

# 基于分子动力学研究温度对 Ti/TiN 体系中 N 扩散行为的影响

许伟春<sup>1</sup>, 郭清远<sup>2,3</sup>, 王文焱<sup>2,3</sup>, 谢敬佩<sup>2,3</sup>, 曲银化<sup>1</sup>, 王丽娟<sup>1</sup>, 代应杰<sup>1</sup>, 秦文栋<sup>2,3</sup>

(1. 洛阳双瑞万基钛业有限公司, 河南 洛阳 471832)

(2. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

(3. 高温轻合金及应用技术全国重点实验室, 河南 洛阳 471000)

**摘要:** 基于分子动力学模拟方法, 探究以 TiN 为扩散介质时, N 原子在  $\alpha$ -Ti 基体中的扩散行为。分析温度对 N 原子扩散速率、扩散路径及扩散产物结构的调控机制。通过原子运动轨迹重构与空间分布统计, 直观呈现 N 在 Ti 基体中的扩散迁移路径; 利用径向分布函数和原子数密度分布分析, 表征扩散产物的短程有序结构及浓度梯度演变, 明确温度对 N 扩散行为的影响。结果表明: 扩散过程中 TiN/Ti 界面处的 N 首先开动, Ti-N 键断裂; 扩散产物以  $\alpha$ -Ti 间隙固溶体为主, 另有少量  $Ti_3N$ 、 $Ti_2N$  化合物; 扩散行为主要发生在 1200 K 以上, 且随着温度的升高 N 扩散速率呈指数级增加, 900 K 以下时仅有少量 N 扩散到  $\alpha$ -Ti 结构间隙中, TiN 结构相对稳定; 1200 K 时 N 的扩散系数为  $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , N 在 TiN/Ti 界面处的扩散激活能为 0.39 eV。钛材生产过程中, 将加工温度控制在 900 K 以下可有效抑制 TiN 夹杂中 N 扩散造成的影响。

**关键词:** 分子动力学; 温度; N 扩散行为; TiN 夹杂

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2026)01-034-07

## Effect of Temperature on Nitrogen Diffusion Behavior in Ti/TiN System using Molecular Dynamics Simulation

Xu Weichun<sup>1</sup>, Guo Qingyuan<sup>2,3</sup>, Wang Wenyan<sup>2,3</sup>, Xie Jingpei<sup>2,3</sup>, Qu Yinhua<sup>1</sup>, Wang Lijuan<sup>1</sup>, Dai Yingjie<sup>1</sup>, Qin Wendong<sup>2,3</sup>

(1. Luoyang Sunrui Wanji Titanium Industry Co., Ltd., Luoyang 471832, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(3. State Key Laboratory of Light Superalloys, Luoyang 471000, China)

**Abstract:** Using molecular dynamics simulation methods to investigate the diffusion behavior of nitrogen (N) atoms in  $\alpha$ -Ti matrix when TiN was used as a diffusion medium. The regulatory mechanisms of temperature on the diffusion rate of N atoms, diffusion pathways, and the structure of diffusion products were analyzed. By reconstructing atomic motion trajectories and analyzing spatial distribution, the diffusion migration pathways of N in the Ti matrix were visually presented. Using radial distribution functions and atomic number density distribution analysis, the short-range ordered structure and concentration gradient evolution of diffusion products were characterized, clarifying the effect of temperature on the diffusion behavior of N. The results show that during diffusion, N atoms at the TiN/Ti interface are activated first, and Ti-N bonds break. The diffusion products are mainly  $\alpha$ -Ti interstitial solid solution, with a small amount of  $Ti_3N$  and  $Ti_2N$  compounds. Diffusion behavior mainly occurs above 1200 K, with the N diffusion rate increasing exponentially as temperature rises. In contrast, only minimal N diffuses into the interstitial sites of the  $\alpha$ -Ti structure below 900 K, and the TiN structure remains relatively stable. At 1200 K, the diffusion coefficient of N is  $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , and the diffusion activation energy of N at the TiN/Ti interface is 0.39 eV. In titanium production, controlling the processing temperature below 900 K can effectively mitigate the effects of N diffusion from TiN inclusions.

收稿日期: 2025-08-07

基金项目: 河南省重大科技专项(231100230200)

通信作者: 谢敬佩(1957—), 男, 教授。

TiN inclusions.

**Keywords:** molecular dynamics; temperature; N diffusion behavior; TiN inclusions

海绵钛是一种通过镁或钠还原四氯化钛制得的高纯度、海绵状金属钛，经熔炼后制备的钛材被广泛应用于航空航天、海洋工程、生物医药、能源化工等领域，具有广阔的发展前景。然而，生产过程中引入的氮化物杂质会对最终钛材的性能产生显著影响，导致钛材脆性增加，并使其高温性能下降、加工困难、表面质量降低、疲劳寿命缩短等一系列问题。吴施志等<sup>[1]</sup>通过对含有硬质  $\alpha$  夹杂(TiN)缺陷的 TC4 钛合金试件进行低循环疲劳试验，进一步验证了氮化物杂质的有害影响。研究表明：随着氮含量升高，TC4 钛合金的疲劳寿命显著下降；硬质  $\alpha$  夹杂作为应力集中源，极易在合金内部诱发裂纹萌生，其断口形貌呈现出典型的脆性断裂特征。Mohammadi 等人<sup>[2]</sup>在纯氮气氛中(压力 300~400 kPa, 温度约 1000 K)对工业纯钛进行氮化处理，得到的渗氮层组织由外到内依次为 TiN、Ti<sub>2</sub>N、TiN<sub>0.3</sub> 组成的氮化层，并在更深层的 Ti 基体中形成含氮的  $\alpha$ -Ti 固溶体。Bellot 等人<sup>[3]</sup>则通过电子束冷床熔炼(EBM)和等离子弧熔炼(PAM)等工艺，系统研究了硬质  $\alpha$  夹杂物在液态钛合金中的溶解行为。结果表明：TiN 夹杂的溶解主要通过 N 原子经  $\beta$ -Ti 相层扩散进入 Ti 基体熔池实现，且在此过程中 TiN 并未完全溶解；相比而言，EBM 和 PAM 工艺对硬质  $\alpha$  夹杂物具有更好的去除效果。

分子动力学从微观层面研究大量原子之间的相互作用，在原子扩散、纳米压痕、薄膜表面沉积等领域有广泛应用。Sangiovanni 等人<sup>[4]</sup>采用改进型嵌入原子势(MEAM)，在微正则系综(NVE)下对氮化钛(TiN)表面吸附钛(Ti)原子的扩散行为进行了分子动力学模拟研究。结果表明，在面积为 17×17 个 TiN 晶胞的表面上，Ti 原子以跳跃机制扩散时所需的激活能最低。该研究同时给出了吸附 Ti 原子扩散系数随温度的变化关系。马清源<sup>[5]</sup>基于分子动力学模拟方法，建立了 TiN 沉积模型，开展了单原子在 TiN(001)基底的沉积模拟。研究表明：当沉积原子以一定角度入射时，其入射能量对薄膜生长模式及表面形貌具有决定性影响：在较低入射能量下，薄膜倾向于岛状生长，表面粗糙度较高；而在较高入射能量下，薄膜则转变为层状生长，表面粗糙度显著降低。

本研究采用正则系综(NVT)与第二近邻修正型嵌入原子势(2NN MEAM)，通过分子动力学模拟探究 N 原子在 Ti 基体中的扩散行为。模拟建立了包含钛基体-氮化物界面的周期性模型，系统研究了不同温度下 N 原子的扩散过程，并量化了其扩散系数与温度的关联性。研究结果从原子尺度揭示了 N 在 Ti 基体中的扩散机理，可为高纯度钛材生产中的氮杂质控制提供理

论依据，并为优化工艺以制备高质量钛材提供指导。

## 1 模型建立与势函数验证

### 1.1 模型结构

运用 AtomsK 软件分别构建了 HCP 结构 Ti 和 FCC 结构 TiN 的初始晶胞，并对建立的初始晶胞进行扩胞与正交化处理，所得模型如图 1 所示。模型  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向均采用周期性边界条件，模拟实际的扩散过程。所构建模型的整体模拟区域尺寸为 7.208 nm×7.208 nm×7.208 nm。为在弛豫后消除系统的预应力，将包围该区域的 HCP 结构 Ti 原子层的初始外轮廓尺寸设定为略小于模拟区域，即 7.080 nm×7.153 nm×7.020 nm。模型中心为半径 1 nm 的 TiN 球形团簇，作为 N 原子扩散的源区。TiN 的晶格常数  $a_1=0.424$  nm，Ti 的晶格常数  $a_2=0.295$  nm、 $c_2=0.468$  nm。模型中 Ti 层的  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴晶向分别为  $[1\bar{1}00]$ 、 $[11\bar{2}0]$  和  $[0001]$ ，TiN 层的  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴晶向分别为  $[11\bar{2}]$ 、 $[\bar{1}10]$  和  $[111]$ 。模型共由 20 170 个原子组成，中心 TiN 团簇共有 276 个原子。运动方程的数值积分采用 Verlet 算法，原子的初始速度依据该温度下的麦克斯韦速率分布设定，模拟的时间步长设置为 0.001 ps。

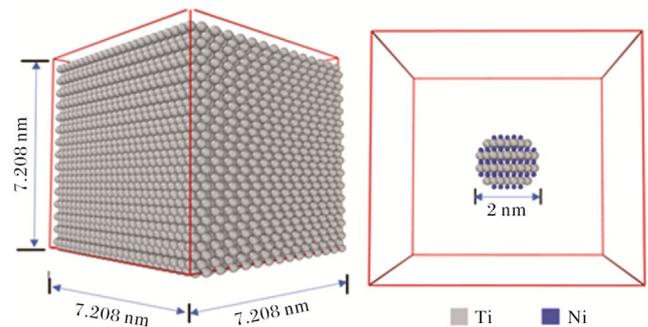


图 1 模型的初始结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the initial configuration of the model

扩散模拟使用了 Kim 等人<sup>[6]</sup>提出的 Ti-N 二元体系的 2NN MEAM 势函数。该势函数基于 Baskes<sup>[7]</sup>提出的 MEAM，通过在经典嵌入原子势(EAM)中引入键角相关性，使其能够描述共价键的方向性，从而适用于共价键体系。而 Kim 等人修正的 2NN MEAM 势函数进一步考虑了次近邻原子的相互作用，因此对于模拟氮化钛析出物与基体、位错或其他缺陷之间的相互作用也具有适用性。

2NN MEAM 势函数在计算材料科学领域已被广泛应用，成功描述了约 20 种元素的结构、热力学与力学性质，能够同时处理金属单质中的金属键和二元化合物中的共价键相互作用，并适用于 FCC、BCC、HCP

等多种晶体结构。Kim 等人运用 2NN MEAM 势函数计算所得的 Ti-N、Ti-C 间的界面能与第一性原理结果相符,体模量、热线性膨胀、熔点等数据与实验值相近。扩散模拟过程采用 NVT 系综,压强为 0 Pa,利用 Nose-Hoover 热浴法调节体系温度,不引入随机力,使得系统严格遵循 NVT 系综。模型各部分在 300 K 下进行 50 ps 的弛豫后组合。在模拟中,将系统初始温度分别设置为扩散过程的保温温度(600、900、1200、1500、1800 K)。在进行恒温扩散模拟前,首先对模型进行为期 50 ps 的等温弛豫,以消除原子间的非物理重叠,确保界面结构完整及各部分压力分布均匀。随后,在设定温度下进行时长为 300 ps 的恒温扩散模拟,以研究 TiN 中 N 原子在 Ti 基体中的扩散行为。

## 1.2 势函数验证

势函数是决定分子动力学模拟结果准确性的关键因素。因此,在开展模拟计算前,需要对所用势函数进行验证和评估。图 2 为运用 2NN MEAM 势函数计算的 Ti 晶格常数  $a$  与势能之间的关系。从图 2 可以看出,随着晶格常数  $a$  从 0.25 nm 增加至 0.33 nm 时,势能先从 -3.08 eV 逐渐下降,在晶格常数约为 0.29 nm 时达到最小值 -4.8 eV,随后逐渐上升至 -4.25 eV。Ti 晶格常数  $a$  为 0.29 nm 时,其晶体结构较为稳定,与实验测得的数据相符<sup>[8]</sup>,验证了所用势函数的有效性。

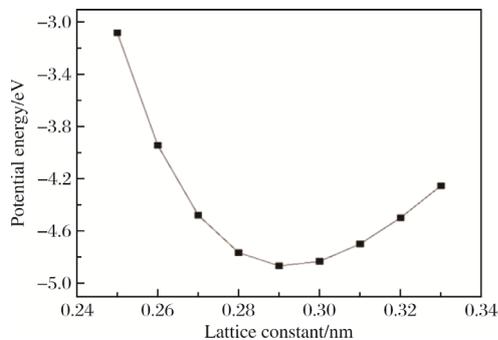


图 2 Ti 晶格常数  $a$  与势能的关系曲线

Fig.2 Relation curve between lattice constant  $a$  and potential energy of Ti

## 2 结果与分析

### 2.1 原子扩散轨迹

图 3 为 Ti、N 原子在不同温度下的扩散轨迹。由图 3 可以看出,在 600 K 进行 300 ps 的扩散后, TiN 团簇的结构已被破坏,内部的 Ti、N 原子都有小幅度的热运动,而外部 Ti 基体中的 Ti 原子仍保持原有的 HCP 结构。扩散过程主要以 TiN 中的 N 原子向 Ti 基体的各个方向扩散为主。Gollapalli 等人<sup>[9]</sup>利用第一性

原理密度泛函理论(DFT)研究发现,在 TiN 中, N 空位的形成能远高于 Ti 原子间隙中的形成能。由于这一能量差异,在热力学上有利于 N 从 TiN 向 Ti 基体扩散。N 原子从 TiN 扩散至 Ti 基体的间隙中,降低了 Ti-TiN 异质结构的内能。随着扩散的进行, TiN 团簇中的 N 转移到外部 Ti 基体中,形成原子级化学渐变的三维界面。图 3 清晰展示了不同温度下 Ti 与 N 的运动轨迹,以及 Ti、N 原子扩散后在基体中的分布情况。在 600~1200 K 温度范围内, TiN 球体内部 Ti 与 N 原子的扩散能力整体较弱,其运动主要局限于平衡位置附近,表现为局域空位或近邻位置内的受限热振动。相比之下, TiN/Ti 界面区域的部分 N 率先发生迁移,这是由于界面处的 Ti 与 N 空位形成能存在显著差异,使界面附近的 N 更易获得迁移所需能量,从而优先脱离 TiN 晶格并进入 Ti 结构间隙。随着温度升高至 1200 K 及以上, Ti 与 N 的运动轨迹明显延长,扩散行为显著增强,界面区域原子迁移尤为活跃。综合不同温度下原子轨迹的演化规律可以认为,在 TiN 模型中,中低温阶段体系整体结构较为稳定,而界面原子扩散是原子迁移与结构演化的起始机制。依据 Sangiovanni 对 Ti 原子在 TiN 晶面上吸附扩散的研究,

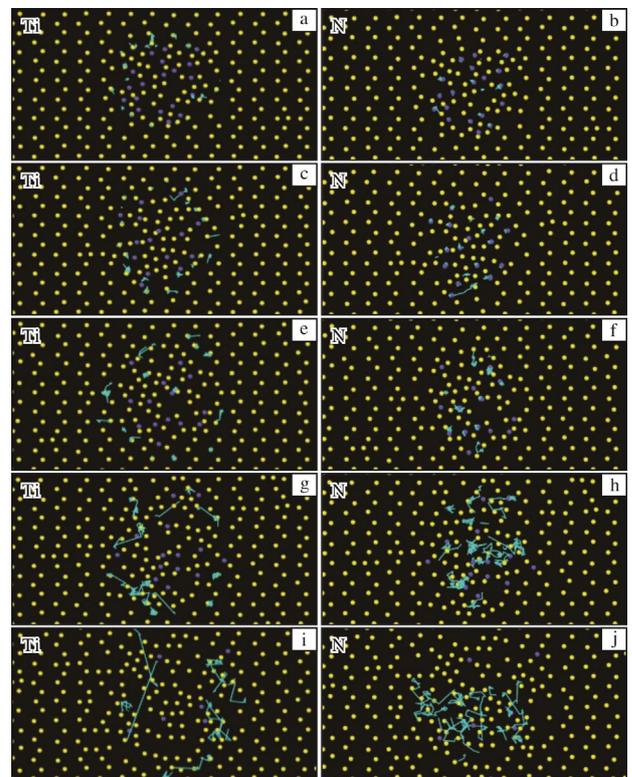


图 3 不同温度下 Ti、N 原子的扩散轨迹

Fig.3 Diffusion trajectories of Ti and N atoms at different temperatures: (a, b) 600 K; (c, d) 900 K; (e, f) 1200 K; (g, h) 1500 K; (i, j) 1800 K

推测首先开动的 N 原子位于 Ti、N 原子的四重空心点位上能量较低的位置<sup>[9]</sup>。随着 TiN 结构中界面处 N 原子的率先开动, 原有的 TiN 结构被破坏, 导致 TiN 团簇中 Ti 原子偏离平衡位点而外部基体 Ti 原子仍保持 HCP 结构。

## 2.2 Ti、N 扩散均方位移

图 4 为 Ti、N 在 1200 K 下恒温扩散 300 ps 内,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向上的均方位移(mean square displacement, MSD) 随时间变化曲线。从图 4 可以看出: Ti 的 MSD 较小, 随时间变化呈线性增加的趋势; N 的 MSD 在 200 ps 时不再增加, 表明 N 已进入 HCP-Ti 结构中稳定位点; TiN 团簇中 N 向  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向扩散的趋势大致相同, 构建的晶体结构较为规则。

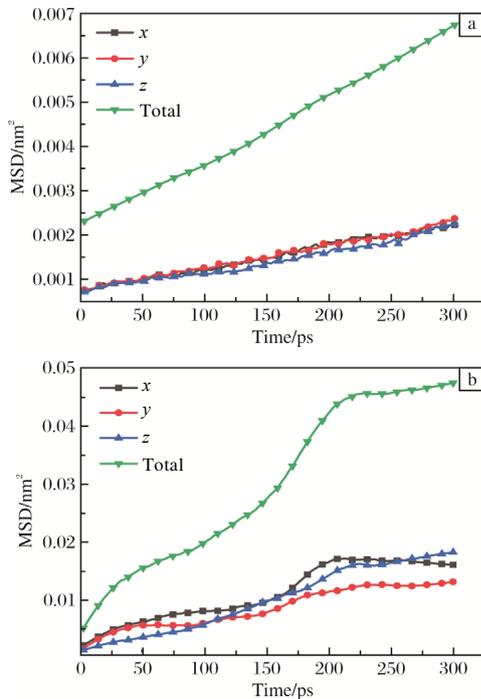


图 4 1200 K 下 Ti、N 原子各方向的均方位移随时间变化曲线  
Fig.4 Curves of mean square displacements of atoms vary with time in different directions at 1200 K: (a) Ti; (b) N

图 5 为不同温度下 Ti、N 原子的 MSD 随时间变化曲线。整体上看, N 的 MSD 远大于 Ti, 说明扩散过程主要是 TiN 团簇中 N 向 Ti 基体迁移。在 900 K 以下的恒温扩散过程中, Ti、N 的 MSD 增加趋势不明显, 此温度下原子所具有的能量不足以使其冲破势垒扩散到另一个空位中。MSD 在温度为 900~1200 K 之间时发生突变, 与 Ti 的相变温度有关, 较大范围的 N 的扩散发生在 1200 K 以上。TiN/Ti 界面处 Ti 基体一侧的空位形成能为负值, TiN 一侧的 N 向能量较低的 Ti 基体一侧的空位运动。

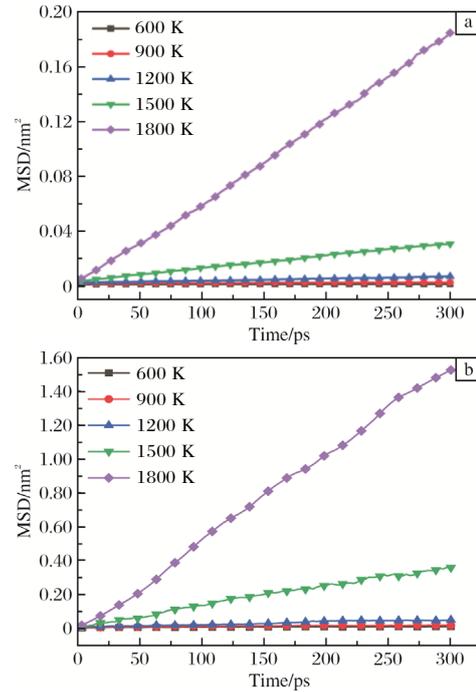


图 5 不同温度下 Ti、N 原子均方位移随时间变化曲线  
Fig.5 Curves of mean square displacements of atoms vary with time at different temperatures: (a) Ti; (b) N

## 2.3 扩散系数

在爱因斯坦的布朗运动理论中, 随机运动粒子的均方位移与时间成正比关系。基于这一关系, 通过对原子 MSD 随时间变化曲线进行一阶求导, 可以获得体系中原子的扩散系数。在 HCP-Ti 的 P6/mmm 空间群中, 存在两个不同的 Ti 空间位点, 第一个位点中 Ti 原子与 14 个其他 Ti 原子结合, 呈现 14 配位结构。其中, 2 条较短的 Ti-Ti 键长为 0.283 nm, 12 条较长的 Ti-Ti 键长为 0.299 nm。第二个位点中 Ti 原子与 11 个其他 Ti 原子结合, 较短的 Ti-Ti 键长为 0.264 nm, 较长的 Ti-Ti 键长为 0.283 nm<sup>[10]</sup>。在 FCC-Ti 的 Fm $\bar{3}$ m 空间群中, Ti 与 12 个相同 Ti 原子结合, 所有 Ti-Ti 键长度为 0.291 nm<sup>[11]</sup>。TiN 及 Ti<sub>2</sub>N 结构的 Ti-N 键长分别为 0.212 nm 和 0.208 nm, Ti<sub>3</sub>N 结构的 Ti-N 键长为 0.261 nm。图 6 为不同温度下 TiN 中的 N 在 Ti 基体中的扩散系数。从图 6 可以看出, 在 900 K 以下 300 ps 恒温扩散中, N 原子的扩散系数较小。当温度高于 1200 K 时, N 原子的扩散系数随着温度升高呈现出明显的跃增趋势。此时, TiN/Ti 界面处 TiN 中的部分 N 原子扩散进入  $\alpha$ -Ti 结构的间隙位置, 并占据相对稳定的空位, 对后续 N 原子扩散起到限制作用。此模拟中, 1200 K 下 TiN 中 N 原子在 Ti 基体中的扩散系数为  $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 1800 K 下为  $8.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Hawker 等人<sup>[12]</sup>和 Xu 等人<sup>[13]</sup>都采用数值模拟与实验结合的方法研究了 TiN 夹杂在液态钛中的溶解情况,并给出了 N 原子在液态中扩散的经验公式。根据他们给出的经验公式,计算出约 1941 K 时的扩散系数分别为  $0.43 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和  $51.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。而 Bellot 等人<sup>[3]</sup>通过 TiN 在纯钛中溶解实验计算所得的扩散系数为  $0.145 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

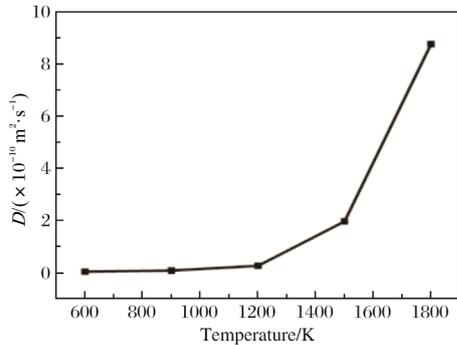


图 6 不同温度下 N 原子在 Ti 基体中的扩散系数  $D$

Fig.6 Diffusion coefficient ( $D$ ) of N atom in Ti matrix at different temperatures

## 2.4 径向分布函数

径向分布函数(RDF)用来描述一个原子周围一定范围内出现其他原子的概率,可以用来表征结构的有序程度<sup>[14-15]</sup>。通过模拟计算得到了不同温度下恒温扩散 300 ps 后 Ti-N 之间的 RDF 图,并与  $\text{Ti}_2\text{N}$ 、 $\text{Ti}_3\text{N}$  的 RDF 图进行对比,如图 7 所示。从图 7 可以看出,不同温度下 Ti-N 之间的 RDF 图变化趋势基本一致,但不同原子出现的概率  $g(r)$  与半展峰宽存在差别。随着温度的升高,  $g(r)$  值变小,而半展峰宽有变宽的趋势,说明 N 原子在 Ti 基体中的分布出现了变化,脱离了完美晶格结构的位点,体系的晶格畸变程度增大。温度较高时 Ti 原子周围出现 N 原子的概率变小,说明

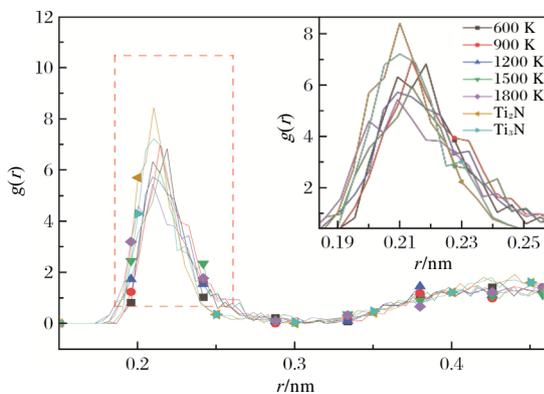


图 7 不同温度下 Ti、N 原子间的径向分布函数图

Fig.7 RDF map of Ti and N atoms at different temperatures

扩散较为均匀。由 Ti-N 键较强峰的位置可知,扩散后形成的钛氮化物键长约 0.208 nm。在 1200 K 以上扩散后,扩散产物 RDF 图中约 0.208 nm 处出现强峰,对应于 Ti-N 键的键长,与  $\text{Ti}_2\text{N}$  的强峰更加匹配,而  $\text{Ti}_3\text{N}$  强峰位置在 0.268 nm 处。随着温度的升高,峰的强度呈减小趋势, N 原子进一步扩散,但扩散后的产物与  $\text{Ti}_2\text{N}$  的 RDF 峰的周期性变化趋势并不完全相符,因此以 TiN 为介质的 N 在 Ti 基体中的扩散产物主要为  $\alpha$ -Ti 的间隙固溶体,  $\text{Ti}_3\text{N}$ 、 $\text{Ti}_2\text{N}$  化合物较少。

## 2.5 扩散激活能

活化能(Activation energy)是指分子从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量。Arrhenius 公式给出了反应速率与温度之间的定量关系<sup>[16]</sup>,其数学表达式为式(1)。

$$\ln D = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1)$$

式中:  $D$  为扩散系数;  $A$  为扩散指前因子,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $E_a$  为扩散激活能, eV;  $T$  热力学温度, K。

表 1 为不同温度区间下 N 原子在 Ti 基体中的扩散激活能。在 900 K 以下的反应过程中,外部 Ti 原子为 HCP 结构。当  $T_1=600 \text{ K}$  和  $T_2=900 \text{ K}$  时,处于低温区,扩散激活能  $E_a$  值较小,扩散系数随温度增加的幅度较大。这是因为在低温区,扩散速率较低,温度升高时,扩散系数的增幅会更加显著。900~1200 K 时扩散系数变化较大,这与 Ti 的相变点有关。 $T_3=1500 \text{ K}$  和  $T_4=1800 \text{ K}$  时,扩散系数增幅相对较小,扩散激活能  $E_a$  值较大。高温区的  $E_a$  值相对低温区更高,这是 N 原子的量子效应造成的。

表 1 不同温度区间下 N 原子扩散激活能

Table 1 Diffusion activation energy of N atom in different temperature ranges

	600-900 K	900-1200 K	1200-1500 K	1500-1800 K
$E_a/\text{eV}$	0.15	0.39	1.05	1.16

## 2.6 沿 z 轴方向上的原子数密度分布

利用 lammps 的 chunk/atom 命令将模型沿 z 轴方向分为 250 个近邻。图 8 为 600、900、1200、1500、1800 K 下扩散 300 ps 后, Ti、N 原子沿 x 轴方向的原子数密度分布图。从图 8 可以看出, N 在 TiN/Ti 体系中不断扩散, TiN 团簇中的 N 原子沿 x 轴方向形成一定浓度梯度分布的间隙固溶体,且随着温度的升高,分布范围逐渐扩大,在 1500 K 时,第 125~160 的近

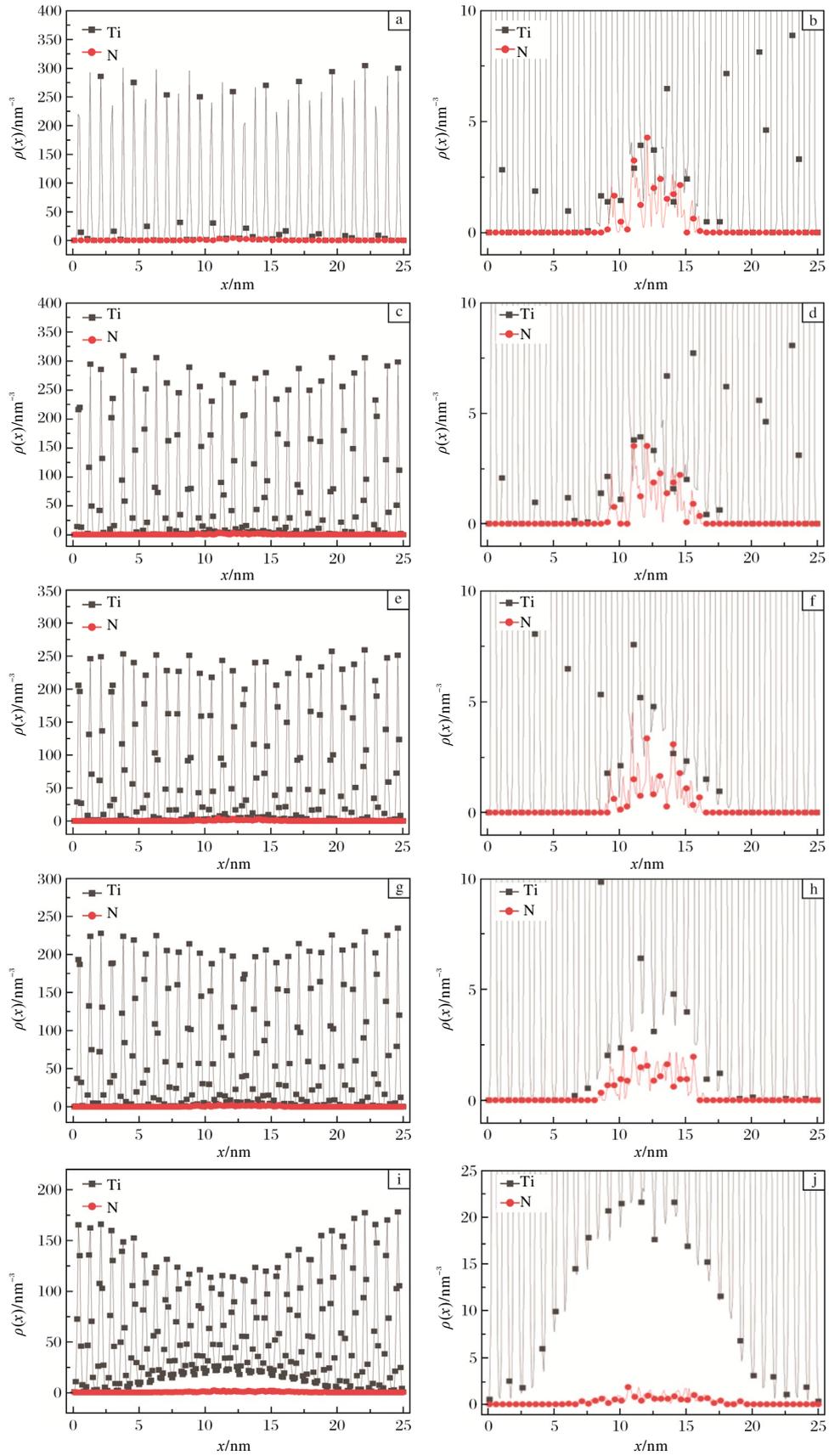


图 8 不同扩散温度下 Ti、N 原子沿 x 轴方向的原子数密度分布图

Fig.8 Atomic number density distribution maps of Ti and N atoms along the x-axis at different diffusion temperatures: (a, b) 600 K; (c, d) 900 K; (e, f) 1200 K; (g, h) 1500 K; (i, j) 1800 K

邻中  $\rho(\text{Ti}) : \rho(\text{N}) \approx 2 : 1$ , 原有的 TiN 结构几乎完全被破坏。

### 3 结 论

(1) TiN 团簇中的 N 原子以扩散迁移为主。在初始阶段, 由于 TiN/Ti 界面处的空位形成能存在显著差异, N 原子不断向外部的  $\alpha$ -Ti 基体迁移, 随着扩散过程的继续, 先进入  $\alpha$ -Ti 基体空位中的 N 原子处于相对稳定的结点位置, 对后续的 N 扩散起到了一定的阻碍作用, N 原子的扩散行为受到阻碍。

(2) 以 TiN 为载体的 N 在  $\alpha$ -Ti 基体中的扩散行为主要发生在 Ti-N 界面处。随着界面处的 N 原子扩散到  $\alpha$ -Ti 的间隙中形成间隙固溶体结构及 Ti-N 键长与  $\text{Ti}_3\text{N}$  相符的化合物, TiN 的结构被破坏。通过对 Ti、N 原子径向分布函数以及沿  $x$  轴方向的原子数密度分布进行计算, 扩散后形成的钛氮化物键长约为 0.208 nm, 且随着温度的升高峰强度下降, N 原子进一步扩散。TiN 在 Ti 基体中扩散后的产物主要为  $\alpha$ -Ti 的间隙固溶体, 另有少量  $\text{Ti}_3\text{N}$ 、 $\text{Ti}_2\text{N}$  化合物。

(3) 温度是影响 N 在 Ti 基体扩散的重要因素, 以 TiN 为介质的 N 扩散行为主要发生在 1200 K 以上。1200 K 时扩散系数为  $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 根据 900~1200 K 的扩散系数计算出扩散激活能为 0.39 eV。而在 1200 K 以上时, N 原子在  $\alpha$ -Ti 中的扩散系数增长较快, 且 1200~1500 K 的扩散激活能为 1.05 eV。900 K 以下时, TiN 在 Ti 基体中的结构保持相对稳定, N 原子仅在平衡位点附近振荡, 对 Ti 基体的影响程度很小, 钛材在此温度以下加工能够弱化 TiN 夹杂中因 N 元素扩散造成的影响。

#### 参考文献 References

- [1] 吴施志, 王建方, 石建成, 等. 内置硬质  $\alpha$  缺陷的 TC4 疲劳寿命试验研究[J]. 热加工工艺, 2023, 52(10): 48-52.
- [2] Mohammadi M, Akbari A, Warchomicka F, et al. Depth profiling characterization of the nitride layers on gas nitrided commercially pure titanium[J]. Materials Characterization, 2021, 181: 111453.
- [3] Bellot J P, Ablitzer D, Foster B, et al. Dissolution of hard-alpha inclusions in liquid titanium alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997, 28(6): 1001-1010.
- [4] Sangiovanni D G, Edström D, Hultman L, et al. Ti adatom diffusion on TiN(001): ab initio and classical molecular dynamics simulations[J]. Surface Science, 2014, 627: 34-41.
- [5] 马清源. TiN 薄膜沉积行为及其性能分子动力学研究[D]. 济南: 山东大学, 2022.
- [6] Kim Y M, Lee B J. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Ti-C and Ti-N binary systems[J]. Acta Materialia, 2008, 56(14): 3481-3489.
- [7] Baskes M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities[J]. Physical Review B, 1992, 46(5): 2727-2742.
- [8] Wood R M. The lattice constants of high purity alpha titanium [J]. Proceedings of the Physical Society, 1962, 80(3): 783-786.
- [9] Gollapalli P, Varalakshmi J, Kishor P, et al. Atomically chemically graded Ti/TiN interface[J]. Applied Surface Science, 2022, 597: 153637.
- [10] Chebotareva E S, Nuzhdina S G. Observation of omega-Ti in a composite hard facing alloy based on fine-grain diamonds[J]. Physics of Metals and Metallography, 1973, 36(1): 200-202.
- [11] Wang X Q, Wang J T. Structural stability and hydrogen diffusion in  $\text{TiH}_x$  alloys[J]. Solid State Communications, 2010, 150(35/36): 1715-1718.
- [12] Hawker D, Lane C D, Cockcroft S L, et al. Numerical modeling of the diffusional transport of nitrogen in multi-phase solid titanium and its application to determine diffusion coefficients[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14: 1089-1098.
- [13] Xu J, Ou J, Lane C D, et al. Dissolution of Ti-N inclusions in liquid titanium during electron beam melting[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 1522-1539.
- [14] 林雪, 于美杰, 王成国, 等. 原子径向分布函数在材料结构研究中的应用[J]. 材料导报, 2012, 26(3): 116-119.
- [15] 毛爱霞. 基于分子动力学的 Cu/Al 层状复合板界面结构的模拟研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- [16] Ou J, Cockcroft S L, Maijer D M, et al. An examination of the factors influencing the melting of solid titanium in liquid titanium[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 86: 221-233.