab-inito* simulation package)计算程序进行[22]。使用投影缀加波方法(PAW) [23]精确描述电子与离子之间的相互作用，电子之间的交换关联势采用广义梯度近似下的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)方法描述[24]。平面波截断能设置为500 eV。

简约 Brillouin 区的 K 点网格采用 Monkhorst-Pack[25] 方法划分，K 点网格间距小于 0.3 nm^{-1}。电子自洽迭代的收敛标准设置为 1×10^{-6} eV，原子力的收敛标准设置为 0.1 eV/nm。为揭示合金原子占位选择的物理根源，采用 LOBSTER 程序计算晶体轨道 Hamilton 布居数[26]，分析合金原子不同占位的成键状态。

2 计算结果

2.1 化学势

表 1 给出了 Ti 和 Al 在 α-Ti 与 α_2 两相平衡时的化学势及其在单质状态下的化学势。可以看出，在考虑 α-Ti 与 α_2 两相平衡时，μ_{Ti} 和 μ_{Al} 分别为–7.946 和 –4.866 eV，相较于以单质能量为化学势的方法，Al 的化学势减小了 1.121 eV。

2.2 合金原子的优先占位能

以表 1 中化学势为参考能量，通过式(5)和(6)计算了第三~第六周期的全部过渡族元素(镧系、锕系和放射性元素除外)以及 IIIA 族和 IVA 族的简单金属元素在 α_2 相中不同占位时的置换形成能，并利用式(10)得到了对应的 δE，结果如图 1 所示。图中红色线条代表的 δE 以平衡化学势为参考能量，黑色虚线代表的 δE 以单质化学势为参考能量。可见，同一周期内的过渡族合金元素的 δE 从左到右先略减小后增加(Sc 除外)。最小值分别在 Cr (第四周期)、Tc (第五周期)和 Re (第六周期)处，最大值在 IVA 族的简单金属元素处(Si、Ge、Sn 和 Pb)。对于所有合金元素，以 α 与 α_2 相平衡时的 μ_{Ti} 和 μ_{Al} 为参考能量计算得到的 δE 明显高于以 Ti 和 Al 单质状态的 μ_{Ti} 和 μ_{Al} 为参考能量的 δE。

2.3 合金元素分配系数

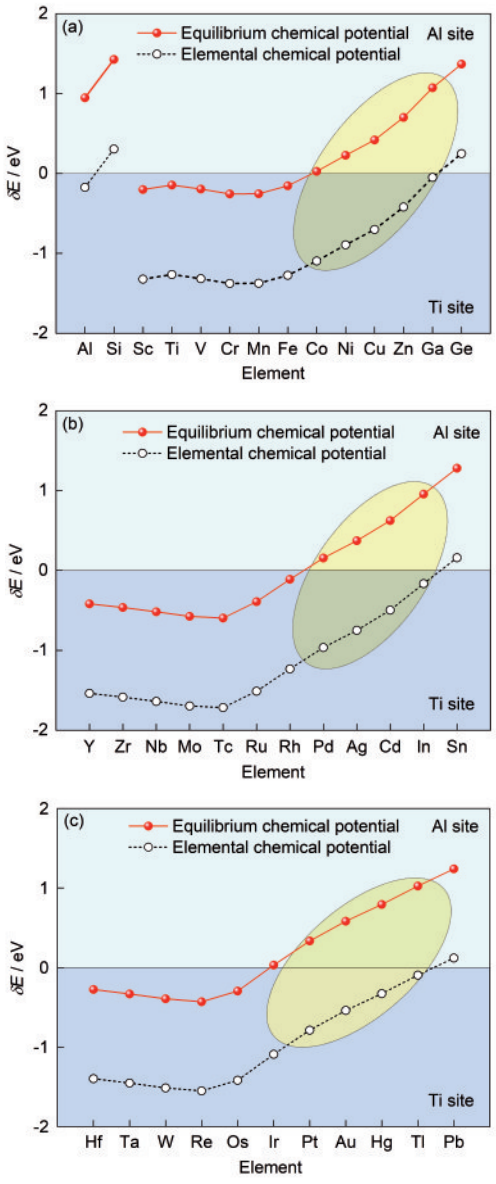
为考虑温度对合金元素占位的影响，根据式(11)计算得到了 α-Ti 与 α_2 两相平衡时各元素在 α_2 相中 Ti 亚点阵与 Al 亚点阵上的分配系数随温度变化的关系，结果如图 2 所示。可以看出，第四周期元素 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe，第五周期元素 Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh，以及第六周期 Hf、Ta、W、Re 和 Os 的分配系数随温度升高而减小；第三周期元素 Al、Si，第四周期元素 Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge，第五周期元素 Pd、Ag、Cd、In、Sn，第六周期元素 Ir、Pt、Au、Hg、Tl 和 Pb 的分配系数随温度升高而增大；随温度升高，所有元素的分配系数趋近于 1。随温度升高至 1200 K 时，第四周期元素 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe，

表 1 高温钛合金中 α 与 α_2 相平衡时 Ti 和 Al 的化学势与二者单质状态的化学势(μ_{Ti} 和 μ_{Al})

Table 1 Chemical potentials of Ti and Al (μ_{Ti} and μ_{Al}) calculated considering the phase equilibrium between the α and α_2 phases in high-temperature titanium alloy, in comparison with those taken as the energies of Ti and Al in their elemental states

(eV)

State	μ_{Ti}	μ_{Al}
Equilibrium	–7.946	–4.866
Elemental	–7.946	–3.745

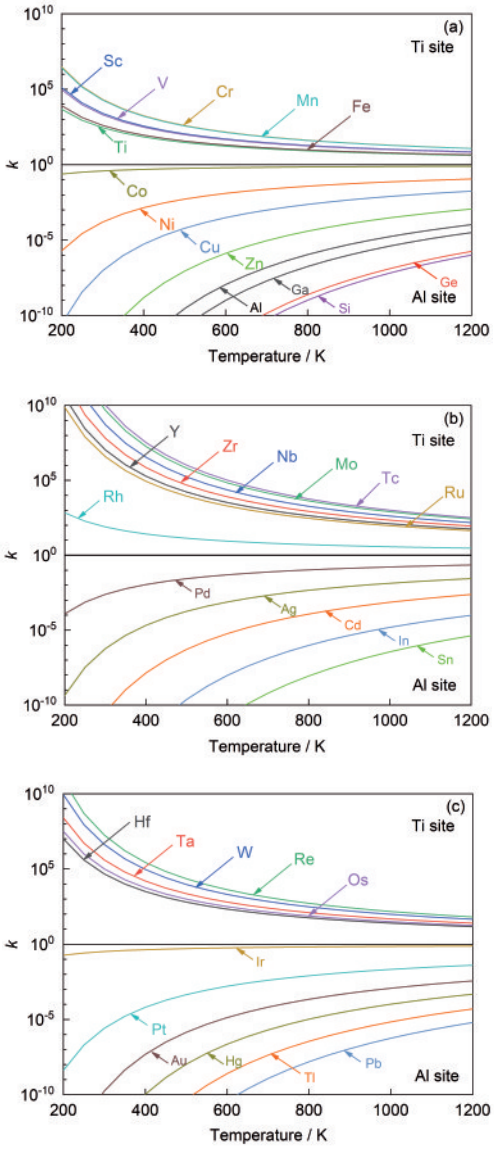


Color online

图 1 第三~第六周期合金原子在 α_2 相中的优先占位能

Fig.1 Site preference energies (δE) of alloying atoms in α_2 phase

(a) third and fourth periods
(b) fifth period
(c) sixth period



Color online

图2 高温钛合金中α-Ti与α_2两相平衡时第三~第六周期合金元素在α_2相中Ti及Al亚点阵上的分配系数(k)随温度的变化

Fig.2 Partition coefficients (k) of alloying elements on the Ti and Al sublattices of α_2 equilibrium with α-Ti in high-temperature titanium alloy, as functions of temperature

(a) third and fourth period elements

(b) fifth period elements

(c) sixth period elements

第五周期元素Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh，第六周期元素Hf、Ta、W、Re和Os的分配系数始终保持大于1；第三周期元素Al、Si，第四周期元素Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge，第五周期元素Pd、Ag、Cd、In、Sn，第六周期元素Ir、Pt、Au、Hg、Tl和Pb的分配系数则始终保持小于1。Co和Ir的分配系数略小于1，随温度变化幅度不大。

3 分析与讨论

3.1 化学势对合金元素占位的影响

δE是确定金属间化合物中合金原子占位趋势的常用判据。根据图1的结果，以高温钛合金中α-Ti与α_2两相平衡时的μ_{Ti}和μ_{Al}为参考能量计算的δE为依据时，合金元素在α_2相中的占位倾向为：第四周期元素Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe，第五周期元素Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh，以及第六周期元素Hf、Ta、W、Re和Os占据Ti位；第三周期元素Si，第四周期元素Ni、Cu、Zn、Ga、Ge，第五周期元素Pd、Ag、Cd、In、Sn，以及第六周期元素Pt、Au、Hg、Tl和Pb占据Al位。第四周期元素Co及第六周期元素Ir的δE接近0，因此没有明显的优先占位趋势。

然而，以Ti及Al单质状态的μ_{Ti}和μ_{Al}作为参考能量计算δE时，得到的合金元素占位倾向为：Si、Ge、Sn和Pb占据Al位，其他所有元素均占据Ti位。Holec等[16]采用单质状态的μ_{Ti}和μ_{Al}计算了α_2相中V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Si的占位趋势，与本工作计算得到的结果一致。与以平衡化学势为参考能量计算的δE相比，采用单质状态化学势显然过高地估计了合金元素占据Ti位的倾向。两种方法得到的图1中黄色区域中的合金元素的占位趋势完全相反。

Wei等[17]和Benedek等[18]考虑TiAl与α_2两相平衡确定了μ_{Ti}和μ_{Al}，并计算了合金元素在α_2相中的优先占位能。计算结果表明，Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re和Os在α_2相中全部占据Ti的位置。其中，Ni的占位趋势与本工作研究结果相反。

综上可见，采用不同的化学势计算优先占位能得到的金属间化合物中合金原子的占位趋势差别显著。因此，在预测高温钛合金α_2相中合金元素的占位趋势时，必须考虑α-Ti与α_2两相平衡条件，准确确定基体元素的化学势。Holec等[16]采用单质状态化学势计算优先占位能预测的α_2相中合金元素的占位趋势并不能用于判断高温钛合金中α_2相中的合金元素占位趋势。同样地，不存在α-Ti与α_2两相平衡条件的Ti_3Al孤立系统中的合金元素占位趋势也不能等同于高温钛合金α_2相中的合金元素占位趋势。

3.2 温度对合金元素占位的影响

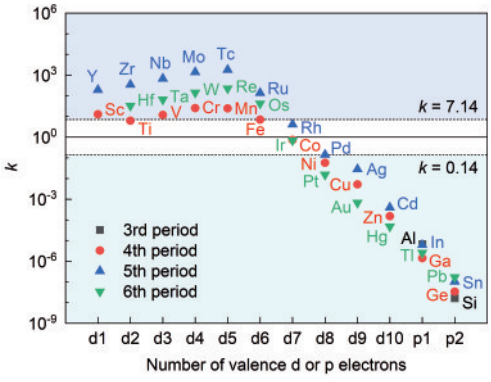
优先占位能反映了金属间化合物中合金元素在0 K下的占位倾向。事实上，合金元素的实际占位受温度影响。合金元素的优先占位行为是一种有

序化趋势。原则上，随温度升高，合金元素优先占位趋势减弱，即，合金元素不再绝对地分布在某个亚点阵上。这与本工作计算得到的k随温度的变化一致。

为了定量确定高温下合金元素在α_2相两个亚点阵上的分配趋势，首先根据实验结果估算了判别合金元素分配情况的分配系数界限。亚点阵上合金元素的浓度一般可采用同步辐射(EXAFS)[27]、中子衍射(ND)[28]、基于透射电镜(TEM)的高角分辨电子通道X射线光谱(HARECXS)[29,30]以及高角分辨电子通道电子能谱(HARECES)[29,30]等技术进行测量，其中HARECXS以及HARECES更适用于分析高温钛合金中纳米尺度的α_2相中合金原子的占位情况，可以通过对纳米或者亚纳米尺度的X射线光谱或者电子能量损失谱的分析，定量确定有序结构中各亚点阵上的元素占比。对于掺杂浓度为3%(原子分数)的样品，其误差低于10%[29]。根据实验表征的测量误差，利用误差传递公式，可知k的误差$\delta k \approx 0.14$[31]。在不考虑误差的情况下，在$k = 0$时，合金元素完全占据Al亚点阵；$k = +\infty$时，合金元素完全占据Ti亚点阵。当将测量误差纳入考虑范围时，可以认为当$k < \delta k$时，合金元素在Ti位的浓度因低于实验可分辨阈值而无法准确表征，完全占据Al位。此时，类似地，当$k > \frac{1}{\delta k}$时，合金元素在Al位的浓度低于实验可分辨阈值而无法准确表征，完全占据Ti位。当$\delta k \leqslant k \leqslant \frac{1}{\delta k}$时，则合金元素表现出可观测的混合占位。因此，可以将$k = 0.14$和$k = 7.14$设置为在α_2相中合金元素的占位分配阈值，即：(1) 当$k < 0.14$时，合金元素完全占据Al位，Ti位合金元素含量在误差范围内不可观测；(2) 当$0.14 \leqslant k \leqslant 7.14$时，合金元素表现出可观测的双亚点阵混合占位；(3) 当$k > 7.14$时，合金元素完全占据Ti位，Al位合金元素含量误差范围内不可观测。

由图2可见，在低温下，第四周期元素Sc、Cr和Mn，第五周期元素Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru，以及第六周期元素Hf、Ta、W、Re和Os的k大于10^4，即，这些元素完全占据Ti位。随温度升高，这些元素的k减小，这意味着部分合金原子逐渐分布到Al位上。但当温度升高到1200 K时，k仍然保持一个较大的值(大于7.14)，这说明这些元素有强烈的占据Ti位的倾向，在高温下也全部占据Ti位。在低温下，第三周期元素Si，第四周期元素Ni、Cu、Zn、Ga、Ge，第五周期元素Ag、Cd、In、Sn，以及第六周期元素Pt、Au、Hg、Tl和Pb的k小于10^{-4}，即这些元素完全占据Al位。随温度升高，这些元素的k增大，说明部分合金原子向Ti亚点阵分配的倾向增强。当温度升高到1200 K时，k仍保持在较低水平(小于0.14)，说明即使在高温下，占据Ti位的原子浓度依旧低于测试表征的误差限，因此认为这些合金元素完全占据Al位。值得注意的是，V、Fe和Rh在低温下的k远大于7.14，完全占据Ti位，但在1200 K时，k分别减小到6.72、4.48和2.97，即，在高温下，有相当一部分V、Fe和Rh从Ti位转移到Al位上。Co、Pd和Ir在低温下的k小于10^{-3}，完全占据Al位，但在1200 K时，k分别达到0.79、0.22和0.75，即在高温下，相当一部分Co、Pd和Ir分布到Ti位上。

目前高温钛合金的长时稳定使役温度一般不超过923 K[3]。为了更加直观地显示使役温度下α_2相中合金元素的占位情况，计算了923 K下合金元素的分配系数，结果如图3所示。可见，化学元素周期表中左侧过渡族元素占据Ti位，且随d电子数增加，占Ti位趋势逐渐增强，d电子数为5时，占Ti位趋势最强。当d电子数继续增加时，占Ti位的趋势显著减弱，占Al位的趋势增强。简单金属元素占据Al位，且占位趋势随p电子数增加而增强。Sc、V、Cr、Mn、Fe、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Hf、Ta、W、Re和Os的k大于7.14，表明这些元素全部分配在Ti亚点阵；Si、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Ag、Cd、In、Sn、Pt、Au、Hg、Tl和Pb的k小于0.14，表明这些元素全部分配在Al亚点阵；而Co、Rh、Pd和Ir的k在0.14到7.14之间，意味着这些元素表现出明显的在两种亚点阵上分配占据的倾向。



Color online

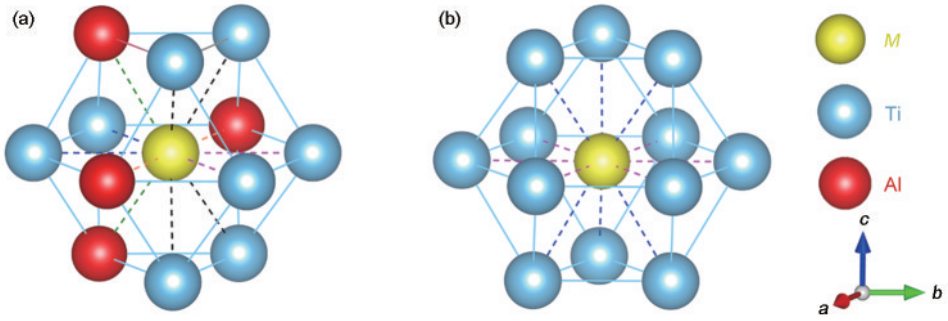
图3 923 K时第三~第六周期元素在高温钛合金α_2相中Ti与Al亚点阵上的k

Fig.3 k of the 3rd–6th period elements on the Ti and Al sublattices of α_2 phase in high-temperature titanium alloy at 923 K

3.3 Ti_3Al中合金原子占位选择的物理根源

合金原子在有序结构中的占位选择与其不同占位时的电子结构有关。如图4所示，合金原子M在α_2相中占据不同位置时其最近邻的原子环境不同：当合金原子M占据Ti位时，其最近邻的原子包括8个Ti原子和4个Al原子，即，存在M^{Ti}—Ti与M^{Ti}—Al两种化学键(图4a)；当合金原子M占据Al位时，其最近邻的12个原子均为Ti原子，只存在M^{Al}—Ti键。成键种类不同导致不同占位构型的稳定性不同。本工作以V、Mn、Co及Ge原子为代表，分析电子结构对合金原子占位的影响。

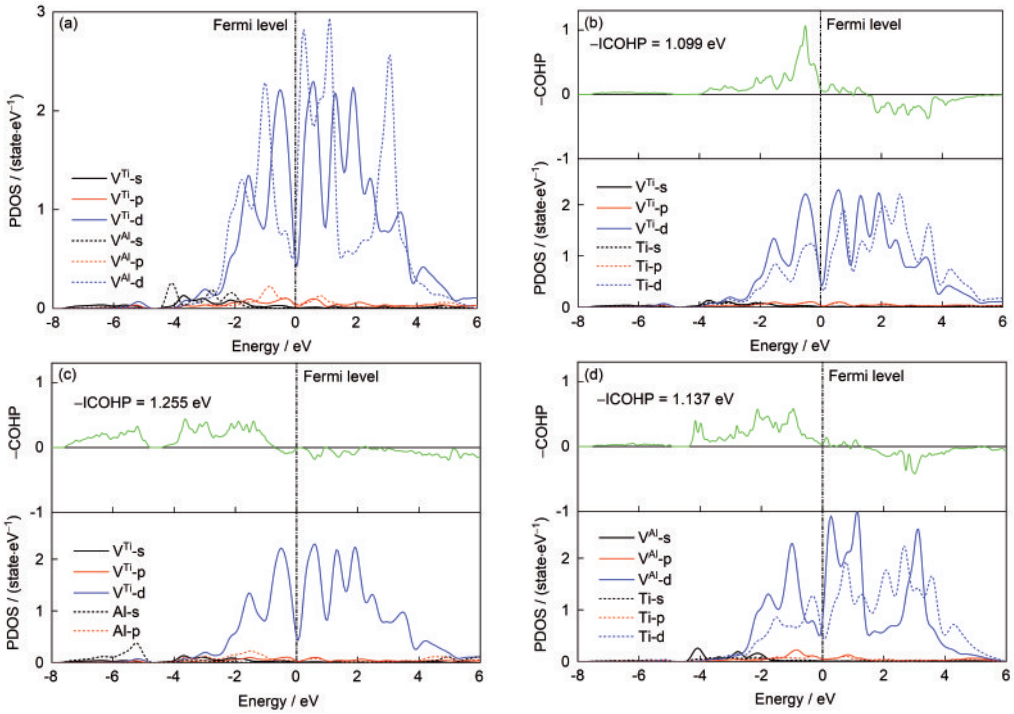
图5~8分别给出了V、Mn、Co和Ge原子不同占位时的分波态密度(partial density of states，PDOS)曲线和不同成键原子对的晶体轨道Hamilton布居



Color online

图4 合金原子M占据α_2相中Ti位和Al位时最近邻原子环境示意图

Fig.4 The nearest neighboring atomic environment of the alloying atom M occupying Ti (a) and Al (b) sublattices of α_2 phase



Color online

图5 α_2相-V体系的电子结构：V分别占据Ti位和Al位的分波态密度(PDOS)曲线；V^{Ti}—Ti键的晶体轨道Hamilton布居(−COHP)曲线及成键原子PDOS曲线；V^{Ti}—Al键的−COHP曲线及成键原子PDOS曲线；V^{Al}—Ti键的−COHP曲线及成键原子PDOS曲线

Fig.5 Electronic structure of α_2 phase−V system

(a) partial density of states (PDOS) curves of V at Ti site and Al site

(b) crystal orbital Hamilton population (−COHP) curves of V^{Ti}—Ti bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

(c) −COHP curves of V^{Ti}—Al bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms (ICOHP—integral value of COHP)

(d) −COHP curves of V^{Al}—Ti bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

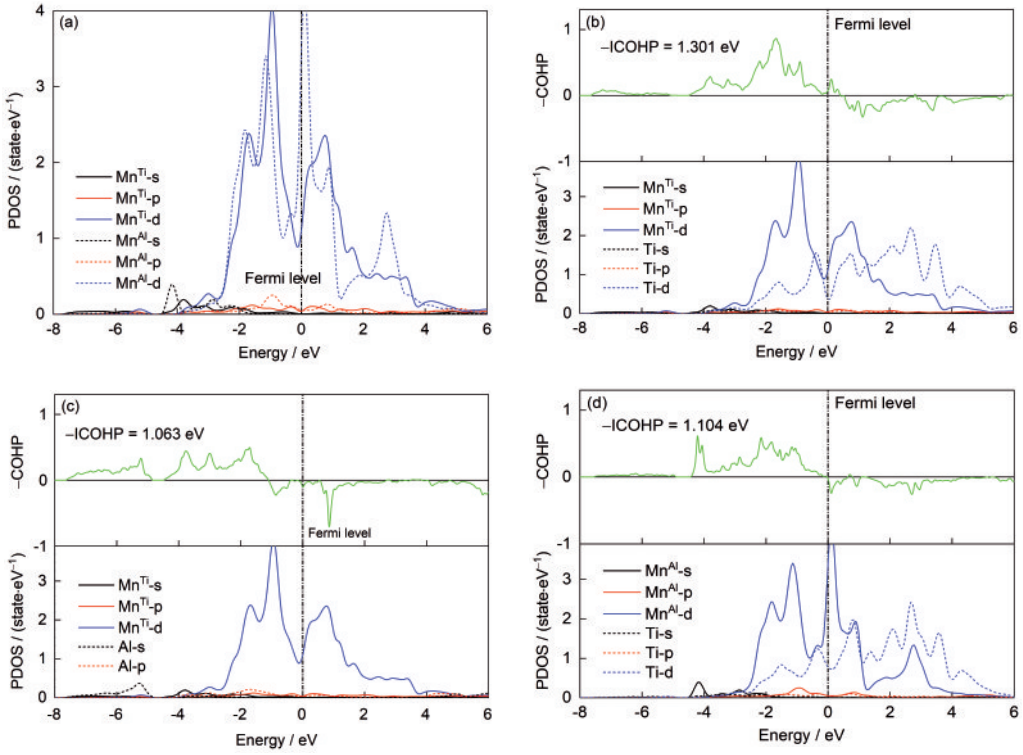
(–COHP)曲线，以及–COHP 曲线在 Fermi 能级以下对能量的积分值(–ICOHP)。成键原子的 PDOS 曲线显示不同电子轨道间的杂化情况。–COHP 曲线反映了成键性质[32,33]：–COHP 为正，说明相应电子态为成键态，反之，为反键态。–ICOHP 可用来判断成键强弱[34~37]：一般来说，–ICOHP 越大，成键越强。

图 5a 比较了 V 分别占据 Ti 位与 Al 位时的 PDOS 曲线。两种占位时，V 的 d 轨道态密度(d-DOS)在 Fermi 能级附近均形成了明显的赝带隙，且 Fermi 能级均接近赝带隙的底部，表明 V 在这两种位置上均比较稳定，难以判断其相对稳定性。

由图 5b 可见，当 V 占 Ti 位时，V^{Ti}及其近邻 Ti 原子的 d 轨道 PDOS 峰位重叠，即，V^{Ti}—Ti 键是由 V 的 d 电子与 Ti 的 d 电子杂化形成的。从约–4 eV 到 Fermi 能级(0 eV)范围内，–COHP 为正值，相应电子态为成键态。Fermi 能级以上–COHP 为负值，相应电子态为反键态。由图 5c 可见，V^{Ti}—Al 键主要由 V 的 d 电子与 Al 的 p 电子杂化形成，除–4~0 eV 范围内出现成键态外，在更深的能级范围(–8~–4 eV)内，也出现了成键态。这一成键态的出现，意味着 V^{Ti}—Al 键间的 p-d 轨道杂化强于 V^{Ti}—Ti 键间的 d-d 轨道杂化。由图 5d 可见，当 V 占据 Al 位时，V^{Al}—Ti 键与 V^{Ti}—Ti 键类似，均为 d-d 轨道杂化成键。V^{Ti}—Ti 与 V^{Al}—Ti 键的–ICOHP 值接近，分别为 1.099 及 1.137 eV，均明显低于 V^{Ti}—Al 键的–ICOHP 值(1.255 eV)。–ICOHP 值结果也表明 V^{Ti}—Al 键强于 V^{Al}—Ti 键。因此，V 占据 Ti 位时较占据 Al 位时更加稳定。

图 6a 比较了 Mn 分别占据 Ti 及 Al 位时的 PDOS 曲线。当 Mn 占据 Ti 位时，Mn^{Ti}的 d 电子态密度在 Fermi 能级附近形成了一个赝带隙，且 Fermi 能级靠近赝带隙的谷底，说明 Mn^{Ti}为稳定占位状态。而 Mn 占据 Al 位时，Mn^{Al}的 d 轨道在 Fermi 能级处出现一个尖锐的 PDOS 峰，即，Mn^{Al}的 d 轨道在 Fermi 能级处高度简并，处于不稳定状态[38,39]。

与 Ti_3Al-V 体系类似，Mn^{Ti}—Ti 键主要由 d-d 杂化形成键(图 6b)，而 Mn^{Ti}—Al 键存在 p-d 杂化(图 6c)，对应的–ICOHP 值分别为 1.301 和 1.063 eV。值得注意的是，Mn^{Ti}—Al 键的 p-d 杂化在–1~0 eV 能量



Color online

图 6 α_2相-Mn 体系的电子结构：Mn 分别占据 Ti 位和 Al 位的 PDOS 曲线；Mn^{Ti}—Ti 键的–COHP 曲线及成键原子 PDOS 曲线；Mn^{Ti}—Al 键的–COHP 曲线及成键原子 PDOS 曲线；Mn^{Al}—Ti 键的–COHP 曲线及成键原子 PDOS 曲线

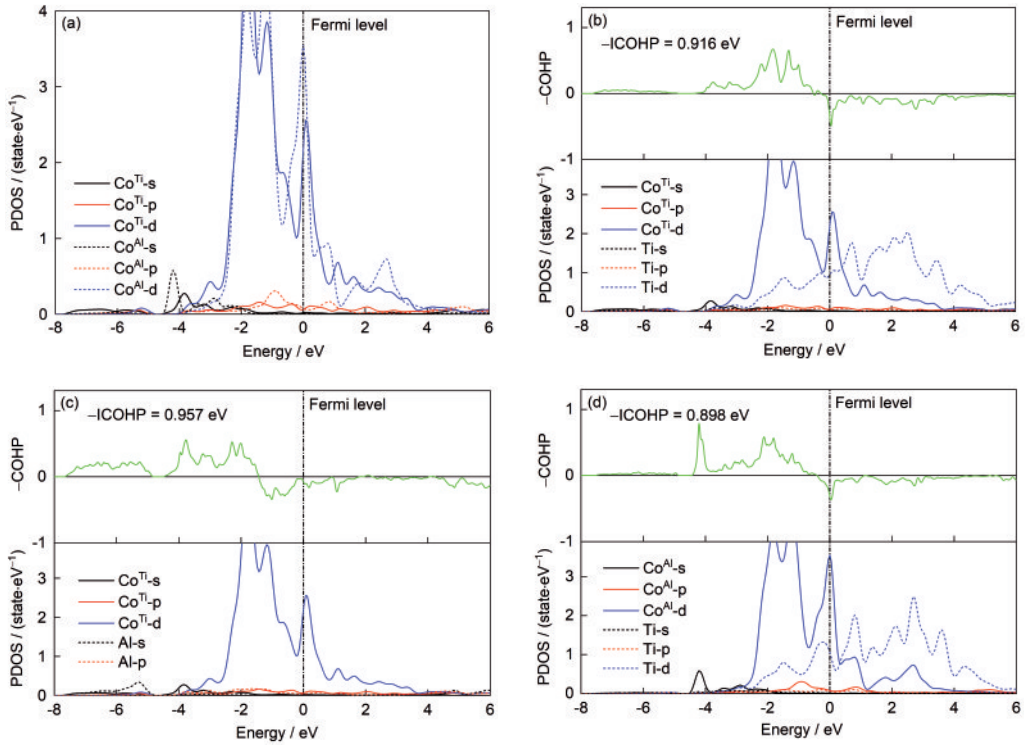
Fig.6 Electronic structure of α_2 phase−Mn system

(a) PDOS curves of Mn at Ti site and Al site

(b) –COHP curves of Mn^{Ti}—Ti bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

(c) –COHP curves of Mn^{Ti}—Al bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

(d) –COHP curves of Mn^{Al}—Ti bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms



Color online

图7 α_2相-Co体系的电子结构：Co分别占据Ti位和Al位的PDOS曲线；Co^{Ti}—Ti键的–COHP曲线及成键原子PDOS曲线；Co^{Ti}—Al键的–COHP曲线及成键原子PDOS曲线；Co^{Al}—Ti键的–COHP曲线及成键原子PDOS曲线

Fig.7 Electronic structure of α_2 phase−Co system

(a) PDOS curves of Co at Ti site and Al site

(b) –COHP curves of Co^{Ti}—Ti bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

(c) –COHP curves of Co^{Ti}—Al bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

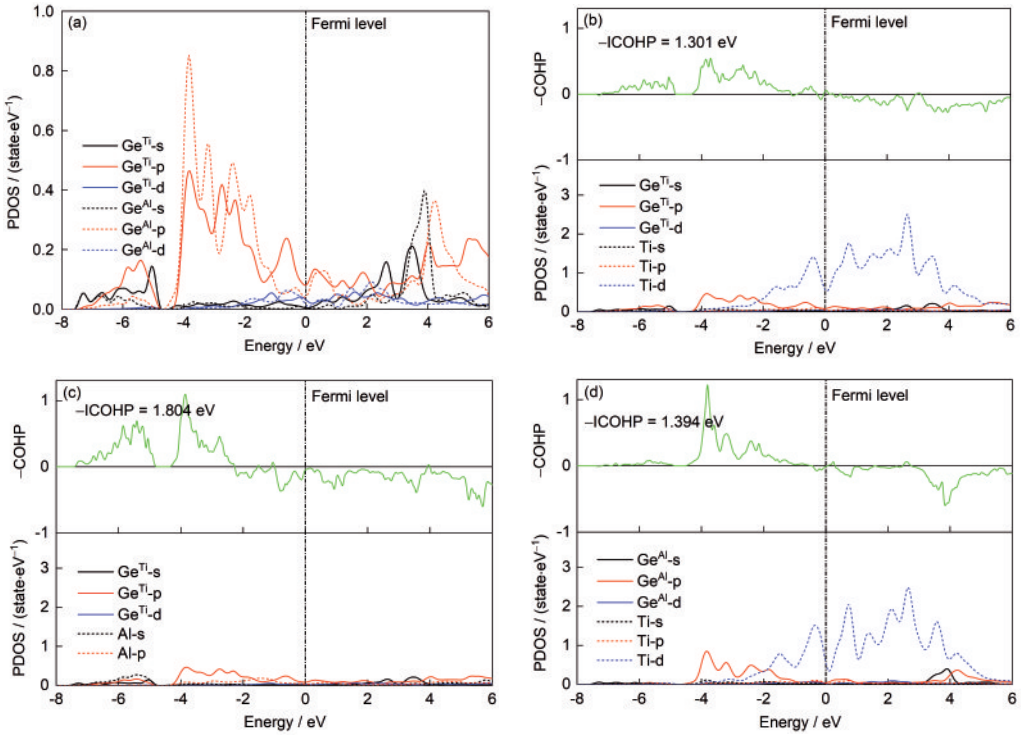
(d) –COHP curves of Co^{Al}—Ti bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

范围内时–COHP值为负值，存在较弱的反键特征，这可能是Mn^{Ti}—Al键的–ICOHP小于Mn^{Ti}—Ti键的原因之一。Mn^{Al}—Ti键主要通过d-d杂化成键(图6d)，–ICOHP值为1.104 eV，低于Mn^{Ti}—Ti键的–ICOHP值，说明Mn^{Ti}—Ti键强于Mn^{Al}—Ti键，使得Mn占据Ti位时更稳定。

图7a比较了Co分别占据Ti及Al位时的PDOS曲线。由图7a可见，与Mn类似，Co^{Ti}的态密度在Fermi能级处存在一个赝带隙，处于较为稳定的占位状态。Co^{Al}的d电子在Fermi能级处高度简并，处于非稳定占位状态。

图7b~d显示了Co分别占据Ti位及Al位时Co^{Ti}—Ti、Co^{Ti}—Al及Co^{Al}—Ti键的–COHP曲线。Co^{Ti}—Ti键及Co^{Ti}—Al键分别在Fermi能级以下–0.95~0 eV及–1.40~0 eV范围内存在反键特征，使得–ICOHP值(分别为0.916和0.957 eV)低于Mn^{Ti}—Ti键及Mn^{Ti}—Al键。Co^{Al}—Ti键在靠近Fermi能级附近也存在明显的反键态特征，–ICOHP值为0.898 eV。明显的反键态特征及相对较小的–ICOHP值说明Co在这两种位置上均不稳定。但相对来说，Co^{Ti}—Ti键和Co^{Ti}—Al键的–ICOHP值均高于Co^{Al}—Ti键，即，Co^{Ti}—Ti键和Co^{Ti}—Al键均强于Co^{Al}—Ti键，因此，Co倾向于占据Ti位。

图8a给出了Ge^{Ti}及Ge^{Al}的PDOS曲线。二者在Fermi能级处均存在赝带隙，但Ge^{Al}的赝带隙深度及宽度均大于Ge^{Ti}。这表明Ga占据Al位时更稳定。从图8b~d来看，Ge^{Ti}—Al键在Fermi能级以下存在较强的反键特征，Ge^{Ti}—Ti及Ge^{Al}—Ti键的反键特征较弱。Ge^{Ti}—Ti键的–ICOHP值为1.301 eV，小于Ge^{Al}—Ti键的1.394 eV。Ge^{Ti}—Al键较强的反键特征及Ge^{Ti}—Ti键较小的–ICOHP值均说明Ge更倾向于占据Al位。值得注意的是，Ge^{Ti}—Al键在–4.5~–7.5 eV有较高–COHP值，但这并不意味着Ge^{Ti}—Al强烈成键。实际上，这种较高的–COHP值对应的Ge及Al的PDOS是由Ge和Al的p轨道分别与近邻Ti原子的d轨道杂化形成的，并非Ge及Al的电子轨道直接杂化而成，不能反映Ge—Al成键强弱。



Color online

图 8 α_2相-Ge 体系的电子结构：Ge 分别占据 Ti 位和 Al 位的 PDOS 曲线；Ge^{Ti}—Ti 键的–COHP 曲线及成键原子 PDOS 曲线；Ge^{Ti}—Al 键的–COHP 曲线及成键原子 PDOS 曲线；Ge^{Al}—Ti 键的–COHP 曲线及成键原子 PDOS 曲线

Fig.8 Electronic structure of α_2 phase−Ge system

(a) PDOS curves of Ge at Ti site and Al site

(b) –COHP curves of Ge^{Ti}—Ti bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

(c) –COHP curves of Ge^{Ti}—Al bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

(d) –COHP curves of Ge^{Al}—Ti bond and the PDOS curves of the corresponding binding atoms

4 结论

(1) Ti 及 Al 化学势的选择对α_2相中合金元素占位的预测结果影响显著。常用的单质状态化学势过高地估计了合金元素占据 Ti 位的倾向。

(2) 根据计算得到的优先占位能，在高温钛合金α_2相中，VIII族之前的过渡族元素倾向占据 Ti 位；VIII族之后的过渡族元素以及IIIA 和IVA 族的元素倾向于占据 Al 位。VIII族元素的占位倾向较弱。

(3) 随温度升高，所有合金元素的优先占位倾向减弱，分配系数趋近于 1。

(4) 根据合金元素在α_2相中 Ti 亚点阵与 Al 亚点阵上的分配系数，在高温钛合金使役温度 923 K 以下时，VIII族之前的过渡族元素完全占据 Ti 位；VIII族之后的过渡族元素以及IIIA 和IVA 族的元素完全占据 Al 位；VIII族元素中 Co、Rh、Pd 和 Ir 在两个亚点阵上都有分布。

(5) 合金原子在α_2相中的占位选择决定于不同占位情况下合金原子与近邻基体原子复杂的成键状态。

参 考 文 献

[1] Williams J C, Starke Jr E A. Progress in structural materials for aerospace systems [J]. Acta Mater., 2003, 51: 5775

[2] Eylon D, Fujishiro S, Postans P J, et al. High-temperature titanium alloys—A review [J]. JOM, 1984, 36(11): 55

[3] Wang Q J, Liu J R, Yang R. High temperature titanium alloys: Status and perspective [J]. J. Aeronaut. Mater., 2014, 34(4): 1
(王清江, 刘建荣, 杨 锐. 高温钛合金的现状与前景 [J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 1)

[4] Rosenberger A H, Madsen A, Ghonem H. Aging effects on the creep behavior of the near-alpha titanium alloy Ti-1100 [J]. J. Mater. Eng. Perform., 1995, 4: 182

[5] Neeraj T, Mills M J. Short-range order (SRO) and its effect on the primary creep behavior of a Ti−6wt.% Al alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2001, A319−321: 415

[6] Li D, Liu Y Y. On the thermal stability of Ti alloys II. The behaviour of transition elements in Ti_3X-phase formation [J]. Acta Metall. Sin., 1984, 20: 384
(李 东, 刘羽寅. 钛合金热稳定性研究II. 过渡族元素在Ti_3X相形成中的行为 [J]. 金属学报, 1984, 20: 384)

[7] Yue K, Liu J R, Zhang H J, et al. Precipitates and alloying elements distribution in near α titanium alloy Ti65 [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2020, 36: 91

[8] Wu Z W, Qiu C L, Venkatesh V, et al. The influence of precipitation of alpha2 on properties and microstructure in TIMETAL 6-4 [J]. Metall. Mater. Trans., 2013, 44A: 1706

[9] Radecka A, Coakley J, Vorontsov V A, et al. Precipitation of the ordered α_2 phase in a near-α titanium alloy [J]. Scr. Mater., 2016, 117: 81

[10] Radecka A, Bagot P A J, Martin T L, et al. The formation of ordered clusters in Ti−7Al and Ti−6Al−4V [J]. Acta Mater., 2016, 112: 141

[11] Dear F F, Kontis P, Gault B, et al. Mechanisms of Ti_3Al precipitation in hcp α-Ti [J]. Acta Mater., 2021, 212: 116811

[12] Zhang S Z, Xu H Z, Li G P, et al. Effect of carbon and aging treatment on precipitation of ordered α_2 in Ti−5.6Al−4.8Sn−2Zr−1Mo−0.35Si−0.7Nd alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2005, A408: 290

[13] Xin S W, Zhao Y Q, Zeng W D. Inductions and discussions of solid state phase transformation of titanium alloy(II)—Eutectoid and ordering transformation [J]. Titanium Ind. Prog., 2008, 25(1): 40
(辛社伟, 赵永庆, 曾卫东. 钛合金固态相变的归纳与讨论(II)—共析和有序化转变 [J]. 钛工业进展, 2008, 25(1): 40)

[14] Hao Y L, Xu D S, Cui Y Y, et al. The site occupancies of alloying elements in TiAl and Ti_3Al alloys [J]. Acta Mater., 1999, 47: 1129

[15] Xu D S, Song Y, Li D, et al. Site occupancy of alloying elements in Ti_3Al compounds [J]. Mater. Sci. Eng., 1997, A234−236: 230

[16] Holec D, Reddy R K, Klein T, et al. Preferential site occupancy of alloying elements in TiAl-based phases [J]. J. Appl. Phys., 2016, 119: 205104

[17] Wei Y, Zhang Y, Lu G H, et al. Effects of transition metals in a binary-phase TiAl−Ti_3Al alloy: From site occupancy, interfacial energetics to mechanical properties [J]. Intermetallics, 2012, 31: 105

[18] Benedek R, van de Walle A, Gerstl S S A, et al. Partitioning of solutes in multiphase Ti−Al alloys [J]. Phys. Rev., 2005, 71B: 094201

[19] Chen L Q. Chemical potential and Gibbs free energy [J]. MRS Bull., 2019, 44: 520

[20] Guan H Q, Huang S S, Ding J H, et al. Chemical environment and magnetic moment effects on point defect formations in CoCrNi-based concentrated solid-solution alloys [J]. Acta Mater., 2020, 187: 122

[21] Tang C, Zhang L, Wijethunge D, et al. Controllable polarization and doping in ferroelectric In_2Se_3 monolayers and heterobilayers via intrinsic defect engineering [J]. J. Phys. Chem., 2021, 125C: 24648

[22] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Comput. Mater. Sci., 1996, 6: 15

[23] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Phys. Rev., 1999, 59B: 1758

[24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 3865

[25] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Phys. Rev., 1976, 13B: 5188

[26] Maintz S, Deringer V L, Tchougréeff A L, et al. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT [J]. J. Comput. Chem., 2016, 37: 1030

[27] Kobayashi Y, Oda E, Nishiuchi T, et al. Cation distribution analysis of Sr−La−Co *M*-type ferrites by neutron diffraction, extended X-ray absorption fine structure and X-ray magnetic circular dichroism [J]. J. Ceram. Soc. Japan, 2011, 119: 285

[28] Liu R S, Yu X, Sun Y, et al. Occupation distribution analysis of Co in La−Co substituted *M*-type hexaferrite and its significant effect on magnetic properties [J]. J. Alloys Compd., 2024, 1003: 175659

[29] Muto S, Ohtsuka M. High-precision quantitative atomic-site-analysis of functional dopants in crystalline materials by electron-channelling-enhanced microanalysis [J]. Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., 2017, 63: 40

[30] Ohtsuka M, Muto S, Tatsumi K, et al. Quantitative determination of occupation sites of trace Co substituted for multiple Fe sites in *M*-type hexagonal ferrite using statistical beam-rocking TEM-EDXS analysis [J]. Microscopy, 2016, 65: 127

[31] Singh A, Chaturvedi P. Error propagation [J]. Resonance, 2021, 26: 853

[32] Dronskowski R, Bloechl P E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): Energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations [J]. J. Phys. Chem., 1993, 97: 8617

[33] Deringer V L, Tchougréeff A L, Dronskowski R. Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets [J]. J. Phys. Chem., 2011, 115A: 5461

[34] Bolvardi H, Emmerlich J, Baben M T, et al. Systematic study on the electronic structure and mechanical properties of X_2BC (X = Mo, Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta and W) [J]. J. Phys. Condens. Matter., 2013, 25: 045501

[35] Park N, Lee S C, Cha P R. Effects of alloying elements on the stability and mechanical properties of Fe_3Al from first-principles calculations [J]. Comput. Mater. Sci., 2018, 146: 303

[36] Zhang D, Ji S J, Cao Y, et al. Exploring the synergistic effect of alloying toward hydrogen evolution reaction: A case study of Ni_3M (M = Ti, Ge and Sn) series [J]. Dalton Trans., 2022, 51: 9728

[37] Liu H L, Tong K, Feng X, et al. Temperature-dependent elastic and plastic properties of α_2-Ti_3Al [J]. Intermetallics, 2021, 139: 107368

[38] Hu Q M, Yang R. Unconventional non-uniform local lattice distortion in dilute Ti−Mo solid solution [J]. Acta Mater., 2020, 197: 91

[39] Chen S M, Gao Y, Yu Z H, et al. Spontaneous symmetry breaking of substitutional solute atoms in dilute α-Ti solid solutions [J]. Phys. Rev. Mater., 2023, 7: 083605

(责任编辑:肖素红)