

Zr 合金设计方法的研究现状及发展趋势

张夫恩¹, 栾佰峰¹, 王 轩¹, 张新宇², 刘日平²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院 轻合金国际联合实验室, 重庆 400044)

(2. 燕山大学 亚稳态材料科学与技术国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: Zr 合金具有高硬度、高熔点、低热膨胀系数、耐腐蚀性好和热中子截面吸收低等优良的特性, 因此被逐渐开发应用于核工业、航空航天、生物医学等领域。本研究介绍了 Zr 合金成分设计方法及研究现状, 主要涉及的合金设计方法包括: 经验法/半经验法、第一性原理计算法、d 电子轨道法以及 CALPHAD 法。其中, 重点介绍了第一性原理计算涉及的 Zr 合金的研究方法及现状。借助有效的合金设计方法和高效的计算机运算可以更加有效、系统地了解材料力学行为特性与微观结构之间的关系, 为合金成分设计提供理论依据。结合国内外 Zr 合金设计方法的研究进展与成果, 探讨了 Zr 合金设计领域的研究发展趋势。

关键词: Zr 合金; 合金成分设计; 第一性原理计算; 晶体结构模型; 力学性能

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)05-1819-06

锆具有高硬度、高熔点、低热膨胀系数、耐腐蚀性能等优良的特性, 其合金被广泛应用于核工程领域, 如 Zr-2.5Nb 合金因其优良的耐腐蚀性和力学性能尤其是其低的热中子捕捉能力, 被用作核燃料包壳管材料^[1]。锆具有生物无毒性和低模量的特性, 近年来, 在生物医学领域受到广泛的关注, 如逐步取代传统 TiAlV 合金应用于人体假肢等医疗用途^[2]。同时, 由于锆具有高抗辐照性能、好的抗高温蠕变性能和低密度等优点, 也成为开发航空航天飞行器的备选材料^[3]。但金属锆的强度仅为 300~400 MPa, 不能满足结构材料的强度要求, 因此需进行合金化处理以提升其强度及其它力学性能。随着合金设计方法的不断改进和发展, 金属锆的应用范围也在不断拓展, 如应用于设计非晶合金材料、涂层材料等。本工作主要对目前锆合金的设计方法进行总结, 旨在为新型锆合金的研发设计提供参考依据。

1 经验/半经验法

在传统合金设计过程中, 许多方法可以满足合金具有优良强度、高的抗疲劳强度或良好的韧性等力学性能要求, 但这些方法大都是经验法、半经验法或设计试错法, 缺少物理理论作为依据, 很大程度上依赖于合金设计者的直觉和经验, 设计新合金过程中通常会造大量人力、物力的浪费。

1.1 热力学设计

热力学合金设计法主要应用于热力学影响较大的合金, 如高熵合金和块状合金等。学者结合相图法进行成分设计, 主要考虑混合焓 (ΔH_{mix}) 和原子尺寸差 (δ) 等因素。Park 等人^[4]利用界面能与晶格失配的关系设计 Al-Ti-V-Zr 合金, 通过添加过渡元素减少晶格失配, 降低界面能, 增加合金的高温强度。吉布斯自由能可用来评判高熵合金的稳定性, Melnick 等人^[5]总结了多元合金从液态转变为置换固溶体时吉布斯自由能与浓度的关系, 合金的吉布斯自由能越小, 其稳定性越好, 通过蒙特卡罗法对 W-Ta-Mo、W-Ta-Mo-Nb-V 等合金成分进行热力学计算, 获得最小吉布斯自由能的合金组成。

1.2 团簇结构模型设计方法

在多元金属合金中, 不同元素具有负的混合焓 (ΔH_{mix}) 和显著的尺寸差 (δ), 从而引起合金原子形成高密度和高堆积率的原子团簇结构。Wang 等人^[6]对 Ni-Zr-Al 合金利用该模型进行合金设计, 选择 Ni_9Zr_4 作为二十面体团簇, Al 作为胶合原子, 从而组成团簇-胶合结构, 沿着特定的成分组成线, 设计出一系列 $(\text{Ni}_{0.64}\text{Zr}_{0.36})_{100-x}\text{Al}_x$ 合金, 通过选取不同的 x 值和实验比较, 得到一个满足设计要求的合金成分。Wang 等人^[7]还设计了 Ti-Fe-Zr 涂层合金材料, 将 Ti_9Fe_4 作为团簇结构, Zr 作为胶合原子, 分别设计了

收稿日期: 2019-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (U1867202, 51531005, 51421001); 中央高校基础研究基金 (106112017CDJQJ138803)

作者简介: 张夫恩, 男, 1983 年生, 博士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400040, E-mail: zhangfuenallen@163.com

$[\text{Ti}_9\text{Fe}_4](\text{Zr})_1$ 、 $[\text{Ti}_9\text{Fe}_4]_3(\text{Zr})_1$ 、 $[\text{Ti}_9\text{Fe}_4]_2(\text{Zr})_1$ 、 $[\text{Ti}_9\text{Fe}_4](\text{Zr})_2$ 和 $[\text{Ti}_9\text{Fe}_4](\text{Zr})_3$ 等 5 种合金, 通过实验对比合金的微观结构、显微硬度及摩擦特性, 认为 $[\text{Ti}_9\text{Fe}_4](\text{Zr})_1$ 具有最优的摩擦性能。

1.3 价电子浓度法

材料性能取决于其内部原子的电子结构, 价电子浓度值的大小是基于合金的化学成分差异。同时, 在晶体中, 价电子浓度值还可以影响合金中相的稳定性及其组成, 从而影响合金性能, 因此, 价电子浓度法广泛应用于由电子浓度决定相结构稳定性的合金设计中。在 Ti-8Mo-Nb-Zr 合金中, ω 相的比例在价电子浓度值为 4.13 时最多, 而在 4.30 时 ω 相最少, β 相成为主要相, 且价电子浓度值越高, β 相稳定性越高^[8]。此外, 该方法也可应用于设计多组元合金, 如在 Ti-Nb-Ta-Zr-O 合金中, 当价电子浓度为 4.15~4.24 时, 多元合金不仅可以保证 β 相稳定, 同时还可保证材料具有较低的弹性模量以及较好的塑性^[9]。You 等人^[10]研究了 Zr-Ti-Nb 合金中价电子浓度与弹性常数及合金中的相的关系, 随着价电子浓度的降低, β 相变得不稳定并转变为 α' 。Tane 等人^[9]研究了价电子浓度对冷加工 GUM 合金弹性性能的影响后认为, 当 Ti-Nb 和 Ti-Nb-Ta-Zr 合金的价电子浓度为 4.24 时, C_{44} 和 C' 较低, 合金中 β 相稳定存在, 从而保证合金具有低的杨氏模量。Pang 等人^[11]采取每个原子体积对应的电子数研究价电子对 Zr 基非晶合金力学性能的影响, 认为价电子密度能够影响晶体和剪切变形区的活化能, 价电子密度越大, 原子之间的键能越强, 剪切变形区和晶体的运动越困难, 因此越不易发生形变。

1.4 其它经验及半经验法

在研究加入合金元素对 Zr 基合金结构的影响时, 常通过经验使用铝当量 (Al_{eq}) 和钼当量 (Mo_{eq}) 来描述 β 相和 α 相的稳定性^[12, 13]。钼当量越高 β 相稳定性越高, 铝含量越高 α 相稳定性越高。 α' 和 β 相在 Mo 的含量为 5at%~10at% 范围内共存, 因此在设计合金时选择 Mo 加入量为 8at%, 以保证合金相的稳定、低的杨氏模量和好的耐腐蚀性能^[8]。Al 为 α 相稳定元素, 增加合金中 Al 含量可以增加合金中 α 相比例。Zr 基合金中 Al 含量较低时, 合金在淬火处理过程中 α 相易在 β 相晶界析出, 从而增加合金强度, 但当 Zr、Ti 合金中 Al 质量分数达到 6.9% 时, 基体中会出现 $(\text{ZrTi})_3\text{Al}$ 夹杂, 并在晶界富集引起合金塑性降低, 因此在设计合金时要综合考虑 Al 的加入量^[14]。Feng 等人^[15]认为, 当 Al 含量小于 5.6% (质量分数) 时, 在 ZrTiAlV 合金中, 可观察到 α 相和 β 相共存, 为获得优良的机械性能, 选择 Al 的加入量为 3.3% (质量分数)。

Hume-Rothery 法主要考虑合金原子间的尺寸差 (δ) 和电负性 ($\Delta\chi$) 等参数。合金元素之间通常以固溶方式结合, 但不同元素原子尺寸的差异必然会造成晶格畸变, 使晶格参数发生变化。如在 Zr-Ti 合金中, 由于 Zr 原子半径 (0.162 nm) 大于 Ti 原子半径 (0.147 nm), 当在 Ti 基合金中加入 Zr 元素时, 导致 α 相或 β 相晶格尺寸增加, 表现在 XRD 图谱上就会出现 α 相的峰值向低角度移动, Zr 含量越多, 移动越明显^[16]。随着 Zr 含量增加, β 相区也有增宽的趋势, 因此在选择合金时应该考虑合金元素原子尺寸差的影响。

在使用经验法及半经验法进行合金设计时, 缺乏物理学依据, 大多是凭借以往的经验, 导致合金设计会被局限在有限的实验数据内, 设计合金一般是通过渐进的方式调节合金成分和工艺路线, 因此获得的成分很可能不是最优的。

2 第一性原理计算法

第一性原理从量子力学角度研究材料的性能, 既保持了实际材料的复杂性和特殊性, 又不缺乏物理学的基本定律。第一性原理计算在密度泛函理论的框架下对材料量子力学进行总能量计算, 能够提供总能量、结构稳定性和不同成分材料的特性。

2.1 计算模型的建立

在进行第一性原理计算时, 首先要建立合理的晶体结构模型。计算模型中原子的比例、晶体结构、原子占位等都对计算的结果产生很大的影响。Zr 合金设计研究者在这方面进行了大量研究, 模型主要针对金属间化合物、固溶态或非晶态合金、掺杂态或空位等情况。

Zr-Cu 二元系合金是材料学者研究较多的合金体系。Qiu 等人^[17]为研究金属间化合物 ZrCu 的稳定结构, 给出了奥氏体和马氏体相的晶体结构参数。Ghosh^[18]研究 Zr-Cu 金属间化合物的稳定性, 给出了 6 种稳定化合物和 10 种假设的金属间化合物, 并将这些化合物按照原型给定空间群和晶体结构对称性。Wang 等人^[19]为研究 Zr 基非晶态合金中的团簇相给出两个 tI-Zr₂Cu 相, 以研究这两个团簇结构的稳定性。Du 等人^[20]研究了 8 种 Zr-Cu 二元系金属间化合物的稳定性, 依据化学组成分别赋予相应的计算原型。

学者也针对 Zr-Al 二元系金属间化合物展开了大量的研究工作。Zhan 和 Pang^[21]研究了 Ti、V 和 Cr 3 种原子取代金属间化合物 Zr_3Al_2 中 Zr 的 Zr3 占位和 Al 原子及占位的影响规律。Colinet 和 Pasturel^[22]研究了 ZrAl_3 结构中不同 c/a 比例的情况下 Ll_2 、 D0_{22} 和 D0_{23} 结构的稳定性, 分别给出了 c/a 为 1、2 和 4 情况下的

结构模型。Duan 等人^[23]为研究 Zr-Al 金属间化合物的稳定性、弹性特性等,给出了 10 种稳定的 Zr-Al 化合物的晶体结构。Meng 等人^[24]研究了 Heusler 合金 Zr_2CrAl 的晶体空间结构,分别依据两种原型 $L2_1$ 和 XA 给出 Zr_2CrAl 的两种晶体结构模型。

对于其它 Zr 基合金体系学者也开展了研究工作。Zhang 等人^[25]给出了 ω - Ti_2Zr 的计算模型, Yuan 等人^[26]建立了 α - $ZrTi_2$ 、 β - $ZrTi_2$ 和 ω - $ZrTi_2$ 3 个模型, Reshak 等人^[27]给出了单晶 $ZrGa_2$ 和 $ZrGa_3$ 的晶体结构模型。为了研究 H 和 O 对 Zr 合金的影响,也相应设计了相关的结构模型^[28, 29], Domain 等人^[30]构建了密排六方 Zr 和面心立方 Zr 中 H 占据模型, Dai 等人^[31]构建了 ZrH_2 、 $ZrH_{1.75}$ 和 3 种可能的 $ZrH_{1.5}$ 结构模型。

2.2 力学性能

第一性原理对相结构弹性常数的研究有助于理解弹性常数对合金力学性能的影响机理。弹性常数可以直接以第一性原理法进行评估,与应力和应变张量有关。弹性常数决定晶体对外力作用时的反应,通常可用来作为晶体稳定性的参考依据,并可通过体积模量 (B)、剪切模量 (G)、杨氏模量 (E)、泊松比 (ν) 进行表征。

Pugh 提出了体积弹性模量与剪切模量的比值 Pugh 比的概念,即 Pugh 比= B/G ,用来评估材料的脆性或韧性。当 $B/G < 1.75$ 时材料表现为脆性,当 $B/G > 1.75$ 时表现为韧性^[32]。也有些学者用倒 Pugh 比 ($1/k = B/G$) 进行研究^[33]。泊松比 ν 是一个用来量化合金的参数,泊松比越高材料塑性越好。另外,泊松比与 B/G 也是一致的,如果 ν 值大于 0.26,材料表现的为韧性^[34]。文献^[35]计算了 Ti-6Mo-xNb-xZr ($x=0\sim6$) 合金的泊松比 (ν) (0.18~0.26) 与 B/G (0.26~0.42)。合金的 B/G 值远小于 1.75 的临界值,表现为硬质合金,泊松比也小于 0.26,与 B/G 值对于合金的韧脆性的界定一致。Du 等人^[20]研究了二元 Cu-Zr 非晶合金的非晶态形成能力与相关的平衡金属间化合物热力学稳定性的关系,认为材料的硬度与其剪切模量和杨氏模量有一定的正比关系,弹性模量越大硬度越大。

2.3 弹性各向异性

力学各向异性是材料使用中很重要的特性,尤其是那些对于微裂纹敏感的材料。晶体的各向异性反映原子沿某一方向的排列情况,可单独从弹性常数上评价各向异性因子。可采取通用各向异性指数 (A^U)^[36]、或 Zener 值 $A^Z = C_{44}/C'$ 、压缩方向和剪切方向上各向异性百分比 (A^B 和 A^G) 和剪切各向异性系数 (A_1 , A_2 和 A_3)^[37] 去研究材料特性。其中,通用各向异性指数 (A^U) 优于其他指标,可用来比较不同晶体结构的各向异性。

在各向同性晶体中,各向异性指数为 0,各向异性指数偏离 0 越远,则说明晶体的各向异性越强。

2.4 德拜温度

德拜温度也可表征化合物化学键的强度,德拜温度越高,化学键越强。德拜温度来源于晶格中原子的热振动理论,由于德拜温度与晶格中原子在平衡位置热振动位移有关,因此许多学者通过晶体弹性常数对德拜温度进行求解。Pan 等人研究了 Zr-Pt 二元合金中不同 Pt 含量时金属间化合物的 Debye 温度、体积弹性模量、剪切模量和杨氏模量的变化^[38]。

2.5 能带结构和电子态密度 (DOS)

材料的特性和结构与电子状态密切相关,电子结构的差异是晶格稳定性差异的根本原因,因此通常采用能带结构和状态浓度 (DOS) 来研究材料的电子结构特性。能带理论定性地阐述了晶体中电子运动的普遍特点,如通过能隙宽度判断晶体是导体、半导体或是绝缘体。费米能级 E_F 中 DOS 的值与结合的电子数目有关,结合的电子越多代表电荷间相互作用越强烈。Koumoulis 与其合作者通过能带结构及 DOS 得到 Zr_2Ir_6B 中存在“赝能隙”,认为费米能级附近的赝能隙中的 DOS 值越低,化合物的电子越稳定,从而说明该化合物结构也越稳定,而如果费米能级 E_F 位于赝能隙的峰值处附近,则说明该结构可能是非稳态^[39]。P. S. Nnamchi 等人^[35]利用第一原理研究了 Ti-6Mo-xNb-xZr ($x=0\sim6$) 合金的 DOS 分布,发现费米能级 (E_F) 附近存在赝能隙,说明在该多元合金中有共价键存在,且费米能级低于赝能隙。 Zr_3Al_2 中 Zr-4d 和 Al-3p 态杂化后增加了化学键强度,从而使 Zr_3Al_2 具有力学稳定性^[40]。Mu 等人^[41]通过第一性原理研究了合金元素对高熵合金稳定性的影响,从合金的 DOS 看,在 E_F 附近都有赝能隙存在,说明其具有金属导电性;从各元素的分波态密度 (PDOS) 可知,Mo 元素增加了赝能隙的宽度,因此合金具有更强的力学稳定性。Zhang 等人^[25]研究了压强为 0 和 50 GPa 情况下 ω - Ti_2Zr 的 DOS 和分波态密度 (PDOS),在 E_F 附近总态密度主要来自 Zr 和 Ti 中的 d 轨道状态,同时大压强导致 sp 轨道杂化程度的增加,从而使结构更加稳定。

2.6 合金能量及结构稳定性

在合金设计过程中,合金的稳定性是一个必须考虑的问题,而第一性原理可以在设计合金时筛选合金,缩小实验数量,更加有效地获得最优的合金成分。合金的热稳定性可通过合金的结合能和生成焓进行评价, Pan 等人^[38]认为固体的结构稳定性可通过其形成能来进行预测。Qiu 等人^[17]研究了金属间化合物 $ZrCu$ 中掺杂 Al 原子形成 $Zr_nCu_{n-x}Al_x$ 的形成能 (E_f)。Minami

等人^[42]通过第一性原理研究了温度为 0 K 时, Ti-Nb 系合金中加入第 3 种合金元素对合金相稳定性的影响。Ning 等人^[43]研究了非晶合金 $Zr_2Cu_{1-x}Pd_x$ 在一定压强下相的稳定性, 计算了 Zr_2Cu 和 Zr_2Pd 中 C11_b、C16 和 E9₃ 等 3 种结构对应的生成焓。Hao 等人^[44]研究了 Zr 合金中 α 相和 ω 相随压强改变焓值的变化规律。 ω 相在 0 GPa 时最稳定, $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变发生在 20.5 GPa 时。在压强小于 20.5 GPa 的条件下 ω 相较其他两相稳定, 当压强增加至 26.8 GPa 时发生 $\omega \rightarrow \beta$ 相, 这与实验数据十分吻合。Luan 等人^[45]研究了 Zr 基合金的弥散相 (ZrCr₂-Laves 相) 中 Fe、Mo 和 Bi 元素替代 Zr 或 Cr 原子的能力大小, 采取缺陷位置交换形成能 (E_{ant}) 来评价 0 K 时三元锆合金 ZrCr₂ 中 Laves 相元素的取代能力。Chandran 等人^[46]对二元合金 $Al_{1-x}B_x$ 的特殊准随机结构 (SQS) 混合焓和参数化方法混合焓在同一合金 (β -Ti-X) 体系内进行了研究。Mu 等人^[41]研究了 TiZrVMo、TiZrVMoTa、TiZrVMoTaNb、TiZrVMoTaNbCr 和 TiZrVMoTaNbCrW 等 5 种高熵合金的热稳定性。使用第一性原理计算形成焓对高熵合金的热稳定性进行评估, 合金体系的结合能和形成焓均为负值, 说明合金体系具有稳定性, 且合金的这两个热力学参数越小, 合金越稳定。

3 CALPHAD 算法

CALPHAD (Calculation of Phase Diagram) 方法是在热力学理论和热力学数据库支持下的相图计算方法。主要通过已知的热力学数据和平衡相图以确定多元合金的吉布斯自由能, 再将得到的自由能应用于相图的模拟。CALPHAD 方法常与第一性原理计算配合使用, 在合金设计工作中进行了大量的研究工作。同时, 归因于其在研究相的稳定性及相变方面的发展, CALPHAD 方法还可以有效地优化合金的成分和结构, 并被广泛应用于多元合金的设计和研究。

CALPHAD 计算过程是一个非常复杂的过程, 在这一过程中不仅需要实验, 还需要量子力学及统计热力学计算分析影响相变的热力学参数。基于参数函数的计算和模拟是 CALPHAD 过程中的重要步骤, 其中, 建立基于物理原理的热力学模型是一个至关重要的环节。在 CALPHAD 方法中, 模型常被用来计算合金中某一个相的吉布斯自由能的参数, 一般通过能量 (通常为吉布斯自由能) 来界定合金中相的稳定性、非稳定性或亚稳定性, 系统的状态通常通过热力学进行评价。G. Ghosh 通过热力学计算模拟研究了 Ni-Zr 系合金中的稳态相^[47]。Wang 等人^[48]通过 CALPHAD 法模型研究了三元合金系 Ti-Nb-Zr 单晶的弹性常数, 借助

实验和第一性原理, 对模型中的参数进行了分析。 β 相合金成分可分为动态稳定区和非稳定区, 且临界成分对应的价电子为 4.04~4.17, 并给出了 Ti-Nb-Zr 合金中不同 Zr 含量 β 相区对应的杨氏模量 (30~40 GPa)。Štrof 等^[49]研究了温度低于 298.15 K 时 V-Zr 二元合金的相变情况, 通过基于德拜温度的吉布斯自由能方程给出低于 298.15 K 情况下不同 Zr 含量对应的合金相图。Gao 等人^[50]通过实验得到的二元和三元相图, 结合 CALPHAD 法设计了六元合金 HfNbTaTiVZr, 并结合第一性原理研究了合金中体心立方结构的稳定性。

4 d 电子合金设计法

Morinaga 等人基于 DV-X α Cluster 分子轨道理论设计出了 d 电子合金设计法。这种方法中有 2 个主要参数: 价电子结合平均强度和金属 d 轨道平均能级。d 电子合金设计法给出的价电子结合平均强度指的是 Ti 与各合金化元素之间的平均共价键强度, d 轨道平均能级指的是金属原子半径与其电子电负性之间的关系^[51]。Bo 和 Md 这两个参数通过 DV-X α 分子轨道法计算而来^[52]。对于 Fe、Ni 和 Ti 等具有未成对 d 轨道电子的过渡族元素, 由 d 电子云重叠确定的共价键能 (即 Bo) 占整个亲和能的大部分, 因此 Bo 值愈高, 原子之间的键合就愈强。Md 同样也可以作为相稳定性的表征参量。

近年, 国内外材料设计工作者使用 d 电子合金设计法开发了多种含锆合金, 如超塑性材料、储氢合金、形状记忆材料、生物材料和 GUM 金属, 这些合金大都是 β 型合金或近 β 型合金。文献^[53]计算 Ti 合金和 TiZrAl 合金的结合能, 体心立方结构 Ti 和 TiZrAl 超晶胞的结合能分别为 -4.76 和 -6.61 eV/atom。TiZrAl 合金中较负的结合能使其比 Ti 具有更优的 β 相稳定性。另外, TiZr 基合金也具有更低的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变温度, 使 β 相更加稳定。在合金设计的过程中, d 电子法能够较好的应用于低合金含量材料的设计工作, 但由于其设计模型的局限性^[54], 在设计高合金含量时, 会使设计的合金性能出现偏差。Jiang 等人^[55]在对 TiZrAl 合金进行分析后认为, β 相稳定元素法、价电子理论和 d 电子合金设计法主要应用于低合金化 Ti 合金设计, 而当其他合金 (如 Zr 与 Al) 的总量超过 50 at%, 添加的合金元素就会调整原子最外层和次外层的电子运动状态, 导致所设计合金性能与设计要求出现偏差。

5 结 语

在设计合金时, 单一的方法往往不能满足合金成分的设计要求, 因此, 设计者们将多种方法综合使用,

力求使所设计合金能满足性能设计要求。同时, 材料设计研究范畴主要分为: 电子、原子、显微组织和宏观结构 4 个方面, 因此在合金设计时需要从几个层面进行考虑和分析。Ozan 等人^[56]综合使用了 d 电子合金设计法、 Mo_{eq} 法和电子浓度 (e/a) 设计了 Ti-Nb-Zr 合金。Pang 等人^[57]综合使用团簇结构模型法和价电子浓度法设计了低杨氏模量和低磁化率 β -Zr-Nb-Ti-Mo-Sn 合金。随着研究学者对材料结构进行了多方面、多层面的深入理解, 材料设计方法也在不断进行优化, 如 Olson^[58]根据研究材料的尺寸范畴给出了材料设计常用的实验方法和计算模拟软件。

合金设计概念的提出及发展已有几十年的历史, 研究学者在各个方面对不同的合金设计方法进行了不断地尝试。随着先进理论的不推陈出新, 计算机技术的不断进步, Zr 合金设计方法也逐渐变得更加高效。研究学者通过采用不同的基础理论和计算方法正在不断地把合金设计方法向前推进, 并形成了许多针对复杂成分及组成的有效手段, 但这些 Zr 合金的设计方法没有很强的理论基础, 或是理论基础不完善, 因此仍需要学者继续深挖合金的成分设计与材料微观组织、处理工艺及力学性能之间的内在联系。同时, 在实际设计合金时, 可将几种合金设计方法综合使用以弥补单一设计方法的不足, 使合金设计结果更加符合设计要求。将实验得到的材料性能数据与计算方法进行对比, 评估方法的合理性, 从而使得合金设计方法得到优化和完善, 并最终推动合金设计工作不断进步。

参考文献 References

- [1] Silva C, Leonard K, Trammel M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 716: 296
- [2] Nie L, Zhan Y, Hu T *et al. J Mech Behav Biomed Mater*[J], 2014, 29: 1
- [3] Harte A, Jädernäs D, Topping M *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 130: 69
- [4] Park S I, Han S Z, Lee Z H *et al. Scripta Materialia*[J], 1997, 37(1): 93
- [5] Melnick A B, Soolshenko V K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 223
- [6] Wang C, Chen Y, Li T *et al. Applied Surface Science*[J], 2009, 256(5): 1609
- [7] Wang C, Dong C. *Materials Today Communications*[J], 2015, 3: 43
- [8] Nnamchi P S, Obayi C S, Todd I *et al. J Mech Behav Biomed Mater*[J], 2016, 60: 68
- [9] Tane M, Nakano T, Kuramoto S *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(18): 6975
- [10] You L, Song X. *Materials Letters*[J], 2012, 80: 165
- [11] Pang J J, Tan M J, Liew K M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 577: S56
- [12] Wang J, Qin Z, Xiong F *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2018, 732: 63
- [13] Zhou W, Sahara R, Tsuchiya K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 727: 579
- [14] Liang S X, Yin L X, Che H W *et al. Materials & Design*[J], 2013, 52: 246
- [15] Liang S X, Ma M Z, Jing R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 532: 1
- [16] Ho W F, Chen W K, Wu S C *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2008, 19(10): 3179
- [17] Qiu F, Shen P, Liu T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 491(1-2): 354
- [18] Ghosh G. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(10): 3347
- [19] Wang X D, Qi M, Yi S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 415(1-2): 150
- [20] Du J, Wen B, Melnik R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 588: 96
- [21] Zhan Y, Pang M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 622: 960
- [22] Colinet C, Pasturel A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 319(1-2): 154
- [23] Duan Y H, Huang B, Sun Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 590: 50
- [24] Meng F, Hao H, Ma Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 2995
- [25] Zhang P, Meng F, Gong Z *et al. Computational Materials Science*[J], 2013, 74: 129
- [26] Yuan X L, Xue M A, Chen W *et al. The European Physical Journal B*[J], 2016, 89(11): 246
- [27] Reshak A H, Lakshminarayana G, Ebothe J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 556: 259
- [28] Wu H, Duan Y, Liu K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645: 352
- [29] Tian D, Zeng C, Wang H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 671: 208
- [30] Domain C, Besson R, Legris A. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(13): 3513
- [31] Dai Y, Yang L, Nie J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 581: 404
- [32] Zhang Z, Zhang H, Zhao H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 280: 147

- [33] Kaur K, Kumar R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 727: 1171
- [34] Qi C, Jiang Y, Liu Y *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(4): 5843
- [35] Nnamchi P S. *Materials & Design*[J], 2016, 108: 60
- [36] Ranganathan S I, Ostojca-Starzewski M. *Phys Rev Lett*[J], 2008, 101(5): 055 504
- [37] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1998, 84(9): 4891
- [38] Pan Y, Lin Y, Wang X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 643: 49
- [39] Koumoulis D, Scheifers J P, Touzani R St *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 120: 32
- [40] Zhan Y, Pang M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 622: 960
- [41] Mu Y, Liu H, Liu Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 714: 668
- [42] Minami D, Uesugi T, Takigawa Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 716: 37
- [43] Ning J, Zhang X, Qin J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 618: 73
- [44] Hao Y J, Zhang L, Chen X R *et al. J Phys Condens Matter*[J], 2008, 20(23): 235 230
- [45] Luan B F, Wang J M, Qiu R S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 678: 456
- [46] Chandran M, Subramanian P R, Gigliotti M F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 550: 501
- [47] Ghosh G. *Journal of Materials Research*[J], 2011, 9(03): 598
- [48] Wang X, Zhang L, Guo Z *et al. J Mech Behav Biomed Mater*[J], 2016, 62: 310
- [49] Štrof J, Pavlů J, Wdowik U D *et al. Calphad*[J], 2014, 44: 62
- [50] Gao M C, Zhang B, Yang S *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 47(7): 3333
- [51] Morinaga M. *Materials Transactions*[J], 2016, 57(3): 213
- [52] Morinaga M, Murata Y, Yukawa H. *Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, Pts 1 and 2*[M]. Durnten-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2004: 37
- [53] Jiang X J, Yu G, Feng Z H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 699: 256
- [54] Burr P A, Wenman M R, Gault B *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 320
- [55] Jiang X J, Zhou Y K, Feng Z H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 639: 407
- [56] Ozan S, Lin J, Li Y *et al. Acta Biomater*[J], 2015, 20: 176
- [57] Pang C, Wang Q, Zhang R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 626: 369
- [58] Olson G B. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 771

Research Status and Prospect of Zr Alloys Design Methods

Zhang Fuen¹, Luan Baifeng¹, Wang Xuan¹, Zhang Xinyu², Liu Riping²

(1. International Joint Laboratory for Light Alloys (Ministry of Education), College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Zr alloy has been gradually developed and applied in nuclear industry, aerospace, biomedicine and other fields, just for its excellent characteristics, such as high hardness, high melting point, low thermal expansion coefficient, corrosion resistance and low thermal neutron absorption cross section. In this paper, the Zr alloys research status of composition design methods, including empirical/semi-empirical method, first-principles calculation method, d-electron orbital method and CALPHAD method, are introduced. The research methods and current situation of Zr alloy involved in first-principles calculation are mainly introduced. With the aid of the alloy design model and computer operation, the relationship between the mechanical behavior and microstructure of materials can be effectively and systematically understood, providing a theoretical basis for alloy composition design. Combined with the research progress and achievements of Zr alloy design methods, the research and development trend of Zr alloy design is briefly discussed.

Key words: Zr alloy; alloy composition design; first principles calculation; crystal structure model; mechanical properties

Corresponding author: Luan Baifeng, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, E-mail: bfluan@cqu.edu.cn