

嵌入原子法研究 Ni_3Al 中点缺陷以及 Re 择优占位和集团化^{*}

于 松^{1)†} 王崇愚¹⁾²⁾³⁾ 于 涛¹⁾

1) (钢铁研究总院, 北京 100081)

2) (清华大学物理系, 北京 100084)

3) (中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2007 年 2 月 9 日收到, 2007 年 3 月 2 日收到修改稿)

基于纯金属元素 Ni, Al 和 Re 的基本物理性质, 建立了一个 Ni-Al-Re 三元体系的分析型嵌入原子多体势. 结合分子动力学计算了 Ni_3Al 的平衡晶格常数、弹性模量、结合能、空位形成能以及反位置缺陷形成能, 并分析了 Ni_3Al 中点缺陷的存在形式. 计算结果表明, 当成分偏离理想化学配比时出现反位置缺陷. 同时研究了 Re 在 Ni_3Al 中的择优占位以及 Re 在 Ni_3Al 和 Ni 中的集团化行为. 计算结果表明, Re 在 Ni_3Al 中优先置换 Al 的位置, 且发现当 Re 原子团的尺寸接近于 11\AA 时, Re 原子团的长大趋势变弱. 计算结果与实验以及其他的理论计算结果相符合.

关键词: 嵌入原子势, Ni_3Al , Re, 占位, 集团化

PACC: 3420, 6170R, 7115Q, 8715H

1. 引 言

具有 L_{12} 有序晶体结构的面心立方 (fcc) Ni_3Al 作为镍基单晶高温合金的强化相, 其数量、尺寸和形态以及合金化元素在其中所占据的位置, 直接影响着合金的性能^[1-4]. 自从 1979 年 Aoki 和 Izumi^[5] 发现硼加入到 Ni_3Al 能够提高合金的塑性以来, 人们开始通过加入不同的合金化元素, 诸如 Re, Cr, Ti, W, Co, Ta 等, 对合金进行改性^[4]. 其中 Re 是一个非常重要的合金化元素, 它能延缓 Ni_3Al 的晶粒长大粗化, 提高合金在高温时的蠕变强度, 现已被广泛地应用于航空材料中^[4]. 与此同时, 作为一种典型的金属间化合物, Ni_3Al 在理论上也得到了广泛地研究, 诸如 Fu^[6] 和 Ipser^[7] 等人分别采用第一性原理方法计算了 Ni_3Al 中的点缺陷形成能, Caro^[8], Sun^[9], Gao^[10] 和张邦维^[11] 等人分别运用了半经验原子间相互作用势也研究了 Ni_3Al 中的点缺陷形成能. 但是, 目前从原子尺度上对于在 Ni_3Al 中加入合金化元素的研究还很少, 其主要原因就是 Ni, Al 及合金化元素的

多组元势没有很好建立起来.

从理论上说, 如果能够找到精确描写原子间相互作用的势函数, 则物质的大部分性质和行为都能够通过计算或模拟得到. 自密度泛函理论建立以来, 人们已经提出了多种形式的多体势, 势函数采取何种数学形式以及如何拟合势参数一直是这一领域的研究热点^[12-14]. 适用于金属材料的多体势可以分为三大类, 即嵌入原子法 (embedded atom method, EAM)^[15, 16], F-S 势 (Finnis-Sinclair model)^[17] 和紧束缚势 TB 势 (tight binding formalism)^[18]. 一般而言, 由 Daw 和 Baskes 提出的 EAM 模型^[15, 16] 是应用最广泛的多体势模型, EAM 模型的发展源于密度泛函理论, 即认为原子系统的能量可由其电子密度函数精确给出^[19]. 这个函数的准确形式也许无法知晓, 但可通过研究分子或晶体的电子结构而近似得到. 鉴于此, 就可认为在原子系统中嵌入一个原子所引起的能量变化由嵌入前系统电子密度函数给出^[20]. 如果能近似得到这个嵌入函数, 则可对系统中每个原子进行嵌入处理而近似计算系统能量. 但是, Daw 和 Baskes 的 EAM 理论没有分析形式, 其基本函数及参数要进行复杂的数值拟合才能得出. 针对这个缺陷,

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (973 项目) (批准号: 2006CB605102) 和国家自然科学基金 (批准号: 90306016) 资助的课题.

[†] E-mail: yusong107@yahoo.com.cn

Johson 提出了分析型 EAM 模型^[21],并根据单原子模型中的不变性导出了合金势,由于构筑了分析型的合金势,对纯金属计算的模型参数同样可适应于合金系统的计算,该合金势没有物理上的要求,它不仅适用于二元合金,还可以推广到多元合金.在本文中,基于 Johson 提出的分析型 EAM 势和 Cai 对其考虑了原子间长程作用而改进的 Cai-ye 势^[22],通过拟合纯金属元素 Ni, Al 和 Re 的物理性质,我们构建了一个 Ni-Al-Re 三元体系的分析型 EAM 势,并且结合分子动力学计算了 Ni₃Al 的基本物理性质,讨论了 Ni₃Al 中点缺陷的存在形式,分析了 Re 在 Ni₃Al 中的择优占位以及 Re 在 Ni₃Al 和 Ni 中的集团化.

2. 势函数模型

EAM 模型的基本思想是:把系统中的每一个原子都看成是嵌入在由其他原子组成的基体中的杂质,将系统的能量表示为嵌入能和相互作用势能之和,从而将多原子相互作用归结于嵌入能.我们在构筑 EAM 模型时,仍然在 Daw 和 Baskes 提出的原型 EAM 模型的框架之内^[12,13],即对于纯组元晶体,有

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{i>j} \phi(r_{ij}), \quad (1)$$

其中 $F_i(\rho_i)$ 是嵌入一个原子至电子密度为 ρ_i 的晶体中的能量, $\phi(r_{ij})$ 是任意两个原子的两体中心势, r_{ij} 是 i 和 j 原子的间距, ρ_i 是所有其他原子在原子 i 处所产生的电子密度, Daw 和 Baskes 认为基体电子密度 ρ_i 是其组元原子电子密度的线性组合,即

$$\rho_i = \sum_{(j \neq i)} f(r_{ji}), \quad (2)$$

其中 $f(r_{ji})$ 是 j 原子的电子密度.

方程(1)具有很清晰的物理图像,针对具体问题, $F(\rho)$, $\phi(r)$ 和 $f(r)$ 可以有不同的数学表达式,这就使得 EAM 理论有了多种不同的表述.在本文构建的 EAM 模型中, $F(\rho)$, $\phi(r)$ 和 $f(r)$ 分别采取以下形式:

嵌入能 $F(\rho)$ 采用 Cai 等人基于 Johson 提出的分析型 EAM 势^[21],并考虑了原子间长程相互作用而进行的改进形式^[22],即

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n + F_1 \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right), \quad (3)$$

其中, $F_0 = E_c - E_v^f$, E_c 和 E_v^f 分别表示晶体的结合能和空位形成能; ρ 为固体的电子密度, ρ_e 为其平衡值; n 是常数,在本文中 $n = 0.5$; F_1 是需拟合的势参数之一.

电子密度函数 $f(r)$ 采取 Banerjea 和 Smith 提出的指数形式^[23],即

$$f(r) = f_e \exp[-\chi(r - r_e)], \quad (4)$$

其中, r_e 是平衡时原子间的最近邻距离; χ 是一个可调参数; f_e 是控制因子,当应用于纯金属元素的计算时,电子密度以比值的形式出现在嵌入能的表达式中,因而控制因子 f_e 可以被约化掉,其值大小不会影响计算结果,可以取 1;但应用于合金的计算时,该参数不能被约化,必须确定 f_e 的值.在本文中 $f_e = \left(\frac{E_c}{\Omega} \right)^\gamma$, 其中 Ω 为原子体积,对于 Al, $\gamma = 0.6$, 对于 Ni, $\gamma = 0.3$, 而对于 Re, $\gamma = 0.75$.

对于两体之间的相互作用 $\phi(r)$, 我们采用一个类似于 Rose 模型的分析形式^[24],即

$$\phi(r) = -\alpha [1 + \beta(r/r_a - 1)] \times \exp[-\beta(r/r_a - 1)], \quad (5)$$

其中, α , β 和 r_a 是三个需拟合的势参数.

异种原子之间的相互作用 $\phi^{ab}(r)$ 采取 Johnson 提出的合金势形式^[21],即

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^a(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^b(r) \right], \quad (6)$$

其中, $f^a(r)$ 和 $f^b(r)$ 分别是 a 和 b 原子的电子密度, $\phi^a(r)$ 和 $\phi^b(r)$ 分别是 a 和 b 原子的两体势.

在确定了嵌入能 $F(\rho)$, 对势 $\phi(r)$ 和电子密度函数 $f(r)$ 的数学表达式之后,每一种组元的 5 个势参数 χ , α , β , r_a 和 F_1 是通过拟合实验热力学数据与其相应计算值之间均方差的最小化 (X_{min}) 来得到.本文拟合的实验热力学数据包括:平衡晶格常数 (a_0), 弹性常数 (C_{ij}), E_c 和 E_v^f . 其中在拟合 a_0 时,对于 Ni, Al 和 Re 都拟合 a_0 , 对于 Re 的 c 值,我们认为其具有理想的 c/a 轴比来简化处理;在拟合 C_{ij} 时,对于 Ni 和 Al 拟合 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} , 对于 Re 拟合 C_{11} , C_{12} , C_{44} , C_{13} 和 C_{33} . 在拟合过程中截断距离取在第五近邻和第六近邻之间,即 $r_{\text{cut}} = 1.65a_0$. 对于纯组元 Ni, Al 和 Re 的拟合结果和拟合的实验数据列在表 1. 从表 1 中可以看出我们的拟合结果和实验结果符合很好.相应的 15 个势参数见表 2.

表 1 纯组元元素 Ni, Al 和 Re 物理性质的拟合结果

	Ni		Al		Re	
	实验结果	本文结果	实验结果	本文结果	实验结果	本文结果
$a_0/\text{\AA}$	3.5236	3.5236 ^[27]	4.0496	4.0496 ^[27]	2.7610	2.760 ^[27]
$C/\text{\AA}$					4.5090	4.580 ^[27]
E_c/eV	4.451	4.44 ^[25]	3.324	3.39 ^[25]	7.983	8.03 ^[25]
$C_{11}/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	0.2443	0.2464 ^[26]	0.0902	0.104 ^[26]	0.6084	0.616 ^[26]
$C_{12}/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	0.1783	0.1536 ^[26]	0.0702	0.0736 ^[26]	0.2918	0.2720 ^[26]
$C_{44}/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	0.1078	0.1216 ^[26]	0.0332	0.0432 ^[26]	0.1445	0.1616 ^[26]
$C_{13}/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$					0.2172	0.2064 ^[26]
$C_{33}/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$					0.6876	0.6816 ^[26]
E_v^I/eV	1.463	1.45 ^[25]	0.736	0.64 ^[25]	2.321	2.30 ^[25]
$X_{\text{max}}/\%$	4.101		6.652		5.609	

表 2 势模型参数

	$\chi/\text{\AA}^{-1}$	a/eV	β	$r_a/\text{\AA}$	F_1/eV
Ni	3.09	0.3566	7.0175	2.3436	0.8657
Al	2.50	0.0834	7.5995	3.0169	-0.1392
Re	3.49	0.1206	6.1398	2.1089	0.4435

3. 结果与讨论

3.1. Ni₃Al 的基本物理性质

基于上述的分析型 EAM 势函数,我们首先计算了 Ni₃Al 的基本物理性质,包括 a_0 , C_{ij} , E_c , 空位形成能 (E_v^{Ni} 和 E_v^{Al}) 和反位置缺陷形成能 ($E_{\text{Ni}}^{\text{Al}}$ 和 $E_{\text{Al}}^{\text{Ni}}$).

在分子动力学计算中所构建 L1₂ 结构 Ni₃Al 的元胞包含 4000 个原子,即分别在 [100], [010] 和 [001] 方向上各取十个重复晶胞.在三个方向上都取周期性边界条件.对于 L1₂ 结构 Ni₃Al 的 a_0 , E_c 和 c_{ij} , 本文计算结果、实验结果以及其他入计算的结果列于表 3.

表 3 Ni₃Al 的基本物理性质

物理量	本文结果	实验值	Zhang ^[11]	Yoo ^[30]	Foils ^[31]	Farkas ^[28]	Chen ^[29]
$a_0/\text{\AA}$	3.5657	3.566 ^[32]	3.625			3.57	3.57
E_c/eV	4.632	4.557 ^[33]	4.662			4.59	4.66
$C_{11}/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	0.2183	0.2016 ^[34] 0.2206 ^[35]	0.1915	0.2226	0.2515	0.2144	0.2456
$C_{12}/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	0.1197	0.1264 ^[34] 0.1457 ^[35]	0.1267	0.1477	0.1368	0.1136	0.1368
$C_{44}/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	0.1029	0.1177 ^[34] 0.1238 ^[35]	0.0966	0.1248	0.1258	0.1136	0.1229

从表 3 中可以看到,本文计算得到的 a_0 为 3.5657 \AA , 与实验结果 (3.566 \AA), Chen 的结果 (3.57 \AA) 和 Farkas 的结果 (3.57 \AA) 符合很好, 小于 Zhang 的结果 (3.625 \AA); 本文 E_c 的计算结果为 4.632 eV, 稍大于实验结果 (4.557 eV), 介于 Farkas

的结果 (4.59 eV), Chen 的结果 (4.66 eV) 和 Zhang 的结果 (4.662 eV) 之间. 另外, 对于 C_{ij} 的计算, 从表 3 中也可以看出本文的计算结果与实验值以及其他入计算的结果相符合比较好.

3.2. Ni₃Al 的空位和反位置缺陷形成能

本文中对于空位形成能的计算,首先在 3.1 节中所构建的计算元胞中心除去一个 Ni 原子或一个 Al 原子借以形成 Ni 原子或 Al 原子的空位,经过分子动力学弛豫之后得到体系能量之差.反位置缺陷形成能的计算也同理可得.对于空位和反位置缺陷形成能的计算,采用如下定义式:

$$E_v^{\text{Ni}} = E_{\text{rel}}(n-1) - E_{\text{per}}(n) + \mu_{\text{Ni}}, \quad (7)$$

$$E_v^{\text{Al}} = E_{\text{rel}}(n-1) - E_{\text{per}}(n) + \mu_{\text{Al}}, \quad (8)$$

表 4 Ni₃Al 的空位和反位置缺陷形成能(单位: eV)

	本文结果	Fu ^[6]	Ipsier ^[7]	Zhang ^[11]	Sun ^[9]	Caro ^[8]	Gao ^[10]			
E_v^{Ni}	1.523	1.87	1.84 ^{a)}	1.95 ^{b)}	1.46 ^{c)}	1.50 ^{d)}	1.197	1.47	1.47	1.42
E_v^{Al}	2.212	2.65	2.74 ^{a)}	2.81 ^{b)}	2.12 ^{c)}	2.00 ^{d)}	1.774	1.92	1.91	1.65
$E_{\text{Ni}}^{\text{Al}}$	0.759	0.75	0.89 ^{a)}	0.99 ^{b)}	0.72 ^{c)}	0.51 ^{d)}	0.230	0.59	0.58	1.02
$E_{\text{Al}}^{\text{Ni}}$	0.675	0.69	0.89 ^{a)}	0.99 ^{b)}	0.72 ^{c)}	0.51 ^{d)}	0.043	0.56	0.54	0.31

注: a) LDA-FLAPW(frozen)方法计算结果; b) LDA-VASP(frozen)方法计算结果; c) GGA-VASP(frozen)方法计算结果; d) GGA-VASP(relaxed)方法计算结果.

在表 4 中, Fu 和 Ipsier 的结果是使用第一性原理计算得到, Zhang, Sun 和 Caro 的结果是使用 EAM 模型计算得到, Gao 的结果是使用 F-S 势计算得到.从表 4 中可见,本文计算 Ni 和 Al 的空位和反位置缺陷形成能与第一性原理的计算结果以及其他多体势的计算结果相符合.当成分偏离理想化学配比时, Ni₃Al 中会出现一些结构缺陷来维持 L1₂ 结构.从本文计算结果分析,合金在富 Ni 时,由于 E_v^{Ni} (2.212 eV) 大于 $E_{\text{Ni}}^{\text{Al}}$ (0.759 eV) 结构缺陷应为 Ni 反位置缺陷,合金在富 Al 时,由于 E_v^{Al} (1.523 eV) 大于 $E_{\text{Al}}^{\text{Ni}}$ (0.675 eV), 结构缺陷应为 Al 反位置缺陷. Aoki^[36] 测量了 Ni₃Al 晶格参数、密度和长程序参数后,发现当成分偏离理想化学配比时,点缺陷结构类型是反位置缺陷. Wurschum^[37] 用正电子寿命谱研究了 Ni₃Al 的缺陷结构,发现 Ni₃Al 的结构缺陷为富 Ni 时出现 Ni 反位置缺陷,富 Al 时出现 Al 反位置缺陷.这些实验支持本文的理论计算结果.

3.3. Re 在 Ni₃Al 中的择优占位

为了研究 Re 在 Ni₃Al 中的择优占位,分别把 Re 原子置换计算元胞中心的 Ni 原子或者 Al 原子,进行分子动力学弛豫之后,可以得到 Re 原子置换 Ni

$$E_{\text{Ni}}^{\text{Al}} = E_{\text{rel}}(n) - E_{\text{per}}(n) + \mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Ni}}, \quad (9)$$

$$E_{\text{Al}}^{\text{Ni}} = E_{\text{rel}}(n) - E_{\text{per}}(n) - \mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Ni}}, \quad (10)$$

其中, E_v^{Ni} 和 E_v^{Al} 分别表示 Ni 和 Al 的空位形成能, $E_{\text{Ni}}^{\text{Al}}$ 和 $E_{\text{Al}}^{\text{Ni}}$ 分别表示 Ni 和 Al 的反位置缺陷形成能, $E_{\text{per}}(n)$ 为由 n 个原子组成的完整晶格的总能量, $E_{\text{rel}}(n-1)$ 为引入一个空位后余下的 $n-1$ 个原子组成晶格的总能量, $E_{\text{rel}}(n)$ 为引入一个反位置缺陷后晶格的总能量, μ_{Ni} 和 μ_{Al} 分别为 Ni₃Al 中 Ni 原子和 Al 原子的化学势.本文计算的空位和反位置缺陷形成能以及其他入计算的结果列于表 4.

原子或者 Al 原子后系统的总能量及其变化,以及 Re 原子在这两个位置上的格位能和晶格畸变大小.分子动力学计算的元胞取法与 3.1 中的相同,即计算体系为 $10 \times 10 \times 10$,并在 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 三个方向上都取周期性边界条件.

我们把 Re 的择优占位能定义为

$$E_{\text{dop}}^{\text{Ni-Re}} = E_{\text{Ni-Re}} - E_n, \quad (11)$$

$$E_{\text{dop}}^{\text{Al-Re}} = E_{\text{Al-Re}} - E_n, \quad (12)$$

其中, $E_{\text{dop}}^{\text{Ni-Re}}$ 和 $E_{\text{dop}}^{\text{Al-Re}}$ 分别表示 Re 原子置换 Ni 原子或 Al 原子时的择优占位能, $E_{\text{Ni-Re}}$ 和 $E_{\text{Al-Re}}$ 分别表示 Re 原子置换计算元胞中心的 Ni 原子或 Al 原子时的体系总能量, E_n 为完整晶格体系总能量.所得到的 Re 原子的择优占位能以及相应的格位能列在表 5.

表 5 Re 原子占位能和格位能(单位: eV)

$E_{\text{dop}}^{\text{Ni-Re}}$	$E_{\text{dop}}^{\text{Al-Re}}$	$E_{\text{Re}}^{\text{Ni}}$	$E_{\text{Re}}^{\text{Al}}$
1.662	1.321	-6.536	-7.916

从表 5 中可以看出, Re 原子置换无论是 Ni 原子还是 Al 原子时,都能使系统的总能量降低,使系统处于比没有添加 Re 原子时稳定.所以在 Ni₃Al 中加入 Re 是可以提高合金的稳定性. $E_{\text{dop}}^{\text{Ni-Re}}$ (1.662 eV) 大于 $E_{\text{dop}}^{\text{Al-Re}}$ (1.321 eV), 表明 Re 原子置换 Al 原子时

比其置换 Ni 原子具有更稳定的空间结构. 所以当 Re 原子进入 Ni_3Al 以后, Re 原子有优先置换 Al 原子的倾向. 该结果也可以从 Re 原子格位能的计算结果中得到证实, $E_{\text{Re}}^{\text{Ni}}$ (- 6.536 eV) 大于 $E_{\text{Re}}^{\text{Al}}$ (- 7.916 eV) 这也意味着合金化元素 Re 在 Ni_3Al 中更倾向于置换 Al 原子.

从晶格畸变角度来考虑也是如此. Re 与 Ni 和 Al 的原子半径相比较, Re 原子半径与 Al 原子半径非常接近, Re 原子更容易置换 Al 原子而不引起局部较大的晶格畸变. 在分子动力学弛豫过程中, 我们分析了 Re 原子进入 Ni_3Al 以后对晶格畸变的影响, 结果如表 6 所示. 当 Re 原子置换 Ni 原子时, 与其第一近邻原子的原子间平均距离增加了 3.5% 左右, 与其第二近邻原子的原子间平均距离增加了 1.3% 左右. 当 Re 原子置换 Al 原子时, 与其第一近邻原子的原子间平均距离只增加了 1.7% 左右, 与其第二近邻原子的原子间平均距离也仅仅增加了 0.9% 左右. 从 Re 原子进入 Ni_3Al 以后原子间距变化中可以看出, Re 置换 Al 原子引起的晶格畸变比较小, 这也可以证明合金化元素 Re 在 Ni_3Al 中更倾向于置换 Al 原子. 这与能量的计算结果是一致的. 另外, 从表 6 中还可以看出, 因 Re 原子的进入所引起的对第二近邻原子间的晶格畸变远小于对第一近邻原子间的晶格畸变, 所以在 Re 原子进入 Ni_3Al 后, 对晶格结构的影响是局域的, 这就表明其具有局域效应.

表 6 Re 原子进入 Ni_3Al 引起的晶格畸变

	第一近邻原子间距变化	第二近邻原子间距变化
Re 占 Ni 原子位置	3.5%	1.3%
Re 占 Al 原子位置	1.7%	0.9%

在实验上, 对于 Re 原子在 Ni_3Al 中的择优占位也进行了大量的研究. 例如, 使用原子探针对于镍基单晶高温合金中的 γ' 相 (Ni_3Al) 分析表明, Re 原子优先取代 Al 原子, 处于面立方的顶角位置^[38]. Murakami 等人对 CMSX-4 和 TMS-71 合金的研究也得到同样的结果^[39]. 这些实验都支持我们的计算结果.

3.4. Re 在 Ni_3Al 和 Ni 中的集团化

对于单个 Re 原子在 Ni_3Al 中占位问题, 3.3 节中已经有了明确的结论. 对于多个 Re 原子而言, 在镍基单晶高温合金的实验中观察到了它们是以集团化的形式存在^[38, 40]. 为了研究 Re 的集团化性质, 我

们首先分别构建了理想 $L1_2$ 结构的 Ni_3Al 和 fcc 结构的 Ni, 计算体系都为 $10 \times 10 \times 10$, 方向为 [100], [010] 和 [001]. 其次根据近邻原子数关系, 选择了用 2, 5, 13, 19, 43, 55, 79, 87, 135, 141 和 177 个 Re 原子作为研究对象. 这些 Re 原子分别以两种方式存在于 Ni_3Al 和 Ni 中: 一是这些 Re 原子在整个的模拟元胞内, 以平均分散的分布方式替换 Ni_3Al 和 Ni 中的原子 (在 Ni_3Al 中只替换 Al 原子位置); 二是把这些 Re 原子在模拟元胞的中心以一个球形团簇的分布方式替换 Ni_3Al 和 Ni 中的原子. 在 [100], [010] 和 [001] 三个方向都采用周期性边界条件. 经过分子动力学弛豫后, 可以得到所选定的这 11 种 Re 原子团以这两种方式存在时体系总能量及其变化, 通过单个 Re 原子平均能量的变化与 Re 原子团尺寸的关系可以得到 Re 原子团在 Ni_3Al 和 Ni 中的长大趋势.

为了表征 Re 原子集团化的稳定性, 我们把平均每个 Re 原子对总能量降低的贡献定义为 Re 原子的成团能 E_{Re} , 则

$$E_{\text{Re}} = \frac{\Delta E}{N_{\text{Re}}} = \frac{R_{\text{cluster}} - E_{\text{scatter}}}{N_{\text{Re}}}, \quad (13)$$

其中, E_{cluster} 为 Re 原子以一个球形团簇的分布方式存在时体系的总能量, E_{scatter} 为 Re 原子以平均分散的分布方式存在时体系的总能量, N_{Re} 为 Re 的原子数. 我们计算得到 E_{Re} 与 Re 原子团尺寸的关系如图 1 所示.

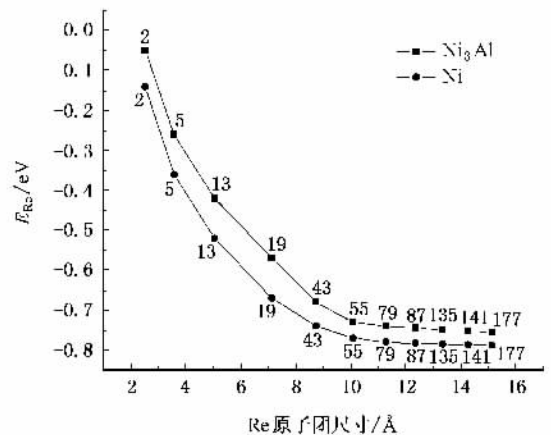


图 1 E_{Re} 与原子团尺寸的关系

从图 1 中可以看出无论是在 Ni_3Al 中还是在 Ni 中, Re 原子以集团的形式存在都会降低体系的能量, 使体系更加趋于稳定状态. 该结果支持实验上的观察, Giamei 等人对 1444 等合金的分析发现, Re 原

子在基体中以聚集的形式存在^[38]. Blavette 等人对加入 Re 的 CMSX-2 和 PWA1480 合金的原子探针研究也证实 Re 以原子簇的形式存在^[40].

在图 1 中还可以很明显的看出无论是在 Ni₃Al 中还是在 Ni 中,当 Re 原子团的尺寸大小接近于 11 Å 时,Re 原子的成团能接近于饱和,即平均每个 Re 原子对总能量降低的贡献几乎不再改变,且该值约为 -0.75 eV.当 Re 原子团的尺寸继续增加时,成团能没有多少变化.这就意味着对于尺寸小于 11 Å 的 Re 原子团具有强烈地长大趋势,而对于尺寸大于 11 Å 的 Re 原子集团,其长大趋势就很弱,几乎停止长大.在实验上,Giamei 等人在 1444 合金中^[38]、Blavette 等人^[40]在 CMSX-2 和 PWA1480 合金中,分别对 Re 原子团的存在形式做了更为细致地研究,他们的研究结果都表明:Re 在镍基单晶高温合金中可以形成尺寸约为 1 nm 的短程原子集团.他们的实验结论支持我们的理论计算结果.

4. 结 论

一般而言,通过拟合合金的物理性质可以确定势参数,在本文研究中,基于 Johnson 提出的分析型 EAM 势和 Cai 对其考虑了原子间长程作用而改进的 Cai-Ye 势,我们通过拟合纯组元元素(Ni, Al 和 Re)的物理性质,构建了一个 Ni-Al-Re 三元体系的多体势,并结合分子动力学计算了 Ni₃Al 的平衡晶格常数、弹性模量、结合能、空位形成能以及反位置缺陷形成能.当成分偏离理想化学配比时的计算结果表明:在富 Ni 时,结构缺陷为 Ni 反位置缺陷;在富 Al 时,结构缺陷为 Al 反位置缺陷.在此基础上,我们计算了 Re 在 Ni₃Al 中的择优占位能、格位能以及晶格畸变,计算结果表明:Re 在 Ni₃Al 中优先置换 Al 的位置,且在发现当 Re 原子团的尺寸接近于 11 Å 时,Re 原子团的长大趋势变弱.本文的计算结果与实验以及其他的理论计算结果相符合.

- [1] Liu C T, Stiegler J O 1984 *Science* **226** 636
- [2] Wen Y H, Zhu T, Cao L X, Wang C Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2520 (in Chinese) [文玉华、朱 、曹立霞、王崇愚 2003 物理学报 **52** 2520]
- [3] Geng C Y, Wang C Y, Zhu T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1320 (in Chinese) [耿翠玉、王崇愚、朱 2005 物理学报 **54** 1320]
- [4] Zhang Y G, Han Y F, Chen G L, Guo J T, Wan X J, Feng D 2001 *The Structure Material of Intermetallics* (Beijing: Defence Industry Press) p203 (in Chinese) [张永刚、韩雅芳、陈国良、郭建亭、万晓景、冯 涂 2001 金属间化合物结构材料(北京:国防工业出版社)第 203 页]
- [5] Aoki K, Izumi O 1979 *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **43** 1190
- [6] Fu C L, Painter G S 1997 *Acta Mater.* **45** 481
- [7] Ipsier H, Schweiger H 2002 *Ser. Mater.* **46** 37
- [8] Caro A, Victoria M, Averbach R S 1990 *J. Mater. Res.* **51** 409
- [9] Sun J, Lin D L 1994 *Acta Metal. Mater.* **42** 195
- [10] Gao F, Bacon D J 1993 *Philos. Mag.* **67** 275
- [11] Zhang B W, Hu W Y, Shu X L 2003 *Theory of Embedded Atom Method and Its Application to Materials Science—Atomic Scale Materials Design Theory* (Changsha: Hunan University Press) p397 (in Chinese) [张邦维、胡望宇、舒小林 2003 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用(长沙:湖南大学出版社)第 397 页]
- [12] Cai J, Ye Y Y 1996 *Chin. Phys.* **5** 840
- [13] Li M, Li Y S 2002 *Chin. Phys.* **11** 332
- [14] Li M, Zhang Z G 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 529 (in Chinese) [李 泌、张志广 1998 物理学报 **47** 529]
- [15] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [16] Daw M S, Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [17] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Philos. Mag.* **A 50** 45
- [18] Tomanek S, Mukherjee S, Bennemann K H 1983 *Phys. Rev. B* **28** 665
- [19] Honenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [20] Stott M J, Zaremba E 1980 *Phys. Rev. B* **22** 1564
- [21] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [22] Cai J, Ye Y Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8398
- [23] Banerjee A, Smith J R 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6632
- [24] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [25] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* 5th ed (New York: Wiley) p268
- [26] Smith C J 1976 *Metal Reference Book* 5th ed (London: Butterworths) p136
- [27] Barrett C S, Massalski T B 1980 *Structure of Metals* 3rd (Pergamon Press) p213
- [28] Farkas D, Mutasa B, Vailhe C, Ternes K 1995 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **8** 201
- [29] Chen S P 1986 *Ser. Metall.* **20** 1389
- [30] Yoo M H 1988 *In High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II* (Pittsburgh: Materials Reseach Society) p335

- [31] Foils S M , Daw M S 1987 *J. Mater. Res.* **2** 971
- [32] Villas P , Calvert L 1991 *Pearson 's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* , 2nd edn : ASM International Materials Park OH) p328
- [33] Hultgren R 1973 *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloy* (edn : ASM Metals Park OH) p253
- [34] Ono K , Stern R 1969 *Trans. TMS AIME* **25** 171
- [35] Dickson R W , Wachtman J B 1996 *J. Appl. Phys.* **40** 2276
- [36] Aoki K , Izumi O 1975 *Phys. Stat. Sol.* **32a** 657
- [37] Wurschum R , Grupp C , Schaefer H E 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 97
- [38] Giamei A F , Anton D L 1985 *Metall. Trans. A* **16** 1997
- [39] Murakami H , Saito Y , Harada H 1996 *Superalloys Pennsylvania TMS* p249
- [40] Blavette D , Caron P , Khan T 1988 *Superalloys Pennsylvania TMS* p305

Study of the point defect , Re site , and Re cluster in Re embedded Ni₃Al using the embedded atom method *

Yu Song^{1)†} Wang Chong-Yu¹⁾²⁾³⁾ Yu Tao¹⁾

1) (Central Iron and Steel Research Institute , Beijing 100081 , China)

2) (Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

3) (International Center for Materials Physics , Academia , Shenyang 110016 , China)

(Received 9 February 2007 ; revised manuscript received 2 March 2007)

Abstract

An analytical embedded atom method model of Ni-Al-Re system is constructed on the basis of the physical properties of pure constituents Ni , Al , and Re. The characteristic properties of Ni₃Al , including equilibrium lattice constant , elastic constants , cohesive energy , vacancy formation energy , and antisite defect formation energy , are calculated. The types of point defects in Ni₃Al are discussed , and it is shown that the point defect is the antisite defect in the nonstoichiometric case. Furthermore , the occupation site of Re in Ni₃Al is analyzed , the clustering of Re in Ni₃Al and Ni are also studied. The calculation results show that the occupational site of Re is the Al site , and that the growth tendency of Re cluster becomes weak when the size of Re cluster reaches to 11Å. The present calculations are in agreement with the experiment and the theoretical results obtained by other authors.

Keywords : embedded atom method , Ni₃Al , Re , occupational site , cluster

PACC : 3420 , 6170R , 7115Q , 8715H

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB605102) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90306016).

† E-mail : yusong107@yahoo.com.cn