

NiAl 和 Cr 材料中 H 原子间隙的第一性原理计算*

尚家香[†] 于潭波

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

(2008 年 6 月 27 日收到, 2008 年 8 月 3 日收到修改稿)

通过第一性原理赝势平面波方法研究了氢原子在 B2-NiAl 和 Cr 合金中的占位以及对键合性质的影响. H 在 NiAl 的富 Al 和富 Ni 八面体间隙杂质形成能分别为 -2.365 和 -2.022 eV, 而在四面体间隙不稳定. H 在 Cr 的八面体和四面体间隙的杂质形成能分别为 -2.344 和 -2.605 eV. H 在 NiAl 中的最稳定位置为富 Al 八面体间隙, 而在 Cr 中的最稳定位置是四面体间隙. 可以预期 H 在 B2-NiAl/Cr 体系中主要占据 Cr 的四面体间隙位置. 通过分析原子结构、电荷集居数、价电荷密度以及态密度, 讨论了 H 对 B2-NiAl 和 Cr 合金原子结构和电子结构的影响.

关键词: NiAl/Cr 双相合金, H 原子, 第一性原理

PACC: 7115M

1. 引 言

高温材料中的 NiAl 系金属间化合物, 由于其密度低, 在性能与成本上具有很大优势, 有望在航空、航天、机械行业被广泛应用^[1]. B2 结构的长程有序金属间化合物 NiAl 由于低密度(为 Ni 基高温合金密度的 2/3)、高熔点(1638 °C)、高热导率(76 W/m·K)以及优异的抗氧化性能等, 被视为很有实用价值的高温结构材料. 近几年对 NiAl 合金的研究明显增加, 取得了一定的进展. 但 NiAl 金属间化合物走向实用化还存在室温脆性大、高温强度及蠕变抗力低的问题. 为此国内外研究者采用了合金化、制备多相合金、制备复合材料、定向凝固、机械合金化、热压及热等静压、燃烧合成以及微晶涂层等工艺, 大大改善了 NiAl 合金的力学性能^[2]. 其中制备多相合金是韧化金属间化合物的途径之一^[3-5]. 通过向脆性的 NiAl 基体中引入塑性第二相来达到韧化基体的目的, 已成为 NiAl 合金研究发展的趋势之一. 郭建亭等^[6]以综合性能较好的 NiAl-34Cr 共晶合金为基体, 以少量 Zr 代替 Cr, 把 Heusler 相引入 NiAl-Cr 伪二元共晶中而得到多相合金, 经热等静压制备出具有较高的高温压缩强度和较高的韧脆转变温度的 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金. 陈荣石等^[3,7]研究了关于富

Ni 三元 Ni-Al-Cr 多相 NiAl 基合金, 发现挤压态 NiAl-25Cr 合金在一定的条件下表现出超塑性变形行为, 为该合金的超塑加工提供了新的途径. 张光业等^[8]对挤压态 NiAl-25Cr 合金的微观组织进行了研究, 发现共晶区由三相组成, 利用能谱分析可确定它们分别为 β -Ni(Al, Cr), γ' -Ni₃(Al, Cr) 和 α -Cr 三相. 上述实验结果说明在 Ni-Al-Cr 组成的多相合金中, NiAl 和 Cr 是两相共存的状态. 而合金化也是提高金属间化合物性能的一种常用方法, 通过合金化来改变这种金属间化合物的几何和电子结构、键合性质以及长程有序化的程度等来改善其室温塑性和增强高温强度^[9]. 人们利用 C 元素对 NiAl 金属间化合物及 P 元素对 NiAl-34Cr 进行微合金化^[10], 发现 C 元素能够改善 NiAl 合金的室温压缩塑性, NiAl-34Cr-P 合金的硬度是随 P 含量的增加先上升后下降, 因此金属间化合物的微合金化对材料的性能有显著的影响. 在理论研究方面, Dang 等^[11]研究了轻原子包括 H, B, C, N, O 在 γ -TiAl 体系中的占位, 发现 5 种原子在 γ -TiAl 中趋向于占据富 Ti 的间隙, 并且其稳定性依次是 H < B < O < N < C. 不过在理论方面, 氢原子对 NiAl/Cr 双相合金体系的研究还没有报道, 本文利用第一性原理方法系统地研究 H 原子在 NiAl 和 Cr 双相合金中的占位情况, 进而讨论了 H 原子分别对两相金属的电子结构的影响.

* 全国优秀博士学位论文作者专项基金(批准号:200334)资助的课题.

[†] E-mail: shangjx@buaa.edu.cn

2. 计算模型和方法

为了研究 H 原子在 NiAl/Cr 两相合金中的占位以及对键合性质的影响规律,分别选取了 $2 \times 2 \times 2$ 的 NiAl 和 Cr 超胞模型. 由于氢的原子半径较小,因此只考虑其占据 NiAl 和 Cr 中的间隙位置. 在 B2 结构的 NiAl 中,存在 3 种掺杂位置,如图 1 所示:由 2 个 Ni 原子和 4 个 Al 原子构成的八面体间隙,用 α 表示;由 4 个 Ni 原子和 2 个 Al 原子构成的八面体间隙,用 β 表示;由 2 个 Ni 原子和 2 个 Al 原子构成的四面体位置,用 γ 表示^[12].

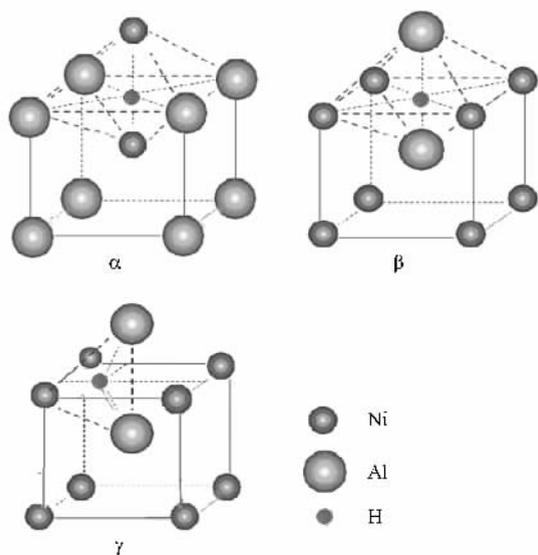


图 1 NiAl 掺杂位置示意图

在 bcc 结构的 Cr 中,只有两种掺杂位置,如图 2 所示:一种是由 6 个 Cr 原子构成的八面体间隙,用 δ 表示;另一种是由 4 个 Cr 原子构成的四面体间隙,用 ϵ 表示. 在计算中采用 $2 \times 2 \times 2$ 的 NiAl 和 Cr 超胞模型中在间隙位置掺杂一个氢原子的包含 17 个原子的计算模型.

计算采用基于密度泛函理论框架下的平面波赝势方法的第一原理软件 CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)程序进行^[13],选取广义梯度近似(GGA)下的 RPBE 交换关联函数,截断能量设置为 400.00 eV, k 点网格取为 $10 \times 10 \times 10$,赝势采用超软赝势. 计算中对所有的模型进行了充分的结构优化,收敛条件设置如下:体系中原子平均总能量的收敛值取为 1.0×10^{-5} eV,每个原子上的受力小于 0.3 eV/nm,原子的最大位置偏差小于 1.0×10^{-4} nm,

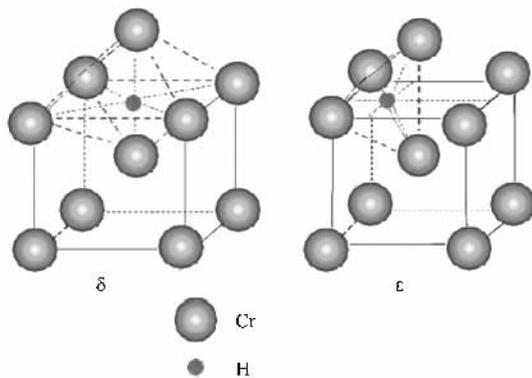


图 2 Cr 掺杂位置示意图

应力的最大值小于 0.05 GPa. 计算过程中 $dE_{\text{tot}}/d \log E_{\text{cut}}$ 在 NiAl 体系中的值为 0.006 eV/atom,在 Cr 体系中的值为 0.019 eV/atom,而在计算过程中当 $dE_{\text{tot}}/d \log E_{\text{cut}}$ 的值小于 0.1 eV/atom 时,即认为截断能和 k 点的选取合适,所以参数选择是合理的.

为了讨论氢原子在 NiAl/Cr 双相合金中的占位,分别计算了氢在 NiAl 和 Cr 中的杂质形成能,杂质形成能的计算采用如下公式:

$$E_{\text{imp}} = E_{\text{tot}}(X - \text{H}) - E_{\text{tot}}(X) - E_{\text{tot}}(\text{H}), \quad (1)$$

式中 E_{imp} 表示杂质形成能, X 表示 NiAl 或 Cr, H 表示氢原子, $E_{\text{tot}}(X - \text{H})$ 表示包含氢原子的 NiAl-H 或 Cr-H 体系的总能量, $E_{\text{tot}}(X)$ 表示纯 NiAl 或 Cr 体系总能量, $E_{\text{tot}}(\text{H})$ 表示一个氢原子的能量^[11].

3. 计算结果和讨论

3.1. 杂质形成能

分别计算了 H 原子掺入 NiAl 和 Cr 不同间隙位置的杂质形成能,计算结果列于表 1. 从表 1 中可以看出,H 原子在 NiAl 中掺杂后 α 位置和 γ 位置的杂质形成能相同. 通过结构分析发现, γ 位置的 H 原子在优化以后跑到了 α 位置,因此 H 原子在 NiAl 体系中最稳定的掺杂位置是 α 位置,也就是富 Al 的八面体间隙. 从表 1 还可以看出,H 在 Cr 体系中优先占据四面体间隙. 比较以上两个体系的结果可以看出,H 原子在 NiAl 体系中的稳定位置是富 Al 八面体间隙,分析其原因是 H 的原子半径比较小,只有 0.053 nm^[14],而体心立方晶体材料的四面体间隙大于八面体间隙,因此,八面体间隙的 H 原子要比四面体间隙的与周围的原子作用更强,也就更趋向于

稳定. 从能量结果可以看出, H 原子在 Cr 相中明显比在 NiAl 相中稳定, 所以如果 NiAl 和 Cr 两相共存的时候, 掺杂的 H 原子更容易进入 Cr 相.

表 1 H 原子在 NiAl 和 Cr 不同间隙位置的杂质形成能

体系	掺杂位置		杂质形成能 E_{imp}/eV
	初始	终止	
NiAl-H	α	α	-2.365
	β	β	-2.022
	γ	α	-2.365
Cr-H	δ	δ	-2.344
	ϵ	ϵ	-2.605

3.2. 结构分析

表 2 给出了两种体系掺杂前后 H 原子与近邻的原子的结构的变化. 从表 2 可以看出, NiAl 体系

中, 当 H 在富 Al 的八面体间隙位置(即 α 位置)时, 与其近邻的两个 Ni 原子向外移动了 0.0187 nm, 4 个 Al 原子向外移动了 0.0002 nm; 而当 H 在富 Ni 的八面体间隙位置(即 β 位置)时, 与其近邻的 4 个 Ni 原子向里移动了 0.0119 nm, 2 个 Al 原子向外移动了 0.0339 nm. 由此晶格畸变可以看出, H 在 α 位置时的晶格畸变小于在 β 位置时的晶格畸变, 因此 H 在 α 位置时的能量更低, 体系也就更趋向稳定.

从表 2 中还可以看出 Cr 体系中, 当 H 在 Cr 的八面体间隙位置(即 δ 位置)时, 与其最近邻的两个 Cr 原子向外移动了 0.0194 nm, 次近邻的 4 个 Cr 原子没有移动. 而当 H 原子在 Cr 的四面体间隙位置(即 ϵ 位置)时, H 的最近邻的 4 个 Cr 原子向外移动了 0.0093 nm. 从总的晶格畸变可以看出, H 在 Cr 体系的在 ϵ 位置的晶格畸变小于其在 δ 位置的晶格畸变, 因此 H 在 Cr 体系的 ϵ 位置更稳定一些.

表 2 H 原子在 NiAl 和 Cr 不同间隙位置的结构^{a)}

体系	掺杂位置	$d_{\text{H-Ni}}/\text{nm}$		$\Delta d_{\text{H-Ni}}$ nm	$d_{\text{H-Al}}/\text{nm}$		$\Delta d_{\text{H-Al}}$ nm
		优化前	优化后		优化前	优化后	
NiAl-H	α	0.1444	0.1631	0.0187	0.2042	0.2044	0.0002
	β	0.2042	0.1923	-0.0119	0.1444	0.1783	0.0339
		$d_{\text{H-Cr}}$ (第一近邻)/nm		$\Delta d_{\text{H-Cr}}$ nm	$d_{\text{H-Cr}}$ (第二近邻)/nm		$\Delta d_{\text{H-Cr}}$ nm
		优化前	优化后		优化前	优化后	
Cr-H	δ	0.1431	0.1625	0.0194	0.2023	0.2023	0.0000
	ϵ	0.1600	0.1693	0.0093	—	—	—

a) $d_{\text{H-Ni}}$, $d_{\text{H-Al}}$, $d_{\text{H-Cr}}$ 分别为 H 与最近邻的 Ni, Al, Cr 的距离, $\Delta d_{\text{H-Ni}}$, $\Delta d_{\text{H-Al}}$ 和 $\Delta d_{\text{H-Cr}}$ 表示优化前后氢原子与近邻原子键长的变化

3.3. 电荷集居数和价电荷密度

为了分析电荷得失情况, 计算了 H 原子在 NiAl 和 Cr 两个体系中最稳定占位情况下原子的 Mulliken 电荷集居数^[15]. 电荷集居数结果列于表 3. 从表 3 可以看出, H 原子占据 NiAl 体系富 Al 的八面体间

隙后, H 原子得到电子, 而其近邻的 Ni 原子得电子能力减弱, Al 原子失电子数增加, 相当于 Ni 和 Al 都向 H 原子转移了部分电子. 同样, H 原子占据 Cr 体系的八面体间隙后, H 原子得到了电子, Cr 失去一部分电子. 但总的来说, Cr 主要还是表现为金属性.

表 3 H 原子在 NiAl 和 Cr 体系中最稳定掺杂位置的电荷集居数

模型	原子	s	p	d	总集居数	电荷数
干净 NiAl	Al	0.84	1.93	0.00	2.77	0.23
	Ni	0.39	0.90	8.94	10.23	-0.23
NiAl-H(α)	H	1.23	0.00	0.00	1.23	-0.23
	N(第一近邻)	0.39	0.87	8.92	10.17	-0.17
	Al(第二近邻)	0.84	1.90	0.00	2.74	0.26
干净 Cr	Cr	2.06	6.95	4.99	14.00	0.00
Cr-H(ϵ)	H	1.26	0.00	0.00	1.26	-0.26
	Cr(第一近邻)	2.09	6.87	4.99	13.95	0.05

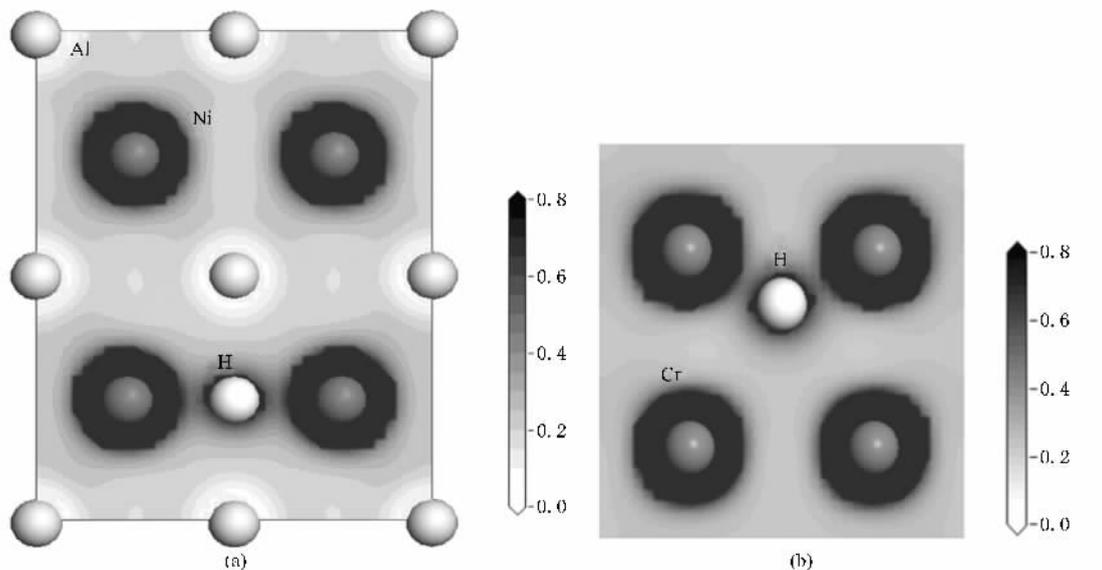


图 3 H 原子在最优掺杂位置时两个体系的价电荷密度图 (a) NiAl-H 体系的 α 位置的 (101) 面 ;(b) Cr-H 体系的 δ 位置的 (001) 面

价电荷密度可以很好地描述体系中的价电荷分布情况. 为了研究 H 原子对 NiAl 和 Cr 体系的影响, 分别计算两种体系掺杂以后的价电荷密度. 图 3 给出了 H 原子占据 NiAl 富 Al 八面体间隙 (101) 面和 H 原子占据 Cr 四面体间隙 (001) 面的电荷密度分布图. 从图 3(a) 可以看出, 价电荷主要集中在 Ni 原子周围, Al 原子的周围电荷密度很小, 这是由于 Ni 的价电子数目较多, Al 的价电子数目较少. 从图 3 还可以看出, NiAl 中的 Al 周围的电荷分布呈球形对称, 而 Ni 周围的电荷分布已经偏离球形对称分布, 具有明显的方向性, Ni 与 Al 之间存在共价键成分, H 的存在使得 Ni-H 形成强的共价键. 从图 3(b) 可以看出, H 原子周围电荷密度比较大, 说明它得到了电子, 但 Cr 原子周围的电荷密度仍然很大, 说明 H 原子只得到了少部分 Cr 原子的电子, Cr 中的电荷分布呈球形对称分布, H 原子与近邻的 Cr 原子之间的电荷密度较大, 因此它们之间有较强的作用.

3.4. 态密度

为了研究 H 原子掺入后与 NiAl 和 Cr 体系之间的作用, 分别计算了掺杂前后两个体系的态密度如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 相对于干净的 NiAl 体系, 对 NiAl-H 体系, Al 原子的态密度向低能级移动, 氢原子与 Al 原子在 -11 eV 附近有一共振峰, 说明 H 原子与周围的 Ni 原子和 Al 原子有明显的成键. 态密度图中 H 原子与 Al 产生的共振峰明显强于与

Ni 的共振峰, 这说明 H 原子与 Al 的作用要比与 Ni 的作用强. 对 Cr-H 体系, 与干净 Cr 相比, Cr 原子的态密度向低能级移动, 且与氢原子的态密度在 -8.5 eV 附近有一共振峰, 因此 H 原子与周围邻近的 Cr 之间有成键, 它们之间的作用比较强.

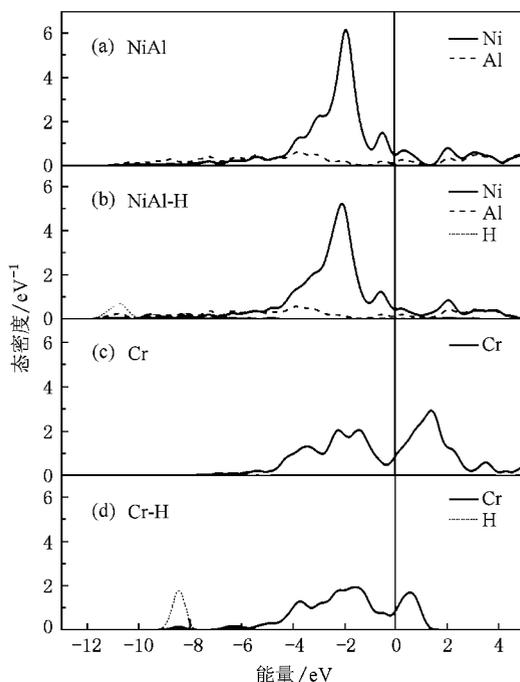


图 4 不同体系中 H 原子及其近邻原子的态密度 (a) 干净 NiAl, (b) NiAl-H, (c) 干净 Cr, (d) Cr-H

4. 结 论

本文采用第一性原理系统地研究了 H 原子掺杂 NiAl 和 Cr 两种体系后对能量和结构的影响,主要分析了杂质形成能、最稳定掺杂位置的结构变化以及电子结构变化. H 在 NiAl 中的最稳定位置为富 Al 的八面体间隙,而在 Cr 中的最稳定位置是四面

体间隙. H 原子在 NiAl 和 Cr 中最稳定位置的杂质形成能分别是 -2.365 和 -2.605 eV, 因此 H 在 Cr 体系中更稳定. H 占据 NiAl 的富 Al 的八面体间隙体系时得到电子, 它使 Al 失电子增多的同时, 使 Ni 得电子减少. H 进入 Cr 体系后也得到电子. 对 NiAl-H 体系, H 与 Al 的作用要明显强于与 Ni 的作用, 而对 Cr-H 体系, Cr 原子与 H 在低能级处有较强的作用.

- [1] Liu C T, Horton J A 1995 *Mater. Sci. Eng. A* **192**—**193** 170
- [2] Hou S X, Liu D Y, Liu Z D 2007 *Heat Treatment of Metals* **32** 60 (in Chinese) [侯世香、刘东雨、刘宗德 2007 金属热处理 **32** 60]
- [3] Chen R S, Guo J T, Yin W M 1998 *Acta Meta. Sin.* **34** 1121 (in Chinese) [陈荣石、郭建亭、殷为民 1998 金属学报 **34** 1121]
- [4] Cao C L, Rizzo F C, Wu W 1999 *Chin. Society for Corrosion and Protection* 19 39 (in Chinese) [曹潮流、Rizzo F C、吴 维 1999 中国腐蚀与防护学报 **19** 39]
- [5] Jiang D T, Guo J T 1998 *J. Mater. Lett.* **36** 33
- [6] Qi Y H, Guo J T, Cui C Y 2001 *Mater. Eng.* **7** 7 (in Chinese) [齐义辉、郭建亭、崔传勇 2001 材料工程 **7** 7]
- [7] Chen R S, Guo J T, Yin W M, Zou J Y 1999 *Scr. Metall. Mater.* **40** 209
- [8] Zhang G Y, Zhang H, Guo J T 2005 *Mater. Eng.* **11** 24 (in Chinese) [张光业、张 华、郭建亭 2005 材料工程 **11** 24]
- [9] Shang J X, Yu X Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2380 (in Chinese) [尚家香、喻显扬 2008 物理学报 **57** 2380]
- [10] Li H 2007 *The Effect of Small Amount of Elements C, P on the Microstructure and Mechanical Properties of the NiAl-based Alloys* (MS dissertation) (Jin Zhou : Liao Ning Institute College) (in Chinese) [李 慧 2007 微量元素 C、P 对 NiAl 基合金显微组织和力学性能的影响 (硕士学位论文) (锦州 辽宁工学院)]
- [11] Dang H L, Wang C Y, Yu T 2006 *J. Phys. Condens. Matter* **18** 8803
- [12] Xu Z R, McLellan R B 1998 *Acta Mater.* **46** 2877
- [13] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C T, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter.* **14** 2717
- [14] Gao S L, Chen S W, Xie G 2007 *Periodic Table of the Elements* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [高胜利、陈三午、谢 钢 2007 化学元素周期表 (北京 科学出版社)]
- [15] Mulliken R S 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1833

First-principles study of hydrogen atom in interstitial sites of NiAl and Cr^{*}

Shang Jia-Xiang[†] Yu Tan-Bo

(School of Materials Science and Engineering , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100191 , China)

(Received 27 June 2008 ; revised manuscript received 3 August 2008)

Abstract

The site occupancy of hydrogen atom in B2-NiAl and Cr alloys and its effect on NiAl and Cr were studied by the first-principle plane-wave pseudopotential method. For NiAl system the impurity formation energies of hydrogen are -2.365 and -2.022 eV in the Al-rich octahedral site and Ni-rich octahedral site , respectively , while it is unstable in a tetrahedral site. For Cr system , the impurity formation energies of hydrogen are -2.344 and -2.605 eV in the octahedral site and tetrahedral site , respectively. The most stable site of hydrogen is the Al-rich octahedral site in NiAl and the tetrahedral site in Cr. It is most probable that hydrogen mainly occupies the interstitial site in NiAl/Cr alloy. By analysis of the atomic structure , electron population , valence electron density and the density of states , the effects of hydrogen atom on atomic structure and electronic structure of NiAl and Cr alloys are discussed.

Keywords : NiAl/Cr dual phases alloy , hydrogen atom , first principles

PACC : 7115M

^{*} Project supported by the Foundation for Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (Grant No. 200334).

[†] E-mail : shangjx@buaa.edu.cn