

Zr-Ti 合金相稳定性与弹性性质的第一性原理研究

杨相冠, 梁小平, 王 雨, 栾佰峰

(重庆大学, 重庆 400044)

摘 要: 利用特殊准随机结构(special quasi-random structure, SQS)超晶胞模型及第一性原理计算研究了 $Zr_{1-x}Ti_x$ 合金中 Ti 含量及相结构 (hcp 与 bcc 结构, α 相与 β 相) 对合金相稳定性及弹性性质的影响。研究表明: 从弹性性质上看, Ti 含量增加会使 Zr-Ti 合金的结构更加稳定, Zr-Ti 合金 α 相的结构稳定性普遍高于 β 相; Zr-Ti 合金普遍具有延展性, Zr-Ti 合金的 α 相具有更高的硬度并且其硬度和韧性都与 Ti 元素浓度成正比, Zr-Ti 合金的 β 相具有更高的韧性; 从电子结构上看, Ti 不会显著改变 hcp 结构和 bcc 结构 Zr-Ti 合金系统的态密度 (DOS), Zr-Ti 合金系统的 DOS 分布中的费米能级与纯 Zr 系统的相似, Ti 含量对 Zr-Ti 合金的相稳定性影响不大。

关键词: 第一性原理; 相稳定性; 弹性性质; 锆钛合金

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2004-07

2012 年以前, Ti 合金由于其出色的物理机械性能, 被广泛应用于空天结构件中, 但是 Ti 合金的强度较低, 抗撞击性能较差, 面对越来越复杂的空间环境其适用性明显降低。近年来, Zr 合金由于其高强度/重量比, 低中子吸收面积, 优异的疲劳/裂纹扩展性能和耐腐蚀性, 使其已成为航空航天、能源和化工行业中的重要材料。在 Zr 合金中, 添加不同的元素作为合金元素, 或作为杂质存在, 能够极大地影响 Zr 合金的相稳定性和力学性质。燕山大学亚稳材料技术与科学实验室据此在 Ti6Al4V 合金的基础上开发出了 Zr47Ti45Al5V3 合金^[1-6]。该合金与 Ti6Al4V 合金相比具有更高的强度和硬度, 在空间中具有更可观的应用前景。作为 Zr47Ti45Al5V3 合金中主要成分的 Zr 和 Ti 属于周期表中同一组的元素, 并具有类似的化学性质。而且, 以往的研究表明^[7-10]: Zr-Ti 系二元合金表现出较强的固溶强化作用, 并且相转变温度可通过调节元素组分来控制。然而, Zr-Ti 合金系统的微观结构如何影响其性能却未见报道, 所以, 为了全面了解 Zr-Ti 合金中微观结构与性能之间的关系, 在设计不同性能的 ZrTiAlV 合金时定制合金微观结构及成分, 本文采用 Zunger 等人^[11-13]开发的特殊准随机结构 (special quasi-random structures, SQS) 方法建立了 Zr-Ti 合金无序固溶体的超晶胞模型, 在此基础上利用第一性原理方法研究了不同 Ti 含量下 Zr-Ti 合金的相稳定性与弹性性质, 以期对 ZrTiAlV 合金的设计提供

理论依据。

1 计算模型与方法

1.1 计算模型

为了研究不同相结构、不同 Ti 含量的 Zr-Ti 合金的相稳定性和弹性性质, 本文首先通过特殊准随机结构 (SQS) 方法分别建立了包含 100 个原子的 Ti 原子分数不同的密排六方结构 (hexagonal close-packed, hcp, α 相) Zr-Ti 超晶胞模型和体心立方结构 (body-centered cubic, bcc, β 相) Zr-Ti 超晶胞模型, 在考虑超晶胞内局部弛豫的情况下再现了原子配置的随机性。其中, $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$ hcp 结构与 bcc 结构的 SQS 模型作为 Zr-Ti 合金的典型系统如图 1 所示。本文建模所使用的 Zr-Ti 合金系统以及它们的相结构^[14-22]如表 1 所示。

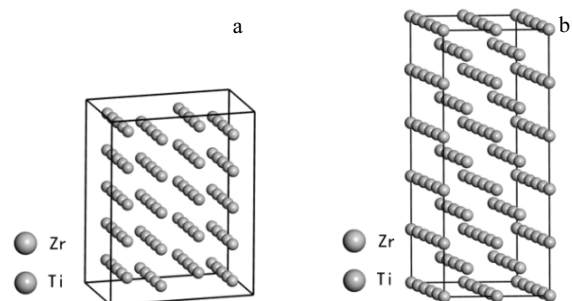


图 1 $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$ 的 SQS 模型

Fig.1 SQS model of $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$: (a) hcp structure and (b) bcc structure



收稿日期: 2019-06-09

基金项目: 中央高校基本科研基金 (106112017CDJQJ138803)

作者简介: 杨相冠, 男, 1993 年生, 硕士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, 电话: 023-65127306, E-mail: 584225491@qq.com

表1 本文建模所使用的 Zr-Ti 合金系统以及它们的相结构

Table 1 Zr-Ti alloy systems used in the modeling and their phase structures

System	Structure
Zr Zr _{0.94} Ti _{0.06} Zr _{0.7} Ti _{0.3} Zr _{0.5} Ti _{0.5} Zr _{0.35} Ti _{0.65} Zr _{0.3} Ti _{0.7} Zr _{0.07} Ti _{0.93} Ti	Phase type: α Structure type: hcp Space group: P63/mmc Pearson symbol: hP2 
Zr Zr _{0.5} Ti _{0.5} Zr _{0.11} Ti _{0.89} Ti	Phase type: β Structure type: bcc Space group: Im-3m Pearson symbol: cI2 

1.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论 (DFT)^[23] 赝势平面波法的总能计算软件包 (Cambridge serial total energy package, CASTEP)^[24] 对 Ti 原子分数不同、结构不同的 Zr-Ti 合金系统 SQS 模型进行第一性原理计算, 计算时 Zr 和 Ti 的价电子分别为 $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ 和 $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。在计算过程中选用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids (PBEsol) 势函^[25] 对 Zr-Ti 合金系统中的电子与电子间的交换关联能进行处理, 并通过自洽迭代法 (SCF) 对总能进行收敛性计算, 收敛差值为 5×10^{-7} eV/unit。为了提高计算速度和计算精度, 所有的计算均执行于倒易空间中, 并通过超软 (Ultrasoft) 赝势平面波动能截断点来控制。经过收敛性测试后, 确定布里渊区 k 点取样为 0.42 eV/nm, 平面波截断能设置为 350 eV。在进行所有计算前, 利用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)^[26] 方法对化合物晶体结构进行几何优化, 以寻找最稳定结构。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

在进行晶体结构的计算时, 首先利用第一性原理计算对 Ti 原子分数不同的 hcp 结构和 bcc 结构的 Zr-Ti 合金系统 SQS 模型晶体参数进行优化, 然后根据优化后超晶胞的晶体参数计算出单晶胞的晶体参数, 由此得到了各 Zr-Ti 合金系统的晶体参数, 如表 2、表 3 所示。

与文献中的实验值相比, hcp 结构计算值的相对误差控制在 0.5% 以内, 其平均偏差大约是 0.1%, bcc 结构计算值的相对误差也在 4% 以内; 总体上各 Zr-Ti 合金系统晶体参数的计算值和实验数据基本吻合。

表2 hcp 结构 Zr-Ti 合金系统晶体参数的计算值和实验值

Table 2 Calculated and experimental values of crystal parameters of hcp-structured Zr-Ti alloy systems

System	Lattice parameters/ $\times 10^{-1}$ nm			Refs.
	a	b	c	
Zr	3.231	3.231	5.17	Present
	3.244	3.244	5.168	Cal. ^[10]
	3.231	3.231	5.148	Exp. ^[10]
Zr _{0.94} Ti _{0.06}	3.149	3.149	5.059	Present
	3.148	3.148	5.054	Exp. ^[16]
Zr _{0.7} Ti _{0.3}	3.145	3.145	5.024	Present
	3.140	3.140	5.020	Exp. ^[14]
Zr _{0.5} Ti _{0.5}	3.057	3.057	4.866	Present
	3.104	3.104	4.912	Cal. ^[10]
	3.051	3.051	4.859	Exp. ^[18]
Zr _{0.35} Ti _{0.65}	3.043	3.043	4.964	Present
	3.040	3.040	4.960	Exp. ^[19]
Zr _{0.3} Ti _{0.7}	3.037	3.037	4.835	Present
	3.040	3.040	4.830	Exp. ^[14]
Zr _{0.07} Ti _{0.93}	2.992	2.992	4.773	Present
	2.991	2.991	4.768	Exp. ^[16]
Ti	2.939	2.939	4.673	Present
	2.924	2.924	4.664	Cal. ^[10]
	2.951	2.951	4.684	Exp. ^[10]

表3 bcc 结构 Zr-Ti 合金系统晶体参数的计算值和实验值

Table 3 Calculated and experimental values of crystal parameters of bcc-structured Zr-Ti alloy systems

System	Lattice parameters/ $\times 10^{-1}$ nm			Refs.
	a	b	c	
Zr	3.525	3.525	3.525	Present
	3.510	3.510	3.510	Exp. ^[20]
Zr _{0.5} Ti _{0.5}	3.373	3.373	3.373	Present
	3.424	3.424	3.424	Cal. ^[10]
Zr _{0.11} Ti _{0.89}	3.428	3.428	3.428	Exp. ^[21]
	3.332	3.332	3.332	Present
Ti	3.353	3.353	3.353	Exp. ^[16]
	3.216	3.216	3.216	Present
	3.327	3.327	3.327	Exp. ^[22]

2.2 弹性性质

为了研究 Zr-Ti 合金的弹性性质, 本文计算了 hcp 结构和 bcc 结构的 Zr-Ti 合金系统的弹性常数, 计算结果如表 4、表 5 及图 2、图 3 所示。

一般来说, 弹性常数中 C_{11} 和 C_{33} 反映了沿 a 和 c 方向的线性压缩阻力, C_{44} 间接反映了固体的压痕硬度^[27]。如图 2 所示, 计算得到的 hcp 结构 Zr-Ti 合金系统的弹性常数中, C_{11} 和 C_{33} 的弹性常数大于其他弹性常数。由此可知, 它们在沿 a 和 c 轴的单轴应力下是不可压缩的。而且, 对于六方结构晶体来说, C_{33} 的值大于 C_{11} 的值, 表明了 c 轴比 a 轴更难压缩。结合图 2、图 3 可以看出, 这些 Zr-Ti 合金系统的 C_{44} 总

表 4 hcp 结构的 Zr-Ti 合金系统弹性常数的计算值

Table 4 Calculated values of elastic constant of hcp structured Zr-Ti alloy systems

System	Elastic constant/GPa					
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Zr	159.2	48.1	64.6	173.9	14.7	55.6
Zr _{0.94} Ti _{0.06}	136	29.1	47.9	136.8	27.7	53.5
Zr _{0.7} Ti _{0.3}	139.9	31.1	50	147.7	27.6	54.4
Zr _{0.5} Ti _{0.5}	180.4	51.7	76.4	199.6	26.2	64.4
	158.9 ^[10]	71.6 ^[10]	70.1 ^[10]	159.9 ^[10]	27.9 ^[10]	/
Zr _{0.35} Ti _{0.65}	176.9	44.4	70.9	186.1	26.9	66.2
Zr _{0.3} Ti _{0.7}	184.9	55.9	80.8	207.5	25.7	64.5
Zr _{0.07} Ti _{0.93}	208.4	69	96.7	216.4	32.4	69.7
Ti	206.3	68.3	75.8	216.4	48.7	69

表 5 bcc 结构的 Zr-Ti 合金系统弹性常数的计算值

Table 5 Calculated values of elastic constant of bcc structured Zr-Ti alloy systems

System	Elastic constant/GPa		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Zr	112.723 8	78.806 9	40.928 4
Zr _{0.5} Ti _{0.5}	91.571	78.491 1	21.445 85
	89.6 ^[10]	99.2 ^[10]	37.4 ^[10]
Zr _{0.11} Ti _{0.89}	129.798 3	91.036 95	29.492 65
Ti	51.232 45	89.063 6	34.660 1

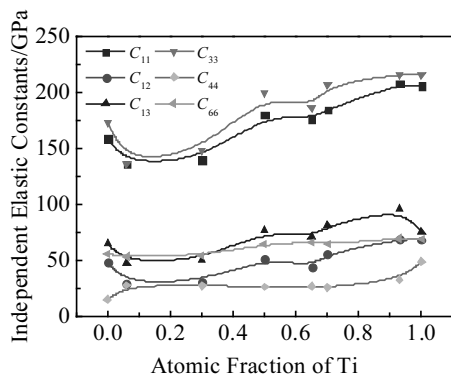


图 2 Ti 原子分数对 hcp 结构 Zr-Ti 合金系统弹性常数的影响
Fig.2 Effect of Ti atomic fraction on the elastic constants of hcp-structured Zr-Ti alloy systems

体上在 14.7~48.7 GPa 范围内并且普遍较小, 这表明本文中研究的所有 Zr-Ti 合金系统在 (100) 平面中抵抗剪切变形的能力都很弱。根据 Pettifor^[28]报道的金属和化合物中原子键合的角度特征可以通过柯西 (Cauchy) 压力 $C_{12}-C_{44}$ 来描述, 原子键合的角度特性可以描述原子水平下材料的脆性或延展性。如果球形原子嵌入周围相邻的电子气中而导致原子键合更偏向于形成金属键, 那么 Cauchy 压力将是正的^[29], 而如果 Cauchy 压力是负的, 则表示其原子键合具有角度或方向特性, 可以认为是脆性材料。对于本文中研究的所有 Zr-Ti

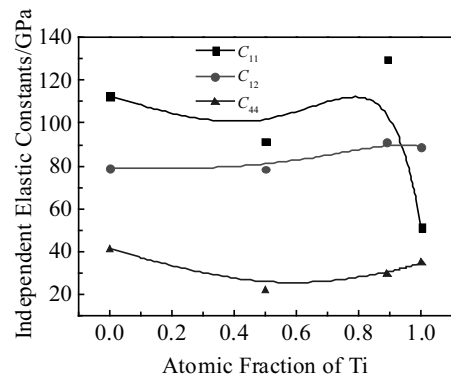


图 3 Ti 原子分数对 bcc 结构 Zr-Ti 合金系统弹性常数的影响
Fig.3 Effect of Ti atomic fraction on the elastic constant of bcc-structured Zr-Ti alloy systems

合金系统, 它们在计算过程中设定的环境条件下具有正的柯西压力, 这表明它们均具有延展性。

在判断 Zr-Ti 合金系统的力学稳定性时, 根据 Born-Huang 的力学稳定性理论, 对不同的晶体结构, 其稳定性判据是不同的。

六方晶系有 6 个独立的弹性常数 $C_{ij}(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ 和 $C_{66})$, 其保持稳定性条件为: $C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2 > 0$ 。

立方晶系有 3 个独立的弹性常数 $C_{ij}(C_{11}, C_{12}$ 和 $C_{44})$, 其保持稳定性条件为: $C_{11}+2C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|$ 。

根据表 4、表 5 中计算的 Zr-Ti 合金系统的弹性常数, 可以发现, hcp 结构的 Zr-Ti 合金系统满足各自稳定性条件, 表明它们均具有稳定结构, 这也与文献^[10]相符。bcc 结构的 Ti 系统不具有稳定结构。

对多晶体材料相关的弹性性能, 如体模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)、 B/G 比值及泊松比(ν), 可根据单晶材料的弹性常数, 再结合 Voigt-Reuss-Hill (VRH)理论^[30]通过以下 (1)~(8) 式计算得到, 其中 S_{ij} 为弹性系数, 可通过求弹性常数的逆矩阵得到。

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{9} + 2 \frac{C_{12} + C_{13} + C_{23}}{9} \quad (1)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (2)$$

$$B_H = (B_V + B_R) / 2 \quad (3)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{15} - \frac{C_{12} + C_{13} + C_{23}}{15} - \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{5} \quad (4)$$

$$\frac{15}{G_R} = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (5)$$

$$G_H = (G_V + G_R) / 2 \quad (6)$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (8)$$

根据表 4、表 5 中的弹性常数及上述计算公式, 可以计算出各 Zr-Ti 合金系统的弹性性能, 如表 6, 表 7 及图 4~图 6 所示。

一般来说, 材料的体模量 B 越高, 则其平均价键强度越高, 体模量一般用于衡量材料抵抗外力的能力。从图 4 中可以看出: 在 hcp 结构的 Zr-Ti 合金系统中 $Zr_{0.07}Ti_{0.93}$ 体模量最高, 达到 128 GPa 左右, $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$ 、

表 6 hcp 结构 Zr-Ti 系统合金弹性性能的计算值

Table 6 Calculated values of elastic properties of Zr-Ti alloy systems with hcp structure

System	B_H /GPa	G_H /GPa	B_H/G_H	E /GPa	ν
Zr	93.705 6	31.987 41	2.929 45	86.158 52	0.347
$Zr_{0.94}Ti_{0.06}$	73.028 35	38.980 87	1.873 44	99.278 42	0.273
$Zr_{0.7}Ti_{0.3}$	76.347 7	39.768 96	1.919 78	101.656 2	0.278
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}$	107.087 4	43.379 49	2.468 61	114.656 6	0.322
$Zr_{0.35}Ti_{0.65}$	100.945 6	43.965 92	2.295 6	115.176 4	0.310
$Zr_{0.3}Ti_{0.7}$	111.719 4	43.287 35	2.580 88	115.008 2	0.328
$Zr_{0.07}Ti_{0.93}$	128.253 8	48.748 89	2.630 91	129.801	0.331
Ti	118.671 5	59.739 48	1.986 48	153.466 6	0.284

表 7 bcc 结构的 Zr-Ti 合金系统弹性性能的计算值

Table 7 Calculated values of elastic properties of Zr-Ti alloy systems with bcc structure

System	B_H /GPa	G_H /GPa	B_H/G_H	E /GPa	ν
Zr	90.112 53	28.743 2	3.135 1	77.942	0.356
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}$	82.851 07	13.350 9	6.205 7	38.011	0.424
$Zr_{0.11}Ti_{0.89}$	103.957 4	24.924 05	4.171	69.239	0.389
Ti	76.453 22	-123.742	-	-	-

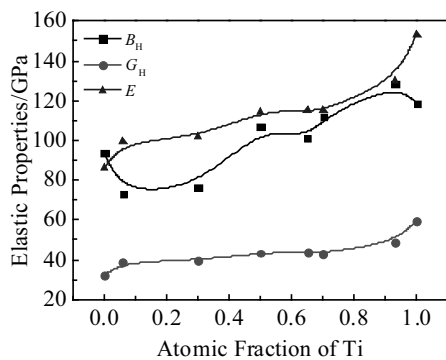


图 4 Ti 原子分数对 hcp 结构 Zr-Ti 合金系统 B_H 、 G_H 、 E 的影响

Fig.4 Effect of Ti atomic fraction on B_H , G_H and E of hcp structured Zr-Ti alloy systems

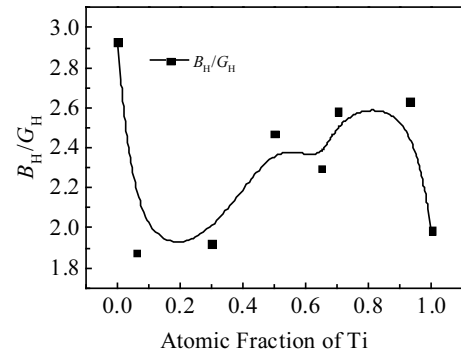


图 5 Ti 原子分数对 hcp 结构的 Zr-Ti 合金系统 B_H/G_H 的影响
Fig.5 Effect of Ti atomic fraction on B_H/G_H of hcp-structured Zr-Ti alloy systems

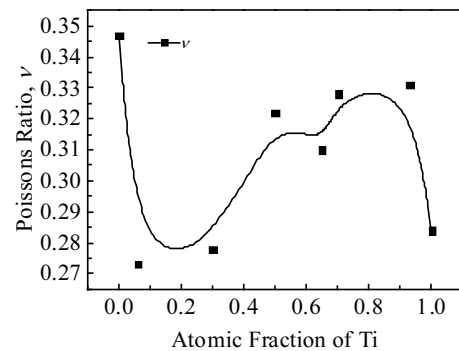


图 6 Ti 原子分数对 hcp 结构的 Zr-Ti 合金系统泊松比 ν 的影响
Fig.6 Effect of Ti atomic fraction on ν of hcp-structured Zr-Ti alloy systems

$Zr_{0.35}Ti_{0.65}$ 、 $Zr_{0.3}Ti_{0.7}$ 之间 B_H 差距不大, 也达到了 100~112 GPa, $Zr_{0.94}Ti_{0.06}$ 、 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}$ 的 B_H 则只有 75 GPa 左右, 低于 hcp 结构的纯 Ti 系统的 B_H (118 GPa) 以及纯 Zr 系统的 B_H (93 GPa); 从表 7 中可以看出, 在 bcc 结构的 Zr-Ti 合金系统及纯 Zr 系统中, $Zr_{0.11}Ti_{0.89}$ 体模量最高, 达到 103 GPa 左右, 纯 Zr 系统次之, 也达到了 90 GPa, $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$ 最低, 体模量为 83 GPa 左右。所以可以推断, 在各 Zr-Ti 合金中 $Zr_{0.07}Ti_{0.93}$ 的 α 相具有最高的抵抗外力的能力。

以往的研究显示: 剪切模量 G 和杨氏模量 E 在一定程度上能够评估材料的硬度, 并且与硬度呈正相关关系。从图 4 中可以发现: hcp 结构 Zr-Ti 合金系统的剪切模量、杨氏模量从大到小按以下顺序排列: $Ti > Zr_{0.07}Ti_{0.93} > Zr_{0.3}Ti_{0.7} > Zr_{0.35}Ti_{0.65} > Zr_{0.5}Ti_{0.5} > Zr_{0.7}Ti_{0.3} > Zr_{0.94}Ti_{0.06} > Zr$, hcp 结构 Zr-Ti 合金系统的剪切模量和杨氏模量与 Ti 原子分数成正比; 从表 7

中可知, bcc 结构 Zr-Ti 合金系统的剪切模量、杨氏模量从大到小按以下顺序排列: $Zr > Zr_{0.11}Ti_{0.89} > Zr_{0.5}Ti_{0.5}$, 但是普遍低于 hcp 结构, 这表明 Zr-Ti 合金的 α 相具有更高的硬度。

杨氏模量也可以用来评估材料的刚度, 而且一般来说杨氏模量越大, 材料的刚度就越大, 从图 4 中可以看出, Zr-Ti 合金 α 相的刚度与 Ti 元素浓度成正比。

在评估韧性时, 由 Pugh^[31]提出的体模量与剪切模量的比值 (B/G) 已被广泛用于评估材料的韧性。高 B/G 比意味着材料具有较高的延展性, 反之则意味着材料具有较高的脆性。其中, 判定韧性材料与脆性材料的临界值约为 1.75, 当 $B/G < 1.75$ 时材料往往呈现出脆性, 反之则呈现塑性。另外, 泊松比 ν 用于量化晶体抗剪切变形的稳定性, 其数值通常分布范围为 $-1 \sim 0.5$, 泊松比值越大, 材料的塑性越好, 如果 ν 高于 0.26, 表明材料是韧性的^[32]。此外, 泊松比 ν 与 B/G 揭示的定性规律一致。表 6、表 7 也记录了 hcp 结构和 bcc 结构的 Zr-Ti 合金系统的 B/G 值和泊松比, 可以发现, hcp 结构和 bcc 结构的 Zr-Ti 合金都具有大于 1.75 的 B/G 比。

另外, 由表 6、表 7 可知, 所有 hcp 结构和 bcc 结构的 Zr-Ti 合金系统的泊松比均大于临界点 0.26, 这与 B/G 的结果一致。从图 5 和图 6 也可以观察到, hcp 结构的 $Zr_{0.07}Ti_{0.93}$ 具有最高的 B/G 比和泊松比, $Zr_{0.94}Ti_{0.06}$ 具有最低的 B/G 比和泊松比, Zr-Ti 合金 α 相的韧性与 Ti 元素浓度成正比; 而 hcp 结构 Zr-Ti 系统的 B/G 与泊松比普遍小于 bcc 结构, 这表明 Zr-Ti 合金的 β 相具有更高的韧性。

2.3 电子结构

对于合金系统, 通常情况下都需要计算它们的电子结构以进一步理解它们的键合特性并进一步揭示它们的结构稳定性机制。为了研究 Zr-Ti 合金系统的电子结构, 本文计算了它们的态密度 (density of states, DOS)。

如果在态密度中存在“赭能隙”则可以根据费米能级与“赭能隙”的位置关系来判断合金结构的稳定性。“赭能隙”即在费米能级两侧分别有两个尖峰且两个尖峰之间的 DOS 并不为零而形成波谷, 其宽度为两尖峰之间的宽度。赭能隙的宽度直接体现了原子间共价性的强度, 一般来说, 赭能隙的宽度与原子间共价性的强度成正比。当费米能级位于赭能隙的右侧, 即成键态均被电子所占据, 表明其具有稳态结构, 反之, 表明其为亚稳态或非稳态结构。赭能隙的宽度在一定程度上能直接体现 Zr 原子与 Ti 原子之间共价性的强度, 一般来说, 赭能隙越宽, 表明共价性越强。

图 7 是 hcp 结构的 Zr-Ti 合金系统在费米能级附近的态密度(DOS)图。

从图 7 中可以看出: hcp 结构 Zr-Ti 合金系统的电子结构具有极大的相似性, 在费米能级(0 eV)附近均出现波谷, 说明了赭能隙的存在。从图 7 中可知, hcp 结构 Zr-Ti 合金系统的赭能隙宽度分别为 1.52($Zr_{0.94}Ti_{0.06}$)、1.53($Zr_{0.7}Ti_{0.3}$)、1.17($Zr_{0.5}Ti_{0.5}$)、1.81($Zr_{0.35}Ti_{0.65}$)、1.18 ($Zr_{0.3}Ti_{0.7}$) eV 和 1.40($Zr_{0.07}Ti_{0.93}$) eV, 表明它们中 Zr、Ti 原子间成键的共价性都很弱, 在它们之中 $Zr_{0.35}Ti_{0.65}$ 的共价性最强, $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$ 的共价性最弱。这些 hcp 结构 Zr-Ti 合金系统在费米能级处都具有 2.0 eV 以上的高总态密度, 这表明 Zr、Ti 原子之间有大量的金属键合行为, 它们均具有很强的金属特性且金属性随着 Ti 原子分数的增加而减弱。此外, hcp 结构 Zr-Ti 合金系统费米能级均在赭能隙附近, 说明 Zr-Ti 合金 α 相都具有较高的稳定结构。

图 8 是 bcc 结构 Zr-Ti 合金系统在费米能级附近的态密度(DOS)图。

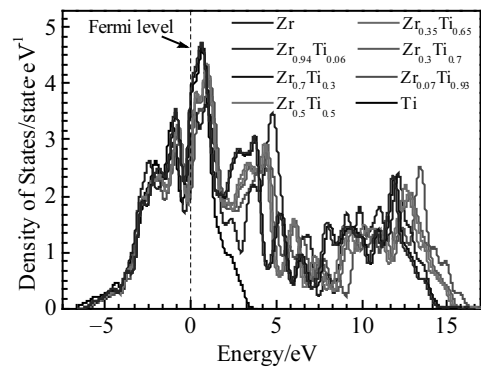


图 7 hcp 结构 Zr-Ti 合金系统在费米能级附近的态密度
Fig.7 Density of states near the Fermi level of the hcp-structured Zr-Ti alloy systems

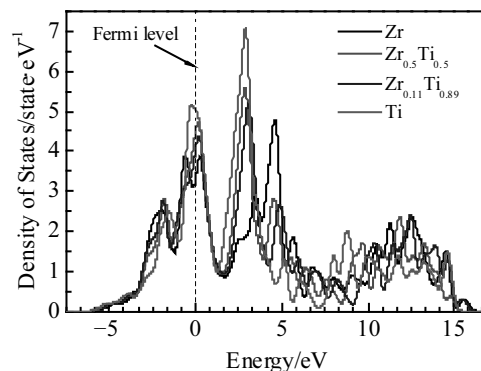


图 8 bcc 结构 Zr-Ti 合金系统在费米能级附近的态密度
Fig.8 Density of states near the Fermi level of the bcc-structured Zr-Ti alloy systems

从图 8 中可以看出: 只有 Zr 的费米能级(0 eV)附近出现波谷, 有较窄的带隙存在, 表明 bcc 结构的 Zr 中存在少量的共价键合行为。结合图 7、图 8 可以看出, bcc 结构 Zr-Ti 合金系统的电子结构也具有极大的相似性, 在费米能级处都具有 3.0 eV 以上的高态密度, 均高于 hcp 结构的 Zr-Ti 合金, 这表明 bcc 结构 Zr-Ti 合金系统中的 Zr、Ti 原子之间有更多的金属键合行为, 这会导致它们的结构稳定性更低。此外, 从图 8 中可以看出, bcc 结构纯 Ti 系统在费米能级附近不存在带隙, 并且拥有很高的态密度, 这说明 Zr-Ti 合金 β 相不具有稳态结构。

3 结 论

1) 从弹性性质的角度来看, 随着 Ti 含量的增加, Zr-Ti 合金的结构会更加稳定, Zr-Ti 合金的 α 相普遍比 β 相具有更高的结构稳定性。

2) Zr-Ti 合金普遍具有延展性, 其中, Zr-Ti 合金的 α 相具有更高的硬度并且其硬度和韧性都与 Ti 元素浓度成正比, Zr-Ti 合金的 β 相具有更高的韧性。

3) 从电子结构的角度来看, 因为电子结构的相似性, Ti 不会显著改变 hcp 结构和 bcc 结构 Zr-Ti 合金系统的 DOS, Zr-Ti 合金系统的 DOS 分布中的费米能级与纯 Zr 系统的相似, 因此, Ti 含量对 Zr-Ti 合金的相稳定性影响不大。

参考文献 References

- [1] Liang S X, Ma M Z, Jing R *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2012, 532: 1
- [2] Liang S X, Yin L X, Che H W *et al.* *Materials & Design*[J], 2013, 52: 246
- [3] Liang S X, Yin L X, Che H W *et al.* *Materials & Design*[J], 2014, 55: 864
- [4] Liang S X, Yin L X, Jing R *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2013, 28(19): 2715
- [5] Tan Y B, Yang L H, Tian C *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2013, 577: 218
- [6] Zhng C X, Wang L M, Liu R P *et al.* *Materials Characterization*[J], 2017, 127: 231
- [7] Hsu H C, Wu S C, Sung Y C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 488(1): 279
- [8] Nakasuji K, Okada M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213(1-2): 162
- [9] Hsu H C, Wu S C, Hsu S K *et al.* *Materials Characterization*[J], 2011, 62(2): 157
- [10] Zhou W C, Sahara R, Tsuchiya K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 727: 579
- [11] Zunger A, Wei S H, Ferreira L G *et al.* *Physical Review Letters*[J], 1990, 65: 353
- [12] Wei S H, Ferreira L G, Bernard J E *et al.* *Physical Review B* [J], 1990, 42: 9622
- [13] Hass K C, Davis L C, Zunger A. *Physical Review B*[J], 1990, 42: 3757
- [14] Duwez P. *Journal of the Institute of Metals*[J], 1951, 80: 525
- [15] Harris I R, Raynor G V. *Journal of the Less-Common Metals* [J], 1964, 6(1): 70
- [16] Oliynyk A O, Oryshchyn S V, Lomnytska Y F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 545: 80
- [17] Duwez P. *JOM*[J], 1951, 3(9): 765
- [18] Farrar P A, Adler S. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*[J], 1966, 236(7): 1061
- [19] Miron N F, Shcherbak V I, Bykov V N *et al.* *Soviet Physics Crystallography*[J], 1971, 16: 266
- [20] Badaeva T A, Alekseenko G K. *Journal of Inorganic Chemistry*[J], 1959, 4: 848
- [21] Doi T J, Ishida H, Umezawa T. *Nippon Kinzoku Gakkaishi*[J], 1966, 30(2): 139
- [22] Cuff F B, Grant N J, Floe C F. *JOM*[J], 1952, 4(8): 848
- [23] Kohn W, Sham L J. *Physical Review*[J], 1965, 140(4A): 1133
- [24] Clark S J, Segall M D, Pickard C J *et al.* *Zeitschrift fur Kristallographie*[J], 2005, 220(5-6): 567
- [25] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2008, 100: 136 406
- [26] Fischer T H, Almlof J. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1992, 96(24): 9768
- [27] Li C X, Duan Y H, Hu W C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 66
- [28] Pettifor D G. *Materials Science and Technology*[J], 1992, 8(4): 345
- [29] Johnson R A. *Physical Review B*[J], 1988, 37(8): 3924
- [30] Hill R. *Proceedings of the Physical Society. Section A*[J], 1952, 65(5): 349
- [31] Pugh S F. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*[J], 1954, 45(367): 823
- [32] Qi C J, Jiang Y H, Liu Y Z *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(4): 5843

First-principles Study on Phase Stability and Elastic Properties of Zr-Ti Alloy

Yang Xiangguan, Liang Xiaoping, Wang Yu, Luan Baifeng

(Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The super-cell models based on SQS method and first-principles calculation were established to investigate the influences of Ti concentration and phase structure (hcp and bcc structure) (α and β phase) on phase stability and elastic properties in $Zr_{1-x}Ti_x$ systems. The results show that from the perspective of elastic properties, the structure of Zr-Ti alloy is more stable with the increase in Ti content. The α phase of Zr-Ti alloy generally has higher structural stability than β phase; Zr-Ti alloys generally have ductility. The α phase of Zr-Ti alloy has higher hardness and its hardness and toughness are proportional to the concentration of Ti. The β phase of Zr-Ti alloy has higher toughness. From the perspective of electronic structure, the concentration of Ti does not significantly change the DOS of hcp structure and the bcc structure of the Zr-Ti alloy systems. The Fermi level in the DOS distribution of the Zr-Ti alloy system is similar to that of the pure Zr system. Therefore, the content of Ti in the Zr-Ti alloy has little effect on the phase stability of the Zr-Ti alloy.

Key words: first-principles; phase stability; elastic property; Zr-Ti alloy

Corresponding author: Liang Xiaoping, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65127306, E-mail: xpliang@cqu.edu.cn