

合金化对 β 钛合金热膨胀系数的影响：第一性原理研究

罗湖斌, 胡青苗, 杨 锐

(中国科学院 金属研究所 沈阳材料科学国家实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 使用德拜模型和准谐近似, 结合第一性原理方法, 考察 Nb、Zr、Sn 加入对 β 钛合金热膨胀系数的影响。研究表明: Nb 对 β 钛合金的热膨胀系数有较大的影响, 而 Zr、Sn 的加入对热膨胀系数影响很小; β 钛合金热膨胀系数的变化主要源于合金元素对体系体模量的影响; 体模量升高, 体系热膨胀系数降低; 但当体模量随成分变化较小时(如 Zr、Sn), 其它因素如体积因素的共同作用将使体系的热膨胀系数变化趋于复杂。

关键词: 钛合金; 热膨胀; 准谐近似; 第一性原理; 德拜模型

中图分类号: TG113.22

文献标志码: A

Effect of alloying on thermal expansion efficient of β titanium alloy: First principles study

LUO Hu-bin, HU Qing-miao, YANG Rui

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Using the first principles method in combination with quasi-harmonic Debye model, the effects of the alloying elements Nb, Zr, and Sn on the coefficient of thermal expansion of β titanium alloy were investigated. The results show that the addition of Nb remarkably reduces the coefficient of thermal expansion of β titanium alloy, whereas the effects of Zr and Sn are less significant. It is found that bulk modulus may account well for the variation of coefficient of thermal expansion brought about by Nb, while for addition of Zr and Sn, the scenario turns out to be complicated as other index such as volume has comparable contribution to the effect on thermal expansion in addition to bulk modulus.

Key words: titanium alloy; thermal expansion; quasi-harmonic; first principle; Debye mode

植入人体的医用合金需具备良好的生物相容性、无毒性、高强度、低弹性模量的特点。SAKAGUCHI 等^[1]开发的 β 钛合金曾采用 Nb、Zr、Ta 作为合金化元素, 较大程度上满足了上述要求。后来, HAO 等^[2]将合金化元素选为 Nb、Zr、Sn, 开发出更具临床应用价值的 β 钛合金 Ti2448。这种合金在满足其它要求的同时, 还具有与人体骨骼更匹配的低弹性模量, 进一步降低了植入后的骨骼应力性溶解的风险。

为了能与人体骨骼有良好的接合, 植入合金表面可能需要涂覆一层羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA), 其分子式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。由于热膨胀系数的差异, 羟基磷灰石和基体之间可能会因为温度的变化而

产生残余应力。当残余应力过大时, 表面层容易开裂甚至剥落, 严重影响其表面力学性能。因此, 开发与表面层之间热膨胀系数相匹配的合金具有重要意义。由于已有实验还没有针对这几种合金元素对 β 钛合金热膨胀系数影响进行详细的研究, 因此, 系统考察加入的合金元素对 β 钛合金热膨胀系数的影响具有重要价值。另外, 以往使用第一性原理结合准谐近似及德拜模型计算热膨胀系数的方法多采用经验泊松比(或取特定体模量与剪切模量的比值)^[3-4], 并通过计算体系的体模量而得到平均声速从而计算体系热学性质。这种方法的计算结果在各向异性低的体系中符合良好, 在各向异性高的体系中, 晶体的某些弹性常数

可能出现软化^[5], 使用经验泊松比且仅计算体模量可能引起较大误差。因此, 本文作者采用第一性原理方法直接计算剪切模量及体模量, 从而得到体系平均声速, 进而研究 Nb、Zr、Sn 对 beta 钛合金的热膨胀系数的影响。

1 计算方法

1.1 自由能计算

在忽略压力及温度对电子影响的情况下, 体系自由能可以表示为

$$F(T, V) = E_{\text{stat}}(V) + E_{\text{vib}}(T, V) - TS_{\text{vib}}(T, V) \quad (1)$$

式中: $E_{\text{stat}}(V)$ 为静晶格的能量, $E_{\text{vib}}(T, V)$ 和 $S_{\text{vib}}(T, V)$ 分别为振动能和振动熵, 它们由下式给出^[3]:

$$E_{\text{vib}}(T, V) = \frac{9}{8} Nk_B \Theta_D + 3Nk_B T D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad (2)$$

$$S_{\text{vib}}(T, V) = 3Nk_B \left[\frac{4}{3} D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}}\right) \right] \quad (3)$$

式中: Θ_D 为德拜频率, $D(\frac{\Theta_D}{T})$ 表示德拜方程, N 为原子数。德拜频率由下式给出:

$$\begin{aligned} \Theta_D &= \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \\ &= \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (4)$$

式中: k_B 为玻尔兹曼常数, 波速 $v_t = \sqrt{G/\rho}$,

$v_l = \sqrt{(3B+4G)/(3\rho)}$, ρ 为密度, B 和 G 分别为体模量和 Hill 平均剪切模量^[6], 格林奈森常数采用 Dugdale-MacDonald 表达式^[7]:

$$\gamma_0 = -1 - \frac{V}{2} \frac{\partial^2 P / \partial V^2}{\partial P / \partial V} \bigg|_{r_0} = \frac{\lambda r_0}{2} \quad (5)$$

式中: γ_0 和 r_0 为对应平衡体积下的格林奈森常数和威格纳-赛兹半径。结合这些方程, 可以通过求各温度下的自由能最小值确定体系的结构参数与温度的关系。因此, 体系的热膨胀系数便可由下式得出:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{3}{r} \frac{\partial r}{\partial T} = 3\alpha_L \quad (6)$$

式中: α_V 为体膨胀系数, α_L 为线膨胀系数。

1.2 体模量和剪切模量的计算

用第一性原理方法计算不同体积下的晶胞能量, 并对其作 Morse 拟合, 可以得到体系的体模量。Hill 平均剪切模量则通过计算得到的晶胞的弹性常数得到。弹性常数的计算采用如下体积守恒的单斜变形和正交变形计算:

$$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_m & 0 \\ \varepsilon_m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\varepsilon_m^2}{1-\varepsilon_m^2} \end{pmatrix} \quad (\text{单斜变形}) \quad (7)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_o & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_o & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\varepsilon_o^2}{1-\varepsilon_o^2} \end{pmatrix} \quad (\text{正交变形}) \quad (8)$$

变形引起的能量差分别为 $\Delta E(\varepsilon_m) = 2C_{44}\varepsilon_m^2$ 和 $\Delta E(\varepsilon_o) = 2C'\varepsilon_o^2$, 取多个变形算出其能量拟合可得到 C_{44} 和 C' 。再用已知的 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ 与体模量 $B = (C_{11} + 3C_{12})/3$ 联立可得 C_{11} 和 C_{12} 。

1.3 第一性原理方法

本文的计算中, 对合金作多个体积及多个变形的能量计算时, 采用了基于密度泛函理论的 Exact muffin-tin orbitals 方法^[8]。该方法通过格林函数的手段求解单电子 Kohn-Sham 方程。计算时交换关联势采用了广义梯度近似(GGA)中的 PBE 泛函^[9]。同时, 将 Ti-3p⁶4s²3d²、Nb-4p⁶5s²4d³、Zr-4p⁶5s²4d²、Sn-4d¹⁰5s²5p² 作为价电子处理, 轨道基组选用 s、p、d 轨道。由于体系涉及原子的随机分布, 对无序的处理采用了基于格林函数方法的相干势近似(CPA)^[10-12]。对布里渊区积分时采用均匀 k 点网格 $17 \times 17 \times 17$ 。

2 结果与讨论

为了检验模型的可靠性, 先计算了单质 Nb 的热膨胀系数并与实验值对比, 如图 1 所示, 其中实线表示考虑了内层 p 电子为价电子, 虚线只考虑了外层 d 电子和 s 电子作为价电子, 空白圆点表示实验值^[13]。由图 1 可知, 计算得到的结果与实验值符合较好。热膨胀系数随温度的变化趋势与实验值是一致的。由于

模型所采用的 Dugdale-MacDonald 近似主要考虑低温下的声子激发,计算值较实验值要小^[3]。同时,实际中空位对热膨胀系数也有一定贡献,而计算中并没有考虑^[13]。进一步对比两条曲线可知,考虑内层 p 电子后,计算结果更接近实验值,因此,选用这种计算参数进行 β 钛合金计算是正确的。由于本文作者的主要目的是考察钛合金 β 相的热学性质,考虑到 Nb 在这个合金体系中起着稳定 β 相的作用,下面在讨论几种合金元素对 β 钛合金热膨胀系数的影响时,仅就 Ti-Nb、Ti-Nb-Zr、Ti-Nb-Sn 3 种合金组合作为考察对象。

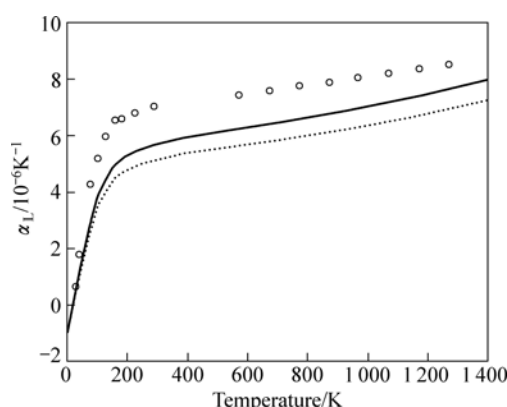


图1 单质 Nb 的热膨胀系数

Fig.1 Coefficient of thermal expansion of pure Nb

图2所示为不同合金成分的 β 钛合金的晶格常数与温度的变化。从图2(a)可以看出,在0 K下,Nb的加入使 β 钛合金晶格常数稍有增加,但却使其随温度的增加趋势明显变缓,在800~1 000 K的温区内,几种成分的晶格常数很接近,而在这个温度范围以上,晶格常数的大小顺序基本相反。晶格常数随温度的这种变化特点预示着 β 钛合金的热膨胀效应将随Nb含量的增加而将低。COLLINGS^[14]给出了系列不同Nb含量Ti-Nb的相对线膨胀率($\Delta l/l_0$, l_0 为室温长度),结果表明Nb含量的增加将使Ti-Nb热膨胀降低,相对热膨胀率随温度的变化规律与图2所示很接近。由于相对热膨胀系数是晶格常数的线性函数,可知计算结果与实验结论是一致的。图2(b)和图2(c)分别给出了在Nb含量为15%的情况下加入不同含量Zr和Sn后其晶格常数与温度的关系。从图中可以看出,虽然Zr和Sn的加入都使合金的晶格常数在0 K时有较大的增加(每增加5%Nb或5%Sn晶格常数增加约0.48%),但各成分的晶格常数随温度的变化规律基本相同,可知这两种合金元素对 β 钛合金的热膨胀性质影响很小。

图3(a)所示为Nb对 β 钛合金热膨胀系数的影响,同时也给出了HA^[15]、Ti-30Nb和纯 α 钛^[16]的热膨胀系数实验数据作为比较。由图中可以看出,Nb含量增加使体系的热膨胀系数有较大幅度的降低,其中Ti-30Nb的热膨胀系数与实验值在600~900 K以外接近,但在600~900 K的范围内相差很大,实验值出现了跳跃。这可以从Nb-Ti二元相图中得到解释(见图4),在约900 K以下,Ti-30Nb处于六方(α)和立方(β)两相区中,在600 K以下,两相相对数量变化缓慢, α Ti的数量更多,热膨胀主要由 α 钛

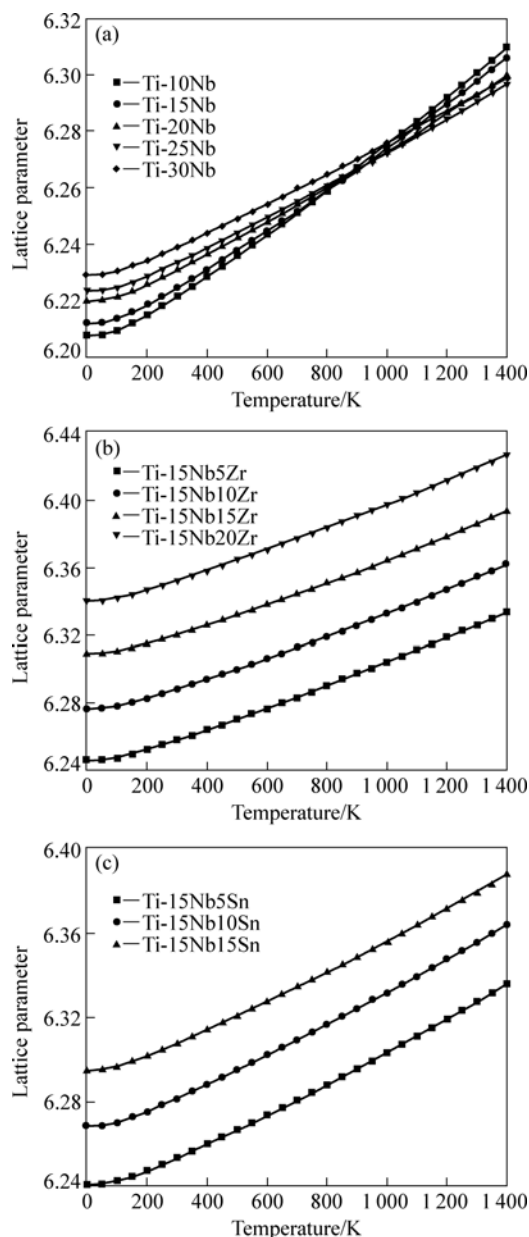


图2 由计算得到的不同合金成分的晶格常数随温度的变化曲线

Fig.2 Calculated lattice parameters of various compositions at different temperatures: (a) Ti-Nb; (b) Ti-Nb-Zr; (c) Ti-Nb-Sn

的热膨胀系数决定,这与图 3(a)中的纯钛热膨胀系数实验值相符。而在 600~900 K 之间,两相的相对数量发生急剧的变化, β 相的数量迅速增加直至 100%。由于从 α 相到 β 相变化伴随着体积的增加,因此,实测的热膨胀系数发生跳跃。在 900 K 以上,体系为 β 相,实验测的热膨胀系数与计算得到的曲线相符。值得一提的是,HA 的热膨胀系数很高,超过了所有的 β 钛合金的计算值,一方面, Nb 起着稳定 β 相的作用,另一方面, Nb 的加入又将使合金与 HA 之间产生进一步的热膨胀系数失配,因此,可能要求实际的合金化过程在二者之间作出优化选

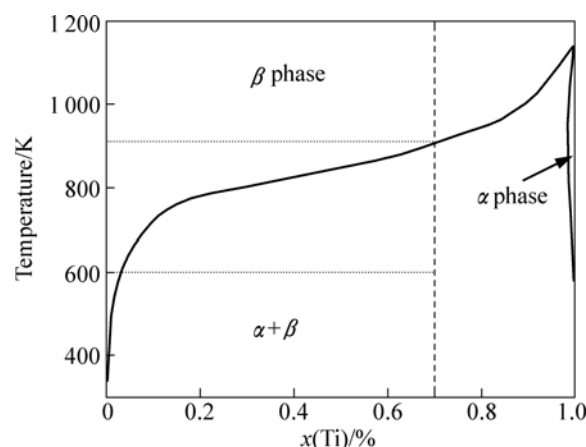


图 4 Nb-Ti 二元相图

Fig.4 Nb-Ti binary phase diagram

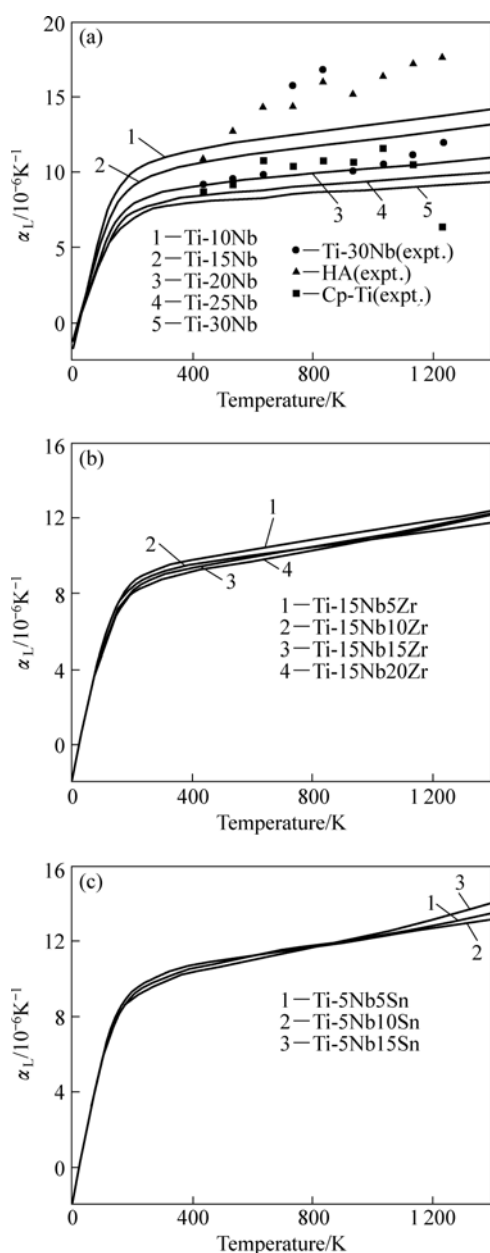


图 3 计算得到的热膨胀曲线

Fig.3 Calculated curves of thermal expansion: (a) Ti-Nb; (b) Ti-Nb-Zr; (c) Ti-Nb-Sn

择。图 3(b)和 3(c)所示分别为在 Ti-15Nb 的基础上掺入 Zr 和掺入 Sn 后体系热膨胀系数随温度的变化。正如前面所讨论,这两种合金元素对体系热膨胀系数的影响很小,其变化的规律性从现有计算模型精度还无法预测,下面的讨论还将对此作进一步阐明。

晶体的热膨胀系数与体模量和热容有着以下关系: $\alpha_L = \gamma C_V / (3BV)$, 其中热容随温度的变化关系与热膨胀系数随温度的变化关系非常相似^[4]。如果体模量与体积的乘积 BV 变化较大,相对而言,可以认为 γC_V 随合金成分变化较小暂不考虑,则体模量的变化趋势及合金化引起的体积变化决定对热膨胀系数的变化趋势。从体模量的角度可以理解为由于 $B_T = V(\partial^2 F / \partial V^2)|_{V_0}$, 在平衡体积处,体模量越大,能量

随体积变化曲线在平衡处的曲率越大,曲线越“凹”,体积增加所带来的能量升高也越多,因此热膨胀系数越小。图 5(a)中, Ti-Nb 的体模量随 Nb 含量的增加而有较大增加,说明 Nb 含量的增加将导致能量随体积变化曲线的曲率增大,而 Nb 的加入对合金体积影响较小(图 2(a)),因此体模量随成分的变化趋势对热膨胀系数随成分的变化规律有较大的贡献。对 Ti-Nb-Zr 和 Ti-Nb-Sn 来说(见图 5(b)和图 5(c)),体模量随成分的变化很小,而由合金化引起的体积的变化(每增加 5% 的 Nb 或 Sn 体积增加约 1.4%)却较大,体模量随成分的变化规律在不大浮动区间内呈现不确定性,此时,对应体系热膨胀系数随成分的变化又很小。因此,热膨胀系数变化规律的主要来源不再明确,有待于使用更精确的计算模型。从原子键合角度来看,由于 Zr 和 Sn 是中性元素,可能的原因是 Zr 和 Sn 的加入对体系原子之间的键合影响较小,故合金的热力学性质没有太大变化。

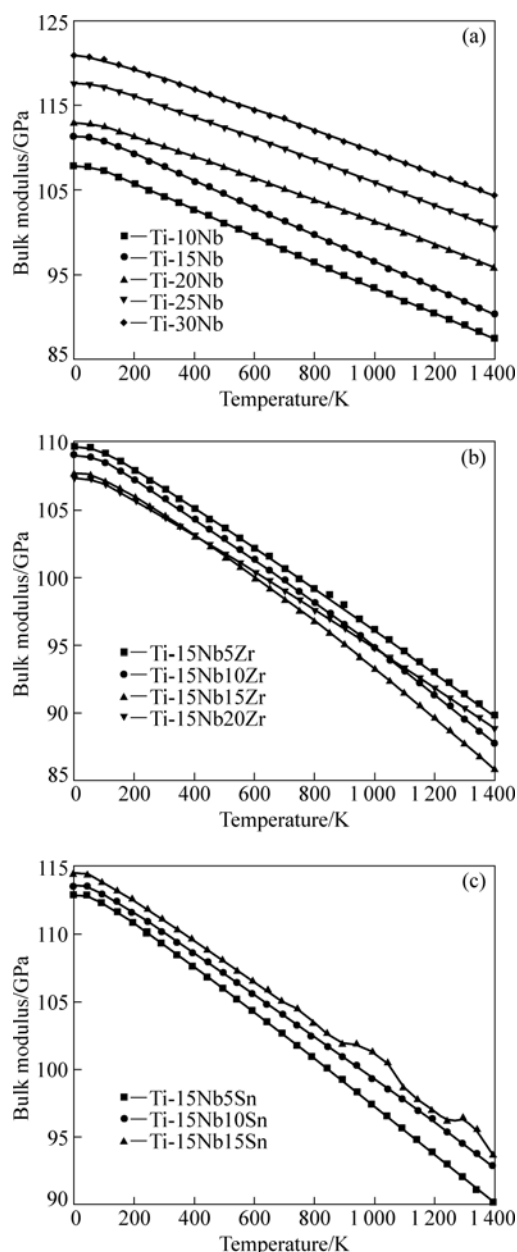


图5 由计算得到不同合金成分的体模量随温度的变化曲线
Fig.5 Dependence of bulk modulus with different calculated compositions: (a) Ti-Nb; (b) Ti-Nb-Zr; (c) Ti-Nb-Sn

3 结论

1) Nb 的加入对 β 钛合金热膨胀系数的影响较大, Nb 越多,合金的热膨胀系数越低,其中 Ti-30Nb 的热膨胀系数与实验值相符。Zr 和 Sn 的加入对 β 钛合金影响很小。

2) 对 Ti-Nb 而言,随 Nb 的增加,体模量有较大的增加,这是体系热膨胀系数降低的主要原因。对 Ti-Nb-Zr 和 Ti-Nb-Sn 来说,Zr 和 Sn 的加入对体模量及热膨胀系数的影响都很小,热膨胀系数随成分的变

化规律并不明确,需更精确的计算模型。

3) 由于 HA 的热膨胀系数比所有本文考虑的合金的热膨胀系数都高,而 Nb 是 β 相稳定元素,因此,为了降低热膨胀系数的失配,实际合金化应在相稳定性和热膨胀系数匹配间作出优化选择。

REFERENCES

- [1] SAKAGUCHI N, MITSUO N, AKAHORI T, SAITO T, FURUTA T. Effects of alloying elements on elastic modulus of Ti-Nb-Ta-Zr system alloy for biomedical applications[J]. Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, Pts 1 and 2, 2004, 449(4): 1269–1271.
- [2] HAO Y L, LI S J, SUN S Y, ZHENG C Y, HU Q M, YANG R. Super-elastic titanium alloy with unstable plastic deformation[J]. Applied Physics Letters 2005, 87: 091906.
- [3] MORUZZI V L, JANAK J F, SCHWARZ K. Calculated thermal properties of metals[J]. Physical Review B, 1988, 37: 790–799.
- [4] LU X G, SELLEBY M, SUNDMAN B. Calculations of thermophysical properties of cubic carbides and nitrides using the Debye-Gruneisen model[J]. Acta Materialia 2007, 55: 1215–1226.
- [5] HU Q M, YANG R. Mechanical properties of structural materials from first-principles[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2006, 10: 19–25.
- [6] ANDERSON O L. A simplified method for calculating Debye temperature from elastic constants[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24: 909–917.
- [7] DUGDALE J S, MACDONALD D K C. The thermal expansion of solids[J]. Physical Review, 1953, 89: 832–834.
- [8] VITOS L. Computational quantum mechanics for materials engineers[M]. London: Springer-Verlag, 2007.
- [9] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77: 3865–3868.
- [10] SOVEN P. Coherent-potential model of substitutional disordered alloys[J]. Physical Review, 1967, 156: 809–813.
- [11] GYORFFY B L. Coherent-potential approximation for a nonoverlapping muffin-tin potential model of random substitutional alloys[J]. Physical Review B, 1972, 5: 2382–2384.
- [12] VITOS L, ABRKOSOV I A, JOHANSSON B. Anisotropic lattice distortions in random alloys from first-principles theory[J]. Physical Review Letters, 2001, 87: 156401.
- [13] WANG K, REEBER R R. The role of defects on thermophysical properties: Thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W[J]. Materials Science and Engineering R, 1998, 23: 101–137.
- [14] COLLINGS E W. Applied superconductivity, metallurgy, and physics of titanium alloys[M]. New York: Springer, 1986.
- [15] BREME J, ZHOU Y, GROH L. Development of a titanium-alloy suitable for an optimized coating with hydroxyapatite[J]. Biomaterials, 1995, 16: 239–244.
- [16] LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys[M]. WILEY-VCH, 2003.

(编辑 李向群)