

Ti 在 bcc Fe 晶界中的作用 *

尚家香¹⁾ 赵栋梁¹⁾ 王崇愚^{1,2)}

1) 钢铁研究总院功能材料所, 北京 100081

2) 清华大学物理系, 北京 100084

摘 要 在密度泛函理论框架下, 用第一原理 DMol 团簇方法, 基于 Rice-Wang 热力学模型研究了合金化元素 Ti 对 bcc Fe $\Sigma 3$ [110](111) 晶界结合的影响. 结果表明: 合金化元素 Ti 在晶界和自由表面的偏聚能之差为 -0.372 eV, Ti 增强晶界结合, 为韧性掺杂元素. Ti 的化学效应起主要作用, 贡献为 -0.713 eV, 表现为较强的增强晶界结合作用. 力学效应即掺杂引起的局域畸变贡献为 $+0.341$ eV, 表现为减弱晶界结合的作用. 同时分析了 Ti 对晶界键合的影响, 当 Ti 原子占据晶界时, Ti 使得距它较近的跨越晶界的键合加强, 反映了 Ti 强化晶界的作用

关键词 Ti, bcc Fe 晶界, 第一原理, 强化

中图分类号 TG146.2, O763

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)08-0893-04

EFFECT OF TITANIUM ON bcc Fe GRAIN BOUNDARY COHESION

SHANG Jiexiang¹⁾, ZHAO Dongliang¹⁾, WANG Chongyu^{1,2)}

1) Functional Materials Division, Central Iron and Steel Research Institution, Beijing 100081

2) Physics Department of Tsinghua University, Beijing 100084

Correspondent: , Tel: (010)62182756, Fax: (010)62182756, E-mail: cywang@public.bta.net.cn

Manuscript received 2001-01-05, in revised form 2001-04-13

ABSTRACT First-principles DMol method within the framework of density functional theory is used to study the effect of Ti on bcc Fe $\Sigma 3$ [110](111) grain boundary cohesion. The difference of segregation energies of a Ti atom at the grain boundary and at the free surface equals to -0.372 eV indicating that Ti is a cohesion enhancer. Further analyses show that the chemical and mechanical effects equal to -0.713 eV and $+0.341$ eV, respectively. The chemical effect plays a major role but mechanical effect can not be neglected in the computation. At the same time, the effect of Ti on bond is also analyzed. When Ti segregates on grain boundary, it can make the bonds across grain boundary stronger than that of clean grain boundary, that reflects the strengthening action of Ti.

KEY WORDS Ti, bcc iron grain boundary, First-principles, strengthening action

晶界和位错是材料中重要的结构缺陷, 它们严重影响着材料的力学性能. 脆性晶间断裂对材料力学性能损害很大. 怎样有效地阻止晶间脆性断裂仍然是目前研究的重要课题. Rice 和 Wang^[1] 根据 Griffith^[2] 弹性断裂理论提出断裂是通过位错发射和脆性界面断裂相互竞争的结果. 关于 H, B, Sn, Sb, S 等在 Fe 中的实验数据支持 Rice-Wang 模型. 此模型已引起了很多科学工作者的重视, 目前已有许多第一原理方面的理论计算. 这些理论

研究结果已用于实际的材料设计中^[3-10]. 本文根据 Rice-Wang 模型, 运用第一原理 DMol 方法来研究合金化元素 Ti 在 bcc Fe 晶界中的作用. 从微观的角度讨论 Ti 对材料宏观性能的影响.

1 理论方法和模型

DMol 方法^[11,12] 是密度泛函理论框架下的第一原理数值计算方法. 可以计算所选团簇中每个原子的能量梯度^[13], 它已成功地应用于金属和合金的电子结构计算^[14,15], 是较成熟的商业化软件. 本文选取原子团模型 DMol 方法来研究合金化元素 Ti 在 bcc Fe 晶界中作用. 具体计算时取双值扩展基. 原子内层轨道采用冻芯近似, 采用 Vosko-Wilk-Nusair 交换关联势^[16], 电荷密度收敛到均方根偏差为 10^{-5} , 力收敛判据为 4×10^{-3} Ry/a.u..

* 国家 973 重大基础研究项目 G2000067102 和国家自然科学基金项目 59801009) 资助

收到初稿日期: 2001-01-05, 收到修改稿日期: 2001-04-13

作者简介: 尚家香, 女, 1963 年生, 工程师, 博士生

体系的总结合能 $E_b = -(E_t - E_a)$, E_t 为体系总能量, E_a 为体系孤立原子总能量之和. 初始 $\text{bcc Fe} \sum 3 [1\bar{1}0](111)$ 晶界模型由重位点阵 (CSL) 模型产生, 沿 y 方向的堆垛序为... $ABABAB$..., 面间距为 $a/\sqrt{3}$, a 为实验晶格常数, 平行于晶界面的堆垛序为... $CBACBABCABC$..., 面间距为 $\sqrt{3}a/6$, 它的上部分与下部分相对于晶界面对称. 然后用分子动力学优化. 图 1a 为从分子动力学优化后选取的包含 71 个原子的晶界模型. 作为第一原理计算的模型, 对称性为 C_{2v} . Ti 替位后, 用 DMol 方法进行局域优化. 为了讨论方便, 模型中的一些原子用数字标号, 标了号的原子为用 DMol 方法进行局域优化时弛豫的原子, 圆形和方形符号分别表示不同的层. 替位原子与 1 号位置, 优化时不改变结构对称性.

表面模型选取与晶界 $\sum 3 [1\bar{1}0](111)$ 相应的 (111) 平面, 即相当于去掉晶界构型的上半部分. 获得 $\text{bcc Fe}(111)$ 表面构型, 其处理方式与晶界相同, 首先用分子动力学优化^[17,18], 然后从中选取包含 58 个原子的表面团簇模型 (见图 1b), 对称性为 C_{1h} . Ti 原子替换一个 Fe 原子后用 DMol 进行优化.

为了研究 Ti 在 bcc Fe 中的作用, 引入杂质偏聚能

$$\Delta E = E_b(T + IMP) - E_b(T) \quad (1)$$

其中 $E_b(T + IMP)$ 和 $E_b(T)$ 分别为含杂质和不含杂质体系的结合能.

2 结果和讨论

2.1 结构弛豫

$\text{bcc Fe} \sum 3 [1\bar{1}0](111)$ 初始构型是利用重位点阵模型产生的, 此模型并非是最能量最低和最稳定的状态. 因此, 我们选择分子动力学 (MD) 方法^[17,18] 优化晶界和相应的自由 (111) 表面构型. 弛豫时选用 Finnis-Sinclair 势, 分子动力学优化所获得的原子构型是合理的: (1) 优化后的体系能量降低; (2) 对于晶界, 原来相邻的原子被拉开, 而距离较远的原子相互靠近一些; (3) 与 Krasko 等^[20] 用分子动力学以及 Wu 用 FLAPW 方法弛豫的结果一致. 关于分子动力学优化的晶界和表面的结构特点的详细讨论见文献^[10].

Ti 原子尺寸与 Fe 原子尺寸相差不多, Ti 在固溶状态时以替位方式存在的可能性最大, 因此我们只讨论 Ti 以替位方式存在的情况. 替位原子引起的弛豫范围不会太大, 因此用 DMol 方法进行优化时, 只考虑掺杂原子及其周围原子的弛豫, 以降低掺杂引起的局域应力. DMol 优化后原子主要沿垂直于晶界面和垂直于表面方向 (x 轴) 移动. 表 1 只列出 x 坐标的变化情况. 从表 1 可以看出, 在晶界上 Ti 使它周围的基体 Fe 原子远离 Ti 原子, 即 Ti 使得周围的 Fe 原子向外膨胀; 而在表面上的 Ti 原子沿垂直表面向外移动. 2, 8, 32, 36 号原子都不同程度

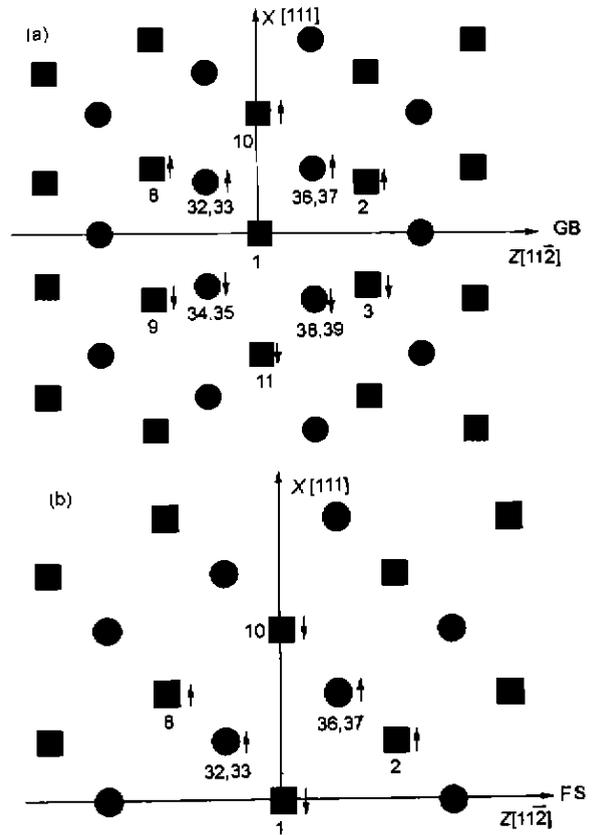


图 1 $\text{bcc Fe} \sum 3 [1\bar{1}0](111)$ 晶界及 $\text{bcc Fe}(111)$ 自由表面原子构型

Fig.1 The atomic configurations of bcc Fe in model cluster for $\sum 3 [1\bar{1}0](111)$ grain boundary (a) and $\text{Fe}(111)$ free surface (b). The marks \blacksquare and \bullet represent different layers along $Y[110]$ direction, respectively. $x=0$ plane present grain boundary plane in (a) and surface in (b), respectively. The atoms labeled numbers are relaxed by DMol method, the arrows point to the moving direction in DMol relaxation. No.1 in (a) and (b) is the substitution site

沿垂直表面向内移动, 而 10 号原子移动方向与 Ti 原子移动方向相同, 但移动的距离比 Ti 的要小. 优化结果与 Fe 和 Ti 的原子尺寸一致 (Fe 的原子半径为 0.124 nm, Ti 为 0.145 nm), 尺寸因素在弛豫中起主要作用是不可忽略的. 图 1 中的箭头标出了 DMol 优化时原子的移动方向.

2.2 偏聚能

Rice 和 Wang^[1] 模型提出材料断裂是通过位错发射和脆性界面断裂竞争的结果. 该模型已引起了很多科学工作者的重视^[3-10], 通过计算杂质原子在晶界和表面上的形成能来定量确定溶质原子对晶间断裂的影响. 即

$$2\gamma_{\text{int}} = 2\gamma_{\text{int}0} - (\Delta E_{\text{gb}} - \Delta E_{\text{s}})\Gamma \quad (2)$$

其中 $2\gamma_{\text{int}}$ 和 $2\gamma_{\text{int}0}$ 分别是含杂质和不含杂质界面断裂

功, ΔE_{gb} 和 ΔE_s 分别为杂质元素在界面和表面的偏聚能, Γ 为溶质浓度. 如果 $\Delta E_{gb} - \Delta E_s > 0$, 则掺杂后界面断裂功减少, 表现为杂质元素减弱晶界结合; 反之则增强晶界结合. 表 2 列出了 Ti 在晶界和自由表面的偏聚能以及他们的差. $\Delta E_{gb} - \Delta E_s = -0.372 \text{ eV} < 0$, 可以预期 Ti 增强 Fe 晶界结合.

表 1 DMol 优化的替位 Ti 原子 bcc Fe $\sum 3 [1\bar{1}0](111)$ 晶界和 (111) 自由表面 (FS) 上的原子沿 x 方向的变化

Table 1 Position change along x direction for atoms at bcc Fe $\sum 3 [1\bar{1}0](111)$ boundary (GB) and free surface (FS) induced by doping Ti

Atomic number	(0.1 nm)	
	GB	FS
1	0.000	-0.335
2	0.047	0.010
8	0.032	0.008
10	0.113	-0.235
32	0.018	0.047
36	0.052	0.035

为了进一步讨论 Ti 韧脆机制的实质, 我们把掺杂分为两个效应, “化学效应”和“力学效应”^[19]. “化学效应”是指由于替位杂质的引入, 而不考虑它引起的弛豫, 仅考虑化学成分的不同; “力学效应”指掺杂后弛豫引起的变化. 表 2 列出了“化学效应”和“力学效应”及总效应. 由表 2 可知, 从化学效应来看, Ti 增强晶界结合的作用较强, 而 Ti 的力学效应为减弱晶界结合. 总的来说, Ti 可以增强晶界结合, 为韧性杂质. 从以上分析看出, Ti 的化学效应起主要作用, 但力学效应, 即掺杂引起的局域畸变对韧脆作用也不能忽略. 这也说明了 DMol 优化的必要性.

表 2 Ti/Fe 体系的晶界偏聚能 ΔE_{gb} 和表面偏聚能 ΔE_s 的计算结果

Table 2 Calculated grain boundary and surface segregation energies (ΔE_{gb} , ΔE_s) of Ti/Fe system

Effect	(eV)		
	ΔE_{gb}	ΔE_s	$\Delta E_{gb} - \Delta E_s$
Chemical	-2.295	-1.582	-0.713
Relaxation (mechanical)	-0.125	-0.466	0.341
Total	-2.420	-2.048	-0.372

2.3 电荷密度

电子云密度能够很好地表示体系中电荷的空间分布. 为了进一步讨论 Ti 元素对 Fe 晶界结合的影响, 我们计算了掺 Ti 晶界在 $xz(y=0)$ 平面上的差分电荷密度, 即掺杂体系的电子云密度减去未掺杂体系的电子云密度再减去 Ti 自由原子与 Fe 自由原子的电荷密度之差, 示于图 2, 它表示由掺杂所引起的电荷重新分布情况.

由图 2 可以看出, 当 Ti 原子替位晶界上的 1 号 Fe 原子后, 电荷要重新分布. Ti 原子周围的电荷密度减少, Ti 周围的 2, 3, 8, 9, 10, 11 号的 Fe 原子周围电荷密度增加, 特别是 2 与 3 和 8 与 9 原子之间在跨晶界方向的电荷密度明显增加, 即 Ti 的加入增强了跨晶界方向上的成键, 反映了替位 Ti 原子强化晶界的作用.

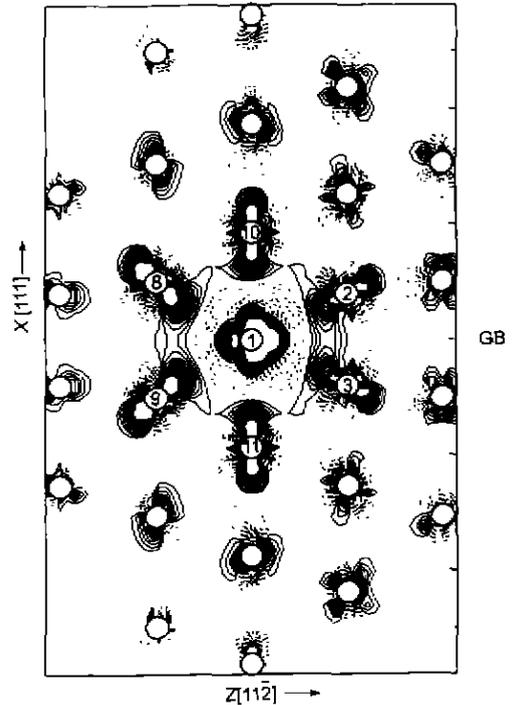


图 2 掺 Ti bcc Fe $\sum 3 [1\bar{1}0](111)$ 晶界 $xz(y=0)$ 平面上的差分电荷密度图

Fig. 2 The charge density difference on $y=0$ (110) plane of Ti-doped grain boundary. The solid and dotted lines represent the increase and decrease of charge. The contour spacing is $0.001e/(a.u.)^{-3}$

2.4 原子轨道集居数

用 Mulliken 方法估算了价轨道的电荷占居数, 晶界团簇的一些原子的原子价轨道集居数结果列于表 3. 与未掺杂晶界相比, 当 Ti 占据晶界位置时, Ti 失去电子, 而它周围的 2, 3, 8, 9, 10, 11, 32, 33, 34, 35 的 Fe 原子得到电子, 而 36, 37, 38, 39 Fe 原子失去更少的电荷 (相当于得到更多的电子), 这样与 Ti 原子近邻的 Fe 原子就聚集更多的电子, 特别是 2, 3, 8, 9 号原子得到电子, 为它们在跨晶界方向电荷的增加提供了条件. 从表 3 可以看出, 掺杂原子周围的 Fe 原子的 d 和 s 轨道的电子增加, 而 p 电子减少. s 轨道具有球对称性, p 轨道方向性很强, 因此 s 轨道的电子增加和 p 轨道电子减少对材料的韧性有利. 对于 d 轨道, 虽然其方向性很强, 但 Fe 合金中 d 轨道未填满, 轨道能量接近, 使得在转移时电子很容易从一个轨道转向另一轨道, 而不显著提高能量, 因此 d

轨道电子增加也对韧性有利。

表 3 纯净晶界和掺杂晶界原子价轨道 Mulliken 集居数

Table 3 Mulliken populations of valence orbitals of doped atom and its neighbor atoms in the bcc Fe Σ 3[110](111) grain boundary. Total is the sum of the populations in all valence orbitals of atom. N_0 , N are the populations of the atoms in the clean and doped grain boundary, respectively. $\Delta N = N - N_0$ is the change induced by the doped Ti atom

Atom	orbit	N_0	N	ΔN
Fe1(Ti)	3d	6.8542	2.8844	
	4s	0.5558	0.3929	
	4p	0.6285	0.5668	
	Total	8.0385	3.8441	
Fe2(3)	3d	6.8689	6.8806	0.0117
	4s	0.6011	0.6185	0.0174
	4p	0.6417	0.6346	-0.0071
	Total	8.1117	8.1338	0.0221
Fe8(9)	3d	6.8515	6.88617	0.0102
	4s	0.5671	0.5791	0.0120
	4p	0.6177	0.6103	-0.0074
	Total	8.0363	8.0510	0.0147
Fe32(33,34,35)	3d	6.8703	6.8865	0.0183
	4s	0.6159	0.6263	0.0104
	4p	0.5282	0.5198	-0.0084
	Total	8.0144	8.0327	0.0183
Fe36(37,38,39)	3d	6.8562	6.8748	0.0186
	4s	0.5993	0.6052	0.0059
	4p	0.4944	0.4803	-0.0141
	Total	7.9519	7.9603	0.0104
Fe10(11)	3d	6.8671	6.8868	0.0197
	4s	0.5644	0.5789	0.0145
	4p	0.6084	0.6027	-0.0057
	Total	8.0399	8.0683	0.0284

3 结论

利用第一原理 DMol 方法, 在 Rice-Wang 热力学断裂理论的基础上, 研究了合金化元素 Ti 对体心立方 Fe 的 Σ 3[110](111) 晶界结合能的影响。结果表明, 合金化元素 Ti 在晶界和自由表面的偏聚能之差 $\Delta E_{gb} - \Delta E_s =$

$-0.372 \text{ eV} < 0$, 表现为增强晶界结合, 因此 Ti 表现为增强晶界结合, 为韧性掺杂元素。在总的 $\Delta E_{gb} - \Delta E_s$ 中, 化学因素贡献为 -0.713 eV , 力学因素贡献为 $+0.341 \text{ eV}$, 表现为减弱晶界结合的作用。Ti 的化学效应起主要作用, 力学效应即掺杂引起的局域畸变对韧性作用的影响也不可忽略。DMol 优化是必要的。Ti 原子占据晶界和表面时, 使得 Ti 原子周围的 Fe 原子不同程度地向外膨胀, 反映了 Ti 的尺寸效应, 同时 Ti 原子失去一部分电子, 而它周围的基体原子得到一些电子, 特别是 Ti 使得距它较近的跨越晶界的原子键加强, 反映了 Ti 强化晶界的作用。

感谢刘洪成博士在分子动力学弛豫方面提供的帮助。

参考文献

- [1] Rice J R, Wang J S. *Mater Sci Eng*, 1989; A107: 23
- [2] Griffith A A. *Phil Trans Roy Soc A*, 1920, 200: 163
- [3] Sagaert L P, Olson G B, Ellis D E. *Phil Mag*, 1998; B77: 871
- [4] Wu R, Freeman A J, Olson G B. *Phys Rev*, 1994; B50: 75
- [5] Zhong L, Wu R, Freeman A J, Olson G B. *Phys Rev*, 1997; B55: 11133
- [6] Wu R, Freeman A J, Olson G B. *Phys Rev*, 1996; B53: 7504
- [7] Wu R, Freeman A J, Olson G B. *Science*, 1994; 265: 376
- [8] Olson G B. *Science*, 1997; 277: 1237
- [9] Zhong L, Wu R, Freeman A J, Olson G B. *Phys Rev*, 2000; B62: 13938
- [10] Feng Y, Wang C. *Comput Mater Sci*, 2001; 20: 48
- [11] Barth U V, Hedin L. *J Phys*, 1972; C5: 1629
- [11] Delley B J. *J Chem Phys*, 1991; 94: 7245
- [13] Freeman A J, Wu R. *J Magn Magn Mater*, 1992; 100: 494
- [14] Tang S P, Freeman A J, Olson G B. *Phys Rev*, 1993; B47: 2441
- [15] Tang S P, Freeman, Olson G B. *Phys Rev*, 1994; B50: 1
- [16] Vosko S J, Wilk L, Nusair M. *Can J Phys*, 1980; 58: 1200
- [17] Finnis M W, Sinclair J E. *Phil Mag*, 1984; A50: 45
- [18] Finnis M W, Sinclair J E. *Phil Mag*, 1986; A53: 161
- [19] Xiao S W, Wang C Y, Chen T L. *The application of discrete variational method within framework of density functional theory in chemistry and materials physics*. Beijing: Science press, 1998: 144
(肖慎祥, 王崇愚, 陈天朗. 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用. 北京: 科学出版社, 1998: 144)
- [20] Krasko G L, Olson G B. *Solid State Commun*, 1991; 79: 113