

Ti-V 合金 hcp 结构弹性性质的第一原理研究

孙士阳^{1,2}, 徐平平¹, 候永红³, 李戈扬^{1,2}

(1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(2. 上海交通大学, 上海 200240)

(3. 北奔重型汽车集团有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 为研究 V 元素对 Ti 合金弹性模量的影响, 采用平面波展开的第一原理赝势法, 对固溶状态下 hcp 结构的 Ti-V 合金的结构、弹性模量进行研究, 结果表明 V 含量小于 5.6 at% 时合金呈稳定的 hcp 结构, 且随 V 含量的增加, 合金的体弹模量、剪切模量和杨氏模量单调减小, 泊松比单调增大。

关键词: Ti-V 合金; 固溶; 第一原理; 弹性模量

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0108-05

作为一类重要的轻质、高强材料, 钛及钛合金因优异的综合力学性能, 在包括航空、航天、电子在内的各工业和高科技领域得到越来越多的应用^[1,2]。虽然有许多方法可以改善和提高钛金属的强韧性, 但合金化却是最基本的手段。由于存在低弹模量、超弹性及形状记忆等特性, Ti 合金的弹性模量变化规律得到广泛关注。Ikehata 等人^[3]研究了合金元素 V, Nb, Ta, Mo 和 W 等的浓度对 Ti 的弹性模量的影响, 采用刚性能带模型建立了价电子浓度与弹性稳定性的关系, 发现当价电子浓度在 4.20~4.24 时 C_{11} - C_{12} 值接近于 0; Dai 等^[4]分析了合金元素 Al, Cr, Cu, Fe, Mo, Nb, Ni, Sn, Ta, V, W 和 Zr 对 Ti 及 Ti-Nb 的相结构稳定性和弹性性质的影响规律, 发现上述合金元素的浓度几乎不改变相稳定性变化趋势, 其分布对合金形成能和弹性性质的影响非常大; 姚强^[5]研究了 Mo 含量对 Ti-Mo 合金的 β 结构稳定性和弹性性质的影响, 发现随 Mo 含量升高合金 β 相稳定性提高, 体弹模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 均单调增大; Lin 等人^[6]使用经验电子理论研究了合金元素对 Ti 马氏体转变的影响, 他们发现 Zr, Nb, W, Mo 和 V 元素能促进正交马氏体相的形成, 而 Al, Fe, Cr 和 Sn 则有利于六方马氏体的形成。这些研究对揭示合金元素对 Ti 合金弹性性质的影响具有重要意义, 可为设计高性能钛合金提供重要参考。

然而以往在 Ti-V 合金的理论计算研究中, 由于所采用的模型较小 (如采用 4 原子模型^[3], 采用 12 原子

模型^[4]), 仅能研究较高含量的 β 相结构的 Ti 合金, 由此获得 V 含量增加对 Ti 合金的弹性模量急剧降低的规律不能排除是由 α 向 β 相转变的影响, 更不能揭示固溶 V 含量对 α 相弹性模量的影响规律。事实上, 通常 V 在 Ti 合金中的添加量并不高, 因而研究低含量下 V 对 Ti 合金的影响规律更具有实际的工程价值。

本工作以较低 V 含量的 Ti-V 合金为研究对象, 考虑模型尺寸其影响, 计算不同 V 含量下 Ti-V 合金 hcp 结构的弹性常数, 获得 V 含量对 Ti 合金弹性模量的影响规律。

1 理论与计算方法

采用基于密度泛函理论的 VASP 程序包^[7,8]; 其波函数由平面波基组展开。优化后截断相关能取 350 eV; 电子弛豫的收敛精度为 1.0×10^{-5} eV, 离子弛豫收敛精度为 1.0×10^{-4} eV; 自洽计算时应用 Pulay 密度混合法; 不可约布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法来划分 K 点网格, 不同模型优化后控制单点能量误差不大于 0.01 eV。采用不同赝势拟合 Ti 晶格常数及弹性常数 (见表 1), 并最终选择 POTGGA 赝势。

常温常压下 Ti 表现为 hcp 结构 (α 相), 在加入合金元素的固溶态下, 钛合金能转变为马氏体, 如 α' 、 α'' 或 ω 相, 在含量较低情况下, α' 相为最常见形式。根据 Ti-V 合金平衡相图分析, V 含量在固溶度内, 合金为 hcp 结构, 并可能具有向 α' 相结构转变趋势, 其中 α' 相结构也同为 hcp 结构。本研究采用 hcp 结构建立

收稿日期: 2017-01-04

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (2015MS0554)

作者简介: 孙士阳, 男, 1982 年生, 博士生, 上海交通大学, 上海 200240, E-mail: sunshy@imust.edu.cn

表 1 不同赝势下 Ti 及不同 V 含量 Ti-V 合金的晶格常数(a , c)及弹性常数(C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44})

Table 1 Lattice parameters (a , c), elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44}) of Ti by different pseudo-potentials and Ti-V alloy by different content of V							
	$a/\times 10^{-1}\text{ nm}$	$c/\times 10^{-1}\text{ nm}$	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa
EXPT ^[12]	2.951	4.684	162.4	92	69	180.7	46.7
Ref. [3]	2.946	4.666	171.6	86.6	72.6	190.6	41.1
POTGGA	2.936	4.615	177.9	85.1	73.9	181.8	45.2
POTGGA-pv	2.939	4.674	189.1	88.3	73.3	195.3	49.6
POTPAWGGA-sv	2.927	4.657	191.6	84.6	74.7	192.4	49.2
POTPAWPBE	2.945	4.667	186.9	79.3	77.5	177.9	46.3
POTPAWPBE-sv	2.933	4.667	179.8	89.2	78.5	191.3	44.9
Ti-5.6 at%V	2.920	4.605	80.3	89.1	132.8	173.2	25.8
Ti-4.2 at%V	2.926	4.601	147.4	85.8	77.4	178.2	29.1
Ti-2.8 at%V	2.928	4.613	162.2	84.3	80.9	176.3	30.5
Ti-1.4 at%V	2.932	4.636	175.8	72.5	81.8	172.7	33.4

固溶态下 TiV 合金弹性模量的计算模型, 对其超胞的形状和大小进行充分拟合。

金属固溶形式存在有序和无序两种置换方式, 考虑理想 hcp 几何结构, 选取 4 种置换 V 的原子间距类型 (如表 2 所示), 同时也验证了周期性边界条件对固溶结构的影响。

为模拟不同 V 含量下 Ti-V 固溶合金, 本研究建立 $3\times 3\times 8$ 超胞模型 (图 1), 在满足 V 原子间距大于 0.5 nm 情况下分别置换不同数量的 V 原子实现对 V 含量 1.4at%, 2.8at%, 4.2at%, 5.6at% 的 Ti-V 弹性模量的计算。

弹性常数描述了晶体对外加应变 ε 的响应刚度, 在应变很小的情况下, 体系的内能与应变的大小存在二次线性关系 (胡克定律)。对处于平衡状态下的单晶施加不同的应变模式, 通过计算各个应变模式下的应变能, 然后采用二次多项式拟合应变能-应变曲线从而得到相应的弹性常数^[9]。六方晶胞有 5 个独立弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} , 本研究对平衡状态下的晶胞分别施加 $e_1=(\delta\delta 0000)$ 、 $e_2=(00000\delta)$ 、 $e_3=(00\delta 000)$ 、 $e_4=(000\delta\delta 0)$ 、 $e_5=(\delta\delta\delta 000)$ 应变模式, 通过各自内能与应变关系式确定其值。

基于 Voigt-Reuss^[10,11]近似, 六方晶体体弹模量以及剪切模量的分量为:

表 2 V 原子间距对结构及结合能的影响

Table 2 Influence of V atomic spacing on the structure of super cell and the binding energy

V-V space/ $\times 10^{-1}\text{ nm}$	E_{tot}/eV	E'/eV	Space/ $\times 10^{-1}\text{ nm}$	Space change/ $\times 10^{-1}\text{ nm}$
2.876	-558.501	-	2.759	0.107
5.478	-558.511	0.10	5.454	0.024
8.260	-558.516	0.06	8.226	0.035
9.721	-558.518	0.02	9.659	0.061

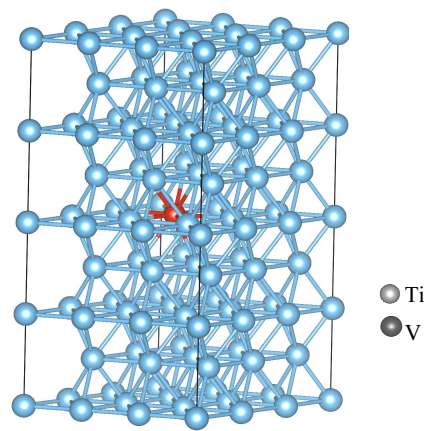


图 1 V 含量 1.4 at% 的 Ti-V 仿真模型 (其中蓝色球代表 Ti 原子, 红色球代表 V 原子)

Fig.1 Ti-V model of 1.4at% V content (the blue balls represent the Ti atom; the red ball represents the V atom)

$$B_V = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2) \quad (1)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})} \quad (2)$$

$$G_V = \frac{1}{30}(7C_{11} - 5C_{12} + 12C_{44} + 2C_{33} - 4C_{13}) \quad (3)$$

$$G_R = \frac{5}{4} \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}(C_{11} - C_{12})}{B_V C_{44}(C_{11} - C_{12})/2 + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{11}/2 - C_{12}/2)} \quad (4)$$

依据 Hill^[10]近似, 体弹模量以及剪切模量定义为 Voigt 和 Reuuss 值的平均值: $B=1/2(B_V+B_R)$ 和 $G=1/2(G_V+G_R)$ 。对多晶体而言, 杨氏模量可表示为

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \text{ 泊松比为 } \nu = \frac{3B-2G}{6B+2G}.$$

2 结果与讨论

由表 1 所列不同赝势下 Ti 的晶格常数及弹性常数

可知,采用不同赝势计算 Ti 晶格常数与实验值符合较好,而弹性常数误差分布较为复杂,多数赝势呈现弹性常数 C_{11} , C_{13} , C_{33} 变大, C_{12} 变小的趋势,这容易使计算的体弹模量误差变小、剪切模量和杨氏模量变大,与他人计算^[3,4]相同。选用 POTGGA 赝势可使 Ti 晶格常数和弹性常数与实验值及文献计算值的误差控制在 10% 以内,计算模型和计算参数都较为适合。

V 元素的加入使 Ti-V 合金的晶格常数 a 变小, c 呈先减小后略微增大的趋势,而 c/a 值一直增大,使得晶格更接近于理想的密排六方结构。这一现象在 V 含量对 Ti-V 合金晶格常数精确测定的研究中有报道^[13],只是晶格常数 c 转变点及此时 V 含量有所不同。

由表 2 可知,在固溶含量不变情况下,随 V 原子间距逐渐变大时,体系能量降低,内聚能增大;由于超胞是按照 Ti 的晶格常数设置,弛豫后晶胞体积减小, V 原子间距也变小。当两 V 原子处于第一近邻时,系统能量最高,原子间距变化也最大;当原子间距设置大于 0.5478 nm 时,体系的能量降低小于 0.1 eV,合金结构趋于稳定。

V 和 Ti 同为过渡金属,元素序列仅差 1,各种性质也非常相近。V 原子固溶于 Ti 中,由于性质相近,当 V 原子间距大于某一临界值,体系依然维持 Ti 的电子结构(见图 2),对体系结构影响不大;当 V 含量继续增加,由于原子半径差异引起收缩畸变的积累,特别是 V-V 键形成后会改变局部电子结构从而增加整个体系的能量。分析表 2 结果可认为,在 hcp 结构下 Ti 合金中 V-V 键作用范围为第二近邻,按照均匀分布估算, V 含量低于 5 at% 为无序固溶。由此建立 hcp 结构 TiV 仿真模型需保证 V 的原子间距大于 0.5 nm。

表 1 显示, V 的添加使合金的弹性常数 C_{12} 、 C_{13} 和 C_{33} 迅速减小;继而随 V 含量的增加, C_{12} 、 C_{13} 和 C_{33} 开始逐渐增大;而 C_{11} 、 C_{44} 一直呈逐渐减小的趋势。当 V 含量增至 5.6 at% 时, C_{11} 突然剧烈减小,而 C_{13} 突然反向增大, C_{33} 也有所减低,这主要是由于在施加 $e_2=(0\ 0\ 0\ 0\ 0\ \delta)$ 应变时,体系能量不稳定而造成的。

根据 Bton 弹性稳定性准则,六方晶系晶体的弹性常数必须满足 $C_{44}>0$, $(C_{11}+C_{12})C_{33}>C_{13}$ 且 $C_{11}>|C_{12}|$ 。由表 1 可知, V 含量较低时 (<5.6 at%), Ti-V 合金 hcp 结构在力学上稳定的,而当 V 含量 >5.6 at% 时, $C_{11}<C_{12}$ 不再满足稳定判据,力学失稳,这与 Ti-V 合金平衡相图及 V 原子间距计算估算的 V 含量都相吻合。

表 3 显示,在稳定结构下,随 V 含量的增加,合金的体弹模量 (B)、剪切模量 (G) 和杨氏模量 (E) 均单调减小,而泊松比 (ν) 则单调升高。

固溶态下 hcp 结构的 Ti-V 合金弹性模量结果与文献

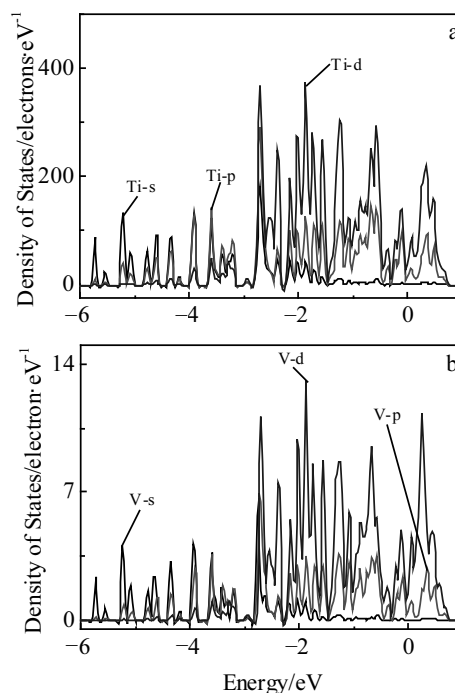


图 2 V 含量 2.8 at% 合金分态密度图

Fig.2 Projected states density of Ti (a) and V (b) for Ti-V alloy at 2.8 at% V

表 3 Ti-V 合金内聚能 (E_{coh})、弹性模量 (B 、 G 、 E)、泊松比 (ν) 及伪能隙跨度 (G_{span}) 和费米能级的处态密度值 (D_{state})

Table 3 Cohesive energy (E_{coh}), elasticity modulus (B , G , E), Poisson ratio (ν) and the pseudo energy gap (G_{span}), the value of state density at Fermi level (D_{state}) of Ti-V alloy

	B / GPa	G / GPa	E / GPa	ν	$E_{\text{coh}}/$ eV	$G_{\text{span}}/$ eV	$D_{\text{state}}/$ electron·eV ⁻¹
Ti	111.5	47.5	124.9	0.31	5.08	-	-
Ti-1.4at%V	110.7	42.1	112.1	0.33	5.05	0.906	30.9
Ti-2.8at%V	110.3	36.5	98.6	0.35	5.04	0.903	50.8
Ti-4.2at%V	105.8	32.8	89.1	0.36	5.03	0.840	68.5
Ti-5.6at%V	250.5	-1.0	-3.1	0.5	5.02	0.835	91.4

[3,4]报道的 Ti-V 合金随 V 含量增加弹性模量骤降后逐渐升高并不一致,产生这一差异的原因在于,文献[3]所研究的 V 含量较高,所得弹性模量的变化不仅有 V 的加入和含量增加的影响,更包含了合金相转变的贡献。

hcp 结构为金属原子密度最大结构,在原子间微观作用相同条件下,其弹性模量与 bcc 结构差异也较大。多篇文献曾指出,在 β 相结构的 Ti 合金中,随添加元素 (V^[3,4]、Nb^[3,4,14,15]、Mo^[3-5]、Ta^[3,4]等) 含量的增加,合金的弹性模量呈逐步增加趋势。 β 相中合金元素含量一般都较高,甚至其原子比例超过 Ti,在高含量下, V 原子不再处于 Ti 包围环境中, Ti-V 间电子

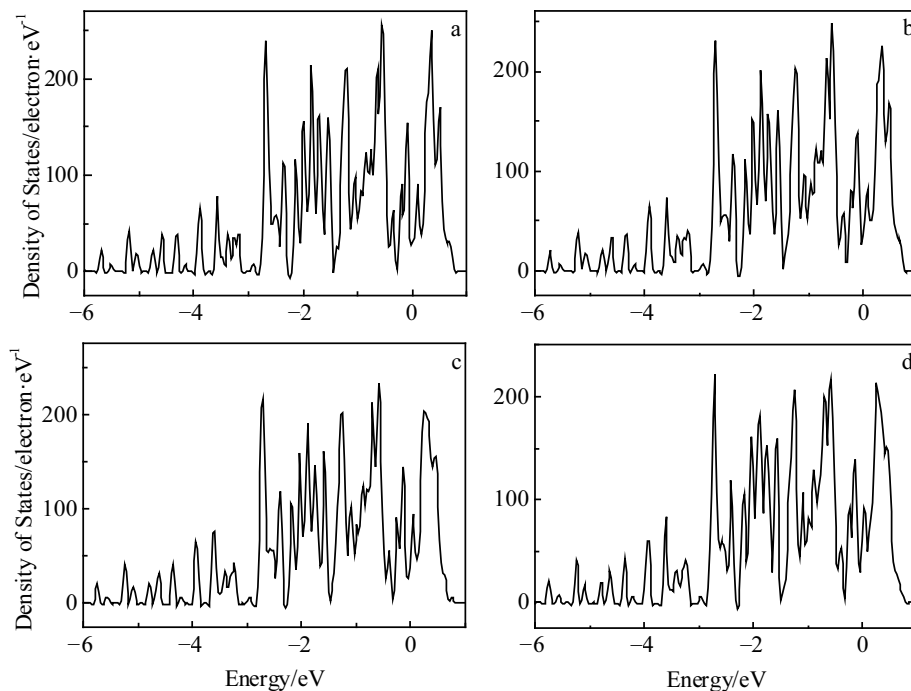


图 3 不同 V 含量下 Ti-V 合金态密度图

Fig.3 State density of Ti-V alloy with different contents of V: (a) 1.4 at%, (b) 2.8 at%, (c) 4.2 at%, and (d) 5.6 at%

结构发生了改变, 其键合情况也随之改变, 弹性模量自然有所不同。

一般认为弹性模量为原子键合强弱的反映, 为说明 Ti-V 合金中键合情况, 本研究从内聚能和态密度两方面进行分析。

$$E_{\text{coh}} = \frac{(N_{\text{Ti}}E_{\text{Ti}} + N_{\text{V}}E_{\text{V}} - E_{\text{tot}})}{N} \quad (5)$$

其中, E_{coh} 为内聚能; E_{tot} 为体系能量; E_{Ti} 、 E_{V} 分别为元素 Ti 和 V 基态原子能量; N 表示原子的数目。

由表 3 可知, V 元素的加入使合金内聚能变小, 且随着 V 含量的增加, 内聚能减小程度与 V 含量呈线性关系。

费米能级处于高能反键态和低能反键态的伪能隙位置, 费米能级的态密度值反映了体系键合情况。图 3 显示, 不同 V 含量的合金态密度极为相似, 但若仔细分析仍可发现随着 V 含量的增加, 伪能隙峰跨度增加减小, 而费米能级的态密度值逐渐增大 (见表 3)。

V 含量 2.8 at% 分态密度图 (见图 2) 显示, V 元素电子结构与 Ti 非常相似, 仅在 $-1 \sim -0.32$ eV 区间 d 轨道电子结构略有差别, 这是由于 V 和 Ti 元素性质相近, 且低含量下受周围 Ti 原子的影响, 使其电子结构表现为趋同于 Ti 元素。

由内聚能和态密度分析, 在 hcp 结构 TiV 合金中, V 原子与周围 Ti 原子形成类似电子结构, 根据伪能隙

跨度、费米能级处态密度值和内聚能的变化趋势均可看出 TiV 键与 Ti-Ti 属同一类型, 其键合强度较弱。

结合上述分析可知, 在 hcp 结构 Ti 合金中, 固溶 V 含量低于 5 at% 时, 即 V-V 原子间距大于 0.5 nm, 受周围 Ti 原子影响, V 元素电子结构与 Ti 相同, 形成无序固溶形式; 由于 Ti-V 键合较弱, 晶格向内收缩, 使其晶格常数变小; 同时由于键合变弱, 体系的弹性模量也会随之减小。

3 结 论

1) 固溶原子 V 足够分散降低体系能量, 当 V 原子间距大于 0.5 nm, 体系能量逐渐趋于稳定, 可认为合金呈无序固溶形式。

2) 当 V 含量大于 5.6 at% 时, 合金的 hcp 结构力学失稳。

3) 在力学稳定的条件下, 随 V 含量的增加, hcp 结构 Ti 合金的体弹模量、剪切模量和杨氏模量均呈单调减小趋势, 而泊松比单调增大。

参考文献 References

- [1] Zhao Yongqing(赵永庆), Chen Yongnan(陈永楠), Zhang Xue-min(张学敏) et al. *Phase Transformation and Heat Treatment of Titanium Alloy*(钛合金相变及热处理)[M]. Changsha: Central South University Press, 2012: 31

- [2] Wu Huan(吴 欢), Zhao Yongqing(赵永庆), Ge Peng(葛 鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 014
- [3] Ikehata H, Nagasako N, Furuta T *et al. Physical Review B*[J], 2004, 70(17): 174 113
- [4] Dai J H, Wu X, Song Y *et al. Appl Phys*[J], 2012, 112: 123 718
- [5] Yao Qiang(姚 强), Xing Hui(邢 辉), Meng Lijun(孟丽君) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(1): 19
- [6] Lin C, Yin G L, Zhao Y Q *et al. Mater Chem Phys*[J], 2011, 125(3): 411
- [7] Kresse G, Hafner J. *Phys Rev B*[J], 1993, 558: 47
- [8] Kresse G, Furthmuller J. *Phys Rev B*[J], 1996, 15(6): 11 169
- [9] Ao Jing(敖 靖), Li Chunmei(李春梅), Wang Jin(王 璿) *et al. Chinese Science*(中国科学)[J], 2013, 43(9): 1065
- [10] Voigt W. *Lehrbuch der Kristallphysik*[M]. Leipzig: Taubner, 1928: 962
- [11] Reuss A. *ZAMM*[J], 1929, 9(1): 49
- [12] Allard S. *Metals, Thermal and Mechanical Data, Vol. 16 of International*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1969
- [13] Liao Sixun(廖思舜), Lingo Yougong(宁永功), Li Hongfa(李宏发) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2004, 21(3): 20
- [14] Yao Qiang(姚 强), Xing Hui(邢 辉), Guo Wenyuan(郭文渊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 663
- [15] Hu Qingmiao, Li Shujun, Hao Yulin *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 93: 121 902

First-principles Study on the Elastic Properties of hcp Phase Ti-V Alloy

Sun Shiyang^{1,2}, Xu Pingping¹, Hou Yonghong³, Li Geyang^{1,2}

(1. Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

(2. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

(3. Beiben Trucks Group Company Limited, Baotou 014010, China)

Abstract: In order to study the effect of V element on Ti alloy, the structure and the elastic modulus of Ti-V alloy in hcp phase was calculated by the first principles pseudopotentials and the plane wave energy band method. The results show that when the content of V is less than 5.6 at%, the Ti-V alloy has steady hcp structure, and with the increasing of the V content, the body elastic modulus, shear modulus and Young's modulus of Ti-V alloy decrease monotonously, while the Poisson ratio increases.

Key words: Ti-V alloy; solid solution; the first-principles; anisotropies; the elastic property

Corresponding author: Li Geyang, Professor, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China, E-mail: gyli@sjtu.edu.cn