

# Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的嵌入原子势\*

刘杰 刘艳侠†

(辽宁大学物理学院, 沈阳 110036)

(2022 年 4 月 28 日收到; 2022 年 6 月 19 日收到修改稿)

分子动力学模拟是一种行之有效的计算机模拟方法; 然而, 由于缺少合适的多元合金原子间势, 因而限制了分子动力学模拟的应用. 多元合金原子间势的开发一直具有挑战性. 本文在嵌入原子势模型的框架下, 提出一种适用于三元有序合金的原子间势构建方法, 并开发了适用于原子尺度力学行为模拟的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金新型原子间势. 该势能够很好地再现 B2-Ti<sub>2</sub>AlNb 的弹性常数、未弛豫的空位形成能、置换原子形成能、换位原子形成能、表面能和三种有序构型 (B2 相、D0<sub>19</sub> 相、O 相) 在不同体积下的内聚能. 为了进一步检验势函数, 计算了 B2 相的  $E-V$  曲线, 结果与 Rose 曲线符合得很好; 利用分子动力学模拟研究了 B2 相的熔化转变过程, 结果大致反映了实验情况. 本文的工作一方面为开发多元合金原子间势提供一种途径, 另一方面为模拟计算 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的工作者提供一种选择.

**关键词:** 嵌入原子势, Ti<sub>2</sub>AlNb 合金, 缺陷**PACS:** 34.20.Cf, 81.05.Bx, 02.70.Ns**DOI:** 10.7498/aps.71.20220846

## 1 引言

目前开发原子间势主要有两类方法: 一类是近几年发展起来的机器学习法<sup>[1]</sup>; 另一类是传统的拟合原子间势参数的方法.

随着人工智能的快速发展, 机器学习法开发原子间势应用而生, 已经有许多成功应用的案例<sup>[2,3]</sup>, Smith 等<sup>[4]</sup>在 2020 年用机器学习的方法构建了铝元素的原子间势, 他们应用了多种神经网络来训练大量数据, 比如由金属的不同结构的多种性质, 最后得到了计算精度非常高的原子间势. 机器学习法构建原子间势的优势在于减少了人为干预的成分, 规避了传统方法建势的参数化问题, 且可以达到与第一原理方法相媲美的精度<sup>[5]</sup>. 但是机器学习势的非物理形式阻碍了对模型参数的直接解释, 并阻止了对参考数据集没有很好描述的构型空间区域的

外推, 同时机器学习势需要准备大量准确的训练数据集.

传统方法构建原子间势也同样具有一定的优势, 首先构建的势函数形式简单, 与分子动力学接口友好, 需要准备的拟合数据数量远少于机器学习势, 加之人工特有的跨学科优势, 拟合过程中可根据物理理论进行人为干预, 可以更加灵活地调整参数, 且拟合过程中的每一步都具有清晰的物理意义.

Ti<sub>2</sub>AlNb 合金具有很多优异性能, 如高强度、高比模量以及较高的抗氧化性等<sup>[6-9]</sup>, 使其成为航空航天发动机的首选材料之一. 关于 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的实验研究, 可采用掺杂、多种强化机制及热处理等工艺来改善合金的使用性能<sup>[10]</sup>. 理论研究主要采用第一原理计算的方法. 如 Pathak 和 Singh<sup>[11]</sup>用第一原理方法计算了三种有序构型 (B2 相、D0<sub>19</sub> 相、O 相) 结构的稳定性, 并给出了各自的晶体结构、空间群、原子坐标等信息.

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0701304) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ldlyx@163.com

由于缺少合适的  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金原子间势, 因而限制了使用分子动力学模拟的方法研究  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的性能.  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  基合金一般由  $\alpha_2$ , O, B2 中的两相或三相构成.  $\beta/\text{B2}$  都是 bcc 结构,  $\beta$  是无序相, B2 是有序相. Nb 是  $\beta$  相的稳定元素, 由于  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  基合金中 Nb 含量比较高, 所以  $\beta$  相稳定元素一直存在, 且 B2 相滑移系较多, 是塑性相, 因此, 本文采用传统方法主要针对 B2 相开发  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金原子间势, 期望能为分子动力学模拟工作者提供一种选择.

## 2 原子间势的构建

### 2.1 模型

本文选用嵌入原子 (embedded-atom method, EAM) 势模型<sup>[12]</sup>, 在该模型下体系的总能为

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1} F_i(\bar{\rho}_i), \rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}), \quad (1)$$

其中  $\phi(r_{ij})$  表示  $i$  处原子和  $j$  处原子间的对势;  $r_{ij}$  为两原子之间的距离;  $F_i(\bar{\rho}_i)$  为  $i$  处原子的嵌入能;  $\bar{\rho}_i$  为  $i$  处原子的背景电子密度, 表示除  $i$  处原子以外的其他所有原子在  $i$  处叠加的电子密度之和. 对于三元合金  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ , EAM 势包含 12 种相互作用, 可以分为如下四组: 1)  $\phi(r_{\text{TiTi}})$ ,  $F_{\text{Ti}}(\bar{\rho}_{\text{Ti}})$ ,  $f_{\text{Ti}}(r)$  描述纯金属 Ti 的原子间势; 2)  $\phi(r_{\text{AlAl}})$ ,  $F_{\text{Al}}(\bar{\rho}_{\text{Al}})$ ,  $f_{\text{Al}}(r)$  描述纯金属 Al 的原子间势; 3)  $\phi(r_{\text{NbNb}})$ ,  $F_{\text{Nb}}(\bar{\rho}_{\text{Nb}})$ ,  $f_{\text{Nb}}(r)$  描述纯金属 Nb 的原子间势; 4)  $\phi(r_{\text{TiAl}})$ ,  $\phi(r_{\text{TiNb}})$ ,  $\phi(r_{\text{NbAl}})$  描述不同种类原子间的对势. 其中关于纯金属部分的相互作用函数见文献<sup>[13]</sup>, 本文在文献<sup>[13]</sup>开发的三种纯金属 (Ti, Al, Nb) 的原子间势的基础上, 拟合了不同种类原子间对势. 关于不同种类原子间对势函数的选取, 经过多次尝试, 确定函数形式为

$$\phi_{xy}(r) = \left\{ r^\alpha \left( \frac{r}{\beta} \right)^{-4} + \gamma \left[ \left( \frac{r}{\epsilon} \right)^{-2} + \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{-1} \right] + \mu \right\} \times \chi \left( \frac{r - r_c}{h} \right), \quad (2)$$

其中  $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon, \sigma, \mu$  为拟合参数;  $r_c$  为截断距离;  $h$  为截断函数形状的调整参数, 截断函数形式为

$$\begin{cases} \chi(x) = \frac{x^4}{1+x^4}, & x < 0, \\ \chi(x) = 0, & x \geq 0. \end{cases} \quad (3)$$

对于本文的三元合金原子间势的构建, 需要拟合三种交叉对势, 分别为  $\phi(r_{\text{TiAl}})$ ,  $\phi(r_{\text{TiNb}})$  和  $\phi(r_{\text{NbAl}})$ , 包含 18 个拟合参数, 再加上  $s_x$  和  $g_x$  (下标  $x$  表示 Ti, Al, Nb 的任意一种元素), 共 24 个拟合参数, 截断距离选用相同的值为  $r_c$ .

在拟合合金的原子间势时, 应用了关于以下规范变换的不变性<sup>[14,15]</sup>:

$$f_x(r) \rightarrow s_x f_x(r), \quad (4)$$

$$F_x(\bar{\rho}) \rightarrow F_x[\bar{\rho}_x(r)/s_x], \quad (5)$$

$$F_x(\bar{\rho}) \rightarrow F_x(\bar{\rho}) + g_x \bar{\rho}, \quad (6)$$

$$\phi_{xx}(r) \rightarrow \phi_{xx}(r) - 2g_x f_x(r), \quad (7)$$

$$\phi_{xy}(r) \rightarrow \phi_{xy}(r) - g_x f_y(r) - g_y f_x(r). \quad (8)$$

$x$  和  $y$  代表 Ti, Al, Nb 三种元素中的任意一种, 上述变换中  $s_x$  和  $g_x$  是任意常数, 对于三元有序构型比如 B2- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金, 不是严格意义满足能量对其公式变换的不变性 (本质上这种变换关系对于合金需要满足高度有序的对称性, 规范变换会改变势函数的形状). 对于 A-B-C 体系, 可以使变换后的多体势满足  $F'_x(\bar{\rho}_x^0) = 0$ <sup>[14]</sup>, 这样多体势函数就可以在平衡状态下对应原子的电子密度处取得极值 (通常情况下为极小值)<sup>[16]</sup>, 本文在 B2 相的环境中使其满足  $\bar{\rho}_{\text{Ti}}^0 = 1$ ,  $s_{\text{Ti}}$  的值由归一化条件确定, 此外本文尽量使  $\bar{\rho}_{\text{Al}}^0$  和  $\bar{\rho}_{\text{Nb}}^0$  的值接近 1.

### 2.2 拟合数据库

关于  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金性能的实验值非常有限, 因此本文主要使用第一原理计算的数据来参数化原子间势. 使用基于密度泛函理论的 VASP 软件 (Vienna *ab-initio* simulation package), 交换关联泛函选择 Perdew-Wang 91 形式, 平面波截断能为 500 eV, 总能收敛标准为  $10^{-5}$ , 原子弛豫最大步数为 100, 采用共轭梯度算法 (CG 算法) 优化原子的位置,  $k$  点选取因晶体结构的差异和计算物理量的不同而略有不同. 本文用于拟合的数据库包括: B2 相的晶格常数如表 1 所列; 三种纯金属 Ti, Al, Nb 的内聚能, 如表 2 所列; B2 相的弹性常数如表 4 所列; B2 相的未弛豫的单空位形成能和双空位形成能如表 5 所列; B2 相的置换原子形成能和换位原子形成能如表 6 所列; B2 相的内聚能如表 8 所列.

表 1 B2-Ti<sub>2</sub>AlNb 的晶格常数和生成焓 (单位: eV)  
Table 1. Lattice constants and formation enthalpy for B2-Ti<sub>2</sub>AlNb (in eV).

method	Phase	Lattice parameters/Å			$E_f$
		$a$	$b$	$c$	
Experimental <sup>[17]</sup>	B2	3.2798	—	—	—
	D0 <sub>19</sub>	5.7998	—	4.6996	—
	O	6.0893	9.5694	4.6666	—
ABINIT <sup>[14]</sup>	B2	3.274	—	—	-0.127
	D0 <sub>19</sub>	5.701	—	4.620	-0.194
	O	5.999	9.555	4.639	-0.203
This work	B2	3.237	—	—	-0.284
	D0 <sub>19</sub>	5.872	—	4.708	-0.311
	O	6.054	9.527	4.676	-0.350

表 2 单质 Ti, Al, Nb 的内聚能 (单位: eV)  
Table 2. Cohesive energies for Ti, Al and Nb (in eV).

	Element	Structure	$E_c$
Experimental <sup>[18,19]</sup>	Ti	Hcp	-4.85
	Al	Fcc	-3.39
	Nb	Bcc	-7.47
This work	Ti	Hcp	-4.85
	Al	Fcc	-3.39
	Nb	Bcc	-7.47

表 1 中同时列出了实验值和文献 [11] 的计算结果, 可以看出, 本文的计算结果与实验值和文献 [11] 的结果都非常接近.

### 2.3 原子间势函数参数化

为了对原子间势函数进行参数化, 以及检验原子间势的质量, 需要使用原子间势表示各个物理量. 本文考虑了长程相互作用, 原子间势的截断距离设置在第六和第七近邻之间, 且需要给出 Ti, Al, Nb 三种元素之间的对势及电子云之间的相互作用, 因此解析表达式比较复杂. 为此本文主要通过程序设计来建立物理量与原子间势的关系. 设计思想是, 先建立原子构型模块, 包含原子空间坐标、原子类型和原子编号等信息, 然后在此基础上, 根据相应的理论进行各种物理量的计算. 这里只介绍本文使用的弹性常数和空位形成能的计算公式.

根据弹性理论, 可以得到平衡状态下弹性常数与原子间势之间的关系为<sup>[20]</sup>

$$\begin{aligned} \Omega_e C_{ijkl} = & F''(\rho_e) \sum_m \frac{r_{i,e}^m r_{j,e}^m}{r_e^m} f'(r_e^m) \sum_m \frac{r_{k,e}^m r_{l,e}^m}{r_e^m} f'(r_e^m) + F'(\rho_e) \sum_m \left[ \frac{r_{i,e}^m r_{j,e}^m r_{k,e}^m r_{l,e}^m}{(r_e^m)^2} \left( f''(r_e^m) - \frac{f'(r_e^m)}{r_e^m} \right) \right. \\ & \left. + \delta_{ik} \frac{r_{j,e}^m r_{l,e}^m}{r_e^m} f'(r_e^m) \right] + \frac{1}{2} \sum_m \left[ \frac{r_{i,e}^m r_{j,e}^m r_{k,e}^m r_{l,e}^m}{(r_e^m)^2} \left( \phi''(r_e^m) - \frac{\phi'(r_e^m)}{r_e^m} \right) + \delta_{ik} \frac{r_{j,e}^m r_{l,e}^m}{r_e^m} \phi'(r_e^m) \right], \end{aligned} \quad (9)$$

式中,  $\Omega_e$  代表平衡态下原子的体积;  $r_e^m$  表示为平衡态下第  $m$  近邻的距离, 其中  $r_{i,e}^m$  代表  $r_e^m$  在笛卡尔坐标系下  $i$  方向上的分量;  $\delta_{ik}$  为克罗内克符号, 当满足  $i = k$  时,  $\delta_{ik} = 1$ , 用于转换笛卡尔坐标分量,  $\rho_e$  满足  $\rho_e = \sum f(r_e^m)$ , 且体系需要满足的平衡条件如下:

$$F'(\rho_e) \sum_m \frac{r_{j,e}^m r_{l,e}^m}{r_e^m} f'(r_e^m) + \frac{1}{2} \sum_m \frac{r_{j,e}^m r_{l,e}^m}{r_e^m} \phi'(r_e^m) = 0. \quad (10)$$

根据 (1) 式, 可以得到平衡状态下空位形成能与原子间势的关系式为<sup>[21]</sup>

$$\begin{aligned} E_v^f = & -F'(\rho_e) \rho_e + \frac{1}{2} F''(\rho_e) \sum_m [f(r_e^m)]^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_m \phi(r_e^m). \end{aligned} \quad (11)$$

在确立了物理量与原子间势的关系和拟合数据库之后, 利用能量最小化的方法, 同时考虑了物理量的权重, 拟合了原子间势函数的参数, 如表 3 所列.

表 3 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金 EAM 势的拟合参数

Table 3. Fitting parameters of EAM potential for Ti<sub>2</sub>AlNb alloys.

$\phi(r_{\text{TiAl}})$		$\phi(r_{\text{TiNb}})$		$\phi(r_{\text{NbAl}})$	
Parameter	value	Parameter	value	Parameter	value
$\alpha$	-2.1129	$\alpha$	-4.2151	$\alpha$	-0.2797
$\beta$	-1.3742	$\beta$	-6.6808	$\beta$	-2.5122
$\gamma$	0.2705	$\gamma$	1.4339	$\gamma$	1.6140
$\epsilon$	0.1758	$\epsilon$	-0.0008	$\epsilon$	0.1140
$\sigma$	-2.3191	$\sigma$	-1.4062	$\sigma$	-1.6132
$\mu$	0.0516	$\mu$	0.2694	$\mu$	0.4012

在拟合之前, 已将 B2 相构型中的 Ti 原子的背景电子密度归一化, 由此将限制  $s_{\text{Ti}}$ ,  $s_{\text{Al}}$ ,  $s_{\text{Nb}}$  三

者之间的关系, 为了确保电子密度函数曲线在  $x$  轴上方, 在拟合过程中已限制三者的符号均为正. 对于 Ti 原子, 在电子密度归一点处嵌入能函数达到最低点, 而对于 Al 和 Nb 原子而言, 在拟合过程中尽力使其接近 1. 其中参数  $s_{\text{Ti}}$ ,  $s_{\text{Al}}$ ,  $s_{\text{Nb}}$  的值分别为 0.3333, 0.4646, 4.1557, 参数  $g_{\text{Ti}}$ ,  $g_{\text{Al}}$ ,  $g_{\text{Nb}}$  的值分别为  $-7.3047 \times 10^{-7}$ ,  $-0.0640$ ,  $-0.6733$ , 由此可以得到 EAM 型原子间势的各函数如图 1 所示.

### 3 结果与讨论

作为对原子间势的测试及应用, 利用开发的  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的 EAM 势研究了 B2- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  的弹性常数、点缺陷、表面能、熔点性能, 以及  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金三种有序相的  $E-V$  关系.

#### 3.1 弹性常数

B2- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  晶胞的空间点阵属于正方晶系, 其晶格常数满足  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 弹性常数 [22] 满足  $C_{11} = C_{22}$ ,  $C_{55} = C_{66}$ ,  $C_{13} = C_{23}$ , 计算比较了 B2 相的 6 个弹性常数 ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ), 利用本文开发的 EAM 势和第一原理的计算结果如表 4 所列.

由表 4 可以看出, 本文开发的 EAM 势的计算结果与第一原理 (DFT) 计算结果基本一致.

表 4 B2- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  的弹性常数 (单位: GPa)  
Table 4. Elastic constants for B2- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  (in GPa).

	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$
ABINIT[11]	136	—	81	—	100	—
DFT	153.20	147.83	69.36	71.86	133.42	97.62
This work	195.82	178.95	64.35	66.83	136.92	127.04

#### 3.2 空位形成能

单空位及双空位形成能 [23] 的计算方法分别为:

$$E_v^f = E_{\text{tot}(N-1)} - (E_{\text{tot}(N)} - E_c^A), \quad (12)$$

$$E_d^f = E_{\text{tot}(N-2)} - (E_{\text{tot}(N)} - E_c^A - E_c^B), \quad (13)$$

其中,  $E_{\text{tot}(N)}$  表示理想超胞总能量,  $E_{\text{tot}(N-1)}$  表示去掉一个原子的超胞总能量,  $E_{\text{tot}(N-2)}$  表示去掉两个原子的超胞总能量,  $E_c^A$  和  $E_c^B$  分别表示去掉的单质原子 A 和原子 B 的内聚能. 本文所有关于空位形成能的计算结果均列于表 5 中, 表 5 中第二列表示去掉的原子类型, 后面的数字表示第几近邻, 例如 AlNb-1 表示去掉超胞中最近邻的 Al 和 Nb 两个原子.

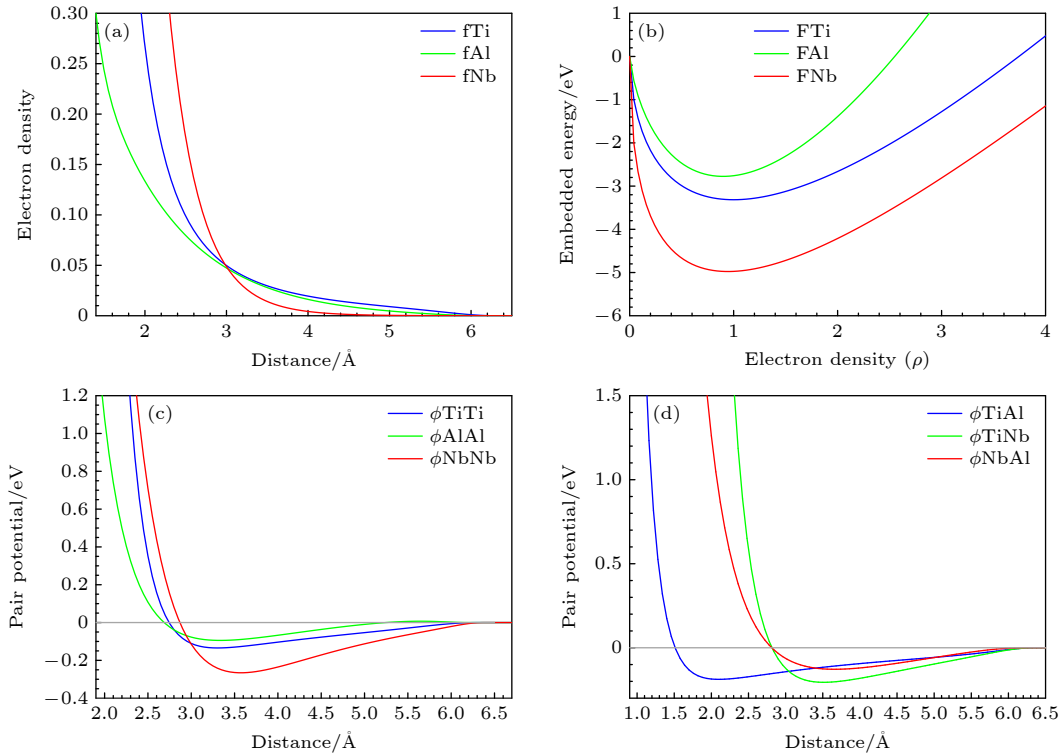


图 1  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  的 EAM 势 (a) 电子密度分布函数; (b) 嵌入能函数; (c) 同种原子间的对势; (d) 异种原子间的对势

Fig. 1. EAM potential for  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ : (a) Electron density function; (b) embedding energy function; (c) pair potentials between same types of atoms; (d) pair potentials between different types of atoms.

表 5 B2-Ti<sub>2</sub>AlNb 单空位形成能和双空位形成能 (单位: eV)

Table 5. Mono-vacancy formation energies and di-vacancy formation energies for B2-Ti<sub>2</sub>AlNb (in eV).

		DFT	This work	This-imp	EAM-fa
$E_v^f$	Ti	2.879	2.283	2.283	1.343
	Al	2.859	3.265	3.265	1.391
	Nb	2.194	1.763	1.657	4.919
$E_d^f$	TiTi-1	5.454	4.503	4.498	2.562
	TiTi-2	5.854	4.539	4.533	2.777
	TiTi-3	5.688	4.570	4.567	2.724
	TiAl-1	5.623	5.434	5.434	4.014
	TiNb-1	4.731	3.980	3.980	3.699
	AlNb-1	4.710	4.854	4.854	4.777

表 5 中标注“*This work*”这一列的值是利用本文开发的 EAM 势编程计算得到的, 标注“*This-imp*”的这一列表示利用本文开发的 EAM 势, 使用 Lammmps 软件进行模拟计算的结果. 标注“*EAM-fa*”这一列表示本文利用 Farkas<sup>[24]</sup> 开发的 EAM 势的计算结果, 计算工具使用的依然是 Lammmps 软件. 由图 2 所示的空位形成能的对比图可以看出, 本文开发的 EAM 势, 用两种方法的计算结果几乎完全一致, 相比于用 Farkas<sup>[24]</sup> 的势整体上更接近第一原理计算结果.

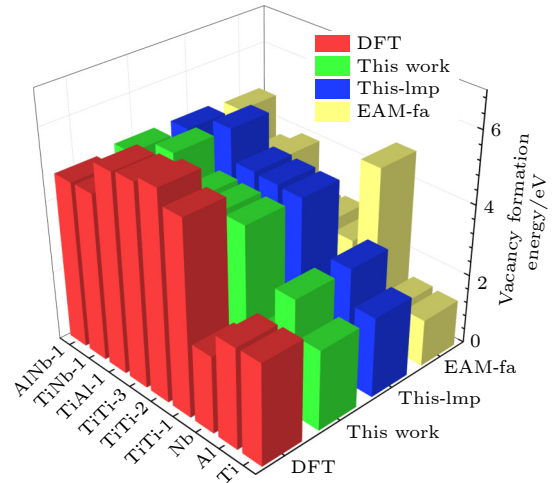


图 2 B2-Ti<sub>2</sub>AlNb 单空位形成能与双空位形成能

Fig. 2. Mono-vacancy formation energies and di-vacancy formation energies for B2-Ti<sub>2</sub>AlNb.

### 3.3 置换和换位原子形成能

利用本文开发的 EAM 势计算了 B2 相的置换原子形成能, 同时计算了截断距离范围内交换原子位置的形成功能, 即换位原子形成能. 在图 3 中已经清晰地表示出原子换位及其表征情况, 其中红色、绿色、蓝色的原子分别表示 Ti, Al, Nb. 置换原子形成能为

$$E_o^f = E_{N-x-y-z+k} - E_N + xE_c^{Ti} + yE_c^{Al} + zE_c^{Nb} - E_c^K, \quad (14)$$

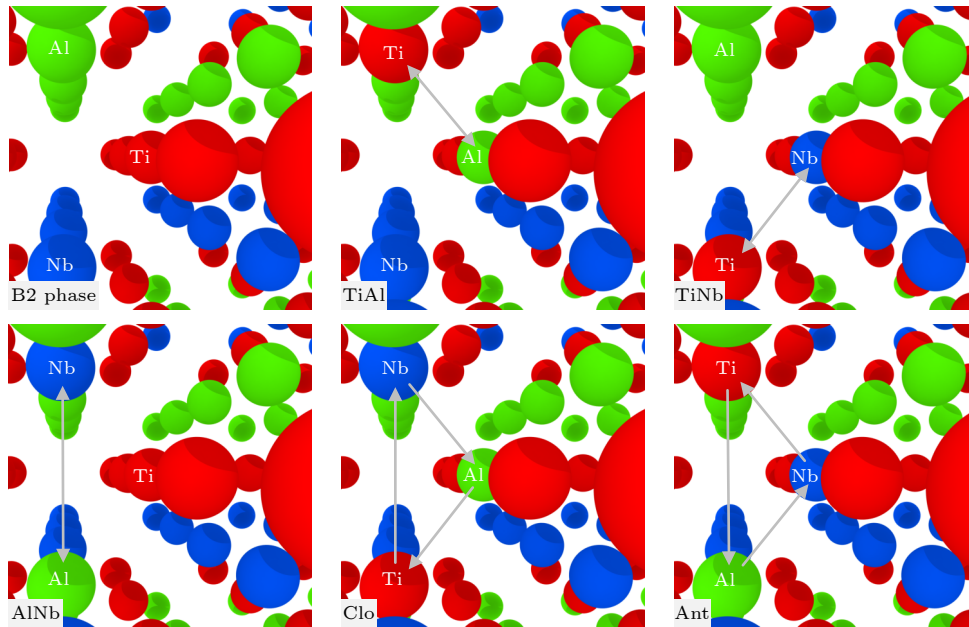


图 3 B2-Ti<sub>2</sub>AlNb 原子位置换位示意图

Fig. 3. Atom position transposition diagram for B2-Ti<sub>2</sub>AlNb.

$E_{N-x-y-z+k}$  表示有缺陷的超胞总能,  $E_N$  表示理想超胞的总能,  $E_c^{Ti}, E_c^{Al}, E_c^{Nb}, E_c^K$  表示单质 Ti, Al, Nb,  $K$  原子的内聚能,  $K$  表示用于置换的原子的类型.  $x, y, z$  的值可以是 0 或  $\pm 1$ , 分别表示被置换原子 Ti, Al, Nb 的数目,  $k$  表示用于置换的原子的数目. 例如满足  $x = z = 0, y = 1, K = Ti$  的组合表示在 Al 原子的点阵上置换一个 Ti 原子, 用  $(Ti_{Al})$  表征, 其他置换原子的形成能也采用这种表征方式. 对于换位原子的形成能可表示为

$$E_c^f = E_c^{af} - E_c^{be}, \quad (15)$$

式中  $E_c^{af}$  表示换位后超胞的总能,  $E_c^{be}$  表示理想超胞的总能.

从表 6 可以看出, 本文开发的 EAM 势计算的多种置换原子和换位原子的形成能更接近第一原理计算结果, 从图 4 和图 5 可以更清晰地看到这一结果, 与第一原理相比, 各种形成能的误差最大也没有超过 0.233 eV, 表明该 EAM 势能很好地描述  $Ti_2AlNb$  合金的点缺陷性质.

表 6 B2- $Ti_2AlNb$  置换原子和换位原子形成能 (单位: eV)  
Table 6. Substitutional atom and transposition atom formation energies for B2- $Ti_2AlNb$  (in eV).

		DFT	This work	This-lmp	EAM-fa
$E_0^f$	$Ti_{Al}$	1.046	0.976	0.976	-2.863
	$Ti_{Nb}$	-0.384	-0.418	-0.418	-2.440
	$Al_{Ti}$	0.268	0.433	0.433	-1.164
	$Al_{Nb}$	-1.310	-1.216	-1.216	-1.113
	$Nb_{Ti}$	0.638	0.624	0.624	-7.439
	$Nb_{Al}$	1.522	1.289	1.289	0.911
$E_c^f$	$Ti_{Al}$	1.097	1.181	1.181	-4.142
	$Ti_{Nb}$	0.270	0.191	0.191	-9.213
	$Al_{Nb}$	0.123	0.172	0.172	-0.571
	Clo	1.078	1.132	1.132	-3.169
	Ant	0.453	0.413	0.413	-10.752

### 3.4 表面能

平衡态下, 理想晶胞中的原子受周围原子作用的合力为零, 处于能量最低的状态, 但位于表面上的原子所受的周围原子的合力不为零, 因而能量较高, 减去没有表面时体系的能量再除以该表面的面积, 即为该表面的表面能, 表面能的计算公式为

$$E_{sur}^f = (E^S - E^t)/(2S_{sur}), \quad (16)$$

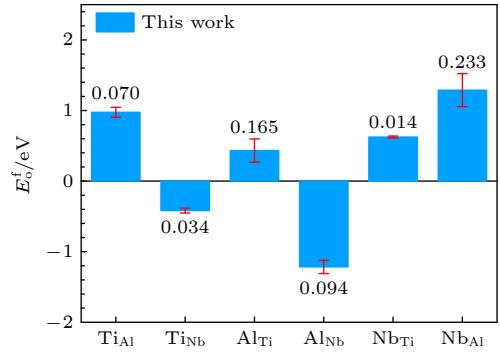


图 4 B2- $Ti_2AlNb$  置换原子形成能的误差

Fig. 4. Deviations of substitutional atom formation energies for B2- $Ti_2AlNb$ .

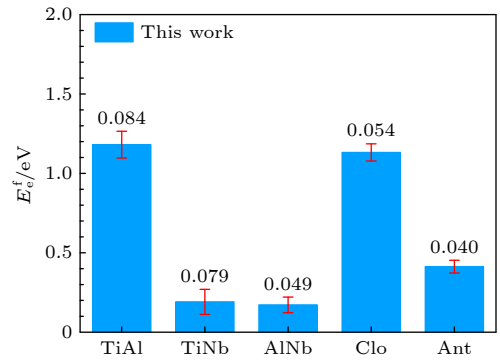


图 5 B2- $Ti_2AlNb$  换位原子形成能的误差

Fig. 5. Deviations of transposition atom formation energies for B2- $Ti_2AlNb$ .

式中  $E_{sur}^f$  为表面能;  $E^S$  表示具有表面时体系的总能;  $E^t$  表示没有表面时体系的总能;  $S_{sur}$  为体系中形成表面的面积. 本文计算了 B2 相中 (100) 面和 (110) 面的表面能, 形成表面的体系在平行于表面的方向上利用了周期性边界条件, 在垂直于表面的方向上设置了扩胞和真空层, 具体的计算结果如表 7 所示, 表 7 中标记一撇“'”的表面表示对该表面进行了能量最小化. 从表 7 中可以发现本文开发的 EAM 势关于 (100) 和 (110) 两表面能的计算结果与第一原理计算结果趋势一致, 都表明 (110) 面的表面能更小.

表 7 B2- $Ti_2AlNb$  的表面能 (单位: eV)  
Table 7. Surface energies for B2- $Ti_2AlNb$  (in eV).

		DFT	This work	This-lmp	EAM-fa
$E_{sur}^f$	(100)	2.056	2.298	2.273	1.705
	(110)	1.937	2.194	2.170	1.620
	(100)'	1.844	—	1.923	0.484
	(110)'	1.661	—	1.750	-11.000

### 3.5 $E-V$ 曲线

为了检验原子间势偏离平衡态时的表现, 利用本文开发的 EAM 势推导了  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金三种有

序相的  $E-V$  关系. 考虑到合金中 Ti, Al, Nb 三种原子的周围环境不同, 因此计算了分别以 Ti, Al, Nb 三种原子为参考原子的  $E-V$  关系, 合金中以 Ti 原子为参考原子的  $E-V$  关系为

$$E_{\text{Ti}}(r) = \frac{1}{2} \{ 6\phi_{\text{TiTi}}(r_2) + 12\phi_{\text{TiTi}}(r_3) + 8\phi_{\text{TiTi}}(r_5) + 6\phi_{\text{TiTi}}(r_6) + 4\phi_{\text{TiNb}}(r_1) + 12\phi_{\text{TiNb}}(r_4) + 4\phi_{\text{TiAl}}(r_1) + 12\phi_{\text{TiAl}}(r_4) \} + F_{\text{Ti}} \{ 6f_{\text{Ti}}(r_2) + 12f_{\text{Ti}}(r_3) + 8f_{\text{Ti}}(r_5) + 6f_{\text{Ti}}(r_6) + 4f_{\text{Nb}}(r_1) + 12f_{\text{Nb}}(r_4) + 4f_{\text{Al}}(r_1) + 12f_{\text{Al}}(r_4) \}, \quad (17)$$

式中,  $r_1$  表示 B2 相合金中最近邻距离,  $r_2$  表示次近邻距离, 以此类推,  $r_n$  表示第  $n$  近邻距离. 电子密度函数  $f_{\text{Ti}}(r_n)$  表示为第  $n$  近邻的 Ti 原子贡献的电子密度, 前面的数字表示该原子的数目.

同理, 可以得到分别以合金中 Al 原子和 Nb 原子为参考原子的  $E-V$  关系为

$$E_{\text{Al}}(r) = \frac{1}{2} \{ 8\phi_{\text{TiAl}}(r_1) + 24\phi_{\text{TiAl}}(r_4) + 2\phi_{\text{NbAl}}(r_2) + 8\phi_{\text{NbAl}}(r_3) + 8\phi_{\text{NbAl}}(r_5) + 4\phi_{\text{AlAl}}(r_2) + 4\phi_{\text{AlAl}}(r_3) + 6\phi_{\text{AlAl}}(r_6) \} + F_{\text{Al}} \{ 8f_{\text{Ti}}(r_1) + 24f_{\text{Ti}}(r_4) + 2f_{\text{Nb}}(r_2) + 8f_{\text{Nb}}(r_3) + 8f_{\text{Nb}}(r_5) + 4f_{\text{Al}}(r_2) + 4f_{\text{Al}}(r_3) + 6f_{\text{Al}}(r_6) \}, \quad (18)$$

$$E_{\text{Nb}}(r) = \frac{1}{2} \{ 8\phi_{\text{TiNb}}(r_1) + 24\phi_{\text{TiNb}}(r_4) + 4\phi_{\text{NbNb}}(r_2) + 4\phi_{\text{NbNb}}(r_3) + 6\phi_{\text{NbNb}}(r_6) + 2\phi_{\text{NbAl}}(r_2) + 8\phi_{\text{NbAl}}(r_3) + 8\phi_{\text{NbAl}}(r_5) \} + F_{\text{Nb}} \{ 8f_{\text{Ti}}(r_1) + 24f_{\text{Ti}}(r_4) + 4f_{\text{Nb}}(r_2) + 4f_{\text{Nb}}(r_3) + 6f_{\text{Nb}}(r_6) + 2f_{\text{Al}}(r_2) + 8f_{\text{Al}}(r_3) + 8f_{\text{Al}}(r_5) \}. \quad (19)$$

对上述三种  $E-V$  关系进行加权平均, 便可得到  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金中平均每个原子的  $E-V$  关系, 如 (20) 式所示:

$$E(r) = \frac{2}{4} E_{\text{Ti}}(r) + \frac{1}{4} [E_{\text{Al}}(r) + E_{\text{Nb}}(r)]. \quad (20)$$

本文计算的 B2 相  $E-V$  关系曲线如图 6 所示, 同时为了比较, 根据 Rose 的经验公式 [25] 计算了  $E-V$  关系, 同时画在图 6 中.

由图 6 可以看出, 在距离小于约 3.3 Å 的范围内拟合曲线与 Rose 曲线吻合非常好, 同时表明曲线在体系处于平衡状态时的曲率相近, 弹性模量一致. 超过这个范围两曲线虽然略有差距, 但整体变化平稳, 没有出现过多的振荡.

为了验证本文开发的 EAM 势对于  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金不同相的描述能力, 使用第一原理方法计算了平衡状态下 B2 相、 $\text{D0}_{19}$  相、O 相在不同体积下的

内聚能, 计算结果见表 8, 三种有序相的  $E-V$  曲线如图 7 所示. 从图 7 可以发现: 对于 B2 相, 该 EAM 势的计算结果非常接近第一原理的计算结果, Farkas [24] 的结果在体积膨胀超过 20% 时变化

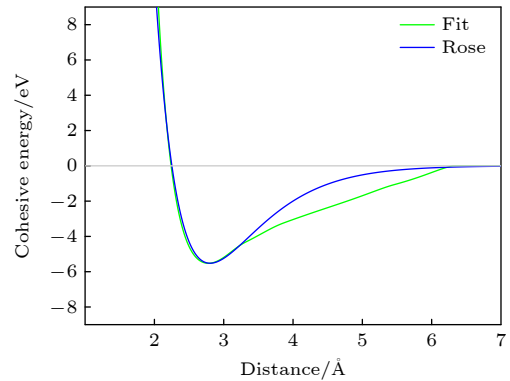


图 6 B2- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  的  $E-V$  曲线与 Rose 曲线

Fig. 6.  $E-V$  curve and Rose curve for B2- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ .

表 8  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的内聚能 (单位: eV)

Table 8. Cohesive energies for  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloys (in eV).

$V_{\text{B2}}$	60%	67%	75%	83%	91%	1	110%	120%	130%	142%	154%
$E\text{-DFT}$	-3.22	-4.13	-4.75	-5.14	-5.35	-5.42	-5.37	-5.22	-5.02	-4.77	-4.48
$V_{\text{D0}_{19}}$	57%	64%	72%	81%	90%	1	111%	122%	134%	147%	160%
$E\text{-DFT}$	-2.55	-3.78	-4.60	-5.10	-5.37	-5.44	-5.38	-5.21	-4.96	-4.66	-4.32
$V_{\text{O}}$	58%	65%	73%	81%	90%	1	110%	121%	133%	145%	158%
$E\text{-DFT}$	-2.79	-3.92	-4.69	-5.16	-5.41	-5.48	-5.42	-5.26	-5.03	-4.74	-4.42

非常缓慢,不太适合这个范围;对于D0<sub>19</sub>相,本文的EAM势的计算结果相比Farkas<sup>[24]</sup>的计算结果更接近第一原理计算结果;对于O相,本文的结果不仅与第一原理的结果的趋势完全一致,偏差也非常小,Farkas<sup>[24]</sup>的结果与第一原理的计算偏差也不大,而且曲线的左侧,即当晶体被压缩时,Farkas的结果与第一原理的结果趋势也完全一致,但是曲线右侧的变化趋势与第一原理计算结果不太一致,也就是当晶体膨胀时,Farkas的结果比第一原理的结果变化缓慢。

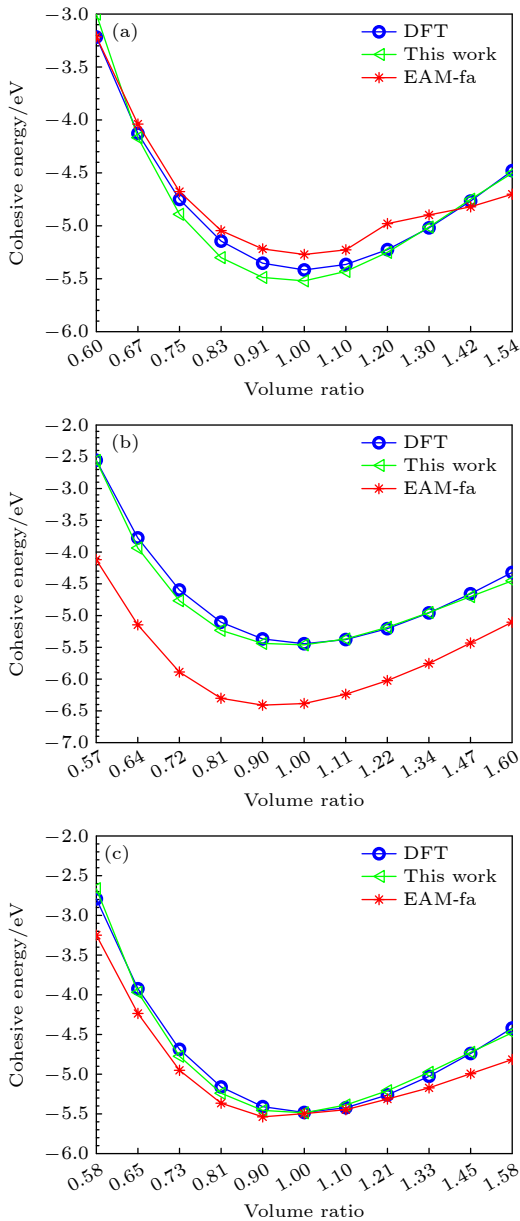


图7 Ti<sub>2</sub>AlNb合金的E-V曲线 (a) B2相; (b) D0<sub>19</sub>相; (c) O相  
Fig. 7. E-V curve of Ti<sub>2</sub>AlNb alloys: (a) B2 phase; (b) D0<sub>19</sub> phase; (c) O phase.

### 3.6 熔点

利用本文开发的EAM势通过分子动力学模拟研究了B2相的熔化转变过程,模拟盒子的大小为3456个原子的超胞,在初始B2相构型下保持初始温度,并在NVT系综下进行弛豫,升温的过程在NPT系综下进行,期间原子体积在0至1400 K附近的温度范围内呈线性增加,如图8所示.图8中可以看出B2-Ti<sub>2</sub>AlNb合金在1400 K附近发生一级相变,单位体积发生突变,正如图9所示,体系在此温度附近前后从有序构型转变为无序状态.图9中红色、绿色、蓝色的原子分别表示Ti, Al, Nb.

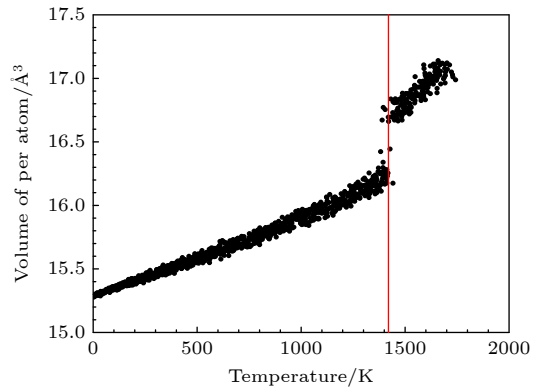


图8 B2相的每个原子的体积随温度的变化  
Fig. 8. Volume variation of each atom for B2 phase as functions of temperature.

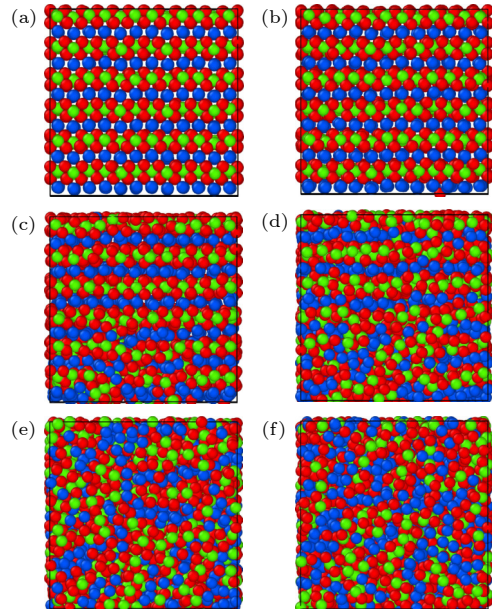


图9 B2相随温度变化的截面快照 (a) 296 K; (b) 754 K; (c) 1428 K; (d) 1390 K; (e) 1449 K; (f) 1728 K  
Fig. 9. Cross-section snapshots for B2 phase as functions of temperature: (a) 296 K; (b) 754 K; (c) 1428 K; (d) 1390 K; (e) 1449 K; (f) 1728 K.

从 Ti-Al 平衡相图<sup>[26]</sup> 中看出,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金的熔点大于 1900 K, 向  $\text{Ti}_3\text{Al}$  基合金中掺杂 Nb 可以提升合金的综合性能, 而 Ti-22 Al-26 Nb 合金 B2 相的熔点大约为 1873 K<sup>[27]</sup>, 以此为参考, 利用本文开发的 EAM 势计算的  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的熔点比此温度低了约 25%. 由于本文主要针对  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的力学性能开发 EAM 势, 拟合数据库中未包含与温度相关的数据. 一般来说, 同一种势函数形式很难同时描述低温和高温的性能, 考虑有两种改进方案, 一是在拟合数据库中加入相变等与温度相关的数据, 在保证不影响对力学性能描述的基础上, 改善势函数描述高温性能的能力; 另一种是针对高温性能开发新的原子间势, 只用于预测高温性能.

## 4 结 论

本文使用传统方法开发了  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的 EAM 势. 主要采用静态计算和分子动力学模拟两种手段考察了本文开发的 EAM 势的质量.

1) 静态计算表明, 该 EAM 势很好地再现了 B2 相  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的弹性常数、内聚能和多种缺陷形成能, 能很好地描述  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金 B2 相、 $\text{D}_{019}$  相、O 相的  $E-V$  系. 其中 B2 相的  $E-V$  关系在近距离约 3.3 Å 以内与 Rose 曲线符合的非常好.

2) 利用 Lammmps 软件模拟计算了 B2- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的各种空位形成能, 计算结果均与第一原理计算结果符合得很好. 置换原子形成能和换位原子形成能计算结果与第一原理结果相比, 其大部分缺陷形成能的误差均在 0.100 eV 以下, 对于 Al 原子置换 Ti 原子的置换原子形成能, 误差在 0.165 eV 之内, Nb 原子置换 Al 原子的置换原子形成能, 误差在 0.233 eV 以内. 利用 Lammmps 软件模拟计算了 B2 相  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  的表面能, 计算结果表明 B2 相的 (110) 面比 (100) 面更稳定, 表面能更低, 与第一原理的计算结果一致.

3) 利用 Lammmps 软件模拟研究了  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金 B2 相的熔化转变过程, 熔点的模拟结果大约为

1400 K, 低于实验结果. 主要由于开发势函数的拟合库中未包含与温度、相变相关的物理量.

本文开发的  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的 EAM 势在描述 B2 相的弹性性能, 点缺陷性能、表面能及  $E-V$  关系性能方面的能力较好, 预测可用于与这些性能相关的力学性质方面的研究.

## 参考文献

- [1] Deringer V, Csanyi G 2017 *Phys. Rev. B* **95** 094203
- [2] Alizadeh Z, Mohammadzadeh M R 2019 *Physica C* **558** 7
- [3] Jordan M I, Mitchell T M 2015 *Science* **349** 255
- [4] Smith J S, Nebgen B, Mathew N, Chen J, Lubbers N, Burakovsky L, Tretiak S, Nam H A, Germann T, Fensin S, Barros K 2021 *Nat. Commun.* **12** 1257
- [5] Artrith N, Urban A 2016 *Comput. Mater. Sci.* **114** 135
- [6] Kumpfert J 2001 *Adv. Eng. Mater.* **3** 851
- [7] Boehlert C J, Majumdar B S 1999 *Metall. Mater. Trans. A* **30** 2305
- [8] Feng A H, Li B B, Shen J 2011 *J. Mater. Metall.* **10** 30 (in Chinese) [冯艾寒, 李渤渤, 沈军 2011 *材料与冶金学报* **10** 30]
- [9] Gogia T K, Nandy T K, Banerjee D, Carisey T, Strudel J L, Franchet J M 1998 *Intermetallics* **6** 741
- [10] Banerjee D, Gogia A K, Nandi T K, Joshi V A 1988 *Acta Metall.* **36** 871
- [11] Pathak A, Singh A K 2015 *Solid State Commun.* **204** 9
- [12] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [13] Cheng C, Ma Y L, Bao Q L, Wang X, Sun J X, Zhou G, Wang H, Liu Y X, Xu D S 2019 *Comput. Mater. Sci.* **173** 109432
- [14] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [15] Voter A F 1994 *Intermetallic Compounds* (New York: Wiley) pp77–80
- [16] Mishin Y, Mehl M J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 224114
- [17] Ravi C, Vajeeston P, Mathijaya S, Asokamani R 1999 *Phys. Rev. B:Condens. Matter.* **60** 683
- [18] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* (New Jersey: John Wiley & Sons) pp57–58
- [19] Weast R C 1984 *Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton: Chemical Rubber) p64
- [20] Johnson R A 1972 *Phys. Rev. B* **6** 2094
- [21] Oh D J, Johnson R A 2011 *Mater. Res.* **3** 471
- [22] Bolef D I 1961 *Appl. Phys.* **32** 100
- [23] Agrawal A, Mishra R, Ward L, Flores K M, Windl W 2013 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 085001
- [24] Farkas D 1999 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **4** 23
- [25] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [26] Julius C S, Martin P 2006 *J. Phase Equilib. Diffus.* **27** 255
- [27] Vasudevan V K, Yang J, Woodfield A P 1996 *Scr. Mater.* **35** 1033

# Embedded-atom method potential for $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ alloys\*

Liu Jie    Liu Yan-Xia<sup>†</sup>

(*College of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China*)

( Received 28 April 2022; revised manuscript received 19 June 2022 )

## Abstract

Molecular dynamics simulation is an effective computer simulation method. However, owing to the lack of suitable interatomic potential of multicomponent alloys, the application of molecular dynamics simulation is limited. The development of interatomic potential of multicomponent alloys has always been challenging. In this work, under the framework of EAM model, a construction method of interatomic potential suitable for ternary ordered alloys is proposed, and a new interatomic potential of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloys suitable for atomic-scale mechanical behavior simulation is developed. The potential can well reproduce the elastic constants of B2- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ , unrelaxation vacancy formation energy, substitutional atom formation energy, transposition atom formation energy, surface energy and cohesive energy of three ordered phase (B2,  $\text{D0}_{19}$  and O phases ) in different volumes. To further test the potential functions, 1) the  $E$ - $V$  curve of B2 phase is calculated, and the result is well consistent with Rose curve; 2) the melting transformation process of B2 phase is studied by molecular dynamics simulation, and the results roughly reflect the experimental fact. The present work provides a way to develop the interatomic potential of multicomponent alloys, and a option for the workers who simulate and calculate the  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloys as well.

**Keywords:** embedded atom method potential,  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloys, defects

**PACS:** 34.20.Cf, 81.05.Bx, 02.70.Ns

**DOI:** [10.7498/aps.71.20220846](https://doi.org/10.7498/aps.71.20220846)

---

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFB0701304).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [ldlyx@163.com](mailto:ldlyx@163.com)

## Ti<sub>2</sub>AlNb合金的嵌入原子势

刘杰 刘艳侠

### Embedded-atom method potential for Ti<sub>2</sub>AlNb alloys

Liu Jie Liu Yan-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 203401 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220846

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220846>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

外电场下含有缔合缺陷的ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面电学性能

Electrical properties of ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces featuring aggregation defect under external electric fields

物理学报. 2022, 71(2): 026801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210635>

缺陷对铁单质薄膜磁致伸缩与磁矩演化的影响

Effect of defects on magnetostriction and magnetic moment evolution of iron thin films

物理学报. 2022, 71(1): 017502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211177>

含缺陷碳纳米管及碳纳米豆荚静动力特性模拟研究

Simulation of static and dynamic mechanical characteristics of carbon nanotubes and carbon nano-peapods with defects

物理学报. 2019, 68(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190594>

缺陷组合嵌入VO<sub>2</sub>薄膜结构的可调太赫兹吸收器

Tunable terahertz absorber with multi-defect combination embedded VO<sub>2</sub> thin film structure

物理学报. 2020, 69(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191511>

太阳能电池材料缺陷的理论与计算研究

Theoretical and computational study on defects of solar cell materials

物理学报. 2020, 69(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200656>

多层石墨烯与TiAl合金复合材料固相烧结过程中Ti<sub>2</sub>AlC与Ti<sub>3</sub>AlC的形成机制

Formation mechanisms of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC during solid-state sintering between multilayer graphene and TiAl alloy composite

物理学报. 2022, 71(19): 196801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220845>