

钛合金中原子迁移性质的第一原理计算

张连基^{1,2}, 胡青苗¹, 杨锐¹

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

摘要: 钛合金作为一种重要的航空材料, 具有比强度高、耐蚀性好等优异性能, 并具有一定的高温蠕变抗力。但是在更高温度下, 有限的蠕变抗力限制了钛合金的进一步应用。研究表明, 钛合金稳态蠕变过程蠕变激活能与合金的表观扩散激活能非常接近, 说明原子的扩散与蠕变过程密切相关。采用第一性原理方法, 计算了钛合金中常见的杂质及合金原子的迁移能垒。结果表明, 对以空位机制扩散的合金原子, 其在基面内迁移的能垒从高到低为 Al、V、Ti、Sn、Ta、Mo、Nb、Zr, 面间原子迁移由难到易为 Al、Sn、V、Ti、Ta、Mo、Nb、Zr。以间隙机制迁移的 Co、Fe、Ni 迁移能垒较低, 与实验观测到的这些原子为快扩散原子相符。

关键词: 第一原理; 扩散; 蠕变

中图分类号: TG146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-246-04

钛合金因其低密度、高比强度、良好的韧性及耐蚀性, 在许多重要的工程领域有着广泛的应用。尤其是在航空发动机领域, 钛合金的使用能显著降低发动机的质量, 有效提高推重比。因此, 钛合金是一种理想的航空发动机材料^[1]。

蠕变抗力是高温钛合金设计的关键性能指标之一。实验研究发现钛合金蠕变第 2 阶段的蠕变激活能与材料的有效扩散激活能非常接近^[2, 3], 其原因为影响材料蠕变性能的过程如原子(空位)由晶内到晶界的定向迁移、位错的攀移、第二相的形貌及分布都直接或间接的由扩散过程所控制。因此, 研究钛合金中的原子扩散对理解高温钛合金蠕变性能并进行合理设计具有重要意义。

α 钛合金中原子扩散易受实验条件和样品纯度的影响, 实验结果较为离散。钛合金中原子扩散相关的可靠的基础数据较为缺乏。近年来, 第一性原理方法在研究晶体材料原子迁移的问题中应用越来越广泛。通过第一原理结合 CI-NEB^[4, 5]方法可以在不受杂质元素及实验条件因素干扰的情况下, 计算出原子沿着不同路径跳跃的迁移势垒。理论预测结果与实验观测结果符合较好^[6-8]。

本研究采用第一原理平面波赝势方法研究 α 钛合金中 Al、V、Nb、Sn、Zr、Mo、Ta、Fe、Co、Ni 等元素的扩散行为。首先计算了空位形成能及合金原子

与空位的相互作用能。然后, 计算了合金原子沿不同路径扩散时的迁移势垒。对原子半径较大的元素如 Al、V、Nb、Sn、Zr、Mo、Ta 等采用空位扩散机制, 对 Fe、Co、Ni 等原子半径较小的元素采用间隙扩散机制。

1 计算方法与模型

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法程序包 VASP 进行计算。平面波截断能为 400 eV。交换关联泛函采用 GGA-PBE。电子自洽收敛判据为 1×10^{-5} 。结构优化原子力判据为 0.1 eV/nm。计算采用 $4 \times 4 \times 3$ 的超胞(含 96 个格点位置)。 k 点网格密度为 $3 \times 3 \times 3$ 。计算得到 α 钛的晶格参数 a 为 0.2936 nm, c 为 0.4640 nm, 与实验及其他计算结果符合较好。纯 α 钛中的空位形成能计算公式如下:

$$E_{\text{vf}} = E_{\text{V}} - \frac{N-1}{N} E_{\text{P}} \quad (1)$$

式中, E_{V} 为含 1 个空位的 N 格点 α -Ti 超晶胞的能量; E_{P} 为 N 个原子超晶胞的能量。合金原子与空位间的相互作用能:

$$E_{\text{B}} = E_{\text{P}} + E_{\text{S+V}} - (E_{\text{S}} + E_{\text{V}}) \quad (2)$$

式中, $E_{\text{S+V}}$ 为超胞中含有 1 个空位与 1 个合金原子时的能量, 其中, 空位与合金原子处于基面内或面间最近邻位置; E_{S} 为超胞中只含有 1 个合金原子时的能量。

收稿日期: 2016-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(51171187, 51271181); 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(2014CB644001)

作者简介: 张连基, 男, 1990 年生, 博士生, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971813, E-mail: ljzhang12s@imr.ac.cn

原子迁移势垒的计算采用 CI-NEB 的方法。首先通过结构优化得到稳定的初始结构及终了结构，然后在初始和终了结构之间线性插入 5 个中间结构进行 CI-NEB 计算，确定过渡态及相应的迁移势垒。收敛标准为作用于原子上的力最大不超过 0.5 eV/nm。计算过程中晶胞的形状及尺寸固定，仅原子的位置弛豫。

2 结果与讨论

2.1 纯 α 钛中的空位形成能

计算得到的纯 α 钛中空位形成能为 2.04 eV，为了避免超胞尺寸的影响，分别采用了 $3 \times 3 \times 2$ 、 $4 \times 4 \times 3$ 、 $6 \times 6 \times 3$ 的超胞计算了空位形成能，得到的结果分别为 2.048, 2.038, 2.035 eV。采用 $4 \times 4 \times 3$ 的超胞与采用 $6 \times 6 \times 3$ 的超胞所得到的空位形成能仅相差 3 meV，可以认为采用 $4 \times 4 \times 3$ 的超胞足够避免相邻空位的相互作用。

计算得到的空位形成能与 Shang 等^[6]的计算结果 2.10 eV 及 Pasianot 等^[9]的计算结果 2.06 eV 符合较好。而与实验得到的空位形成能 1.27 eV^[10]相比，采用第一原理计算的结果偏高。这是由于实验采用的低纯度试样中含有的杂质元素对空位的扩散有很大的影响，会降低钛中的空位形成能。

2.2 空位与合金原子间的相互作用

图 1 给出本计算得到的空位与合金原子的相互作用能及其它的计算结果^[11]。In、Out 分别为空位在面内、面间合金原子最近邻位置时的相互作用能。

从图 1 中可见，Al 与空位相互排斥，V、Nb、Sn、Zr、Mo、Ta 与空位相互吸引。Mo 与空位的相互吸引最强。V、Nb 与空位处于面内最近邻，比面间最近邻时更稳定。Al、Sn、Zr、Mo 与空位处于面间最近邻时比处于面内最近邻更稳定。本计算结果与文献[11]中报道的 Al、Sn 与空位的相互作用能各向异性一致。文献[10]报道的 Al 面内最近邻相互作用能 0.125 eV，面间最近邻相互作用能 0.071 eV，Sn 面内最近邻相互作用能 -0.072 eV，面间最近邻相互作用能 -0.108 eV。具体的数值略高于本研究计算结果，可能是由于不同的超胞尺寸及不同的赝势所导致的。

2.3 空位机制合金原子迁移势垒

采用 CI-NEB 方法计算的空位机制原子迁移势垒如图 2 及图 3 所示。本计算得到面内 Ti 自扩散的原子迁移势垒为 0.56 eV，面间 Ti 自扩散的原子迁移势垒为 0.55 eV。对比其它第一性原理计算^[6, 9, 12, 13]得到的面内原子迁移势垒 0.37~0.44 eV，面间原子迁移势垒 0.43~0.57 eV，扩散势垒较为接近，但各向异性较小。采用不同大小的晶胞，计算了 Ti 原子的自扩散势垒，

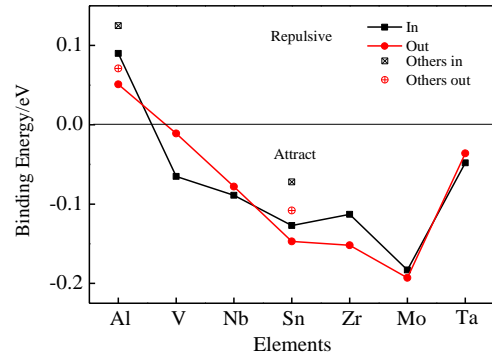


图 1 合金与空位原子的相互作用能

Fig.1 Binding energy between alloying atom and vacancy

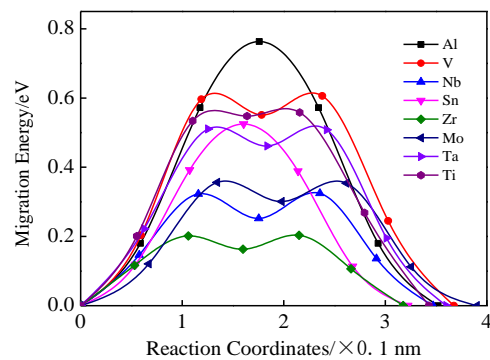


图 2 不同合金原子面内迁移势能曲线

Fig.2 Energy profile of the in-plane migration of different alloying atoms

发现自扩散势垒的各向异性的差异主要是晶胞大小不同引起的。若采用 $3 \times 3 \times 2$ 超晶胞，Ti 自扩散面内势垒为 0.37 eV，面间势垒为 0.52 eV。

图 2 及图 3 给出了合金原子沿不同路径扩散时的势能曲线，相应的迁移势垒列于表 1 中。由图 2、图 3 及表 1 可见，合金原子面内迁移势垒由高到低的顺序为 Al、V、Ti、Sn、Ta、Mo、Nb、Zr，面间迁移势垒由高到低的顺序为 Al、Sn、V、Ti、Ta、Mo、Nb、Zr。Al 的面内及面间迁移势垒均高于 Ti 原子自扩散势垒。Sn 的面内迁移势垒与 Ti 原子的面内迁移势垒接近，但面间迁移势垒高于 Ti 原子的面间自扩散势垒。上述结果与大量实验中测得的 Al、Sn 的扩散慢于 Ti 的自扩散结果是一致的^[14-16]。

不同合金原子的迁移表现出不同的各向异性。Al、Sn、Mo 在面内具有更低的迁移势垒，V、Zr、Nb 在面间具有更低的迁移势垒，而 Ta、Ti 在面内和面间则具有非常接近的迁移势垒。这与文献中所报道的合金原子如 Al、Ga、In、Sn、Si 等都在面内具有更低的迁移势垒不同^[11]。一般认为合金原子的迁移势垒与合

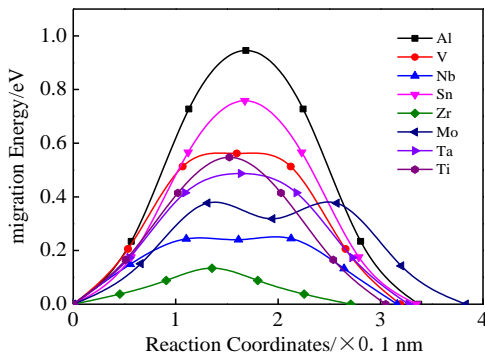


图 3 不同合金原子的面间迁移势能曲线

Fig.3 Energy profile of the out-plane migration of different alloying atoms

表 1 空位机制迁移原子的迁移势垒

Table 1 Migration energy barrier of the solute atom jump by vacancy-mediated method

Element	In-plane/eV	Out-plane/eV
Al	0.76	0.95
V	0.61	0.56
Nb	0.32	0.24
Sn	0.52	0.76
Zr	0.20	0.13
Mo	0.36	0.38
Ta	0.51	0.49
Al[11]	0.60	0.70
Sn[11]	0.32	0.48

金原子的大小有关，在空位扩散机制下，之前类似的计算结果^[17-19]大体显示出合金原子越大扩散越容易的规律。图 4 给出了原子迁移势垒随原子半径的变化。

由图可见，原子半径与迁移势垒大体呈现出随着原子半径增大，扩散迁移势垒减小的规律。但 V、Ta 的迁移势垒却并不符合这一规律。因此，除了原子半径大小，电子结构也是影响原子扩散的重要因素^[17]，具体机理有待深入研究。

2.4 间隙机制原子迁移势垒

Fe、Co、Ni 等元素原子半径较小，本研究尝试采用间隙机制对这些元素在 α 钛中的扩散进行研究。计算过程中，四面体间隙合金原子不能稳定存在。因此，迁移势垒计算主要考虑合金原子在垂直于 c 轴的基面内相邻的八面体间隙之间以及沿 c 轴方向相邻的八面体间隙之间的迁移。

图 5 及图 6 给出了 Fe、Co、Ni 沿不同路径迁移时的势能曲线。由图可见，八面体间隙位置不是最稳定的状态。挤列位、八面体底心及四面体底心更加稳定。这与其它研究结果是一致的^[20-22]。由图 5 及图 6

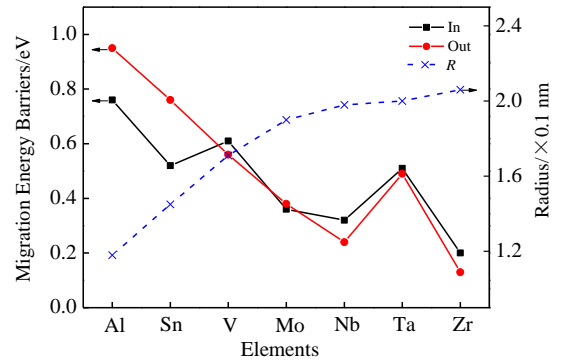


图 4 原子迁移势垒随原子半径的变化

Fig.4 Migration energies and atomic radius of different alloying atoms

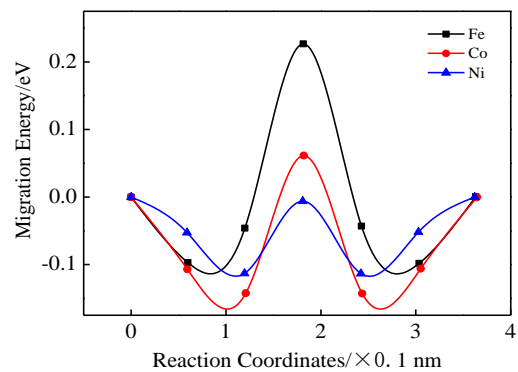


图 5 合金原子沿 c 轴方向相邻八面体间隙间迁移的势能曲线
Fig.5 Energy profile of the migration of the alloying atom between the adjacent octahedral interstitial sites along c axis

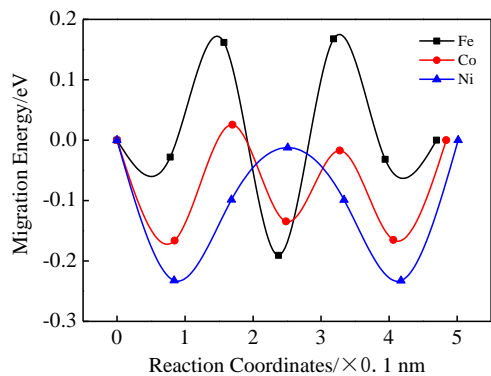


图 6 合金原子在垂直于 c 轴方向的面内相邻八面体间隙间迁移的势能曲线
Fig.6 Energy profile of the migration of the alloying atoms between the adjacent octahedral interstitial sites within the plane normal to the c axis

得到的迁移势垒整理于表 2 中。由表 2 可见，Fe、Co、Ni 具有很低的间隙机制迁移势垒，这与实验中^[14, 16]

表 2 间隙机制迁移原子的迁移势垒, $E_{m-normal}$, $E_{m-parallel}$ 分别为面内, c 轴方向的迁移势垒

Table 2 Migration energy of solute atom jump by interstitial mechanism $E_{m-normal}$, $E_{m-parallel}$ are the migration energy barriers normal to and parallel the c axis, respectively

Element	$E_{m-normal}/eV$	$E_{m-parallel}/eV$
Fe	0.32	0.35
Co	0.20	0.19
Ni	0.11	0.23

观察到的 Fe、Co、Ni 具有远高于自扩散等空位机制扩散的元素几个数量级的扩散系数一致。

3 结 论

采用第一原理平面波赝势方法, 研究了合金原子在 α 钛中的扩散行为。对以空位机制扩散的合金原子, 其在基面内迁移的能垒从高到低为 Al、V、Ti、Sn、Ta、Mo、Nb、Zr, 面间原子迁移由难到易为 Al、Sn、V、Ti、Ta、Mo、Nb、Zr; 以间隙机制迁移的 Co、Fe、Ni 则迁移能垒很低。

参考文献 References

- [1] Banerjee D, Williams J C. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 844
 [2] Hayes R W, Viswanathan G B, Mills M J. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(20): 4953
 [3] Es-Souni M. *Materials Characterization*[J], 2000, 45(2): 153
 [4] Henkelman G, Uberuaga B P, Jonsson H. *Journal of Chemical Physics*[J], 2000, 113(22): 9901
 [5] Henkelman G, Jonsson H. *Journal of Chemical Physics*[J], 2000, 113(22): 9978
 [6] Shang S L, Hector L G, Wang Y *et al. Physical Review B*[J], 2011, 83(22): 224 104

- [7] Ganeshan S, Hector L G, Liu Z K. *Computational Materials Science*[J], 2010, 50(2): 301
 [8] Mantina M, Wang Y, Arroyave R *et al. Physical Review Letters*[J], 2008, 100(21): 215 901
 [9] Pasianot R C, Perez R A. *Physica B-Condensed Matter*[J], 2012, 407(16): 3298
 [10] Hashimoto E, Smirnov E A, Kino T. *Journal of Physics F-Metal Physics*[J], 1984, 1 (10): L215
 [11] Scotti L, Mottura A. *Journal of Chemical Physics*[J], 2015,142(20): 4308
 [12] Connetable D, Huez J, Andrieu E *et al. Journal of Physics-Condensed Matter*[J], 2011, 23(40): 405 401
 [13] Verite G, Willaime F, Chu Chun F. *Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena)*[J], 2007, 129: 75
 [14] Perez R A, Nakajima H, Dymont F. *Materials Transactions*[J], 2003, 44(1): 2
 [15] Koppers M, Herzig C, Friesel M. *Acta Materialia*[J], 1997, 45(10): 4181
 [16] Nakajima H, Koiwa M. *Isij International*[J], 1991, 31(9): 757
 [17] Ganeshan S, Hector L G, Liu Z K. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(8): 3214
 [18] Krcmar M, Fu C L, Janotti A *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(8): 2369
 [19] Janotti A, Krcmar M, Fu C L *et al. Physical Review Letters*[J], 2004, 92(8): 085 901
 [20] Pasianot R C, Perez R A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 434(1-3): 158
 [21] Domain C, Legris A. *Philosophical Magazine*[J], 2005, 85(4-7): 569
 [22] Willaime F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 323(2-3): 205

First-principles Investigations of Atom Migration in α -Titanium

Zhang Lianji^{1,2}, Hu Qingmiao¹, Yang Rui¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Titanium alloys find wide applications in aerospace industry for their high specific strength and good corrosion resistance. However, limited creep resistance may restrict their applications at high temperature. Experiments demonstrate that the steady creep activation energy is close to the effective diffusion activation energy, indicating that the atomic diffusion exerts an important effect on the creep resistance. In the present work, a first-principles method was employed to study the migration energy of various alloying atoms in α -titanium. The results show that for the atoms migrating through vacancy mechanism, the in-basal-plane migration energy decreases in the order of Al, V, Ti, Sn, Ta, Mo, Nb, Zr, whereas the out-plane migration energy decreases in the order of Al, Sn, V, Ti, Ta, Mo, Nb, Zr. For the atoms (Fe, Co, Ni) migrating through interstitial mechanism, the migration energies are quite low.

Key words: first-principles; diffusion; creep

Corresponding author: Zhang Lianji, Candidate for Ph. D., Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971813, E-mail: ljzhang12s@imr.ac.cn