

文章编号: 1004-0609(2004)12-2102-06

3d 过渡金属在 NiAl 中占位的第一原理计算^①

胡艳军, 彭 平, 周惦武, 李贵发, 郑采星, 韩绍昌

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用第一原理赝势平面波方法研究了 NiAl-X(X 为 3d 过渡金属)合金体系的几何与电子结构。通过合金形成能的计算与分析发现: 合金化元素的外层价电子数对其在 B2-NiAl 中的占位有非常明显的影响, 低价电子数的前过渡金属 Sc、Ti、V 与后过渡金属 Zn 主要占据 Al 原子位, 具有未满 d 壳层高价电子数的 Mn、Fe、Co 则主要占据 Ni 原子位, 而含有半满或满 d 壳层的 Cr 与 Cu, 则既可占据 Ni 原子位也可占据 Al 原子位, 但倾向于占据 Ni 原子位。随着合金化元素外层价电子数的增加, 3d 过渡金属优先占据 Ni 原子位的趋势增大, 至 Mn 时达到最大, 然后随着价电子数的进一步增加, 这种趋势逐渐减小。通过对这些合金化元素价电子态密度图的变化, 说明 3d 过渡金属在 B2-NiAl 中的占位优先趋势。

关键词: B2-NiAl; 电子结构; 赝势平面波方法; 占位

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

First-principle calculation for site substitution of 3d transition metal elements in NiAl intermetallic compound

HU Yan-jun, PENG Ping, ZHOU Dian-wu, LI Gui-fa,

ZHENG Cai-xing, HAN Shao-chang

(School of Materials Science and Engineering,

Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Site substitutions of 3d transition metal(TM) elements in NiAl intermetallic compound were investigated with the first principle methods based on plane-wave pseudopotential theory. By calculating the formation energy of NiAl alloyed by X element, the site preference were investigated. The results show that the former and later TM elements with low valence electron numbers of Sc, V, Ti and Zn mainly substitute for the Al site in NiAl. The high valence electron numbers elements with unfilled d-shell, e. g. Mn, Fe and Co, primarily substitute for the Ni site in NiAl. The elements with semi-filled or filled d-shell such as Cr and Cu can substitute for either the Ni site or the Al site in NiAl, but preferentially tend to the Ni site. And with the increase of valence electrons in the outer shells in 3d TM, the site preference to substitute for the Ni site increases before Mn and then decreases after Mn. From above results, a reasonable explanation has been given on the analysis basis of the states density of valence electrons of these 3d TM elements in NiAl.

Key words: B2-NiAl intermetallic compound; electronic structure; plane-wave pseudopotential method; site substitution

B2 型 NiAl 金属间化合物具有优异的物理和力学性能, 作为一种宇航用高温结构材料有着广阔应用前景^[1]。近年来, 人们主要采用合金化方法来改

变这种金属间化合物的电子结构、结合键的类型与强度以及长程有序化的程度等^[2]以改善 B2-NiAl 较差的室温塑性和增强其高温强度^[1~15]。为了认识和

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(TG2000067105); 教育部科技重点资助项目(104139)

收稿日期: 2004-06-06; 修订日期: 2004-09-12

作者简介: 胡艳军(1979-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 彭 平, 博士, 副教授; 电话: 0731-8822663; E-mail: ppeng@hnu.cn

理解这些合金化元素对 NiAl 结构与性能的影响, 应对这些合金化元素在 NiAl 中的占位情况进行研究。

很多研究者曾采用不同的实验方法进行过测试, 通过沟道强化显微分析技术(ACHEMI)发现: V 和 Ti 在 NiAl 中主要占 Al 位^[3, 4]; Cr 在富 Ni 合金中优先占 Al 位^[5]; 而 Fe 和 Cu 在富 Al 合金中趋于占 Ni 位, 在富 Ni 合金中占 Al 位^[4, 6]。X 射线衍射(XRD)分析表明: Ti、V 和 Cr 主要占 Al 位; Fe 和 Co 既可占 Ni 位也可占 Al 位, 但偏向于占据 Ni 位^[7]。扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)测试表明: Fe 在富 Al 合金中占 Ni 位, 而在富 Ni 合金中则完全占 Al 位^[8, 9]; Co 则主要占 Ni 位^[9]。采用热导间接测量方法发现^[10, 11]: V 和 Fe 主要占 Ni 位; Ti 和 Mn 主要占 Al 位; 而 Cr 和 Cu 则可同时占 Ni 位和 Al 位。

出现上述并非完全一致的实验结果, 意味着合金化元素在 NiAl 的占位行为应尽可能去除测试精度、测试条件和测试样品选择上的差异。Medvedeva 等^[12]采用第一原理 LMTO 方法, 通过计算, 比较了第三元素占据 NiAl 不同亚点阵时形成能的大小。结果表明: Ti、V 和 Cr 优先占 Al 位; 而 Fe 则优先占 Ni 位。Bozzolo 等^[13~15]采用 Bozzolo-Ferrante-Smith 方法, 基于形成能谱表征了这些元素的占位情况: Co 主要占 Ni 位; Cr、Ti、V 主要占 Al 位; 而 Fe 和 Cu 则既可占 Ni 位又能占 Al 位。Song 等^[10]采用第一原理离散变分(DV-X_α)法, 通过计算第三元素置换 NiAl 合金中不同亚点阵位原子时的结合能差: Fe、Co 主要占 Ni 位; 而 Mn、V、Cr 既可占 Ni 位, 也可占 Al 位; 但 Mn 偏向于占 Ni 位; V 优先占 Al 位; Cr 则没有明显的优先占位趋势。Hao 等^[11]进一步采用平均场第一近邻相互作用近似方法也对此进行了计算, 结果表明: 低浓度时, Ti 和 V 主要占 Al 位, Mn、Fe、Co 则主要占 Ni 位, 并且其占位趋势几乎与成分和温度无关; 而 Cr 的占位则明显地依赖合金成分和温度, 并且在高温时趋向于既占 Al 位也占 Ni 位。

综合上述计算结果(特别是 Hao 等的计算结果)表明: 在同一周期的过渡元素中, 随着原子序数的增加, 置换型合金化元素在 B2-NiAl 中占 Ni 位的趋势逐渐增加^[11]。而上述的实验测试和理论计算都未完整地包含同一周期的所有过渡元素。为此, 本文作者拟采用第一原理赝势平面波方法, 对 3d 过渡金属在 B2-NiAl 的占位情况进行系统研究,

从晶格常数、态密度与形成能等方面全面考察这些元素在 NiAl 2 种亚晶格的占位情况, 以期得到 3d 过渡金属在 NiAl 的占位规律。

1 计算模型与方法

1.1 晶体结构及模型

具有 B2 结构的 NiAl 晶胞的晶体结构如图 1 所示, Ni 原子占据 8 个顶角位置, Al 占据体心位置, 它的空间群为 $\text{pm}\bar{3}\text{m}$ 。可以将它看成是由 2 个简单立方子晶格相互交错穿插而成。在计算 X(X 表示一个 3d 过渡金属原子)合金化时, 本文作者构造了 2 种由 16 个原子组成的超胞, 即分别用一个 X 原子置换中心的 Ni 原子或 Al 原子得到 Ni₇Al₉X 或 Ni₈Al₇X 超胞, 如图 2 所示。

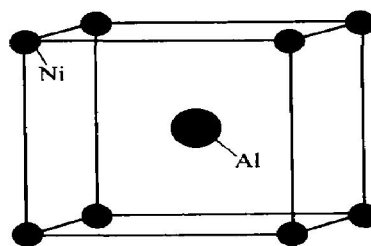


图 1 B2-NiAl 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of B2-NiAl

1.2 计算方法

本文作者采用计算软件包程序 Castep(Cambridge Serial Total Energy Package)进行计算。基于密度泛函理论, 使用第一原理赝势平面波方法时, 交换关联能函数采用广义梯度近似 GGA 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式, 赝势取倒易空间表征中的 PBE 超软(ultrasoft)赝势。采用周期边界条件, K 点网格数取 $4 \times 4 \times 4$, 晶体中电子波函数由平面波基组展开, 平面波数目由动能截断点来决定, 计算 Ti、Cr 和 Zn 及包含这些原子的超胞所选取的能量截断点为 350.0 eV, 其它超胞所选取的动能截断点均为 330.0 eV。在进行各项计算之前都用 Broyder-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)方法对这些含有第三元素的超胞进行了几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构。自洽计算时, 体系每个原子总能量的收敛值取 5.0×10^{-6} eV, 每个原子上的力要求低于 0.01 eV/Å, 公差偏移小于 5.0×10^{-4} Å, 应力偏差小于 20 MPa。

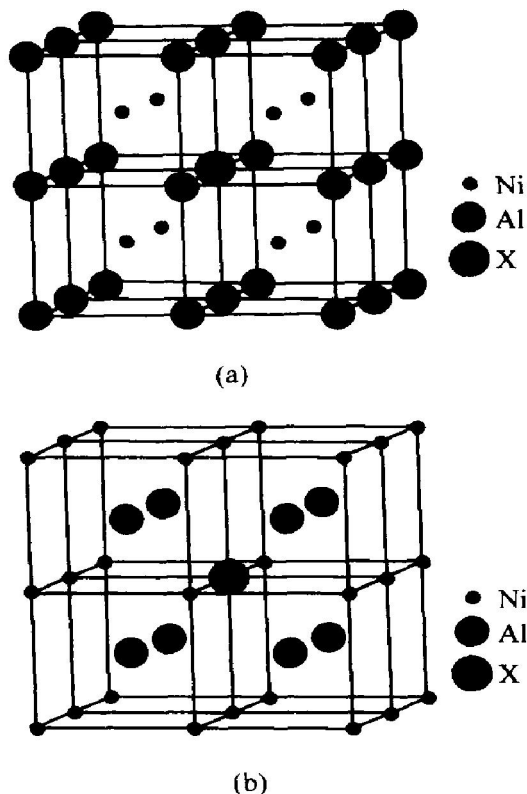


图 2 2 种含有 X 原子的 16 原子超胞

Fig. 2 Two kinds of 16-atom supercells with X atom

- (a) —Substituting for center Al site;
(b) —Substituting for center Ni site

2 计算结果与讨论

2.1 晶格常数

各种含有 X 元素的超胞完全弛豫后的平衡晶格常数列于表 1, 表中的 $\text{Ni}_7\text{Al}_8\text{X}$ 表示一个不含缺陷的 NiAl 超胞。由表 1 可知, 它的平衡晶格常数为 0.577 nm, 与实验值 0.577 4 nm (B2-NiAl 单胞晶格常数的实验值为 0.288 7 nm^[16]) 很接近。另外, X 元素置换 Al 原子的超胞比置换 Ni 原子相应的超胞的晶格常数都要小。这主要是由于 Al 比其它 X 元素 (除 Ti 和 Sc 外) 的原子半径都要大, 而 Ni 比所有 X 元素的原子半径都要小。当 X 原子置换大原子半径的 Al 原子时, 晶格畸变, 导致晶格收缩; 而当 X 原子置换小原子半径的 Ni 原子时, 则引起晶格膨胀。此外, 还有可能是由于不同原子价电子结构的区别, 使其与最近邻原子间键合强度发生了改变所致。

2.2 形成能

本文作者采用如下的公式计算了 16 个原子 $\text{Ni}_m\text{Al}_n\text{X}$ 超胞平均每个原子的形成能^[10, 12]:

表 1 $\text{Ni}_7\text{Al}_8\text{X}$ 和 $\text{Ni}_8\text{Al}_7\text{X}$ 的平衡晶格常数Table 1 Equilibrium lattice constant (a) of $\text{Ni}_7\text{Al}_8\text{X}$ and $\text{Ni}_8\text{Al}_7\text{X}$

X element	a / nm	
	$\text{Ni}_7\text{Al}_8\text{X}$	$\text{Ni}_8\text{Al}_7\text{X}$
Sc	0.591 2	0.584 3
Ti	0.586 0	0.580 2
V	0.582 4	0.577 9
Cr	0.579 2	0.575 8
Mn	0.577 1	0.575 6
Fe	0.575 7	0.573 8
Co	0.576 0	0.574 0
Ni	0.577 0	0.573 8
Cu	0.579 6	0.575 2
Zn	0.582 2	0.576 2

$$H = \frac{1}{16} [E_{\text{tot}} - mE_{\text{Ni}} - nE_{\text{Al}} - E_{\text{X}}] \quad (1)$$

式中 E_{tot} 表示超胞的总能量; E_{Ni} , E_{X} 和 E_{Al} 分别是其晶胞点阵中的单原子能量; m 和 n 分别为 Ni 和 Al 在超胞中的原子数。Mn、Ni、Al、Cu 和 Zn 取 fcc 结构, V、Cr 和 Fe 取 bcc 结构, Sc、Ti 和 Co 取 hcp 结构。在计算单原子能量时, 采用与计算超胞总能量相同的赝势。为了确定 X 原子掺入 NiAl 中占据的亚晶格的种类, 即得到更加稳定置换位置, 本文作者计算了超胞 $\text{Ni}_7\text{Al}_8\text{X}$ 与 $\text{Ni}_8\text{Al}_7\text{X}$ 2 种情况下每个原子的形成能, 计算结果如表 2 所列。由表可见, 对于 X 原子置换 NiAl 中 Ni 的情况, $\text{Ni}_7\text{Al}_8\text{Co}$ 与 $\text{Ni}_7\text{Al}_8\text{Fe}$ 具有比化学计量比的 NiAl 更低的负形成能, $\text{Ni}_7\text{Al}_8\text{Mn}$ 的形成能基本与 NiAl 相当, 而采用其它 3d 元素进行置换时, 其形成能则比无缺陷时的小。当 Co 与 Fe 置换 NiAl 合金中的 Ni 时, 结构稳定性最好, 甚至比化学计量比的 NiAl 合金更加稳定, Mn 置换 NiAl 合金中的 Ni 时, 其结构稳定性基本没有改变, 而采用其它元素进行置换时, 其结构稳定性则变差。对于 X 原子置换 NiAl 中 Al 的情况, 由表 2 可见, 相比于化学计量比的 NiAl, 所有 $\text{Ni}_8\text{Al}_7\text{X}$ 合金形成能的值都有所减小, 表明其结构稳定性有所下降, 但比较而言, Sc、Ti 和 Zn 置换其中的 Al 时, $\text{Ni}_8\text{Al}_7\text{X}$ 合金的结构稳定性较好, 而 Cr 置换 Al 时结构稳定性最差。

为了表征这些 3d 过渡金属在 NiAl 中的占位情况, 本文作者进一步采用下式计算了上述 2 种不同超胞体系中平均每个原子的形成能之差。

$$\Delta H = H(\text{Ni}_8\text{Al}_7\text{X}) - H(\text{Ni}_7\text{Al}_8\text{X}) \quad (2)$$

通常这个差值可以很好地表征 X 原子在 NiAl 的占位情况^[10, 12]。当 ΔH 小于零时, X 原子占据 Al 位时比占据 Ni 位时具有更低的负形成能, 也就是说 X 原子将优先占据 Al 原子位, 且 ΔH 值越大, 优先占据 Al 原子位的趋势越明显, 反之, 则优先占据 Ni 原子位的趋势越明显。通过比较表 2 中的 2 种形成能, 得到两者的差值 ΔH , 由此可知: Sc、Ti、V 和 Zn 合金化时, 形成能差值为负, 表明 Sc、Ti、V 和 Zn 在 B2-NiAl 中主要占据 Al 原子位; 而 Cr、Mn、Fe 和 Co 合金化时, 形成能差值为正, 表明 Cr、Mn、Fe 和 Co 主要占据 Ni 原子, 这与 Hao 等^[11]的结果很符合, 与 Song^[10]和 Medvedeva^[12]等的计算结果也很接近。 ΔH 与这些合金化元素外层(3d 与 4s) 电子数间的关系曲线如图 3 所示。从图 3 可明显地看出: 随着 3d 过渡金属外层电子数的增加, 3d 过渡金属在 B2-NiAl 中占据 Ni 位的趋势是先增加, 至 Mn 时占据 Ni 位的趋势最强, 然后这种趋势逐渐减小。出现这种趋势很可能与这些置换元素的价电子结构特性有关。

表 2 Ni₇Al₈X 和 Ni₈Al₇X 的形成能

Table 2 Heat formation energy(*E*) of Ni₇Al₈X and Ni₈Al₇X

X element	<i>E</i> /eV	
	Ni ₇ Al ₈ X	Ni ₈ Al ₇ X
Sc	- 0. 571	- 0. 680
Ti	- 0. 607	- 0. 685
V	- 0. 606	- 0. 628
Cr	- 0. 616	- 0. 578
Mn	- 0. 702	- 0. 588
Fe	- 0. 712	- 0. 607
Co	- 0. 722	- 0. 624
Ni	- 0. 703	- 0. 641
Cu	- 0. 646	- 0. 635
Zn	- 0. 600	- 0. 667

2.3 态密度

为了进一步分析这种优先占位的产生机制, 本文作者计算了所有超胞的总态密度及所包含原子的价电子分态密度, 并选取 Ti(低价电子数)、Mn(高价电子数) 和 Cu(满 d 壳层) 这 3 个具有代表性的元素作为研究对象进行了分析。图 4 所示为 Ti 置换 Al 或 Ni 原子时的 Ti 原子价电子态密度图。当 Ti 置换 Al 或 Ni 时, 费米能级都在 Ti 价电子态密度主峰以下的次级峰值区域, 且在费米能级处; Ti 替换 Al 时的态密度值低于替换 Ni 时的态密度值。在

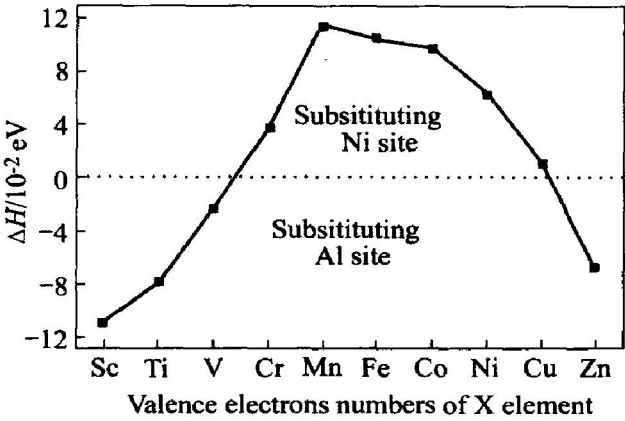


图 3 ΔH 随 X 元素外层电子数变化的曲线

Fig. 3 Curve of ΔH varying as electron numbers of outer shells in X element

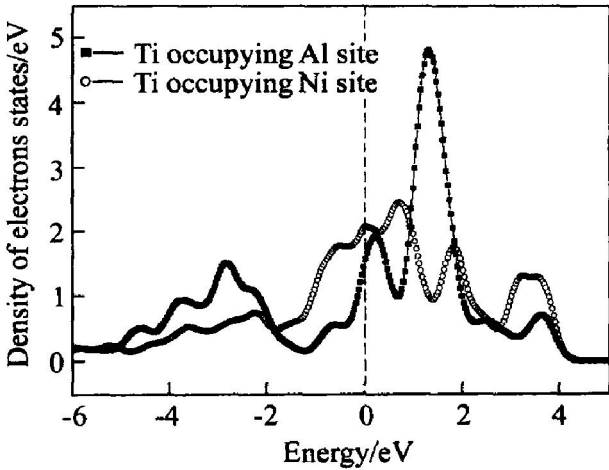


图 4 Ti 占据 Al 或 Ni 时的价电子态密度

Fig. 4 DOS of valence electrons of Ti substituting for Al or Ni atom

费米能级以下, 替换 Al 的几个主要成键峰分别在 - 0.70 eV、- 2.1 eV、- 2.8 eV 和 - 3.8 eV 处; 替换 Ni 时的几个主要成键峰分别在 0 eV、- 0.7 eV、- 2.1 eV 和 - 3.7 eV 处, 表明 Ti 替换 Al 时相对于替换 Ni 时的电子成键能级要低, Ti 在 B2-NiAl 中占据 Al 位比占据 Ni 位时体系更稳定。

与 Ti 占位情况不同的是, Mn 替代 Al 位时, 费米能级在态密度的主峰上, 如图 5 所示。此时的态密度值很大, 接近极大值, 每电子伏特为 3.99 个电子; 而替代 Ni 时, 费米能级在态密度主峰后的底端能隙区, 此时的态密度值很小, 接近极小值, 每电子伏特只有 0.76 个电子, 它的一个主要成键峰在 - 1.0 eV 处。这表明 Mn 替换 Ni 位时, 电子在低能级处强烈结合成键, 使得体系的能量比占据 Al 位时的能量低得多, 表明 Mn 有强烈占据 Ni 位的趋势。

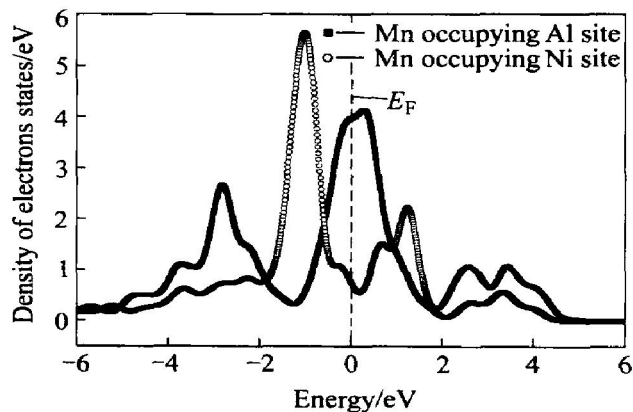


图 5 Mn 占据 Al 或 Ni 时的价电子态密度

Fig. 5 DOS of valence electrons of Mn substituting for Al or Ni atom

Cu 替换 Al 位或 Ni 位时 Cu 原子的价电子态密度如图 6 所示。在这 2 种情况下的费米能级都在主要成键峰后的底端, 此时的态密度值都很低, 态密度的几个主要成键峰都在费米能级以下, 说明 Cu 在 B2-NiAl 中无论占据 Ni 位还是 Al 位的电子都在低能级处强烈结合成键, Cu 不论是替换 Al 还是置换 Ni 都是一种比较稳定的结构, 其占位优先趋势不明显。但比较而言, 替换 Al 原子时, 费米能的几个成键峰分别在 -0.9 eV、 -1.8 eV 和 -3.1 eV 处, 而占据 Ni 位时的一个主要成键峰在 -4.2 eV 和 -3.1 eV 处, 并在 -0.9 eV 和 -1.8 eV 处各有一个相对很弱的峰。这表明当 Cu 替换 Ni 时其电子在更低的能级成键, 使体系的能量更低一些, 因而, Cu 有稍微优先占据 Ni 原子位的趋势。

综上所述, 对于合金化元素 Mn、Fe 和 Co, 主要是由于这些原子置换 Ni 时, 其价电子大都在低

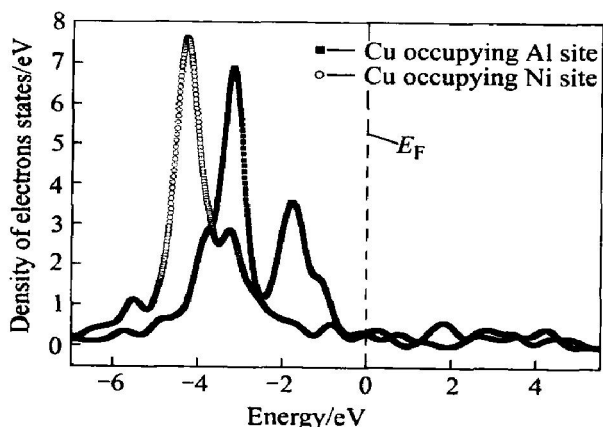


图 6 Cu 占据 Al 或 Ni 时的价电子态密度

Fig. 6 DOS of valence electrons of Cu substituting for Al or Ni atom

能级处参与了成键, 使体系的能量更低, 因此主要占据 Ni 原子位^[7, 9]。对于合金化元素 Sc、Ti、V 和 Zn, 虽然大部分电子形成反键, 但由于参与成键的电子在 Al 位时比在 Ni 位时能量更低, 有利于结构稳定, 因此主要占据 Al 原子位^[3~4]。而对于合金化元素 Cr 和 Cu, 由于不论是占据 Ni 位还是 Al 位, 其成键电子都处在低能级处, 因而既可能占 Al 位, 也可能占 Ni 位^[10, 11]。至于偏离化学计量比时的情况, 除了应考虑其置换原子与局域环境的电子结构特性以外, 还应从热力学与结构力学方面考虑其合金浓度和温度的影响。

3 结论

3d 过渡金属加入 B2-NiAl 结构中的占位情况与其外层电子, 特别是价电子结构特性密切相关。前过渡金属 Ti 和 V 与后过渡金属 Zn 主要占据 Al 原子位, 未满 d 壳层的 Mn、Fe 和 Co 则主要占据 Ni 原子位, 而含有半满或满 d 壳层的 Cr 与 Cu 则既可占据 Ni 原子位也可占据 Al 原子位。随着 3d 过渡金属外壳层价电子数的增加, 这些过渡金属元素优先占据 Ni 原子位的趋势增大, 至 Mn 时则逐渐减小。对于这种占位趋势的变化, 通过合金化元素价电子态密度图的分析可以得到比较好地说明。

REFERENCES

- [1] Liu C T, Horton J A. Effect of refractory alloying additions on mechanical properties of nearstoichiometric NiAl [J]. Mater Sci Eng A, 1995, 192/193(Part I): 170 - 178.
- [2] Banerjee R, Amancherla S, Banerjee S, et al. Modeling of site occupancies in B2-FeAl and NiAl alloys with ternary additions [J]. Acta Mater, 2002, 50(3): 633 - 641.
- [3] Munroe P R, Baker I. Effect of accelerating voltage on planar and axial channeling in ordered intermetallic compounds [J]. J Mater Res, 1992, 7(8): 2119 - 2125.
- [4] Wilson A W, Howe J M. Statistical alchemi study of the site occupancies of Ti and Cu in NiAl [J]. Scripta Mater, 1999, 41(3): 327 - 331.
- [5] Field R D, Lahrman D F, Darolia R. The effect of alloying on slip systems in $\langle 001 \rangle$ oriented NiAl single crystals [J]. Acta Metall Mater, 1991, 39(12): 2961 - 2969.
- [6] Anderson I M, Duncan A J, Bentley J. Site distributions of Fe alloying additions to B2-ordered NiAl [J]. Inter-

- metallurgy, 1999, 7(9): 1017 - 1024.
- [7] Allaverdova N V, Portnoy V K, Kucherenko L A, et al. Atomic distribution of alloying addition between sublattices in the intermetallic compounds Ni_3Al and NiAl [J]. J Less Common Met, 1988, 139(2): 273 - 282.
- [8] Chartier P, Balasubramanian M, Brewster D, et al. Site selectivity in Fe doped β phase NiAl [J]. J Appl Phys, 1994, 75(8): 3842 - 3846.
- [9] Balasubramanian M, Pease D M, Budnick J I, et al. Site-occupation tendencies for ternary additions (Fe, Co, Ni) in β -phase transition-metal aluminides[J]. Phys Rev B, 1995, 51(13): 8102 - 8106.
- [10] Song Y, Guo Z X, Yang R, et al. First principles study of site substitution of ternary elements in NiAl [J]. Acta Mater, 2001, 49(9): 1647 - 1654.
- [11] Hao Y L, Yang R, Song Y, et al. Concentration of point defects and site occupancy behavior in ternary NiAl alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 365(1 - 2): 85 - 89.
- [12] Medvedeva M I, Gornostyrev Y N, Novikov D L, et al. Ternary site preference energies, size misfits and solid solution hardening in NiAl and FeAl [J]. Acta Mater, 1998, 46(10): 3433 - 3442.
- [13] Bozzolo G, Noebe R D, Honey F. Modeling of ternary element site substitution in NiAl [J]. Intermetallics, 2000, 8(1): 7 - 18.
- [14] Bozzolo G, Noebe R D, Garces J. Atomistic modeling of the site occupancies of Ti and Cu in NiAl [J]. Scripta Mater, 2000, 42(4): 403 - 408.
- [15] Bozzolo G, Noebe R D, Amador C. Site occupancy of ternary additions to B2 alloys[J]. Intermetallics, 2002, 10(2): 149 - 159.
- [16] Richard B, Fonda W, Yan M, et al. A study of grain boundary structure in non-stoichiometric NiAl by atomistic simulation and electron microscopy[J]. Philo Mag A, 1997, 75(6): 1689 - 1714.

(编辑 李艳红)