

β 钛中合金原子与间隙氧的相互作用及 氧在 β 钛合金中扩散的第一性原理研究

祝令刚, 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 利用第一原理平面波赝势方法研究 β 钛间隙原子氧与合金原子(Nb, Zr, Sn)相互作用以及氧在 β 钛中的扩散。氧在纯 β 钛中的扩散研究表明: 在 0 K 下, 由于 β 钛在低温下的结构不稳定性, 氧在 β 钛中的稳定位置偏离高对称的八面体间隙位置, 其扩散势能曲线为“W”型; 随着电子温度的升高, β 钛结构稳定性增加, 扩散势能曲线趋于抛物线型。合金原子与氧的相互作用能计算结果表明, 合金原子与其最近邻八面体中的氧相互排斥, 与次近邻氧吸引。从合金原子与氧的化学作用及弹性作用两个角度对相互作用能进行分析。在 TiNb 中氧倾向于占据周围 Ti 原子较多且最近邻位置有 Ti 的八面体间隙。

关键词: β 钛合金; 第一性原理; 间隙扩散; 电子温度

中图分类号: TG 111

文献标志码: A

Interaction between alloying atoms and oxygen and diffusion of oxygen in β -Ti alloy investigated by first-principles methods

ZHU Ling-gang, HU Qing-miao, YANG Rui

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

Abstract: A first-principles plane-wave pseudopotential method was used to study the interaction between the interstitial oxygen and alloying atom (Nb, Zr, Sn) as well as the diffusion of oxygen in β -Ti. It is shown that, at 0 K, the most stable location for oxygen in β -Ti is slightly away from the high-symmetry octahedral interstice, and the migration of oxygen exhibits ‘W’-type of profile due to the instability of β -Ti. With the elevating of electronic temperature, the stability of β -Ti increases, and the diffusion energy curve tends to behave normal parabolically shaped. From the calculated interaction between the alloying atom and oxygen, the alloying atoms repulse their first nearest oxygen, while attract the second nearest one. The calculated interaction energy was discussed in terms of the elastic and chemical interaction. In TiNb alloy, oxygen tends to occupy the octahedral interstices with more Ti atoms also with Ti in its nearest sites.

Key words: β -Ti alloy; first-principles; interstitial diffusion; electronic temperature

β -Ti 合金(bcc 结构)不仅具有 Ti 合金共有的抗氧化性强、比强度高特点, 而且可在较低温度下加工变形, 因而其应用越来越广泛^[1]。氧与 Ti 的结合力极强, 可作为间隙原子大量溶解在 Ti 基体中, 在一定温度下可以生成硬脆氧化层, 降低 Ti 的塑形, 从而影响

其加工性能^[2]。在近几年发展的 β -Ti 基医用合金 Ti-Nb-Zr-Ta 系^[3], Ti-Nb-Zr-Sn 系^[4]中, 氧可以一定程度上改变合金的模量^[5], 从而影响合金与人体骨骼的相容性。最近报道的 Ti-Nb-O 点缺陷型高阻尼合金中^[6], 阻尼性能则主要来源于间隙氧原子在合金中的

扩散。可见无论作为有害或有益元素, 氧对 Ti 合金的性能均有较大的影响。通过研究合金原子与氧的作用, 得出合金化对氧的分布以及扩散的影响, 对了解氧在合金中的作用机理有重要意义, 并可为此类合金设计提供一定的依据。

对 β -Ti 合金中氧的扩散研究已有实验和理论方面的相关报道。实验上主要是通过内耗的方法研究。ALMEIDA 等^[7]研究了 Ti-Nb-Zr-Ta-O/N 体系的内耗性质, 发现合金原子与间隙原子的相互作用引起了内耗峰的复杂化。YIN 等^[8]对 Ti-Nb-O 体系的研究发现不同浓度的合金元素 Nb 导致不同的复杂内耗峰, 主要原因归结为氧在不同环境的八面体之间扩散激活能不同。由于 β -Ti 的室温不稳定性, 实验中所用样品均含有高浓度的 β -Ti 稳定元素, 大量的合金元素增加了氧周围环境的复杂性, 从而使得单独研究某一种合金元素的影响变得十分困难。理论上, 最近 YU 等^[9]利用统计力学方法 Embedded Cell Model^[10]研究了三元 bcc 结构体系 Nb-xTi-O(x=0~1)中的 Snoek 弛豫, 计算了氧在不同环境的间隙中的“Site energy”以及不同间隙之间扩散激活能, 而在利用 ECM 计算的过程中需要一些经验参数。利用第一原理超晶胞方法, 可以方便地研究合金元素与间隙原子的相互作用, 并结合过渡态搜寻方法进行扩散势垒的计算。然而对 β -Ti 基合金的相关计算还未见报道。因此, 本研究针对 β -Ti 合金中常见的合金元素 Nb、Zr、Sn 与氧的相互作用展开了研究, 并对氧在含高浓度 Nb 的有序 β -Ti 中的占位及扩散进行了计算。

另外, 对氧在纯 β -Ti 中的扩散已有大量实验报道, 但不同方法得到的激活能数据相差很大(1.35~2.99 eV)^[11]。本研究结合电子温度对 bcc Ti 稳定性作用, 利用第一原理方法对氧在纯 β -Ti 中相邻八面体之间的扩散问题进行了相关研究。

1 计算模型与方法

对 β -Ti 中合金原子与氧的相互作用研究采用 $3 \times 3 \times 3$ 的 54 原子超胞, 合金原子取代一个基体 Ti 原子。对氧处于合金原子的最近邻和次近邻八面体间隙时均进行了相互作用能的计算(见图 1)。为利用超晶胞方法研究 TiNb 合金中氧的占位及扩散, 本研究选择了成分为 Ti_{0.75}Nb_{0.25}, Ti_{0.5}Nb_{0.5}, Ti_{0.25}Nb_{0.75} 的 3 种合金, 结构分别为 D0₃, B₂, D0₃(见图 2)。对氧处于具有不同环境(氧周围 6 个合金原子的成分不同)的 2 种八面体间隙时的形成热以及二者之间的扩散进行了研

究。

本计算基于密度泛函理论的第一原理方法程序 VASP^[12]。采用 PAW 势^[13]和平面波基组展开波函数, 平面波截断能为 300 eV。交换关联函数采用广义梯度近似 GGA 中的 PW91^[14]。K 点网格取为 $4 \times 4 \times 4$ 。自洽计算时, 作用在原子上的力的收敛值设为 0.01 eV/Å。对于氧的扩散势垒采用 CI-NEB^[15]方法计算, 选取 4 个中间态, 当作用在原子上的最大力小于 0.05 eV/Å 时认为收敛。

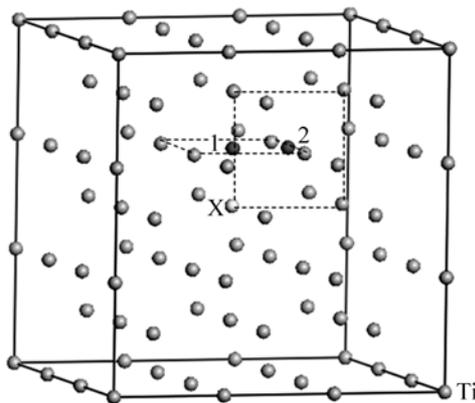


图 1 Ti₅₃XO 超胞模型

Fig.1 Ti₅₃XO supercell (Balls 1 and 2 represent octahedral interstices with different orientations. Site 1 and Site 2 are the nearest and second nearest sites of the alloying atom, respectively)

2 结果与讨论

2.1 氧在纯 β -Ti 中的扩散以及电子温度的影响

首先计算了 0 K 下氧在相邻八面体间隙的扩散, 计算得到的势能曲线近似为‘W’形, 如图 3(a)所示。可以看出在氧处于八面体间隙附近位置时, 超胞的能量比氧处于八面体间隙时的能量更低。即对基体造成大的晶格畸变后反而使得 β -Ti 基体能量更低, 这与 BOUREAU 等^[16]得到的氧溶解在 β -Ti 八面体间隙后, 使得基体平均每个 Ti 的能量降低的结果相符合。为进一步解释这种特殊势垒, 取出八面体间隙附近能量最低点的结构, 如图 3(a)中‘A’, 进行了如下比较。从势垒曲线上得到两位置的能量差为: $E_{\text{Ti}_{54}\text{O}(\text{Octa } 1)} - E_{\text{Ti}_{54}\text{O}(A)} = 0.99 \text{ eV}$, 取出两 Ti-O 超胞中的氧进行静态能量计算后, 能量差为: $E_{\text{Ti}_{54}(\text{Octa } 1)} - E_{\text{Ti}_{54}(A)} = 0.91 \text{ eV}$ 。当氧偏离八面体间隙位置时(对应‘A’), 会引起基体更大的畸变。可以看出这种畸变使得基体能量进一步降低, 且 Ti 基体能量的降低是导致势垒曲线上‘A’

与‘Octa 1’能量差别的最主要原因，即 Ti 的这种不稳定性决定了氧扩散势垒的‘W’形。

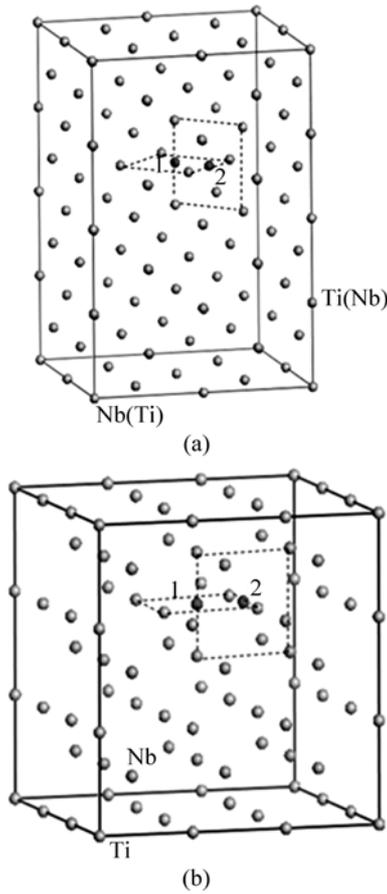


图2 间隙氧在有序 TiNb 结构中的超晶胞
Fig.2 Ordered TiNb supercell (Balls 1, 2 represent octahedral interstices with different orientations and surroundings):
 (a) Supercell of $Ti_{0.75}Nb_{0.25}/Ti_{0.25}Nb_{0.75}$ with D03 structure;
 (b) Supercell of $Ti_{0.5}Nb_{0.5}$ with B₂ structure

NISHITANI 等^[17]研究表明，当电子温度高于 3 000 K 时，电子比热容的贡献可以使 Ti 的 bcc 结构稳定。为此本文作者研究了电子温度对氧扩散势垒曲线的影响，且电子温度在 Ti 稳定电子温度的上下取值取为 2 000 K 和 4 000 K。考虑到电子温度的影响，优化过程中用自由能 F 代替总能量 E 。此处电子温度对电子分布的影响采用 Fermi-Dirac 函数形式。则自由能 F 可以表示为

$$F = E - \sum_n \sigma S(f_n) \tag{1}$$

根据 Fermi-Dirac 分布：

$$S(f) = -[f \ln f + (1 - f) \ln(1 - f)] \tag{2}$$

$$f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{\exp((\varepsilon - \mu)/\sigma) + 1} \tag{3}$$

式中 $\sigma = k_B T$ ，电子温度是通过控制参数 σ 引入的。

电子温度为 2 000 K 和 4 000 K 时氧的扩散势垒如图 3(b)和 3(c)所示。可以看到电子温度为 2 000 K 时，势垒曲线虽仍近似为‘W’，但两侧势阱深度明显变浅，有转变为正常势垒的趋势；在电子温度为 4 000 K 时，势垒曲线变成正常的抛物线型。这一方面表明使 bcc 结构稳定的电子温度在 2 000 K 到 4 000 K 之间，这与

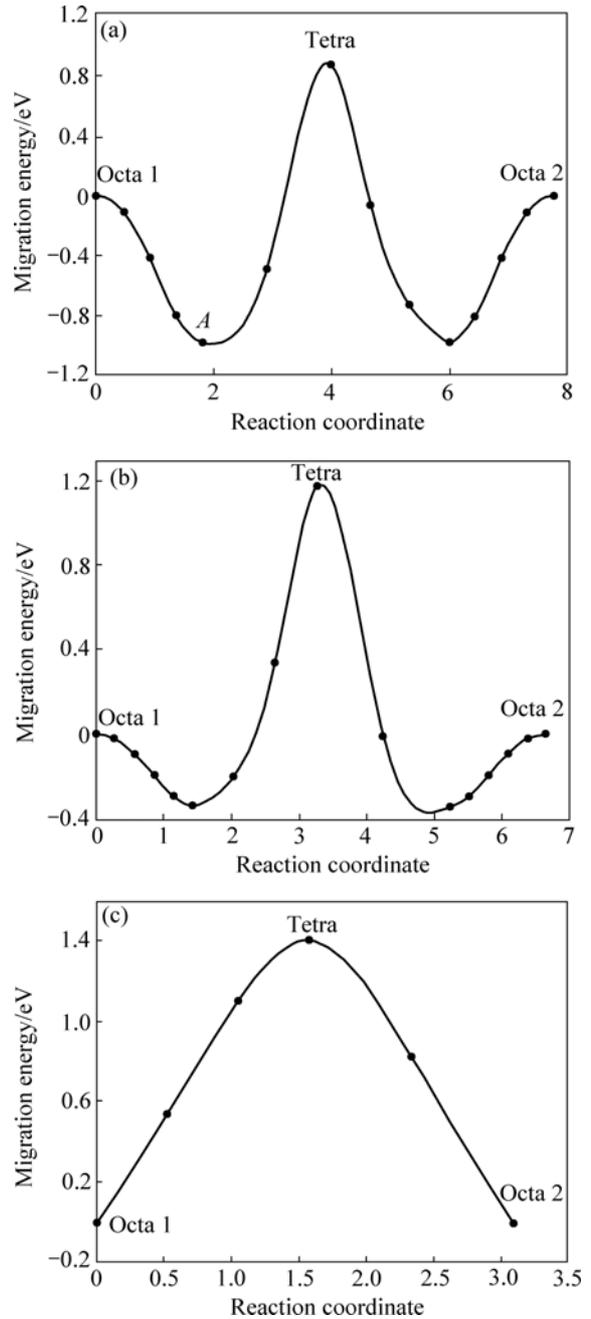


图3 不同电子温度下氧在 β -Ti 中沿 Octa 1→Octa 2 扩散的能量曲线

Fig.3 Energy profile for diffusion of oxygen along path of Octa 1→Octa 2 in β -Ti at different electronic temperatures:
 (a) 0 K; (b) 2 000 K; (c) 4 000 K

上面提到的在电子温度为 3 000 K 时 bcc 结构 Ti 变稳定的计算结果符合。另一方面可以看出,除了施加变形后进行能量计算外,通过间隙原子扩散势垒曲线形状也可以用于研究基体的稳定性。

从图 3 可以看到,各种温度下,扩散势垒的鞍点均为四面体间隙位(Tetra)。对于氧在纯 β -Ti 中的扩散有大量的实验研究,但不同的实验方法得到的扩散激活能波动很大,在 1.35~2.99 eV 之间。巧合的是,本文计算的 0 K 下的氧在 Ti 相邻八面体间隙的激活能为 2.84 eV,以及电子温度为 2 000 K 和 4 000 K 下的激活能为 1.85 eV 和 1.40 eV,计算值均在实验值范围内。

2.2 β -Ti 中合金原子与氧的相互作用

合金原子与氧的相互作用能定义为

$$\Delta E = [E(\text{Ti}_{53}\text{XO}) + E(\text{Ti}_{54})] - [E(\text{Ti}_{53}\text{X}) + E(\text{Ti}_{54}\text{O})] \quad (4)$$

式中: $E(\text{Ti}_{53}\text{XO})$ 表示同时含合金原子 X 和间隙氧的超胞的能量; $E(\text{Ti}_{54})$ 表示完整 β -Ti 超胞的能量; $E(\text{Ti}_{53}\text{X})$ 和 $E(\text{Ti}_{53}\text{O})$ 分别表示只含合金原子 X 以及只含有间隙氧原子的超胞的能量。 ΔE 小于 0 表示合金原子与氧相互吸引,大于 0 则表示二者相互排斥。

对合金原子 Nb、Zr、Sn 与氧的作用能计算数据如表 1 所示。从表 1 中的数据可看出,当氧位于合金原子最近邻间隙位置时,相互作用能大于 0,二者相互排斥;当氧位于合金原子次近邻位置时,相互作用能小于 0,二者相互吸引。造成此种结果的主要原因是,由于 β -Ti 低温不稳定性,合金原子或间隙原子对 Ti 基体造成的畸变以及基体原子的弛豫反而使得基体能量降低而变得更加稳定。当氧位于位置 1 时,X 与 O 共同引起超胞的四方畸变。而氧位于位置 2 时,二者引起晶格稍微偏离四方。这可能使其相对位置 1 时引起的基体的能量降低更大,减小了式中 $E(\text{Ti}_{53}\text{X})$ 项,从而当氧位于位置 2 时计算结果表现出相互吸引。

表 1 计算得到的 X—O 相互作用能以及合金 X 的相关参量
Table 1 Calculated interaction energy of X—O with parameters of alloying X

X	Atomic radius/Å	$\Delta G_{\text{oxide}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Interaction energy/eV	
			Site 1	Site 2
Nb	1.47	-794	0.06	-1.42
Zr	1.60	-1 037	0.75	-0.37
Sn	1.41	-518	0.78	-0.32

为较直观展现合金原子与间隙原子的化学作用情况,选择了氧处于合金原子最近邻位置 1 时的结构做成键电荷密度图(见图 4)。

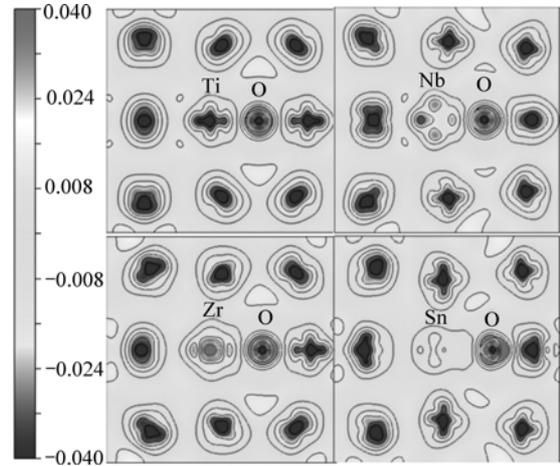


图 4 bcc Ti 中 Ti、Nb、Zr、Sn 与氧的成键电荷密度图
Fig.4 Bonding charge densities of Ti, Nb, Zr, and Sn with octahedral interstice O in bcc Ti cutting through (010) plane

从成键电荷密度图中可以看出,O 均是得电子,且从 O 周围的电荷分布可以看出各种合金原子与 O 亲和力和由强至弱的顺序为:Zr, Ti > Nb > Sn。这与氧化物生成焓数据吻合。

2.3 高浓度有序钛合金中氧的占位与扩散

对 3 种成分为 $\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}$, $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$, $\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}$ 合金利用超晶胞方法进行研究,有序结构分别为 D0_3 、 B_2 、 D0_3 。

首先计算了不同 Nb 含量的超胞的晶格常数(见表 2),可以看出随 Nb 含量的增加,超胞晶格常数单调增大,且与其它理论计算结果较符合。

表 2 $\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x}$ 晶格常数

Table 2 Calculated lattice constant of $\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x}$ alloy compared with other computational results

Alloy	Lattice constant/Å	
	Present study	Other result ^[18]
Ti	3.242	3.264
$\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}$	3.256	3.273
$\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$	3.268	3.280
$\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}$	3.300	3.306
Nb	3.321	3.325

氧的溶解热的计算公式如下：

$$\Delta H = E(\text{TiNbO}) - E(\text{TiNb}) - E(\text{O}) \quad (5)$$

式中： $E(\text{TiNbO})$ 表示含间隙氧的 TiNb 合金的超胞能量， $E(\text{TiNb})$ 表示纯的 TiNb 超胞的能量， $E(\text{O})$ 表示单个氧原子的能量。

表 3 中列举了溶解热计算结果，从中可以看出，随着 Nb 含量的增加，溶解热逐渐增大，即氧越来越难以溶解。根据同一成分不同八面体间隙位置的数据可以得到以下结论： $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$ 中位置 1 和 2 对应的八面体原子组态分别为 Nb_2Ti_4 和 Nb_4Ti_2 ，位置 1 能量上占优，这与 Ti 对氧的依附强有关，且与 Embedded Cell Model 计算的结果符合^[9]。但位置 1 的能量优势只有 0.02 eV，部分原因可以归结为位置 1 中的 Ti 氧位于次近邻位，而位置 2 中虽只有两个 Ti 但均位于最近邻位。即氧倾向于占据周围 Ti 原子较多，且最近邻位有 Ti 原子的八面体间隙。这在 $\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}$ 中可以体现出，其位置 1、2 的八面体成分为 Nb_5Ti 和 Nb_4Ti_2 ，但氧会优先溶解在位置 1， $\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}$ 中也有这种现象。

表 3 氧在两个不同八面体间隙的溶解热(括号内位氧由所处八面体间隙 6 个顶点处的原子构成)

Table 3 Heat of solution of oxygen in octahedral interstices with different surroundings (site 1 and 2) (Shown in the bracket are the atoms consisting the interstice)

Alloy	Heat of solution/eV	
	Site 1	Site 2
Ti	-11.06(Ti ₆)	-11.06(Ti ₆)
Ti _{0.75} Nb _{0.25}	-9.80(NbTi ₅)	-9.86(Nb ₂ Ti ₄)
Ti _{0.5} Nb _{0.5}	-8.50(Nb ₂ Ti ₄)	-8.48(Nb ₄ Ti ₂)
Ti _{0.25} Nb _{0.75}	-8.18(Nb ₅ Ti)	-7.97(Nb ₄ Ti ₂)
Nb	-7.35(Nb ₆)	-7.35(Nb ₆)

氧在 TiNb 结构中近邻八面体间隙之间的扩散激活能如表 4 所示，大致规律是随 Nb 含量的增大扩散势垒降低。对成分为 $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$ 的合金，氧从位置 1→位置 2 的扩散激活能不符合单调规律，可能是由本研究对其采用的 B₂ 结构与其它两种成分合金的差异引起的。

3 结论

1) 0 K 下，由于 β -Ti 的不稳定性，氧在其相邻八

表 4 氧在不同有序合金中相邻八面体间隙位置间的扩散激活能(括号内为实验值)

Table 4 Activation energy of oxygen migration between two adjacent octahedral interstices in Ti-Nb alloys with different concentrations of Nb (in comparison with available experimental values)

Alloy	Activation energy/eV	
	Site 1→Site 2	Site 2→Site 1
Ti	2.84 (1.35–2.99)	2.84 (1.35–2.99)
Ti _{0.75} Nb _{0.25}	1.43	1.49
Ti _{0.5} Nb _{0.5}	1.04	1.01
Ti _{0.25} Nb _{0.75}	1.20	0.99
Nb	0.92 (1.10)	0.92 (1.10)

面体间的扩散势垒为“W”型，而随着电子温度的增加，势垒形状发生变化，在电子温度为 4 000 K 时，势垒变为正常的抛物线型。

2) 合金原子均对最近邻的氧表现出排斥，对次近邻的氧表现为吸引。差异的一方面原因是氧处于不同位置时引起基体的畸变不同，从而使基体的能量降低不同。从差分电荷密度图上可以看出，各种合金元素与氧的作用由强至弱依次为： $\text{Zr}, \text{Ti} > \text{Nb} > \text{Sn}$ 。

3) TiNb 合金中，随着 Nb 含量的升高，氧的溶解热降低，且氧倾向于溶解在周围富 Ti 且最近邻位置有 Ti 的八面体间隙中。氧在合金中的扩散激活能随着 Nb 含量的增大有降低的趋势。

REFERENCES

- [1] LUTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium[M]. New York: Springer, 2003: 283–336.
- [2] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 25–26.
ZHANG Xi-yan, ZHAO Yong-qing, BAI Chen-guang. Titanium alloys and their application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 25–26.
- [3] SAITO T, FURUTA T, HWANG J H, KURAMOTO S, NISHINO K, SUZUKI N, CHEN R, YAMADA A, ITO K, SENO Y, NONAKA T, IKEHATA H, NAGASAKO N, IWAMOTO C, IKUHARA YSAKUMA T. Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation mechanism[J]. Science, 2003, 300(5618): 464–467.
- [4] HAO Y L, LI S J, SUN S Y, ZHENG C Y, YANG R. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications[J]. Acta Biomater, 2007, 3(2): 277–286.

- [5] NAKAI M, NIINOMI M, AKAHORI T, TSUTSUMI H, OGAWA M. Effect of oxygen content on microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy under solutionized and aged conditions[J]. *Mater Trans*, 2009, 50(12): 2716–2720.
- [6] YIN F, IWASAKI S, PING D, NAGAI K. Snoek-type high-damping alloys realized in β -Ti alloys with high oxygen solid solution[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(12): 1541–1544.
- [7] ALMEIDA L H, GRANDINI C R, CARAM R. Anelastic spectroscopy in a Ti alloy used as biomaterial[J]. *Mate Sci Eng A*, 2009, 521/522: 59–62.
- [8] YU L, YIN F. Internal friction of niobium-titanium-oxygen alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(18): 7819–7826.
- [9] YU L, YIN F, PING D. Natural mechanism of the broadened Snoek relaxation profile in ternary body-centered-cubic alloys[J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(17): 174105–12.
- [10] BROUWER R C, GRIESSEN R. Heat of solution and site energies of hydrogen in disordered transition-metal alloys[J]. *Phy Rev B*, 1989, 40(3): 1481–1494.
- [11] SONG M H, HAN S M, MIN D J, CHOI G S, PARK J H. Diffusion of oxygen in [beta]-titanium[J]. *Scr Mater*, 2008, 59(6): 623–626.
- [12] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. *Phys Rev B*, 1993, 47(1): 558–561.
- [13] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [14] PERDEW J P, WANG Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas[J]. *Phys Rev B*, 1992, 46(20): 12947–12954.
- [15] SHEPPARD D, TERRELL R, HENKELMAN G. Optimization methods for finding minimum energy paths[J]. *J Chem Phys*, 2008, 128(13): 134106–10.
- [16] BOUREAU G, CAPRON N, TÉTOT R. A first-principles study of dilute solutions of oxygen in titanium[J]. *Scr Mater*, 2008, 59(12): 1255–1258.
- [17] NISHITANI S R, KAWABE HAOKI M. First-principles calculations on bcc-hcp transition of titanium[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 312(1/2): 77–83.
- [18] IKEHATA H, NAGASAKO N, FURUTA T, FUKUMOTO A, MIWA KSAITO T. First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys[J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(17): 174113–174120.

(编辑 袁赛前)