Ir-Rh 合金力学性能的第一性原理计算

文嘉栋,肖祥兴,王 献,张贵学,汪星强,张诩翔,魏 燕,黎玉盛* (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:采用基于密度泛函理论的第一性原理分析方法,用虚拟晶格近似方法计算了 Ir-xRh (x=0、 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、15、17、20、22、25、27、30)合金的晶格参数、体积模量、 剪切模量、杨氏模量等力学参数。通过计算焓变值、电子态密度、能带结构从电子角度分析 Rh 掺 杂对 Ir-Rh 合金力学性能的影响。结果表明:在 Ir 中掺杂少量 Rh,能够提高材料的强度和硬度,在 Ir-5Rh 处达到顶点,之后随着 Rh 含量增加略有下降后继续升高,在 Ir-10Rh 处达到最大值,且数值 与 Ir-5Rh 基本一致;随着 Rh 含量的增加,焓变值的绝对值由 0.186 eV 逐渐增加到 0.634 eV, Ir-Rh 合金热力学稳定性提高。另外, Ir-Rh 合金的态密度、能带结构结果表明随着 Rh 含量的增加,键能 升高, Ir-Rh 合金脆性逐渐增大。

关键词: Ir-Rh 合金, 虚晶近似, 力学性能 中图分类号: TG146.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)S1-0001-08

First-principles calculation of mechanical properties of Ir-Rh alloy

WEN Jiadong, XIAO Xiangxing, WANG Xian, ZHANG Guixue, WANG Xingqiang, ZHANG Yixiang, WEI Yan, LI Yusheng^{*} (State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The lattice parameters, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and other mechanical constants of Ir-*x*Rh (*x*=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30) alloys were calculated by using the first-principles analysis method based on density functional theory. The calculation model is established by the virtual crystal potential function approximation method. The effect of Rh doping on the mechanical properties of Ir-Rh alloy was also analyzed from the electronic point of view by calculating the enthalpy change value, electron density of state and energy band structure. The results show that the strength and hardness of the material can be improved by doping a small amount of Rh in Ir. The peak point at Ir-5Rh decreases slightly and then continues to rise, reaching the maximum at Ir-10Rh, and the value is basically the same as that of Ir-5Rh. With the increase of Rh content, the absolute value of enthalpy changed gradually increased from 0.186 eV to 0.634 eV, and the thermodynamic stability of Ir-Rh alloy was improved. In addition, the density of states and band structure of Ir-Rh alloy show that the bond energy increases with the increase of Rh content, and the brittleness of Ir-Rh alloy increases gradually. **Key words:** Ir-Rh alloy; virtual crystal approximation; mechanical property

收稿日期: 2023-08-15

基金项目:国家自然科学基金(52161005);中央引导地方科技发展基金(202307AA110003);云南贵金属实验室项目(YPML-2022050215); 云南省重点研发计划(202203ZA080001);云南贵金属实验室重点研发计划(YPML-2023050213);基础研究专项-青年项目 (202001AU070050)

第一作者:文嘉栋,男,硕士研究生;研究方向:贵金属高温合金; E-mail: WJD4611@163.com

^{*}通信作者:黎玉盛,男,高级工程师;研究方向:贵金属及其合金材料; E-mail: lys@ipm.com.cn

随着现代工业和高技术领域的快速发展对于新 材料的需求越来越急迫。在航空航天领域,1980年 代,瑞典 EADS 公司、德国 MMB 公司等将铂基合 金喷管大量应用于单组元无毒推进和双组元发动机 上,将发动机的工作温度提高到 1500 °C,显著提高 了发动机性能。如今,最新一代绿色单元发动机的 燃烧温度能够达到 1700 °C左右,对航天发动机材 料的性能提出了更高的要求。然而,对于单组元发 动机而言由于制造尺寸等因素限制,只能选用具有 极耐高温抗氧性能的材料。因此,设计满足 1700 °C 下服役的航空发动机关键零部件材料成为目前相关 领域专家关注的热点^[1]。

贵金属铱(Ir)熔点可以达到 2447 ℃,具有极强的耐腐蚀性和高温热稳定性,在很多特殊场合具有 重要用途,但铱的脆性和高温损耗在一定程度上限 制了它的应用。贵金属铑(Rh)的熔点为 1963 ℃,并 且铱铑两种元素在整个成分范围中可形成无限固溶 体。魏燕等^[2]通过实验证明,向 Ir 中添加 Rh 元素 可显著提高材料的力学及抗氧化性能。目前 Ir-Rh 合 金的研究主要集中在催化剂、热电偶材料等领域^[3], 有关 Ir-Rh 合金在高温领域的研究却鲜有报道,尤 其是低含量 Rh 元素掺杂。

贵金属元素价格高昂,为了降低成本,本文研 究低含量 Rh 元素对材料性能的影响。基于密度泛 函理论的第一性原理计算,运用虚拟晶格近似 (Virtual crystal approximation,简称虚晶近似)建立计 算模型,计算出低 Rh 含量掺杂合金材料的晶格常 数、理论密度、焓变值、弹性常数、体积模量(*B*)、 剪切模量(*G*)、杨氏模量(*E*),基于力学参数计算出 Ir-Rh 合金的泊松比、Cauchy 压力以及 *G*/*B*,分析了这 些参数变化对 Ir-Rh 合金力学性能的影响。通过计 算态密度、能带等电子结构从电子角度解释造成力 学性能变化的原因,为 Ir-Rh 合金进一步研究提供 一定的理论依据。

1 计算方法

1.1 理论模型

Ir 和 Rh 空间群为 F4/M-32/M,均属于面心立 方体结构,每个原胞中含有四个原子。Ir 和 Rh 晶 格常数分别为 3.9053 Å 和 3.8935 Å, Ir 与 Rh 元素 能形成无限固溶体。

本文采用单个面心立方体原胞通过虚晶近似方

法建立了 2×2×2 的 Ir-Rh 合金超晶胞模型,不考虑 原子之间的相互作用力,假设 Ir 和 Rh 元素按照一 定比例混合后占据在一个原子位置,该方法已被广 泛应用于固溶体结构的建模^[4]。潘兴东等^[5]用 VCA 方法研究了 Ir-Rh 合金的力学性能,计算与实验结 果接近。

1.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计 算,计算软件为 CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)。计算过程采用周期性边界条件, 采用超软赝势(ultrasoft)。采用广义梯度近似(GGA) 下的修正泛函 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)处理电 子之间的相互作用。平面波截至能 Ecut 设置为 360 eV,采用 Monkhorst-Pack 方法进行 K 点取样,格点 设置为 24×24×24。各项计算之前,都用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 方法对晶胞进行几何优得 到能量最低的稳定结构,体系总能量收敛值取 10⁻⁶ eV/atom。原子间相互作用力 0.05 eV/Å,原子最大 位移 0.002 Å,晶体内应力偏差 0.1 GPa,单原子能 量 2×10⁻⁵ eV/atom。除此之外其他参数精度均设置 为 fine。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与稳定性分析

本文首先对不同 Rh 含量 Ir-xRh (x=0、1、2、 3、4、5、6、7、8、9、10、12、15、17、20、22、 25、27、30)合金(质量分数,下同),Rh 含量掺杂的 范围(0~30%)的晶胞进行几何优化。优化后晶格常 数和理论密度见表 1。理论密度计算公式为^[6]:

$$\rho = \frac{2M}{NV} \tag{1}$$

其中 Z 表示晶胞中所含有的原子数目, M 为原 子的摩尔质量, N 为阿伏伽德罗常数, V 为晶胞体 积。

如表 1 所示,经过几何优化后的纯 Ir 和纯 Rh 的晶格常数(*a*)分别为 3.902 Å 和 3.89258 Å,理论密 度为 21.488 g/cm³ 和 11.588 g/cm³,晶格常数随着 Rh 含量的升高而增加,理论密度随着 Rh 含量的升 高而降低,造成这一现象的原因是 Ir 的晶格常数和 理论密度均高于 Rh,这一结果与潘兴东等^[5]的实验 结果接近,说明本文建立的理论模型和计算参数设 置合理。

金的的焓变值(ΔH /eV), 计算公式为:

 $\Delta H = H_{End} - H_{Ini}$

(2)

表 1 Ir-Rh 合金晶格参数和理论密度

Tab.1 Lattice parameters and theoretical density of Ir-Rh alloy

~~	原子分数/%		/ Å	- /(3)
百金	Ir	Rh	- <i>a</i> /A	$\rho/(g \cdot cm^3)$
Ir	1.000	0.000	3.902	21.488
Ir-1Rh	0.981	0.019	3.904	21.275
Ir-2Rh	0.963	0.037	3.905	21.071
Ir-3Rh	0.945	0.055	3.907	20.864
Ir-4Rh	0.928	0.072	3.908	20.669
Ir-5Rh	0.910	0.090	3.910	20.460
Ir-6Rh	0.893	0.107	3.912	20.261
Ir-7Rh	0.877	0.123	3.914	20.074
Ir-8Rh	0.860	0.140	3.916	19.874
Ir-9Rh	0.844	0.156	3.918	19.683
Ir-10Rh	0.828	0.172	3.924	19.246
Ir-12Rh	0.797	0.203	3.926	19.111
Ir-15Rh	0.752	0.248	3.934	18.553
Ir-17Rh	0.723	0.277	3.940	18.187
Ir-20Rh	0.682	0.318	3.949	17.665
Ir-22Rh	0.655	0.345	3.955	17.327
Ir-25Rh	0.616	0.384	3.964	16.845
Ir-27Rh	0.591	0.409	3.970	16.530
Ir-30Rh	0.555	0.445	3.978	16.092
Rh	0.000	1.000	3.892	11.588

通过计算材料的焓变值与力学稳定性判据来验 证建立模型的稳定性。焓变值是用来描述材料形成 难易程度以及热力学稳定性的重要参数[7]。焓变值 是负值,表明 Ir-Rh 合金体系是可以自发进行的放 热过程,其值的绝对值越大,说明 Ir-Rh 合金越容 易形成且在结构上越稳定。焓变值越负则表明合金 键能越大,并且所释放出的能量越多,造成体系能 量降低,需要获得更多的能量才能发生其他反应, 因此焓变值越负,其在热力学上表现越稳定。

表2为本文计算出的不同比例 Rh 掺杂 Ir-Rh 合

表 3 Ir-Rh 合金的弹性常数及力学量值

T 1 2 E1 C . . 1 1 • 1 CT D1 11

-			Britt	1100	()
Å	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	式中 H _{End} 为 晶格优化时	p晶格优化后的 的体系能量最	的体系能量, 初体系的能量	<i>H</i> _{Ini} 为未进行 量。由表 2 可
02	21.488	以看出随着	Rh 掺杂比例	的增加,焓	变值的绝对值
004	21.275	由 0.186 eV	逐渐增加到0	.634 eV, 合金	金最终优化完
005	21.071	成的能量从	-2228.376 eV	变为-2183.84	46 eV 表明合
07	20.864	金体系具有	较高的热稳定	性。	
08	20.669				
010	20.460	表 2 Ir-Rh 合	金焓变值		
12	20.261	Tab.2 Enthalp	y change of Ir-Rh	alloy	
014	20.074	合金	$H_{\mathrm{Ini}}/\mathrm{eV}$	$H_{\rm End}/{\rm eV}$	$\Delta H/eV$
16	19.874	Ir-1Rh	-2228.190	-2228.376	-0.186
18	19.683	Ir-2Rh	-2222.225	-2222.425	-0.200

Ir-1Rh	-2228.190	-2228.376	-0.186
Ir-2Rh	-2222.225	-2222.425	-0.200
Ir-3Rh	-2216.666	-2216.881	-0.215
Ir-4Rh	-2211.797	-2212.026	-0.229
Ir-5Rh	-2207.047	-2207.292	-0.244
Ir-6Rh	-2202.951	-2203.211	-0.260
Ir-7Rh	-2179.444	-2199.718	-0.274
Ir-8Rh	-2196.090	-2196.379	-0.289
Ir-9Rh	-2193.284	-2195.589	-0.305
Ir-10Rh	-2188.209	-2188.552	-0.343
Ir-12Rh	-2186.997	-2187.353	-0.356
Ir-15Rh	-2183.660	-2184.070	-0.410
Ir-17Rh	-2182.840	-2183.286	-0.461
Ir-20Rh	-2183.349	-2183.846	-0.498
Ir-22Rh	-2184.675	-2185.205	-0.530
Ir-25Rh	-2187.849	-2188.426	-0.577
Ir-27Rh	-2190.595	-2191.199	-0.604
Ir-30Rh	-2195.419	-2196.055	-0.634

根据立方晶系相结构的力学稳定性判据[8]: *C*₁₁>0, *C*₁₁-*C*₁₂>0, *C*₄₄>0, *C*₁₁+2*C*₁₂>0。表3是Ir-Rh 合金的弹性常数及力学量值,由表 3 可知,所建 立的模型均满足力学稳定性判据。

Tab.5 Elastic constants and some mechanical parameters of II-Kn alloy							
合金	C_{11}/GPa	C_{12} /GPa	C44/GPa	<i>B</i> /GPa	G/GPa	E/GPa	γ
Ir	601.481	251.083	254.419	367.882	219.091	548.406	0.252
Ir-1Rh	614.514	253.350	253.331	373.738	223.805	559.695	0.250
Ir-2Rh	633.494	250.964	261.490	378.474	230.702	575.228	0.247
Ir-3Rh	643.819	251.165	263.955	382.050	234.447	583.902	0.245
Ir-4Rh	650.311	251.358	265.679	384.342	236.870	589.507	0.244

X K C (1450 C	,						
合金	C_{11}/GPa	C_{12} /GPa	C44/GPa	<i>B</i> /GPa	G/GPa	E/GPa	γ
Ir-5Rh	654.448	251.555	266.890	385.853	238.455	593.173	0.244
Ir-6Rh	648.678	255.035	267.493	386.249	236.562	589.365	0.246
Ir-7Rh	638.141	259.187	267.705	385.505	233.088	581.971	0.248
Ir-8Rh	642.377	255.571	267.983	384.506	235.161	586.016	0.246
Ir-9Rh	654.250	247.096	267.295	382.814	239.681	594.889	0.241
Ir-10Rh	655.820	234.718	264.047	375.085	241.168	595.809	0.235
Ir-12Rh	652.488	230.996	262.796	371.493	240.572	593.585	0.234
Ir-15Rh	637.869	215.479	256.830	356.275	237.487	582.936	0.227
Ir-17Rh	619.957	200.945	250.165	340.615	233.023	569.255	0.221
Ir-20Rh	610.753	185.924	250.592	324.534	232.549	563.139	0.211
Ir-22Rh	592.003	177.065	250.393	315.378	232.239	559.405	0.204
Ir-25Rh	526.772	152.505	228.900	277.260	211.167	505.235	0.196
Ir-27Rh	505.681	140.192	217.541	262.022	202.884	483.786	0.192
Ir-30Rh	504.481	128.856	215.794	254.064	204.129	483.025	0.183

续表 3 (Tab.3 continued)

2.2 弹性性质分析

材料的力学性质可以通过计算弹性常数来判断,体系总能量与弹性常数的关系式为^[9]:

$$E(V, e_i) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i e_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} e_i e_j + \cdots$$
(3)

其中 V₀和 E(V₀, 0)是未施加应变的体积和体系 总能量 V₀是原始晶胞的体积, C_{ij}是弹性系数, e_i和 e_j 是应变。晶体的独立弹性常数的数目由晶体的对 称性来决定,通过立方晶系所对应的弹性常数 C₁₁, C₁₂和 C₄₄就可以计算出体积模量 B、剪切模量 G、 以及杨氏模量 E。

Hill 通过对 Reuss 和 Voigt 模型求平均值^[10]发 现所得结果与实验值接近,因此本文计算采用的模型为 Hill 模型。 B_V 和 G_V 分别表示在 Voigt 近似下的体积模量和剪切模量, B_R 和 G_R 为 Reuss 近似下的体积模量和剪切模量^[11],表达式为:

$$B_{\rm V} = B_{\rm R} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \tag{4}$$

$$G_{\rm V} = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{5}$$

$$G_{\rm R} = \frac{5[(C_{11} - C_{12})C_{44}]}{4[C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \tag{6}$$

多晶体材料体积模量 *B*、切变模量 *G*、杨氏模量以及泊松比 *v* 可通过 VRH 近似求解,其表达式为:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \tag{7}$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \tag{8}$$

$$E = \frac{9GB}{3B+G} \tag{9}$$

$$\gamma = \frac{_{3B-2G}}{_{6B+2G}} \tag{10}$$

图 1 为 Ir-Rh 合金的体积模量、剪切模型以及 杨氏模量随 Rh 含量的变化关系曲线。三个弹性常 数的变化趋势基本相同,本文主要研究低 Rh 含量 掺杂的范围(0~30%),随着 Rh 含量的增多 Ir-Rh 合 金的三个弹性模量均升高,在 Ir-5Rh 处达到顶点后 略有下降,在 Ir-8Rh 左右达到极小值后继续升高, 在 Ir-10Rh 处达到最大值,且数值与 Ir-5Rh 基本一 致。Ir-10Rh 之后随着 Rh 含量的增加 Ir-Rh 合金三 个弹性模量均降低。其中 Ir-5Rh 和 Ir-10Rh 的剪切 模量分别为 238.455 GPa 和 241.168 GPa,杨氏模量 分别为 593.173 GPa 和 595.809 GPa。表明向 Ir 中加 入少量的 Rh 元素可有效地提高材料的强度和硬度, 但是随着铱铑合金强度和硬度的升高,其加工难度 和制造成本也相应地增加。

Ir 与 Rh 形成无限固溶体,从而在晶格内部形成晶格畸变,晶格畸变使得晶体能量增加,这部分增加的能量就是位错的应变能,材料在塑性变形过程中晶体内部会产生大量的位错,单个位错单位长度上应变能的大小与材料加工过程中的能耗和塑性变形的难度有密切的联系。本文计算了不同 Rh 含量 Ir-Rh 合金的单个位错单位长度上的应变能,计

算公式如下[12-13]:

$$W \approx Gb^2 = 0.5Ga^2 \tag{11}$$

其中 G 为剪切模量, b 为伯格斯矢量, a 为晶格常数。对于面心立方结构 b²=0.5 a²。应变能越大, 加 工过程中的能耗也越大, 材料塑性变形的能力也越 差, 抗拉强度也越高。不同 Rh 含量 Ir-Rh 合金的单 个位错单位长度上的应变能如图 2 所示。其随 Rh 含量的变化趋势与 E、G 和 B 相近, 当 Rh 含量较 低时, 材料的单位长度位错应变能迅速增加, 在 Ir-10Rh 左右达到最大值, 然后快速下降, 表面随着 Rh 含量的升高, 材料的脆性也随之提高, 塑性变形能 力降低。这也从侧面反映出 Rh 含量的变化对材料 力学性能的影响。







图 2 单个位错单位长度上的位错应变能随 Rh 含量的变化 Fig.2 The variation of the strain energy with the Rh content in the single dislocation unit length

泊松比 y 和 Cauchy 压力也可以用来判断材料 的延展性与脆性。Pugh 根据经验提出可用材料的体 模量与剪切模量的比值 G/B 表示材料的脆性和延展 性的力学行为[14]。一般材料的体模量与剪切模量的 比值 G/B 大于 0.5, 材料表现为脆性; G/B 小于 0.5, 材料呈现出延展性。图 3(a)为计算得到的 G/B 值随 Rh 含量的变化趋势, G/B 值均大于 0.5, 说明 Ir-Rh 合金均表现为脆性材料,且其脆性随 Rh 含量的升 高而增大,造成这种现象的原因是随着 Rh 的加入 使合金内部产生点阵畸变,使材料的各向异性增加, 从而增加了材料的脆性。按照断裂行为的判据,泊 松比 y<1/3 时材料表现为脆性且其值越小材料的脆 性越大。图 3(b)为计算出的 Ir-Rh 泊松比变化曲线, 从图中可以看出所计算成分的 Ir-Rh 合计的泊松比 均小于三分之一,随着 Rh 含量的增加泊松比的数 值逐渐降低,表明 Ir-Rh 的脆性逐渐增大。

Cauchy 压力是用来判断材料原子间成键特性的一个参数^[15], Cauchy 压力可以是正值也可以是负值,值为正值时,表明原子周围被电子云包围,成键电子没有区域性和方向性,此时原子之间的成键方式为金属键,并且柯西压力数值越大,金属性越强,即材料的延展性越好,如果柯西压力为负值,则说明成键电子的分布具有区域性和方向性,此时原子之间的键为共价键,并且负值的绝对值越大,则说明共价键越强,材料的脆性越大。对于立方晶系,柯西压力值由弹性常数差值 C₁₂ - C₄₄ 决定,由图 3(c)为计算出的 Cauchy 压力均为负值,随着 Rh含量的增加 Cauchy 压力均为负值,随着 Rh含量的增加 Cauchy 压力的绝对值逐渐增大,Ir-30Rh达到了 86.938 Gpa,说明材料的脆性较大,结论与 泊松比和 *G/B* 相同。

2.3 电子结构

2.3.1 态密度

计算得到的不同比例 Ir-Rh 合金的总态密度大 致相同,挑选 4 个具有代表性成分的总态密度 Ir、 Ir-5Rh、Ir-10Rh、Ir-20Rh 如图 4 所示。可以看出, 所有 Ir-Rh 合金的态密度均跨越了费米能级,在费 米能级左右存在大量电子,且外层电子轨道的能量 较高,具有较强的键能。Ir-Rh 系合金费米面附近的 主峰峰值主要是由 Ir 原子的 5d 轨道和 Rh 原子的 4d 轨道电子贡献,随着 Rh 含量的增加 Ir-Rh 合金 总态密度的峰值逐渐降低,当 Rh 含量较低时略有 向高能级移动的趋势,峰宽降低,当 Rh 含量超过 5%时随着 Rh 含量的增加,总态密度逐渐向低能级 移动,峰宽也逐渐增大。强的键能对应低且宽的态



图 3 Ir-Rh 合金泊松比 γ(a)、G/B(b)、Cauchy 压力值(c)随 Cu 含量的变化关系 Fig.3 The relationships between poisson ratio γ(a), G/B(b) and Cauchy pressure(c) with the content of Cu



Fig.4 Total density of states of Ir-Rh alloys

密度峰,弱的键能对应高且窄的态密度峰。由此可 以看出,当 Rh 含量较低时,随着 Rh 含量的增加, Ir-Rh 合金的键能略有降低,而当 Rh 含量超过 5% 时,随着 Rh 含量的升高,Ir-Rh 合金的键能逐渐升高,键能的变化影响到 Ir-Rh 合金的塑性变形,使 其脆性随着 Rh 含量的先减小后升高。这一结果与 前文得到的结论一致^[16-17]。

2.3.2 电荷密度

力学性能计算结果可以发现, Ir-8Rh 左右铱铑 合金的力学性能略有降低,为更进一步分析在 Ir-8Rh 左右合金力学性能变化的微观机理,计算 Ir-5Rh、Ir-8Rh 和 Ir-10Rh 的电荷密度,计算结果如图 5 所示。电荷密度反映了点在在整个空间中的分布, 在不同位置出现爱的概率大小不同,反映在计算结 果中就是不同区域亮度越高表明该区域电荷密度越 大,通过对比 Ir-5Rh、Ir-8Rh 和 Ir-10Rh 的电荷密度 发现,Rh 的含量从 5%增加到 10%的过程中,原子 中心的电荷密度先减小后增大。电荷密度的变化影 响了键能的变化,最终影响合金的力学性能,计算 结果与态密度、Cauch 等^[18-19]分析结果一致。



图 5 电荷密度: (a)Ir-5Rh; (b)Ir-8Rh; (c)Ir-10Rh Fig.5Charge density: (a)Ir-5Rh; (b)Ir-8Rh; (c)Ir-10Rh

2.4 讨论

采用第一性原理计算了 Rh 含量在 0~30%之间 Ir-Rh 合金的力学性能。通过计算发现,随着 Rh 含 量的增加合金硬度逐渐升高。当 Rh 含量在 8%左右, Ir-Rh 合金的体积模量、剪切模量、杨氏模量均略有 降低,合金硬度降低,但塑性提升较大。考虑到铂 基合金加工困难,当 Rh 含量在 8%左右既保证了合 金的硬度又提升了塑性,对于改善合金加工性能降 低制造成本具有重要意义。

3 结论

本文基于密度泛函理论的第一性原理分析方 法,运用虚晶近似的方法建立计算模型,计算 Rh 掺 杂量范围(0~30%)的 Ir-Rh 合金的晶格参数、理论密 度、弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量等 力学常数。通过计算焓变值、态密度、能带结构等 从电子结构角度分析造成力学性能变化的原因,分 析结果表明:

1) 随着 Rh 含量的增多, Ir-Rh 合金体积模量、

剪切模量、杨氏模量先呈现上升趋势,在 Ir-5Rh 处达到顶点之后略有下降后继续升高,在 Ir-10Rh 处达到最大值,且数值与 Ir-5Rh 基本一致,当 Rh 含量超过 10%弹性模量逐渐降低。表明向 Ir 中加入少量的 Rh 元素可有效地提高材料的强度和硬度。

2) 随着 Rh 含量的增加, 焓变值的绝对值由 0.186 eV 逐渐增加到 0.634 eV, Ir-Rh 合金热力学稳 定性提高。

3) Ir-Rh 合金的态密度、密度分布表明:随着 Rh 含量的增加,键能升高,Ir-Rh 合金的脆性逐渐 增大,这一结果与计算泊松比和 Cauchy 压力所得 到的结果一致。

参考文献:

- [1] 魏燕,陈家林,胡昌义,等.贵金属高温材料的研究及应用进展[J].贵金属,2013,34(S1):122-126.
- [2] 魏燕, 陈力, 蔡宏中, 等. 铱及铱铑合金的高温氧化性 能研究[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 16-22.
- [3] 陈靖. 铱和铱铑合金温度传感器的特性研究[D]. 中北 大学, 2022.

- [4] 刘友成,周惦武,高丽洁.基于第一性原理计算的Zr微 合金化对 NiAl 力学性能的影响研究[J].稀有金属与硬 质合金,2013,41(4):47-51.
- [5] 潘新东,魏燕,蔡宏中,等. 基于第一性原理计算 Rh 含量对 Ir-Rh 合金力学性能的影响[J]. 物理学报, 2016, 65(15): 168-176.
- [6] 陈松, 陆建生, 谢明. 等. 金属钌同素异构体问题的第
 一性原理计算研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(12): 1095-1100.
- [7] 丁瑧, 高振江, 胡兴, 等. W-Cu 合金力学性能的第一性 原理计算[J]. 原子与分子物理学报, 2022, 39(5): 154-160.
- [8] 王颖, 卢铁城, 王跃忠, 等. 虚晶近似法研究 AIN-Al₂O₃
 固溶体系的力学性能和电子结构[J]. 物理学报, 2012, 61(16): 383-390.
- [9] MOUSSA R, ABDICHE A, KHENATA R, et al. First principles calculation of the structural electronic optical and elastic properties of the cubic AlxGa1-xSb ternary alloy[J]. Optical Materials, 2021, 13: 264.
- [10] LAHIJI M A, ZIABARI A A. First principle calculation of the elastic band structure electronic states and optical properties of Cu-doped ZnS nanolayers[J]. Physica Bcondensed Matter, 2016, 501: 146.
- [11] BECKSTEIN O, KLEPEIS J E, HART G L W. Firstprinciples elastic constants and electronic structure of Pt₂Si and PtSi[J]. Physical Review B, 2001, 63: 134112.
- [12] CAO Z N, JIN N, YE J W, et al. A first principles investigation on the solid solution behavior of transition

metal elements (W, Mo, Ta, Cr) in Ti(C, N)[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 99: 105605.

- [13] ANDERSON O L, DEMAREST JR H H. Elastic constants of the central force model for cubic structures: polycrystalline aggregates and instabilities[J]. Journal of Geophysical Research, 1971, 76(5): 1349-1369.
- [14] SHARMA S, VERMA A S, BHANDARI R, et al. First principles study of the structural electronic, optical elastic and thermodynamic properties of CdXAs₂(X=Si, Ge and Sn)[J]. Mat. Sci. Semicon Proc, 2014, 27: 79.
- [15] ZHU L P, WANG J, DONG C C, et al. Stability elastic and electronic properties of Ta₂N by first-principles calculations
 [J]. Crystals, 2021, 11(4): 445.
- [16] WANG F, HOLEC D, ODÉN M, et al. Systematic ab initio investigation of the elastic modulus in quaternary transition metal nitride alloys and their coherent multilayers[J]. Acta Materialia, 2017, 127: 124-132.
- [17] JI X, ZHOU X Y, TENG J Y, et al. Mechanical and corrosion properties of TaN coatings by N₂/Ar flow ratio processes[J]. Surface Engineering, 2013, 29(8): 580-583.
- [18] ZAMAN A, MELETIS E I. Microstructure and mechanical properties of TaN thin films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Coatings, 2017, 7(12): 209.
- [19] RIEKKINEN T, MOLARIUS J, LAURILA T, et al. Reactive sputter deposition and properties of TaxN thin films[J]. Microelectronic Engineering, 2002, 64(1): 289-297.