

第一原理研究 Ti 合金中 3d 合金元素的 β 稳定效应

牛建钢^{1,3}, 肖伟², 郝伟¹, 赫丙玲¹

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 有色金属研究总院, 北京 100088)

(3. 河北大学, 河北 保定 071000)

摘要: 使用第一原理计算方法研究了 Ti 合金中 3d 合金元素的 β 稳定效应。其中, 特别关注 VIIA 族和 VIII 族金属 Mn, Fe, Co 和 Ni。计算结果表明, 虽然 Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 的 Pauling 价电子相同, 但是 Mn, Fe 和 Co 的 β 稳定效应强于 Cr 和 Ni。发现电子因素是这些金属元素产生不同强度的 β 稳定效应的主要原因, 而原子尺寸因素的作用很小。基于计算结果, 建议在在设计 β -Ti 合金的场合, 将 Mn, Fe 和 Co 的价电子取为 6.5, 6.6 和 6.4, 以取代常用的 Pauling 价电子。

关键词: Ti 合金; β 稳定效应; 第一原理

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0137-04

β -Ti 合金具有高强度, 低密度, 低弹性和很好的耐腐蚀性能, 已经广泛应用到各种工程领域^[1-4]。

β -Ti 合金在高温淬火和低温时效的过程中会析出 ω 相^[2]。这些 ω 相在增加 Ti 合金强度的同时会使脆性增加, 导致一些严重的技术问题^[2]。所以, 很多 β -Ti 合金中要求控制 ω 相的比例。 β -Ti 合金中的一些合金元素, 常见的如过渡金属元素, 会提高 β 相稳定性并抑制 ω 相的生成。这种效应称为 β 稳定效应, 而此类元素称为 β 稳定元素。VIII 族金属具有很强的 β 稳定效应。Min 等人 and Li 等人已经将 VIII 族金属中的 Fe 加入 β 相 Ti-15Mo 合金中以抑制 ω 相的生成^[5-7]。

在设计 β -Ti 合金时, 准确了解合金元素的 β 稳定效应是很重要的。一般来说, 价电子数和原子数的比值(e/a)^[8,9]和 d 电子密度^[10,11]可以用来预测合金元素的 β 稳定效应。 e/a 数值和 d 电子密度数值越大, β 稳定效应越强。但是, Williams^[12]发现当使用 Pauling 价电子作为参考时, 无法利用 e/a 数值预测 VIII 族金属中的 Fe 在 Ti 中的 β 稳定效应。因此, 对于 Ti 中 VIII 族金属的 β 稳定效应, 仍应该做出准确量化研究。

第一原理计算方法能够计算合金中的相稳定性, 是量化研究 β 稳定效应的可靠的研究手段。近来, 很多科学家利用第一原理计算方法研究了 Ti 中的合金元素的 β 稳定效应^[11,13-16]。但是, 这些计算只针对 Ti 中的 IIIA 族, IVA 族, VA 族和 VIA 族合金元素以及一些 sp 元素, 而没有考虑 VIIA 族和 VIII 族金属。另一

方面, Williams 考察了包括 VIIA 族和 VIII 族金属在内的多种合金元素在 Ti 中的 β 稳定效应^[12]。但是, 他的工作基于微结构的观察, 而非第一原理计算。

本文的目的是使用第一原理计算方法研究 Ti 合金中 3d 合金元素的 β 稳定效应。其中, 特别关注 VIIA 族和 VIII 族金属 Mn, Fe, Co 和 Ni。

1 计算模型与方法

本文所有计算由 VASP 软件包完成^[17]。VASP 软件是一种基于密度泛函方法的从头算量子力学程序。它利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 是目前较为准确的量子计算方法。电子的相互作用使用投影缀加平面波描述^[18]。交换关联势采用广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)势^[19]。平面波截断能量为 320 eV。对于 48 原子晶胞, 设置 K 点网格为 $3 \times 3 \times 4$ 。几何优化时, 能量的收敛标准设为 1×10^{-4} eV。

图 1a 和图 1b 分别给出了 β -Ti 和 ω -Ti 的结构。 β -Ti 具有 bcc 结构, 其晶格常数为 0.324 nm。 ω -Ti 为六角结构。1 个 ω -Ti 的原始晶胞有 3 个 Ti 原子, 分别位于(0,0,0), (1/3,1/3,1/2)和(2/3,2/3,1/2)。在这 3 个 Ti 原子中, 1 个位于疏松的(0001)面上的 A 位, 而另外 2 个位于紧密的(0001)面上的 B 位。在图 1b 中, 展示了 ω -Ti 的原始单胞。计算得到的 ω -Ti 的结构参数是 $a=b=0.455$ nm, $c=0.281$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。

收稿日期: 2015-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(51061130558, 51371094); 科技部 ITER 专项课题(2011GB108002)

作者简介: 牛建钢, 男, 1976 年生, 博士生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62332434, E-mail: njg123@126.com

本文使用 48 原子 β -Ti 和 ω -Ti 晶胞研究 Ti 合金中 3d 合金元素的 β 稳定效应。48 原子 β -Ti 晶胞由 12 个 β -Ti(111) 原子层叠加形成。每个 β -Ti(111) 原子层含有 4 个 Ti 原子。48 原子 ω -Ti 晶胞是 ω -Ti 原始单胞的 $2 \times 2 \times 4$ 超晶胞, 由 8 个 ω -Ti(0001) 原子层叠加形成。这 2 种晶胞在图 1c 和图 1d 中绘出。

2 计算结果与分析

2.1 原子占位

本文主要关注在 Ti 中作为合金元素的 VIIA 族 3d 金属 Mn 和 VIII 族 3d 金属 Fe, Co 和 Ni。作为比较, 也计算了 VA 族 3d 金属 V 和 VIA 族 3d 金属 Cr。由于这几种金属的 Pauling 价电子都高于 Ti, 它们均被视为 β 稳定元素。

计算了这些 3d 元素在 ω -Ti 中的优先占位。表 1 列出了这些 3d 元素分别位于 ω -Ti 中 A 位和 B 位时的能量差 $E_A - E_B$ 。可以看到, $E_A - E_B$ 均为正值, 这表示这些元素优先占据 B 位。这一结果可以从原子半径得到理解。因为这些元素的原子半径均小于 Ti 的原子半径(V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 的原子半径分别为 0.135, 0.128, 0.126, 0.127, 0.125, 0.125 nm, Ti 的原子半径为 0.146 nm^[20]), 所以它们更倾向于占据紧密的(0001)原子层内的 B 位。基于此结果, 在下面涉及到 ω -Ti 的计算中, 只考虑 3d 元素位于 B 位的情况。

2.2 β 稳定效应

计算了相能量差 ΔE :

$$\Delta E = E_\omega - E_\beta \quad (1)$$

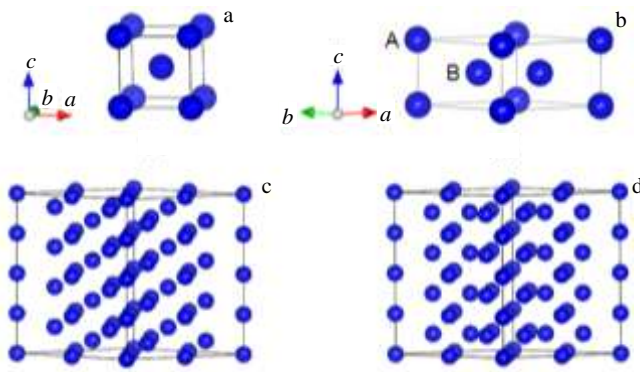


图 1 β -Ti 结构、 ω -Ti 结构、48 原子 β -Ti 晶胞和 48 原子 ω -Ti 晶胞

Fig.1 β -Ti unit cell (a), ω -Ti unit cell (b), 48-atom β -Ti supercell (c), and 48-atom ω -Ti supercell (d)

表 1 3d 元素位于 ω -Ti 中 A 位和 B 位时的能量差
Table 1 $E_A - E_B$ of 3d elements in ω -Ti (eV)

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
0.28	0.08	0.02	0.53	0.36	0.29

式中, E_ω 和 E_β 是 48 原子 ω -Ti₄₇X (X=V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni) 晶胞和 48 原子 β -Ti₄₇X 晶胞的能量, Ti₄₇X 表示一个特定的 X 原子替代了 1 个 48 原子晶胞中的 Ti 原子。可以看到, ΔE 是这些 3d 元素对 Ti 中 β 相和 ω 相的相对稳定性的影响, 也就是这些元素的 β 稳定效应。 ΔE 数值越大(越正), β 稳定效应越强。

图 2 给出了计算得到的 ΔE 计算结果。为了更好地比较, 纯 Ti 的 ΔE 计算结果也包括在图 2 中并设为零值。可以看到, 和纯 Ti 相比, 其它的 ΔE 计算结果均为正, 表明了这些 3d 元素在 Ti 中均具有 β 稳定效应。

设计 Ti 合金时, Pauling 价电子^[21]常被用作依据。所以, 在图 2 中绘出了 ΔE 和 Pauling 价电子的关系(空心符号)。可以看到, 若只考虑 Ti, V, Cr 和 Ni 元素, ΔE 和 Pauling 价电子保持线性关系。但是, 若再加上 Mn, Fe 和 Co 元素, ΔE 和 Pauling 价电子不再具有线性关系。造成这个非线性结果的原因是: 虽然 Cr, Ni, Mn, Fe 和 Co 这 5 种元素的 Pauling 价电子相等(等于 6), 但是 Mn, Fe 和 Co 比 Cr 和 Ni 具有更强的 β 稳定效应(ΔE 增加了约 0.5 eV)。这个结果部分地符合 Williams 的观察结果^[12]。他观察到 Fe 具有强于其它 VIII 族金属的 β 稳定效应, 但是没有观察到 Mn 和 Co 具有强于其它 VIIA 族或 VIII 族金属的 β 稳定效应。

ΔE 和价电子保持线性关系有利于预测 Ti 中金属的 β 稳定效应, 从而利于 Ti 合金的设计工作。受 Williams 的启发^[12], 建议用新价电子数取代 Mn, Fe 和 Co 的 Pauling 价电子, 从而取得 ΔE 和价电子的完整的线性关系。新的价电子按照式(2)计算:

$$V_Y = V_{Cr} \times \frac{\Delta E_Y}{\Delta E_{Cr}} \quad (2)$$

式中, V_Y 是 Y 元素 (Y=Mn, Fe 和 Co) 的新价电子, V_{Cr} 是 Cr 的 Pauling 价电子 6, ΔE_Y 和 ΔE_{Cr} 是 Y 元素和 Cr 元素的 ΔE 值。基于式 (2), 建议将 Mn, Fe 和 Co 的价电子取为 6.5, 6.6 和 6.4。使用 Mn, Fe 和 Co 的新价电

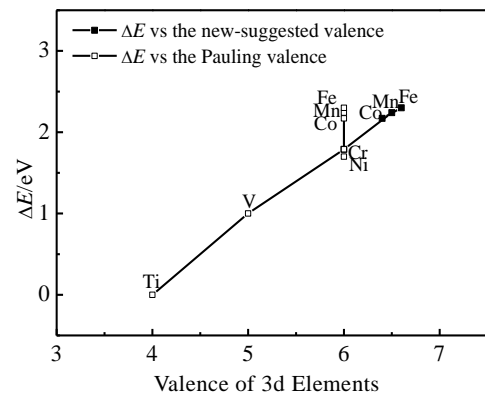


图 2 ω -Ti₄₇X 和 β -Ti₄₇X 的能量差 ΔE

Fig.2 Energy difference ΔE between ω -Ti₄₇X and β -Ti₄₇X

子数，在图 2 获得了一个完美的ΔE 和价电子的线性关系(实心符号)。

2.3 原子尺寸因素

为了探究 Mn, Fe 和 Co 比 Cr 和 Ni 具有更强的β 稳定效应的原因，本节中分析原子尺寸因素。由于这些涉及到的 3d 元素具有相似的原子尺寸(0.125 到 0.127 nm^[20])，所以原子尺寸因素应该不是主要原因。为了进一步得到确定，计算了这些 3d 元素在 Ti 中的弹性能 E_e：

$$E_e = \frac{2K_X G_{Ti} (V^{Ti} - V^X) 2}{3K_X V^{Ti} + 4G_{Ti} V^X} \quad (3)$$

式中，K_X 和 G_{Ti} 分别是 X 元素(X=V, Mn, Fe, Co, Cr 和 Ni)的体模量和 Ti 元素的剪切模量，V^X 和 V^{Ti} 分别是 X 元素和 Ti 元素的原子体积。式(3)来自于 Friedel 和 Eshelby 的球洞模型^[22,23]。由于没有纯 Ti 的弹性系数的相关报道，使用 Ti₃Nb 合金的弹性系数^[16]代替纯 Ti 的弹性系数，这可能在一定程度上高估了纯 Ti 的弹性系数。在分别计算得到了这些 3d 元素在 β-Ti 和 ω-Ti 中的弹性能之后，就可以得到弹性能差 ΔE_e：

$$\Delta E_e = E_{e-\beta} - E_{e-\omega} \quad (4)$$

式中，E_{e-β} 和 E_{e-ω} 表示 3d 元素在 β-Ti 和 ω-Ti 中的弹性能。

将 ΔE_e 结果列于表 2。可以看到，ΔE_e 数值很小，说明弹性能在 β-Ti 和 ω-Ti 中的差别造成的影响很小。这明确说明原子尺寸因素起的作用很小。

2.4 电子因素

研究表明，bcc 相过渡金属内的<111>方向的成键相对于其它方向越强，bcc 相越稳定^[24]。另外，ω 相内的 A-B 键(A 和 B 表示 A 位和 B 位)若相对于其它方向增强，会稳定 ω 相^[24]。所以，β-Ti 晶胞中的相对强的<111>方向成键和 ω-Ti 晶胞中的相对弱的 A-B 键可以作为判断β稳定效应的指标。

首先测量了 β-Ti 晶胞中 3d 合金原子周围的<111>和<100>方向的最低电荷密度。电荷数值可以代表 3d 合金原子周围的<111>和<100>方向的成键强弱。电荷数值越大，代表成键越强。这 2 个测量方向在图 3a 中示意性标出。测量的电荷结果在图 3c 中给出。可以看到，Mn, Fe 和 Co 周围的<111>方向成键并没有强于 Cr。相反，Cr 周围具有最强的<111>成键。这表明 β-Ti 晶胞的成键情况不能解释 Mn, Fe 和 Co 的强β稳定效应。

表 2 弹性能差 ΔE_e

Table 2 Elastic energy difference ΔE_e (eV)

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
-0.01	0.004	-0.01	0.005	0.02	0.02

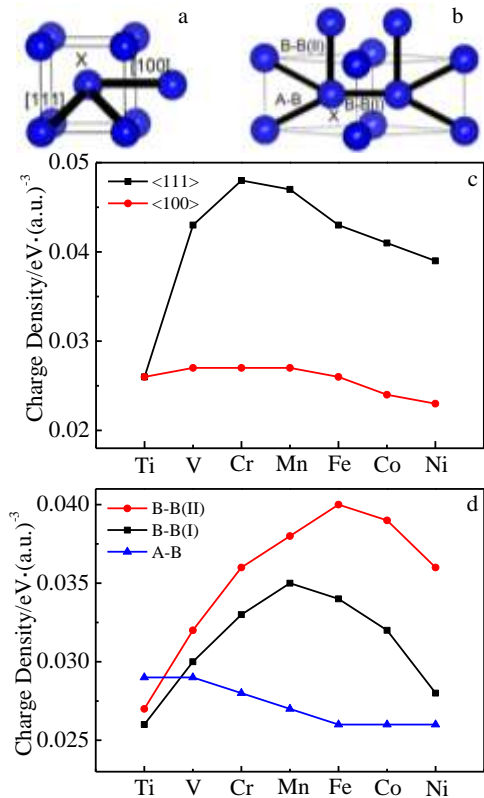


图 3 β-Ti 晶胞和 ω-Ti 晶胞中沿特定方向的 3d 合金元素周围最低电荷测量示意图(黑色粗线表示 β-Ti 晶胞和 ω-Ti 晶胞中的测量方向。符号“X”表示 3d 合金原子位置)和结果

Fig.3 Schematic of measuring of the lowest charge density along certain directions around a 3d alloying element atom in β-Ti (a) and ω-Ti (b) (Black thick lines demonstrate the measuring directions and symbol X denotes the location of alloying element) and the measured values for β-Ti (c) and ω-Ti (d)

作者也测量了 ω-Ti 晶胞中 3d 合金原子周围的 B-B 和 A-B 方向的最低电荷密度。测量方向在图 3b 中标出。测量的电荷结果在图 3d 中给出。可以看到，Mn, Fe 和 Co 周围的 A-B 键确实弱于 Cr。此外，虽然 Mn, Fe 和 Co 在 A-B 方向的电荷数值仅仅等于甚至大于 Ni，但是以它们在 B-B 方向具有的高电荷数值作为背景，仍然体现出它们的 A-B 键在晶胞内比重也弱于 Ni。这个结果解释了 Mn, Fe 和 Co 的强β稳定效应。所以，作者认为是电子因素，特别是 ω-Ti 晶胞中的弱 A-B 键特征决定了 Mn, Fe 和 Co 的强β稳定效应。

3 结论

1) Mn, Fe 和 Co 的β稳定效应强于 Cr 和 Ni。在此基础上，建议将 Mn, Fe 和 Co 的价电子取为 6.5, 6.6 和 6.4。

2) 电子因素是这些金属元素产生不同强度的 β 稳定效应的主要原因, 而原子尺寸因素的作用很小。

参考文献 References

- [1] Shimura T. *Journal of Power and Energy Systems*[J], 2008, 2: 530
- [2] Sikka S K, Vohra Y K, Chidambaram R. *Progress in Materials Science*[J], 1982, 27: 245
- [3] Saito T, Furuta T, Hwang J H *et al. Science*[J], 2003, 300: 464
- [4] Li T, Morris J W, Nagasako N *et al. Phys Rev Lett*[J], 2007, 98: 4
- [5] Min X H, Emura S, Zhang L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 497(1): 74
- [6] Min X H, Emura S, Sekido N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(10): 2693
- [7] Li C, Lee D G, Mi X *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2013, 549: 152
- [8] Luke C A, Taggart R, Polonis D H. *Trans Am Soc Metals*[J], 1964, 57: 142
- [9] Fisher E S, Dever D. *Acta Metallurgica*[J], 1970, 18(2): 265
- [10] Vohra Y K. *Acta Metallurgica*[J], 1979, 27(10): 1671
- [11] Tegner B E, Zhu L, Ackland G J. *Physical Review B*[J], 2012, 85(21): 214 106
- [12] Williams D N. *Journal of Materials Science*[J], 1975, 10(7): 1239
- [13] Ikehata H, Nagasako N, Furuta T *et al. Physical Review B*[J], 2004, 70(17): 174 113
- [14] Hu Q M, Li S J, Hao Y L *et al. Appl Phys Lett*[J], 2008, 93: 121 902
- [15] Lazar P, Jahn átek M, Hafner J *et al. Phys Rev B*[J], 2011, 84: 54 202
- [16] Sun J, Yao Q, Xing H *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2007, 19: 486 215
- [17] Kresse G, Furthmuller J. *Phys Rev B*[J], 1996, 54: 11 169
- [18] Kresse G, Joubert D. *Phys Rev B*[J], 1999, 59: 1758
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77: 3865
- [20] Kittel C. Translated by Xiang Jinzhong(项金钟), Wu Xinghui(吴兴惠). *Introduction to Solid State Physics*(固体物理导论)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
- [21] Pauling L. Translated by Lu Jiayi(卢嘉锡), Huang Yaozeng(黄耀曾), Zeng Guangzhi(曾广植). *The Nature of the Chemical Bond*(化学键的本质)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1966
- [22] Friedel J. *Phil Mag Suppl*[J], 1954, 3: 446
- [23] Eshelby J D. *Solid State Physics*[J], 1956, 3: 79
- [24] Grad G B, Blaha P, Luitz J *et al. Physical Review B*[J], 2000, 62(19): 12 743

β -Stabilizing Effects of 3d Metals in Ti: First Principles Investigation

Niu Jiangang^{1,3}, Xiao Wei², Hao Wei¹, He Bingling¹

(1. University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(3. Hebei University, Baoding 071000, China)

Abstract: The β -stabilizing effects of the 3d transition metals in Ti were investigated by the first principles method. In particular, the β -stabilizing effects of the group VIIA and group VIII metals Mn, Fe, Co and Ni in Ti were explored. The calculated results show that Mn, Fe and Co have stronger β -stabilizing effects than Cr and Ni in Ti, though all have the same Pauling valences. This result can be understood by the chemical bonding analysis. The electron factor dominates in the different β -stabilizing effects of metals while the atom-size factor is proven to account for little. Based on the calculated results, the valences of Mn, Fe and Co are suggested to be 6.5, 6.6 and 6.4 in the design of β -type Ti alloy, instead of the frequently-used Pauling valence.

Key words: Ti alloy; β -stabilizing effect; first principles

Corresponding author: Niu Jiangang, Candidate for Ph. D., School of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332434, E-mail: njg123@126.com