

PtZr 合金高压下结构与性能的第一性原理研究

黄华伟¹, 潘勇^{2*}

(1. 中国核动力研究设计院 核燃料及材料国家重点实验室, 成都 610041;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用第一性原理的方法针对 PtZr 合金, 计算了在 0~80 GPa 高压环境下的晶格常数、弹性常数、体模量、剪切模量和电子结构。计算结果发现, PtZr 合金的晶格参数, 晶胞体积随着压力的增加而线性降低。分析其弹性模量, 在高压环境下, PtZr 合金的体模量随着压力的增加而线性增大, 但剪切模量在 0~40 GPa 范围内随着压力的增加而增大, 当达到 40 GPa 时出现一个极大值, 当压力继续增大时, 剪切模量基本趋于稳定。这种弹性模量的变化主要是因为高压条件下, Pt 的 5d 电子轨道上的电子和 Zr 的 4d 电子轨道的电子相互作用增强, 形成较强的金属键所致。

关键词: 金属材料; PtZr 合金; 弹性模量; 电子结构; 第一性原理

中图分类号: O521⁺.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0001-04

The First-principle Study on the Structure and Mechanical Properties of PtZr Intermetallics under High Pressure

HUANG Huawei¹, PAN Yong^{2*}

(1. National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The lattice parameters, volume, elastic constants, bulk modulus, shear modulus and electronic structure of PtZr intermetallics under high pressure were studied by first-principle approach. With increase of the pressure, the lattice parameters and volume of PtZr were linearly decreased. By the calculation of elastic modulus it was indicated that the bulk modulus was increased with the pressure increase. However, the shear modulus reached the biggest values at the pressure of 40 GPa and tended to stable with continuously increase of pressure. The variation of shear strength is derived from the strongly hybridization between Pt(5d) states and Zr(4d) state forming the Pt(d)-Zr(d) metallic bonds.

Keyword: metal material; PtZr intermetallics; elastic modulus; electronic structure; the first-principle

众所周知, 金属间化合物因其具有高熔点、高强度和在高温环境下的抗腐蚀等优异的性能广泛应用于航天航空、电气和化工等领域^[1-2]。过去很长一段时间金属间化合物主要是集中于 Ni-Al^[3]、Fe-Al^[4]和 Ni-Fe^[5]等合金领域的研究并得到了广泛的应用。

然而, 这类合金的工作温度已经达到极限, 继续提升其温度的可能性已不大。为了适应未来高温环境的需求, 必然需要研究开发新的高温结构材料。

铂是典型的面心结构材料, 纯 Pt 的熔点可达到 1772℃, 合金类比如 Pt₃Zr 的熔点可达到 2250℃^[6]。

收稿日期: 2012-10-18

基金项目: 云南省应用基础研究基金项目(2009CD134)资助。

第一作者: 黄华伟, 男, 助理研究员, 研究方向: 核材料制备与基础研究。E-mail: hw-study@yahoo.com.cn

*通讯作者: 潘勇, 男, 助理研究员, 研究方向: 贵金属材料微观结构与性能研究。E-mail: y_pan@ipm.com.cn

显然,这类纯 Pt 以及它的合金完全可应用于 1000℃ 以上的高温环境。过去铂族金属间化合物的研究主要是集中在研究开发新的铂基高温结构材料^[7], 很少有关于在高压环境下铂族金属间化合物结构与物理性能的研究。但值得注意的是, 在高压环境下, 高压促使材料微观结构中原子与原子之间的电子相互作用发生变化, 从而使得材料的相结构乃至物理性质出现出人意料的变化^[8-9]。比如金属钠在高压环境下竟然由金属特性转变为绝缘体特性。因此, 金属间化合物在高压环境中的结构与性能研究是一个值得关注的课题。由于 PtZr 合金在 2104℃~1460℃ 的范围内经历了一个由正交结构向面心结构转变的马氏体相变过程^[10], 因此本文, 以 PtZr 合金为基体, 采用第一性原理方法研究了在高压环境下 PtZr 合金的结构与物理性质的变化。

1 理论计算部分

本文所有的计算都是在 CASTEP 模块(Version 2.1.5, Accelrys Inc. 2002)中完成的, 在密度泛函下, 采用的局域近似(LDA)方法^[11], 通过 CA-PZ^[12]函数进行交换相关势修正, 对不同压力环境下的 PtZr 合金进行结构优化, 当优化进行时, 使晶胞中的原子

处于弛豫状态。在计算中, 平面波的截止能取为 360 eV, Brillouin 区的 K 点选取为 12×12×12, 结构优化采用的是 Pulay 密度混合方案, SCF 误差为 2.0×10^{-6} eV, 其它参数一律选取中等精度。

2 结果与讨论

通常, 材料在高压的作用下都会引起结构与物理性能变化, 为了研究在高压下 PtZr 合金的物理性质, 这里首先计算了在不同压力环境下 PtZr 合金的结构性质。图 1 为在常压到 80 GPa 的高压下 PtZr 合金晶格参数、体积和密度随压力的变化。在零压下, PtZr 合金的晶格参数 $a=3.292$ Å, 与实验测得的晶格参数相比, 仅仅只是降低了 0.54%, 很显然, 通过局域密度泛函计算所获得的晶格参数与实验值比较吻合, 这一差异主要是由所选择的泛函误差造成的。随着压力的增大, 晶格参数(见图 1(a))和晶胞体积(见图 1(b))呈直线降低, 密度则直线增大(见图 1(c))。毫无疑问, 在外部压力的作用下, PtZr 合金中的 Pt 原子和 Zr 原子之间的相互作用力增强, Pt-Zr 金属键的键长缩短, 从而引起晶格参数和晶胞体积的减小。

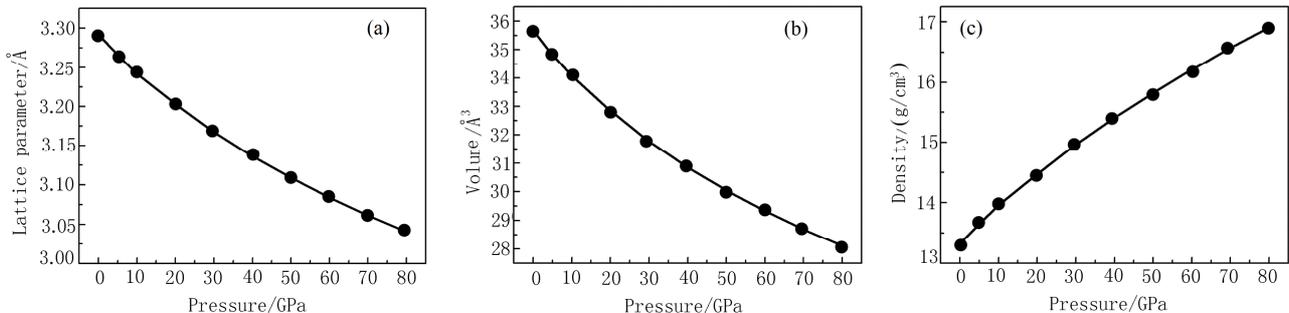


图 1 不同压力下 PtZr 合金的晶格参数、体积和密度变化

[(a)晶格参数随压力变化; (b)晶胞体积随压力变化; (c)密度随压力变化]

Fig.1 The calculated lattice parameters, volume and density of PtZr alloy at different of pressures

[(a) lattice parameter vs pressure; (b) volume vs pressure; (c) density vs pressure]

力学性能是衡量高温结构材料的一个重要物理参量^[13]。材料的力学性能主要是靠支配弹性变形和塑性变形物理参量来描述。通常是通过体模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 E 和泊松比来衡量材料的力学性能是否优异。特别是体模量和剪切模量两个物理参量, 因为体模量是指材料在外部应力作用下的体积变形, 而剪切模量是指在切应变作用的塑性变形。这些力学性能参量通常可以通过弹性常数 C_{ij}

获得, 一般而言, 弹性常数 C_{ij} 可以表示为^[14]:

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial \delta_{ij} \partial \delta_{kl}} \quad (1)$$

晶体在应力应变下, 其能量可按照泰勒展开:

$$E(V) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i,j} \delta_{ij} \delta_{ij} + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} \delta_{ij} \delta_{kl} + \dots \quad (2)$$

其中 V_0 为晶胞的体积, $E(V_0, 0)$ 为平衡态的晶胞能量, δ 为应变张量。对于面心立方晶体, 有 3 个

独立的弹性常数: C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} , 弹性模量均可从这 3 个独立的弹性常数获得。首先, 为了确定晶体的力学性能是否稳定, 在面心立方结构中, 必须要满足以下条件^[14]:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3)$$

对于面心结构, 其体模量和剪切模量可以通过如下公式获得:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (4)$$

$$G = (C_{11} + C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (5)$$

通过第一性原理计算了 0~80 GPa 的弹性常数 (C_{11} , C_{12} , C_{44})、体模量和剪切模量, 结果如图 2 所示。从图 2(a) 中发现, 弹性常数 C_{11} 和 C_{12} 的值是随着压力的增大而线性增加, 这种变化趋势与晶格参数和晶胞体积的变化是一致的。这也就意味着 PtZr 合金的体模量也是随着压力的增大而线性增加。然而, 令人意外的是 C_{44} 的变化趋势比较缓和,

在 0 GPa 的 C_{44} 值为 51 GPa, 相比于在 80 GPa 的外部压力作用下的 C_{44} 值 96 GPa, 仅仅只是增大将近两倍左右。而在这一变化趋势中, 主要是在 0~40 GPa 范围内的变化比较明显, 随着压力的增加, C_{44} 值趋于一个稳定值。众所周知, 在面心结构中, 弹性常数 C_{44} 是一个剪切变形的物理参量, 它与材料的剪切变形有着直接的关联。

根据这些弹性常数在不同压力下的变化。可以得出, 体模量也是随着压力的增大而线性增加, 如图 2(b) 所示。对于剪切模量, 我们根据公式(5)可以得知, PtZr 合金的剪切模量在 0~30 GPa 范围内近似于线性增大, 但是当外部压力超过 30 GPa, 该值变化趋缓, 从图 2(c) 可以得知, 在 40 GPa 作用下的剪切模量(39 GPa)非常接近于 80 GPa 高压作用下的剪切模量值(40 GPa)。很显然, PtZr 合金在高压下的抗剪切强度是比较稳定的。

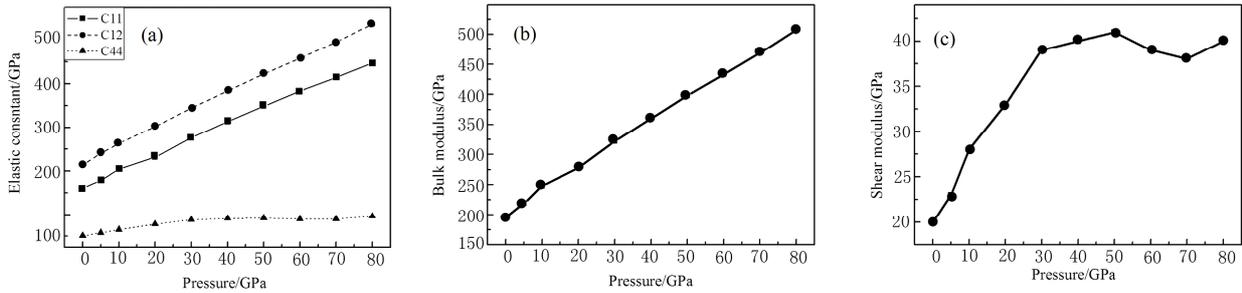


图 2 不同压力下 PtZr 合金的弹性常数、体模量和剪切模量

[(a)弹性常数; (b)体模量; (c)剪切模量]

Fig.2 The calculated elastic constants C_{ij} , bulk modulus B and shear modulus G of PtZr alloy at different pressure

[(a) elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} ; (b) bulk modulus; (c) shear modulus]

为了从本质上揭示压力对于 PtZr 合金力学性能的影响, 计算了在 0、40 和 80 GPa 3 种不同压力作

用下 PtZr 合金计算了它们的电子结构, 结果如图 3 所示(图中位于零处的虚线为费米面)。

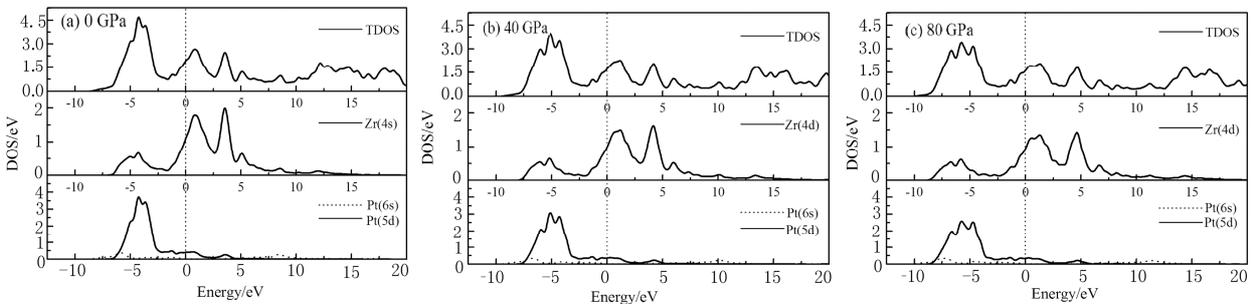


图 3 0、40 和 80 GPa 压力下 PtZr 合金的总态密度和分波态密度图

Fig.3 Total density of states(TDOS) and partial density of states(PDOS) at different pressures (0, 40, 80 GPa)

从图 3 中发现, 在费米面附近的主峰峰值主要

是由 Zr 的 4d, Pt 的 5d 以及部分 6s 电子轨道上的

电子贡献。在 0 GPa 时, 主峰峰值位于费米面以下的 -4.23 eV, 在费米面附近 -2.48~0.88 eV 处形成一个峰谷, 随着压力的增加, 第一主峰左移并且劈裂成 3 个小峰, 显然, 在这一区域 Pt 的 5d 电子轨道和 Zr 的 4d 电子轨道相应的劈裂成 3 个小峰, 说明, 随着压力的增加, Pt 和 Zr 原子之间的相互作用增强, 形成 Pt(5d)~Zr(4d)相结合的金属键。此外, 在费米面以下的峰谷变宽, 使得在费米面以上的次峰 (0.94 eV 处) 和次次峰 (3.54 eV) 简并形成峰谷, 这样就降低了在 0 GPa 下 Pt 与 Zr 之间的反键键合, 在压力的作用下增强 Pt 与 Zr 原子之间的电子相互作用并增强其剪切强度。费米面处的 0 GPa 下的峰值为 1.93 eV, 在 40 GPa 和 80 GPa 下的峰值分别为 1.77 eV 和 1.60 eV, 这意味着随着压力的增高, 体系趋于稳定。

3 结论

本文采用密度泛函理论的第一性原理研究了 PtZr 合金在高压下的结构与物理性质的变化。研究发现, PtZr 合金的晶格参数、晶胞体积随着压力的增加而变小, 相反密度随之增大。在弹性性能的计算中发现, 弹性常数 C_{11} 和 C_{12} 随着压力的增加而线性增大, 但 C_{44} 仅仅只是缓慢增加。体模量随着压力的增加而线性增大, 说明该种合金的抗压缩性是随着压力的增大而越来越强。但是, 剪切模量在初始阶段 (0~40 GPa 范围内) 随着压力增加而线性增大, 当压力达到 40 GPa 时, 剪切模量达到最大值 (40 GPa), 此后随着压力的增大而维持稳定。说明 PtZr 合金在高压下的抗剪切变形是稳定的, 不受压力的影响。进一步分析其电子结构, 这种力学行为的变化主要是源于 Pt 的 5d 电子轨道和 Zr 的 4d 电子轨道上的电子相互作用增强的结果。

参考文献:

- [1] Douhla A, Neethling J H, Santamarta R, et al. Unexpected ordering behaviour of Pt₃Al intermetallic precipitates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 432: 96-102.
- [2] Völkl R, Wenderoth M, Preussner J, et al. Development of a precipitation strengthened Pt-base superalloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 510/511: 328-331.
- [3] Zhao H L, Qiu F, Jin S B, et al. High work-hardening effect of the pure NiAl intermetallic compound fabricated by the combustion synthesis and hot pressing technique[J]. *Materials Letters*, 2011, 17/18: 2604-2606.
- [4] Song B, Dong S H J, Coddet P, et al. Fabrication and microstructure characterization of selective laser melted FeAl intermetallic parts[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206: 4704-4709.
- [5] Solmaz R, Kardas G. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 3726-3734.
- [6] Stalick J K, Waterstrat R M. The zirconium-platinum phase diagram[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 430: 123-131.
- [7] Wörle M, Krumeich F, Chatterji T, et al. On the structure and twinning of PtAl₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455: 130-136.
- [8] Ma Y M, Oganov A R, Xie Y. High pressure structures of lithium, potassium, and rubidium predicted by an ab initio evolutionary algorithm[J]. *Physical Review B*, 2008, 78: 014102.
- [9] Gao G Y, Oganov A R, Bergara A, et al. Superconducting high pressure phase of germane[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 107002.
- [10] Wodniecki P, Wodniecka B, Kulinska A, et al. Temperature behavior of ZrPt compound studied by PAC with ¹⁸¹Ta and ¹¹¹Cd probes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 399: 52-66.
- [11] Ceperley D M. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. *Physical Review Letter*, 1980, 45: 566-569.
- [12] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density functional approximations for many electron systems[J]. *Physical Review B*, 1981, 23: 5048-5079.
- [13] Scudino S, Liu G, Prashanth K G, et al. Mechanical properties of Al-based metal matrix composites reinforced with Zr-based glassy particles produced by powder metallurgy[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 2029-2039.
- [14] Beckstein O, Klepeis J E, Hart G L W. First-principles elastic constants and electronic structure of Pt₂Si and PtSi[J]. *Physical Review B*, 2001, 63: 134112.