

Nb 在 Ni₃Al 中取代行为及合金化效应的 第一性原理研究*

赵宇宏^{1)†} 黄志伟¹⁾ 李爱红¹⁾ 穆彦青¹⁾ 杨伟明¹⁾ 侯华¹⁾ 韩培德²⁾ 张素英³⁾

1)(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

2)(太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

3)(山西大学物理电子工程学院,太原 030006)

(2010年10月1日收到;2010年10月27日收到修改稿)

采用基于第一性原理的平面波赝势方法,研究了 Nb 原子在 Ni₃Al 中的格点取代行为及合金化效应. 通过对不同原子被置换后体系的形成热、结合能及电子态密度的计算和比较,发现 Nb 原子倾向于取代 Ni₃Al 中的 Al 原子,其取代行为主要由系统的电子结构决定,计算结果与实验相符. 为了进一步研究 Nb 原子的取代行为,对 Nb 原子占据的格点以松散或紧凑分布下体系的总能、形成热、结合能以及电子态密度进行了计算,结果表明 Nb 原子占据的格点更倾向于紧凑分布. 为了研究 Nb 对 Ni₃Al 的合金化效应,对 Nb 原子占据体系的结合能,电子态密度和电荷密度进行了计算,结果表明 Nb 原子的加入能提高 Ni₃Al 的稳定性. 研究表明,Nb 在 Ni₃Al 中的极限固溶度介于 6.25at%—12.5at% 之间.

关键词: 第一性原理, Ni₃Al 合金, 电子结构, 合金化效应

PACS: 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Lp

1. 引言

Ni₃Al 基合金具有抗氧化性好,密度小,较高的室温加工硬化率和较高的高温强度等优点,有望成为一种优良的高温结构材料. 但到目前为止, Ni₃Al 基合金还不能同时兼有足够高的室温强度和良好的室温塑性,难以满足一些特殊的航空发动机构件对高温强度、蠕变抗力和室温塑性配合的要求^[1-5]. 目前对 Ni₃Al 基合金的研究主要是理论计算和实验研究,实验上主要分为两个方面:添加 Mg^[6], B^[7], La^[8], Li^[9] 等元素改善其室温塑性;添加 Nb^[10], Ti^[11], V^[12], Zr^[13], Cr^[14], Hf^[15] 等元素提高其高温强度. 计算方面,主要有微观相场法和第一性原理. 微观相场法基于扩散理论,在原子尺度上模拟材料相变过程中的组织演化,计算量可达到成千上万个原子,可获得组织的动态演化过程,但还缺乏定量研究,仍存在较大的数值误差^[16];第一性原理是基

于量子力学密度泛函理论,计算的尺度为原子尺度,无需任何经验参数,完全从组成材料的原子种类、数量及空间排列方式出发计算材料特性,该方法可研究能量学和电子层次的问题,对材料设计有巨大的优势,使材料的研发更具方向性、前瞻性,有助于原始性创新,可大大提高研究效率^[17],因此本文采用第一性原理研究 Nb 在 Ni₃Al 中的取代行为及合金化效应. Nb 是一种高温难熔合金元素,能固溶到 Ni₃Al 合金中占据 Al 格点形成第二相 Ni₃Nb (高强度的高温合金)^[18],起到固溶强化作用. Cermak 等研究了 Ni₃Al 合金中掺杂 Nb 等元素的扩散机理,发现掺杂 Nb 的活化热相对较低, Nb 在 Ni₃Al 中的固溶度为 7.5at%^[19]. Kaneno, 等人研究两相的金属间化合物 Ni₃X (X: Al 和 V) 在掺杂 Nb 时的显微组织演变和力学性能,发现 Nb 能够提高合金的拉伸强度和拉伸延性^[20]. Ohira 等人研究了多元金属间化合物 Ni₃Al, Ni₃Ti 和 Ni₃Nb 的微观结构、力学性能和化学性质发现 Ni₃Nb 相的存在能增强合金的屈服应力和低温塑性,低 Nb 含量时具有

* 国家自然科学基金(批准号:50975263,10972125),山西省留学基金(批准号:2010-78)和山西省人事厅留学项目资助的课题

† E-mail: zyh388@sina.com

良好的耐腐蚀性^[21]. 由于 Nb 和 Al 的原子半径、电负性比较接近, Nb 原子是通过置取代 Al 原子而进入 Ni₃Al 相的, 但是对 Nb 在 Ni₃Al 中的具体取代行为以及 Nb 对 Ni₃Al 的晶体结构和电子结构的影响却鲜有理论或实验方面的报道, 而获取这些信息不仅具有科学上的意义, 并且对于实际工程中进一步研究 Nb 固溶于 Ni₃Al 中的工艺也会有一定的指导作用.

本文利用基于第一性原理的平面波赝势方法的 (cambridge serial total energy package, CASTEP) 程序包计算 Nb 在 Ni₃Al 中的取代行为及合金化效应. 分析 Nb 占据 Ni 格点和 Al 格点形成超晶胞的总能量, 形成热, 结合能, 态密度和电荷密度, 对比得到合适的取代行为及固溶度, 并讨论了格点排布方式 (松散分布和紧凑分布) 对体系能量的影响, 对 Ni-Al-Nb 合金的进一步研究提供了理论参考.

2. 晶体模型

Ni₃Al 为面心立方 L1₂ 型有序衍生结构, Ni 原子占据晶胞的 6 个面心 3c 格点, Al 原子占据晶胞的 8 个角点 1a 格点, 其原子空间排布如图 1 所示. 晶格常数 $a_0 = 0.3589 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 空间群为

$PM-3M$ ^[22].

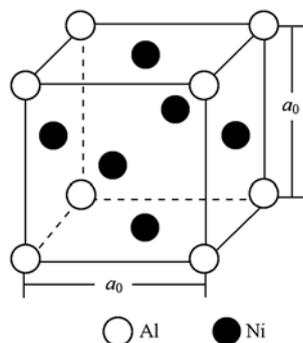


图 1 Ni₃Al 晶胞结构模型

计算时采用 Ni₃Al (1 × 2 × 2) 的超晶胞 (16 个原子), 改变 Nb 在 Ni₃Al 合金中的原子浓度 (0, 6.25at%, 12.5at%, 18.75at%, 25at%), 考察 Al 及 Ni 格点被不同浓度的 Nb 原子占据的情形. 对于被 Nb 原子占据的 Ni 与 Al 格点, 考虑了格点相距较近 (松散分布) 和较远 (紧凑分布) 的两种排布方式 (Al 原子在超晶胞中只占据角点位置, 无需区分松散和紧凑分布, 因此本文只考虑 Nb 占据 Ni 位置的两种分布形式). 图 2 是 Nb 原子浓度为 12.5at% 时以松散与紧凑分布方式占据 Ni 与 Al 格点的超晶胞.

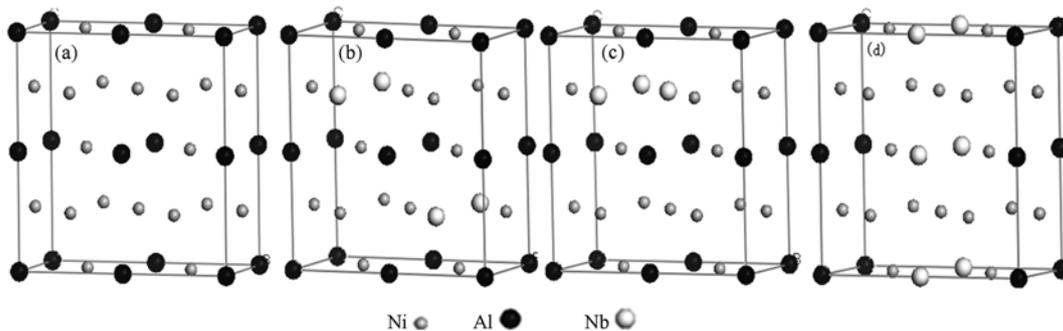


图 2 Nb 原子浓度为 12.5at% 的超晶胞 (a) 超晶胞 Ni₁₂Al₄ (1 × 2 × 2); (b) Nb 取代 Ni 格点的超晶胞 (松散分布); (c) Nb 取代 Ni 格点的超晶胞 (紧凑分布); (d) Nb 取代 Al 格点的超晶胞

3. 计算方法

CASTEP^[23] 程序包是基于第一性原理的平面波赝势方法, 采用周期性边界条件, 其晶体波函数由平面波基组展开, 电子交换关联能函数取 The Generalized Gradient Approximation (GGA) 的 PW91^[24] 形式, 势函数采用倒空间表述的 Cepeley-

Alder 超软 (Ultrasoft) 赝势^[25]. 平面波截断能 E_{cut} 分别取 310, 360, 410, 460 eV, 计算对比选择合适的平面波截断能量. 在各项计算之前, 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)^[26] 方法对各种超晶胞模型进行几何优化, 以求得其的局域最稳定结构, 在自洽计算 (SCF) 时应用 Pulay 密度混合法^[27], 自洽收敛条件设为: 总能量小于 $0.2 \times 10^{-4} \text{ eV/atom}$, 每个原子上的力低于 0.05 eV/\AA , 公差偏移小于 0.002 \AA , 应力偏差低于 0.1 GPa .

表1 Ni₃Al 的性能

E_{cut}/eV	晶格常数 a_0/nm	总能/eV
310	0.35834	-4128.6244
360	0.35757	-4128.7229
410	0.35739	-4128.6794
460	0.35741	-4128.6878
实验值	0.35630 ^[28]	

将 GGA 近似的四个平面波截断能量 E_{cut} 对 Ni₃Al 晶胞进行几何结构优化,并计算其性能如表 1 所示,发现 E_{cut} 为 410 eV 时晶格常数 a_0 与实验结果最接近,因此本文对 Nb 在 Ni₃Al 中取代行为的研究采取 E_{cut} 为 410 eV 更合适,获得的 Ni₃Al 体系的最低能量为 -4128.6794 eV.

4. 计算结果与讨论

4.1. 晶胞的总能量

其他参数不变,晶胞结构和分子式相同只是占位不同的情况下,超晶胞总能量越低,体系越稳定.由表 2 可知,在相同的 Nb 原子浓度下,占据 Ni 格点的超晶胞以紧凑形式分布低于以松散形式分布的总能量.一个 Nb 原子占据 Ni 格点(Nb 原子浓度为 6.25at%)无需区分松散和紧凑分布,所以总能量相同.Nb 以紧凑形式占据 Ni 格点形成的体系更稳定.

4.2. 形成热

形成热就是物质反应后释放或吸收的能量;放热反应的形成热为负值,即生成物总能量小于反应物的总能量,吸热反应的形成热为正值,即生成物的总能量大于反应物的总能量,它可表示金属间化合物形成的难易程度,当形成热为负值时,其绝对值越大,表示此金属间化合物越易形成.形成热计算公式如下^[29]:

$$H_{\text{form}} = \frac{1}{x + y + z} (E_{\text{tot}} - xE_{\text{solid}}^{\text{Ni}} - yE_{\text{solid}}^{\text{Al}} - zE_{\text{solid}}^{\text{Nb}}), \quad (1)$$

式中, E_{tot} 为晶胞总能, $E_{\text{solid}}^{\text{Ni}}$, $E_{\text{solid}}^{\text{Al}}$, $E_{\text{solid}}^{\text{Nb}}$ 分别表示固态 fcc-Ni, fcc-Al 和 bcc-Nb 结构中平均每个原子的能量, x, y 和 z 分别表示 Ni, Al 和 Nb 原子在晶胞结构模型中的原子个数,在计算固态单原子能量时采用与金属间化合物超晶胞总能量相同的计算条件.

表2 不同浓度的 Nb 原子以松散和紧凑分布形式分别占据 Ni 格点时超晶胞的总能量/eV

$N_{\text{Nb}}/\text{at}\%$	Ni(松散)	Ni(紧凑)
6.25	-16710.0253	-16710.0253
12.5	-16904.7726	-16905.0638
18.75	-17100.2365	-17100.2845
25	-17295.6311	-17295.8814

Nb 的晶体结构是体心立方, Ni₃Al 的晶体结构是面心立方, 原子半径 $r_{\text{Nb}} > r_{\text{Al}} > r_{\text{Ni}}$, 根据置换固溶规律, 原子半径越接近则越容易发生置换取代, 溶质与溶剂的晶体结构是否相同, 是它们能否成为无限固溶体的必要条件^[30], 所以 Nb 在 Ni₃Al 合金中该优先置换 Al 原子, Nb 和 Ni₃Al 的晶体结构不同, 只能形成有限固溶体.

由图 3 可知, 各超晶胞的形成热均为负值, 表明它们均能够形成稳定结构. 对比相同 Nb 原子浓度下, Nb 以松散和紧凑分布两种形式占据 Ni 格点形成的超晶胞的形成热发现: 相同的原子浓度下, 以松散形式分布的超晶胞的形成热比以紧凑形式分布的形成热值大(原子浓度为 0 和 6.25at% 都只有一个超晶胞无需区别分布形式, 故形成热相同), 说明 Nb 占据 Ni 格点趋于紧凑形式分布. 不同原子浓度时, 随着浓度增加, 相同分布形式的超晶胞的形成热逐渐增大, 说明形成难度增加.

对比图 3 中在相同 Nb 原子浓度时, 以 3 种占据形式形成的超晶胞的形成热发现: Nb 原子占据 Al 格点的超晶胞的形成热比占据 Ni 格点的形成热小, 只有 Nb 原子浓度为 25at% 时例外, 因为这时已经形成另外一种金属间化合物 Ni₃Nb, 所以可不考虑, 说明 Nb 原子固溶到 Ni₃Al 合金中优先占据 Al 格点.

在超晶胞中 Al 只有一个格点位置, Nb 占据 Al 格点时无需区分松散和紧凑分布. 随着 Nb 原子浓度的增加, 超晶胞的形成热先减小后增加, 在 Nb 原子浓度为 6.25at% 时达到最小值 -0.4941 eV, 小于未掺杂体系(原子浓度为 0)的形成热, 此时体系最易形成. 在原子浓度为 12.5at% 时, 超晶胞的形成热大于未掺杂体系的形成热, 说明此时相对于未掺杂体系的超晶胞难形成. 尽管没有更细致地计算 6.25at%—12.5at% 之间的体系形成热, 但可以预期 Nb 原子在 Ni₃Al 中的最大固溶度应在 6.25at%—12.5at% 之间, 这与文献报道的 Nb 原子在 Ni₃Al 中的最大固溶度实验值(7.5at%) 相当一致.

祝国梁等人也有同样的分析,推出 Si 原子在 $TiAl_3$ 中最大固溶度范围在 12.5at%—18.75at% 之间^[31]. 由于第一性原理计算中的温度为 0 K,而实验温度 $T > 0$ K,这说明在有限范围内温度对 Nb 原子在 Ni_3Al 中固溶度的影响应该不大.

4.3. 结合能

晶体的强度、结构稳定性与其结合能密切相关,晶体的结合能是自由原子结合为晶体所释放的能量,也即晶体分解成单个原子时外界所做的功. 结合能的绝对值越大,则形成晶体越稳定. 结合能的计算公式如下^[32]:

$$E_{coh} = \frac{1}{x + y + z} (E_{tot} - xE_{atom}^{Ni} - yE_{atom}^{Al} - zE_{atom}^{Nb}), \quad (2)$$

式中, E_{tot} 为晶胞总能, E_{atom}^{Ni} , E_{atom}^{Al} , E_{atom}^{Nb} 分别表示 Ni, Al, Nb 自由原子的能量, x, y 和 z 分别表示 Ni, Al 和 Nb 原子在晶胞结构模型中原子个数,在计算自由原子能量时选取与金属间化合物晶胞总能量相同的条件.

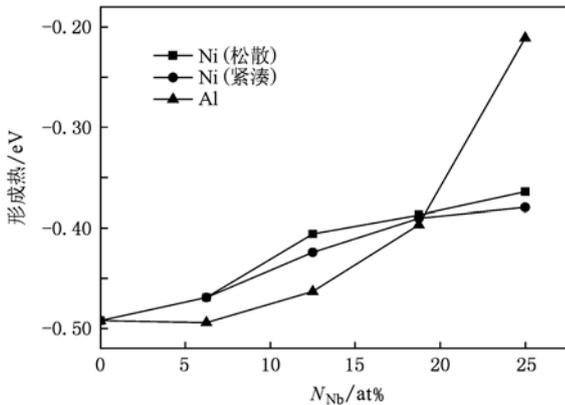


图3 不同原子浓度的 Nb 原子占据 Ni 格点和 Al 格点时的超晶胞的形成热

由图 4 可知,各超晶胞的结合能均为负值,表明其形成的结构均稳定,当 Nb 原子浓度 N_{Nb} 介于 0—25at% 之间时, Nb 占据 Al 格点和 Ni 格点时的超晶胞的结合能都随 Nb 原子浓度的增加而降低,从而稳定性增加,并且所有的掺杂体系的结合能值都比未掺杂体系的结合能值 -5.4412 eV 小,这说明 Nb 原子固溶到 Ni_3Al 合金中将会使体系的稳定性提高,并且含量越多体系的稳定性越高. 对比 Nb 原子占据 Ni 格点和 Al 格点时超晶胞的结合能时发现,在相同的 Nb 原子浓度时, Nb 占据 Al 格点时超晶胞

的结合能都比占据 Ni 格点时小,说明 Nb 占据 Al 格点时的超晶胞的稳定性比占据 Ni 格点时的好,进一步说明了 Nb 原子在 Ni_3Al 合金中优先占据 Al 格点,满足置换固溶规律. 以松散分布形式占据 Ni 格点超晶胞的结合能比紧凑分布形式大,进一步说明了 Nb 在合金中的占据应该是趋于紧凑分布.

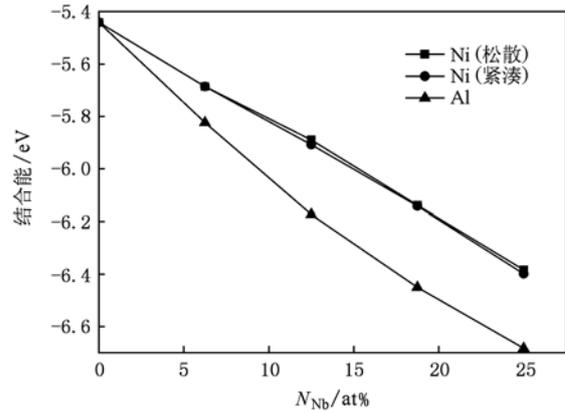


图4 不同原子浓度的 Nb 原子占据 Ni 格点和 Al 格点时的超晶胞的结合能

4.4. 态密度

为进一步了解 Nb 在 Ni_3Al 合金中的取代行为,选取有代表性的几个超晶胞进行态密度计算,从电子结构的角度来分析问题,如图 5 所示. Ni 的价电子是 $3d^8 4s^2$, Al 的价电子是 $3s^2 3p^1$, Nb 的价电子是 $4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$. $Ni_{12}Al_4$ 的成键电子主要分布在 $-9—6$ eV 区间,主要由 Ni3d 及 Al3s, 3p 的价电子贡献; $Ni_{12}Nb_4$ 成键电子主要分布在 $-9—2$ eV 区间,由 Ni3d 及 Nb4d 的价电子贡献,还有部分价电子分布在 $-33—-31$ eV, $-55—-56$ eV 区间,其中 $-33—-31$ eV 区间主要由 Nb4p 的价电子贡献, $-55—-56$ eV 区间主要由 Nb 的 4s 及 5s 的价电子贡献; $Ni_{11}Al_4Nb$ 的成键电子主要分布在 $-9—5$ eV 区间,由 Al3s 和 3p, Ni3d, Nb4d 的价电子贡献,还有部分价电子分布在 $-30—-31$ eV, $-54—-53$ eV 区间,其中 $-30—-31$ eV 区间主要由 Nb4p 的价电子贡献, $-54—-53$ eV 区间主要由 Nb 的 4s 及 5s 的价电子贡献; $Ni_{12}Al_3Nb$ 的价电子分布和 $Ni_{11}Al_4Nb$ 的分布基本一致,两者在费米能级上面的态密度差异较大,在进行态密度计算时,关于态密度与体系稳定性的关系,一般认为费米能级 E_F 越靠近能隙或能隙谷底,即 E_F 处态密度值越小体系

越稳定^[33],由图中可以看出 $Ni_{12}Al_3Nb$ 在费米能处的态密度值小于 $Ni_{11}Al_4Nb$,可知 $Ni_{12}Al_3Nb$ 比 $Ni_{11}Al_4Nb$ 稳定,这与结合能计算得出的结果一致. 总

体看来, Ni_3Al 合金中 Nb 元素的加入,使 Ni-Al-Nb 合金在费米能下的成键电子数目增多,稳定性增强.

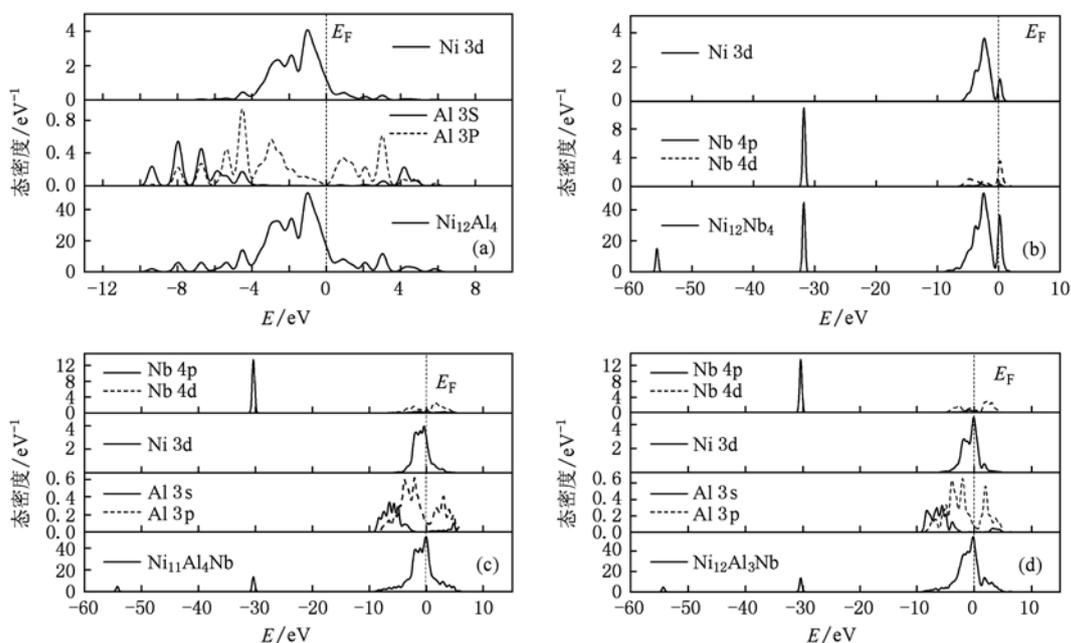


图5 代表性晶胞的态密度曲线 (a) $Ni_{12}Al_4$; (b) $Ni_{12}Nb_4$; (c) $Ni_{11}Al_4Nb$; (d) $Ni_{12}Al_3Nb$

4.5. 电荷密度

为了更直观地分析 Nb 对 Ni_3Al 合金中 Ni, Al 原子电荷分布的影响,选取具有代表性的超晶胞 (040) 面的差分电荷密度图(是指原子组成体系(团簇)之后电荷的重新分布,可以很清楚地看出体系

中原子的成键情况)如图 6 所示. 从图中可见, Nb 加入后电荷密度的分布发生了改变,且含量有所增加,在 Nb 和 Ni 原子间电荷密度变化最大,原子间键合的能力增强, Ni 与 Nb 不再是单一的离子态,它们之间有了共价键相互作用,从而增加了原子间的结合能力,提高了稳定性.

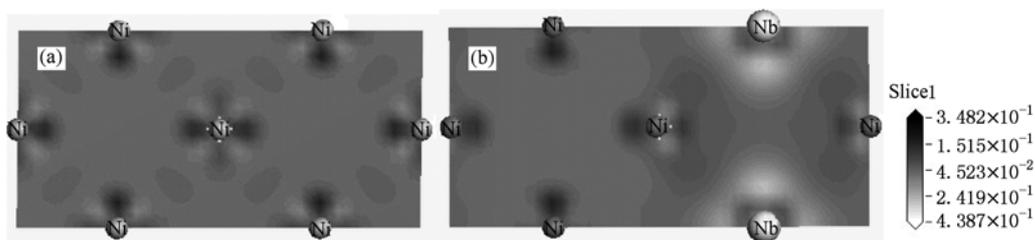


图6 差分电荷密度图(平行于 xz 平面的(040)面) (a) $Ni_{12}Al_4$; (b) $Ni_{11}Al_4Nb$

5. 结 论

本文采用基于第一性原理的平面波赝势方法研究了 Nb 在 Ni_3Al 中的取代行为和合金化效应. 计算了 Nb 在 Ni_3Al 中占据 Ni 格点和 Al 格点时超晶胞的形成热和结合能,结果表明在相同的原子浓度

下,占据 Al 格点的形成热和结合能比占据 Ni 格点的小,因此 Nb 在 Ni_3Al 中优先占据 Al 格点,同时还发现 Nb 原子在 Ni_3Al 中的固溶度应在 6.25at% — 12.5at% 之间,在有限范围内温度对其固溶度的影响不大. 本文还计算了 Nb 以松散和紧凑分布形式占据 Ni 格点的超晶胞的总能量,形成热和结合能,发现在相同的原子浓度下,以紧凑形式分布的超晶

胞的总能量,形成热和结合能比以松散形式分布的小,说明 Nb 在 Ni_3Al 中趋于紧凑分布. 最后还计算了 Nb 在 Ni_3Al 中形成的超晶胞的态密度和电荷密度,发现 Nb 进入 Ni_3Al 中使在费米能下的成键电子

数目增多,在 Nb 和 Ni 原子间电荷密度增加,故 Nb 原子固溶到 Ni_3Al 中能够提高合金的稳定性,起到固溶强化作用.

- [1] Sheng L Y, Zhang W, Guo J T 2009 *Intermetallics* **17** 572
- [2] Georgea E P, Liu C T, Linb H 1995 *Mater. Sci. Eng. A* **192/193** 277
- [3] Zhao YH, Hou H, Xu H 2003 *J. Mater. Sci. Tech. Sup II* (19) 18
- [4] Zhao Y H, Chen Z, Wang Y X, Tang L Y 2004 *Chin. J. Nonf. Metals* **14** 534 (in Chinese) [赵宇宏、陈 铮、王永欣、唐丽英 2004 中国有色金属学报 **14** 534]
- [5] Niu J G, Wang B J, Wang C B 2009 *Acta Metall. Sin.* **45** 1185 (in Chinese) [牛建钢、王宝军、王翠表 2009 金属学报 **45** 1185]
- [6] Zhang Y, Lin D L, Huang J 1997 *Acta Metall. Sin.* **33** 259 (in Chinese) [张 云、林栋梁、黄 劲 1997 金属学报 **33** 259]
- [7] Aoki K, Izumi O 1979 *J. Japan Inst. Metals* **43** 38
- [8] Baode S 1995 *Scrip. Metal. Mater.* **33** 1145
- [9] Zhang Y J, Xie Y Q, Li W M 1996 *Acta Metall. Sin.* **32** 479 (in Chinese) [张迎久、谢佑卿、李卫民 1996 金属学报 **32** 479]
- [10] Soga W, Kaneno Y, Takasugi T 2006 *Intermetallics* **14** 170
- [11] Tomihisa K, Kaneno Y, Takasugi T 2002 *Intermetallics* **10** 247
- [12] Kawahara K, Kaneno Y, Kakitsuji A, Takasugi T 2009 *Intermetallics* **17** 938
- [13] Lee D B, Santella M L 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **374** 217
- [14] Perez P, Gonzalez-Garrasco J L, Adeva P 1999 *Oxid. Metals* **51** 273
- [15] Izumi T, Mu N, Zhang L 2007 *Surf. Coat Techn.* **202** 628
- [16] Zhang J, Chen Z, Wang Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 631 (in Chinese) [张 静、陈 铮、王永欣 2009 物理学报 **58** 63]
- [17] Hu Q M, Yang R 2006 *Curr. Opin. Solid State. Mater. Sci.* **10** 19
- [18] Tomihisa K, Kaneno Y, Takasugi T 2002 *Intermetallics* **10** 247
- [19] Cermak J, Gazda A, Rothova V 2003 *Intermetallics* **11** 939
- [20] Soga W, Kaneno Y, Takasugi T 2006 *Intermetallics* **14** 170
- [21] Ohira K, Kaneno Y, Takasugi T 2005 *Mater. Sci. Eng.* **399** 332
- [22] Shi D M, Wen B, Melnik R, Yao S, Li T J 2009 *J. Solid State Chem.* **182** 266
- [23] Segall M D, Lindan Philip J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter.* **14** 2717
- [24] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [25] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [26] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [27] Pulay P 1969 *Mol. Phys.* **17** 197
- [28] Arroyave R, Shin D, Liu Z K 2005 *Acta Metall.* **53** 1809
- [29] Chen L, Peng P, Li G F, Liu J S, Han S C 2006 *Rare Metal Mater. Eng.* **35** 1065 (in Chinese) [陈 律、彭 平、李贵发、刘金水、韩绍昌 2006 稀有金属材料与工程 **35** 1065]
- [30] Cui Z X 1995 *Metallurgy and Heat Treatment* (Vol. 1) (Beijing: Machinery Industry Press) p64 (in Chinese) [崔忠圻 1995 金属学与热处理 (第一版) (北京:机械工业出版社) 第 64 页]
- [31] Zhu G L, Shu D, Dai Y B, Wang J, Sun B D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S210 (in Chinese) [祝国梁、疏 达、戴永兵、王 俊、孙宝德 2009 物理学报 **58** S210]
- [32] Zhou D W, Peng P, Hu Y J, Liu J S 2006 *Rare Metal Mater. Eng.* **35** 87 (in Chinese) [周恺武、彭 平、胡艳军、刘金水 2006 稀有金属材料与工程 **35** 87]
- [33] Zou J, Fu C L, Yoo M H 1995 *Phil. Mag.* **71** 45

First principles study on substitution behavior and alloying effects of Nb in Ni₃Al*

Zhao Yu-Hong^{1)†} Huang Zhi-Wei¹⁾ Li Ai-Hong¹⁾ Mu Yan-Qing¹⁾

Yang Wei-Ming¹⁾ Hou Hua¹⁾ Han Pei-De²⁾ Zhang Su-Ying³⁾

1) (College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

3) (College of Physics and Electronic Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(Received 1 October 2010; revised manuscript received 27 October 2010)

Abstract

By using the first-principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory, substitution behavior and alloying effect of Nb in Ni₃Al are studied. The analyses of the formation enthalpies, the cohesive energies and the densities of states of systems with different substitution behaviors show that Nb prefers to occupy the Al site. The site preference is determined primarily by the electronic structure, and the calculated result is in good agreement with the experimental result. In order to further study the site preference, the occupied sites are divided into being of relaxed distribution and unrelaxed distribution, which are two different distributions. The calculations of total energy, the formation enthalpy, the cohesive energy and the density of states of system indicate that Nb has a preference for unrelaxed distribution. In order to study the alloying effect of Nb in Ni₃Al, the calculations of cohesive energy, density of states of system and electronic charge density indicate that Nb in Ni₃Al could increase the stability of the alloy. The study also indicates that the limited solubility of Nb in Ni₃Al lie between 6.25at % and 12.5at %.

Keywords: first principles, Ni₃Al alloy, electronic structure, alloying effects

PACS: 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Lp

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50975263, 10972125), the Shanxi Provincial Foundation for Returned Scholars, China (Grant No. 2010-78), the Personnel Office Project in Shanxi Province Foundation for Returned Scholars.

† E-mail: zyh388@sina.com