



Ti-35Nb 合金中原子占位对 $\beta \rightarrow \omega$ 相变的影响

孙锦辉¹, 陈 冷¹, 孟 利², 王玉会³

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 钢铁研究总院 华东分院北京研发中心, 北京 100081;

3. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 利用第一性原理计算了 Ti-35Nb(质量分数, %)合金的广义层错能, 并讨论了合金中 Nb 原子占位对 $\beta \rightarrow \omega$ 相变的影响。结果表明: 在 β 相中沿 $\{112\}\langle111\rangle$ 滑移系开动会引起 $\beta \rightarrow \omega$ 相变, 形成 ω 相和孪晶相间隔的“三明治”结构, 包含最近邻 Nb 原子链的 $\{112\}\langle111\rangle$ 滑移系的临界剪切应力约是 2126.46 MPa, 应力诱发的 ω 相最小尺寸约是长 2.6444 nm, 厚 1.1297 nm; 而包含次近邻 Nb 原子链的 $\{112\}\langle111\rangle$ 滑移系的临界剪切应力约是 180.21 MPa, ω 相最小尺寸约是长 1.304 nm, 厚 0.3766 nm, 较容易开动。

关键词: Ti-35Nb 合金; $\beta \rightarrow \omega$ 相变; 原子占位; 广义层错能

文章编号: 1004-0609(2018)-02-0267-08

中图分类号: TG146.23

文献标志码: A

Ti-35Nb(质量分数, %)合金具有高强度、高塑性和低弹性模量的特点, 被称为口香糖合金^[1-4], 主要用作生物材料^[5]、形状记忆材料^[5-6]和航空材料^[7]等。Ti-35Nb(质量分数, %)中的 β 相, 是一种亚稳定 BCC 结构, 在应力作用下容易诱发 $\beta \rightarrow \omega$ 相变^[8]。 ω 相的大小、形状和分布对合金的力学性能有很大影响^[9-10]。

Ti-35Nb 合金中相晶体结构可看作是由 $2 \times 2 \times 2$ 个基本 BCC 结构组成的超晶胞, 每个超晶胞共含有 16 个原子, 其中有 4 个 Nb 原子^[11]。LAZAR 等^[11]根据第一性原理, 用声子谐振分析了 β 相结构稳定性, 在保持晶胞形状和空间群对称性条件下, 经过足够能量松弛计算后, 发现只有 3 种组合具有稳定的 BCC 结构, 分别是 $G1$ 、 $D0_3$ 和 $L6_0$ 。 $G1$ 结构中最近邻 Nb 原子链沿一条体对角线($\langle111\rangle$)方向分布, $D0_3$ 结构中最近邻 Nb 原子链分布在超晶胞的面对角线($\langle110\rangle$)方向, $L6_0$ 结构中最近邻 Nb 原子链分布在 $\langle100\rangle$ 方向。在这三种结构中, $G1$ 结构能量最小, 结构最稳定, 结构模型如图 1 所示。在应力作用下, $G1$ 结构容易诱发 $\beta \rightarrow \omega$ 相变, $L6_0$ 结构容易诱发 $\beta \rightarrow \alpha''$ 相变, $D0_3$ 结构不发生相变。

Ti-Nb 基合金中还包括 ω 和 α'' 等相^[3, 7, 12], 其中 ω 相可以提高屈服强度和弹性模量, 但是同时会增加合

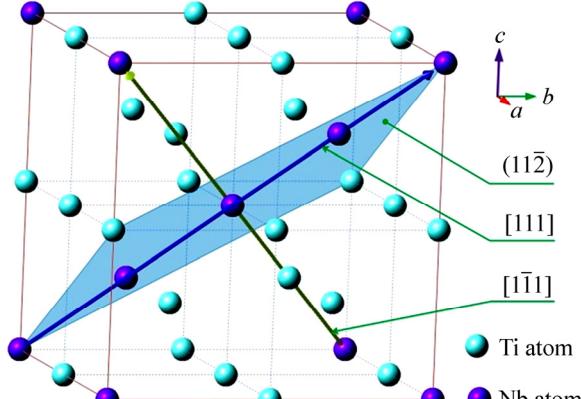


图 1 $G1$ 结构中的 $(11\bar{2})[111]$ 和 $(1\bar{1}2)[1\bar{1}1]$ 滑移系

Fig. 1 Slip systems of $(11\bar{2})[111]$ and $(1\bar{1}2)[1\bar{1}1]$ in $G1$ crystalline structure

金的脆性^[5, 12-13]。 ω 相是 IVB 元素及其合金中的亚稳定相^[14], LIU 等^[15]认为 Ti 合金 $\beta \rightarrow \omega$ 相变可分为等温(约 300~500 °C 时效保温后水淬)、绝热(800~1100 °C 退火保温后水淬或低温-100 °C 变形)和应力诱发 $\beta \rightarrow \omega$ 相变三类。YANG 等^[16]发现变形 Ti-23Nb-0.7Ta-2.0Zr-1.2O(摩尔分数, %)合金中的应力诱发片状 ω 相, 并且 ω 相和 β 相的 $\{112\}\langle111\rangle$ 、 $\{332\}\langle113\rangle$ 孪晶有关。LAI 等^[8]在 Ti-36Nb-1.4Ta-2.8Zr-0.3O(质量分数, %; $e/a=$

4.23)变形合金中 β 相的{112}孪晶界处观测到了片状 ω 相。PANIGRAHI 等^[17]发现严重塑性变形+极高静水压力条件下会发生 $\beta \rightarrow \omega$ 相变。DUBINSKIY 等^[18]发现 Ti-21.8Nb-6.0Zr(质量分数, %) (TNZ) 合金在无应变加热条件下会发生 $\omega \rightarrow \beta$ 和 $\alpha'' \rightarrow \beta$ 相变。许艳飞等^[19]发现对 Ti-25Nb-10Ta-1Zr-0.2Fe 进行双级时效后, 发生 $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha'' \rightarrow \beta + \alpha$ 。

现阶段, 解释 Ti-Nb 合金中的 $\beta \rightarrow \omega$ 相变机制主要是“坍塌模型”^[8, 11]。吴松全等^[20-21]用点阵模型分析了 ω 相形成和终止机制, 论述了 $\beta \rightarrow \omega$ 相变的几何尺寸因素。由于 ω 相与 β 相在特殊条件下存在如下尺寸关系^[8, 11]: $a_\omega = \sqrt{2} a_\beta$ 和 $c_\omega = (\sqrt{3}/2)a_\beta$ 。LI 等^[7]发现 Ti-6Cr-5Mo-5V-4Al(质量分数, %) (Ti-6554) 中等温型 $\beta \rightarrow \omega$ 相变是纳米级调幅分解, 还发现 ω 相的形核尺寸和分布与溶质元素的分布有关。YAMAMOTO 等^[22]发现单晶 Ti-Nb 基合金在加热时, ω 相会在 β 相中均匀分布形成, 但在 Nb 原子周围却被抑制, 而 ω 相中的 Nb 原子周围{111}面“坍塌”程度更高。Ti 合金中 ω 相一般尺寸范围是 10~100 nm^[22], 测量比较困难^[8]。 \check{S} MILAUEROVÁ 等^[23]报道, 固溶处理后的 ω 相 (0001) $_\omega$ 方向尺寸约是 2 nm, 时效后的 ω 相椭圆方向直径约是 6 nm。LAI 等^[2]发现 ω 相的尺寸是 1.9 nm、2.8 nm 的椭球体。

广义层错能(Generalized-stacking-fault energy, GSFE)由 VÍTEK^[24]在 1968 年首先提出, 在指定滑移系统发生剪切变形时, 用 Peierls 位错模型^[25]来描述衡量相邻原子层间所需克服能量障碍的物理参量, 可反映层错缺陷形成的难易程度以及晶体中位错在指定滑移面(γ 面)滑动的能力^[26]。广义层错能影响材料的显微组织和力学性能等^[27]。MORENO 等^[4]用第一性原理计算了 Nb 原子含量对 β 、 α'' 和 ω 相稳定性的影响, 表明 Nb 含量大于 18.75% 时, β 相比其他相稳定。OJHA 等^[28]用第一性原理计算了 Ti-6.25Nb 合金中 BCC \rightarrow HCP($\beta \rightarrow \alpha/\alpha'$) 相变中 {110} {1 $\bar{1}$ 0} 广义层错能曲线。HUANG 等^[1]计算了不同 Nb 含量的 Ti-Nb 合金在 {110} {1 $\bar{1}$ 0} 和 {112} {1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ } 滑移系上的广义层错能曲线, 发现当价电子 $e/a=4.25$ 时, {110} {111} 滑移系的不稳定层错能比 {112} {111} 大, 即 {110} {111} 滑移系的能量势垒要比 {112} {111} 大, 从而说明相同条件下 {112} {111} 滑移系更易于开动。而 Ti-35Nb 基合金的价电子浓度接近于 4.25, 于是可以推断 β 相中最易开启的滑移系是 {112} {111}。上述文献中的计算多采用 D_0 结构。NAGASAKO 等^[29]用 $G1$ 结构计算了 Nb 原子占位对 {112} {111} 能量-应变曲线的影响, 重点阐述了加

载方向对 β 相应力临界剪切应力的影响。

Nb 原子在 Ti-35Nb 合金中的分布, 影响着 ω 相的形成和坍塌程度, Nb 原子占位对 $\beta \rightarrow \omega$ 相变有较大影响, 但是相关研究尚不多见。由于 ω 相很小, 数量有很多, Ti 合金在变形同时还会产生着大量 α'' 相, 所以准确测量应力诱发 $\beta \rightarrow \omega$ 相变的临界剪切应力比较困难。因此, 本研究根据第一性原理计算了 $G1$ 结构的广义层错能, 并由此计算了 $\beta \rightarrow \omega$ 的临界剪切应力和 ω 相形核尺寸。

计算结果表明, Nb 原子占位对广义层错能有很大影响, {112} {111} 滑移系包含最近邻 Nb 原子链和次近邻 Nb 原子链 2 种, 它们的广义层错能曲线, 在能量大小、形状、鞍点的数量和位置上存在较大差异。依据“坍塌模型”理论^[14, 30, 31]和位错与孪晶的竞争 Peierls 标准^[32-36], 可以合理解释 Ti-35Nb 合金容易发生 $\beta \rightarrow \omega$ 相变和形成 β 相孪晶的原因, 同时根据 Peierls 标准, 计算出 $\beta \rightarrow \omega$ 相变的临界应力和 ω 相最小尺寸。

1 计算方法和结果

1.1 计算方法

将 β 晶体模型沿 {112} 面分成上下两个部分, 在 {111} 方向上滑移, 滑移步长分别是 {111} 单位矢量的 0、 Δ 、 2Δ 、 \cdots 、 $n\Delta$ (即间隔 Burgers 矢量 $(1/6)\langle 111 \rangle$ 的 $1/n$), 然后依据第一性原理计算^[28]出不同状态下的总能量 E_i , $i=0, 1, 2, \cdots, n$, 即可算出广义层错能 γ_{GSFE} :

$$\gamma_{\text{GSFE}} = \frac{E_i - E_0}{S} \quad (1)$$

式中: E_i 是发生层错体系的总自由能; E_0 是未发生层错的总自由能; S 是超晶胞中发生层错的面积。

图 2 所示为计算用的晶体结构模型。图 2 中最近邻 Nb 原子链沿滑移方向({111} 晶向排成直线)。在 $G1$ 结构中, 体对角线即为 {111} 晶向, 而 {111} 晶向可分为最近邻 Nb 原子链和次近邻原子链两类。 {111} 晶向共计 4 个, 在 $G1$ 结构中, 只有 1 个 {111} 晶向含最近邻 Nb 原子链, 其他 3 个含次近邻 Nb 原子链。

计算用滑移方向分别沿最近邻 Nb 原子链的 {111} 晶向和含次近邻 Nb 原子链的 {111} 晶向, 滑移面分别是两个不同的 {112} 面。设最近邻 Nb 原子链的体对角线为 [111], 次近邻 Nb 原子链为 [1 $\bar{1}$ 1], 则两个被计算的滑移系分别是 (11 $\bar{2}$) [111] 和 (1 $\bar{1}$ 2) [1 $\bar{1}$ 1], 晶体结构模型如图 1 所示。

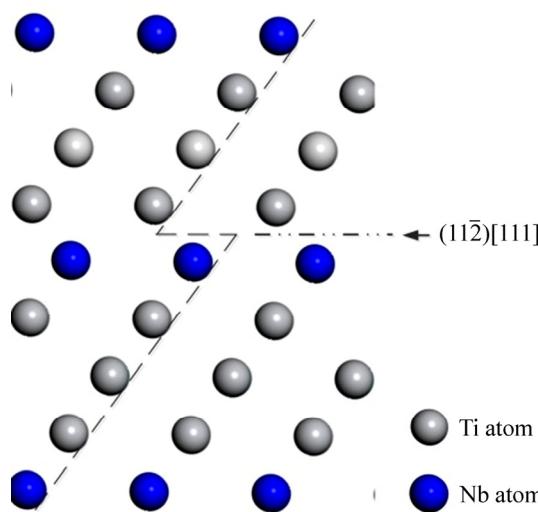


图 2 计算用晶体结构模型示意图图中上半部分沿 $(11\bar{2})$ 面 $[111]$ (箭头)方向滑移

Fig. 2 Schematic view of model for calculation (The up half atoms slip along $[111]$ direction in $(11\bar{2})$ plane)

1.2 参数设置

本工作计算采用 Material Studio 软件的 CASTEP 工具包。计算 E_i 时, 基于密度泛函理论^[37]计算其总能量, 电子与芯的相互作用采用投影缀加平面波的超软赝势(Ultrasoft Pseudopotentials), 交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式, 选取自洽(SCF)方法进行计算, 平面波截断能量为 320 eV, 选用周期边界条件, k 点网格取 $2 \times 3 \times 1$ 。经计算可知, 平面波截断能量低于 280 eV 时, 能量变化较大, 故选取 320 eV。 k 点网格根据 Material Studio 推荐的 $2 \times 3 \times 1$, 经计算后得出此网格能量波动最小。

Ti-35Nb 合金中晶格常数因掺杂元素的种类和数量而变化, 现阶段还没有统一的数值^[2-3, 6, 8, 11, 28]。 β 相晶格常数随 Nb 等元素含量的增加^[6, 8, 11]而增大。HUANG 等^[1]认为 β 相的 $D0_3$ 结构晶格常数为 0.3260 nm, 本工作使用广义梯度近似(GGA)对 G1 的晶格常数确定进行了计算, 计算结果见图 3, 由图 3 可知 G1 结构晶格常数是 0.3261 nm。

当沿 $\{112\}$ 原子面上 $\langle 111 \rangle$ 方向上做定量滑移时, 做垂直于剪切面(γ)完全弛豫计算^[28, 33]。OGATA 等^[33-35]认为在 10^{-3} eV/atom 范围内不做弛豫计算和做弛豫计算的结果相差较小, 可忽略不计。VÍTEK^[24]认为, 原子层面被刚性切动后, 原子间距发生改变, 导致原子间的作用力发生了改变, 因此必须作弛豫计算。DOU 等^[38]认为弛豫计算对层错能的影响较大。因此在垂直于剪切面方向上作完全弛豫计算, 能量收敛大小为

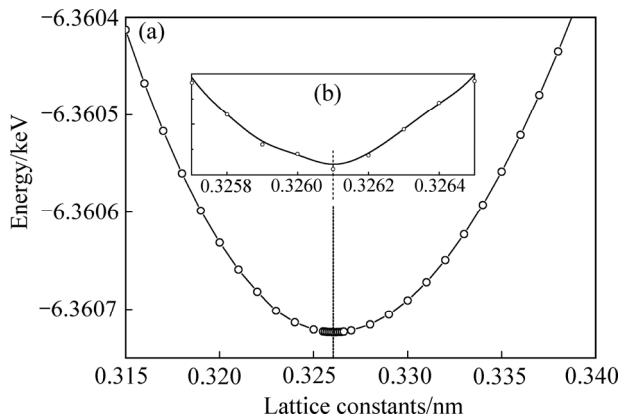


图 3 Ti-35Nb 合金晶格常数能量最小拟合曲线

Fig. 3 Fitted curve of energy minimization with respect to lattice parameters variation in Ti-35Nb: (a) Integral morphology of fitted curve; (b) Local magnification around 0.3261 nm

CASTEP 推荐的 10^{-5} eV/atom, 大于 OGATA 等结论^[33-35], 经计算得出, 作用在所有未束缚原子上的 Hellman-Feynman 力小于 0.03 eV/Å, 可以认为体系已经完成了优化。

插入真空层厚度为 1.5 nm, 根据计算结果在真空层厚度大于 1.2 nm 时, 原子层的碰撞较小, 可忽略不计。

1.3 计算结果

图 4(a)和(b)所示为做优化计算得出的 G1 结构在最近邻 Nb 原子链和次近邻 Nb 原子链在 $\langle 111 \rangle$ 方向上的广义层错能曲线。其中横轴的 0、1、2、…、12 分别代表(0/72) [111]、(1/72) [111]、(2/72) [111]、…、(12/72) [111] 错配位置。

从图 4 中可以看出, 包含最近邻 Nb 原子链的滑移系具有较低的广义层错能, 范围在 $0.001 \sim 0.012$ J/m², 而包含次近邻 Nb 原子链的滑移系则具有稍高的广义层错能, 范围在 $0 \sim 0.07$ J/m²。同时, 包含最近邻 Nb 原子链的滑移系中, 不稳定广义层错能中最大值是 0.012 J/m², 而包含次近邻 Nb 原子链的滑移系中, 不稳定广义层错能中最大值是 0.069 J/m², 计算数值与参考文献^[11, 28]相符, 图 3(a)和 OGATA 等^[33]计算的广义层错能曲线形貌基本相符。为论述方便, 将图 3(a)中的曲线标记为 C1, 图 3(b)中的曲线标记为 C2。

2 分析和讨论

从计算结果可以看出, Nb 原子占位对 Ti-35Nb 合

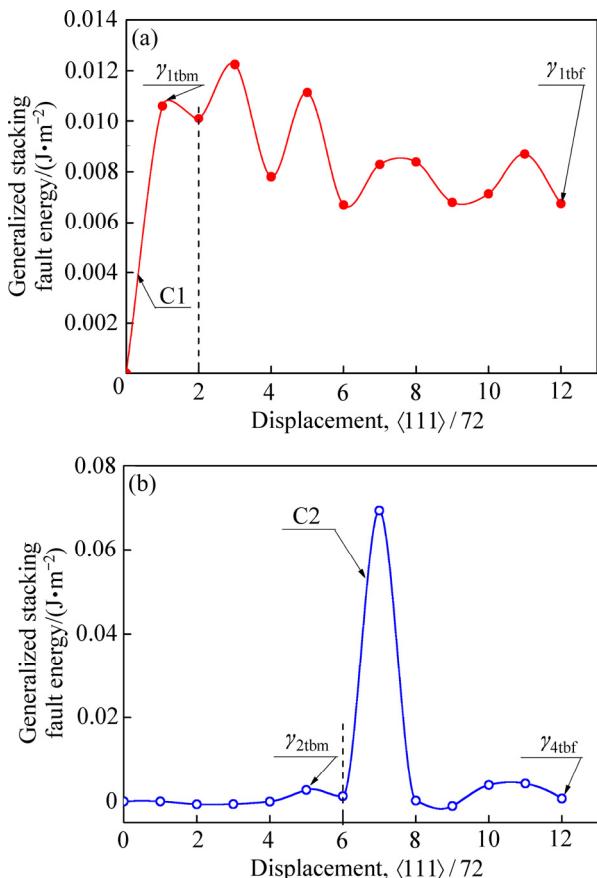


图4 G1结构中沿不同{112}{111}滑移系的广义层错能曲线
Fig. 4 Generalized stacking fault energy curves of {112}{111} slip system: (a) Curve of GSFE after full relaxation calculation along nearest neighbor Nb atoms chain in {112}{111} slip system; (b) Curve of GSFE after full relaxation calculation along {112}{111} slip system without nearest neighbor Nb atoms chain

金的广义层错能影响很大,广义层错能又影响滑移系的开动,从而影响变形机制和变形的难易程度^[11, 38]。本工作根据广义层错能分析,说明在 $\beta\rightarrow\omega$ 相变过程中Nb原子占位对合金结构的影响,并且计算了 $\beta\rightarrow\omega$ 相变时临界剪切应力和 ω 相最小尺寸。

2.1 广义层错能曲线与 $\beta\rightarrow\omega$ 相变的关系

Ti-35Nb合金中,与{112}{111}滑移系相关的相变主要是 ω 相和孪晶^[1, 3, 8, 11-12, 24, 31, 39]。Ti-35Nb合金中的 ω 相分为两类结构^[11, 40]:理想六方结构(hexagonal),空间群是 $P6/mmm$,标记为 ω_1 ;非正常的三角结构(trigonal),空间群是 $P\bar{3}m1$,标记为 ω_2 。BCC的结构可以看作由4层相邻{111} _{β} 晶面构成,如图5所示。

根据“坍塌模型”^[3, 7-8, 11, 14]解释 ω 形成:固定1层和4层,在一定应力作用下,2和3层原子向其中间平面

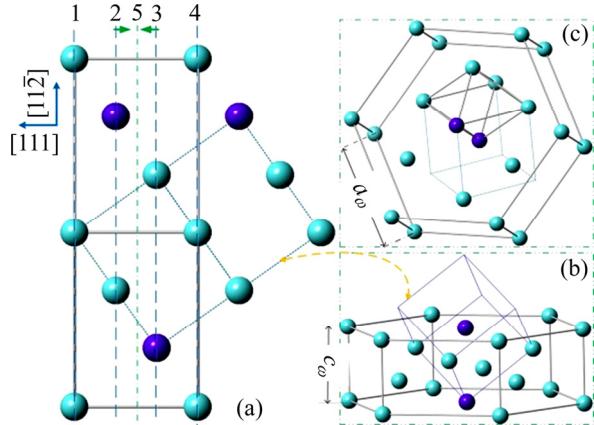


图5 BCC结构用非密排六方结构表示

Fig. 5 Schematic illustration of denote BCC lattice by non-close-packed hexagonal lattice: (a) Projection on (01-1) plane of BCC lattice; (b) Hexagonal lattice in BCC lattice; (c) Flat octahedral of interstice in BCC lattice

5相向运动,从而形成各种 ω 相。

广义层错能曲线中的“鞍点(saddle point)”提供了原子在滑移后“驻留”的可能性,即原子可能会在此位置停下来,形成 ω 相等。TADMOR等^[32]和OGATA等^[33-35]从裂纹尖端的模型出发,分析了部分位错与孪晶(和层错)的竞争关系,并给出了形成部分位错或孪晶的Peierls标准。根据TADMOR等^[32]和OGATA等^[33-35]的模型,以广义层错能曲线为研究对象(见图4),讨论“鞍点”和晶体结构的关系。图4中的C1曲线中的4个鞍点表明,晶面沿Nb原子共线的{112}{111}滑移系滑动时,可能形成4种晶体结构,分别是准 ω_2 、准 ω_2 、 ω_1 和准 ω_2 ;同理,根据C2曲线的2个鞍点,当晶面沿次近邻Nb原子链的{112}{111}滑移系滑动时,可能形成2种晶体结构,分别是 ω_1 和 ω_2 。结合“坍塌”(collapse)模型^[8, 11, 20]和C1曲线的形状和“鞍点”位置,可以合理解释 β 相中 ω 形成过程^[2, 8, 11, 39]。当原子面在(1/6)(111)“鞍点”位置驻留时,形成 β 孪晶。

2.2 相尺寸和临界剪切应力分析

TADMOR等^[32]在按照Peierls标准提出了根据广义层错能判别在裂纹尖端形成孪晶或完整位错的标准。在一般条件下,可把裂纹尖端看作晶界等^[32-35]。根据TADMOR等^[32]的标准,假设裂纹尖端和滑移面共面,简化后得到:

$$T = \sqrt{1 - \frac{(1-\nu)}{2\mu} \frac{(\gamma_{sf})^2}{(\gamma_{us})^3} + \frac{\gamma_{sf}}{\gamma_{us}}} \times \sqrt{\frac{\gamma_{us}}{\gamma_{ut}}} \quad (2)$$

式中: T 是形成孪晶倾向的标准, $T > 1$ 时, 原滑移面停止滑移, 相邻原子面滑移开启, 于是形成孪晶, 而 $T < 1$ 时, 继续在原滑移面上滑移, 形成完整位错; ν 是泊松比, 这里 $\nu \approx 0.3$, μ 是剪切模量, 这里用 $\mu \approx 21 \text{ GPa}$ ^[41], γ_{sf} 、 γ_{us} 和 γ_{ut} 分别是稳定层错能、不稳定层错能和不稳定孪晶能^[32]。

根据式(2)分析图 3(a)中的 C1 曲线。把 $\langle 111 \rangle/6$ 部分位错分解成更小的位错 $\langle 111 \rangle/36$, 根据图 3 中的数据, 可计算出左起 4 个峰的全部 $T > 1$, 说明每滑移到 $\langle 1/6 \rangle\langle 111 \rangle/6$ 时, 这层原子面停止滑移, 相邻平行原子面开启滑动, 直至下一个 $\langle 1/6 \rangle\langle 111 \rangle/6$ 个峰前停止, 然后再开启相邻原子面, 当各层滑移总量达到 $\langle 111 \rangle/6$ 时, 出现孪晶。于是可判断出沿 C1 曲线在第一个峰前形成层错, 并且形成相对应的准 ω_2 相, 相邻原子层滑移量是 $\langle 1/6 \rangle\langle 111 \rangle/6 = \langle 111 \rangle/36$, 1 层孪晶包含 6 层 $\langle 111 \rangle$ 原子面, 于是 2 层孪晶包含 3 个准 ω_2 相, 因此, 根据 OGATA 等^[33-35]微孪晶胚(microtwin)最小的层数是 2 层的结论, 微孪晶胚至少包含 12 层原子 $\langle 111 \rangle$ 面。 $\langle 111 \rangle$ 原子面间距为 $a_0/(2\sqrt{3}) \approx 0.2887a_0$, C1 曲线形成的在 $\langle 111 \rangle$ 方向上准 ω_2 相最小厚度 $\approx 12 \times 0.2887a_0 \approx 2.309a_0 \approx 1.1297 \text{ nm}$ (a_0 是晶格常数)。沿孪晶起始端面形成直线型部分位错, 按 ZHU 等^[36]结论, 可形成均匀的变形, 同时形成准 ω_2 相和孪晶互嵌式排列结构, 被称作“三明治”(sandwiches)结构。

同理, 根据式(2)分析图 3(b)中的 C2 曲线, 可得出 $T > 1$, 因此, 滑移会在原滑移面上滑移 $\langle 1/2 \rangle\langle 111 \rangle/6 = \langle 111 \rangle/12$ 后停止, 形成空间群是 P6/mmm 的 ω_1 相, 相邻平行原子面开启, 直至滑移 $\langle 111 \rangle/12$ 后停止, 转为下一个平行原子面开动。这样 1 个 ω 相包含 2 层孪晶, 那么在 $\langle 111 \rangle$ 方向上 ω 相最小厚度约为 0.3766 nm。

OGATA 等^[33-35]和 ACHMAD 等^[42]相继给出了由广义层错能(GSFE)计算产生孪晶的临界切应力 τ_{\max} , 同时也给出了孪晶的长度, 临界切应力公式是:

$$\tau_{\max} = \frac{\pi \cdot \gamma_{\text{tbf}}}{|b_p|} \quad (3)$$

式中: γ_{tbf} 是无缺陷晶体中孪晶界形成能, 即产生孪晶时的最大能量壁垒, $|b_p|$ 是部分位错的模, 分别取 $b_p = a_0\langle 111 \rangle/36$ (最近邻 Nb 原子链)和 $b_p = a_0\langle 111 \rangle/12$ (次近邻 Nb 原子链), a_0 是晶格常数。

表 1 所列为根据公式(3)计算的孪晶临界切应力 τ_{\max} 。表 1 中的滑移系开动的最小数值略小于实验数值^[1, 2, 6, 8, 11-12, 18], 但是数量级基本一致。从表 1 可以推测出次近邻 Nb 原子链的 $\langle 112 \rangle\langle 111 \rangle$ 滑移系会较容易开动。

表 1 $\langle 112 \rangle\langle 111 \rangle$ 滑移系的孪晶临界切应力 τ_{\max}

Table 1 Critical shear stress τ_{\max} of $\langle 112 \rangle\langle 111 \rangle$ slip system

Slip system	Critical shear stress along $\langle 112 \rangle\langle 111 \rangle$ slip systems/MPa
Chains of nearest neighbor Nb atoms	2126.46
Chains of next nearest neighbor Nb atoms	180.21

实际上, 由于合金本身存在大量缺陷(如位错等), 所以会使实际的缺陷处孪晶临界切应力较低。如上述 ω 相, 在位错等缺陷作用下产生孪晶的临界切应力为^[33-35]:

$$\tau_n = \frac{2\gamma_{\text{tbf}}}{n|b_p|} \quad (4)$$

式中: τ_n 是在位错作用下的孪晶剪切应力; γ_{tbf} 孪晶界形成能; n 是形成孪晶胚的层数, 稳定孪晶胚 $n=2$; b_p 是部分位错, 这里 $b_p = \langle 111 \rangle a_0/6$, a_0 是晶格常数。

表 2 是根据式(4)分别计算在位错等作用下的 $\langle 112 \rangle\langle 111 \rangle$ 滑移系的孪晶临界切应力 τ_n 。

表 2 $\langle 112 \rangle\langle 111 \rangle$ 滑移系在位错作用下的孪晶临界切应力 τ_n

Table 2 Critical shear stress of twinning τ_n in condition of dislocations

Slip system	Critical shear stress of twinning along $\langle 112 \rangle\langle 111 \rangle$ slip systems/MPa
Chains of nearest neighbor Nb atoms	24.15
Chains of next nearest neighbor Nb atoms	7.03

表 2 可以看出, 包含次近邻 Nb 原子链的 $\langle 112 \rangle\langle 111 \rangle$ 滑移系容易开动, 其临界剪切应力约为 7.03 MPa, 小于实验数据^[2, 12]。

计算出上述条件下产生的孪晶临界剪切应力可以估算 相的尺寸。OGATA 等^[33-35]给出了孪晶胚最小的尺寸长度 l_n 计算公式:

$$l_n \sim \left(\frac{\tau_{\text{ideal}}}{\tau_n} \right)^2 / a_0 \quad (5)$$

式中: τ_{ideal} 是材料的理想剪切强度, 这里简化成: $\tau_{\text{ideal}} = 2\tau_n + \tau_{\max}$, 可用表 1 和表 2 中的数值代入即可, a_0 是晶格常数。

分别将表 1 和 2 中数据代入式(5)中可知, 包含最近邻 Nb 原子链的 $\langle 112 \rangle\langle 111 \rangle$ 滑移系会发生 $\beta \rightarrow \omega$ 相变,

其 ω 相长度约为2.6444 nm,而包次近邻Nb原子链的{112}⟨111⟩滑移系也会发生 $\beta\rightarrow\omega$ 相变,其 ω 相长度约是1.304 nm。

由上述可知,在0 K时,*G1*结构中{112}⟨111⟩滑移系可能产生 $\beta\rightarrow$ 孪晶(ω 相),即会产生孪晶和 ω 相向间隔的“三明治”结构,在包含最近Nb原子链方向上的2个孪晶包含3个 ω 相,而次近邻Nb原子链方向上1个 ω 相包含2个孪晶。在部分位错等缺陷的作用下,产生孪晶的临界剪切应力约为7.03(或24.15) MPa, ω 相最小尺寸约是长1.304 nm,厚0.3766 nm。在没有位错等缺陷作用下,包含次近邻Nb原子链的{112}⟨111⟩滑移的临界剪切应力约为180.21 MPa,较容易开动。本工作中的能量曲线严格按照晶体结构模型计算,发现在 $\beta\rightarrow\omega$ 相变中存在“鞍点”,而其他文献并没有对此结果进行报道。本工作中“-Nb-Nb-”方向的最大临界应力基本与文献[29]一致,而“-Nb-”方向的最大临界剪切应力则相差较大,原因为本工作将能量曲线中的(左起)第一个“峰”(第一个极大值)作为 $\beta\rightarrow\omega$ 相变的能量壁垒,NAGASAKO等^[29]把整个曲线中最高峰看作能量壁垒。NAGASAKO等^[29]得到的不稳定层错能大约是0.05 J/m²,这与图4(b)所示结果基本一致,而与图4(a)所示结果存在一定差异,但数量级相同,数据的差异的主要来源于模型设置上的不同。LAI等^[3]实验测量Ti-Nb合金的 ω 相尺寸是短轴1.9 nm、长轴2.8 nm的椭球体,与本文结果基本一致。

3 结论

1) Ti-35Nb合金的*G1*结构中,包含次近邻Nb原子链的{112}⟨111⟩滑移系的广义层错能曲线有2个鞍点,而包含最近邻Nb原子链{112}⟨111⟩滑移系广义层错能的曲线有4个鞍点。

2) Ti-35Nb合金中的*G1*结构,包含次近邻Nb原子链的{112}⟨111⟩滑移系具有较低的临界剪切应力,约是180.21 MPa,形成“三明治式” ω_1 相和孪晶,最小厚度约是0.3766 nm,长约1.304 nm;而包含最近邻Nb原子链的{112}⟨111⟩滑移系具有较高的临界剪切应力约是2126.46 MPa,形成“三明治式” ω_1 相和孪晶,最小厚度约1.1297 nm,长约2.6444 nm。

REFERENCES

[1] HUANG J, XING H, SUN J. Structural stability and generalized

- stacking fault energies in β Ti-Nb alloys: Relation to dislocation properties[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(9): 682–685.
- [2] LAI M J, TASAN C C, RAABE D. Deformation mechanism of ω -enriched Ti-Nb-based gum metal: Dislocation channeling and deformation induced $\omega\rightarrow\beta$ transformation[J]. Acta Materialia, 2015, 100: 290–300.
- [3] TANE M, NAKANO T, KURAMOTO S, NIINOMI M, TAKESUE N, NAKAJIMA H. ω transformation in cold-worked Ti-Nb-Ta-Zr-O alloys with low body-centered cubic phase stability and its correlation with their elastic properties[J]. Acta Materialia, 2013, 61(1): 139–150.
- [4] MORENO J J G, BÖNISCH M, PANAGIOTOPoulos N T, CALIN M, PAPAGEORGIOU D G, GEBERT A, ECKERT J, EVANGELAKIS G A, LEKKA C E. Ab-initio and experimental study of phase stability of Ti-Nb alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 481–489.
- [5] INAEKYAN K, BRAILOVSKI V, PROKOSHKIN S, PUSHIN V, DUBINSKIY S, SHEREMETYEV V. Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-harden Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys[J]. Materials Characterization, 2015, 103: 65–74.
- [6] KIM H Y, IKEHARA Y, KIM J I, HOSODA H, MIYAZAKI S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys[J]. Acta Materialia, 2006, 54(9): 2419–2429.
- [7] LI T, KENT D, SHA G, STEPHENSON L T, CEGUERRA A V, RINGER S P, DARGUSCH M S, CAIRNEY J M. New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω -assisted α in near β -Ti alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 106: 353–366.
- [8] LAI M J, TASAN C C, ZHANG J, GRABOWSKI B, HUANG L F, RAABE D. Origin of shear induced β to ω transition in Ti-Nb-based alloys[J]. Acta Materialia, 2015, 92: 55–63.
- [9] DEVARAJ A, WILLIAMS R E A, NAG S, SRINIVASAN R, FRASER H L, BANERJEE R. Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium-molybdenum alloy[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(7): 701–704.
- [10] MARKOVSKY P E, BONDARCHUK V I, MATVIYCHUK Y V, KARASEVSKA O P. Evolution of microstructure, phase composition, and tensile properties of severely cold deformed titanium metastable β alloy in rapid continuous heating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1365–1371.
- [11] LAZAR P, JAHN TEK M, HAFNER J, NAGASAKO N, ASAHI R, BLAAS-SCHENNER C, ST HR M, PODLOUCKY R. Temperature-induced martensitic phase transitions in gum-metal approximants: First-principles investigations for Ti_3Nb [J]. Physical Review B, 2011, 84(5): 3337–3344.
- [12] NIINOMI M, AKAHORI T, NAKAI M. In situ X-ray analysis of mechanism of nonlinear super elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr system beta-type titanium alloy for biomedical applications[J].

- Materials Science and Engineering C, 2008, 28(3): 406–413.
- [13] DUBINSKIY S, KOROTITSKIY A, PROKOSHKIN S, BRAILOVSKI V. In situ X-ray diffraction study of athermal and isothermal omega-phase crystal lattice in Ti-Nb-based shape memory alloys[J]. Materials Letters, 2016, 168: 155–157.
- [14] TANG B, CUI Y W, CHANG H, KOU H, LI J, ZHOU L. A phase-field approach to athermal $\beta \rightarrow \omega$ transformation[J]. Computational Materials Science, 2012, 53(1): 187–193.
- [15] LIU H, NIINOMI M, NAKAI M, CHO K, FUJII H. Deformation-induced ω -phase transformation in a β -type titanium alloy during tensile deformation[J]. Scripta Materialia, 2017, 130: 27–31.
- [16] YANG Y, WU S Q, LI G P, LI Y L, LU Y F, YANG K, GE P. Evolution of deformation mechanisms of Ti-22.4Nb-0.73Ta-2Zr-1.34O alloy during straining[J]. Acta Materialia, 2010, 58(7): 2778–2787.
- [17] PANIGRAHI A, B NISCH M, WAITZ T, SCHAFLER E, CALIN M, ECKERT J, SKROTZKI W, ZEHETBAUER M. Phase transformations and mechanical properties of biocompatible Ti-16.1Nb processed by severe plastic deformation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 628: 434–441.
- [18] DUBINSKIY S, PROKOSHKIN S, BRAILOVSKI V, INAEKYAN K, KOROTITSKIY A. In situ X-ray diffraction strain-controlled study of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys: Crystal lattice and transformation features[J]. Materials Characterization, 2014, 88:127–142.
- [19] 许艳飞, 文 璟, 肖逸峰, 王 章, 阳文豪, 易丹青, 刘会群, 吴 靓, 钱锦文. 双级时效对 Ti-25Nb-10Ta-1Zr-0.2Fe 医用 β 钛合金显微组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 1912–1918.
XU Yan-fei, WEN Jing, XIAO Yi-feng, WANG Zhang, YANG Wen-hao, YI Dan-qing, LIU Hui-qun, WU Liang, QIAN Jin-wen. Effects of duplex aging on microstructure and mechanical properties of Ti-25Nb-10Ta-1Zr-0.2Fe alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 1912–1918.
- [20] WU S Q, PING D H, YAMABE-MITARAI Y, XIAO W L, YANG Y, HU Q M, LI G P, YANG R. {112}⟨111⟩ twinning during ω to body-centered cubic transition[J]. Acta Materialia, 2014, 62: 122–128.
- [21] 吴松泉, 杨 义, 李阁平, 平德海, 胡青苗. {112}⟨111⟩孪生的形核和长大及终止的 ω 点阵机制[J]. 金属学报, 2016, 52(2): 249–256.
WU Song-quan, YANG Yi, LI Ge-ping, PING De-hai, HU Qing-miao. Lattice mechanism of {112}⟨111⟩ twinning nucleation and growth and termination[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2016, 52(2): 249–256.
- [22] YAMAMOTO T, HAYASHI K, HAPPO N, HOSOKAWA S, TAJIRI H. Local atomic structure near an Nb atom in aged β -Ti alloys[J]. Acta Materialia, 2017, 131: 534–452.
- [23] ŠMILAUEROV J, HARCUBA P, POSPŠIL J, MATEJ Z, HOL V. Growth of ω inclusions in Ti alloys: An X-ray diffraction study[J]. Acta Materialia, 2013, 61(17): 6635–6645.
- [24] VÍTEK V. Intrinsic stacking faults in body-centred cubic crystals[J]. Philosophical Magazine, 1968, 18(154): 773–786.
- [25] PEIERLS R E. The size of a dislocation[J]. Proceedings of the Physical Society, 1940, 52(1): 34–37.
- [26] VÍTEK V. Atomic structure of dislocations in intermetallics with close packed structures a comparative study[J]. Intermetallics, 1998, 6(7): 579–585.
- [27] VELASCO L, HODGE A M. Growth twins in high stacking fault energy metals: Microstructure, texture and twinning[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 687: 93–98.
- [28] OJHA A, SEHITOGLU H. Critical stress for the BCC–HCP martensite nucleation in Ti-6.25at.%Ta and Ti-6.25at.%Nb alloys[J]. Computational Materials Science, 2016, 111: 157–162.
- [29] NAGASAKO N, ASAHI R, HAFNER J. Ideal tensile and shear strength of a gum metal approximant: Ab initiodensity functional calculations[J]. Physical Review B, 2012, 85(2): 024122-1–024122-17.
- [30] DEY G K, TEWARI R, BANERJEE S, JYOTI G, GUPTA S C, JOSHI K D, SIKKA S K. Formation of a shock deformation induced ω phase in Zr20Nb alloy[J]. Acta Materialia, 2004, 52(18): 5243–5254.
- [31] ŠMILAUEROV J, HARCUBA P, STRSK J, STR SK J, JANEČEK M, POSPŠIL J, KUŽEL R, BRUN TOV T, HOL V, ILAVSK J. Ordered array of ω particles in β -Ti matrix studied by small-angle X-ray scattering[J]. Acta Materialia, 2014, 81: 71–82.
- [32] TADMOR E B, HAI S. A Peierls criterion for the onset of deformation twinning at a crack tip[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2003, 51(5): 765–793.
- [33] OGATA S, LI J, YIP S. Energy landscape of deformation twinning in bcc and fcc metals[J]. Physical Review B, 2005, 71(22): 224102-1–224102-11.
- [34] OGATA S, LI J, S Y. Ideal pure shear strength of aluminum and copper[J]. Science, 2002, 298(5594): 807–811.
- [35] OGATA S, LI J, YIP S. Twinning pathway in BCC molybdenum[J]. Europhysics Letters (EPL), 2004, 68(3): 405–411.
- [36] ZHU T, LI J, YIP S. Atomistic study of dislocation loop emission from a crack tip[J]. Physical Review Letters, 2004, 93(2): 025503-1–025503-4.
- [37] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864–B871.
- [38] DOU Y, ZHANG J. Effects of structural relaxation on the generalized stacking fault energies of hexagonal-close-packed system from first-principles calculations[J]. Computational Materials Science, 2015, 98: 405–409.
- [39] LIN C, YIN G, ZHANG A, ZHAO Y, LI Q. Simple models to account for the formation and decomposition of athermal ω phase in titanium alloys[J]. Scripta Materialia, 2016, 117: 28–31.

- [40] LEONARD K J, TEWARI R, ARYA A, MISHURDA J C, DEY G K, VASUDEVAN V K. Decomposition of the β_0 phase to the $P63/mcm$, $hP18$ structure in Nb-(24-36)Ti-40Al alloys[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(15): 4440-4453.
- [41] KARRE R, NIRANJAN M K, DEY S R. First principles theoretical investigations of low Young's modulus beta Ti-Nb and Ti-Nb-Zr alloys compositions for biomedical applications[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2015, 50: 52-58.
- [42] ACHMAD T L, FU W, CHEN H, ZHANG C, YANG Z-G. First-principles calculations of generalized-stacking-fault-energy of Co-based alloys[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 121: 86-96.

Effect of Nb atoms occupancy on $\beta \rightarrow \omega$ phase transformation in Ti-35Nb alloys

SUN Jin-hui¹, CHEN Leng¹, MENG Li², WANG Yu-hui³

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Center of Beijing R&D, East China Branch of Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

3. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The generalized stacking fault energy was calculated by the first-principles and the influence of Nb atoms occupancy on the induced $\beta \rightarrow \omega$ phase transformations was discussed in Ti-35Nb (mass fraction, %) alloy in this work. The results show that the opening of $\{112\}\langle111\rangle$ systems in β phase can form ω phase alternated along twinning so called "sandwich" structure. Meanwhile the critical shear stress of $\{112\}\langle111\rangle$ slip systems including the nearest neighbor Nb atoms chains is 2126.46 MPa in perfect crystal, and form the minimum ω phases with 2.6444 nm in length and 1.1297 nm in width. Furthermore, the critical shear stress of $\{112\}\langle111\rangle$ slip systems including the next nearest neighbor Nb atoms chains is 180.21 MPa in perfect crystal, further, the minimum ω phase has 1.304 nm in length and 0.3766 nm in width.

Key words: Ti-35Nb alloy; $\beta \rightarrow \omega$ phase transformation; Nb atoms occupancy, generalized stacking fault energy

Received date: 2016-11-29; **Accepted date:** 2017-06-08

Corresponding author: CHEN Leng; Tel: +86-10-62332919; E-mail: lchen@ustb.edu.cn

(编辑 何学锋)