

Ti-25at%Nb 合金 β 、 α' 和 ω 相结构稳定性和弹性性质理论计算

姚 强, 邢 辉, 郭文渊, 孙 坚

(上海交通大学, 上海 200240)

摘 要: 采用赝势平面波方法和广义梯度近似对 Ti-25at%Nb 合金中不同晶体结构 β 、 α' 和 ω 相的弹性常数、内聚能以及电子结构进行了计算, 并结合计算结果对 β 、 α' 和 ω 相的结构稳定性进行了讨论。计算结果表明, Ti-25at%Nb 合金中 β 、 α' 和 ω 相均满足其结构弹性稳定性要求, 其中 α' 相的结构稳定性最高, 而 β 相的结构稳定性最低; 计算结果同时表明, Ti-25at%Nb 合金中 ω 相具有最高弹性模量, β 相则具有最低弹性模量。

关键词: 钛合金; 结构稳定性; 弹性性质; 第一性原理

中图法分类号: TG 146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0663-04

含过渡族元素 β 型钛合金具有低弹性模量和高强度、以及形状记忆效应等特性, 同时还具有耐腐蚀和优良的生物相容性, 因此可以应用于各种工业以及生物医学工程等领域, 其中以 Ti-Nb 系合金最为引人注目^[1~5]。众所周知, β 型钛合金存在 $\beta \rightarrow \alpha'$ 、 ω 亚稳相转变, 其中 β 、 α' 、 ω 亚稳相分别具有体心立方结构(空间群为 $\text{Im}\bar{3}\text{m}$)、正交结构(空间群为 Cmcm)和六方结构(空间群为 $\text{P6}/\text{mmm}$)^[6~8]。由于不同的相具有不同的晶体结构, 故其力学性质各不相同。因此可以通过相变过程来改变 β 型钛合金的组织结构, 从而达到控制其力学性能的目的。但目前关于 β 型钛合金中 β 、 α' 、 ω 相的力学性质, 特别是关于这些不同晶体结构相弹性模量的大小尚存在争议。例如以往对 Ti-6Al-4V 合金的实验研究一般认为 ω 相具有最高的弹性模量, α' 相也具有比 β 相高的弹性模量^[9]; 最近对于 Ti-Nb 系合金的实验研究却表明 α' 相具有与 β 相基本相当的弹性模量^[10]。因此, 澄清以上关于钛合金中不同晶体结构相弹性模量的争议对于开发具有低弹性模量和高强度、以及形状记忆效应等高性能钛合金具有重要的现实意义。近年来基于密度函数理论的第一性原理计算已广泛应用于材料的结构和性能研究中, 研究结果表明第一性原理计算结果与实验结果有很好的一致性^[11~13]。本文主要采用基于密度函数理论的赝势平面波方法和广义梯度近似系统研究 Ti-25at%Nb 合金中不同晶体结构 β 、 α' 和 ω 相的结构稳定性及

其弹性性质。

1 理论方法与计算模型

采用基于密度函数理论(DFT)的赝势平面波方法, 并采用广义梯度近似(GGA)来处理交换关联能, 交换关联势取 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)形式^[14,15]。采用超软赝势, 分别把 Ti 的 $3s^23p^63d^4s^2$ 和 Nb 的 $4s^24p^64d^45s^1$ 当作价电子, 其它轨道的电子则视为芯电子。平面波截断能取 400 eV, 倒空间中 k 点间的距离选为 0.4 nm^{-1} 。采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)方法对晶胞的晶格常数和晶胞内各原子所占据的具体位置进行了充分的驰豫优化计算^[16]。自洽循环计算的收敛值设为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 各原子间相互作用力低于 $0.02 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$ 。为计算 β 、 α' 和 ω 相的晶胞总能量, 相应建立了不同的晶胞模型。计算体心立方结构 β 相时, 采用空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 且具有 $D0_3$ 结构的单胞, 此单胞包含 8 个体心立方原胞。为计算正交结构 α' 相, 建立空间群为 $\text{Pmm}2$ 的正交结构单胞。此单胞中 Ti 原子占据(0,0,0), (0.5,0.5,0)和(0,0.6,0.5), 而 Nb 原子则占据(0.5,0.1,0.5)^[7]。在计算六方结构 ω 相时, 则建立一个 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞, 超晶胞的空间群为 $\text{P6}/\text{mmm}$ 。

2 结果与讨论

首先对 Ti-25at%Nb 合金中不同晶体结构 β 、 α' 和

收稿日期: 2008-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(50571063); 上海市重点基金项目(04JC14054)

作者简介: 姚 强, 男, 1981 年生, 博士生, 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240, 电话: 021-54745593; 通讯作者: 孙 坚, E-mail: jsun@sjtu.edu.cn

ω 相的晶胞体积和原子位置进行了优化, 得到的平衡晶格常数见表 1。从表 1 可以看出, β 相的平衡晶格常数为 0.3260 nm, 与实验值 0.3287 nm, 以及文献中的计算值 0.3273 nm 基本吻合^[3,17]。 α'' 相的平衡晶格常数为 $a=0.3307$ nm, $b=0.4761$ nm, $c=0.4438$ nm, 而 X 射线试验得到的 α'' 相晶格常数为 $a=0.319$ nm, $b=0.480$ nm, $c=0.464$ nm, 两者存在一定的偏差^[3]。本文计算得到的 α'' 相的 a 比实验值大, 而 c 却比实验值小。由于 $\beta \rightarrow \alpha''$ 为亚稳的固态相变, β 相向 α'' 马氏体相转变过程中, α'' 马氏体会受到 β 基体的约束, 从而有可能造成实际 α'' 相的晶格常数与计算值存在一定的偏差。 ω 相的晶格常数计算值为 $a=b=0.4658$ nm, $c=0.2790$ nm, 目前文献中没有 Ti-25at%Nb 合金中 ω 相晶格常数的报道。除 ω 相外, 本文计算所采用不同晶体结构相的晶格常数均为实验结果。

表 1 β , α'' 和 ω 相的平衡晶格常数
Table 1 Equilibrium lattice constants of β , α'' and ω phases

Phase	a/nm	b/nm	c/nm
β	0.3260		
	0.3273 ^[17]		
	0.3287 ^[3]		
α''	0.3307	0.4761	0.4438
	0.319 ^[3]	0.480 ^[3]	0.464 ^[3]
ω	0.4658		0.2790

不同晶系的晶体具有不同数量的独立弹性常数。立方晶系的晶体具有 3 个独立的弹性常数 (C_{11} , C_{12} 和 C_{44})。六方晶系的晶体具有 5 个独立的弹性常数 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} 和 C_{44})。而正交晶系的晶体则具有 9 个独立的弹性常数 (C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} 和 C_{66})。根据 Born 弹性稳定性准则, 不同晶系晶体的弹性常数必须满足一定的条件该晶体

才能存在, 否则该晶体结构不稳定^[18]。立方晶系、六方晶系和正交晶系的晶体的弹性常数所必须满足的条件如下:

- (1) 立方晶系: $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ 和 $C_{11} > |C_{12}|$
- (2) 六方晶系: $C_{44} > 0$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ 和 $C_{11} > |C_{12}|$
- (3) 正交晶系: $C_{ii} > 0$ ($i=1\sim 6$), $C_{22}C_{33} > C_{23}^2$ 和 $2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22} > 0$

为了计算晶体的弹性常数, 可先对晶胞进行不同的弹性变形, 然后算出变形后的能量, 并通过此能量与未变形晶胞的能量差, 求出弹性应变能, 进而利用弹性常数与应变能的关系计算得到弹性常数。弹性应变能计算式如下:

$$U = \Delta E / V_0 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j C_{ij} e_i e_j \quad (1)$$

式中, ΔE 为变形前后晶胞的能量差值, V_0 为原始晶胞的体积, C_{ij} 为弹性常数, e_i 和 e_j 为应变。为计算立方结构的 β 相的弹性常数, 可采用 $e_1=e_4=x$ 的变形模式。对六方结构的 ω 相而言, 可采用如下两种变形模式: (1) $e_3=x$, (2) $e_1=e_4=x$ 。而为求 α'' 相的弹性常数, 则要采用以下 3 种变形模式: (1) $e_1=e_4=x$, (2) $e_2=e_5=x$, (3) $e_3=e_6=x$ 。 β 、 α'' 和 ω 相的弹性常数和杨氏模量的计算结果见表 2。杨氏模量的计算采用 Voigt-Reuss-Hill 方法^[19]。从表 2 可以看出, β 相的弹性常数和杨氏模量的计算值与文献中的计算结果基本吻合。将计算得到的 β 、 α'' 和 ω 相的弹性常数分别代入上述判据, 计算后发现, 不同晶体结构 β 、 α'' 和 ω 相均满足其晶体结构的弹性稳定性条件, 即 β 、 α'' 和 ω 相均可以在 Ti-25 at% Nb 合金中存在。还对不同晶体结构 β 、 α'' 和 ω 相的杨氏模量进行了计算, 计算结果表明 Ti-25 at% Nb 合金中 ω 相的杨氏模量最高, 而 β 相的杨氏模量最低。

表 2 β , α'' 和 ω 相的弹性性质
Table 2 Elastic properties of β , α'' and ω phases

Phase	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{13} /GPa	C_{22} /GPa	C_{23} /GPa	C_{33} /GPa	C_{44} /GPa	C_{55} /GPa	C_{66} /GPa	E /GPa
β	117.29	105.62					19.90			35.29
	128.5 ^[17]	115.5 ^[17]					14.9 ^[17]			31.14 ^[17]
α''	129.89	91.12	126.81	148.22	69.32	135.59	28.38	23.13	39.65	46.93
ω	162.15	124.94	84.78			234.29	22.28		18.61	75.62

为了从能量学角度来研究不同晶体结构 β 、 α'' 和 ω 相的结构稳定性, 分别计算了 β 、 α'' 和 ω 相的内聚能, 内聚能的计算公式如下:

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{Ti}} + E_{\text{Nb}} - E_{\text{Ti-Nb}} \quad (2)$$

式中, E_{Ti} 和 E_{Nb} 分别代表 Ti 和 Nb 原子的单原子能量,

$E_{\text{Ti-Nb}}$ 是 β 、 α'' 和 ω 相的总能量。不同晶体结构 β 、 α'' 和 ω 相内聚能的计算结果见表 3。由表 3 可知, β 相的内聚能最低, 而 α'' 相的内聚能最高。这说明在 Ti-25at%Nb 合金中 β 相的结构稳定性最低, 而 α'' 相的结构相对最稳定。

表3 β 、 α'' 和 ω 相的内聚能
Table 3 Cohesive energies of β 、 α'' and ω phases

Phase	$E_{\text{coh}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
β	7.2363
ω	7.2429
α''	7.2532

为了揭示不同晶体结构 β 、 α'' 和 ω 相结构稳定性的物理本质,计算了 β 、 α'' 和 ω 相的电子结构。图1为计算得到的不同晶体结构 β 、 α'' 和 ω 相的态密度分布(DOS)。图中虚线表示费米(Fermi)能级的位置。从图1可以看出,在 β 相的DOS图中存在着一个能区分出高能反键态和低能成键态区域的峰谷(或称为伪能隙),而费米能级处于成键态区域;在 α'' 和 ω 相的DOS图中却不存在明显的峰谷。一般来说,费米能级的位置和费米能级处态密度的数值 $N(E_F)$ 决定着材料的稳定性,费米能级处态密度的数值 $N(E_F)$ 越低,材料结构越稳定^[20]。由于 β 相DOS图中的费米能级处于成键态区域,而不是处于区分出高能反键态和低能成键态区域的伪能隙位置,导致了较高的 $N(E_F)$ 值(2.44 states/(eV·atom)),这说明在Ti-25at%Nb合金中 β 相

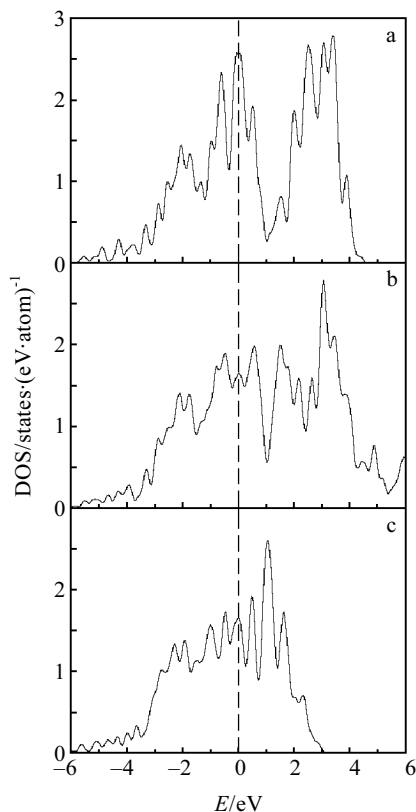


图1 Ti-25at%Nb合金中不同晶体结构 β 相(a)、 α'' 相(b)和 ω 相(c)态密度分布

Fig.1 Density of states of the β phase (a), α'' phase (b) and ω phase (c) in the Ti-25at%Nb alloy

的结构稳定性较低;而 α'' 和 ω 相DOS图中费米能级处的 $N(E_F)$ 值分别为 1.64 states/(eV·atom)和 1.65 states/(eV·atom),说明 α'' 和 ω 相的结构相对 β 相而言更稳定,且 α'' 相的结构稳定性相对最高。这与上述从内聚能分析得出的结果一致。

上述计算结果表明,Ti-25at%Nb合金中 β 、 α'' 和 ω 相均满足其结构弹性稳定性要求,其中 α'' 相的结构稳定性最高,而 β 相的结构稳定性最低;计算结果还表明,Ti-25at%Nb合金中 ω 相具有最高杨氏模量, β 相则具有最低杨氏模量。因此可以认为,Ti-25at%Nb合金中 β 相低的杨氏模量可能与 β 相低的结构稳定性有关。有研究表明,Ti-Nb合金的 β 相结构稳定性和弹性模量随着Nb含量增加单调上升;当Nb含量接近10at%时, β 相刚好满足其结构弹性稳定性要求,此时 β 相弹性模量最低^[21]。虽然从Ti-Nb二元平衡相图分析,Ti-25at%Nb合金平衡组织应该是富钛 α 和富铌 β 双相组织,但实验研究结果已经表明在Ti-25at%Nb合金中可以获得单相 β 结构,该合金同时存在 $\beta \rightarrow \alpha''$ 、 ω 亚稳相转变^[3,7]。因此要获得低模量的钛合金,可以通过合金化和适当热处理抑制 α'' 或 ω 亚稳相转变,得到单一的 β 组织;通过 ω 亚稳相弥散析出则可以增加 β 相基体的强度,进而可以改善钛合金的形状记忆效应。

3 结论

- 1) Ti-25at%Nb合金中 β 、 α'' 和 ω 相均满足其结构弹性稳定性要求,其中 α'' 相的结构稳定性最高,而 β 相的结构稳定性最低;
- 2) Ti-25 at% Nb合金中 ω 相具有最高弹性模量, β 相则具有最低弹性模量。

参考文献 References

- [1] Saito T, Furuta T, Hwang J H *et al.* *Science*[J], 2003, 300: 464
- [2] Miyazaki S, Kim H Y, Hosoda H. *Mater Sci Eng A*[J], 2006, 438-440: 18
- [3] Kim H Y, Ikehara Y, Kim J I *et al.* *Acta Mater*[J], 2006, 54: 2419
- [4] Ping D H, Cui C Y, Yin F X *et al.* *Scripta Mater*[J], 2006, 54: 1305
- [5] Kim H Y, Sasaki T, Okutsu K *et al.* *Acta Mater*[J], 2006, 54: 423
- [6] Villars P. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*[M]. Ohio: Materials Park, 1991: 2875
- [7] Moffat D L, Larbalestier D C. *Metall Trans A*[J], 1988, 19: 1677

- [8] Errandonea D, Meng Y, Somayazulu M *et al. Physica B*[J], 2005, 355: 116
- [9] Lee Y T, Welsch G. *Mater Sci Eng A*[J], 1990, 128: 77
- [10] Hao Y L, Niinomi M, Kuroda D *et al. Metall Mater Trans A* [J], 2002, 33: 3137
- [11] Lee N T S, Tan V B C, Lim K M. *Appl Phys Lett*[J], 2006, 88: 31 913
- [12] Peng Ping(彭 平), Han Shaochang(韩绍昌), Zheng Caixing (郑采星) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(6): 854
- [13] Zhuang Houlong(庄厚龙), Peng Ping(彭 平), Zhou Dianwu (周惦武) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 247
- [14] Vanderbilt D. *Phys Rev B*[J], 1990, 41: 7892
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77: 3865
- [16] Fischer T H, Almlöf J. *J Phys Chem*[J], 1992, 96: 9768
- [17] Ikehata H, Nagasako N, Furuta T *et al. Phys Rev B*[J], 2004, 70: 174 113
- [18] Born M, Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1954: 141
- [19] Anderson O L. *J Phys Chem Solids*[J], 1963, 24: 909
- [20] Hong T, Watson-Yang T J, Freeman A J *et al. Phys Rev B*[J], 1990, 41: 12 462
- [21] Yao Qiang(姚 强), Xing Hui(邢 辉), Guo Wenyuan(郭文渊) *et al. Chin J Nonfer Met*(中国有色金属学报)[J], 2008, 18(1): 126

First-Principle Calculation of Phase Stability and Elastic Property of β , α'' and ω in Ti-25 at%Nb Alloy

Yao Qiang, Xing Hui, Guo Wenyuan, Sun Jian
(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The pseudopotential method and the generalized gradient approximation have been employed to calculate the elastic constant, cohesive energy and electronic structure of β , α'' and ω metastable phases in the Ti-25at%Nb alloy. The phase stability of β , α'' and ω phases is discussed adopting these calculated results. The results show that all of the β , α'' and ω phases satisfy the criteria of elastic stability. The phase stability of α'' phase is the highest and that of β phase the lowest among β , α'' and ω phases. The results further show that the Young's modulus of ω phase is the highest and that of β phase the lowest in the Ti-25at%Nb alloy.

Key words: titanium alloy; phase stability; elastic property; first-principles

Biography: Yao Qiang, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China, Tel: 0086-21-54745593; Correspondent: Sun Jian, E-mail: jsun@sjtu.edu.cn