

过渡元素掺杂 NiTi 合金的第一性原理研究

席 蒙, 尚家香

(北京航空航天大学, 北京 100191)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法系统的计算了 3d、4d 和 5d 过渡元素掺杂的 NiTi 合金晶格参数、形成能、弹性常数和电荷密度, 探讨了合金元素的占位倾向以及对马氏体相变温度的影响。计算结果表明, V、Cr、Mn、Fe、Co、Pd、Cu 各族元素倾向于占据 Ni 位; Sc、Y、Zr、Hf 倾向于占据 Ti 位。V、Cr、Mn、Fe、Co 各族元素和 Pd、Pt 取代 Ni, V、Cr、Mn、Fe 各族取代 Ti 能够不同程度的降低 NiTi 合金的相变温度 M_s ; Hf、Zr、Au、Ag 取代 Ni 以及 Sc、Y、Hf、Zr 取代 Ti 为能够升高 NiTi 合金的相变温度 M_s ; Cu 取代 Ni 则基本不改变 NiTi 合金的相变温度 M_s 。这些结果与实验结果一致, 进而从微观角度解释了合金元素对相变温度的影响规律。

关键词: 过渡元素; NiTi 合金; 第一性原理计算

中图分类号: TG139.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2041-05

NiTi 形状记忆合金是最早发展的记忆合金, 由于其记忆效应优良、性能稳定、生物相容性好而受到了材料科学和工程界的重视, 在医疗器械、工业器械和日常生活中有广泛应用^[1,2]。为了进一步改善合金性能, 使其适应不同环境下的使用要求, 研究者通过添加合金元素改变 NiTi 合金的相变温度和滞后特性及机械性能。

大量的实验研究已经取得较为一致的结果: 添加少量 Fe, Co, Mn, Cr, V, Mo (<10 at%) 等可以显著降低相变温度 M_s ^[3-5], 而且掺杂浓度越高 M_s 下降就越显著; 添加 Au, Pt, Pd, Hf, Zr 等元素可以提高 M_s , 其中 Pt, Pd, Hf 只有在掺杂浓度较大 (>10 at%) 时才会提高 M_s ^[5-8], 但同时合金的形状记忆性能变差; Cu 的添加对 NiTi 合金 M_s 影响不大, 但可以抑制合金相变点的成分敏感性, 同时相变滞后却明显变窄^[9]。

近年来关于 NiTi 基形状记忆合金的理论研究也取得了丰富的成果: G. Bozzolo 等^[10]研究了 Fe, Pd, Pt, Au, Zr 等元素在 NiTi 合金中的占位, 发现所有元素都倾向于优先占据低于平衡配比的亚点阵中的位置。A. J. Freeman 等^[11]采用第一性原理方法研究发现 NiTi 晶格沿 <100>{011} 基面剪切 B2-B19' 的相变是无势垒的相变路径。Q. M. Hu 等^[12]采用第一性原理计算发现 NiTiZr 合金中弹性常数 C44 与相变温度 M_s 关系密切, 当 Zr 浓度小于 10 at% 时, C44 增加; 大于 10 at% 时, C44 减小。

虽然 NiTi 基形状记忆合金的研究已经取得了丰富的成果, 但是有关第 3 元素影响 NiTi 合金性质及相

变温度的机制一直没有系统的阐明。本工作采用第一性原理计算方法获得过渡元素掺杂 NiTi 合金的晶格常数、形成能、弹性模量、电子密度, 系统的研究过渡元素的加入对 NiTi 合金性质的影响并从微观的电子结构层面上分析这些影响之所以发生的原因。

1 方法和模型

采用基于密度泛函理论^[13,14]的第一性原理平面波赝势方法的计算软件包 VASP^[15,16]完成, 使用 PAW^[17]赝势平面波方法, 交换关联能的表述取 GGA-PBE^[18]的形式。计算参数设置截断能取 450 eV, 布里渊区 K 点取样采用 Monkhorst-Pack 方式撒点的 11×11×11 网格。结构弛豫到每个原子受力小于 0.1 eV/nm。所采用的参数值都经过测试以保证计算结果的准确性与可靠性, 所有的结构都进行了充分的结构优化。

为了研究过渡元素对 NiTi 合金性质的影响, 建立了 2×2×2 的 NiTi 合金体心立方 B2 结构超胞, 如图 1 所示为过渡元素取代合金中 Ni 的模型, 棕色球代表晶体中的 Ni 原子, 绿色球代表晶体中的 Ti 原子, 蓝色球代表添加的过渡元素原子。当过渡元素取代合金中 Ti 的情况时, 只需将该模型中的 Ni、Ti 原子位置进行交换即可。该超胞模型共包含 16 个原子, 过渡元素取代其中 1 个 Ni 或 Ti 原子, 相当于 6.25 at% 掺杂浓度的 NiTi-X 合金。本研究计算了 3d、4d 和 5d 过渡元素加入 NiTi 合金后合金的晶格常数、形成能、弹性常数和差分电荷密度。

收稿日期: 2015-08-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51371017)

作者简介: 席 蒙, 男, 1989 年生, 硕士生, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191, 电话: 010-82316500, E-mail: 15810539935@126.com

2 结果与讨论

2.1 晶格常数

图 2a、2b 所示分别为过渡元素取代 NiTi 合金中 Ni、Ti (掺杂浓度 6.25 at%) 后的晶格常数。图 2 中横坐标为过渡元素在元素周期表中所处族的序号, 即 3 代表 Sc 族过渡元素, 包括 Sc 和 Y, 4 代表 Ti 族过渡元素, 包括 Ti、Zr 和 Hf, 后面依次类推, 12 则代表最后一个过渡族, 即 Zn、Cd 族元素, 以后部分中横坐标含义相同。

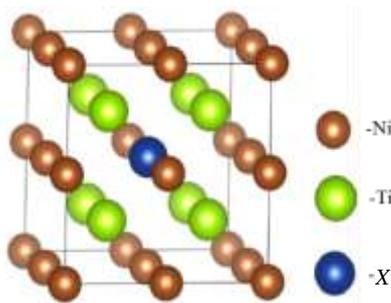


图 1 NiTi 2×2×2 超胞模型

Fig.1 Model of NiTi 2×2×2 supercell

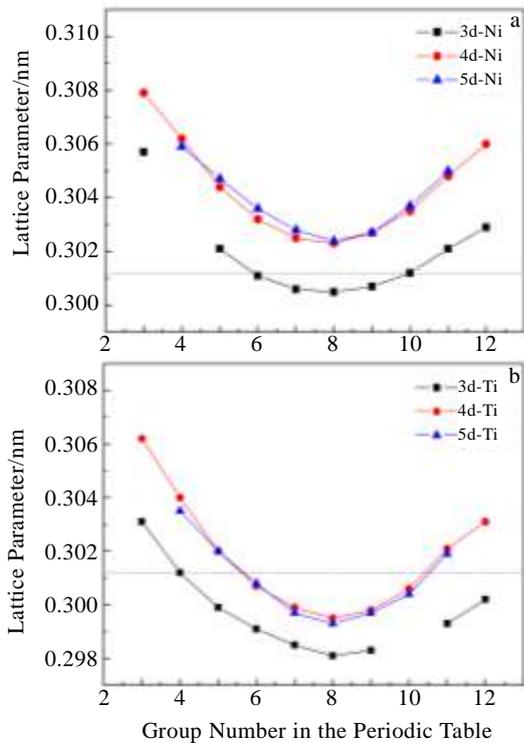


图 2 Ni7Ti8X 和 Ni8Ti7X 晶格常数

Fig.2 Lattice parameters of Ni7Ti8X (a) and Ni8Ti7X (b)

本研究计算的 B2 结构 NiTi 合金晶格常数为 $a=0.3012 \text{ nm}$ (图 2 中虚线标示), 与实验值 $a=0.3013 \text{ nm}$ ^[11] 和理论计算值 $a=0.3019 \text{ nm}$ ^[11] 相一致。由图 2 可知, 过渡元素取代 Ni 和取代 Ti 规律相似, 即同一周期掺杂从左到右, 晶格常数先减小后增大, 同族的 4d、5d 元素掺杂晶格常数基本相同且大于该族的 3d 元素掺杂。这与过渡元素原子半径的变化相一致。此外同种元素取代 Ti 的晶格常数比取代 Ni 时小, 这是由于 Ti 原子的半径比 Ni 原子半径大。

2.2 形成能

为了判断过渡元素分别取代 NiTi 合金中的 Ni、Ti 原子后合金的稳定性及过渡元素的占位倾向, 计算了各元素分别取代超胞中一个 Ni、Ti 原子的合金形成能, 结果如图 3 所示。形成能定义为:

$$E_F = \frac{1}{16} [E_{\text{TOT}} - (mE_{\text{Ni}} + nE_{\text{Ti}} + E_X)] \quad (1)$$

式中, E_{TOT} 为超胞的总能量, E_{Ni} 、 E_{Ti} 、 E_X 分别为 Ni、Ti 和掺杂元素稳定单质的单原子能量, m 、 n 为超胞中 Ni、Ti 原子数目。B2 结构 NiTi 形成能为 -0.360 eV/atom (图 3 中虚线标示), 与实验值 -0.351 eV/atom ^[19] 和计算值 -0.353 eV/atom ^[11] 基本一致。

由图 3 可以看出, 第 1, 除了 Zn、Cd 以外, 所有元素取代 Ni 或 Ti 的合金形成能都小于零, 即 Zn、Cd 掺杂不能在 NiTi 合金中形成稳定结构, 而所有其他元素则无论取代 Ni 还是 Ti 都可能在 NiTi 中形成稳定结构。第 2, 同周期元素自左至右取代 Ni 原子时的形成能先降低后升高, 而取代 Ti 则相反(除 Cu、Zn 两族外), 自左至右先升高后降低, 大多数情况下同族元素取代同一位置时形成能相差不大。第 3, 同种元素取代 Ni 和 Ti 时的形成能不同, 表明在 2 种情况下合金的稳定性不同且 NiTi 合金中过渡元素具有优先占位的趋势。

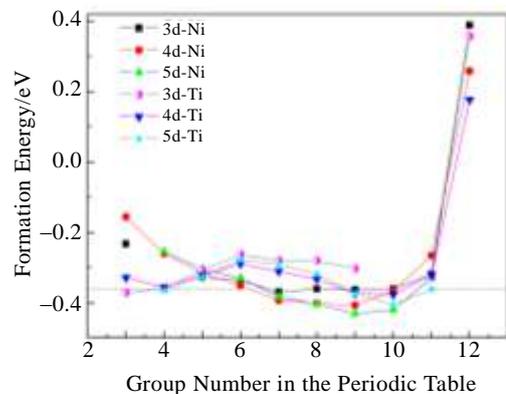


图 3 过渡元素掺杂的 NiTi 合金形成能

Fig.3 Formation energy of NiTi alloyed by transition elements

一般来说形成能越负稳定性越好, 取代 2 种位置的形成功能相差越大元素的占位倾向性越显著。由此可知, 第 3、4 族的 Sc、Y、Zr、Hf 取代 Ti 的形成能小于取代 Ni 的形成能, 因此这 4 种元素在 NiTi 合金中取代 Ti 的结构更稳定, 因此倾向于占据 Ti 原子的位置。第 5 族的 V、Nb、Ta 取代 Ni 和 Ti 其形成能相当, 因此它们取代 2 种位置的结构稳定性相当, 且没有显著的占位倾向。Cr、Mn、Fe、Co 四族元素取代 Ni 的形成能则比取代 Ti 的形成能更低, 即这些元素在 NiTi 合金中取代 Ni 后的结构更稳定, 它们倾向于占据 Ni 原子的位置。其余 Pd、Pt、Cu、Ag、Au 几种元素从形成能上比较取代 Ni 和 Ti 相差不大, 因此没有明显的占位倾向。

2.3 弹性模量

从弹性性质上理解过渡元素的添加对 NiTi 合金马氏体相变的影响, 采用 VASP5.2 设置 ISIF=3, NFREE=4, IBRION=6, 最大应变 2%, 内部拟合应力-应变关系, 得到过渡元素取代 Ni 的 Ni₇XTi₈ 合金弹性常数 C₄₄ 和 C'。C₄₄ 和 C' 主要表征 B2 母相非基面剪切 (001)[110]_{B2} 和基面剪切(110)[110]_{B2} 变形的难易程度, 对 NiTi 合金马氏体相变过程有重要影响, 二者的值越大, 相变阻力越大, M_s 就越低。C₄₄ 与单斜变形相联系, 相变过程为 B2-B19' 时是主要因素; C' 与正交变形相联系, 相变过程为 B2-B19 时是主要因素。NiTi 合金的 B2-B19-B19' 结构及相互之间的关联如图 4 所示^[20]。

图 5 所示为过渡元素取代 Ni 形成的 Ni₇XTi₈ 合金的弹性常数 C₄₄ 和 C'。本研究计算得到 B2 结构 NiTi 合金的弹性常数 C₄₄ 和 C' 分别为 51 和 11 GPa (图 5 中虚线标示), 与实验值 34, 9 GPa^[21] 和计算值 46, 19 GPa^[11] 基本一致, 可以保证计算的有效性。

由图 5 可知, Sc、Ti 两族元素取代 Ni 使合金的 C₄₄ 下降且 C' 增大, 这些元素的加入后合金的马氏体相变为 B2-B19', C₄₄ 起主要作用, 预示合金的相变

温度 M_s 会升高, 实验也表明 Hf 和 Zr 的加入能有效的提高合金的 M_s^[5]。周期中间部分的 V、Cr、Mn、Fe、Co 这 5 族元素取代 Ni 原子会使合金的 C₄₄ 与 C' 有不同程度的增大, 这些合金的马氏体相变模式都为 B2-B19', 因此切相变的阻力会增大, 从而导致 M_s 的大幅度降低, 实验表明这些元素的加入能够非常有效的降低马氏体相变的温度^[5]。Pd、Pt 2 种元素取代 Ni 后, 合金的 C₄₄ 变化不大, 而 C' 则有所降低。实验证实这 2 种元素随着添加含量增大, M_s 先是稍有降低, 含量超过 10 at% 之后近乎线性的大幅度升高^[5]。Cu 取代 Ni 后合金的 C₄₄ 基本不变, 而 C' 则略有增加, 这预示了 Cu 的加入会略微降低 M_s, 而实验表明, Cu 的加入基本不改变 M_s, 但会使相变热滞显著减小。Ag 和 Au 的加入则使 C₄₄ 与 C' 都降低, 预示 M_s 会升高, 与实验结果相一致^[5]。Zn、Cd 不能在 NiTi 合金中形成稳定结构, 不做讨论。

2.4 差分电荷密度

图 6 所示为 3d 过渡元素分别取代 Ni、Ti 后合金的 (110) 面的差分电荷密度, 掺杂原子都位于中央, Sc(Ti) 表示 Sc 取代 Ti 的位置, V(Ni) 表示 V 取代 Ni 的位置, 其余类似。红色表示电荷密度增加, 蓝色表示电荷密度减少。图中给出了 Sc 取代两种位置的差分电荷密度, 其余都只给出较稳定占位方式的情况。4d、5d 过渡元素掺杂后体系的差分电荷密度变化与 3d 类似, 因此以 3d 周期为例进行分析, 而直接给出后者的结果。

差分电荷密度按照下式计算:

$$\Delta\rho = \rho_{TOT} - \sum_{i=Ni,Ti,X} \rho_i \tag{2}$$

其中, ρ_{TOT} 和 $\rho_{i(i=Ni, Ti, X)}$ 分别为平衡状态下体系成键后的总电荷密度和相应位置的原子电荷密度。

由图 6 可知, 与二元 NiTi 合金相比, Sc 取代 Ni 时与最近邻的 Ti 原子间的电荷密度显著减少, 但与次

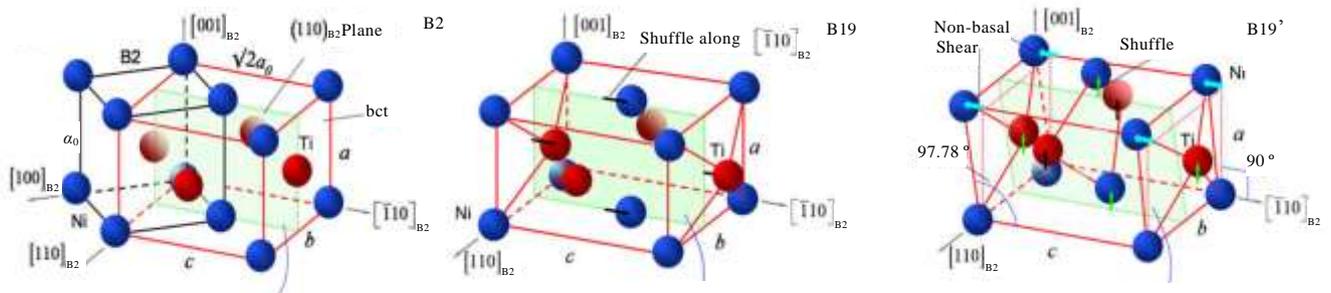


图 4 NiTi 合金 B2/B19/B19' 的结构及相互关联

Fig.4 Structures and relationship of B2/B19/B19' of NiTi alloy^[21]

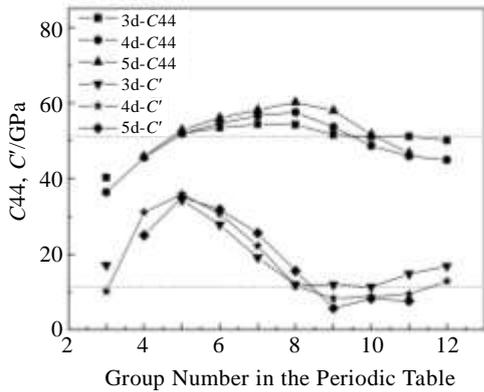


图 5 过渡元素取代 Ni 的 NiTi 合金弹性模量(C44 和 C')
Fig.5 C44 and C' of NiTi alloyed by transition elements

邻近的 Ni 原子之间电荷密度有所增加, 表明 Sc-Ti 之间的成键作用很弱, Sc-Ni 则有所增强。由于取代元素形成稳定结构的能力主要由其与最近邻原子间的相互作用的强弱决定, 因而这一结构不稳定。Sc 取代 Ti 后与最近邻的 Ni 原子之间的电荷密度也有减少, 但程度较小, 相比于取代 Ni 而言结构的稳定性要好。结合 Sc 取代 Ti 的形成能更低, 可以认为 Sc 在 NiTi 中倾向于占据 Ti 原子的位置, 同时减弱体系的成键作用, 因此相变阻力减小, 导致合金的 M_s 点升高。

当 V、Cr、Mn、Fe、Co 取代 Ni 时, 与周围最近邻的 Ti 原子之间的电荷密度显著增加, 且呈现各向异性 (Co 较弱), 表明取代原子与近邻的 Ti 原子间产生较强的共价键性质的相互作用, 使体系的稳定性大大提高。而取代 Ti 时则没有这种共价键的强化作用, 因此它们取代 Ni 和 Ti 都能形成稳定结构, 倾向于优先占据 Ni 原子位置, 同时由于体系共价相互作用显著增强导致相变阻力增大, 体系 M_s 大幅下降。

Cu 取代 Ni 后与最近邻原子间的电荷密度变化不大, 分布呈球形对称, 几乎不改变体系的相互作用, 而取代 Ti 会削弱体系的相互作用, 因此倾向于取代 Ni 的位置且对 M_s 影响不大。Zn 取代 Ni、Ti 结构都不稳定。

综合形成能与差分电荷密度显示的键合作用, 根据形成能越负、成键相互作用越强结构稳定性越高, Sc、Y、Zr、Hf 取代 Ti 比取代 Ni 的结构更稳定, 倾向于占据 Ti 位; V、Cr、Mn、Fe、Co、Pd、Cu 几族元素取代 Ni 的比取代 Ti 的结构更稳定, 倾向于占据 Ni 位; Zn、Cd 取代两种位置形成能都大于零, 不能形成稳定结构。

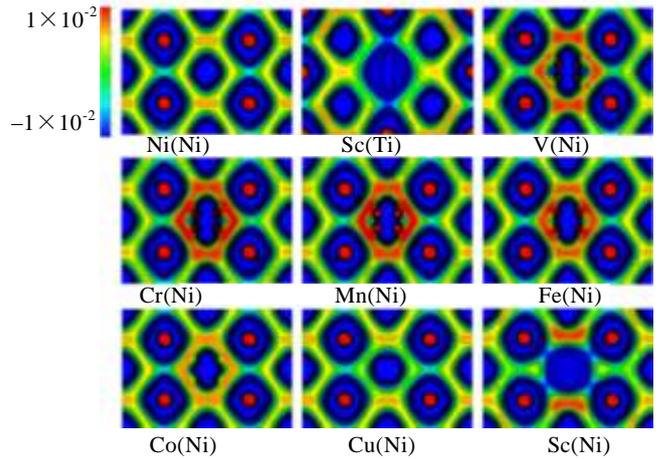


图 6 3d 过渡元素取代的 NiTi 合金(110)面差分电荷密度
Fig.6 (110) surface deformation charge density map of NiTi alloyed by 3d transition elements

分析过渡元素取代的合金弹性常数和差分电荷密度图, 根据 C' 与 $C44$ 越大、成键相互作用越强则相变阻力越大, 导致体系马氏体相变温度降低, 在掺杂浓度为 6.25 at% 时: V、Cr、Mn、Fe、Co 各族元素和 Pd、Pt 取代 Ni, V、Cr、Mn、Fe 各族取代 Ti 能够不同程度的降低 NiTi 合金的 M_s 点; Hf、Zr、Au、Ag 取代 Ni, Sc、Y、Hf、Zr 取代 Ti 能够升高 NiTi 合金的 M_s 点; Cu 取代 Ni 则基本不改变 M_s 点。

3 结 论

1) NiTi 合金中过渡元素掺杂同周期从左到右, 晶格常数先增大后减小, 同族的 4d、5d 元素掺杂晶格常数基本相同并大于该族的 3d 元素掺杂, 而同种元素取代 Ti 的晶格常数比取代 Ni 时小, 掺杂元素的原子半径起着重要作用。

2) 从形成能和电子密度的角度可以解释, 在 NiTi 中, Sc、Y、Zr、Hf 倾向于占据 Ti 位; V、Cr、Mn、Fe、Co、Pd、Cu 几族元素倾向于占据 Ni 位; Zn、Cd 取代 2 种位置形成能大于零, 不能形成稳定结构。

3) 可以从弹性常数和电子密度角度来理解相变温度, 根据 C' 与 $C44$ 越大、成键相互作用越强则相变阻力越大, 导致体系马氏体相变温度降低。V、Cr、Mn、Fe、Co 各族元素和 Pd、Pt 取代 Ni, V、Cr、Mn、Fe 各族取代 Ti 能够不同程度的降低 NiTi 合金的 M_s ; Hf、Zr、Au、Ag 取代 Ni 以及 Sc、Y、Hf、Zr 取代 Ti 能够升高 NiTi 合金的 M_s ; Cu 取代 Ni 则基本不改变 M_s 。这些结果与实验结果一致, 从微观角度解释了合金元素对相变温度的影响规律。

参考文献 References

- [1] Coda A, Urbano M, Fumagalli L *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2009, 18: 725
- [2] Jani J M, Leary M, Subic A *et al.* *Materials & Design*[J], 2014, 56: 1078
- [3] Li Guifa(李贵发), Zhu Shenliang(朱深亮), Lu Shiqiang(鲁世强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(12): 2519
- [4] Ding Zhen(丁 振), Liu Fushun(刘福顺), Li Yan(李 岩). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica* (航空学报)[J], 2004, 25: 611
- [5] Ostuka K, Ren X B. *Prog Mater Sci*[J], 2005, 50: 511
- [6] Mehrdad Z, Liu Y, White T J. *Intermetallics*[J], 2008, 16: 876
- [7] Meng X L, Cai W, Chen F *et al.* *Scripta Mater*[J], 2006, 54: 1599
- [8] Eckelmeyer K H. *Scripta Metall Mater*[J], 1976, 10: 667
- [9] Xie Z L, Cheng G P, Liu Y. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 361
- [10] Bozzolo G, Noebe R D, Mosca H O. *J Alloys and Compounds*[J], 2005, 389: 80
- [11] Hatcher N, Kontsevoi O Y, Freeman A J. *Phys Rev B*[J], 2009, 79: 020 202
- [12] Hu Q M, Yang R, Lu J M *et al.* *Phys Rev B*[J], 2007, 76: 224 201
- [13] Hohenberg P, Kohn W. *Physical Review*[J], 1964, 136(B): 864
- [14] Kohn W, Sham L J. *Physical Review*[J], 1965, 140 (A): 1133
- [15] Kresse G, Hafner J. *Phys Rev B*[J], 1993, 47: 558
- [16] Kresse G, Furthmuller J. *Phys Rev B*[J], 1996, 54: 11 169
- [17] Kresse G, Joubert D. *Phys Rev B*[J], 1999, 59: 1758
- [18] Perdew J, Wang Y. *Phys Rev B*[J], 1992, 45: 13 244
- [19] Gachon J, Notin M, Hertz J. *Thermochim Acta*[J], 1981, 48: 155
- [20] Kibey S, Sehitoglu H, Johnson D D. *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 1624
- [21] Brill T, Mittelbach S, Assmus W. *J Phys: Condens Matter*[J], 1991, 3: 9621

First Principle Study on NiTi Alloyed with Transition Elements

Xi Meng, Shang Jiexiang

(Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Lattice parameters, formation energy, elastic modulus and deformation charge density of NiTi alloyed by 3d, 4d, 5d transition elements have been calculated by the first principle method based on density functional theory (DFT). Then we discussed the site preference of transition elements in NiTi and their influence on the martensitic transformation temperature of NiTi. The results show that when the transition elements are added to NiTi alloy: (1) the groups of V, Cr, Mn, Fe, Co, Pd, Cu prefer the Ni-sites; (2) Sc, Y, Zr, Hf prefer the Ti-sites; (3) Zn and Cd can't form a stable structure. In the martensitic phase transformation process, the bigger C44 /C' and stronger bonding interaction mean the stronger transition resistance, which lead to a lower transformation temperature. By analyzing the elastics modulus and the differential charge density map of NiTi, we can infer that: (1) the replacement of Ni by the groups of V, Cr, Mn, Fe, Co or by Pd, Pt and the replacement of Ti by V, Cr, Mn, Fe will lower the transformation temperature M_s ; (2) substitution of Hf, Zr, Ag, Au for Ni and substitution of Sc, Y, Hf, Zr for Ti will increase the transformation temperature M_s ; (3) transformation temperature will be almost unchanged when Cu substitutes for Ni. These results are consistent with the experimental and we can understand the influence of alloying elements on the phase transformation temperature of NiTi from the microscopic point of view.

Key words: transition elements; NiTi alloy; first-principles calculation

Corresponding author: Shang Jiexiang, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-82316500, E-mail: shangjx@buaa.edu.cn