



# 密度泛函理论计算研究不同晶相

## Ti-Ta 合金的结构与性质

邵晓梅<sup>1</sup>, 王璐瑶<sup>1</sup>, 张俊敏<sup>1,2,\*</sup>, 闻明<sup>2</sup>, 赵宗彦<sup>1,\*</sup>

1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南昆明 650093;

2. 昆明贵金属研究所, 云南昆明 650106

**摘要** 钛合金以其优良的生物相容性和综合力学性能成为当前生物医用材料的研究热点, 本文采用密度函数理论方法对不同固溶度的  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金的能量、晶体结构、电子结构和力学性质进行全面、系统的理论计算和分析, 并通过电子结构的分析研究了相关力学性质变化的内在机理。结果表明:  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金体系在固溶度为  $x = 0-0.125$  区间内六方密排相为主, 在其他固溶度下则两种相同时存在。两种晶体结构  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金的晶格常数平均值、晶胞体积和体积模量随着固溶度  $x$  的增加按一阶 Vegard 规律线性增加。 $Ti_{1-x}Ta_x$  合金体系的稳定性、体弹模量、杨氏模量和剪切模量的变化均与对应的电子结构密切相关, 在不同固溶度区间呈现不同的变化规律。

**关键词** Ti-Ta 合金; 晶体结构; 电子结构; 力学性质; 密度泛函理论计算

中图分类号: TG379 文献标志码: A 文章编号: 0412-1961(200×)×-××-×

## Structure and properties of Ti-Ta alloys with different crystal phases studied by DFT calculations

SHAO Xiaomei<sup>1</sup>, WANG Luyao<sup>1</sup>, ZHANG Junmin<sup>1,2,\*</sup>, WEN Ming<sup>2</sup>, ZHAO Zongyan<sup>1,\*</sup>

1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R.

China

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China

Correspondent: ZHANG Junmin and ZHAO Zongyan, E-mail: zzy@kmust.edu.cn

Supported by financial support from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51501077).

Manuscript received 200\*—\*\*—\*\*, in revised form 200\*—\*\*—\*\*

**ABSTRACT** The excellent biocompatibility and comprehensive mechanical properties of medical titanium alloy have become the focus of current research. In this paper, the energy, crystal structure, electronic structure and mechanical properties of  $Ti_{1-x}Ta_x$  alloy with different solid solubility are calculated and analyzed comprehensively and systematically by using density function theory method. The results show that the  $Ti_{1-x}Ta_x$  alloy is dominated by the hexagonal close packing phase in the range of solid

资助项目 国家自然科学基金 (No. 51501077) 资助

收稿日期 2018-\*\*-\*\*, 定稿日期 2019-\*\*-\*\*

作者简介 邵晓梅, 女, 1997 年

通讯作者 张俊敏, 女, 高级工程师, 1983 年, 主要从事功能材料的开发与应用研究; 赵宗彦, 男, 教授, 1975 年, 主要从事材料设计与模拟, 电话: 0871-65109952, E-mail: zzy@kmust.edu.cn

solubility of  $x = 0-0.125$ , while the other two phases exist simultaneously. The lattice constant average value, crystal cell volume, and volume modulus of the two  $Ti_{1-x}Ta_x$  alloys increased linearly with the enhancement of solid solubility  $x$  according to the first-order Vegard law. The stability, body elastic modulus, Young's modulus and shear modulus of the  $Ti_{1-x}Ta_x$  alloys are all closely related to the corresponding electronic structure, showing different variation rules in different solid solubility intervals.

**KEYWORDS** Ti-Ta alloys; Crystal structure; Electronic structure; Mechanical properties; DFT calculations

自上世纪 40 年代以来,生物医用材料已成为各国竞相研究和开发的热点。金属材料因其较好的强度、韧性和优良的加工性能被植入人体作为人工膝关节、股关节、齿科植入体、牙根及义齿金属支架等。据统计,目前有 70-80%的生物医用材料为金属材料<sup>[1]</sup>,其中,Ti 及 Ti 合金在硬组织修复与替换材料领域已逐渐占主要地位,成为首选的生物医用金属材料<sup>[2]</sup>。医用钛合金以其良好的生物相容性和综合力学性能引起了人们的广泛关注,成为目前医用材料研究中的焦点,它的高耐蚀性及高比强(强度-重量比)的性质使其成为骨替代和牙科种植的理想材料<sup>[3]</sup>,但是大量钛存在可能会增加体内的局部炎症,从而妨碍愈合过程<sup>[4]</sup>。

商业纯 Ti 目前已成功应用于人体作为骨修复、替换材料及齿科材料,但仍存在两个主要缺点,(1)强度不够高:在承载的部位因经常承受较大的交变应力容易引起疲劳腐蚀,造成植入体早期断裂。从而导致纯 Ti 不可应用于大跨距固定修复体及可摘局部义齿框架等具有高应力的使用环境中<sup>[5]</sup>。(2)生物相容性差:金属植入人体后,机体组织不同程度地会产生与金属不能完全相容、引起感染等一系列问题,病情严重时甚至需要进行植入金属的取出和再植入手术,增加了病人的痛苦和医疗成本<sup>[6]</sup>。因此,针对商业纯 Ti 作为生物医用材料所存在的上述问题,一系列医用植入 Ti 合金得以开发并应用,目前广泛使用的有 Ti-6Al-4V、Ti-5Al-2.5Fe、Ti-6Al-7Nb、Ti-Ni 等合金<sup>[7]</sup>。然而,近几年研究发现这几类 Ti 合金仍存在的问题:V 和 Al 会导致神经障碍等疾病,并会导致植入材料附近组织发生微粒聚集等问题<sup>[8, 9]</sup>; Ti-5Al-2.5Fe、Ti-6Al-7Nb 的弹性模量是人骨弹性模量的 4~10 倍,容易造成“应力屏蔽”,引起种植体松动或断裂<sup>[10]</sup>; Ni 元素也是颇具争议的有毒元素之一,存在潜在的致敏、致畸和致癌的毒副作用<sup>[11]</sup>。因此,发展无 Al、无 V,同时具有良好的生物相容性、低弹性模量、较高强度的新型生物 Ti 合金成为目前生物医用金属材料的重点发展方向之一。通过研究 Ti 合金的组分、显微结构及生物相容性,实现对生物材料力学性能的有效调节,同时预防生物材料植入人体引起的感染。这些研究对于丰富无毒生物医用 Ti 合金材料的基础数据将具有重要的意义。

在金属 Ti 中加入 Ta 元素,能使其具有优异的力学性能和较好的抗腐蚀性,Ti-Ta 合金作为生物医用合金材料以其良好的生物相容性和优异的力学相容性而被各国研究者广泛研究<sup>[12, 13]</sup>。研究发现加入钽的量不同,合金的性能优化改性效果也将不同。Zhou 等在研究中提出 Ti-25Ta 具有最好的力学性能,研究发现 Ti-25Ta 其弹性模量仅有 64 GPa,与人骨弹性模量相匹配<sup>[14]</sup>。密度泛函理论方法在金属合金领域中有广泛的应用,能够为实验研究提供更深入的理论分析和机理研究<sup>[15-18]</sup>。通过采用密度泛函理论计算方法研究

Ti 合金材料结构和力学性能间的相互作用，不仅有利于揭示合金结构对力学性能的影响机理、指导实验，也将会大大丰富医用 Ti 合金材料的理论基础。为了能有效提高 Ti-Ta 合金的生物相容性和综合力学性能，使其性能达到最优状态，根据我们前期实验研究的结果<sup>[19]</sup>，本文对不同固溶度的  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金进行优化计算，并综合分析比较其各方面性能。采用基于密度函数理论的第一性原理方法，对不同固溶度下的  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金的能量、结构、电子结构、以及力学性质进行了理论计算和分析，为高性能 Ti-Ta 合金的设计提供理论依据。

## 1 计算方法

本文所有理论计算工作均由 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 中的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 模块完成<sup>[20]</sup>。采用平面波超软赝势方法来描述电子-离子实之间的相互作用，这样可以在保证一定计算精度的前提下节省计算时间和计算资源。电子波函数通过平面波基组展开，其中平面波截断能设置为 380 eV。电子-电子之间相互作用的交换关联能由广义梯度近似 (GGA) 中的 PBEsol 泛函进行描述，这是目前对固体材料较为准确的理论计算方法。几何结构优化收敛标准设置如下：两次相邻离子步之间的总能量差小于  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom、原子间相互作用力小于 0.1 eV/nm、原子所受应力小于 0.02 eV/Å、原子位移小于  $5.0 \times 10^{-5}$  nm。自治场运算中电子步的能量收敛标准为  $5.0 \times 10^{-7}$  eV/atom。其它相关设置如下：K-points 设置为  $2 \times 2 \times 1$ 、快速傅里叶变换 FFT 的网络设置为  $54 \times 54 \times 360$ 。

在构建模型时，首先从晶体数据库中导入六方密排 (HCP) Ti 和体心立方 (BCC) Ta 的初始晶体结构模型，在此基础上分别扩展  $2 \times 2 \times 2$  超晶胞 (对称性为 P1)。HCP 结构  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金模型将通过 Ta 原子逐渐替代 HCP 结构 Ti 金属中的 Ti 原子而得到，组分比例的变化用以模拟合金的不同固溶度；同样地，BCC 结构  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金模型将通过 Ti 原子逐渐替代 BCC 结构 Ta 金属中的 Ta 原子而得到。为了获得更全面和准确的  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金结构，在本文工作中，我们利用枚举法对每一个固溶度下所有可能的构型进行结构优化，在对比体系总能后从中选取能量最小的模型作为研究对象进一步开展相关的电子结构和力学性质计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Ti_{1-x}Ta_x$ 合金体系的构型选择和最稳定结构确定

为了获得更全面和准确的  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金结构，在本文工作中，我们考虑所有排列组合的可能构型数 (如表 1、表 2 中所列)。同时为确保模拟结果的正确性，所有几何结构都进行优化并达到收敛标准，直到总能降至最低，最终得到稳定结构。表 1、表 2 中的不可约构型数就是所有可能构型中的基本类型。

表 1. 本文计算的  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金的枚举数量及能量差值

Table 1. The enumerated number and energy difference of  $Ti_{1-x}Ta_x$  alloy

$Ti_{1-x}Ta_x$ (HCP)				$Ti_{1-x}Ta_x$ (BCC)			
x	Possible configurations	Irreducible configuration number	Energy range (eV)	x	Possible configurations	Irreducible configuration number	Energy range (eV)
0	1	1	0	0	1	1	0
0.0625	16	1	0	0.0625	16	1	0
0.125	120	5	0.2436	0.125	120	4	1.0369
0.1875	560	9	0.3478	0.1875	560	6	1.5001
0.25	1820	29	0.6333	0.25	1820	18	1.7232
0.3125	4368	43	0.7515	0.3125	4368	22	1.6270
0.375	8008	82	1.0301	0.375	8008	41	1.9774
0.4375	11440	95	1.3412	0.4375	11440	43	1.7076
0.5	12870	122	1.5576	0.5	12870	59	1.6165
0.5625	11440	95	1.6893	0.5625	11440	43	1.5465
0.625	8008	82	2.3527	0.625	8008	41	1.2171
0.6875	4368	43	1.87753	0.6875	4368	22	0.89246
0.75	1820	29	3.29985	0.75	1820	18	0.72072
0.8125	560	9	1.59248	0.8125	560	6	0.38384
0.875	120	5	2.35405	0.875	120	4	0.52633
0.9375	16	1	0	0.9375	16	1	0
1	1	1	0	1	1	1	0

对  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系，比较枚举的在每一个固溶度下的体系结构的可能构型数和不可约构型数，在 8 个 Ta 原子替换 Ti 时 ( $x=0.5$ ) 的可能和不可约构型数最多，其他相对应的两个固溶度分别对称的具有相等数量的排布。同时在结构优化后计算最高能量与最低能量的差值，当只有最低能量时，能量差值为 0。不可约数大于 2 时， $x=0.75$  的能量差值最大。最终获得的最稳定晶体结构如图 1 所示。从优化的晶体结构可看出，能量差值相对较大的都是 Ta 原子在晶格阵点中聚集替换的。通过比较能量和晶体结构可以发现，在  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系中，相同原子在聚集时将会使体系的总能量相对较低。对于  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC)合金体系，同样地在 8 个 Ta 原子替换 Ti 原子时 ( $x=0.5$ ) 的可能和不可约构型数最多，其他相对应的两个固溶度分别对称的具有相等数量的排布。不可约数大于 2 时， $x=0.375$  的能量差值最大。从优化的晶体结构中可以发现， $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC)合金体系中 Ti 和 Ta 原子分布相对比较均匀，并未发现同种原子聚集的情形。

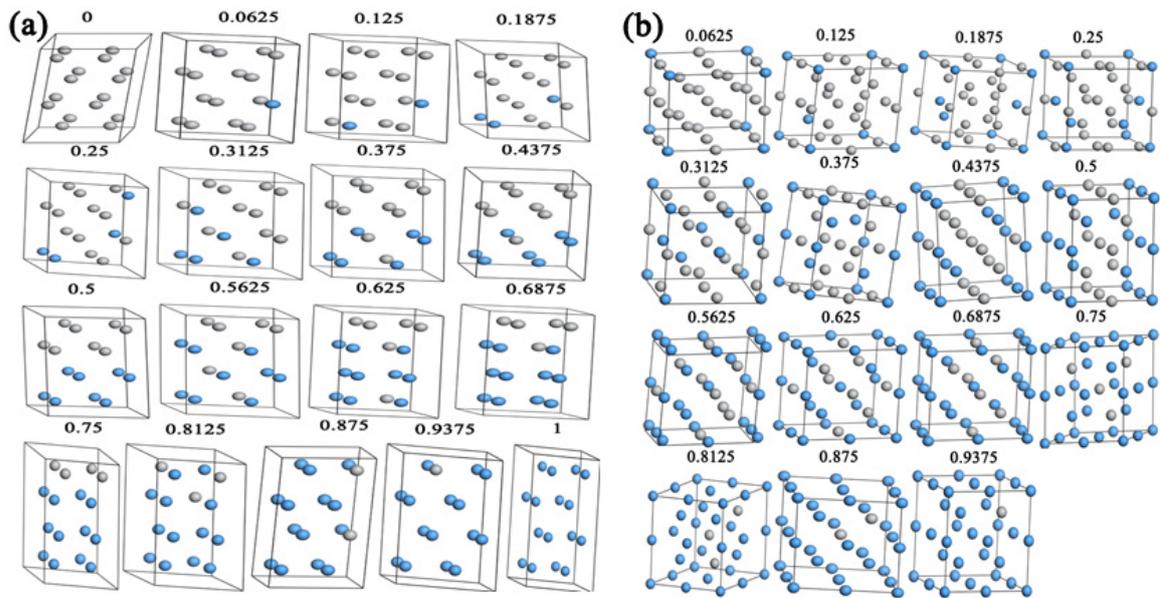


图 1. (a)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金和 (b)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC)的最低能量结构图，其中灰色小球代表 Ti 原子、蓝色小球代表 Ta 原子

Figure 1. The crystal structure of (a)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP) alloys and (b)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC) alloys with lowest energy structure, in which the gray ball represents Ti atom and the blue ball represents Ta atom

## 2.2 $Ti_{1-x}Ta_x$ 合金体系的能量和晶格常数变化

通过计算 Ti、Ta 原子在晶格内不同位置所构成的结合能可以推测材料的稳定性。 $Ti_{1-x}Ta_x$  合金结合能计算公式为<sup>[21]</sup>:  $E_b = [E_{alloy} - (1-x)E_{Ti} - xE_{Ta}]/N$ ，其中， $E_{alloy}$  是用优化后的每个固溶度下的体系总能量， $x$  是固溶度， $E^{Ti}$  和  $E^{Ta}$  分别是相同结构和大小纯 Ti 和纯 Ta 的总能量  $N$  是所有原子个数。

由上式计算求出以 HCP 和 BCC 结构合金的结合能并求出它们的差值，如图 2 所示。HCP 和 BCC 结构的结合能都随着 Ta 原子的增加而增加，由于纯 Ti 以 HCP 为稳定结构，而纯 Ta 以 BCC 为稳定结构，所以 BCC 结构的 Ti 和 HCP 结构的 Ta 均为不稳定相。通过计算发现，在  $x=0$  时 BCC 结构的 Ti 和  $x=1$  时 HCP 结构的 Ta 在能量关系曲线图上出现很大偏差，而在其它固溶度下能量关系都很好的呈线性趋势。因此，下文讨论中将不再涉及  $x=0$  时 BCC 结构的 Ti 和  $x=1$  时 HCP 结构的 Ta。图中结合能差值曲线表明，固溶度为 0-0.125 时 HCP 结合能较 BCC 大，所以在此区间中  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金以六方密排相为主；固溶度大于 0.125 时结合能差值趋于 0，所以在此区中是  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金为六方密排和体心立方的混合相。在实验研究中<sup>[19, 22]</sup>，我们发现 Ti-Ta 合金（计量比为 3:1）只有在降温速率达到 2000 °C/h 的淬火过程中其高温稳定相  $\beta$  相（即 BCC 结构）才能被保留，但同时存在  $\alpha$  相（即 HCP 结构）；而在降温速率较低条件下低温稳定相  $\alpha$  相是晶相的主要部分，这一实验现象同样也被 Zhou 等的实验研究观察到<sup>[23]</sup>。在理论计算方面，Barzilai 等同样采用了第一性原理计算方法对 Ti-Ta 合金的相图进行了计算，除了固溶度变化的两端之外，Ti-Ta 合金在很大的固溶度范围内存在两相共存的混合相现象<sup>[24]</sup>。

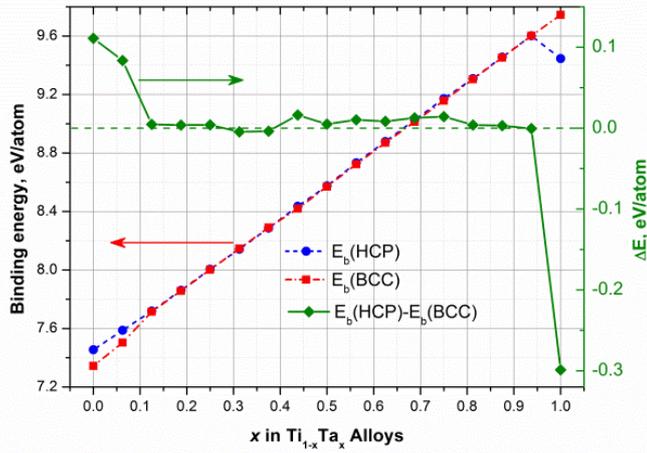


图 2.  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金结合能及其结合能差值随着固溶度的变化关系

Figure 2. The relationship between the binding energy and its difference of  $Ti_{1-x}Ta_x$  alloy with the variation of solid solubility

$Ti_{1-x}Ta_x$  合金体系的晶体常数变化如图 3 所示。由于在本文工作在对合金模型进行结构优化时采用的是 P1 对称性，且对晶胞没有进行任何限制，所图 3 中不同晶格常数的变化趋势呈现一定的复杂性和不一致。这是因为在不同的固溶度下，Ti 原子和 Ta 原子并不完全是均匀分布，所以对不同方向的晶体结构影响是不一致的。根据前面的结构分析可以看出， $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系中，同种原子有聚集现象，所以晶格常数变化的不一致性更加明显；而在  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC)合金体系中，Ti 原子和 Ta 原子的分布相对比较均匀，所以晶格常数变化的一致性比较明显。从图 3(a)可以发现， $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系的晶格常数 a、b 的变化相互对应，其平均值呈缓慢趋势增加趋势；晶格常数 c 的变化趋势正好与 a、b 平均值呈相反趋势，所以随着固溶度的增加， $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系的晶胞体积单调增加，且符合一阶 Vegard 规律（拟合曲线和公式列于图中）。从图 3(b)中可以发现， $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC)合金体系中晶格常数 a、b、c 的变化趋势大致相同，将三者求平均值可得晶格常数呈线性增加，晶格常数平均值和晶胞体积的变化均符合一阶 Vegard 规律（拟合曲线和公式列于图中）。上述晶格常数和晶胞体积随着固溶度的变化趋势与 Li 等的理论计算结果是一致的 [25]。

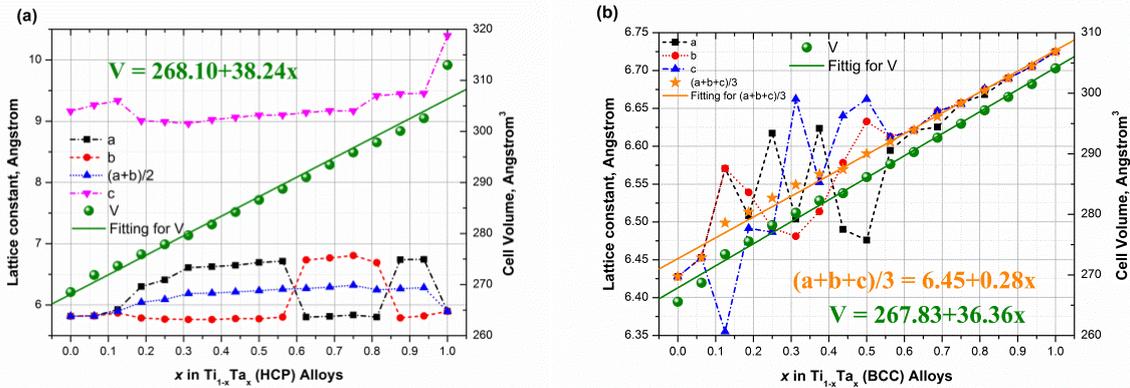


图 3. (a)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系和(b)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC)合金体系的晶格常数和体积随固溶度的变化

Figure 3. The lattice constants and volume of (a)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP) alloy and (b)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC) alloy vary with the solid solubility

### 2.3 $Ti_{1-x}Ta_x$ 合金体系的力学性质

固溶体的力学性能通过一系列微观物理量（如弹性模量、剪切模量、杨氏模量等）来体现。利用晶格常数可计算出弹性模量，从而实现对力学性能的分析。通过 Voigt-Reuss-Hill(VRH)方法估测  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金的弹性模量，以下部分将讨论  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金中力学性质随着固溶度的变化规律。从图 4 中可以发现，HCP 和 BCC 结构的  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金随 Ta 含量的增加，体积模量总体都呈线性上升趋势，拟合曲线符合一阶 Vegard 规律。而体积模量与结合能及材料抵抗外力程度都呈正相关，因此  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金的抵抗能力随 Ta 含量的增加而不断增强。

两种不同结构  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金的杨氏模量和剪切模量随 Ta 含量增加的变化趋势并不完全相同。在  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系中，随着 Ta 原子增加，杨氏模量和剪切模量先下降后上升，可以发现它们在两个区间（ $x = 0-0.1875$  区间和  $x = 0.25-0.9375$ ）内线性变化，拟合曲线符合一阶 Vegard 规律。 $x=0.1875$  时  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系杨氏模量和剪切模量最低。这一变化趋势与 Zhou 等的实验测量结果是一致的<sup>[14]</sup>。在  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC)合金体系中，随着 Ta 含量的增加，杨氏模量和剪切模量呈逐渐上升的趋势，可以发现它们在三个区间（ $x = 0.0625-0.125$  区间、 $x = 0.125-0.75$  区间和  $x = 0.75-1$  区间、）内线性变化，拟合曲线符合一阶 Vegard 规律。在  $x = 0.0625-0.125$  区间杨氏模量和剪切模量由负值突然增加至近 90 GPa 和 40 GPa；而在  $x = 0.125-0.75$  区间内平缓变化，在  $x > 0.75$  后又大幅度增加。由此可见，在金属 Ti 中加入 Ta 元素进行合金化能有效地降低钛合金弹性模量。随着 Ta 含量的增加，弹性模量变化明显，即 Ta 含量对弹性性能影响较大，这对于设计 Ti-Ta 合金材料是一个重要的参考。

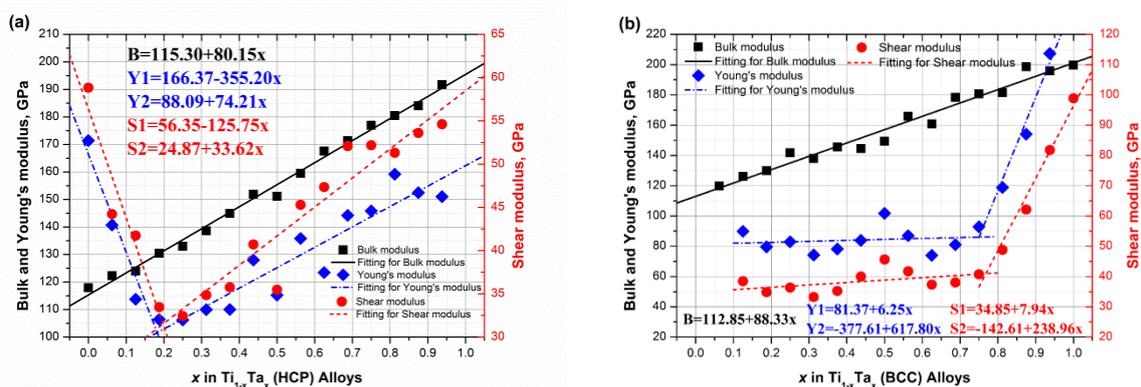


图 4. (a)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系和(b)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC)合金体系的体积模量、杨氏模量、剪切模量随固溶度的变化  
Figure 4. The bulk modulus, Young's modulus, shear modulus of (a)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP) alloy and (b)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC) alloy vary with the solid solubility

### 2.4 典型 $Ti_{1-x}Ta_x$ 合金体系的电子结构分析

为了进一步分析  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金（HCP 和 BCC 两种结构）弹性性质、相稳定性与其电子结构的关系，我们选取典型固溶度的  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金分析其态密度。计算结果如图 5 所示。对比分析两种晶体结构  $Ti_{1-x}Ta_x$  合

金的态密度可以发现如下现象。在 HCP 结构中，纯 Ti 和纯 Ta 的电子结构存在明显的区别，纯 Ti 的态密度图出现明显的尖峰分布，即电子在纯 Ti 中的局域性相对纯 Ta 明显；而在 BCC 结构中，纯 Ti 和纯 Ta 的电子结构基本相似，都呈现出比 HCP 结构更加明显的电子局域性。在 HCP 结构中，对于  $x = 0$  的纯 Ti 和  $x = 0.125$  的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x$  (HCP)合金，费米能级  $E_F$  所在的位置正好是态密度较低的波谷处，即处于赭能隙；而对于  $x = 1$  的纯 Ta 和  $x = 0.875$  的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x$  (HCP)合金，费米能级  $E_F$  所在的位置正好是态密度较高的波峰处；在 BCC 结构中，对于纯 Ti、纯 Ta 和所有的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x$  (BCC)合金，费米能级  $E_F$  都位于态密度较高的波峰处。一般来说费米能级  $E_F$  越靠近能隙或赭能隙谷底，即费米能级  $E_F$  处态密度数值越小体系越稳定<sup>[26, 27]</sup>，结合两种合金体系的形成能变化可知（如图 2 所示），固溶度为 0-0.125 时 HCP 合金体系的结合能较 BCC 合金体系的结合能大，因此在区间中  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x$  合金以六方密排相为主的原因正基于此。

材料的宏观机械性能与其晶体结构中原子的成键及电子状态密切相关， $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x$  合金的电子结构的变化同样会影响力学性质。如图 5 所示，在  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x$  合金体系中，态密度中的波峰分布随着固溶度  $x$  的增加而逐渐弱化，这说明金属 Ti 中电子的非局域性特征将会随着 Ta 原子的加入而逐渐增强。电子的非局域性会使得体系的体弹模量、杨氏模量、剪切模量等力学性能将会有逐渐增强的趋势。但是在  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x$  (HCP)合金中，当固溶度  $x$  从 0 增加到 0.125 时，体系的能带宽度减小、费米能级  $E_F$  从赭能隙上方的高能态逐渐向低能态、波谷、最终过渡到赭能隙下方的电子态，这说明在此区间内由于 Ta 原子的增加，费米能级  $E_F$  从反键态过渡到成键态，而且体系的非局域性特征减弱，所以杨氏模量和剪切模量在此区间内随着固溶度  $x$  的增加而减小。相反在  $x = 0.125 - 1$  的区间内，体系的能带宽度逐渐增加，而费米能级  $E_F$  继续向成键态的低能方向移动，所以体系的非局域特征逐渐增强，所以杨氏模量和剪切模量在此区间内随着固溶度  $x$  的增加而增强<sup>[28, 29]</sup>。与此类似，对于  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x$  (BCC)合金体系，当固溶度  $x$  小于 0.125 时，费米能级  $E_F$  位于波峰极大值处，体系不稳定，所以杨氏模量和剪切模量为负值；而在  $x = 0.125-0.75$  区间内， $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x$  (BCC)合金的电子几乎没有变化，所以杨氏模量和剪切模量呈现平缓变化的现象；当固溶度  $x$  大于 0.75 时，能带宽度明显增加，而且费米能级  $E_F$  移向成键态的低能区，因此杨氏模量和剪切模量在此区间内随着固溶度  $x$  的增加而增强。

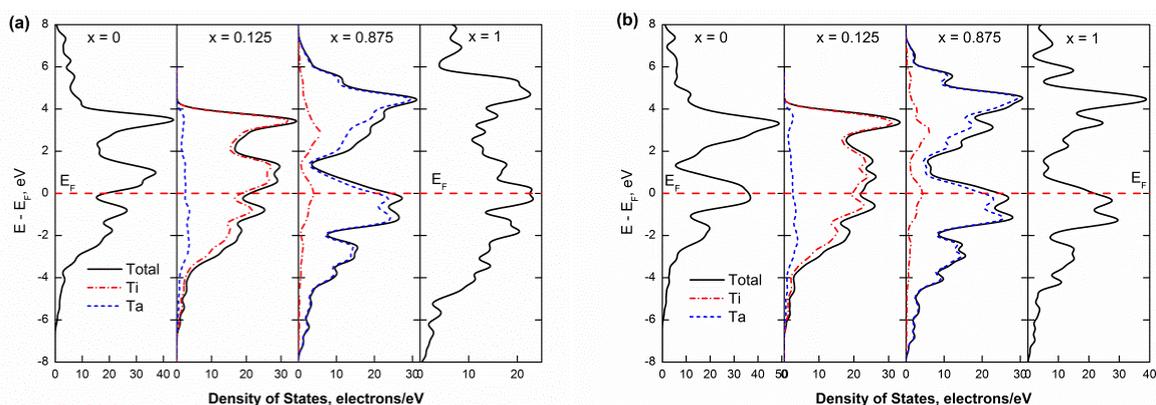


图 5. 典型  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金的态密度图: (a) HCP 结构; (b) BCC 结构

Figure 5. The typical density of states of (a)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP) alloy and (b)  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC) alloy

### 3 结论

本文采用密度泛函理论方法系统、全面地研究了六方密排和体心立方两种晶体结构的 Ti-Ta 合金的能量、晶体结构、电子结构和力学性质随着固溶度的变化。计算结果表明,  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金体系在固溶度为  $x = 0-0.125$  区间内六方密排相为主, 在其他固溶度下则两种相同时存在。两种晶体结构  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金的晶格常数平均值、晶胞体积和体积模量随着固溶度  $x$  的增强按一阶 Vegard 规律线性增加。在  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金体系中, 杨氏模量和剪切模量先下降后上升, 在两个区间 ( $x = 0-0.1875$  区间和  $x = 0.25-0.9375$ ) 内线性变化, 拟合曲线符合一阶 Vegard 规律; 而在  $Ti_{1-x}Ta_x$  (BCC)合金体系中, 杨氏模量和剪切模量呈逐渐上升的趋势, 在三个区间 ( $x = 0.0625-0.125$  区间、 $x = 0.125-0.75$  区间和  $x = 0.75-1$  区间) 内线性变化, 拟合曲线符合一阶 Vegard 规律。产生上述变化趋势的原因在于  $Ti_{1-x}Ta_x$  合金体系的晶体结构中原子的成键及电子状态发生变化:  $x$  小于 0.125 时  $Ti_{1-x}Ta_x$  (HCP)合金的费米能级处于带隙中, 所以体系更为稳定; 而且费米能级的位置、能带宽度在不同固溶度区间和不同晶体结构中具有不同的变化规律, 使得力学性质在不同区间内呈现上述不同的表现。这些理论计算结果一方面为设计 Ti-Ta 合金医用材料体系提供了参考数据, 比如不同晶相的稳定性、力学性质与固溶度的关系等; 另一方面为 Ti-Ta 合金体系的力学性质变化提供了内在物理机理解释, 为进一步开发性能优异的 Ti-Ta 合金医用材料体系提供了理论基础。

### 参考文献

- [1] Niinomi M, Nakai M, Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(11): 3888-3903.
- [2] Chen Q, Thouas G A. Metallic implant biomaterials[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2015, 87: 1-57.
- [3] 于杰, 朱明康, 阐明, 张俊敏. 新型医用钛合金材料的研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, (3): 16-22.  
YU Jie, ZHU Ming-kang, WEN Ming, ZHANG Jun-min. Research progress of new medical titanium alloy materials[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural science edition), 2017, (3): 16-22.
- [4] 梁芳慧. Ti-Ta 合金的机械及腐蚀生物相容性[J]. 中国材料进展, 2002, (4): 4-7.  
LIANG Hui-fang. Mechanical and corrosion biocompatibility of Ti-Ta alloy[J]. Progress in China's materials, 2002, (4): 4-7.
- [5] Xu JL, Bao LZ, Liu AH, Jin XJ, Tong YX, Luo JM, Zhong ZC, Zheng YF. Microstructure, mechanical properties and superelasticity of biomedical porous NiTi alloy prepared by microwave sintering[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 46: 387-393
- [6] Wang H, Cheng M, Hu J, Wang C, Xu S, Han C C. Preparation and Optimization of Silver Nanoparticles Embedded Electrospun Membrane for Implant Associated Infections Prevention[J]. ACS Applied Materials

&Interfaces, 2013, 5(21): 11014-11021.

- [7] Yu ZT, Zhang MH, Tian YX, Cheng J, Ma XQ, Liu HY, Wang C. Designation and development of biomedical Ti alloys with finer biomechanical compatibility in long-term surgical implants[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2014, 8(3): 219-229
- [8] Brunella MF, Bestetti M, Markov AB. Formation and characterization of Ti-Zr surface alloys obtained by magnetron sputtering deposition of thin layers of Zr on Ti substrates and subsequent electron beam treatment[J]. *La Metallurgia Italiana*, 2013, 105(4): 41-51
- [9] Luo R, Liu Z, Yan F, Kong Y, Zhang Y. The biocompatibility of hydroxyapatite film deposition on micro-arc oxidation Ti6Al4V alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 57-61.
- [10] Lee WT, Koak JY, Lim YJ, Kim S-K, Kwon H-B, Kim M-J. Stress shielding and fatigue limits of poly-ether-ether-ketone dental implants[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2012, 100B(4): 1044-1052
- [11] Li HF, Zheng YF, Pei YT, De Hosson JTM. TiNi shape memory alloy coated with tungsten: a novel approach for biomedical applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2014, 25(5): 1249-1255
- [12] 徐江, 鲍习科, 蒋书运. 纳米晶 Ta<sub>2</sub>N 涂层在模拟人体环境中的耐蚀性能研究[J]. *金属学报*, 2018, 54(3): 443-456.  
XU Jiang, BAO Xi-ke, JIANG Ahu-yun. Study on Corrosion Resistance of Nanocrystalline Ta<sub>2</sub>N Coating in Simulated Human Environment[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(3): 443-456.
- [13] 许艳飞, 肖逸锋, 易丹青, 刘会群, 吴靓, 文璟. 生物医用 Ti-Nb-Ta-Zr-Fe 合金在林格溶液中的腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2015, (8): 2556-2563.  
XU Yan-fei, XIAO Yi-feng, YI Dan-qing, LIU Hui-qun, WU Liang, WEN Jing. Corrosion Behavior of Biomedical Ti-Nb-Ta-Zr-Fe Alloy in Ringer's Solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, (8): 2556-2563.
- [14] Zhou Y-L, Niinomi M. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29(3): 1061-1065.
- [15] 贾晓, 李金山, 唐斌, 寇宏超, 周中波, 常辉, 朱知寿, 周廉. Ti-Mo 合金  $\beta$  结构稳定性及理论强度的第一性原理研究[J]. *航空材料学报*, 2010, 30(3): 1-4.  
JIA Xiao, LI Jin shan, TANG Bin, KOU Hong-chao, ZHOU Zhong-bo, CHANG Hui, ZHU Zhi-shou, ZHOU Lian. First-principles study on  $\beta$  structure stability and theoretical strength of Ti-Mo alloy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2010, 30(3): 1-4.
- [16] 姚强, 邢辉, 孟丽君, 孙坚. Ti-Mo 合金  $\beta$  结构稳定性和弹性性质的第一性原理研究[J]. *金属学报*, 2008, 44(1): 19-22.  
YAO Qiang, XIN Hui, MENG Li-jun, SUN Jian. First-principles study on  $\beta$  structural stability and elastic properties of Ti-Mo alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(1): 19-22.
- [17] 王鹏, 李军, 林崇智, 杨柳, 彭琳, 王莹, 肖聪, 陈敬超. Ti-Ni 金属间化合物电子结构与力学性质的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(12): 2546-2554.  
WANG Peng, LI Jun, LIN Chong-zhi, YANG Liu, PENG Lin, WANG Ying, XIAO Cong, CHEN Jing-chao. First-principles calculation of electronic structure and mechanical properties of Ti-Ni intermetallic compounds[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(12): 2546-2554.
- [18] 彭森, 吴孟强, 王秀锋, 张树人, 何茗. Ti-Sn 体系合金稳定性及其电子结构的研究[J]. *材料导报*, 2010, 24(22): 73-76.  
PENG Sen, WU Meng-qiang, WANG Xiu-feng, ZHANG Shu-ren, HE Ming. Study on Stability and Electronic Structure of Ti-Sn System Alloy[J]. *Material guide*, 2010, 24(22): 73-76.
- [19] 朱明康. Ti-Ta-Ag 合金的制备与性能研究[D]. 昆明理工大学, 2017.  
ZHU Ming-kang. Study on Preparation and Properties of Ti-Ta-Ag Alloy[D]. Kunming University of Science

and Technology, 2017.

- [20] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C. First principles methods using CASTEP[J]. Zeitschrift Fur Kristallographie, 2005, 220: 567-570.
- [21] Zhao ZY, Liu QL, Zhao X. DFT calculations study of structural, electronic, and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 618: 248-253
- [22] 朱明康, 张俊敏, 于杰, 阐明. 放电等离子法制备 Ti-25Ta-4.5Ag 合金的微观结构和电化学腐蚀行为研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(16), 48-53.  
ZHU Ming-kang, ZHANG Jun-min, YU Jie, WEN Ming. Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of Ti-25Ta-4.5Ag Alloy Prepared by Spark Plasma Method[J]. Thermal processing, 2018, 47(16), 48-53.
- [23] Zhou YL, Niinomi M. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29(3): 1061-1065.
- [24] Barzilai S, Toher C, Curtarolo S, Levy O. Evaluation of the tantalum-titanium phase diagram from ab-initio calculations[J]. Acta Materialia, 2016, 120: 255-263.
- [25] Li CX, Luo HB, Hu M, Yang R, Yin FX, Umezawa O, Vitos L. Lattice parameters and relative stability of  $\alpha'$  phase in binary titanium alloys from first-principles calculations[J]. Solid State Communications, 2013, 159: 70-75.
- [26] Zou J, Fu C L, Yoo M H. Effect of ternary additions on the structural stability of Ti3Al[J]. Philosophical Magazine Letters, 1995, 71(1): 45-49.
- [27] Yang F, Fan TW, Wu J, Tang BY, Peng LM, Ding WJ. Effects of Y and Zn atoms on the elastic properties of Mg solid solution from first-principles calculations[J]. physica status solidi (b), 2011, 248(12): 2809-2815.
- [28] Sekido N, Miura S, Yamabe-Mitarai Y, Kimura Y, Mishima Y. Dislocation character and operative slip systems in  $\alpha$ -Nb5Si3 tested at 1673K[J]. Intermetallics, 2010, 18(5): 841-845.
- [29] Li CB, Li MK, Yin D, Liu FQ, Fan XJ. First principles study on the charge density and the bulk modulus of the transition metals and their carbides and nitrides[J]. Chinese Physics, 2005, 14(11): 2287.

Foundation item: Projects(No. 51501077) supported by the National Natural Science Foundation

Corresponding author: ZHAO Zongyan; Tel: 0871-65109952; E-mail :zzy@kmust.edu.cn