

# TiN 晶体尺寸与其力学性能的第一性原理研究

刘学杰, 张安萍, 姜永军, 陈小强, 贾慧灵

内蒙古科技大学机械工程学院, 内蒙古包头 014010

**摘要** 纳米多晶体材料因其独特的力学性能而成为当前材料科学领域的研究热点之一, 尤其是晶粒尺寸对其力学性能的影响倍受关注。本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 模拟计算了晶粒尺寸为 0.6387—2.332nm 的 TiN 的力学性能, 得到应力-应变关系及屈服强度。计算结果表明, 随着晶粒尺寸的增加, TiN 的屈服强度降低, 晶粒呈现软化趋势。通过对应力-应变曲线分析可知: TiN 在应变 5% 处开始屈服, 其屈服强度大约为 21.5GPa; 抗拉强度发生在应变约为 15% 时, 且随着晶粒尺寸的增加, 抗拉强度降低。本文对照了屈服极限的计算值和有限元方法的拟合值, 讨论了实验中 TiN 表面的微观结构与硬度、弹性模量的关系。研究表明, TiN 试样中的缺陷对其硬度和强度有很大影响。

**关键词** 第一性原理; 晶粒尺寸; TiN; 屈服强度

**中图分类号** TB332

**文献标识码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.30.003

## Grain Size Effect on the Mechanical Properties of TiN: First-Principle Studies

LIU Xuejie, ZHANG Anping, JIANG Yongjun, CHEN Xiaoqiang, JIA Huiling

Inner Mongolia University of Science and Technology Mechanical Engineering School, Baotou 014010, Inner Mongolia, China

**Abstract** Nanoscale polycrystalline materials with unique mechanical properties become now a hot issue in the field of materials science. One of the research focuses is the grain size effect on the material mechanical properties. In this paper, the grain size effect of TiN nanocrystals is studied with the first principle method based on the density functional theory. The total energies of a series of TiN crystals with different grain sizes ranging from 0.6387nm to 2.332nm are calculated by means of the first principle method to reveal their mechanical properties in the case of simple tension. The calculation results include the strain-stress relationships and the related yield strength. The strain-stress curves show that the yield strength of TiN crystal decreases with the increase of the grain size. That means that the TiN crystal trends to softening as the result of the increase of the grain size. The stress-strain curve indicates also that TiN crystal begins to yield at the tensile strain of 5%, and the yield strength is about 21.5GPa. The TiN crystal has the highest tensile strength at approximately 15% of the tensile strain. As the grain size increases, the tensile strength of TiN decreases. The correlation between the microstructure of TiN and their hardness and elastic properties is discussed, which indicates that besides the grain size effect, the defects in the TiN film is a crucial factor that affects their hardness and strength.

**Keywords** first principles; grain size; TiN; yield strength

### 0 引言

近年来, 纳米材料的力学性能, 特别是晶粒尺寸对强度的影响, 是材料科学领域的研究热点之一。20 世纪 50 年代, Hall<sup>[1]</sup>和 Petch<sup>[2]</sup>得出了经典的 H-P 关系, 对于传统的多晶材

料来说, 可以通过细化晶粒提高材料的强度。但当晶粒减小至纳米量级, 其力学性能将发生很大的变化。对纳米纯金属 Cu 的研究表明, 随着晶粒的减小, 既有正 H-P 关系, 又有逆 H-P 关系<sup>[3]</sup>。研究人员用不同方法对此进行了研究, 但还存在

收稿日期: 2011-09-23; 修回日期: 2011-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50845065); 内蒙古自然科学基金重点项目(2010Zd02); 内蒙古自然科学基金项目(2010MS0803)

作者简介: 刘学杰, 教授, 研究方向为数字化制造, 电子信箱: xuejieliu2000@yahoo.com

有一定的问题。

(1) 实验方法。1989年 Chokshi<sup>[4]</sup>研究发现纳米尺度的晶体 Cu 和 Pd 晶粒尺寸与硬度的关系不再符合 H-P 关系,这是有关逆 H-P 关系的首次报道。而刘国权<sup>[5]</sup>于 1989 年研究发现退火后铁的硬度明显偏离 H-P 关系。2004 年王飞等<sup>[6]</sup>通过纳米压入实验得到薄膜硬度,发现晶粒尺寸对薄膜材料的压痕尺寸效应有很大的影响。采用实验方法的主要问题是,很难制备设定尺寸晶粒的样品,而且难以控制样品中不同尺寸晶粒的分布。

(2) 解析方法。2005 年 Kim 等<sup>[7]</sup>用相混合模型模拟金属材料的变形行为,对样品的蠕变行为与应变速率及晶粒尺寸的关系进行了深入研究,并找出了相关理论模型。但是,晶粒尺寸的随机分布作用未作考虑。2007 年朱爱武等<sup>[8]</sup>用几种修正模型分析和解释强度与晶粒尺寸关系不符合 H-P 关系的原因。但是,材料的微观变形方面未能够给予考虑。另外,在一些研究中,分析纳米材料屈服应力与晶粒尺寸关系的很多模型引入了与纳米材料微结构相关的假设,这些假设没有确切的依据,这使研究失去了严格的基础。

(3) 分子动力学方法。2004 年肖时方等<sup>[9]</sup>运用分子动力学方法计算了平均晶粒尺寸为 2.09—5.23nm 的纳米多晶 Ni 的微观结构和力学性能。2008 年潘志亮等<sup>[10]</sup>应用分子动力学方法模拟纳米晶铁在单向拉伸载荷作用下的力学性能与微观结构演化过程。2010 年 Jeon 等<sup>[11]</sup>研究了晶粒尺寸对纳米晶体心立方铁变形行为的影响,晶粒细化低于 14.7nm 时平均流体应力减小,不符合 H-P 关系。采用分子动力学方法的主要问题是,很难找到一个恰当合适的势函数,因而难以获得可信的计算结果。另外,时间步长的选择对计算量有很大影响。

以上各种方法都是对金属进行的研究, TiN 属于第 IV 族过渡金属氮化物,它的键合中既有金属键的性质,又有共价键的性质。因此,具有金属晶体和共价晶体共同特点:高硬度、高耐磨性、优异的热化学稳定性,并且还具有较高的导电性和超导性<sup>[12]</sup>。此外, TiN 还具有高强度,优越的耐腐蚀性能以及良好的导热性能等力学性能<sup>[13-14]</sup>,有广阔的应用前景。因此,本文选择研究 TiN 晶粒尺寸与其力学性能的关系。第一性原理可以从理论上设计新型材料并预言其众多的物理性质,具有半经验方法不可比拟的优势,可以从本质上讨论材料的许多特性,所以选择第一性原理方法开展研究。本文采用第一性原理方法研究不同晶粒尺寸的 TiN 拉伸时的应力-应变关系,找出其相应屈服极限。由此分析晶粒尺寸对其屈服极限的影响。

## 1 计算方法和模型

在对 TiN 晶粒拉伸的第一性原理计算中采用了基于密度泛函理论(DFT)的 VASP 软件包。在依据 Kohn-Shem 方程求解系统基态能量过程中,离子核和电子之间的相互作用采用超软赝势近似,交换关联能采用广义梯度近似(GGA)<sup>[15]</sup>,基

函数组是用平面波展开<sup>[16-17]</sup>,平面波的截断能为 400eV。自洽迭代过程中,电子和离子迭代次数使用的能量差收敛标准为  $10^{-6}$ eV/atom。布里渊区采用 Monkhorst-Pack<sup>[18]</sup>方法划分 K 点网格,网格选取为  $7 \times 7 \times 7$ 。

在第一性原理的计算中,作用在整个晶胞上的平均拉伸应力为

$$\sigma = \frac{1}{A} \frac{1}{l_0} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} = \frac{1 + \varepsilon}{V(\varepsilon)} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} \quad (1)$$

其中,  $A$  为拉伸的横截面积;  $l_0$  为拉伸前的长度;  $\varepsilon$  为应变;  $V$  为应变后的体积;  $E$  为应变后的能量。由式(1)可以看出,只要给定应变和应变后的能量与体积,就可以计算得出应力,进而可以得到应力-应变曲线。需要注意的是,利用基于密度泛函的第一原理方法计算 TiN 晶粒的拉伸,是在晶体元胞上施加一组递增的应变。在每个应变步骤内,需要在垂直于应变的方向上弛豫基矢和元胞内所有的原子,直至计算出的应力张量中所有与应变方向正交的分量小于 0.1GPa<sup>[19]</sup>。

为了验证计算的可靠性,首先针对 FeTi 理论拉伸强度的进行了第一性原理计算,并与文献[20]中的结果进行对比,采用的网格分别是  $5 \times 5 \times 5$ ,  $11 \times 11 \times 11$  和  $21 \times 21 \times 21$ , 文献[20]中采用网格是  $35 \times 35 \times 35$ 。

通过图 1、图 2 曲线的拟合和对比,发现拟合的曲线与参考文献[20]中的曲线有一定的差别,原因是设置的 K 点的网

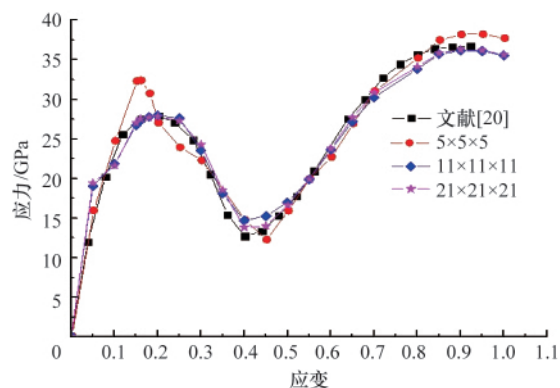


图 1 FeTi(001)应力应变曲线

Fig.1 Strain-stress curve for FeTi(001)

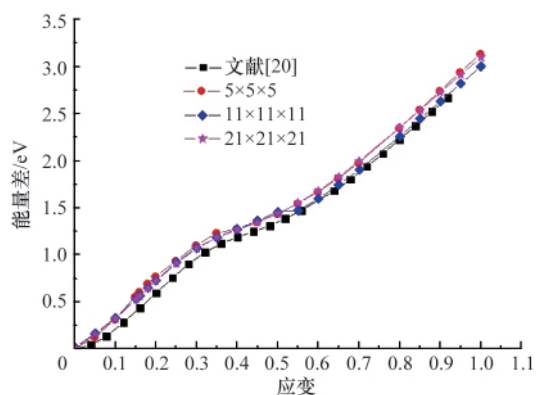


图 2 能量差应变曲线

Fig.2 Energy-strain curve

格数与其不同, INCAR 中参数的设置也不尽相同, POTCAR 的不同选择也会影响计算精度。但是, 可以看出大致趋势是一致的, 而且误差也不大。这就验证了计算模型的正确性以及此方法的可行性。

为了研究不同晶粒尺寸 TiN 的力学性能, 建立了晶粒尺

寸从 0.6387—2.332nm 的超胞模型(图 3)。超胞模型为  $2 \times 2 \times 4, 2 \times 2 \times 6, 2 \times 2 \times 8, 2 \times 2 \times 10, 2 \times 2 \times 12$ , 其中不存在缺陷, 也不会产生位错。在周期性边界条件下, 模型不包含晶界。这个简化模型可以大大降低计算量。对 TiN 拉伸的第一性原理计算中, 采用的是沿 Z 轴单向拉伸, 在晶体元胞 Z 轴上加一组递增的

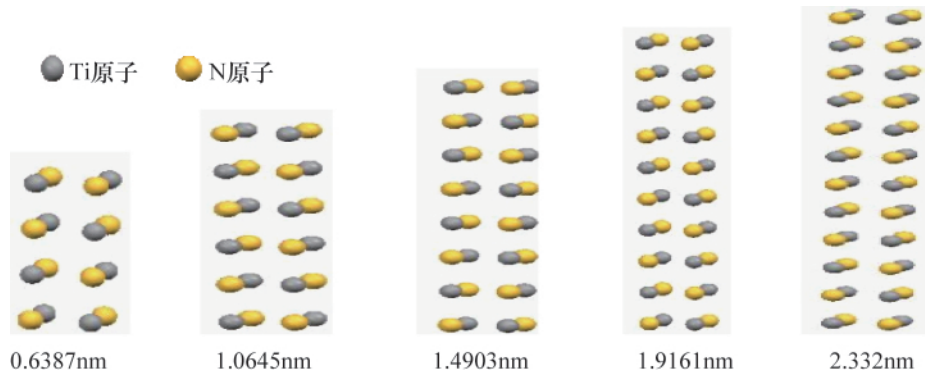


图 3 拉伸模型

Fig.3 Stretching model

应变。在每个应变步骤内, 需要在垂直于应变的方向上弛豫基矢和元胞内所有的原子, 使得除拉伸方向外其余方向应力都小于 0.1GPa。

## 2 结果和讨论

从物理机制上看, 材料从弹性变形到断裂过程中存在许多不同的形式, 而应力-应变关系可以反映材料变形的基本情况。材料科学上比较关心材料对塑性变形的抵抗能力, 也就是强度。屈服强度是衡量材料强度的重要指标; 材料所能承受的最大的应力, 即抗拉强度, 则是衡量材料强度的另一个重要指标。

图 4 显示了晶体 TiN 的拉伸计算结果。4 条曲线示出在拉伸时, 4 个不同晶粒尺寸的 TiN 试样的应力-应变对应关系。从图中可以看出, 纳米晶体 TiN 的应力-应变曲线没有非常明显的屈服阶段, 这是由于所建的模型没有缺陷, 若材料存在缺陷的话, 晶粒软化较明显, 则会出现更加明显的屈服

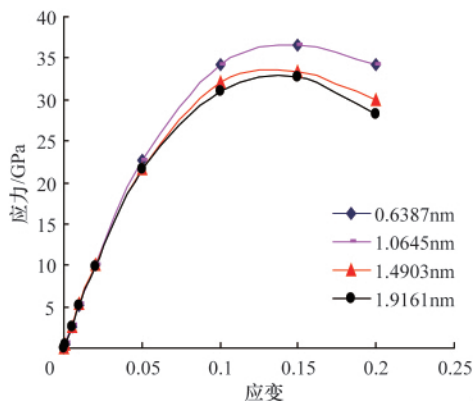


图 4 不同晶粒尺寸下应力应变曲线

Fig. 4 Strain-stress curve for different grain size

阶段。应变小于 5% 时, 应力-应变曲线呈线性变化, 为弹性变形阶段; 当应变为大于 5% 时, 应力-应变曲线不再保持线性关系, 试样屈服, 该点所对应的应力值为屈服强度, 随着应变的继续增加, 应力继续增加; 当应变约为 15% 时, 应力达到最大值之后, 随着应变的增加, 应力开始下降。也就是说过了屈服阶段后, 材料恢复抵抗变形的能力, 要使它继续变形就必须增加拉力, 应力值增大, 这也称为材料的强化阶段。此时材料所能承受的最大应力就是抗拉强度。由图 4 可以看出, 应变约为 15% 时, 所对应的是材料的抗拉强度, 且随着晶粒尺寸的增大, 材料的抗拉强度降低。

对于晶粒尺寸为 2.332nm 情况, 只计算了其屈服强度。在应力-应变曲线的基础上, 图 5 给出了不同晶粒尺寸所对应的屈服强度值, 从中看出随着晶粒尺寸的增加, 其屈服强度降低。从宏观上可以解释为晶粒尺寸较小时, 其中粒子的位移变化较少, 造成粒子位移所需用的能量较大, 显现出该晶粒的强度值较大。随着晶粒尺寸的增加, 其中的粒子位移的

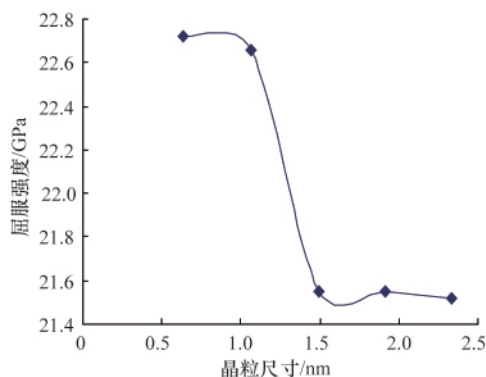


图 5 不同晶粒尺寸所对应的屈服强度

Fig. 5 Grain size vs the yield strength

可能性增加,导致其强度降低。当它降到一定程度上就会趋于平缓,屈服强度大约为 21.5GPa。

刘学杰,马琴芳等<sup>[21]</sup>通过有限元仿真方法拟合纳米压痕测量实验曲线,得到 TiN 表面的屈服强度为 12GPa,比本文采用第一性原理计算得到的屈服极限值要小,而本文计算得到的 TiN 的屈服强度比其要大。其主要原因可能在于:实验中的纳米试件中存在各种缺陷,其硬度值仅为 21GPa,当试样中缺陷较少、组织致密时,TiN 表面的硬度可以达到 43GPa<sup>[22]</sup>,甚至 60GPa<sup>[23]</sup>,当 TiN 的硬度提高时,其弹性模量也会增加,比如,TiN 的硬度为 25GPa,测得其弹性模量为 350GPa<sup>[24]</sup>,而硬度为 30GPa 时,相应的弹性模量为 450GPa<sup>[25]</sup>。由此可知,当 TiN 表面中缺陷较少时,硬度增加,屈服极限值也会较大。本文所建的计算模型是一个理想化的晶体,模型中没有缺陷的存在,所以,计算得到的屈服极限较高。这个结果说明,缺陷对于 TiN 表面的硬度、强度都有很大影响。

### 3 结论

本文采用第一性原理方法对不同晶粒尺寸 TiN 的拉伸情况进行了计算,可以得到以下结论。

(1) 不同晶粒尺寸 TiN 拉伸时的应力-应变关系曲线显示,在应变为 5%时,TiN 晶体发生屈服,其屈服强度大约为 21.5GPa。

(2) 从应力-应变曲线可以看出,抗拉强度发生在应变约为 15%时,且随着晶粒尺寸的增加,抗拉强度降低。

(3) 晶粒尺寸与屈服强度的关系表明,随着晶粒尺寸的增加,屈服强度降低,晶粒呈现软化趋势。

### 参考文献 (References)

- [1] Hall E O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results[J]. *Proc Phys Soc B*, 1951, 64: 747-753.
- [2] Petch N J. The cleavage strength of polycrystals[J]. *Iron Steel Inst*, 1953, 174: 25-28.
- [3] 卢柯,卢磊. 金属纳米材料力学性能的研究进展 [J]. *金属学报*, 2000, 36(8): 785-789.  
Lu Ke, Lu Lei. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(8): 785-789.
- [4] Chokshi A H, Rosen A, Karch J. On the Validity of the Hall-Petch relationship in the nanocrystalline materials [J]. *Scripta Mater*, 1989, 23: 1674-1684.
- [5] 刘国权. 晶粒尺寸分布对纯铁拉伸性能的影响 [J]. *物理测试*, 1989(3): 26-28.  
Liu Guoquan. *Physics Examination and Testing*, 1989(3): 26-28.
- [6] 王飞,徐可为. 晶粒尺寸及加载载荷对多晶 Cu 膜纳米压入硬度影响的研究[J]. *纳米科技*, 2004, 1(6): 49-52.  
Wang Fei, Xu Kewei. *Nanoscience & Technology*, 2004, 1(6): 49-52.
- [7] Kim H S, Estrin Y. Phase mixture modeling of the strain rate dependent mechanical behavior of nanostructured materials [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(3): 765-772.
- [8] 朱爱武,张喜燕,唐锋林. 纳米金属材料的强度与晶粒尺寸的关系[J]. *热处理技术与装备*, 2007, 21(2): 10-13.  
Zhu Aiwu, Zhang Xiyan, Tang Fenglin. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2007, 21(2): 10-13.
- [9] 肖时方,邓辉球,陈曙光,等. 纳米多晶 Ni 微观结构与力学性能的分

- 子动力学模拟[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(7): 1178-1182.  
Xiao Shifang, Deng Huiqiu, Chen Shuguang, et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(7): 1178-1182.
- [10] 潘志亮,李玉龙. 纳米晶铁单向拉伸变形的分子动力学模拟[J]. *有色金属*, 2008, 60(1): 32-36.  
Pan Zhiliang, Li Yulong. *The Chinese Nonferrous Metals*, 2008, 60(1): 32-36.
- [11] Jeon J B, Lee B J, Chang Y W. Molecular dynamics simulation study of the effect of grain size on the deformation behavior of nanocrystalline body-centered cubic iron[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(6): 494-497.
- [12] Kobayashi A. Formation of TiN coatings by gas tunnel type plasma reactive spraying [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 132 (2-3): 152-157.
- [13] 肖卫华,崔秀芳,何正彪. TiN 薄膜的制备及其纳米力学性能研究[J]. *河南理工大学学报: 自然科学版*, 2010, 29(4): 538-542.  
Xiao Weihua, Cui Xiufang, He Zhengbiao. *Journal of Henan Polytechnic University: Natural Science*, 2010, 29(4): 538-542.
- [14] 徐晔,蔡珣,陈秋龙,等. Ti-Si-N 纳米超硬膜的研究进展 [J]. *新技术新工艺*, 2006, 6(8): 5-8.  
Xu Hua, Cai Xun, Chen Qiulong, et al. *New Technology & New Process*, 2006, 6(8): 5-8.
- [15] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Filohais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys Rev B*, 1992, 46 (11): 6671-6687.
- [16] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [17] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. *Phys Rev B*, 1993, 47(1): 558-561.
- [18] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [19] 张冀. 轻元素共价材料理想强度和储氢功能的第一性原理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.  
Zhang Ji. *Ideal strength and hydrogen storage of light elements covalent solids from first principles studies*[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [20] 李章伟. B2 结构金属间化合物物力学性质的第一性原理研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2008.  
Li Zhangwei. *The mechanical properties of B2 Structure in intermetallic compounds of first principles study*[D]. Beijing: Capital Normal University, 2008.
- [21] 刘学杰,马琴芳,任元. 采用有限元仿真研究 TiN 和 Ti-Si-N 的力学性能特点[J]. *安徽大学学报: 自然科学版*, 2010, 34(6): 32-36.  
Liu Xuejie, Ma Qinfang, Ren Yuan. *Journal of Anhui University: Natural Sciences*, 2010, 34(6): 32-36.
- [22] 徐建华,王昕,马胜利,等. TiN 纳米薄膜的高硬度及其产生机制[J]. *材料研究学报*, 2008, 22(2): 201-204.  
Xu Jianhua, Wang Xin, Ma Shengli, et al. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, 22(2): 201-204.
- [23] Musil J, Kadlec S, Vyskočil J, et al. New results in d.c. reactive magnetron deposition of TiN<sub>x</sub> films[J]. *Thin Solid Films*, 167(1-2): 107-120.
- [24] 刘洪喜,蒋业华,周荣,等. 等离子体浸没离子注入与沉积合成 TiN 薄膜的滚动接触疲劳寿命和机械性能[J]. *金属学报*, 2008, 44(3): 325-330.  
Liu Hongxi, Jiang Yehua, Zhou Rong, et al. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(3): 325-330.
- [25] 张泰华,郇勇,王秀兰. 亚微米氮化钛膜的纳米压痕和划痕测定[J]. *力学学报*, 2003, 35(4): 498-502.  
Zhang Taihua, Xuan Yong, Wang Xiulan. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2003, 35(4): 498-502.

(责任编辑 刘志远)