

文章编号:2095-0411(2015)02-0025-05

Zn-Fe-Zr 三元系富锌角的第一性原理计算及热力学评估^{*}

吴长军^{1,2}, 彭浩平¹, 苏旭平^{1,2,3}, 涂 浩^{1,2}

(1.江苏省材料表面科学与技术重点实验室(常州大学),江苏 常州 213164;2.常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;3.湖南省材料设计及制备技术重点实验室(湘潭大学),湖南 湘潭 411105)

摘要:利用第一性原理计算方法,对 Zr_5Zn_{39} 、 $ZrZn_{22}$ 和 $ZrFe_2Zn_{20}$ 进行了结构优化和总能计算,各化合物优化后的晶格常数与文献中的实验值相一致。计算得到 Zr_5Zn_{39} 、 $ZrZn_{22}$ 和 $ZrFe_2Zn_{20}$ 在 0 K 时的形成焓分别 -16.41 、 -6.13 、 -12.68 kJ/mol-atom。基于第一性原理计算结果和已报道的实验结果,利用 Pandat 软件对 Zn-Fe-Zr 三元系富锌角相关系进行了热力学评估,获得了描述 $ZrFe_2Zn_{20}$ 的热力学模型参数,计算结果与文献中的实验结果一致。

关键词:第一性原理计算; $ZrFe_2Zn_{20}$; 相图热力学计算

中图分类号: TG 14

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2015.02.006

The Zn-Rich Corner of the Zn-Fe-Zr System: First-Principle Calculation and Thermodynamic Assessment

WU Chang-jun^{1,2}, PENG Hao-ping¹, SU Xu-ping^{1,2,3}, TU Hao^{1,2}

(1.Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3.Key Laboratory of Materials Design and Preparation Technology of Hunan Province, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Using the first-principle calculation method, the crystal structures of Zr_5Zn_{39} , $ZrZn_{22}$ and $ZrFe_2Zn_{20}$ were geometry optimized. The optimized lattice parameters agreed well with the available experiment results. The formation enthalpies of Zr_5Zn_{39} , $ZrZn_{22}$ and $ZrFe_2Zn_{20}$ at 0 K were calculated to be -16.41 , -6.13 and -12.68 kJ/mol-atom, respectively. Based on the first-principle calculation results and the reported experimental information, the Zn-rich corner of the Zn-Fe-Zr system was thermodynamically assessed with Pandat software. The parameters to describe the $ZrFe_2Zn_{20}$ phase were obtained. The calculated phase diagrams agreed well with the published experimental results.

Key words: first-principle calculation; $ZrFe_2Zn_{20}$; calphad

为缩短新材料从发现到应用的研发周期,构建 不同材料的基础数据库,2011 年美国启动了“材料

^{*} 收稿日期:2014-12-29。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51271040)。

作者简介:吴长军(1985—),男,苗族,湖南凤凰人,博士,讲师,主要从事材料设计、相平衡、材料表面处理等研究。

基因组计划”。随后,2012 年底召开的“材料科学系统工程发展战略研究—中国版材料基因组计划”重大项目启动会和 2013 年底召开的“中国先进功能材料基因组技术高峰论坛”,标志着我国也已启动“材料基因组计划”。相图是材料分析的基础,是“材料基因组计划”中重要的组成部分。锌合金中通常含有少量的 Fe,而 Zr 作为一种细化晶粒的元素,可以在锌合金加工时充当变质剂的作用。在本课题组的前期研究中^[1],发现了在 Zn-Fe-Zr 三元系的富锌角中存在一个三元化合物 $\text{ZrFe}_2\text{Zn}_{20}$,并实验测定了 Zn-Fe-Zr 三元系的 450℃、600℃ 和 800℃ 等温截面。图 1(a)和图 1(b)分别为 Zn-Fe-Zr 三元系 450℃ 和 600℃ 富锌角的相图。从中可以看出,Zr-

$\text{Fe}_2\text{Zn}_{20}$ 的成分范围很窄,能与 Zn-Fe-Zr 三元系富锌角的所有相都能达到平衡。文献[1]还指出,Zr- $\text{Fe}_2\text{Zn}_{20}$ 能在 878.6℃ 以下稳定存在,其为 $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ 型晶体结构,晶格常数 $a = 1.394\text{ nm}$ 。

许多学者对 Zn-Fe^[2-3]、Zn-Zr^[4] 和 Fe-Zr^[5] 3 个二元系进行了热力学评估,已获得较完善的结果。但目前还没有对 Zn-Fe-Zr 三元系进行热力学描述的报道,也没有 $\text{ZrFe}_2\text{Zn}_{20}$ 的热力学性质信息。基于密度函数理论(DFT)^[6]的第一原理计算方法是较精确地确定合金热力学性质的方法之一^[7],本文将通过第一性原理计算的方法获得 $\text{ZrFe}_2\text{Zn}_{20}$ 在 0K 时的总能、晶体结构和形成焓,并结合已报道的实验结果,获得描述 $\text{ZrFe}_2\text{Zn}_{20}$ 的热力学模型参数。

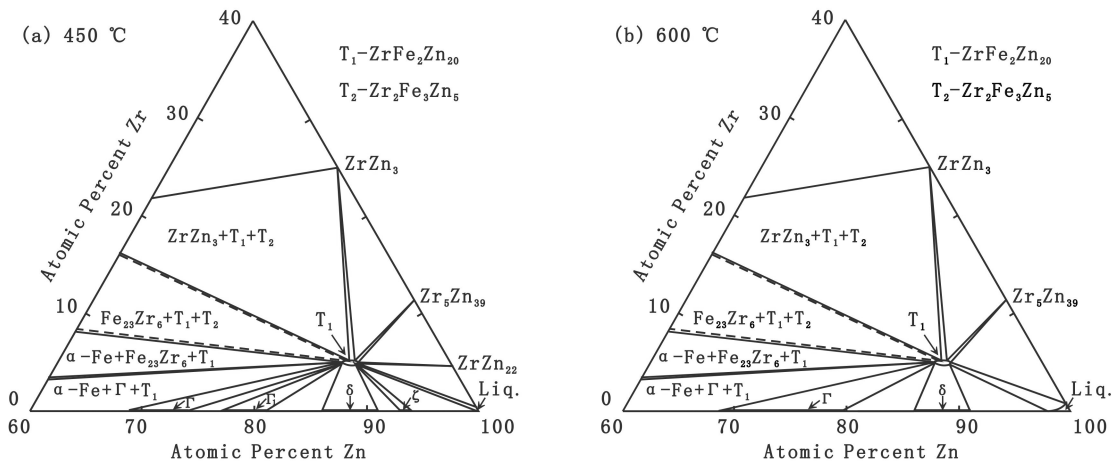


图 1 实验测定的 Zn-Fe-Zr 三元系 450℃ 和 600℃ 等温截面的富锌角^[1]
Fig. 1 The published Zn-rich corner of the Zn-Fe-Zr system at 450℃ and 600℃^[1]

1 第一性原理计算

1.1 计算过程

室温下,Fe 和 Zr 分别为 BCC 和 HCP 结构,因此,在进行总能和形成焓计算时,以 BCC 结构的 Fe 和 HCP 结构的 Zr 为参考态。基于密度泛函理论,利用 VASP 软件^[8]对纯元素和金属间化合物的第一性原理计算是在常州大学高性能计算集群中进行的。为进行对比,本文也计算了 $\text{Zr}_5\text{Zn}_{39}$ 和 ZrZn_{22} 的形成焓。Fe、 $\text{Zr}_5\text{Zn}_{39}$ 、 ZrZn_{22} 和 $\text{ZrFe}_2\text{Zn}_{20}$ 的布里渊区采用 Monkhorst Pack 方法,Zn 和 Zr 的布里渊区采用 Gamma 方法,电子交换关联函数取 GGA 中的 PBE 形式^[9]。通过测试,选取动能截断点为 400eV,能量的计算精度为 10^{-5} eV 。所有的总能计算均考虑自旋,并且结构完全弛豫。

图 2 为 $\text{Zr}_5\text{Zn}_{39}$ 、 ZrZn_{22} 和 $\text{ZrFe}_2\text{Zn}_{20}$ 的晶体结构图,其中 ZrZn_{22} 和 $\text{ZrFe}_2\text{Zn}_{20}$ 属于同一类型的晶体结构,只是 Wyckoff 位置为 16c 的位置分别被 Zn 原子和 Fe 原子占据,而 $\text{Zr}_5\text{Zn}_{39}$ 与它们的晶体结构完全不同。这 3 个化合物晶胞中的原子数都很多,本文使用单胞进行计算。

1.2 计算结果

表 1 的第 2 列为结构弛豫优化后各纯元素和化合物的晶格常数。从中可以看出,结构优化后得到 Fe、 ZrZn_{22} 和 $\text{ZrFe}_2\text{Zn}_{20}$ 的晶格常数分别为 0.283 2 nm,1.411 7nm 和 1.490 9nm;HCP 结构的 Zn 和 Zr 的晶格常数为 $a_{\text{Zn}}=0.263\text{ nm}$, $c_{\text{Zn}}=0.493\text{ nm}$ 和 $a_{\text{Zr}}=0.323\text{ nm}$, $c_{\text{Zr}}=0.516\text{ nm}$ 。与文献中的实验测定值(表 1 中第 3 列)十分接近,这为总能和形成焓计算的可靠性提供了保证。

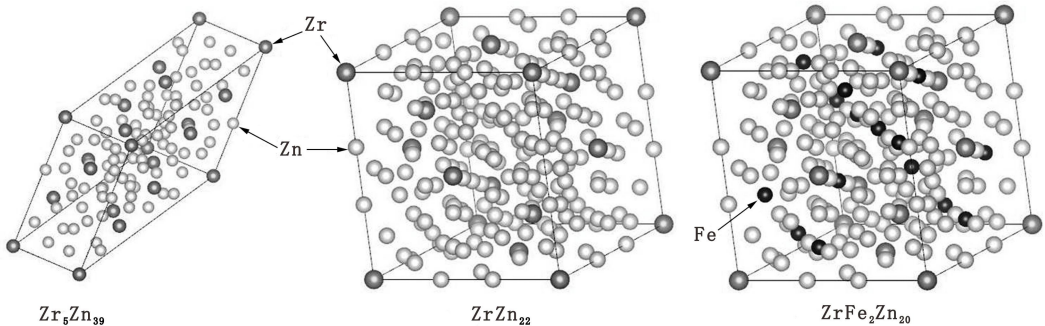


图 2 Zr₅Zn₃₉, ZrZn₂₂和 ZrFe₂Zn₂₀的晶体结构
Fig. 2 Crystal structure of Zr₅Zn₃₉, ZrZn₂₂ and ZrFe₂Zn₂₀

表 1 计算的晶格常数、总能和形成焓
Table 1 The calculated lattice parameters, total energy and formation of enthalpies

相	晶格常数/0.1 nm		总能/ (eV/mol-atom)	形成焓/(kJ/mol-atom)	
	计算值	实验值		计算值	文献值
Zn(HCP)	$a=2.631; c=4.937$	$a=2.666; c=4.949^{[10]}$	-1.265 13	—	—
Fe(BCC)	$a=2.832\ 6$	$a=2.866\ 4$	-8.309 40	—	—
β-Zr(HCP)	$a=3.236; c=5.165$	$a=3.232; c=5.147^{[6]}$	-8.479 32	—	—
Zr ₅ Zn ₃₉	$a=17.854; b=8.574; c=12.767$	$a=17.855; b=8.596; c=12.546^{[11]}$	-2.255 06	-16.41	-16.08 ^[10]
ZrZn ₂₂	$a=14.117$	$a=14.105^{[11]}$	-1.642 30	-6.13	-5.57 ^[6, 10]
ZrFe ₂ Zn ₂₀	$a=14.909$	$a=14.941^{[1]}$	-2.322 77	-12.68	—

金属间化合物的形成焓为金属间化合物的总能量与纯元素的总能量之差。即在 0K 时,每 mol 原子 ZrFe₂Zn₂₀的形成焓可由下面的公式计算得到:

$$\Delta H = E - \frac{1}{23}E_{\text{Zr}} - \frac{2}{23}E_{\text{Fe}} - \frac{20}{23}E_{\text{Zn}}$$

其中: E 、 E_{Zr} 、 E_{Fe} 和 E_{Zn} 分别表示 ZrFe₂Zn₂₀、HCP-Zr、BCC-Fe 和 HCP-Zn 相在 0K 时的平衡状态下每摩尔原子的总能,其他化合物也可由此方法计算。

计算得到 Zr₅Zn₃₉和 ZrZn₂₂的形成焓分别为 -16.41kJ/mol-atom 和 -6.13kJ/mol-atom。与文献[10]的结果基本一致,见表 1。其中,本文计算的 ZrZn₂₂的形成焓比文献[10]中的值低 0.46kJ/mol-atom。Arroyave 等^[10]计算时使用的 LDA 和 GGA-PW91 赝势,其计算的 ZrZn₂₂的形成焓偏高一些(0.2kJ/mol-atom 以上),从而总体上看 ZrZn₂₂略显亚稳状态。根据本文的计算结果,说明使用 PBE 赝势可得到更准确的结果。

计算得到 ZrFe₂Zn₂₀的形成焓为 -12.68kJ/mol-atom,计算得到 ZrFe₂Zn₂₀的晶格常数差仅为 0.2%。这说明文献[1]报道的 ZrFe₂Zn₂₀的晶体结构信息是正确的。从计算结果还可看出,虽然 ZrZn₂₂与 ZrFe₂Zn₂₀具有相同的晶体结构,但是,ZrFe₂Zn₂₀的形成焓远低于 ZrZn₂₂,这说明当 16c 位置的 Zn 原子被 Fe 原子占据后,形成的化合物的稳定性更高,原子间的结合力更强。

2 富锌角的热力学评估

2.1 热力学评估过程

对于 Zn-Zr、Zn-Fe 和 Fe-Zr 三个边界二元系,由于它们均已被很好地热力学评估,且根据图 1 所示的实验结果^[1],Zr 在 4 个 Zn-Fe 二元化合物中的溶解度几乎为 0,Fe 在 Zn-Zr 二元化合物中的溶解度也接近于 0。本文将直接采用最新文献中描述这些相的热力学参数,如表 2 所示。对于 ZrFe₂Zn₂₀,由于实验测得其成分范围很窄,本文使用线性化合物模型来描述 ZrFe₂Zn₂₀的热力学性质,ZrFe₂Zn₂₀的吉布斯自由能为:

$${}^0G_{\text{m}}^{\text{T}} = 0.043\ 48 \times {}^0G_{\text{m}}^{\text{Zr}} + 0.086\ 95 \times {}^0G_{\text{m}}^{\text{Fe}} + 0.869\ 57 \times {}^0G_{\text{m}}^{\text{Zn}} + a + b \times T$$

其中: a 和 b 为待优化的参数。

对于三元系液相的交互作用参数,一般只考虑两组元间的交互作用,如 Zn-Fe-Si^[2-3]、Zn-Fe-Al^[12]、Zn-Fe-Ni^[13]等体系。在 Zn-Fe-Zr 三元系计算过程中,使用溶体模型描述液相但不考虑三元交互作用参数时,高温时的富 Zr 角会出现与实验不符的液相,但又由于没有更多 Zn-Fe-Zr 三元液相的实验信息,文中仅添加了一个参数。

优化前,结合二元系的热力学评估结果及 Zr-Fe₂Zn₂₀和液相的热力学模型,写出含有待优化参数

的三元系热力学数据库文件。根据文献[1]的实验结果和本文的第一性原理计算结果,构筑合理的POP(实验数据)文件。优化过程使用 Pandat 软件的 PanOptimizer 模块实现,在优化过程中,每个实

验值都被赋予一定的权重,权重与实验数据的可靠性相关;这些数据的权重不断被调整,直到大多数的实验数据能够在误差范围以内得到拟合。

表 2 Zn-Fe-Zr 三元系富锌角的热力学模型参数
Table 2 Thermodynamic parameters of the Zn-rich corner of the Zn-Fe-Zr system

热力学模型	参数	Ref.
Liquid; Model (Zn, Fe, Zr) ₁	${}^0L_{\text{Fe,Zn}}^{\text{liq}} = +20\,696.507; {}^1L_{\text{Fe,Zn}}^{\text{liq}} = +14\,782.019 - 8.976 \times T; {}^2L_{\text{Fe,Zn}}^{\text{liq}} = -11\,266.699 + 7.394 \times T$	[2]
	${}^0L_{\text{Zn,Zr}}^{\text{liq}} = -97\,561 + 49.439 \times T; {}^1L_{\text{Zn,Zr}}^{\text{liq}} = -2\,670 + 3.184 \times T; {}^2L_{\text{Zn,Zr}}^{\text{liq}} = -1\,812 + 2.050 \times T$	[4]
	${}^0L_{\text{Fe,Zr}}^{\text{liq}} = -63\,018 + 12.534 \times T; {}^1L_{\text{Fe,Zr}}^{\text{liq}} = 9\,638.4; {}^2L_{\text{Fe,Zr}}^{\text{liq}} = -22\,215.4$	[5]
	${}^0L_{\text{Fe,Zn,Zr}}^{\text{liq}} = +25\,000$	本工作
HCP-Zn;	${}^0L_{\text{Zn,Fe}}^{\text{HCP}} = +23\,601.620\,8$	[2]
Model (Zn, Fe, Zr) ₁ (VA) _{0.5}	${}^0L_{\text{Zn,Zr}}^{\text{HCP}} = -11\,254 + 0.007 \times T$	[4]
ZrZn ₂₂ ; Model (Zr) _{0.043\,48} (Zn) _{0.956\,52}	${}^0G_{\text{Zr,Zn}}^{\text{ZrZn}_{22}} = +0.956\,52 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} + 0.043\,48 \times G_{\text{Zr}}^{\text{0,hcp}} - 5\,888 + 0.804 \times T$	[4]
Zr ₅ Zn ₃₉ ; Model (Zr) _{0.113\,64} (Zn) _{0.886\,36}	${}^0G_{\text{Zr,Zn}}^{\text{Zr}_5\text{Zn}_{39}} = +0.886\,36 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} + 0.113\,64 \times G_{\text{Zr}}^{\text{0,hcp}} - 15\,978 + 5.454 \times T$	[4]
ZrZn ₃ -L; Model (Zr) _{0.25} (Zn) _{0.75}	${}^0G_{\text{Zr,Zn}}^{\text{ZrZn}_3\text{-L}} = +0.75 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} + 0.25 \times G_{\text{Zr}}^{\text{0,hcp}} - 25\,996 + 7.671 \times T$	[4]
ZrZn ₃ -H; Model (Zr) _{0.25} (Zn) _{0.75}	${}^0G_{\text{Zr,Zn}}^{\text{ZrZn}_3\text{-H}} = +0.75 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} + 0.25 \times G_{\text{Zr}}^{\text{0,hcp}} - 22\,408 + 4.638 \times T$	[4]
ζ; Model (Fe, VA) _{0.072} (Zn) _{0.856} (Zn, VA) _{0.072}	${}^0G_{\text{Fe,Zn;VA}} = +0.072 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.856 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} + 980.404\,6$	[2]
	${}^0G_{\text{VA;Zn;VA}} = +0.856 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} + 81.080\,6$	
	${}^0G_{\text{Fe;Zn;Zn}} = +0.072 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.928 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} - 2\,722.735\,9$	
	${}^0G_{\text{VA;Zn;Zn}} = +0.928 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} + 763.042\,8$	
δ; Model (Fe) _{0.058} (Fe, Zn) _{0.18} (Zn) _{0.525} (Zn) _{0.237}	${}^0G_{\text{Fe;Fe;Zn;Zn}} = +0.238 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.762 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} - 2\,658.874\,3$	[2]
	${}^0G_{\text{Fe;Zn;Zn;Zn}} = +0.058 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.942 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} - 2\,098.996\,2$	
	${}^0L_{\text{Fe;Fe;Zn;Zn;Zn}} = -6\,566.339\,4 + 5.138 \times T;$	
	${}^0G_{\text{Fe;Fe;Zn}} = +0.255 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.745 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} - 6\,804.928\,7 + 3.248 \times T$	
Γ ₁ ; Model (Fe) _{0.137} (Fe, Zn) _{0.118} (Zn) _{0.745}	${}^0G_{\text{Fe;Zn;Zn}} = +0.137 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.863 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} - 3\,507.852\,3$	[2]
	${}^0L_{\text{Fe;Fe;Zn;Zn}} = -2\,448.022\,6 + 4.313 \times T$	
	${}^0G_{\text{Fe;Fe;Fe;Zn}} = +0.539 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.461 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}}$	
	${}^0G_{\text{Zn;Fe;Fe;Zn}} = +0.385 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.615 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}}$	
Γ; Model (Fe, Zn) _{0.154} (Fe, Zn) _{0.154} (Fe, Zn) _{0.231} (Zn) _{0.461}	${}^0G_{\text{Fe;Zn;Fe;Zn}} = +0.385 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.615 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} - 5\,883.557\,7 + 3.093 \times T$	[2]
	${}^0G_{\text{Zn;Zn;Fe;Zn}} = +0.231 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.769 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} + 4\,689.606\,6$	
	${}^0G_{\text{Fe;Fe;Zn;Zn}} = +0.308 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.692 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}}$	
	${}^0G_{\text{Zn;Fe;Zn;Zn}} = +0.154 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.846 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}}$	
ZrFe ₂ Zn ₂₀ ; Model (Zr) _{0.043\,48} (Fe) _{0.086\,95} (Zn) _{0.869\,57}	${}^0G_{\text{Fe;Zn;Zn;Zn}} = +0.154 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.846 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} - 2\,661.612\,9$	本工作
	${}^0G_{\text{Fe;Zn;Zn;Zn;Zn}} = +G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} + 4\,830.058\,0 - 6.936 \times T$	
	${}^0L_{\text{Fe;Zn;Fe;Zn;Zn}} = -8\,619.073\,6 + 8.727 \times T$	
	${}^0G_{\text{ZrFe}_2\text{Zn}_{20}} = 0.043\,48 \times G_{\text{Zr}}^{\text{0,hcp}} + 0.086\,95 \times G_{\text{Fe}}^{\text{0,bcc}} + 0.869\,57 \times G_{\text{Zn}}^{\text{0,hcp}} - 12\,680 + 3.6 \times T$	

2.2 热力学评估结果

优化得到 Zn-Fe-Zr 三元系富锌角的热力学模型参数见表 2。利用这套热力学参数,计算得到 298 K 时 ZrFe₂Zn₂₀ 的形成焓为 -11.88 kJ/mol,稍高于上述的第一性原理计算的 0 K 时的形成焓,计算得到的 Zn-Fe-Zr 三元体 450℃ 和 600℃ 等温截面图的富锌角如图 3 所示。可以看出,计算结果与文献[1]中的实验结果(图 1)基本一致。需要说明的是,由于目前还没有三元化合物 Zr₂Fe₃Zn₅ 的晶体结构信息和热力学信息,因此,图 1 中与 Zr₂Fe₃Zn₅ 平衡的相区没有出现在图 3 中。

计算得到 Zn 原子百分比为 87% 的垂直截面如图 4 所示。从图中可以看出,ZrFe₂Zn₂₀ 的转变温度为 878.9℃,与文献[1]中的实验值一致。在 400℃、600℃ 和 800℃ 时对应的相平衡关系与实验值一致,但是,由于暂时还没有 800℃ 以上的相关实验信息,高温时的相平衡关系还有待进一步验证。

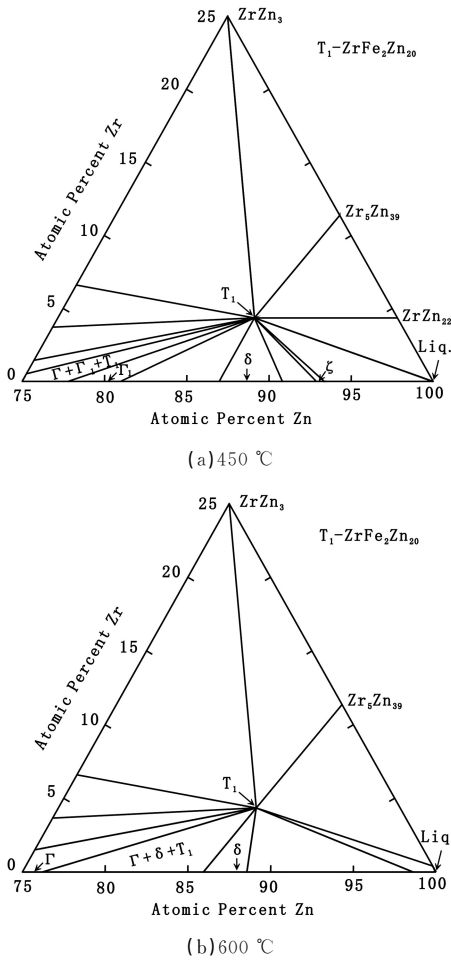


图 3 计算得到的 Zn-Fe-Zr 三元系等温截面的富 Zn 角
Fig. 3 The calculated Zn-rich corner of the Zn-Fe-Zr system

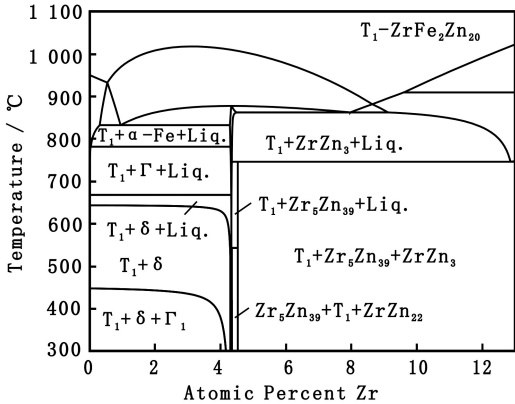


图 4 Zn 原子百分比为 87% 的 Zn-Fe-Zr 三元系垂直截面
Fig. 4 The calculated vertical section of 87% Zn (atomic percent) in the Zn-Fe-Zr system

3 结 论

1)采用第一性原理计算方法,计算得到 Zr_5Zn_{39} 、 $ZrZn_{22}$ 和 $ZrFe_2Zn_{20}$ 在 0K 时的形成焓分别为

— 16.41kJ/mol - atom、— 6.13kJ/mol - atom 和 — 12.68kJ/mol-atom。二元化合物的形成焓计算结果与文献值基本一致。

2)结合文献中的实验结果和 $ZrFe_2Zn_{20}$ 形成焓的第一性原理计算结果,获得了描述 $ZrFe_2Zn_{20}$ 相的热力学模型参数。

参考文献:

[1]Wu C J, Wang X M, Liu D, et al. Phase relationships in the Zn-rich corner of the Zn-Fe-Zr system [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2011, 32 (4): 271-278.
[2]Sha C S, Liu S H, Du Y, et al. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of the Fe-Si-Zn system [J]. Calphad, 2010, 34 (4): 405-414.
[3]Su X P, Yin F C, Li Z, et al. Thermodynamic calculation of the Fe-Zn-Si system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 396 (1-2): 156-163.
[4]Arroyave R, Liu Z K. Thermodynamic modelling of the Zn-Zr system [J]. Calphad, 2006, 30 (1): 1-13.
[5]Jiang M, Oikawa K, Ikeshoji T, et al. Thermodynamic calculations of Fe-Zr and Fe-Zr-C systems [J]. Journal of Phase Equilibria, 2001, 22 (4): 406-417.
[6]Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism: its applications and prospects [J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61: 689.
[7]曾凡江, 陶小马, 王陆阳, 等. Al-Ce 二元合金的第一原理计算 [J]. 广西物理, 2007, 28 (1): 11-13.
[8]Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6 (1): 15-50.
[9]Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77 (18): 3865-3868.
[10]Arroyave R, Van De Walle A, Liu Z K. First-principles calculations of the Zn-Zr system [J]. Acta Materialia, 2006, 54 (2): 473-482.
[11]Chen X A, Jeitschko W. Preparation, properties, and crystal structure of Zr_5Zn_{39} , a vacancy variant of the Ce_5Mg_{41} -type, and structure refinement of $ZrZn_{22}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1996, 121 (1): 95-104.
[12]Nakano J, Malakhov D V, Yamaguchi S, et al. A full thermodynamic optimization of the Zn-Fe-Al system within the 420-500 °C temperature range [J]. Calphad, 2007, 31 (1): 125-140.
[13]Tang N Y, Su X P, Toguri J M. Experimental study and thermodynamic assessment of the Zn-Fe-Ni system [J]. Calphad, 2001, 25 (2): 267-277.

(责任编辑:李艳)