

NiTi 形状记忆合金马氏体相变的 第一性原理研究*

宫长伟[†] 王轶农 杨大智

(大连理工大学材料系, 大连 116024)

(2005 年 3 月 18 日收到, 2005 年 12 月 8 日收到修改稿)

为了理解 NiTi 形状记忆合金马氏体相变的机理, 基于密度泛函的第一性原理研究了温度和应力对电子结构的稳定性的影响. 通过对态密度的分析, 发现随着温度的降低和变形的增加, B2 相的态密度升高, 能级兼并性提高, 从而导致结构的稳定性降低, 促进相变的发生.

关键词: NiTi, 电子结构, 第一性原理计算, 相变

PACC: 6470K, 7115, 7120C

1. 引 言

NiTi 合金具有丰富的相变现象、优异的形状记忆效应和超弹性能、良好的力学性能、耐腐蚀性和生物相容性以及高阻尼特性, 在机械、航天、电子、能源、生物医学等诸多领域得到了广泛的应用. NiTi 合金的形状记忆效应和超弹性主要与热或应力诱发的弹性马氏体相变及其逆相变相关. NiTi 合金的马氏体相变与其电子结构密切相关^[1-4]. 在高温下, TiNi 的晶体结构为立方 B2 结构($Pm\bar{3}m$), 在低温下, 它的晶体结构转变为单斜 B19' 结构($P2_1/m$), 在室温附近($T_M = 333\text{K}$)^[5], 会发生 B2→B19' 马氏体相变. 在马氏体相变过程中, NiTi 合金的结构的对称性会降低. 研究表明^[3]相的稳定性越高, 费米能级处的态密度(DOS)越低. 对马氏体相变温度影响的内部因素有合金元素的种类和含量, 外部因素有温度、应力场等, 这些因素对电子结构也有一定程度的影响. 虽然许多文章^[6-12]对 NiTi 合金相变过程中出现的各个相的电子结构进行了研究, 但对温度和应力对电子结构的影响并没有进行研究. 第一性原理赝势计算方法广泛用于材料的结构和性质的研究^[13-16], 得到了令人满意的结果. 本文利用第一性原理对不同温

度和不同变形后的 NiTi 合金 B2 相的电子结构进行研究, 从而从电子结构方面揭示应力和温度对马氏体相变的影响机理.

2. 计算方法和模型

文中采用的晶格数据为实验值, B2 相^[5]和 B19' 相(KTMO 模型^[17])结构参数及原子位置见表 1. 计算工作采用 CASTEP(Cambridge serial total energy package)软件. 它以密度泛函理论(DFT)和分子动力学(MD)为理论基础, 可以通过第一性原理方法计算单点能, 进行几何优化和分子动力学优化, 是目前材料科学计算机模拟实验中最先进、最重要的赝势能带计算方法之一. 对不同温度的电子结构利用分子动力学(MD)对结构模型进行优化, 在优化过程中使用 Langevin 恒温恒体积(Langevin NVE), Langevin 常数为 0.1ps, 时间步长为 0.1fs, 总步数为 1000; 同时, 对 B2 相点阵沿 x 轴进行 4%, 6%, 8%, 10% 的变形. 对优化后的结构和变形后的结构进行单点能的计算, 计算过程中采用规范保持赝势(norm-conserving pseudo-potential), 用广泛梯度近似(general gradient approximation, GGA)来处理交换相关能部分, 交换相关势的公式采用 Becke-Perdew-Wang(PBE)给出的形式, 倒空间中 k 点间的距离选为 0.004nm^{-1} .

* 国家自然科学基金(批准号 50171015 和 50471066)资助的课题.

[†] E-mail: cw_gong2008@yahoo.com.cn

表 1 B2 和 B19' 的点阵参数和原子位置

相	点阵常数 (nm)	点阵角	原子位置	
			Ti	Ni
B2	$a_c = 3.014$	$\alpha_c = 90^\circ$	0, 0, 0	0.5, 0.5, 0.5
	$a_m = 2.898$	$\alpha_m = 90^\circ$		
B19'	$b_m = 4.108$	$\beta_m = 97.78^\circ$	0.4176 0.25 0.2164	0.0372 0.25 0.6752
	$c_m = 4.646$	$\gamma_m = 90^\circ$		

3. 计算结果与讨论

图 1 为计算的 NiTi 合金 B2 奥母相 0K 和 373K 下的总态密度. 从图中可以看出, 373K 的态密度比 0K 的要高, 这说明 373K 条件下 NiTi 合金中的外层电子比较活跃. 态密度曲线有两个主峰, 在费米面附近存在一个凹面. 图 2 为 B2 相的 s, p 和 d 的分波态密度. 从图 2 可以看出, d 态决定着 NiTi 合金的 B2 相的态密度, p 态也有一定的作用, 而 s 态几乎没有作用. 研究表明^[18], 右侧峰主要由 Ti d 态决定, 而左侧峰主要由 Ni d 态决定.

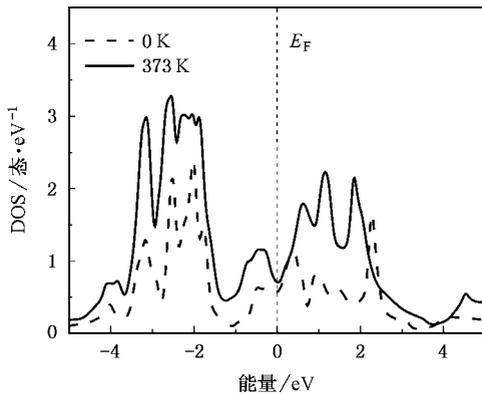


图 1 NiTi 合金 B2 相 0K 和 373K 的总态密度

图 3 为在 373K 下 NiTi 合金 B2 母相和 B19' 马氏体相计算的总的态密度. 从图中可以看出, B2—B19' 转变伴随着费米面 E_F 处态密度的降低. 在费米面处总的态密度降低幅度约为 30%, B19' 的 E_F 到导带谷底的距离相对于 B2 改变了约 0.2 eV, 这说明相变使得费米面发生微小的漂移. 虽然不同的作者得到的费米面处的态密度在数值上有一定的差异, 但是在马氏体相变过程中, 费米面处的态密度降低这一规律是相同的. 从图 3 态密度变化看, 由 Ti d 态决定的右侧峰降低较多, 而在 Ni d 态决定的左侧峰降低较少. 373K 条件下 B2 和 B19' 相费米面处的态

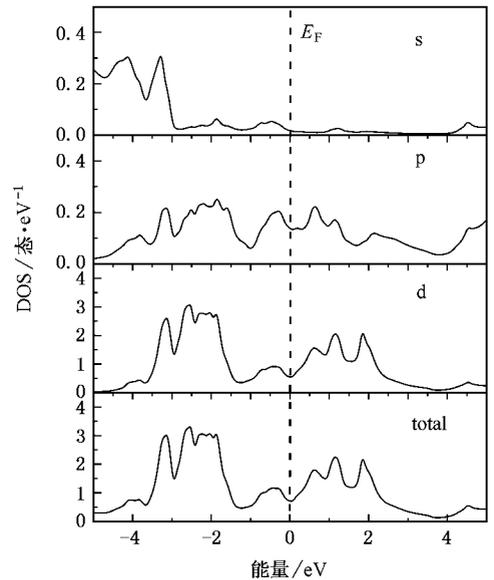


图 2 B2 相的 s, p 和 d 的分波态密度

密度分别为 0.71 和 0.58 态·eV⁻¹. 0K 下 B2 相费米面处的态密度为 0.61 态·eV⁻¹, 这与文献 [18] 计算结果 (0.705 态·eV⁻¹) 和文献 [19] 的实验结果 (0.875 态·eV⁻¹) 相近. Shabolovskaya^[20] 认为费米面的 Ti d 态决定 B2 点阵的稳定性, 这说明 B2—B19' 引起费米面的漂移和费米面处的态密度的降低, 低温 B19' 马氏体相比高温立方 B2 相具有更高的稳定性.

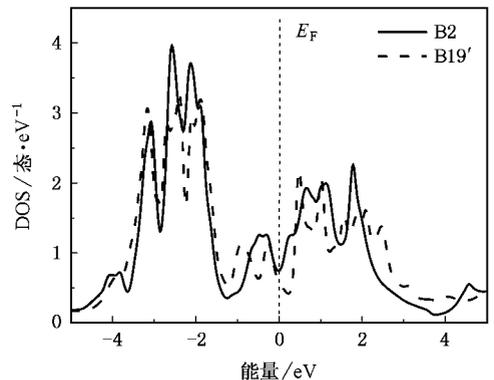


图 3 373K 条件下 NiTi 合金 B2 和 B19' 的总态密度

为了研究温度对 B2 相马氏体相变的影响,在相变温度附近进行了能量和态密度的计算,结果如图 4 所示.从图 4 可以看出,随着温度的降低,费米

面 E_F 处的态密度升高;同时可以看出,随着温度的降低,曲线呈现稍微的横向压缩,这说明随着温度的降低,能级的兼并性增加.

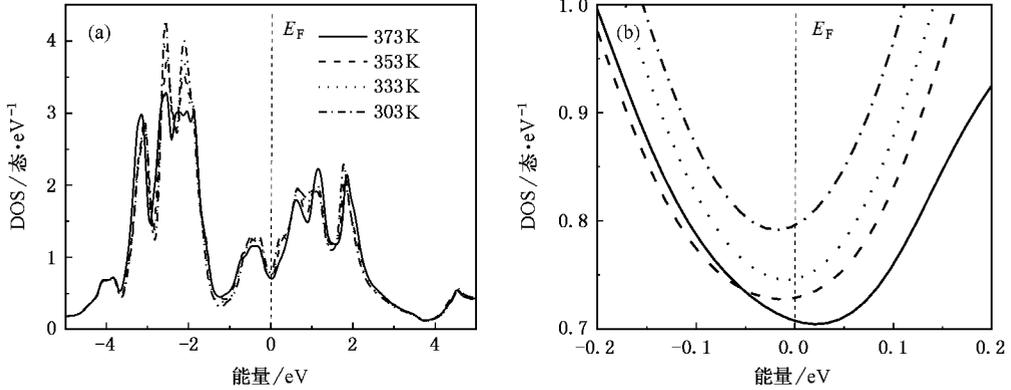


图 4 (a)不同温度下的总态密度 (b)费米面附近的局部放大图

为了研究应力对相变温度的影响,研究了不同变形对态密度的影响.从图 5 可以看出,随着变形量的增加,费米面 E_F 处的态密度升高;同时可以看

出,随着温度的降低,能级的兼并性增加,这与降低温度对 B2 相的影响规律一致.

在费米面处的态密度是表征合金结构稳定性的

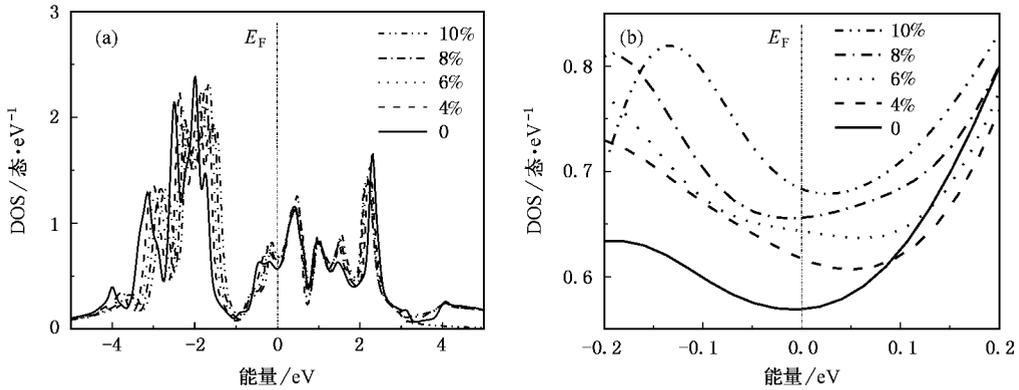


图 5 (a)不同变形 B2 的总态密度 (b)费米面附近的局部放大图

一个重要指标,态密度越高,能带越窄,结构越不稳定.从在室温附近,温度对态密度的影响来看,随着温度的降低,结构越来越不稳定,更易向稳定结构转变,从而诱发相变.从变形量对温度的影响来看,随着变形量的增加,结构的稳定性降低,这相当于提高了相变温度.总之,降低温度和增加变形都可以诱发马氏体相变.

的自由能密度.通过一定的变换,自由能密度函数表示为

$$f(e, t) = e^6 - e^4 + (t + 1/4)e^2 + f_0(t), \quad (2)$$

式中 f, t, e 分别为无量纲的约化能量密度、温度和切应变, $f_0(t)$ 为纯母相的约化能密度.

由图 6 可见,温度 t 在 1/12 以上时,曲线只在 $e = 0$ 有一极小值,即奥氏体是唯一稳定相.在 $0 < t < 1/12$ 温度范围内,除奥氏体极小值外又出现了两个极小值,代表马氏体的两个变体. $t = 0$ 时,马氏体与奥氏体的能量相等,相当于相变温度 T_c 点.当 $t < -1/4$,在 $e = 0$ 处的极小值消失,即奥氏体失稳.

如果引入外应力的作用,自由能密度变为

而根据 Falk^[21]提出的一维的金兹堡-朗道模型, Falk 认为材料在相变过程中自由能密度函数为剪应变 E 和温度 T 的函数,即

$$F(E, T) = \alpha E^6 - \beta E^4 + (\delta T - \gamma)E^2 + F_0(T), \quad (1)$$

其中 α, β, γ 和 δ 为正的常数, $F_0(T)$ 为纯母相

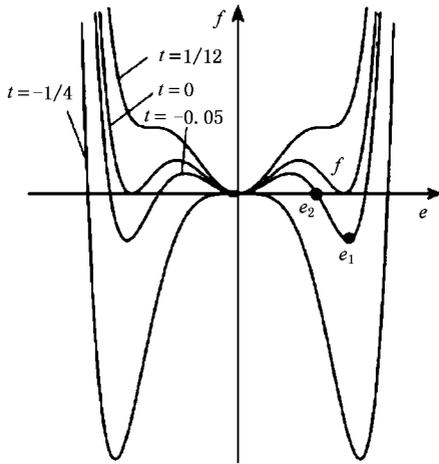


图6 不同温度下朗道自由能密度与切应变的关系

$$F(E, T) = \alpha E^6 - \beta E^4 + (\delta T - \gamma) E^2 + F_0(T) - \sigma \epsilon, \quad (3)$$

其中 σ 和 ϵ 分别为平均应力和应变, $-\sigma\epsilon$ 为外力功

引起体系消耗的自由能.(3)式可表示为

$$f(e, t) = e^6 - e^4 + (t + 1/4 - p)e^2 + f_0(t), \quad (4)$$

其中 p 为正系数, $\sigma\epsilon = pe^2$.

比较(2)式和(4)式,应变二次项的系数减少 p , 相对于应变-自由能曲线上显示为使曲线下降,奥氏体稳定性降低.

由此可见,第一性原理的计算结果与朗道理论对温度和应力对相变的分析一致.

4. 结 论

我们用第一性原理研究了温度和应力对 NiTi 合金马氏体相变的影响,结果表明,低温相和高温相结构相比,费米面发生漂移,费米面处的态密度降低,随着温度的降低和应力的增加,高温相费米面处的态密度提高,能级的兼并性增加,结构的不稳定性增加,促进了相变的发生.

- [1] Egorushkin V E , Kulkova S E 1982 *J. Phys. F: Met. Phys.* **12** 2823
- [2] Bihlmayer G , Eibler R , Neckel A 1993 *J. Phys. : Condes. Matter.* **5** 5083
- [3] Kulkova S E , Valujsky D V , Kim Jai Sam , Lee Geunsik , Koo Y M 2001 *Solid State Commun.* **119** 619
- [4] Kulkova S E , Valujsky D V , Smolin I Yu 2001 *Phys. Stat. Sol. B* **43** 737
- [5] Wang F E , Buehler W J , Pickart J S 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 3232
- [6] Zhang J M , Guo G Y 1997 *Phys. Rev. B* **56** 4789
- [7] Ye Y Y , Chan C T , Ho K M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 3678
- [8] Parlinski K , Parlinska-Wojtan M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 064307 - 1
- [9] Kellou A , Nabi Z , Tadjer A , Amrane N , Fenineche N , Aourag H 2003 *Phys. Stat. Sol. B* **239** 389
- [10] Huang X H , Bungaro C , Godlevsky V , Rabe K M 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014108 - 1
- [11] Rhee J Y , Harmon B N , Lynch D W 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1878
- [12] Sanati M , Albers R C , Pinski F J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 13590
- [13] Wang Y X , Zhong W L , Wang C L , Zhang P L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 171 (in Chinese) [王渊旭, 钟维烈, 王春雷, 张沛霖 2002 物理学报 **51** 171]
- [14] Ma J X , Jia Y , Liang E J , Wang X C , Wang F , Hu X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3155 (in Chinese) [马健新, 贾 瑜, 梁二军, 王晓春, 王 飞, 胡 行 2003 物理学报 **52** 3155]
- [15] Liu H Y , Hou Z F , Zhu Z Z , Huang M C , Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1732 (in Chinese) [刘慧英, 侯柱峰, 朱梓忠, 黄美纯, 杨 勇 2003 物理学报 **52** 1732]
- [16] Xu X G , Wei Y J , Meng X , Wang C Z , Huang Z F , Chen G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 210 (in Chinese) [徐晓光, 魏英进, 孟 醒, 王春忠, 黄祖飞, 陈 岗 2004 物理学报 **53** 210]
- [17] Kudoh Y , Tokonami M , Miyazaki S , Otsuka K 1985 *Acta Metall. Mater.* **33** 2049
- [18] Rhee J Y , Harmon B N , Lynch D W 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17385
- [19] Mitchell M A , Wang F E , Cullen J R 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 3337
- [20] Shabolovskaya S A 1985 *Phys. Stat. Sol. B* **132** 327
- [21] Falk F 1980 *Acta Metall.* **28** 1773



Ab initio study of the martensitic transformation of NiTi shape memory alloys^{*}

Gong Chang-Wei[†] Wang Yi-Nong Yang Da-Zhi

(*Department of Materials Engineering , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China*)

(Received 18 March 2005 ; revised manuscript received 8 December 2005)

Abstract

In order to systematically understand the mechanism of martensitic transformation of NiTi shape-memory alloy , and to study the effect of temperature and stress on the electronic structure , we have carried out first-principles calculations based on the density-functional theory (DFT). Analysis of density of states shows that martensitic transformation induces the Fermi face to shift and the density of states near the Fermi face to decrease . With the temperature decreasing and deformation increasing , the density of state of B2 phase and the degree of energy band overlaps increase , thus the stability decrease .

Keywords : NiTi , electronic structure , first-principles calculation , phase transformation

PACC : 6470K , 7115 , 7120C

^{*} Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 50171015 and 50471066).

[†] E-mail : cw_gong2008@yahoo.com.cn