

高温高压下 NiTi₂ 热力学性质的第一性原理研究*

万中军, 程昊, 孙丹, 贺渝, 胡翠娥
(重庆师范大学物理与工程学院, 重庆 401331)

摘要:【目的】获得高温高压下 NiTi₂ 的热力学性质。【方法】结合准谐德拜模型采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法。【结果】对 NiTi₂ 高压下的结构进行了几何结构优化, 获得了其力学的弹性性能, 表明 NiTi₂ 在高压下呈弹性各向异性, 同时获得了高温高压下 NiTi₂ 的热力学性质。【结论】有助于构建 Ni-Ti 合金体系的多项物态方程。

关键词: NiTi₂; 高温高压; 第一性原理

中图分类号: O521

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2017)06-0085-04

形状记忆合金(Shape memory alloy, SMA)指具有以下特性的合金:它的初始形状在低温条件下经过塑形成形改变后,再改变温度使它达到某一种临界温度以上,又可以还原成初始形状。这一概念最早由 Chang 等人^[1]在 1952 年观察到 Au-Cd 合金中相变的可逆性时提出,稍后有人在 Cu-Zn 合金中也发现了类似现象。直到 1962 年, Buehler 等人^[2]在等原子比的 Ni-Ti 合金中发现有明显宏观形状改变的记忆效应后,这类合金才引起人们广泛关注。Ni-Ti 形状记忆合金除了有比较好的形状记忆效应,还具有超弹性效应。人们通过研究发现这与热弹性马氏体相变^[3]有关。Ni-Ti 合金的相变行为和机械特性可以进行热处理或者施加机械影响,但很多形状记忆合金不能用于温度超过 100 °C 的情况,主要是因为相变温度的限制。要解决此问题,可以通过添加其他元素以提高相变温度来达到目的。孟令杰等人^[4]深入研究了高强度 Ni-Ti 形状记忆合金,很大程度上提高了 Ni-Ti 合金的室温及高温强度等。另一方面, Dragan 等人^[5]探索了 NiTi₂ 的电子结构,合理地估计了 NiTi₂ 的热力学性质等;同时刘元富等人^[6]制备出以金属间化合物 NiTi₂ 为基体、具有极高硬度以及良好滑动磨损耐磨性的快速凝固金属间化合物的耐磨复合材料涂层,这些研究对进一步开展研究提供了帮助。

材料在压力和温度下精确的热力学性质,对于认识材料在极端条件下的相图和动力学响应能够提供很多有价值的信息。目前对 Ni-Ti 系列合金的高温高压物理性质研究较为缺乏,本研究利用基于平面波赝势密度泛函理论的第一性原理方法,结合准谐德拜模型,研究了 NiTi₂ 在高温高压下的热力学性质。

1 计算方法

用 Materials Studio 程序包中的 CASTEP 模块进行计算。在电子结构计算中,运用 Kleinman-Bylander 的模守恒赝势^[7]。使用的广义梯度近似交换相关函数为 PW91(Perdew-Wang91)交换相关函数,平面波截断能取为 500.00 eV 以内。Ni, Ti 的价电子分别取 3d⁸4s²、3d²4s²。布里渊区内积分采用 15×15×15 Monkhorst-Pack 形式的特殊 *k* 点方法。计算中几何优化的收敛指标为原子间连续两个循环的能量差在 5×10⁻⁶ eV 以内。所有电子结构总能量的计算均通过平面波赝势密度泛函理论实现。为获得高温高压下的物理性质,这里利用准谐德拜模型^[8]进行推广。在此模型中,物质的非平衡 Gibbs 函数 $G^*(V; P, T)$ 形式如下:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T). \quad (1)$$

其中, $E(V)$ 表示分子每个原胞的总能量; P, V 分别表示压强和体积; A_{vib} 是振动的 Helmholtz 自由能。考虑到准谐近似并使用声子态密度的德拜模型, A_{vib} 可用如下形式表示^[9-10]:

$$A_{\text{vib}}(\Theta; T) = nKT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right].$$

* 收稿日期:2016-08-19 修回日期:2017-10-10 网络出版时间:2017-11-10 15:36

资助项目:国家自然科学基金(No.11504035);重庆市教委科学技术研究项目(No.KJ1703044;No.KJ1703062);重庆市高等学校青年骨干教师资助计划;重庆师范大学青年拔尖人才资助计划

第一作者简介:万中军,男,研究方向为材料物性模拟, E-mail:1320989776@qq.com 通信作者:胡翠娥,副教授, E-mail: cuiehu@126.com

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20171110.1536.016.html>

其中, $\Theta(V)$ 是德拜温度, $D(\Theta/T)$ 是德拜积分, n 是每个原胞中包含的原子数。对于各向同性的固体来说, Θ 可表达为^[9] $\Theta = \frac{\hbar}{K} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}$ 。其中, M 是每个原胞中分子的质量, B_s 是用来表示晶体压缩率的绝热体弹模量, 表达式为^[6,9] $B_s \simeq B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right)$ 。 σ 是泊松比率 (Poisson ratio), $f(\sigma)$ 的表示式可参阅文献 [11-12]。对于 σ 的取值, 选择常用的立方晶系的标准值 0.25。非平衡 Gibbs 函数 $G^*(V; P, T)$ 对体积求最小值, 即:

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0, \quad (2)$$

通过(2)式就可以得到热物态方程, 且等温弹性模量 B_T , 热容 C_V , 热膨胀系数 α 分别用如下形式表示:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T}, C_V = 3nk \left[4D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right], \alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}.$$

2 结果与讨论

NiTi_2 是面心立方结构, 空间群是 Fd-3m(空间群编号: 227)。本研究采用文献[13]提供的 NiTi_2 空间晶体结构的原始数据。Ti 原子占据 16c 和 48f 晶格, Ni 原子占据 32e 位置。面心立方晶系, 只有 3 个独立的弹性常数, 即 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 。弹性常数随压力的变化关系经过计算, 结果如图 1 所示。 NiTi_2 在零温下的弹性常数 C_{ij} 如表 1 所示, 计算结果与已有文献研究结果接近^[5]。 C_{11} 和 C_{12} 随压力的增加逐渐增加, 而 C_{44} 基本保持不变。弹性各向异性可用参数 A 表示, 是无量纲的, 它与弹性常数的关系为: $A = [2(C_{44} + C_{12}/C_{11})] - 1$ 。通过所获得的弹性常数, 进一步各得到了各项异性参数 A 与压强的关系(图 2)。随压力的增加, A 值随压强的增加呈增加趋势, 这表明着 NiTi_2 的弹性是各向异性的。根据弹性常数还能够判断晶体的力学稳定性, 即当 $C_{11} - C_{12} - 2P < 0$ 时, 结构不符合力学的稳定性。根据计算结果, NiTi_2 稳定性能够保持在 50 GPa 附近, 而在高于这一压力的区间, NiTi_2 将会分解, 形成其他组分的 Ni-Ti 合金体系。

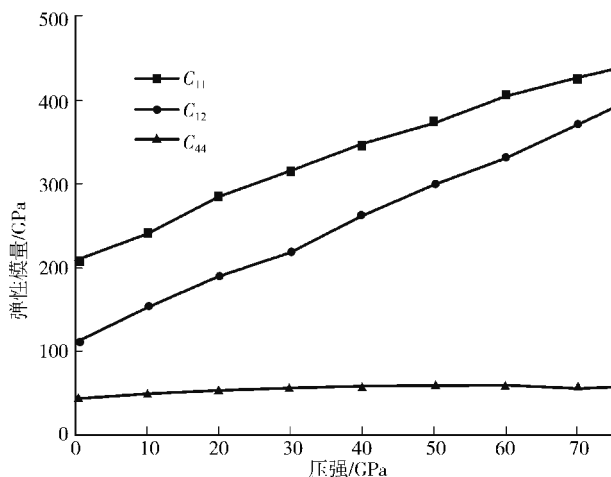


图 1 零温下 NiTi_2 的弹性常数与压强的关系

Fig. 1 The elastic constants versus pressure at 0 K

表 1 NiTi_2 在零压和零温下的弹性模量 B_0 , 热膨胀系数 α 和弹性常数 C_{ij}

Tab. 1 The elastic module, thermal expansion and elastic constant of NiTi_2 at zero pressure and temperature

	本文结果	文献结果 ^[5]
B_0/GPa	130.51	127.939
$\alpha/10^5 \text{K}$	3.75	4.048
C_{11}/GPa	208.33	228.2
C_{12}/GPa	109.32	105.0
C_{44}/GPa	42.95	42.6

在热力学性质计算中, 对面心立方结构的 NiTi_2 首先取不同晶格常数 a 求出相应的总能量 E 和原胞体积 V , 然后再把总能量和体积用准谐德拜模型结合物态方程^[14] 进行拟合, 就能够获得高温高压下的热力学性质。 NiTi_2 在零温零压下的体积模量 B_0 和热膨胀系数 α 如表 1 所示。从表 1 可以看出, 计算得到的结果与其他理论计算值^[5] 比较吻合。

热状态方程是用来描述材料的压力、温度、体积 (P - V - T) 三者之间的关系。由于它考虑了温度的效应, 所以比通常的静态状态方程 (P - V) 更有价值。相对体积随压力和温度的变化关系经过计算, 结果如图 3 所示。从图

3 中,可以发现当温度一定时,相对体积 V/V_0 随压强 P 的增加而下降;压强一定时,高温的相对体积要小于低温的相对体积,这意味着固体中的粒子在高温时热运动加快从而导致固体就更容易被压缩。另外,对 NiTi₂ 来说,体积随压强增加而降低,随温度升高而升高,说明增加压强与减小温度的效应是相同的。

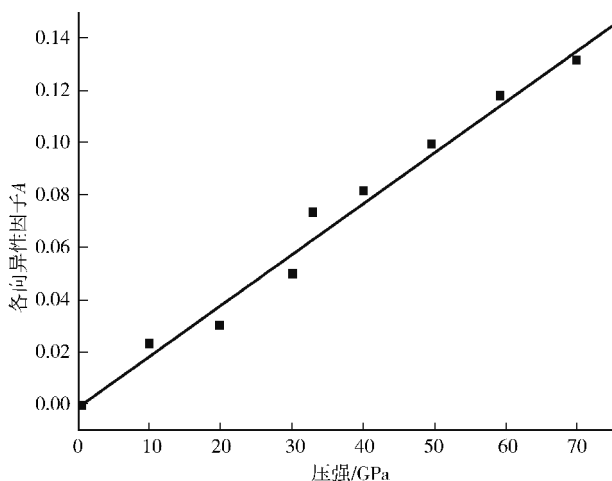


图 2 常温条件下各项异性因子 A 与压强的关系

Fig. 2 The anisotropy factor versus pressure

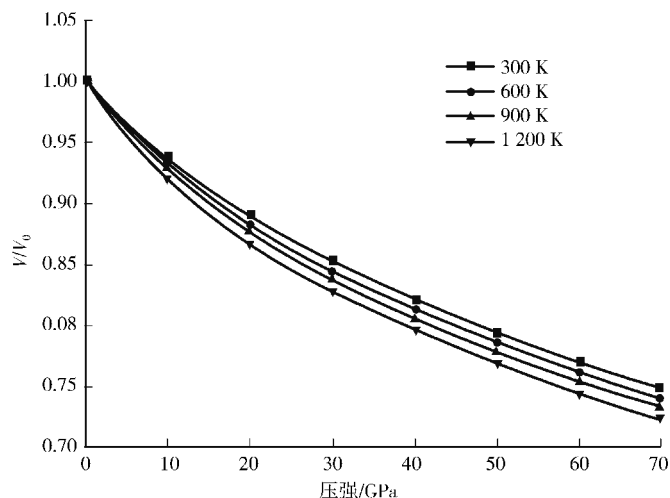


图 3 NiTi₂ 在不同温度下的相对体积与压强关系

Fig. 3 The P - V relations of NiTi₂ at different temperatures

固体德拜温度 Θ_D 是检验晶格动力学模型最为有效的热力学性质之一。不同温度下的德拜温度和热容如图 4 所示。在零压下,温度为 400 K 时,得到的德拜温度为 496 K;当温度分别上升到 800, 1 200 K 时,德拜温度分别下降到 477, 454 K。当温度恒定时,德拜温度随压强增加而增加,而热容随压强的增加而减小。当温度小于 1 600 K 时,热容随温度和压强的变化而变化,但在高温高压条件下,热容几乎不随温度和压强的变化而变化,这是由于受非谐效应的影响,从而导致热容几乎接近 Dulong-Petit 值。

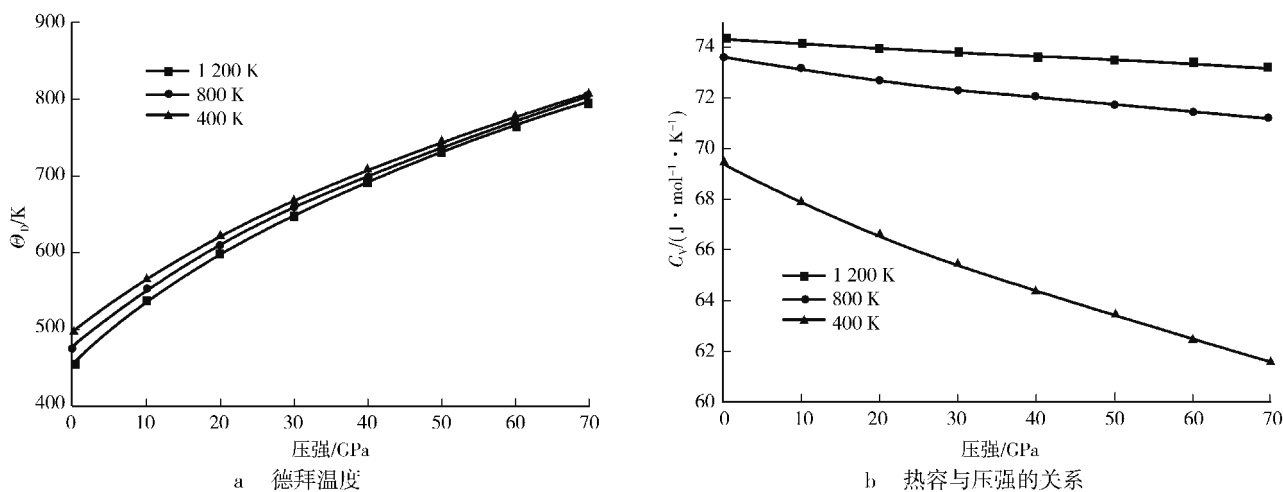


图 4 NiTi₂ 在 400, 800, 1 200 K 温度下其德拜温度和热容与压强的关系

Fig. 4 NiTi₂ versus pressure at 400, 800, and 1 200 K

3 结论

利用平面波赝势密度泛函理论结合准谐德拜模型研究了 NiTi₂ 高压下的弹性模量、各项异性参数、热容、德拜温度。压强一定时,温度较高的时候相对体积变化比低温更加明显,主要在于粒子在高温时热运动加快,导致此固体就更容易压缩。弹性各向异性随压强增加而增加。温度小于 1 600 K 时,热容随温度和压强的变化较为明显,但在高温高压条件下,热容几乎不随温度和压强的变化而变化,在数值上接近 Dulong-Petit 值。

参考文献:

- [1] LIEBERMAN D S, READ T A, CHANG L C. Relaxation processes in the beta phase of the alloy Au Cd[J]. *Journal of Applied Psychology*, 1951, 98(4): 593-605.
- [2] BUEHLER W J, GILFRICH J V, WILEY R C. Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys neat composition Ti-Ni[J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34(5): 1475-1477.
- [3] 刘宗昌, 任慧平, 安胜利. 马氏体相变[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- LIU Z C, REN H P, AN S L. Martensitic transformation [M]. Beijing, Science Press, 2012.
- [4] 孟令杰, 李岩, 赵新青, 等. Nb 对富钛 TiNiAl 金属间化合物强化机制的影响[J]. *航空学报*, 2007, 28(5): 1206-1209.
- MENG L J, LI Y, ZHAO X Q, et al. Effect of Nb on strengthening mechanism of Ti-rich TiNiAl intermetallics [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2007, 28(5): 1206-1209.
- [5] Dragan T, Belosevic-Cavor J, Vasil K. Ab initio studies of the structural, elastic, electronic and thermal properties of NiTi₂ intermetallic[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 85: 197-205.
- [6] 刘元富, 赵海云, 王华明. 激光熔敷 Ti₅Si₃/NiTi₂ 复合材料涂层的组织与耐磨性[J]. *材料研究学报*, 2002, 16(3): 313-318.
- LIU Y F, ZHAO H Y, WANG H M. Microstructure and wear resistance of laser clad Ti₅Si₃/NiTi₂ intermetallic wear resistant composite coating[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2002, 16(3): 313-318.
- [7] LIN J S, QTEISH A, PAYNE M C, et al. Optimized and transferable nonlocal separable Ab initio pseudopotentials [J]. *Physical Review B*, 1993, 47(8): 4174-4180.
- [8] BLANCO M A, FRANCISCO E, LUANA V. Gibbs: iso-thermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model [J]. *Computer Physics Communications*, 2004, 158(1): 57-72.
- [9] BLANCO M A, MARTIN P A, FRANCISCO E, et al. Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃ [J]. *Journal of Molecular Structure Theochem*, 1996, 368(1): 245-255.
- [10] FLOREZ M, RECIO J M, FRANCISCO E, et al. First-principles study of the rocksalt-cesium chloride relative phase stability in alkali halides [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 2002, 66(14): 144112.
- [11] FRANCISCO E, RECIO J M, BLANCO M A, et al. Quantum-mechanical study of thermo dynamic and bonding properties of MgF₂ [J]. *J Phys Chem A*, 1998, 102(9): 1595-1601.
- [12] FRANCISCO E, BLANCO M A, SANJURJO G. Atomistic simulation of SrF₂ polymorphs [J]. *Physical Review B*, 2001, 63(9): 385-392.
- [13] CEKI Ć B, PRELESNIK B, KOIČKI S, et al. Refinement of the crystal structure of Hf₂Fe [J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1991, 171(1): 9-15.
- [14] POIRIER J P, TARANTOLA A. A logarithmic equation of state [J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 1998, 109(1/2): 1-8.
- [15] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 1963, 24(7): 909-917.
- [16] SCHREIBER E, ANDERSON O L, SOGA N. Elastic constants and their measurements [J]. *Shock & Vibration Digest*, 1975, 7(1): 120.

First-principles Determination of the Thermodynamics of NiTi₂ Alloy

WAN Zhongjun, CHENG Hao, SUN Dan, HE Yu, HU Cuie

(College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: [Purposes] To investigate the thermodynamics of NiTi₂ under high pressure and high temperature. [Methods] The first-principle calculations and quasi-harmonic Debye approximation has been used here. [Findings] The elastic constants and the elastic anisotropy factor were obtained. Meanwhile, the thermodynamic properties of NiTi₂ alloy are predicted successfully. [Conclusions] The results are contributing to construct the database of Ni-Ti alloy system.

Keywords: NiTi₂; thermodynamics; first-principles

(责任编辑 许 甲)