

Pd 掺杂对 NiTi 合金马氏体相变和热滞影响的第一性原理研究

马蕾 王旭 尚家香

Effect of Pd in NiTi on the martensitic transformation temperatures and hysteresis: a first-principles study

Ma Lei Wang Xu Shang Jia-Xiang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 63, 233103 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.233103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.233103>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电荷俘获存储器的过擦现象

汪家余, 代月花, 赵远洋, 徐建彬, 杨菲, 代广珍, 杨金

2014, 63(20): 203101. 全文: [PDF](#) (851KB)

3d 过渡金属 Co 掺杂核壳结构硅纳米线的第一性原理研究

廖建, 谢召起, 袁健美, 黄艳平, 毛宇亮

2014, 63(16): 163101. 全文: [PDF](#) (1812KB)

IrB 和 IrB₂ 力学性质的第一性原理计算

曾小波, 朱晓玲, 李德华, 陈中钧, 艾应伟

2014, 63(15): 153101. 全文: [PDF](#) (2617KB)

HfO₂ 中影响电荷俘获型存储器的氧空位特性第一性原理研究

代广珍, 代月花, 徐太龙, 汪家余, 赵远洋, 陈军宁, 刘琦

2014, 63(12): 123101. 全文: [PDF](#) (947KB)

含羟基结构熔石英光电性质的第一性原理研究

石彦立, 韩伟, 卢铁城, 陈军

2014, 63(8): 083101. 全文: [PDF](#) (1074KB)

Pd掺杂对NiTi合金马氏体相变和热滞影响的第一性原理研究*

马蕾 王旭 尚家香†

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

(2014年6月24日收到; 2014年7月26日收到修改稿)

一定浓度的Pd掺杂能够有效地提高NiTi合金的相变温度, 并且降低热滞. 为了解其作用机理, 采用第一性原理计算方法, 对不同Pd掺杂浓度下NiTi合金($\text{Ni}_{24-n}\text{Pd}_n\text{Ti}_{24}$, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12$; 掺杂浓度分别为4.2 at.%, 6.3 at.%, 8.4 at.%, 10.4 at.%, 12.5 at.%, 18.8 at.%, 25 at.%)的相稳定性和结构特性进行计算讨论. 马氏体相变温度可以通过奥氏体与马氏体两相能量差值进行分析, 且能量差越大相变温度越高; 相变过程中两相晶格常数之比越接近于1则热滞越接近于0. 计算结果表明: 当掺杂浓度小于10.4 at.%时, B19'是最稳定的马氏体相, 体心四方(BCT)结构与B19'相的能量差随掺杂浓度的增加略有下降; 当掺杂浓度大于等于10.4 at.%时, B19相是最稳定的马氏体相, BCT与B19的能量差随着掺杂浓度增加显著升高. 这意味着在掺杂浓度大于等于10.4 at.%时相变温度随掺杂浓度的增加而显著增加. 用几何模型分析了马氏体相变的热滞, 结果表明掺杂浓度为10.4 at.%时B2到B19相的相变过程热滞最小, 与实验结果一致.

关键词: 第一性原理, Pd掺杂, 马氏体相变, NiTi

PACS: 31.15.A-, 61.72.-y, 81.30.Kf, 71.20.Be

DOI: 10.7498/aps.63.233103

1 引言

形状记忆合金NiTi由于其优越的综合力学性能和可加工性, 已被广泛应用于航空航天、生物医学和机械电子等领域^[1,2]. NiTi合金的形状记忆性和超弹性主要与马氏体相变有关^[3]. 在高温下, NiTi具有B2结构, 在低温下, 其晶体结构转变为单斜B19'结构^[4]. 然而, 由于NiTi合金相变温度低于室温并且相变时热滞较高^[5,6], 导致其在实际应用上受到阻碍. 近期的实验表明, 添加合金元素可以有效提高NiTi合金的相变温度, 并且降低热滞, 从而显著拓宽NiTi合金在诸多领域的应用前景. 大量实验结果表明, 添加Fe, Co, Cr, V元素会导致马氏体相变温度下降, 在相同的原子百分比条件下不同的掺杂元素引起的相变温度的变化不

同^[7]; 添加Au, Pt, Hf和Zr等元素可以提高相变温度, 但会导致其形状记忆效应变差^[8-12]; Cu的添加对NiTi合金相变温度影响不大, 相变滞后却明显变窄^[13,14]. 近期的研究表明^[15], 一定浓度金属Pd的掺杂可有效提高NiTi合金的相变温度, 并同时显著降低热滞. 然而, 该元素对相变温度以及热滞的调节对掺杂浓度十分敏感. 在Pd掺杂浓度大于10 at.%时, 可有效提高NiTi相变温度, 而仅当Pd掺杂浓度为10 at.%时, 其降低热滞效果达到最佳. 这一现象对了解掺杂调节NiTi相变温度至关重要, 但是其内在的物理机理仍缺乏系统有效的理论研究. 本文采用第一性原理计算, 对不同掺杂浓度下合金($\text{Ni}_{24-n}\text{Pd}_n\text{Ti}_{24}$, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12$)的马氏体相变和热滞的变化机理进行讨论, 以阐明其微观机理, 为提高材料的功能特性提供可靠的理论信息.

* 国家自然科学基金(批准号: 51371017)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: shangjx@buaa.edu.cn

2 计算方法与模型

本文计算工作以密度泛函理论为基础, 采用 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件^[16]. 交换关联函数采用广义梯度近似下的 P-W91 方案^[17]. 平面波截断能量为 500 eV, 体系总能量的收敛值取 1×10^{-4} eV·atom⁻¹, 每个原子上的受力小于 0.01 eV·Å⁻¹. NiTi 合金在高温奥氏体的晶体结构是 B2 结构, 低温马氏体相是 B19' 结构, 计算得到的晶格参数与实验值和其他计算值一致. 为了研究合金元素对 NiTi 性能的影响, 考虑到计算所需的掺杂浓度以及晶胞的对称性, 选取 $2 \times 2 \times 3$ 超胞, 建立包含 48 个原子的奥氏体体心四方 (BCT) 结构和马氏体 B19, B19' 结构的模型. BCT 结构是 B2 立方结构的另一种表现形式, BCT 结构的三条边 a, b, c 的方向分别沿 $[001]_{B2}$, $[\bar{1}10]_{B2}$, $[110]_{B2}$ 方向建立, 其晶格参数 $b = c = \sqrt{2}a$, $a = a_0$. 下面所提到的 NiTi 合金奥氏体相均采用 BCT 结构表示.

为了研究体系的稳定性, 通过计算形成能来判断体系的稳定性, 体系形成能越小, 结构越稳定^[18]. 形成能定义为

$$E_{\text{form}} = \frac{1}{48} [E_{\text{Ni}_{24-n}\text{Pd}_n\text{Ti}_{24}} - (24 - n)E_{\text{Ni}} - 24E_{\text{Ti}} - nE_{\text{Pd}}], \quad (1)$$

其中, $E_{\text{Ni}_{24-n}\text{Pd}_n\text{Ti}_{24}}$ 是合金 $\text{Ni}_{24-n}\text{Pd}_n\text{Ti}_{24}$ 的体系总能量; E_{Ni} , E_{Ti} , E_{Pd} 分别是在体材料中 Ni, Ti, Pd 单个原子的能量.

根据实验^[15], 本文通过 n 个 Pd 替代 Ni 位, 建立不同掺杂浓度下 NiTi 合金模型 ($\text{Ni}_{24-n}\text{Pd}_n\text{Ti}_{24}$, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12$), 掺杂浓度分别为 4.2 at.%, 6.3 at.%, 8.4 at.%, 10.4 at.%, 12.5 at.%, 18.8 at.%, 25 at.%. 对不同掺杂浓度下所有可能占位的结构

进行了优化测试, 遵循能量最低原则, 选取最稳定的掺杂位置作为各浓度下掺杂的稳定结构.

由于热滞在材料应用中的重要性, Delville 等^[15]、Zarnetta 等^[19] 和 Konig 等^[20] 对其进行了系统的研究, 指出理论上获得窄滞后的第一个条件是相变过程中体积不发生变化; 第二个条件是奥氏体晶格与马氏体单变体晶格匹配. 然而, 实验发现相变时晶格体积的变化与热滞并没有一个很好的对应关系, 但是相变过程中两相晶格常数之比 λ_2 可以用于表征材料相变过程热滞的高低, 即当 λ_2 趋近于 1 时, 热滞趋于零. 根据该理论, 在 NiTi 合金发生马氏体相变过程中, 体系由 B2 结构转变为 B19 结构时, 存在参数 $\lambda_2^{\text{B19}} = b_{\text{B19}}/b_0$; 体系由 B2 转变为 B19' 时, 存在参数 $\lambda_2^{\text{B19'}} = (b_{\text{B19'}} \times \sin \theta)/b_0$. 其中, b_0 , b_{B19} , $b_{\text{B19'}}$ 分别表示 BCT, B19 以及 B19' 结构沿 $[010]$ 方向的晶格常数; θ 表示单斜 B19' 结构的角.

3 结果与讨论

3.1 Pd 掺杂对 NiTi 马氏体相稳定性的影响

表 1 列出了本文计算、实验^[21,22] 以及已有计算^[23,24] 所得到的 BCT, B19 和 B19' 结构的晶胞参数, 本次计算所得晶胞参数与实验数据以及已有计算结果符合得比较好.

根据 (1) 式, 计算了 BCT, B19 以及 B19' 结构在各个掺杂浓度下的形成能, 并将形成能随掺杂浓度的变化趋势进行对比, 结果如图 1 所示. 由图 1 可以看到, 在未掺杂体系中, 马氏体相 B19 以及 B19' 结构形成能显著低于奥氏体相 BCT 结构, 且 B19' 结构形成能最低, 即 B19' 结构为最稳定的马氏体相结构.

表 1 NiTi 合金 BCT, B19 和 B19' 相的晶格参数与实验值和其他计算结果的对比

	BCT			B19		B19'		
	本文结果	文献 [21] 实验结果	文献 [23] 计算结果	本文结果	文献 [23] 计算结果	本文结果	文献 [22] 实验结果	文献 [24] 计算结果
$a/\text{\AA}$	3.004	3.015	3.009	2.737	2.776	2.915	2.898	2.847
$b/\text{\AA}$	4.248	4.264	4.255	4.239	4.221	4.083	4.108	4.116
$c/\text{\AA}$	4.248	4.264	4.255	4.637	4.631	4.649	4.646	4.672
$\theta/(\circ)$	90	90	90	90	90	98.26	98	97.78

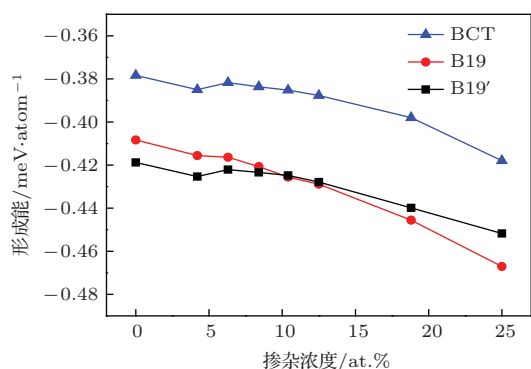


图1 BCT, B19, B19' 结构形成能随掺杂浓度的变化

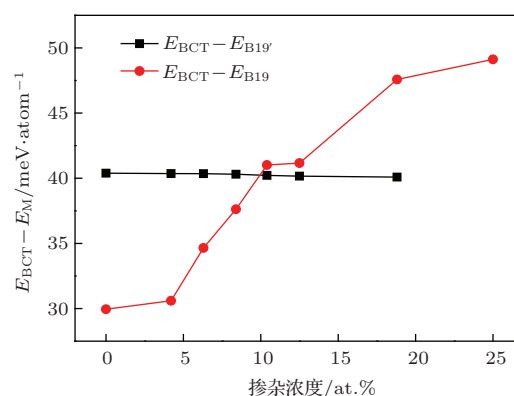
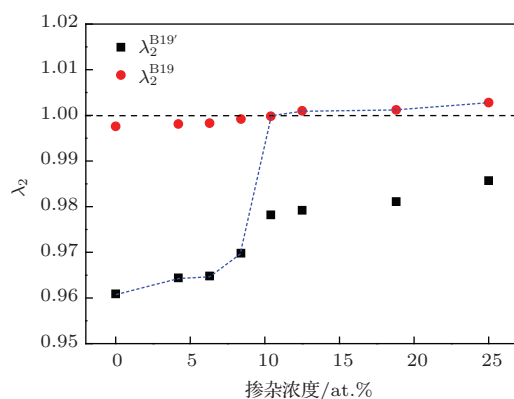
当Pd进入体系并占据Ni位时, BCT, B19和B19'的形成能均有所下降, 且形成能随掺杂浓度的增加而逐渐减小. 由此可知, 对于NiTi合金, 不论是奥氏体相或是马氏体相, 金属Pd掺杂均可有效增强其结构的稳定性. 当掺杂浓度小于10.4 at.%时, 马氏体相最稳定的结构为B19'结构. 而当掺杂浓度大于等于10.4 at.%时, B19结构形成能低于B19'结构, 因此, 马氏体最稳定结构由B19'结构转化为B19结构.

3.2 Pd掺杂对NiTi马氏体相变温度及热滞的影响

马氏体相变温度是NiTi合金相变过程的重要参数, 可以通过马氏体与奥氏体两相能量差值进行分析, 能量差越大相变温度越高^[25]. 图2为奥氏体BCT与马氏体B19和B19'结构能量差随掺杂浓度升高的变化趋势. 如图2所示, BCT与B19'两相能量差值随掺杂浓度的升高略有降低, 而BCT与B19两相能量差随掺杂浓度的升高而显著增加. 因此, 当掺杂浓度小于10.4 at.%时, 体系马氏体相为B19'结构, 则随着掺杂浓度的增加马氏体相变温度小幅降低; 当掺杂浓度大于10.4 at.%时, 由于马氏体稳定结构转变为B19结构, 使得马氏体相变温度随着掺杂浓度的增加而显著升高, 该计算结果与Ma等^[26]的实验结果一致. 对比图1和图2可知, Pd对NiTi相变温度的调节主要源于其对马氏体B19相稳定性的有效增强, 并在掺杂浓度达到10.4 at.%时, 使得B19成为马氏体稳定结构. 由此从微观上解释了金属Pd掺杂能够有效提高相变温度的机理.

根据已有的实验表明相变过程中两相结构变化与热滞的关系^[13], 我们通过计算 λ_2 与掺杂浓度的关系进一步讨论了Pd掺杂对NiTi热滞的影响,

计算结果如图3所示. 当掺杂浓度小于10.4 at.%时, 马氏体稳定结构是B19'相, 此时 λ_2 的值小于1, 且随掺杂浓度的增高 λ_2 趋近于1; 当掺杂浓度大于等于10.4 at.%时, 马氏体稳定结构是B19相, 此时 λ_2 的值大于1, 且随掺杂浓度的增高 λ_2 背离1; 并且当掺杂浓度为10.4 at.%时, λ_2 最接近于1. 即相变的热滞随着掺杂浓度的升高先降低后升高, 并在掺杂浓度为10.4 at.%时达到最小值. 此结果与Delville等^[13]的实验所得结果一致, 且该趋势同样主要源于金属Pd掺杂对马氏体相B19结构相对稳定性的增强, 并在掺杂浓度达到10.4 at.%时, 使得相变过程转变为BCT→B19.

图2 NiTi合金奥氏体与马氏体两相能量差($E_{BCT} - E_M$)随掺杂浓度的变化图3 λ_2 与掺杂浓度的关系

3.3 态密度分析

为了更深入地研究金属Pd对NiTi合金稳定性影响的微观机理, 计算了不同掺杂浓度下NiTi合金马氏体相的电子态密度, 结果如图4所示. 图4(a)为未掺杂B19结构态密度, Ni, Ti的态密度存在明显杂化, 且Ti在能量-3.3 eV处存在较高

的峰, Ni在能量 -4.2 eV处存在明显的高峰. 由图4(b)可见, 当Pd进入体系占据Ni位时, Pd的态密度分布与Ni相似, 且与紧邻Ti原子的态密度形成较明显的杂化, 同时使得Ti的态密度峰值向深能级移动. 由此可见Pd进入体系后的行为与Ni相似, 且能很好地与紧邻Ti形成相互作用, 并增强了结构的稳定性. 随着掺杂浓度的增加, 杂化峰逐渐向深能级移动, 且当掺杂浓度为 10.4 at.% 时, Ni, Ti, Pd三者态密度峰于 -4.5 eV处完全交叠, 当掺杂浓度进一步增加到 18.8 at.% 时, 该组杂化峰进一步移动至能量 -5.1 eV处. 由此可知, Ni-Ti-Pd之间的相互作用随掺杂浓度的增加而逐渐增强, 表

明Pd掺杂使B19结构更加稳定, 与体系形成能得到的结果一致. 图4(e)–(h)表明, B19'能态密度与B19相似, 仅当掺杂浓度为 10.4 at.% 时, B19'结构中只有Ti和Pd的峰在 -4 eV附近发生杂化作用, 与Ni峰没有很好地交叠, 说明此时B19'结构的稳定性相对于B19结构较弱. 观察图4(d)和(h), 当掺杂浓度达到 18.8 at.% 时, B19'结构中三个峰在 -4.6 eV处完全交叠. 由此可见, 尽管Pd掺杂同样增强了B19'相的稳定性. 但Pd对B19相使得体系的能量降低更多, 当掺杂浓度大于 10.4 at.% 时, B19结构较B19'结构更为稳定. 该结果与计算所得Pd掺杂对结构稳定性影响的结果一致.

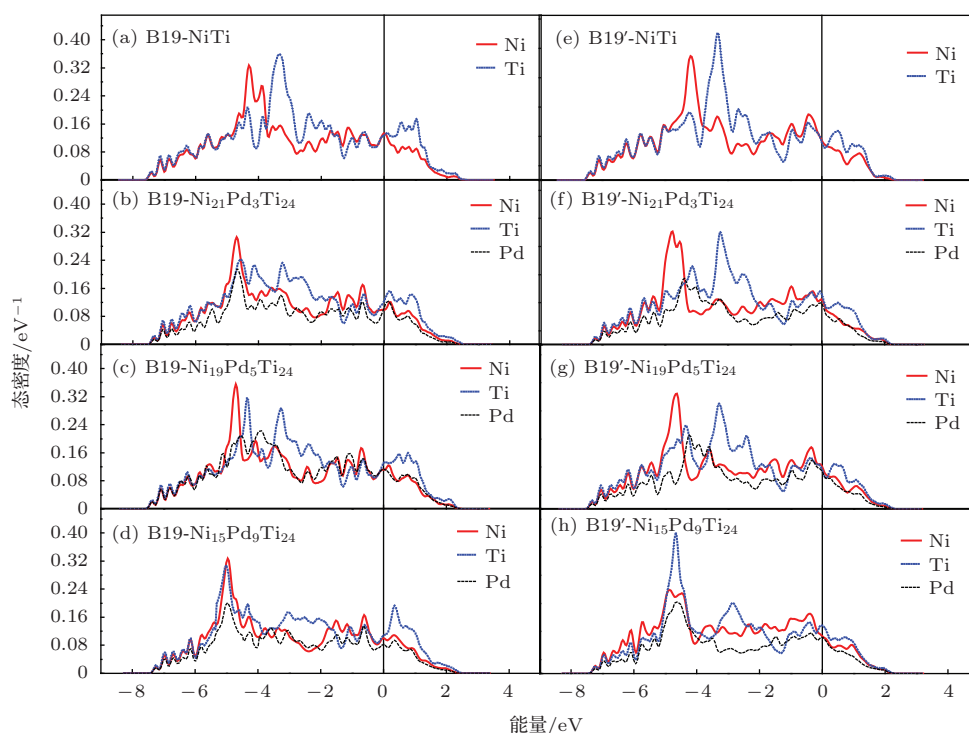


图4 (网刊彩色) 不同Pd掺杂浓度下NiTi合金马氏体相态密度 (a) B19-NiTi; (b) B19-Ni₂₁Pd₃Ti₂₄, 掺杂浓度为 4.2 at.%; (c) B19-Ni₁₉Pd₅Ti₂₄, 掺杂浓度为 10.4 at.%; (d) B19-Ni₁₅Pd₉Ti₂₄, 掺杂浓度为 18.8 at.%; (e) B19'-NiTi; (f) B19'-Ni₂₁Pd₃Ti₂₄, 掺杂浓度为 4.2 at.%; (g) B19'-Ni₁₉Pd₅Ti₂₄, 掺杂浓度为 10.4 at.%; (h) B19'-Ni₁₅Pd₉Ti₂₄, 掺杂浓度为 18.8 at.%

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了不同浓度金属Pd掺杂情况下NiTi合金(Ni_{24-n}Pd_nTi₂₄, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12$)奥氏体BCT, 马氏体B19以及B19'结构的形成能、两相总能量差、晶格匹配以及电子态密度, 分析了Pd掺杂对NiTi合金马氏体相变温度以及热滞的影响机理. 计算结果表明, 当掺杂浓度小于 10.4 at.% 时, B19'

相是最稳定的结构; 掺杂浓度大于等于 10.4 at.% 时, B19是最稳定的相. BCT与B19'的能量之差随掺杂浓度的增加基本不变, 而BCT与B19的能量之差随掺杂浓度的增加而增加, 因此解释了NiTi合金的相变温度随掺杂浓度的变化规律; 用几何理论计算了不同掺杂浓度的 λ_2 值, 发现Pd掺杂浓度为 10.4 at.% 时 λ_2 最接近1, 因此该浓度时的热滞最小. 计算结果与实验结果相符得很好, 并且从微观上解释了金属Pd掺杂的影响机理, 为NiTi合金进一步优化和设计提供可靠的理论信息.

参考文献

- [1] Wang J C, You F Q, Yin J L 2000 *Chin. Phys.* **9** 216
- [2] Chen Z G, Xie Z, Li Y C, Ma Q M, Liu Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 043102
- [3] Liu H T, Sun G A, Wang Y D, Chen B, Wang X L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 186201 (in Chinese) [刘洪涛, 孙光爱, 王沿东, 陈波, 汪小琳 2013 物理学报 **62** 186201]
- [4] Sun G A, Wang H, Wang X L, Chen B, Chang L L, Liu Y G, Sheng L S, Woo W, Kang M Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 226102 (in Chinese) [孙光爱, 王虹, 汪小琳, 陈波, 常丽丽, 刘耀光, 盛六四, Woo W, Kang M Y 2012 物理学报 **61** 226102]
- [5] Zhang J X, Luo L Z 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 353 (in Chinese) [张进修, 罗来忠 1988 物理学报 **37** 353]
- [6] Tan C L, Tian X H, Cai W 2012 *Chin. Phys. B* **21** 057105
- [7] Hsu T Y 1990 *Mater. Sci. Forum* **56** 145
- [8] Zarinejad M, Liu Y, White T J 2008 *Intermetallics* **16** 876
- [9] Meng X L, Cai W, Chen F, Zhao L C 2006 *Scripta Mater.* **54** 1599
- [10] Hsieh S F, Wu S K 1998 *J. Alloys Compd.* **266** 276
- [11] Meng X L, Cai W, Fu Y D, Zhang J X, Zhao L C 2010 *Acta Mater.* **58** 3751
- [12] Tan C L, Cai W, Tian X H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
- [13] Xie Z L, Cheng G P, Liu Y 2007 *Acta Mater.* **55** 361
- [14] Melton K N, Simposon J, Duerig T W 1986 *Proceeding of International Conference on Martensitic Transformation (ICOMAT-86)* (Sendai: Japan Institute of Metals) p1054
- [15] Delville R, Kasinathan S, Zhang Z, Humbeeck V, James R D, Schryvers D 2010 *Phi. Mag.* **90** 177
- [16] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [17] Perdew J, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [18] Hu Q M, Yang R, Lu J M, Wang L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 224201
- [19] Zarnetta R, Takahashi R, Toung M L, Savan A, Furuya Y, Thienhaus S, Maab B, Rahim M, Frenzel J, Brunk-en H, Chu Y S, Srivastava V, James R D, Takeuchi I, Eggeler G, Ludwig Alfred 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1917
- [20] Konig D, Buenconsejo P J S, Grochla D, Ludwig A 2012 *Acta Mater.* **60** 306
- [21] Philip T V, Beck P A 1957 *Trans. AIME* **209** 1269
- [22] Kudoh Y, Tokonami M, Miyazaki S, Otsuka K 1985 *Acta Metall.* **33** 2049
- [23] Huang X, Ackland G J, Rabe K M 2003 *Nat. Mater.* **2** 307
- [24] Kibey S, Sehitoglu H, Johnson D D 2009 *Acta Mater.* **57** 1624
- [25] Chen J, Li Y, Shang J X, Xu H B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 231921
- [26] Ma J, Karaman I, Noebe R D 2010 *Int. Mater. Rev.* **55** 257

Effect of Pd in NiTi on the martensitic transformation temperatures and hysteresis: a first-principles study*

Ma Lei Wang Xu Shang Jia-Xiang[†]

(School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 24 June 2014; revised manuscript received 26 July 2014)

Abstract

In this paper phase stability and functional properties of Pd-doped NiTi with different Pd concentrations ($\text{Ni}_{24-n}\text{Pd}_n\text{Ti}_{24}$, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12$; $C_{\text{Pd}} = 4.2 \text{ at.}\%, 6.3 \text{ at.}\%, 8.4 \text{ at.}\%, 10.4 \text{ at.}\%, 12.5 \text{ at.}\%, 18.8 \text{ at.}\%$ and $25 \text{ at.}\%$) are calculated by first-principles method. Results show that B19' is the most stable when C_{Pd} is less than $10.4 \text{ at.}\%$, whereas B19 is the most stable for C_{Pd} is equal to or larger than $10.4 \text{ at.}\%$. The formation energy decreases with increasing Pd concentration. With increasing C_{Pd} , the energy difference between austenite and martensite decreases slightly and increases for $C_{\text{Pd}} < 10.4 \text{ at.}\%$ and $\geq 10.4 \text{ at.}\%$, respectively. This indicates that the phase transition temperature decreases slightly and increases evidently for $C_{\text{Pd}} < 10.4 \text{ at.}\%$ and $\geq 10.4 \text{ at.}\%$, respectively, which is consistent with the experimental results. A geometric model is used to evaluate the hysteresis: when the ratio of the lattice constants of the two phases is close to 1, the hysteresis tends to zero. For Pd-doped NiTi, the lowest hysteresis is achieved at $C_{\text{Pd}} = 10.4 \text{ at.}\%$, which agrees well with the experimental results.

Keywords: first-principles calculation, Pd doping, martensitic transformation, NiTi

PACS: 31.15.A-, 61.72.-y, 81.30.Kf, 71.20.Be

DOI: 10.7498/aps.63.233103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51371017).

[†] Corresponding author. E-mail: shangjx@buaa.edu.cn