

基于第一性原理计算 Rh 含量对 Ir-Rh 合金力学性能的影响

潘新东 魏燕 蔡宏中 祁小红 郑旭 胡昌义 张翔翔

Effect of Rh content on the mechanical properties of Ir-Rh alloy based on the first principle

Pan Xin-Dong Wei Yan Cai Hong-Zhong Qi Xiao-Hong Zheng Xu Hu Chang-Yi Zhang Xu-Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 156201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.156201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer MoS₂

物理学报.2016, 65(12): 127101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127101>

钝感高能炸药三氨基三硝基苯高温高压下热力学性质的分子动力学模拟研究

A molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under high pressure and high temperature

物理学报.2016, 65(6): 066201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066201>

La³⁺ 存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响

Effect of existence form of La³⁺ on the properties of the Bayan Obo Mine tailing glass ceramics

物理学报.2015, 64(19): 196201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196201>

铁钛共掺强韧化蓝宝石晶体的研究

A method to strengthen and toughen Sapphire by codoping of Fe/Ti ions

物理学报.2013, 62(6): 066201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.066201>

<100> LiF 的低压冲击响应和 1550 nm 波长下的窗口速度修正

Elastic-plastic response of shocked <100> LiF and its window correction at 1550 nm wavelength

物理学报.2012, 61(15): 156202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.156202>

基于第一性原理计算Rh含量对Ir-Rh合金力学性能的影响*

潘新东 魏燕[†] 蔡宏中 祁小红 郑旭 胡昌义[‡] 张翎翔

(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)

(2016年4月15日收到; 2016年5月23日收到修改稿)

采用密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 基于虚拟晶体势函数近似, 通过计算Ir- x Rh ($x = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$) 合金的弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比等力学常数、电荷密度和能态密度, 研究Rh含量对Ir-Rh合金力学性能的影响. 通过实验对计算结果加以验证, 证明将虚晶近似法运用在Ir-Rh合金力学性能的计算中是合理的. 研究表明, Ir-Rh合金的强度和硬度随Rh含量的升高迅速增大, 在Ir-10Rh处达到最大值后快速下降到Ir-40Rh处后先缓慢上升再缓慢下降. Rh的添加会引起材料脆化, 其脆性大小随着Rh含量的升高先增大后减小, 在Ir-50Rh处达到最大值. 另外, 计算了纯Ir, Ir-10Rh, Ir-50Rh、纯Rh的电荷密度、Ir和Rh的差分电荷密度以及能态密度, 结果表明在铱铑合金中存在一种“伪共价键”, 从而导致其力学性质的异常.

关键词: 虚晶近似, 力学性能, 电荷密度

PACS: 62.20.-x, 71.15.Mb, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.65.156201

1 引言

随着科学技术的快速发展, 现代工业和一些高端应用领域对具备耐高温、抗氧化及耐腐蚀等性能的新材料提出了越来越急迫的需求. 现阶段应用最广的高温结构材料是Ni基高温合金, 在过去的50年中它的极限使用温度提高了大约300 °C接近1100 °C, 这是由于Ni基高温合金显微组织中的fcc/L1₂相结构被重新设计而达到理想程度^[1,2]. 尽管如此, 由于Ni具有较低的熔点(1453 °C), Ni基高温合金不能在超过1800 °C的高温环境下使用, 故发展新一代可以在超过1800 °C高温环境下工作的结构材料来代替Ni基合金势在必行.

铱(Ir)属铂族元素, 熔点高达2447 °C, 具有极强的耐腐蚀性和高温热稳定性^[3], 使其在传统高温

材料领域获得了应用, 如坩埚材料、搅拌棒及丝材等. 然而, 纯Ir的室温脆性和高温抗氧化能力大大限制了其应用范围. 所以向铱中加入不同的合金元素, 开发新型的高性能耐超高温铱合金已成为近几十年来国内外高温结构材料研究的重点和热点之一^[1]. 铑的熔点为1963 °C, 在铂族元素中仅次于铱、钨, 两者的晶格常数接近, 在整个成分范围均能形成固溶体. 研究表明, 目前在温度超过2000 °C的高温氧化环境下, 真正得到应用的铱合金只有铱铑合金. 铑元素的加入可以极大地提高铱的高温抗氧化性能, 所以铱铑合金是在超高温下应用的理想材料^[4,5]. 但是关于铑含量对铱铑合金力学性能影响的研究却鲜有报道. 本文运用密度泛函理论的平面波赝势方法, 基于虚拟晶体势函数近似(virtual crystal approximation, 简称虚晶近似), 通过计算

* 国家自然科学基金(批准号: 51361014)、云南省应用基础重点项目(批准号: 2016FA053)、云南省技术创新人才(批准号: 2013HB112)和稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题资助(批准号: SKL-SPM-201527)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: weiyan@ipm.com.cn

[‡] 通信作者. E-mail: hcy@ipm.com.cn

不同 Rh 含量 Ir-Rh 合金的弹性常数和电荷密度, 分析 Rh 元素含量变化对 Ir-Rh 合金力学性能的影响, 为进一步研究开发 Ir-Rh 合金提供一定的理论依据.

2 物理模型和计算方法

由于 Ir 和 Rh 均为面心立方体结构且晶格常数相近, 所以 Ir-Rh 合金为无限置换固溶体. 为了避免使用虚拟晶体近似方法建模过程中产生的“虚拟原子”和长程结构中所累积的误差, 本文使用单个面心立方体原胞, 在面心立方中的原子上使用虚拟晶体近似, 即假设 Ir 和 Rh 按照一定的比例混合后占据一个原子位置, 混合原子的虚拟势可由单原子势与其权重乘积的代数和来表示. 该近似已被广泛地应用于无序体系和固溶体结构性质的计算, 并被证实可有效地计算晶体的某些结构性质^[6-12]. 本文还构造了 Rh 在 Ir 中的 $2 \times 2 \times 1$ 超胞置换固溶体结构并计算 Rh 与 Ir 的差分电荷密度并给出了差分电荷密度图.

本文的第一性原理密度泛函理论计算软件采用的是 Materials studio 中的 CASTEP 模块. 计算过程采用周期性边界条件, 将多电子体系用平面波函数展开表示, 采用超软赝势 (ultrasoft) 作为平面波基组. 电子间相互作用采用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联能函数. 在倒易 K 空间中, 平面截至能 E_{cut} 选取 380 eV, 力学常数计算的 K 点取样使用 Monkhorst-Pack 方法进行, 网格点为 $12 \times 12 \times 12$, 电荷密度和能态密度计算过程中的 K 点取样为 $3 \times 6 \times 3$. 各项计算之前, 都用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 方法对晶胞进行几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构. 使用基集修正, 自洽场计算时应用 Pulay 密度混合法, 体系总能量收敛值取 10^{-6} eV/atom, 未加自旋.

3 计算结果与讨论

3.1 Ir-Rh 合金的基本物性

本文在设定的计算条件下首先对选取的 Ir- x Rh ($x = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$) 合金的晶胞进行几何优化. 优化后的晶格常数、每个原子中的铱铑比例和理论密度见表 1. 理论密度计算公式为^[8]

$$\rho = \frac{ZM}{NV}, \quad (1)$$

其中 Z 表示晶胞中所含有的原子数目, M 为原子的原子质量, N 为阿伏伽德罗常数, V 为晶胞体积.

如表 1 所列, 几何优化后的纯铱和纯铑的晶格常数分别为 3.9053 Å 和 3.8935 Å, 理论密度为 22.733 g/cm³ 和 11.616 g/cm³, 与已存在的理论值和实验值^[1,4,5] 接近, 说明本文选取的物理模型和计算参数设置合理.

表 1 Ir-Rh 合金的原子组成、晶格常数和理论密度

Table 1. Atom fraction, lattice parameters and theoretical density of different components Ir-Rh alloy.

成分	原子组成分数		$a/\text{Å}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
	Ir/%	Rh/%		
Ir	100	0	3.9053	22.733
Ir-5Rh	91	9	3.9112	20.472
Ir-10Rh	80.8	19.2	3.9240	19.244
Ir-20Rh	68.2	31.8	3.9487	17.689
Ir-30Rh	55.5	44.5	3.9784	16.094
Ir-40Rh	44.5	55.5	3.9946	14.922
Ir-50Rh	34.8	65.2	3.9932	14.015
Ir-60Rh	26.3	73.7	3.9859	13.321
Ir-70Rh	18.7	81.3	3.9564	12.900
Ir-80Rh	11.8	88.2	3.9312	12.418
Ir-90Rh	5.6	94.4	3.9083	12.087
Rh	0	100	3.8935	11.616

3.2 力学性能

弹性常数反映了晶体中应力与应变之间的关系, 用来描述晶体的力学性质. 忽略温度对体系总能的影响, 在应变 ε 很小的情况下, 弹性常数 C_{ij} 可以通过对应变后体系总能函数的泰勒级数展开得到 (忽略 ε 的更高次项):

$$E(V_0, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_i \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \quad (2)$$

其中, V_0 是晶格未变形时的体积, $E(V_0, 0)$ 是应变前的体系总能^[6,7]. 用于描述立方晶系结构的弹性常数有三个, 分别为 C_{11} , C_{12} , C_{44} . 由弹性常数可以进一步计算体积弹性模量 B 、剪切模量 G 和杨氏

模量 E 。其中体积弹性模量 B 表示材料体积抵抗弹性变形的能力, 剪切模量 G 可以衡量材料剪切变形能力的大小, 杨氏模量描述材料抵抗变形的能力。根据 Hill 近似, 体积弹性模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比可由下列各式求得:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (3)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R), \quad (4)$$

$$E = \frac{9GB}{3B + G}, \quad (5)$$

$$\gamma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (6)$$

对于立方晶系, Voigt 近似和 Reuss 近似中体积模量和剪切模量 B_V, G_V 和 B_R, G_R 的表达式文献 [13,14] 已经详细给出, 本文不再赘述。

表 2 列出了计算得到的 Ir-Rh 合金的弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比的值。纯铱和纯铑的这些力学常数与文献 [1, 4, 5] 报道的数据较为接近, 由此也可以说明本文选取的物理模型和参数设置合理。

立方晶系相结构的力学稳定性判据为 [6,7]: $C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0$ 。由表 2 可知, 所有的合金均满足力学稳定性判据, 由此可以判断建立的模型在力学上是稳定的。由立

方结构的各向异性因子 A 可以判断结构弹性的各向异性 [15], 表达式为

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{12}} - 1, \quad (7)$$

若 A 等于 1 则说明材料为各向同性, 不等于 1 则说明材料为各向异性, 差值越大材料的各向异性越大。不同 Rh 含量的 Ir-Rh 合金的 A 值随 Rh 含量的变化关系如图 1 所示。所有的 Ir-Rh 合金的 A 值均大于 1, 且随着 Rh 含量的增加先增大后减小在 Ir-50 Rh 处达到最大值 4.782。

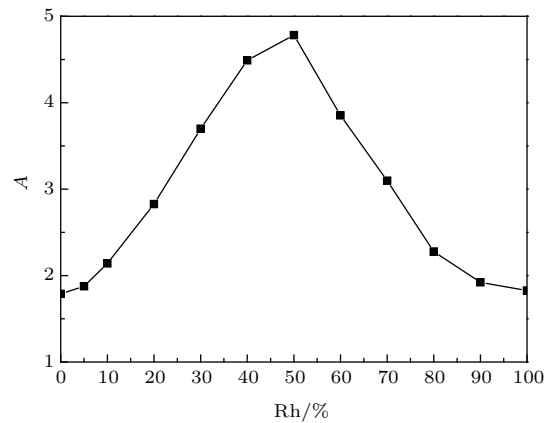


图 1 弹性各向因子随 Rh 含量的变化关系
Fig. 1. The relationship between elastic anisotropy and the change of Rh content.

表 2 本文计算得到的 Ir-Rh 合金的弹性常数及力学量值

Table 2. The calculated elastic constants and some mechanical parameters of different components Ir-Rh alloy.

成分	C_{11}/GPa	C_{44}/GPa	C_{12}/GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa	γ
Ir	604.2831	217.1879	242.9907	363.4215	202.5712	464.9079	0.2868
Ir-5Rh	653.4257	234.5144	249.9711	384.4559	221.3996	515.0910	0.2767
Ir-10Rh	656.3445	250.5739	234.0734	374.8130	234.8038	533.3017	0.2629
Ir-20Rh	590.6874	247.6050	176.5116	314.5700	231.3980	509.4660	0.2301
Ir-30Rh	499.0431	206.5802	111.6668	240.7923	201.4234	458.2072	0.1828
Ir-40Rh	385.8953	161.5177	71.9446	176.5948	159.7068	363.2848	0.1571
Ir-50Rh	394.3811	175.4777	73.3875	180.3794	169.4872	371.3591	0.1569
Ir-60Rh	411.6181	185.4199	96.2571	201.3774	174.3241	375.1311	0.1869
Ir-70Rh	417.4029	192.2264	124.1154	221.8879	173.9933	360.5088	0.2292
Ir-80Rh	454.2347	197.9767	173.7917	267.2726	174.8746	358.0490	0.2767
Ir-90Rh	440.1792	187.7244	195.3222	276.9412	161.6060	320.1141	0.3074
Rh	384.7214	167.8048	183.6912	250.7012	140.8889	265.9962	0.3232

体积模量和剪切模量是表明材料不可压缩性的两个物理量, 但剪切模量能更好地表征材料的硬度. 杨氏模量由应力-应变关系定义而来, 一般也用于测量固体材料的硬度. 剪切模量和杨氏模量越高, 材料的硬度越大. 实践证明, 材料的硬度和强度之间具有近似的对应关系. 硬度值由起始塑性变形抗力和继续塑性变形抗力所决定, 材料的强度越高, 塑性变形抗力越强, 硬度值也越高. 不同材料的硬度和剪切模量、杨氏模量的关系也不尽相同, 但一般来讲, B, G 和 E 越大, 材料的硬度也越大^[16-18]. 图2为Ir-Rh合金的 B, G, E 随Rh含量的变化曲线. 可以发现, 三个弹性模量的变化趋势几近相同, 当Rh含量较少时, 随着Rh含量的增多, Ir-Rh合金的三个弹性模量迅速升高, 在Ir-10 Rh处达到最大值, 然后快速下降, 直到在Ir-40 Rh处缓慢上升后缓慢下降. 这说明向铱中加入少量的铑元素可以有效地提高铱的强度和硬度, 在所选取的Ir-Rh合金的所有成分中, Ir-10 Rh的硬度和强度最高, 其剪切模量可以达到234.8038 MPa. 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. 昆明贵金属研究所的刘毅等^[19]采用电弧熔炼-高温模锻-热轧-热拉丝工艺将纯Ir和Ir-40Rh加工成 $\phi 0.5$ 的丝材, 并测试其拉伸性能, 发现Ir-40 Rh的拉伸强度(1765 MPa) 远远低于纯铱(2151 MPa), 这与本次计算结果相符合.

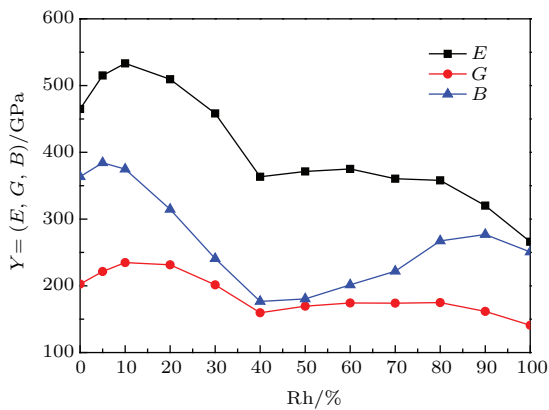


图2 (网刊彩色) 杨氏模量(E)、剪切模量(G)和体积模量(B)随Rh含量的变化关系
Fig. 2. (color online) The relationship between Young's modulus (E), shear modulus (G) and bulk modulus (B) with the content of Rh.

本文还计算了不同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^[20,21]:

$$W \approx Gb^2 = 0.5Ga^2, \quad (8)$$

其中 G 为剪切模量, b 为伯格矢量, a 为晶格常数. 对于面心立方晶体结构 $b^2 = 0.5 a^2$. Ir与Rh会形成置换固溶体, 从而在晶格内部形成晶格畸变, 晶格畸变引起的弹性应力场导致晶体能量的增加, 这部分增加的能量就是位错的应变能, 或者成为位错的能量. 材料在塑性变形过程中内部必然会产生大量的位错, 单个位错单位长度上的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. 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含量的Ir-Rh合金的单个位错单位长度上的应变能如图3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-10 Rh处达到最大值, 然后快速下降在Ir-40 Rh处缓慢上升后慢慢下降. 这也间接地解释了Rh含量的变化对材料力学性能的影响.

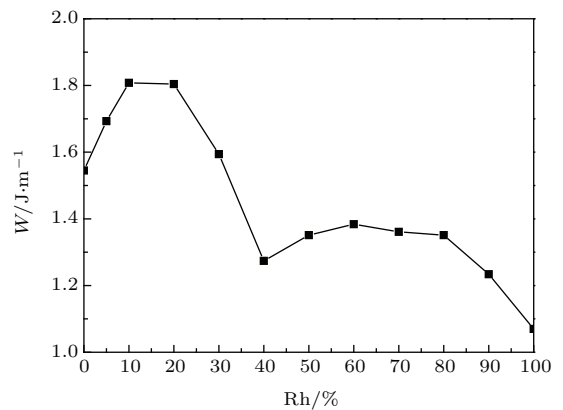


图3 单个位错单位长度上的位错应变能随Rh含量的变化关系
Fig. 3. The variation of the strain energy with the Rh content in the single dislocation unit length.

基于Pugh^[22]的经验判据, 体积模量和剪切模量的比值 $G/B < 0.5$ 时, 材料表现为延性, 比值越小延性越好, 反之表现为脆性, 比值越大脆性越大. 图4为计算得到的 G/B 值随Rh含量的变化趋势, 各成分Ir-Rh合金的 G/B 值均大于0.5, 说明Ir-Rh合金在所有成分上均表现为脆性材料且其随Rh含量的升高先升高后降低, 在Ir-50Rh处脆性达到最大. 这与前面弹性各向异性因子的变化趋势相近. 我们认为这是由于Rh的加入使合金内部产生点阵畸变, 而点阵畸变会使材料的各向异性增加, 从而使材料的脆性增加. 当Rh含量超过50%后, 晶胞中的Rh原子数量超过了Ir原子, 其点阵

畸变会慢慢变少从而使其脆性降低. 另外泊松比 γ 和 Cauchy 压力^[23,24] ($C_{12}-C_{44}$) 也可以用来判断材料的延性或脆性. 按照断裂行为的判据, 泊松比 $\gamma < 1/3$ 时材料表现为脆性且其值越小材料的脆性越大. 对于以金属键结合的材料, Cauchy 压力值为正时, 数值越大金属键越强, 其延展性也越好. 对于以共价键结合的材料, 数值为负, 数值越小材料的脆性越大. Ir-Rh 合金的泊松比 γ 和 Cauchy 压力值随铑含量变化的趋势如图 4 (b) 和图 4 (c) 所示, 与 G/B 值的变化趋势一致.

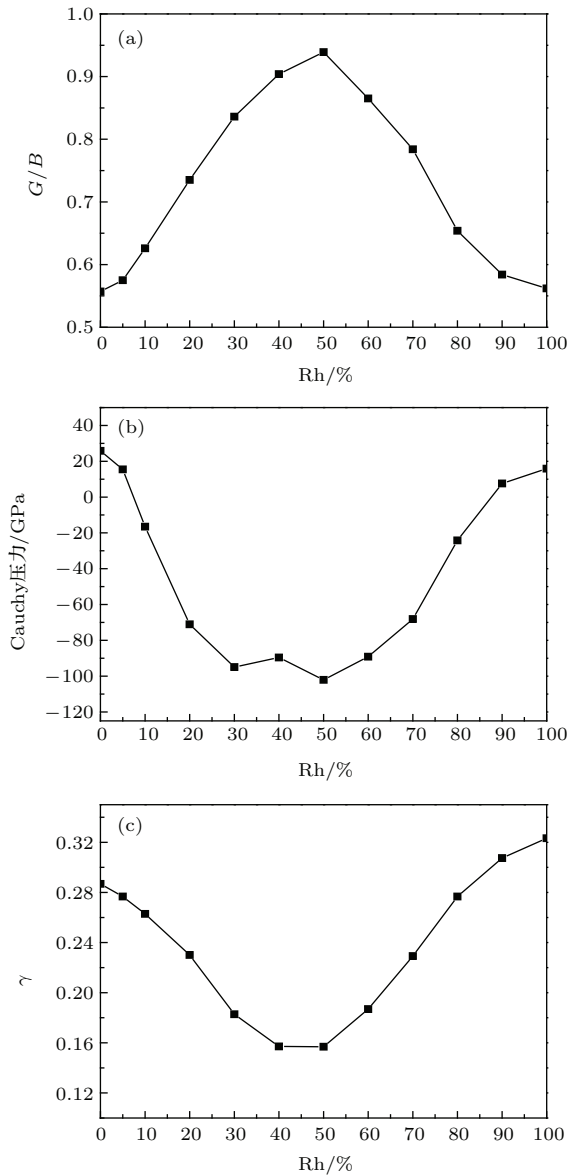


图4 合金 G/B 值、Cauchy 压力值和泊松比 (γ) 随 Rh 含量的变化关系 (a) G/B 值; (b) Cauchy 压力值; (c) 泊松比 (γ)

Fig. 4. The relationship between G/B , Cauchy pressure and Poisson ratio (γ) with the content of Rh: (a) G/B ; (b) Cauchy pressure; (c) Poisson ratio.

3.3 电荷密度和能态密度

为了更好地了解 Ir-Rh 合金的力学性能变化的原因, 选取几个在上文计算中性能比较突出的成分计算其电荷密度和态密度, 并给出其电荷密度分布图和态密度分布图. 图 5 (a)—(d) 分别为 Ir, Ir-10Rh, Ir-50Rh 和 Rh 的电荷密度分布图, 图中越亮的区域表示其电荷密度越高. 通过电荷密度图可以发现, 四种成分合金的核外电荷的宏观分布较为接近, 与传统金属键核外电荷呈球对称分布不同, 其分布极不均匀, 具有明显的方向性, 而与典型的共价键材料硅的电荷分布较为接近, 即与最近邻的四个原子形成方向性的化学键, 部分电荷局域在原子的间隙之间. 事实上绝大多数的材料都不是由单一的宏观化学键 (如离子键、共价键等) 组成, 而是某种过渡键型, 或者说是混合键型组成. 由图 5 (a), (b), (c) 可以看出, 随着铑含量的升高原子与原子之间形成的化学键的键轴变宽, 原子中心的电荷密度变大, 电荷分布的各向异性增大. 比较图 5 (c) 和图 5 (d), 可以发现图 5 (d) 中原子中心的电荷密度进一步增大, 原子与原子之间化学键的键轴又变窄了. 这与前文材料硬度变化和弹性常数各向异性因子随铑含量的变化趋势一致.

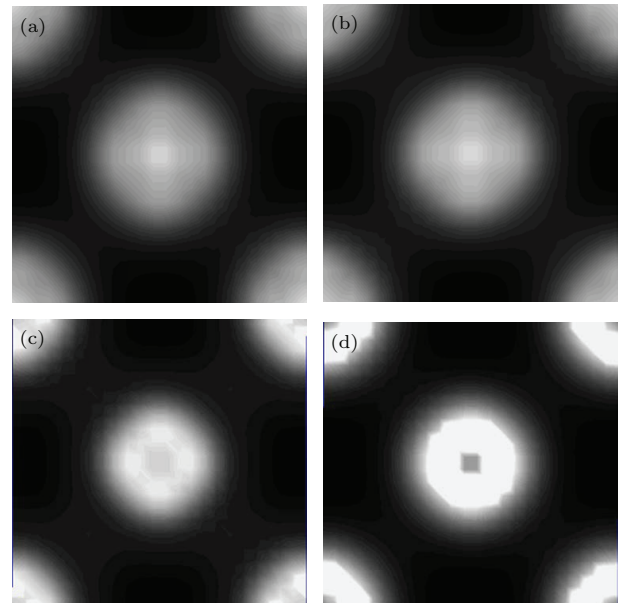


图5 电荷密度分布图 (a) Ir; (b) Ir-10 Rh; (c) Ir-50 Rh; (d) Rh

Fig. 5. Distribution of charge density: (a) Ir; (b) Ir-10 Rh; (c) Ir-50 Rh; (d) Rh.

为了更加清晰地从微观角度表示出 Rh 对 Ir 电荷密度的影响, 本文构造 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞结构, 并

在其上建立 Ir-Rh 的置换固溶体模型, 计算其差分电荷密度. 图 6(a) 和图 6(b) 分别为构造的超胞结构和 Ir, Rh 差分电荷密度图. 如图 6(a) 所示, 红色的原子为铱原子, 蓝色的原子为铑原子. 如图 6(b) 所示, 中间的十字形原子为铱原子, 周边的四个菱形原子为铑原子, 红色代表失去电子, 蓝色代表得到电子. 通过差分电荷密度图可以发现, 铑的内层电子向核外转移, 形成了四个“口袋状”的电子云, 而铱原子内部的正电荷呈十字形分布在四个角上, 在周边也形成了四个小型电子云, 其密度要比铑周围的电子云密度低很多. 由图可以看出, 合金内部 Rh 与 Ir 形成的化学键要比 Ir 原子之间的化学键的各向异性更强烈.

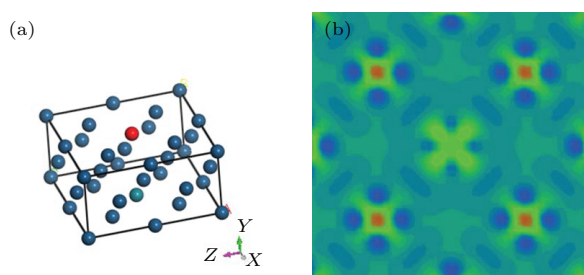


图 6 (网刊彩色) (a) 构建的超胞结构示意图; (b) Ir 和 Rh 的电荷差分密度图

Fig. 6. (color online) (a) The structure of supercell; (b) charge difference density of Ir and Rh.

计算得到的态密度大致相同, 挑选几个具有代表性的成分的态密度图如图 7 所示, 图 7(a) 为 Ir 和 Rh 的分态密度图, 图 7(b) 为 Ir-10 Rh, Ir-50 Rh, Ir-70 Rh 和 Ir-90 Rh 的总态密度图. 由图 7 可以看出, 所有 Ir-Rh 合金的态密度均跨越了费米能级, 在费米能级处都有较多电子存在, 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, 且各个合金的峰值近似相同. 当 Rh 含量低于 50% 时, 随着 Rh 含量的升高, Ir-Rh 合金的总态密度具有向低能级移动的趋势, 峰宽略有增加而当 Rh 含量超过 50% 时, 随着 Rh 含量的升高, Ir-Rh 合金的总态密度又具有向高能级方向移动的趋势, 且此时总态密度峰宽略有减小. 强的键能对应低且宽的态密度峰, 弱的键能对应高且窄的态密度峰^[16,25,26]. 由此可以看出, 当 Rh 含量低于 50% 时, 随着 Rh 含量的升高, Ir-Rh 合金的键能略有增强, 而当 Rh 含量超过 50% 时, 随着 Rh 含量的升高, Ir-Rh 合金的键能略有下

降, 这直接影响到了 Ir-Rh 合金的塑性变形, 致使其脆性随着 Rh 含量的升高先增强后减弱.

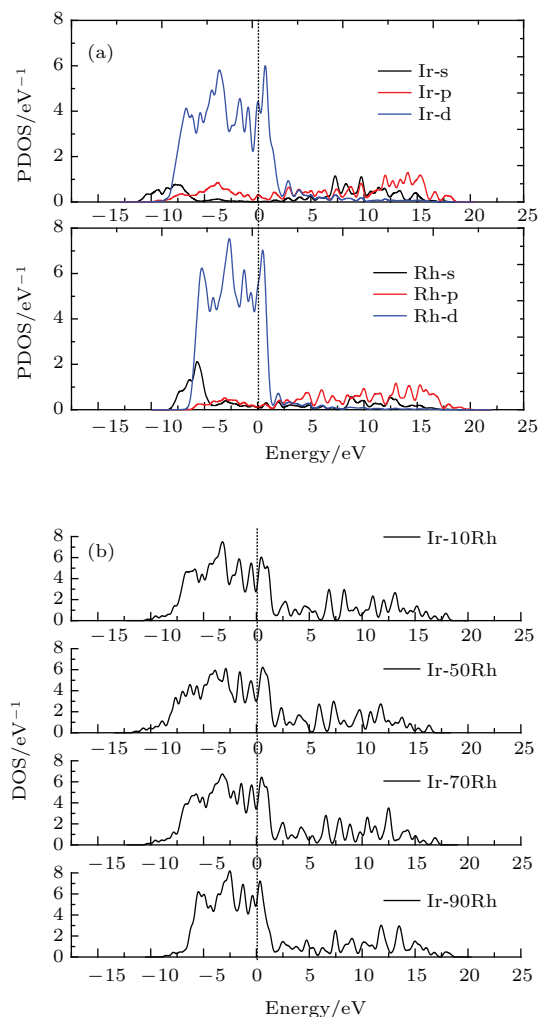


图 7 (网刊彩色) (a) 纯 Ir 和纯 Rh 的分态密度; (b) Ir-10Rh, Ir-50Rh, Ir-70Rh 和 Ir-90Rh 的总态密度

Fig. 7. (color online) (a) The PDOS of Ir and Rh; (b) the DOS of Ir-10Rh, Ir-50Rh, Ir-70Rh and Ir-90Rh.

在分析 DOS 图时还可引入“赝能隙”(pseudo-gap)的概念, 也即在费米能级两侧分别有两个尖峰, 而两个尖峰之间的 DOS 并不为零. 赝能隙直接反映了该体系成键的共价性的强弱: 越宽, 说明共价性越强^[18,27,28]. 由图 7(b) 可以得到 Ir-10Rh, Ir-50Rh, Ir-70Rh 和 Ir-90Rh 的赝能隙分别为 0.87, 1.09, 0.85 和 0.71 eV, 由此可以看出 Ir-50Rh 的共价性最强, 这与上文结论一致.

通过对比分析可以看出, 铱铑合金的化学键并不是典型的金属键, 它存在明显的各向异性, 具有共价键的特征. 由于化学键的方向性, 不允许改变原子之间的相对位置, 这是共价键材料低塑性且坚硬的原因. 事实上铱铑合金的化学键是介于共价

键与金属键之间的键型, 我们可以称它为“伪共价键”, 这是造成铱铑合金异常性质的根本原因所在.

3.4 实验验证

为了验证本文理论计算的准确程度, 采用电弧熔炼方法分别炼制不同 Rh 含量的 Ir- x Rh ($x = 0, 10, 15, 30, 40, 50, 60, 70, 80$) 合金, 并测其维氏硬度. 图 8 为 Ir-Rh 合金硬度与 Rh 含量的变化关系. 当 Rh 含量较低时, 随着 Rh 含量的升高, Ir-Rh 合金的硬度迅速升高, 在 Ir-10Rh 处达到最大值 (Ir-10Rh 的硬度值为 261) 后快速下降到 Ir-40Rh 处出现一个小台阶后再次下降, 曲线的前半段与计算结果相同, 但中间部分略有误差, 这可能是由于算法对铱铑含量接近的合金成分优化过程中误差较大的缘故. 但常用的铱铑合金主要为低铑含量的成分, 故本次计算对铱铑合金前期的筛选工作, 以及了解铱铑合金力学性能异常的微观机理具有指导意义.

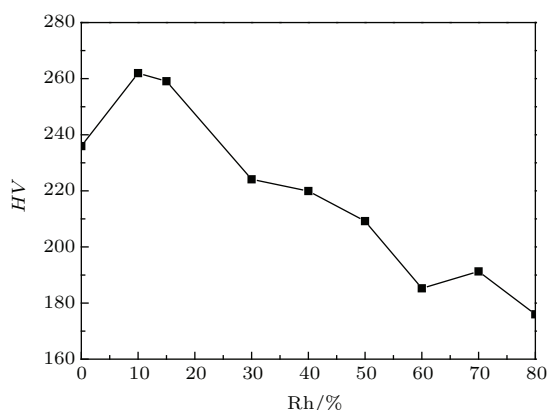


图 8 Ir-Rh 合金硬度与 Rh 含量的变化关系

Fig. 8. The relationship between Hardness with the content of Rh.

4 结 论

本文采用密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 基于虚拟晶体势函数近似, 通过计算 Ir- x Rh ($x = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$) 合金的弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比等力学常数和电荷密度, 研究 Rh 含量对 Ir-Rh 合金力学性能的影响. 研究结果表明:

1) Ir-Rh 合金的强度和硬度随 Rh 含量的升高先增大后减小, 在 Ir-10Rh 处达到最大值后迅速下降到 Ir-40Rh 左右处存在一个平台后缓慢下降. 该

趋势和合金的单个位错单位长度上的应变能随 Rh 含量变化的趋势相同, 这间接的解释了 Rh 含量对材料强度和硬度的影响;

2) Rh 的添加会引起材料脆化, 其脆性大小随着 Rh 含量的升高先增大后减小, 在 Ir-50Rh 处达到最大值. 该趋势和合金的弹性常数各向异性因子随 Rh 含量的变化趋势一致;

3) 合金的电荷密度和能态密度表明在铱铑合金中存在一种“伪共价键”, 该“伪共价键”具有强烈的各向异性, 从而导致合金力学性能的异常.

参考文献

- [1] Yamabe-mitarai Y, Ro Y, Maruko T, Harada H 1998 *Metall. Mater. Trans. A* **29** 537
- [2] Ohriner E K 2008 *Platinum Met. Rev.* **52** 186
- [3] Xiang C S, Ge Y, Zhang H L, Li Z F, Huang Y P, Tang H P 2009 *Mater. Rev.* **23** 7 (in Chinese) [向长淑, 葛渊, 张晗亮, 李增峰, 黄愿平, 汤慧萍 2009 材料导报 **23** 7]
- [4] Chen K, Zhao L R, Tse J S, Rodgers J R 2004 *Phys. Lett. A* **33** 400
- [5] Sekido N, Hoshino A, Fukuzaki M, Maruko T, Yamabe-Mitarai Y 2011 *J. Phase Equilib. Diff.* **32** 219
- [6] Li D H, Su W J, Zhu X L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 23103 (in Chinese) [李德华, 苏文晋, 朱晓玲 2012 物理学报 **61** 23103]
- [7] Wang Y, Lu T C, Wang Y Z, Yue S L, Qi J Q, Pan L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 167101 (in Chinese) [王颖, 卢铁城, 王跃忠, 岳顺利, 齐建起, 潘磊 2012 物理学报 **61** 167101]
- [8] Chen S, Lu J S, Xie M, Xia L, Pan Y, Hu J Q 2015 *Rare Metals* **39** 276 (in Chinese) [陈松, 陆建生, 谢明, 夏璐, 潘勇, 胡洁琼 2015 稀有金属 **39** 276]
- [9] Liu Y C, Zhou D W, Gao L J, Peng P 2013 *Rare Metal Mat. Eng.* **42** 578 (in Chinese) [刘友成, 周惦武, 高丽洁, 彭平 2013 稀有金属材料与工程 **42** 578]
- [10] Wang L X, Yao S, Wen B 2014 *J. At. Mol. Phys.* **31** 305 (in Chinese) [王兰馨, 姚山, 温斌 2014 原子与分子物理学报 **31** 305]
- [11] Liu Y C, Zhou D W, Gao L J 2013 *Rare Metals and Cemented Carbides* **41** 47 (in Chinese) [刘友成, 周惦武, 高丽洁 2013 稀有金属与硬质合金 **41** 47]
- [12] Chen L 2012 *Rare Metal Mat. Eng.* **41** 290 (in Chinese) [陈律 2012 稀有金属材料与工程 **41** 290]
- [13] Ding Y C, Xiao B 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 1261 (in Chinese) [丁迎春, 肖冰 2011 物理化学学报 **27** 1261]
- [14] Wang Y L, Cui H L, Yu B R, Chen X R 2008 *Commun. Theor. Phys.* **49** 489
- [15] Hartnett T M, Maguire E A, Gentilman R L, Corbin N D, Mccauley J M 1982 *Cera. Eng. Sci. Proc.* **3** 67
- [16] Lü L H 2013 *M. S. Dissertation* (Kunming: Kunming University of Science and Technology) (in Chinese) [吕连灏 2013 硕士学位论文 (昆明: 昆明理工大学)]

- [17] Wang P 2014 *M. S. Dissertation* (Kunming: Kunming University of Science and Technology) (in Chinese) [王鹏 2014 硕士学位论文 (昆明: 昆明理工大学)]
- [18] Hu J Q 2012 *M. S. Dissertation* (Kunming: Kunming Institute of Precious Metals) (in Chinese) [胡洁琼 2012 硕士学位论文 (昆明: 昆明贵金属研究所)]
- [19] Liu Y, Chen D Q, Chen J L, Dai H, Li Z L, Luo X M, Li W, Xu K 2014 *Precious Metal*. **35** 40 (in Chinese) [刘毅, 陈登权, 陈家林, 戴华, 李泽丽, 罗锡明, 李伟, 许昆 2014 贵金属 **35** 40]
- [20] Wen X Z 1996 *Crystal Defects and Metal Strength* (Changsha: Central South University Press) p55 (in Chinese) [文先哲 1996 晶体缺陷与金属强度 (长沙: 中南大学出版社) 第 55 页]
- [21] Feng D 1998 *Metal Physics* (Beijing: Science Press) p1 (in Chinese) [冯端 1998 金属物理学 (北京: 科学出版社) 第 1 页]
- [22] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [23] Cornish L A, Svss R, Douglas A, Chown L H, Glaner L 2009 *Platinum Metals Rev.* **53** 2
- [24] Zhang K, Jiang Y Y, Li K S, Li H, Yu D B 2014 *J. Alloy. Compd.* **611** 386
- [25] Wei Z, Zhai D, Shao X H, Lu Y, Zhang P 2015 *Chin. Phys. B* **24** 043102
- [26] Akola J, Jones R O 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134118
- [27] Zhou W, Wu H, Yildirim T 2007 *Phys. Rev. B* **76** 184113
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

Effect of Rh content on the mechanical properties of Ir-Rh alloy based on the first principle*

Pan Xin-Dong Wei Yan[†] Cai Hong-Zhong Qi Xiao-Hong Zheng Xu
Hu Chang-Yi[‡] Zhang Xu-Xiang

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

(Received 15 April 2016; revised manuscript received 23 May 2016)

Abstract

Platinum metal Ir-Rh alloy presents a promising candidate as future ultra-high-temperature gas turbine material due to its excellent high-temperature properties. In this paper, the mechanical properties of Ir- x Rh ($x = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$) alloys with different rhodium content are investigated. Self-consistent, periodic, density functional theory calculations, Perdew-Burke-Ernzerhof functional, virtual crystal approximation are employed to calculate the elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} , Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$), Young modulus E , shear modulus G , bulk modulus B and the ratio G/B , anisotropic factor A , and strain energy of dislocation per unit length. These parameters are adopted to characterize and assess the effect of Rh content on the mechanical property of Ir-Rh alloy. The results indicate that it is reasonable to use the virtual crystal approximation to calculate the mechanical properties of Ir-Rh alloys. The Young modulus E , shear modulus G and bulk modulus B increase rapidly with the increase of rhodium content, and the maximum value is reached at rhodium content 10%. Then it fast decreases down to a minimum value at 40% after the slowly rises and then slowly drops down. It is found to be in remarkable agreement with the strain energy of dislocation per unit length. This indirectly explains its changing trend. The Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$), G/B value and the Poisson's ratio reflect the change of the brittleness of the alloy. Therefore, we can come to a conclusion: the addition of Rh can cause the brittleness of the Ir-Rh alloys. The value of the brittleness first increases and then decreases with the increase of Rh content, and its maximum value is reached at 50%. The charge densities and the densities of states of pure Ir, Ir-10Rh, Ir-50Rh and pure Rh are calculated and compared. At the same time, we also establish a $2 \times 2 \times 1$ solid solution supercell structure of Ir-Rh alloy and calculate its differential charge density. The results show that in the Ir-Rh alloys exists a "pseudo covalent bond", which leads to the abnormal mechanical properties. The "pseudo covalent bond" is not a metal bond nor a covalent bond but a kind of transition bond or a mixed type. Finally, the experimental results show that the calculation method is reasonable and it can play an important role in understanding the microscopic mechanism of the abnormal mechanical properties of Ir-Rh alloys.

Keywords: virtual crystal approximation, mechanical property, charge density

PACS: 62.20.-x, 71.15.Mb, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.65.156201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51361014), Yunnan Applied Basic Research Projects, China (Grant No. 2016FA053), the Yunnan Innovator Training Project, China (Grant No. 2013HB112), and the Fund of the State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, China (Grant No. SKL-SPM-201527).

[†] Corresponding author. E-mail: weiy@ipm.com.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: hcy@ipm.com.cn