

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.05.024

第一性原理研究 $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) 合金的晶体结构和力学性质

豆喜龙¹, 毛爱杰¹, 蒋刚^{1,2}

(1. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065; 2. 四川大学 材料基因工程研究中心, 成都 610065)

摘要: 设计力学性能良好的新型镁钛合金对于促进汽车工业、固态储氢材料以及生物复合材料具有重要的意义. 本文基于第一性原理计算, 以能量为判据, 筛选出了 $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) 每个组分下最稳定的晶体结构, 同时通过形成能、声子谱以及弹性常数对相对稳定的 $Mg_{15}Ti_1$, Mg_2Ti_{15} , Mg_1Ti_{15} 晶体结构进行了详细的研究. 研究表明镁钛合金是不相容的, 形成的结构均为亚稳态结构且是热力学稳定的, 此外钛含量的增加有利于增加镁钛合金的硬度以及延展性, 这与实验结果一致, 但是会降低共价键的强度.

关键词: 第一性原理计算; 镁钛合金; 弹性常数

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)05-0980-07

First-principles studies of crystal structure and mechanical properties of $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) alloys

DOU Xi-Long¹, MAO Ai-Jie¹, JIANG Gang^{1,2}

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

(2. Material Genetic Engineering Research Center, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The design of new magnesium titanium alloy with good mechanical properties is of great significance for promoting automobile industry and solid hydrogen storage materials as well as biocomposite. In this article, the most stable crystal structure of each component in $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) is selected using energy as criterion based on first-principles calculation. At the same time, the structure of relatively stable $Mg_{15}Ti_1$, Mg_2Ti_{15} , Mg_1Ti_{15} was studied using physical quantities such as forming energy, phonon spectrum and elastic constant. The results show that the magnesium-titanium alloy is incompatible, and forms thermodynamic stable metastable structure. The increase in titanium content is beneficial to increase the hardness and ductility of the magnesium-titanium alloy, which is consistent with experimental results, but it reduces the strength of the covalent bond.

Keywords: First-principles calculation; Magnesium-titanium alloy; Elastic constant

1 引言

镁作为人体骨及骨组织的重要组成元素之一,

因其良好的塑性、刚性、可加工性、生物相容性以及生物可降解性一直是科研工作者最青睐的生物医用功能材料,是心血管支架,多孔骨材料修复以及

收稿日期: 2019-06-20

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0702501)

作者简介: 豆喜龙(1994-), 男, 汉族, 甘肃平凉人, 硕士研究生, 主要研究凝聚态中的功能材料与物性. E-mail: 1354873152@qq.com

通讯作者: 蒋刚. E-mail: gjiang@scu.edu.cn

牙齿材料等生物植入材料的最佳候选者之一^[1-5]. 研究表明镁合金耐腐蚀性能远远优于纯镁^[6]. 将镁合金制造的可降解支架植入实验鼠以及人体的实验结果均证实镁合金用于支架制造是可行的^[7-9], 但是镁及镁合金的耐腐蚀能力较差, 在镁未降解完全时就会失去支撑骨组织的硬度^[10]. 后来经研究发现碱热处理、阳极氧化和强束流等方法不仅可通过表面改性有效降低镁的腐蚀速度, 而且还有助于提高镁合金的生物相容性^[3, 11-12].

钛及其钛合金因其良好的生物相容性、强度高以及耐腐蚀性等优势现已被广泛应用于生物医学领域^[13]. 但是对理想的生物医学材料而言其仍然存在一些缺点, 如钛合金 Ti_6Al_4V 中 Al 和 V 元素对人体有害^[14-15], β 型钛合金虽然相比于 α 和 $\alpha+\beta$ 型钛合金其弹性模量大大降低^[16-17], 但是仍高于人骨, 不符合生物医学人骨材料的应用. 目前所报道的钛合金的弹性模量最低为 55 GPa^[18]. 为进一步探索开发新的生物医学功能材料, 结合镁与钛元素各自的优势, 已有科研工作者对镁和钛构成的镁钛合金进行了研究, 研究结果显示钛的加入可有效提高镁的抗腐蚀性能^[19], 然而镁和钛的相容性非常差, 仅有 0.3% 和 0.1%^[20], 具有正的混合焓^[21-22], 因此合成的合金均是亚稳态结构. 此外, 镁和钛的熔点以及沸点相差 1 000 $^{\circ}C$, 普通的合成方法是完全不适用的, 但幸运的是实验结果显示通过共溅射法、电子束沉积、球磨法、机械合金法、火花等离子体法、化学沉淀法以及气相法等合金化技术可成功合成镁钛合金的亚稳态结构^[23-29]. 其中机械合金法可分别将钛在镁和镁在钛中的溶解度提升至 16.7% 和 12.5%. 但是最近关于镁钛合金更多的报道是关于储氢方面的应用. 如火花等离子体法合成的 $MgTi$ 合金可将其合成焓降低到 -45 kJ/mol^[29], 使用蒸汽气相法合成的 $MgTi$ 合金可显著地提升其解吸氢气的动力学过程^[30]. 有报道指出焓降未引起解吸氢温度降低的主要原因是其熵降低^[31-32], Krishnan 等人^[33] 基于直流磁控溅射的气相合成技术, 在尺寸、组成和结构基元可控的基础上成功合成了 $MgTi$ 合金, 并就不同气体对其合成的影响进行了详细的研究. 但是到目前为止, 很少有人就镁钛在生物医学方面的应用做过详细报道. 故为进一步寻找低模量的生物功能材料, 本文基于第一性原理计算以及占位取代, 对镁钛合金的晶体结构以及力学性质进行了详细研究.

2 理论计算方法

以镁单质 (hcp 结构) 为基元, 构建 $2\times 2\times 2$ 超胞, 根据排列组合 $C_{16}^2 C_{16}^2 C_{16}^3 \dots C_{16}^{14} C_{16}^{15}$ 的方式, 使用钛原子分别取代 16 个不同点位上的镁原子, 依次得到了合金 $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) 的所有晶体结构. 再根据超胞中原子站位的对称性, 对初始结构进行第一步筛选. 然后采用 VASP 软件^[34] 对筛选后的初始结构进行全面优化. 在投影缀加平面波法 (projector augmented wave, PAW)^[35] 中, 我们分别选用 $3s^2$ 和 $3d^2 4s^2$ 作为镁和钛原子的电子计算模型, 利用广义梯度近似下的 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[36] 赝势处理电子之间的相互关联能, 电子平面波函数的截断能为 800 eV, 同时整个布里渊区积分空间中 k-points 之间的最小距离设定为 0.2 \AA , 能量的收敛判据设定为 10^{-7} eV/atom, 力的收敛标准设定为 -0.001 eV/nm 以保证能量收敛于 1 meV/atom 以内. 同时, 为进一步判断我们所得到的结构热动力学稳定性, 我们借助 PHONOPY 软件^[37], 使用微扰理论 (DFPT) 方法计算了基态结构的声子谱.

3 结果与讨论

实验结果显示镁单质晶胞属于六方晶系, 晶格常数为 $a=b=3.209 4 \text{\AA}$, $c=5.210 5 \text{\AA}$, 其对应的

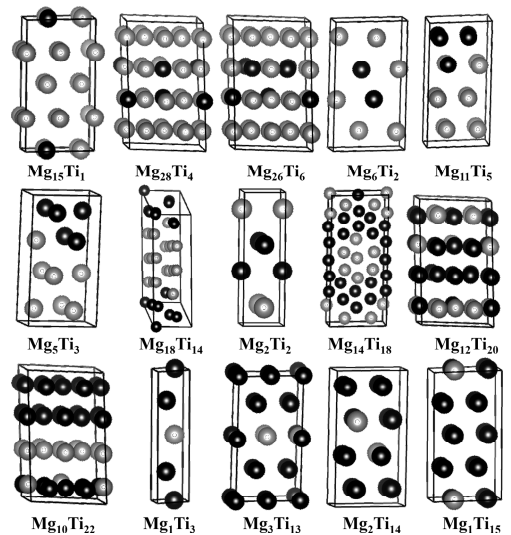


图 1 $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) 合金的基态晶体结构 灰色表示的是镁原子, 黑色表示的是钛原子.
Fig. 1 The ground state crystal structure of $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) alloy
The gray and black represents magnesium atoms and titanium atoms, respectively.

空间群为 $p63/mmc$ ^[38], 一个原胞包含两个镁原子, 占据 $2C (2/3, 1/3, 3/4)$ 位置. 基于 VASP 软件, 我们首先使用 PBE 泛函对镁单质的原胞进行了结构优化, 优化的结果见表 1. 结果表明我们的计算结果与实验值符合得很好, 这说明我们的方法

和所选取的赝势是合理的. 然后, 我们根据点位取代模型所获得的初始结构进行优化, 以优化最后得到的能量作为筛选依据, 我们分别得到了 $Mg_{(16-x)}Ti_x (x=1\sim 16)$ 合金的基态结构, 其各个组分所对应的晶体结构如图 1 所示, 相应的晶格常数见表 1.

表 1 $Mg_{(16-x)}Ti_x (x=1\sim 16)$ 合金对应的空间群, 晶格常数以及形成能

Tab. 1 The space group, lattice parameter and formation energy of $Mg_{(16-x)}Ti_x (x=1\sim 16)$ alloys

System	Space group	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	E/eV	Formation energy /eV
$Mg_{15}Ti_1$	P-6m2	6.356	6.356	10.094	353.171	-29.685 9	0.043 382
$Mg_{28}Ti_4$	C2/m	11.049	6.276	14.754	692.799	-71.027	0.072 733
$Mg_{26}Ti_6$	Cm	11.009	6.2	14.94	680.983	-82.861	0.096 516
$Mg_{12}Ti_4$	P21/m	9.938	3.015	5.57	166.84	-23.865 6	0.096 303
$Mg_{11}Ti_5$	P3m1	6.097	6.097	10.152	326.784	-53.789 9	0.111 221
$Mg_{10}Ti_6$	Pm	10.028	2.965	5.42	161.159	-30.108	0.103 178
$Mg_{18}Ti_{14}$	Cm	22.021	9.690	2.9	614.002	-134.726	0.050 058
Mg_2Ti_{12}	P4/nmm	2.891 21	2.891 21	9.335 23	78.034 1	-18.519 2	0.024 055
$Mg_{14}Ti_{18}$	C2	10.202 7	4.832 7	14.166 1	641.765 3	-159.609 4	0.059 643
$Mg_{12}Ti_{20}$	Cm	10.455 6	5.963	14.458 5	600.690 1	-169.897 6	0.131 724
Mg_5Ti_{11}	Cm	10.321 1	5.964 1	12.936 5	594.738 6	-184.240 9	0.077 08
Mg_4Ti_{12}	P-6m2	2.958 2	2.958 2	9.702 8	73.533 08	-24.576 7	0.084 012
Mg_3Ti_{13}	P-6m2	5.911 4	5.911 4	9.551 4	289.053 6	-104.77	0.073 657
Mg_2Ti_{14}	P-3m1	5.907 5	5.907 5	9.360 4	282.899 7	-111.318 3	0.057 968
Mg_1Ti_{15}	P-6m2	5.892 7	5.892 7	9.325 6	280.437 5	-118.053 2	0.030 623
Mg	P63/mmc	3.197 19	3.197 19	5.099	45.139 1	-3.010 33	--
Ti	P63/mmc	2.937 59	2.937 59	4.649 65	34.748 3	-7.802 54	--

为进一步评估所得结构的稳定性, 我们计算了每个基态结构的形成能. 形成能的定义为化合物的总能量减去组成该化合物各个孤立原子的能量. 就我们所研究的 $Mg_{(16-x)}Ti_x (x=1\sim 16)$ 体系而言, 形成能的公式可表述为^[39]:

$$E_0 = E_1 - nE_{Mg} - mE_{Ti} \quad (1)$$

其中, E_0 表示 $Mg_{(16-x)}Ti_x (x=1\sim 16)$ 合金的形成能, E_1 表示 $Mg_{(16-x)}Ti_x$ 合金的总能量, n 表示合金中镁原子的原子个数, m 表示的是合金中钛原子的个数, E_{Mg} 表示单个镁原子的能量, E_{Ti} 表示的是单个钛原子的能量. 对于单质镁和钛的 hcp 体结构, 我们获得其基态能量分别为 -3.0 和 -7.8 eV, 与其他理论工作者的计算结果符合得很好^[40]. 根据(1)式, 我们计算了各个组分每个基态晶体结构的形成能, 其对应的结果列于表 1. 形成能是正值说明镁和钛是不相溶的, 这与实验事实是相符的^[21-22]. 就我们所知, 目前所有实验合成的镁钛合

金均是亚稳定结构, 理论计算得到的形成焓均是正值^[41], 因此我们计算的结果也是合理的. 形成能与固溶浓度之间的关系(见图 2)表明镁和钛的比例为 $15:1, 1:1, 1:15$ 的合金是相对最稳定的. 因此, 我们对这三个结构做了详细的研究. 计算结果显示: $Mg_{15}Ti_1$ 晶胞包含 16 个原子, 1 个钛原子嵌插在镁晶体的表面, 占据 $1e (2/3, 1/3, 0)$, 对应的空间群为 P-6m2, 属于六方晶系; 而镁钛原子比为 $1:1$ 的晶胞只包含 4 个原子, 对应的空间群为 P4/nmm, 属于四方晶系, 2 个钛原子嵌插在晶胞的最内部, 2 个镁原子分布在钛原子的四周, 其 2 个钛原子占据 $2c (0, 0.5, 0.604 11)$, 该结构之前未见报道. 与其他理论工作者所研究的镁钛合金相比^[41], 我们计算得到的形成焓是最低的, 这说明我们所得到的结构更稳定. 镁钛原子比例为 $1:15$ 的晶胞包含 16 个原子, 1 个镁原子被 15 个钛原子排挤在晶胞的最外层, 钛原子分别占据为 $3j (0.169 6,$

0.339 19, 0), 6n (0.330 24, 0.165 12, 0.252 85), 2h (0.33, 0.67, 0.253 8), 3k (0.167, 0.33, 0.5), 1f (0.67, 0.33, 0.5), 其对应的空间群为 P-6m2, 属于六方晶系。

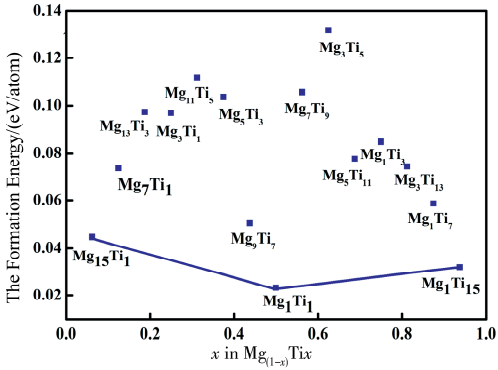


图 2 $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) 合金的形成能
Fig. 2 The formation energy of $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) alloys

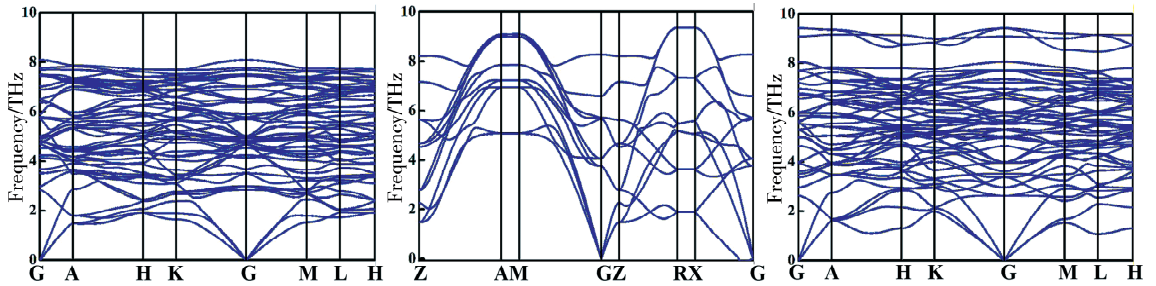


图 3 $Mg_{15}Ti_1$, Mg_2Ti_2 , Mg_1Ti_{15} 结构声子谱
Fig. 3 The phonon spectrum of $Mg_{15}Ti_1$, Mg_2Ti_2 , Mg_1Ti_{15} structure

基于弹性常数, 我们对这三种结构的力学稳定性以及相关的力学性质进行了研究. $Mg_{15}Ti_1$ 和 Mg_1Ti_{15} 对应的结构属于六方晶系, 从弹性常数可知它们均满足六方晶系力学稳定性判据^[42]:

$$\begin{aligned} C_{11} > |C_{12}|, 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}), \\ C_{44} > 0, C_{66} > 0 \end{aligned} \quad (2)$$

晶体 Mg_2Ti_2 结构属于四方晶系, 其弹性常数满足四方晶系的力学稳定性判据^[42]:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, \\ (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{aligned} \quad (3)$$

此外, 对于六方晶系, 根据 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似方法^[43-46], 有:

$$\begin{aligned} B_V &= (1/9) [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}], \\ G_V &= (1/30) (M + 12C_{44} + 12C_{66}), \\ B_R &= C^2/M, \\ G_R &= (2/5) [C^2 C_{44} C_{66} / \\ & \quad [3B_V C_{44} C_{66} + C^2 (C_{44} + C_{66})], \end{aligned}$$

为进一步判断这三个结构的热力学稳定性, 我们使用 PHONOPY 软件结合 VASP 软件对这三个组分下最稳定结构的声子谱进行了计算, 其计算结果见图 3. 图 3 中的声子谱没有任何虚频, 说明这些结构全部是热力学稳定的. 此外, 我们对其力学性能进行了研究, 弹性常数计算结果见表 2.

表 2 $Mg_{15}Ti_1$, Mg_2Ti_2 , Mg_1Ti_{15} 体系弹性常数(单位: GPa)
Tab. 2 The elastic constant of $Mg_{15}Ti_1$, Mg_2Ti_2 , Mg_1Ti_{15} systems (units: GPa)

System	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
$Mg_{15}Ti_1$	79.33	103.18	23.73	23.16	31.87	14.7
Mg_2Ti_2	161.32	114.91	0.39	53.89	-3.05	36.7
Mg_1Ti_{15}	166.77	170.63	43.43	39.23	79.92	73.41

$$\begin{aligned} M &= C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}, \\ C^2 &= (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \end{aligned} \quad (4)$$

对于四方晶系, 有:

$$\begin{aligned} B_V &= (1/9) [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}], \\ G_V &= (1/30) (M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}), \\ B_R &= C^2/M, \\ G_R &= 15 \{ (18B_V/C^2) + [6/(C_{11} - C_{12})] + \\ & \quad (6/C_{44}) + (3/C_{66}) \}^{-1}, \\ M &= C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}, \\ C^2 &= (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \end{aligned} \quad (5)$$

上面两式中 B_V, G_V, B_R, G_R 分别表示 Voigt 体弹模量、Voigt 剪切模量、Reuss 体弹模量和 Reuss 剪切模量. 在 VRH 近似中, Hill 体弹模量 B_H 和 Hill 剪切模量 G_H 可表示为:

$$\begin{aligned} B_H &= (1/2) (B_R + B_V) \\ G_H &= (1/2) (G_R + G_V) \end{aligned} \quad (6)$$

杨氏模量 E 以及泊松比 ν 可表示为^[46]:

$$\begin{aligned} E &= 9BG / (3B + G), \\ \nu &= (3B - 2G) / [2(3B + G)] \end{aligned} \quad (7)$$

根据 VRH 近似,我们将计算所得到的 Voigt 体弹模量 B_V 、Voigt 剪切模量 G_V 、Reuss 体弹模量 B_R 、Reuss 剪切模量 G_R 、体弹模量 B (Hill 体弹模量

B_H)和剪切模量 G (Hill 剪切模量 G_H)结果汇总于表 3。

表 3 $Mg_{15}Ti_1$, Mg_2Ti_2 , Mg_1Ti_{15} 体系的 Voigt 体弹模量 B_V , Voigt 剪切模量 G_V , Reuss 体弹模量 B_R , Reuss 剪切模量 G_R , 体弹模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 E 和泊松比 ν

Tab. 3 The Voigt bulk elastic modulus B_V , Voigt shear modulus G_V , Reuss bulk elastic modulus B_R , Reuss shear modulus G_R , bulk elastic modulus B , shear modulus G , Young's modulus E and Poisson's ratio ν of $Mg_{15}Ti_1$, Mg_2Ti_2 , Mg_1Ti_{15} system

System	B_V /GPa	G_V /GPa	B_R /GPa	G_R /GPa	B /GPa	G /GPa	E /GPa	ν
$Mg_{15}Ti_1$	42.71	27.38	39.27	4.13	40.99	15.76	41.91	0.33
Mg_2Ti_2	86.76	35.41	64.21	0.96	75.49	18.19	50.51	0.39
Mg_1Ti_{15}	106.4	42.87	106.4	6.81	106.4	24.84	69.13	0.39

从表 3 我们可以发现 $Mg_{15}Ti_1$ 、 Mg_2Ti_2 、 Mg_1Ti_{15} 三体系的体弹模量和剪切模量在依次增大。对比这些计算结果,我们发现体弹模量和剪切模量增大的主要原因是钛含量的增加,而体弹模量和剪切模量是衡量物质抵抗外加载荷的变化以及形变程度的物理量,因此我们的计算结果表明组分中钛含量的增加有利于提高该合金化合物的硬度。这与罗涛^[47]所报道的实验结果是一致的,杨氏模量的增加表明钛含量的增加有利于增加该合金纵向抵抗外加载荷的能力。此外,通过计算我们发现 $Mg_{15}Ti_1$ 、 Mg_2Ti_2 、 Mg_1Ti_{15} 体系 B/G 的值均大于 1.75,且 B/G 的值随着钛含量的增加而增大,说明此类合金的延展性非常好,且钛含量的增加有利于提高镁钛合金的延展性。材料的泊松比是衡量物质定向共价键成键的重要参数,表 3 的结果显示 $Mg_{15}Ti_1$ 、 Mg_2Ti_2 、 Mg_1Ti_{15} 体系的泊松比在依次减小,说明钛含量的增加会减弱镁钛合金体系中共价键的强度,这将会增加合成难度。

4 结 论

本文利用第一性原理计算和占位取代的方法对 $Mg_{(16-x)}Ti_x$ ($x=1\sim 16$) 合金体系的晶体结构进行了系统的研究,以能量为判据筛选出了每个组分下最稳定的晶体结构。通过形成能的计算我们发现镁钛合金是不相溶的,形成的晶体结构均为亚稳态结构。同时我们详细地研究了相对最稳定的 $Mg_{15}Ti_1$ 、 Mg_2Ti_2 、 Mg_1Ti_{15} 三个体系,研究结果表明它们均满足力学稳定性判据且是热力学稳定的,具有很好的延展性。比较弹性常数的计算结果我们可以发现增加钛含量可有效改善镁钛合金的力学性能,增强抵抗外加载荷的能力,镁溶于钛有助

于降低钛的体弹模量和剪切模量,使其更好地与骨组织的模量相匹配。

参考文献:

- [1] Witte F, Kaese V, Haferkamp H, *et al.* In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response [J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 3557.
- [2] Witte F, Fischer J, Nellesen J, *et al.* In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys [J]. *Biomaterials*, 2006, 27: 1013.
- [3] Witte F, Feyerabend F, Maier P, *et al.* Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites [J]. *Biomaterials*, 2007, 28: 2163.
- [4] Chen Y J, Xu Z G, Smith C, *et al.* Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants [J]. *Acta Biomater*, 2014, 10: 4561.
- [5] Wang J, Giridharan V, Shanov V, *et al.* Flow-induced corrosion behavior of absorbable magnesium-based stents [J]. *Acta Biomater*, 2014, 10: 5213.
- [6] Wen C E, Yamada Y, Shimojima K, *et al.* Compressibility of porous magnesium foam: dependency on porosity and pore size [J]. *Mater Lett*, 2004, 58: 357.
- [7] Heublein B, Rohde R, Kaese V, *et al.* Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? [J]. *Heart*, 2003, 89: 651.
- [8] Zartner P, Cesnjevar R, Singer H, *et al.* First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby [J]. *Catheter Cardio Int*, 2005, 66: 590.
- [9] Erbel R, Di Mario C, Bartunek J, *et al.* Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable

- magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial [J]. *Lancet*, 2007, 369: 1869.
- [10] Xu Z G, Smith C, Chen S, *et al.* Development and microstructural characterizations of Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications [J]. *Mater Sci Eng B*, 2011, 176: 1660.
- [11] Li L C, Gao J C, Wang Y. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid [J]. *Surf Coat Tech*, 2004, 185: 92.
- [12] Brückner J, Günzel R, Richter E, *et al.* Metal plasma immersion ion implantation and deposition (MPIIID): chromium on magnesium [J]. *Surf Coat Tech*, 1998, 103-104: 227.
- [13] Okazaki Y. A new Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy for medical applications [J]. *Curr Opin Solid St M*, 2001, 5: 45.
- [14] Molinari A, Straffellini G, Tesi B, *et al.* Dry sliding wear mechanisms of the Ti_6Al_4V alloy [J]. *Wear*, 1997, 208: 105.
- [15] Hench L L. Bioceramics: from concept to clinic [J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74: 1487.
- [16] Majumdar P, Singh S B, Dhara S, *et al.* Influence of boron addition to Ti-13Zr-13Nb alloy on MG63 osteoblast cell viability and protein adsorption [J]. *Mater Sci Eng C*, 2015, 46: 62.
- [17] Zhou Y L, Niinomi M. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications [J]. *Mater Sci Eng C*, 2009, 29: 1061.
- [18] Geetha M, Singh A K, Asokamani R, *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-a review [J]. *Prog Mater Sci*, 2009, 54: 397.
- [19] Dias L, Coelho C, Trindade B, *et al.* Mg-rich light alloys synthesised by mechanical alloying [J]. *Key Eng Mater*, 2002, 230-232: 283.
- [20] 杜晓明, 吴尔冬, 郭广思. Mg-Ti 二元系合金的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38: 1124.
- [21] Murray J L. The Mg-Ti (magnesium-titanium) system [J]. *Bull Alloy Phase Diagn*, 1986, 7: 245.
- [22] Kalisvaart W P, Wondergem H J, Bakker F, *et al.* Mg-Ti based materials for electrochemical hydrogen storage [J]. *J Mater Res*, 2007, 22: 1640.
- [23] Vermeulen P, Wondergem H J, Graat P C J, *et al.* In situ electrochemical XRD study of (de) hydrogenation of Mg_yTi_{100-y} thin films [J]. *J Mater Chem*, 2008, 18: 3680.
- [24] Farangis B, Nachimuthu P, Richardson T J, *et al.* Structural and electronic properties of magnesium-3D transition metal switchable mirrors [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 165: 309.
- [25] Richardson T J, Farangis B, Slack J L, *et al.* X-Ray absorption spectroscopy of transition metal-magnesium hydride thin films [J]. *J Alloys Compd*, 2003, 356: 204.
- [26] Lu J, Choi Y J, Fang Z Z, *et al.* Hydrogen storage properties of nanosized $MgH_2 - 0.1TiH_2$ prepared by ultrahigh-energy-high-pressure milling [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15843.
- [27] Mooij L P A, Baldi A, Boelsma C, *et al.* Interface energy controlled thermodynamics of nanoscale metal hydrides [J]. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 754.
- [28] Liu Y, Zou J, Zeng X, *et al.* A co-precipitated Mg-Ti nano-composite with high capacity and rapid hydrogen absorption kinetics at room temperature [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 42764.
- [29] Anastasopol A, Pfeiffer T V, Middelkoop J, *et al.* Reduced enthalpy of metal hydride formation for Mg-Ti nanocomposites produced by spark discharge generation [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 7891.
- [30] Calizzi M, Venturi F, Ponthieu M, *et al.* Gas-phase synthesis of Mg-Ti nanoparticles for solid-state hydrogen storage [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 141.
- [31] Paskevicius M, Sheppard D A, Buckley C E. Thermodynamic changes in mechanochemically synthesized magnesium hydride nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5077.
- [32] Zhao-Karger Z, Hu J, Roth A, *et al.* Altered thermodynamic and kinetic properties of MgH_2 infiltrated in microporous scaffold [J]. *Chem Commun*, 2010, 46: 8353.
- [33] Krishnan G, De Graaf S, Gert H, *et al.* Shape and structural motifs control of MgTi bimetallic nanoparticles using hydrogen and methane as trace impurities [J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 1297.
- [34] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169.
- [35] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59: 1758.
- [36] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.

- [37] Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science [J]. *Scripta Mater*, 2015, 108: 1.
- [38] Nie J F, Muddle B C. Precipitation hardening of Mg-Ca (- Zn) alloys [J]. *Scripta Materialia*, 1997, 37: 1475.
- [39] Lim J M, Kim D, Lim Y G, *et al.* The origins and mechanism of phase transformation in bulk Li_2MnO_3 : first-principles calculations and experimental studies [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7066.
- [40] Xiao X B, Zhang W B, Yu W Y, *et al.* Energetics and electronic properties of $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ (TM= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb): an ab initio study [J]. *Physica B*, 2009, 404: 2234.
- [41] Persson K. Materials project [DB/OL]. [2019-05-18]. <https://www.materialsproject.org/>.
- [42] Mouhat F, Coudert F X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems [J]. *Phys Rev B*, 2014, 90: 224104.
- [43] Voigt W. *Lehrbuch der kristallphysik* [M]. Leipzig: Teubner, 1928.
- [44] Reuss A. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle [J]. *ZAMM: Z Angew Math Me*, 1929, 9: 49.
- [45] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. *Proc Phys Soc A*, 1952, 65: 349.
- [46] Wu, Z J, Zhao, E J, Xiang, H P, *et al.* Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 054115.
- [47] 罗涛. 新型生物医用 Ti-Mg 合金的制备及组织与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.

引用本文格式:

中文: 豆喜龙, 毛爱杰, 蒋刚. 第一性原理研究 $\text{Mg}_{(16-x)}\text{Ti}_x$ ($x=1\sim 16$)合金的晶体结构和力学性质[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 980.

英文: Dou X L, Mao A J, Jiang G. First-principle studies of crystal structure and mechanical properties of $\text{Mg}_{(16-x)}\text{Ti}_x$ ($x=1\sim 16$) alloys [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 980.