

合金元素对 Ni_3Al (010)面反相畴界能影响的第一性原理研究

温玉锋, 孙 坚, 黄 健

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 采用第一性原理投影缀加波赝势和广义梯度近似方法研究不同铝含量以及主要合金化元素 Ti、Mo、Ru、Pd、Ta、W、Re 和 Pt 等对 Ni_3Al (010)面反相畴界能的影响规律, 并结合合金元素与第一近邻原子的相互作用关系对其进行讨论。结果表明: 随着铝含量的增加, Ni_3Al (010)面的反相畴界能显著升高; 在富镍条件下, 优先占据 Ni_3Al 镍亚点阵位置的合金元素 Ru、Pd 和 Pt 会降低 Ni_3Al (010)面的反相畴界能, 而优先占据 Ni_3Al 铝亚点阵位置的合金元素 Ti、Mo、Ta、W 和 Re 则会增大 Ni_3Al (010)面的反相畴界能; 合金元素对 Ni_3Al 反相畴界能的影响既与该合金元素在化合物中亚点阵的优先占位相关, 又与该合金元素与化合物中 Ni 与 Al 原子的键合强度相关。

关键词: 反相畴界能; 合金元素; Ni_3Al 金属间化合物; 第一性原理

中图分类号: TG146.15; TG132.33

文献标志码: A

First-principles study of influence of alloying elements on (010) antiphase boundary energy in Ni_3Al

WEN Yu-feng, SUN Jian, HUANG Jian

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The first-principles based on the projector augmented wave method and generalized gradient approximation were used to study the influence of the Al contents and major alloying elements, such as Ti, Mo, Ru, Pd, Ta, W, Re and Pt, on the antiphase boundary energy of the (010) plane in Ni_3Al . The results show that the antiphase boundary energy significantly increases with the increase of Al concentration. In Ni-rich Ni_3Al , the elements of Ru, Pd and Pt with Ni sublattice preference reduce the antiphase boundary energy of the (010) plane in Ni_3Al , whereas the elements of Ti, Mo, Ta, W and Re with Al sublattice site preference increase the antiphase boundary energy of the (010) plane in Ni_3Al . The effect of alloying elements on the antiphase boundary energy is related to both the site preference of elements and the bonding strengths in Ni_3Al .

Key words: antiphase boundary energy; alloying element; Ni_3Al intermetallic compound; first-principles

具有 L_{12} 型晶体结构有序金属间化合物 Ni_3Al 具有优异的高温力学性能并已经引起了人们的广泛关注^[1]。金属间化合物 Ni_3Al 超位错可以反相畴界和内禀层错两种方式进行分解, 其中(111)面上滑移的位错通过交滑移在(010)面上形成 Kear-Wilsdorf 固定位错是 Ni_3Al 高温强化的主要位错机制^[2]。不同铝含量以

及合金元素的加入往往通过影响 Ni_3Al 的超位错分解方式、反相畴界能(Antiphase boundary energy, APBE)和内禀层错能等晶体缺陷性质, 从而显著影响金属间化合物 Ni_3Al 的变形行为及力学性能^[1-3]。因此, 研究不同铝含量以及合金元素对金属间化合物 Ni_3Al 的 APBE 的影响规律, 对于通过合金化途径改善 Ni_3Al

力学性能是十分必要的。以往已有研究者对合金元素对金属间化合物 Ni_3Al 的 APBE 的影响开展一些实验研究, 例如 CHIBA 等^[4-6]通过实验发现, 随着 Al 含量的降低, Ni_3Al 中反相畴密度增大, 这间接反映了 Ni_3Al 的 APBE 随 Al 含量的降低而减小。研究同时发现, γ 形成元素 Pd、Cu、Co、Ag 等的加入会降低 Ni_3Al 的 APBE, 而 γ' 形成元素 Ti、Zr、V、Nb、Ta 等的加入会升高 Ni_3Al 的 APBE。DIMIDUK 等^[7]利用透射电镜研究了 Ta 等合金元素的加入对金属间化合物 Ni_3Al 塑性变形后超位错分解以及 APBE 的影响。由于以上研究中金属间化合物 Ni_3Al 合金的化学成分各异, 而且实验数据十分有限, 不足以全面了解主要合金元素对金属间化合物 Ni_3Al 的 APBE 的影响规律。当前第一性原理已经应用于研究合金元素在金属间化合物 Ni_3Al 中的占位情况及其力学性质^[8-12]。本文作者采用基于密度泛函理论的投影缀加波赝势方法和广义梯度近似法来系统研究不同铝含量及主要合金元素对金属间化合物 $\text{Ni}_3\text{Al}(010)$ 面反相畴界能的影响, 并结合合金元素与第一近邻原子的相互作用关系讨论合金元素对 Ni_3Al 的 APBE 的作用规律。

1 计算模型与方法

本研究所有计算均采用 VASP(Vienna ab initio simulation package) 计算软件包^[13], 它是基于密度泛函理论的投影缀加波赝势方法。计算中广义梯度近似形式的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 势函数被用来描述交换关联作用^[14-15], 同时考虑电子自旋作用。平面波动能截断点为 390 eV, 电子步自洽循环的能量收敛判据为 10^{-4} eV。采用 Monkhorst-Pack 特殊 k 点网格点方法对布里渊区进行积分^[16], 并针对所选超胞选取一个 $8 \times 4 \times 2$ 的 k 网格点。在利用准牛顿算法对结构进行弛豫优化时, 以超胞内所有原子在 3 个方向上的 Hellmann-feynman 力均小于 0.05 eV/Å 作为收敛判据。根据周期性边界条件, 本研究建立了一个以 $[10\bar{1}]$ 、 $[101]$ 和 $[010]$ 3 个方向为坐标轴包含 10 层 (010) 面共有 80 个原子的超胞模型, 且沿 $[010]$ 方向加了一个大约 12 Å 的真空层。该晶胞含有两种不同类型的原子层, 其中, A 层的原子为 4Ni 和 4Al, B 层的全为 Ni。当该胞的上 5 层沿 $[10\bar{1}]$ 方向滑移 $a_0/\sqrt{2}$, (010) 面的原子堆垛排布从完整的 ABABA|BABAB 变为 ABABA|ABABA, 从而在第 5 和第 6 两层原子间形成一个反相畴界结构。分别通过 Ni 取代第 5 层上的一

个 Al 原子和 Al 取代第 6 层上的一个 Ni 原子形成富镍 Ni_3Al 和富铝 Ni_3Al 的反相畴界结构。本文作者根据所选合金元素在 Ni_3Al 中的优先占位情况, 采用两种不同的合金元素置换方式: 优先占据 Ni_3Al 中 Ni 亚点阵位置的合金元素置换富镍 Ni_3Al 反相畴界结构第 5 层上的一个 Ni 原子, 而优先占据 Ni_3Al 中 Al 亚点阵位置的合金元素直接置换 Ni_3Al 反相畴界结构第 5 层上的一个 Al 原子。系统中引入反相畴界后系统的能量变化 (ΔE_{APB}) 为

$$\Delta E_{\text{APB}} = E_{\text{APB}} - E_0 \quad (1)$$

式中: E_0 为完整晶体的总能量; E_{APB} 为含反相畴界晶体的总能量。

单位面积的反相畴界 APBE 定义为

$$\gamma_{\text{APB}} = \Delta E_{\text{APB}} / \Delta S \quad (2)$$

式中: ΔS 为反相畴界的面积。

2 计算结果与讨论

本研究首先计算不同铝含量的金属间化合物 $\text{Ni}_3\text{Al}(010)$ 面反相畴界能, 其计算结果如表 1 所列。从表 1 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{Al}(010)$ 面反相畴界能随铝含量的增加显著升高, 其中化学计量比 Ni-25Al 的 (010) 面的 APBE 为 136.61 mJ/m², 这与文献中 140 mJ/m² 的实验测量值与理论计算值相吻合^[3, 17-18]。同时, 反相畴界能随铝含量的变化趋势与 CHIBA 等^[6]的实验研究结果一致。 $\text{Ni}_3\text{Al}(010)$ 面反相畴界能随铝含量的增加显著升高可以大致从有序金属间化合物 Ni_3Al 的晶体结构进行解释。有序面心立方结构的 Ni_3Al 中存在 Ni—Ni 和 Ni—Al 两种键合, 同时 Ni—Al 键比 Ni—Ni 键的结合强度大。在 $\text{Ni}_3\text{Al}(010)$ 面上, Ni 原子周围第一近邻有 8 个 Ni 原子和 4 个 Al 原子, 而 Al 原子周围第一近邻被有 12 个 Ni 原子包围。在富镍条件下 Ni_3Al 中部分 Al 原子被 Ni 原子取代, Ni—Ni 键的数量增加, 而 Ni—Al 键的数量减少, 因此, 在形成 APB 时破坏

表 1 不同铝含量 $\text{Ni}_3\text{Al}(010)$ 面的 APBE

Table 1 APBE of (010) plane in Ni_3Al alloys with different Al concentrations

Alloy	APBE/(mJ·m ⁻²)
Ni-23.75Al	58.54
Ni-25Al	136.61
Ni-26.25Al	256.47

的 Ni—Al 键的数量相应减少, APBE 随之降低; 反之, 在富铝条件下 Ni 原子被 Al 原子取代, Ni—Ni 键的数量减少, Ni—Al 键的数量增加, 在形成 APB 时被破坏的 Ni—Al 键的数量相应增加, APBE 随之升高。

合金元素 Ru、Pd 和 Pt 均为 γ 形成元素, 研究表明 Ru、Pd 和 Pt 等 γ 形成元素在 Ni_3Al 中优先占据 Ni 的亚点阵位置^[8]。本研究计算了 Ru、Pd 和 Pt 加入 Ni_3Al 后形成的三元 Ni_3Al 合金(010)面的反相畴界能, 其计算结果见表 2。从表 2 中可以看出, 在富镍条件下优先占据 Ni_3Al 中 Ni 亚点阵位置的 Ru、Pd 和 Pt 合金元素会降低 Ni_3Al (010)面的 APBE, 其中 $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{1.25}\text{Al}_{23.75}$ 的 APBE 为 103.50 mJ/m^2 , 这与文献[19–20]中 $\text{Ni}_{74.5}\text{Pd}_2\text{Al}_{23.5}$ 金属间化合物的 APBE 实验值 (102 ± 11) mJ/m^2 一致。比较表 1 和 2 所列结果可以发现, 富镍条件下添加优先占据 Ni 亚点阵位置 Ru、Pd 和 Pt 合金元素的 Ni_3Al 金属间化合物的 APBE 受化合物中镍含量与合金元素的共同作用。同时也说明三元化合物中 Pd—Al 键、Pt—Al 键及 Ru—Al 键依次较化合物中 Ni—Al 键的结合强度大。本研究计算了 $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{1.25}\text{Al}_{23.75}$ 的 Pd 及其第一近邻 Ni 和 Al 的电子态密度分布, 如图 1 所示。从图 1 中可以发现, Pd 原子 d 轨道与 Al 原子 p 轨道的杂化程度比 Ni 原子 d 轨道与 Al 原子 p 轨道的杂化程度高, 这表明形成的 Pd—Al 键比 Ni—Al 键强。MENG 等^[21]计算了 Ni_3Al 中的 Ni—Ni 键和 Ni—Al 键的键级以及合金元素 M(Pd、Cu、Co、Ag、Fe)取代 Ni_3Al 中的 Ni 时形成的 M—Al 键和 M—Ni 键的键级, 其中 Ni—Al 键的键级计算值为 0.196 8, Pd—Al 键的键级计算值为 0.256 9, 说明 Pd 取代 Ni 时形成的 Pd—Al 键比 Ni—Al 键强。

合金元素 Ti、Mo、Ta、W 和 Re 均为 γ' 形成元素, 这些 Ti、Mo、Ta、W 和 Re 等 γ' 形成元素在 Ni_3Al 中优先占据 Al 的亚点阵位置^[9]。本文作者计算了 Ti、Mo、Ta、W 和 Re 加入后形成的三元 Ni_3Al 合金的

表 2 合金元素占据 Ni 位置的 Ni_3Al 基合金(010)面的 APBE
Table 2 APBE in (010) plane in Ni_3Al with alloying elements substituting Ni sublattice

Alloy	APBE/($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
$\text{Ni}_{75}\text{Ru}_{1.25}\text{Al}_{23.75}$	79.90
$\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{1.25}\text{Al}_{23.75}$	103.50
$\text{Ni}_{75}\text{Pt}_{1.25}\text{Al}_{23.75}$	97.37

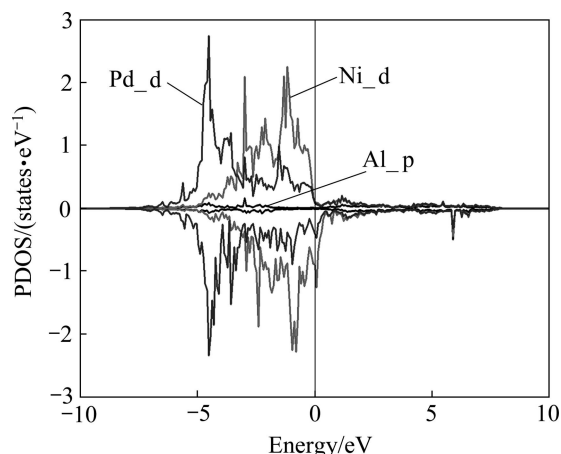


图 1 $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{1.25}\text{Al}_{23.75}$ 中 Pd 及其第一近邻 Ni 和 Al 原子的电子态密度分布

Fig. 1 Density of states of Pd and first neighboring Ni and Al atoms in $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{1.25}\text{Al}_{23.75}$

(010)面反相畴界能, 计算结果如表 3 所列。从表 3 中可以看出, 优先占据 Ni_3Al 中 Al 亚点阵位置的 Ti、Mo、Ta、W 和 Re 合金元素会增大 Ni_3Al (010)面的 APBE, 其中, Ta 取代 Al 原子的化合物的 APBE 为 253.10 mJ/m^2 , 这与文献[22]中 $\text{Ni}_{74.3}\text{Al}_{24.7}\text{Ta}_{1.0}$ 化合物的 APBE 实验值 (225 ± 30) mJ/m^2 相近。从表 3 所列计算结果可以看出, 添加优先占据 Ni_3Al 中 Al 亚点阵位置的 Ti、Mo、Ta、W 和 Re 合金元素的 Ni_3Al 金属间化合物的 APBE 明显比化学计量比 Ni_3Al 的 APBE 高, 说明三元化合物中 W—Ni 键、Re—Ni 键、Ta—Ni 键、Mo—Ni 键与 Ti—Ni 键依次较化合物中 Al—Ni 键结合强度大。本研究计算了 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{23.75}\text{Ti}_{1.25}$ 的 Ti 及其第一近邻 Ni 和 Al 的电子态密度分布, 如图 2 所示。从图 2 中可以看出, Ni 原子 d 轨道与 Ti 原子 d 轨道的杂化程度比 Ni 原子 d 轨道与 Al 原子 p 轨道的杂化程度明显高, 这表明化合物所形成的 Ni—Ti 键比 Ni—Al 键强。WANG 等^[23]分别计算了 Ni_3Al 、 Ni_6AlTi 和 Ni_3Ti 的形成能, 它们依次分别为 -745 、 -816 和 -838 meV/atom , 这从能量角度说明 Ti 取代 Al 时所形成的 Ni—Ti 键比 Al—Ni 键强。

以上计算结果表明, 在 Ni_3Al 添加优先占据镍亚点阵位置的 Ru、Pd 和 Pt 合金元素使 Ni_3Al 的 APBE 降低, 而添加优先占据铝亚点阵位置的 Ti、Mo、Ta、W 和 Re 合金元素使 Ni_3Al 的 APBE 增大。合金元素对金属间化合物 Ni_3Al 的 APBE 大小影响即与该合金元素在化合物中亚点阵的优先占位相关, 同时与该合金元素与化合物中 Ni 与 Al 原子的键合强度存在关联性。以上计算研究结果与 CHIBA 等^[4–6]以及

DIMIDUK 等^[7]的实验研究结果一致。如前所述, Ni_3Al 金属间化合物位错的分解方式以及反相畴界能和内禀层错能等晶体缺陷性质对 Ni_3Al 的形变行为及力学性能有显著影响; 合金元素的加入往往通过改变 Ni_3Al 的晶体缺陷性质, 从而影响 Ni_3Al 金属间化合物的力学性能。本研究中不同铝含量及主要合金元素对金属间化合物 Ni_3Al (010)面反相畴界能影响规律的研究结果, 对金属间化合物 Ni_3Al 合金化元素的选择有积极意义。

表 3 合金元素占据 Al 位置的 Ni_3Al 基合金(010)面的 APBE
Table 3 APBE of (010) plane in Ni_3Al with alloying elements substituting Al sublattice

Alloy	APBE/($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{23.75}\text{Ti}_{1.25}$	217.86
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{23.75}\text{Mo}_{1.25}$	240.77
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{23.75}\text{Ta}_{1.25}$	253.10
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{23.75}\text{W}_{1.25}$	260.82
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{23.75}\text{Re}_{1.25}$	245.35

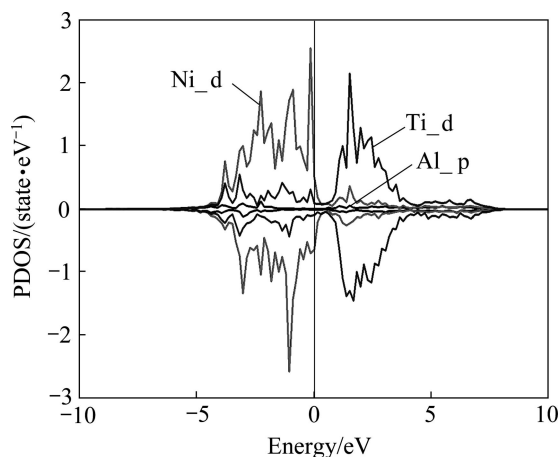


图 2 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{23.75}\text{Ti}_{1.25}$ 中 Ti 及其第一近邻 Ni 和 Al 原子的电子态密度分布

Fig. 2 Density of states of Ti and first neighboring Ni and Al atoms in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{23.75}\text{Ti}_{1.25}$

3 结论

1) 随着铝含量的增加, Ni_3Al (010)面的反相畴界能显著升高。

2) 在富镍条件下, 优先占据 Ni_3Al 镍亚点阵位置的合金元素 Ru、Pd 和 Pt 取代 Ni 位置时, Ni_3Al (010)面的反相畴界能降低; 而优先占据 Ni_3Al 铝亚点阵位置的合金元素 Ti、Mo、Ta、W 和 Re 取代 Al 位置时,

Ni_3Al (010)面的反相畴界能增大。

3) 合金元素对金属间化合物 Ni_3Al 的 APBE 大小影响既与该合金元素在化合物中亚点阵的优先占位相关, 同时与该合金元素与化合物中 Ni 与 Al 原子的键合强度存在关联。

REFERENCES

- [1] WESTBROOK H J, FLEISCHER R L. Structural application of intermetallic compounds[M]. New York: John Wiley & Sons, 2000: 15–25.
- [2] KEAR B H, WILSDORF H G F. Dislocation configurations in plastically deformed polycrystalline CuAu alloys[J]. Transactions of the Metallurgical Society, AIME, 1962, 224(2): 382–386.
- [3] KARNTHALER H P, MÜHLBACHER E T H, RENTENBERGER C. The influence of the fault energies on the anomalous mechanical behavior of Ni_3Al alloys[J]. Acta Materials, 1996, 44(2): 547–560.
- [4] CHIBA A, HANADA S, WANTANBE S. Ductilization of Ni_3Al by macroalloying with Pd[J]. Acta Metallurgica & Materialia, 1991, 39(8): 1799–1805.
- [5] CHIBA A, HANADA S. Ductilization of Ni_3Al by alloying with substitutional elements[J]. Journal of Materials Science & Technology, 1993, 9: 391–399.
- [6] CHIBA A, HANADA S. Relationship between the APD structure and ductility of rapidly solidified Ni_3Al alloys[J]. Intermetallics, 1996, 4(1): 55–59.
- [7] DIMIDUK D M, THOMPSON A W, WILLIAMS J C. The compositional dependence of anaphase-boundary energies and the mechanism of anomalous flow in Ni_3Al alloys[J]. Philosophical Magazine A, 1993, 67(3): 675–698.
- [8] GENG C Y, WANG C Y, YU T. Site preference and alloying effect of platinum group metals in γ' - Ni_3Al [J]. Acta Materialia, 2004, 52: 5427–5433.
- [9] JIANG C, GLEESON B. Site preference of transition metal elements in Ni_3Al [J]. Scripta Materialia, 2006, 55(5): 433–436.
- [10] KIM D E, SHANG S L, LIU Z K. Effects of alloying elements on elastic properties of Ni_3Al by first-principles calculations[J]. Intermetallics, 2010, 18(6): 1163–1171.
- [11] GONG X F, YANG G X, FU Y H, MING C, XIE Y Q, ZHUANG J, NING X J. Solute diffusion in the γ' phase of Ni based alloys[J]. Computational Materials Science, 2009, 47(1): 232–236.
- [12] JIANG C, GLEESON B. Surface segregation of Pt in γ' - Ni_3Al : A first-principles study[J]. Acta Materialia, 2007, 55(5): 1641–1647.
- [13] KRESSE G, FURTHMÜLLER. Efficient iterative schemes for ab

- initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [14] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [15] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [16] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13: 5188–5192.
- [17] LIU C T, CAHN R W. In ordered intermetallics-physical metallurgy and mechanical behaviour[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992: 165.
- [18] ROSENGAARD N M, SKRIVER H L. Ab initio study of antiphase boundaries and stacking faults in L1_2 and DO_{22} compounds[J]. Physical Review B, 1994, 50(7): 4848–4858.
- [19] SUN J, LEE C S, LAI J K L, WU J S. Dislocation dissociations and fault energies in Ni_3Al alloys doped with palladium[J]. Intermetallics, 1999, 7(12): 1329–1335.
- [20] 孙 坚, 李振声, 赖其略. L1_2 结构 $\text{Ni}_{74.5}\text{Pd}_2\text{Al}_{23.5}$ 合金的反相畴界能[J]. 金属学报, 1997, 33(11): 1130–1134.
- SUN Jian, LI Zhen-sheng, LAI Qi-lue. The APB energies of $\text{Ni}_{74.5}\text{Pd}_2\text{Al}_{23.5}$ alloy with L1_2 structure[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(11): 1130–1134.
- [21] MENG C G, GUO J T, HU Z Q. Mechanism of macroalloying-induced ductility in Ni_3Al [J]. Journal of Materials Science & Technology, 1994, 10: 279–284.
- [22] BALUC N, KARNTHALER H P, MILLS M J. TEM observation of the fourfold dissociation of superlattice dislocations and the determination of the fault energies in $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta})$ [J]. Philosophical Magazine A, 1991, 64(1): 137–150.
- [23] WANG H P, SLUITER M, KAVAZOE Y. Prediction of the effect of Ti on the (111) and (100) antiphase boundary energy in Ni_3Al [J]. Materials Transactions, JIM, 1999, 40(11): 1301–1305.

(编辑 李艳红)