

杂质S对Fe/Al₂O₃界面结合影响的第一性原理研究*

唐杰¹⁾ 张国英^{1)†} 鲍君善²⁾ 刘贵立³⁾ 刘春明⁴⁾

1) (沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

2) (沈阳新松机器人自动化股份有限公司, 沈阳 110168)

3) (沈阳工业建筑工程学院, 沈阳 110023)

4) (东北大学材料冶金学院, 沈阳 110819)

(2014年3月17日收到; 2014年5月27日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 研究了杂质S对Fe/Al₂O₃界面结合的影响. 计算结果表明: S在界面上Fe₃原子处的界面偏析能最小, 因此S易于向Fe₃原子处偏析. Fe/Al₂O₃界面的结合主要受界面两侧Fe和O原子间相互作用控制. 态密度、键重叠布居数和电子密度的计算结果均表明: S在界面处的偏析减弱了界面处Fe原子和O原子之间的相互作用, 而且S的存在会引起Fe和O原子之间较强的静电排斥, 这些导致了界面结合力的下降. 研究结果可以使我们深入理解S在Fe-Cr-Al合金界面处的偏析造成氧化膜与合金基体结合减弱及氧化膜在S偏聚处剥离的机理.

关键词: 氧化机理, 第一性原理, Fe/Al₂O₃界面结合, 偏析

PACS: 71.15.Mb, 73.20.-r, 68.35.Np, 68.35.Dv

DOI: 10.7498/aps.63.187101

1 引言

Fe-Cr-Al合金因其较好的抗氧化、耐腐蚀、耐高温、耐磨损等优点, 广泛应用于电热合金、汽车发动机的催化剂载体、气体透气管、柴油机和热交换机的结构材料. 在Fe-Cr-Al合金富铝、富氧表面层中, Al, Fe和O共存, 而且O与Al间的亲和能更大一些, 故合金表面的O原子优先与Al结合生成氧化物Al₂O₃^[1]. Fe-Cr-Al合金较好的抗腐蚀性能主要取决于表面形成的连续致密且黏着性良好的氧化铝膜, Al₂O₃的热稳定性好, 生长缓慢, 可缓解层间热应力, 而且能够阻隔腐蚀性气体的通过, 因此许多合金的设计都按照可以生成Al₂O₃膜来进行. 但在合金/氧化膜界面处, 最容易发生界面脱落, 从而引发整个氧化膜的直接剥落, 继而导致整个材料

系统失效. Fe/Al₂O₃界面的结合强度, 即氧化膜的黏附性, 也因此成为Fe-Cr-Al合金可靠性和寿命的关键.

文献[2]指出, 为保证合金具有较好的力学性能, $w(\text{Al})$ 应控制在16%以内, 这就要求Fe-Cr-Al合金必须含有足够的铬才能保证形成致密的Al₂O₃膜. 由于含有大量的 $w(\text{Cr})$ (18%—27%), 绝大多数的工业Fe-Cr-Al合金在高温下能形成几乎纯的Al₂O₃膜, 且随着氧化时间的增加, 氧化膜逐渐变厚并发生脱落.

在实验方面, Hou和Stringer^[3], Sigler^[4]发现合金基体中残留的杂质S向界面处偏聚, 而且采用俄歇扫描显微镜(SAM)在Fe-Cr-Al合金的氧化膜脱落区域表面检测出了S的存在, 指出S在界面处的偏聚削弱了氧化膜与合金基体的结合强度, 导致了氧化膜首先在S偏聚处发生脱落. 但是, 单纯

* 国家自然科学基金(批准号: 51371049)、辽宁省自然科学基金(批准号: 20102173)和沈阳师范大学实验中心主任基金(批准号: Sy201103)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: Gy Zhang1965@sina.com

依赖现有的实验方法和检测技术, 难以全面系统地认识它们之间的内在联系, 从机理上解释杂质 S 对界面结合的影响. 随着界面科学的不断发展, 迫切需要从理论上寻找答案. Li 等^[5]采用第一性原理方法研究了 Cr, Mo, Nb 元素掺杂对铁素体的晶粒间结合力的影响; Kohyama 等^[6]基于第一性原理方法计算了 metal/Al₂O₃ 的界面性质; 刘贵立^[7]则采用递归法证实了 S 在界面处发生偏聚, 并且削弱了界面间的结合力. 但是有关 Fe-Cr-Al 合金中 Fe/Al₂O₃ 界面微观结构的第一性原理研究尚未见报道. 因此, 本文采用第一性原理计算方法, 研究杂质 S 的偏聚对界面电子结构和界面结合力的影响.

2 计算方法和模型建立

2.1 计算方法

所有的计算均采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP^[8] 数据包完成. 电子交换相互作用采用广义梯度近似^[9]下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函描述. 为了减少平面波基矢个数, 本文采用超软赝势^[10]描述离子实与价电子之间的相互作用势, 各原子的价电子组态分别为: Fe-3d⁶4s², Al-3s²3p¹, O-2s²2p⁴, S-3s²3p⁴. 计算中选取平面波的截断能为 340 eV, 布里渊区 K 点取样为 5 × 5 × 1, 迭代计算时每个原子的总能量收敛设为 2.0 × 10⁻⁵ eV·nm⁻¹, 每个原子上的力低于 0.05 eV·nm⁻¹, 公差偏移小于 0.02 nm, 应力偏差小于 0.1 GPa. 为了得到精确的计算结果, 首先对各晶胞的结构优化, 基于优化构型, 再构建界面结构模型进行计算.

2.2 模型建立

由于 Fe(110) 面为密排面, 因此 Fe(110) 表面表面能低. Al₂O₃(0001) 面是密排面, 其表面能低. 所以, Fe-Cr-Al 合金在 Fe(110) 表面氧化容易进行. 通过晶格错配度的测试, 发现 Fe(110)(2 × 2) 面和 Al₂O₃(0001)(1 × 1) 面匹配获得模型的晶格错配度小于 5%. 可见 Fe 面生长 Al₂O₃, 其取向 Fe(110)/Al₂O₃(0001). 构造的界面模型如果含原子层数多, 计算量就较大, 而层数少, 则计算结果的误差又较大. 因此, 为了平衡计算量和计算结果的准确性, 选取 Fe(110)(2 × 2) 面和 Al₂O₃(0001)(1 × 1) 均为 5 层, 界面面间距取 Fe 和 Al₂O₃ 两相的层间距的平均值, 真空层的厚度为 1 nm. 构建的 Fe/Al₂O₃ 界面模型如图 1 所示. 为便于说明, 对界面附近的原子进行了编号. 进行界面结构优化时, 只有界面两侧一层 Fe 和一层氧原子允许弛豫.

3 计算结果与讨论

3.1 S 的界面偏析

界面结合能可以用来衡量界面构型的稳定性, 对于每一个界面模型, 都可以通过结构优化获得稳定的原子构型和最小化总能, 从而求得界面结合能^[11]:

$$E_{ad} = E_{in} - (E_{Fe} + E_{Al_2O_3}), \quad (1a)$$

$$E_{ad}^S = E_{in} - (E_{Fe} + E_{Al_2O_3} + E_S^{bulk} - E_{Fe}^{bulk}), \quad (1b)$$

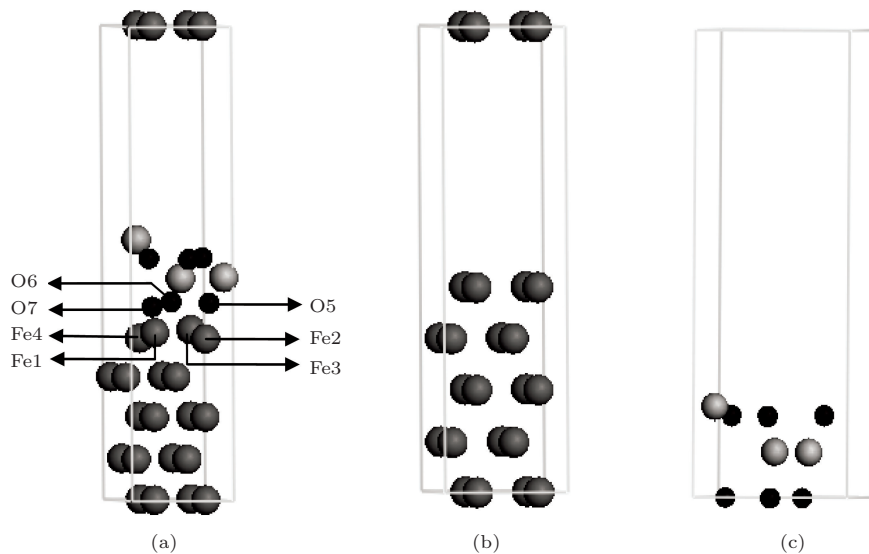


图 1 (a) Fe(110)(2 × 2)/Al₂O₃(0001)(1 × 1) 界面结构优化模型; (b) Fe(110) 面优化模型; (c) Al₂O₃(0001) 面优化模型; O 原子, Fe 原子和 Al 原子分别用黑色球、灰色球、白色球表示

(1a) 式为纯净界面的结合能, (1b) 式为S在界面偏聚时的结合能; E_{in} , E_{Fe} 和 $E_{Al_2O_3}$ 分别表示Fe(110)(2 × 2)/Al₂O₃(0001)(1 × 1)界面, Fe(110)和Al₂O₃(0001)表面总能; E_S^{bulk} 和 E_{Fe}^{bulk} 分别表示每个孤立的S和Fe原子的能量. 界面结合能越大, 说明界面结合力越小, 界面越不稳定. 经计算, 纯净界面的结合能为−10.01787 eV, 界面处掺杂S原子后的界面结合能为−5.04387 eV, 这说明S的掺杂严重削弱了合金界面的结合力, 降低了界面的稳定性.

为了计算杂质S原子在基体和界面处的杂质形成能, 分别用S原子取代基体和界面处的Fe原子. 杂质形成能定义为

$$E_{imp}^X = E_t^{X-S} - E_t^X + E_{Fe}^{bulk} - E_S^{bulk}, \quad (2)$$

其中, X 表示模型界面或基体, E_t^X 和 E_t^{X-S} 分别表示S原子在X处取代前后的总能, E_{Fe}^{bulk} 和 E_S^{bulk} 分别表示基体内每个Fe原子和S原子的总能.

杂质原子向界面处的偏析趋势可以用界面偏析能 E_{seg} 来衡量. 定义如下^[12]:

$$E_{seg} = E_{imp}^{in} - E_{imp}^{bulk}, \quad (3)$$

其中, E_{imp}^{in} 和 E_{imp}^{bulk} 分别表示S原子在界面和基体处的杂质形成能. E_{seg} 为负, 则说明S原子容易从基体内向界面处偏析; E_{seg} 越小, 偏析趋势越大. 再通过比较同一元素在界面不同位置的偏析能, 就可以确定该元素的偏析路径. 我们计算了界面不同位置处的偏析能, 列于表1. 当S原子取代界面上Fe3原子时, 界面偏析能最小, 即S向界面Fe3原子处偏析的趋势最大. 因此, 以下讨论S取代界面Fe3原子后对界面电子结构的影响.

表1 不同位置处的界面偏析能

位置	E_{seg}/eV
S-doped Fe1	0.0565
S-doped Fe2	0.0512
S-doped Fe3	−0.5573
S-doped Fe4	−0.4589

3.2 电子结构分析

S原子取代界面上Fe3原子前后, 界面上的O原子和Fe原子以及S原子的分波态密度, 如图2所示.

S原子取代界面上Fe3原子前, 从图2(a)—(d)可以看出, O的s电子和Fe3的s电子的态密度图

在−20 eV附近都有一个峰, O的p电子和Fe的s、d电子在0—8 eV区域内态密度呈多个峰值, 说明界面处O的s电子与Fe的s电子、O的p电子与Fe的s、d电子相互作用形成共价键. S原子取代界面上Fe3原子后, O原子的s电子与Fe的s电子作用还较强, 但Fe的s电子的态密度在0—7.5 eV范围内急剧降低, 与O的p电子的共价作用减弱(重叠减少). 再看界面两侧S与O的作用, 观察图2(a), (b), (e)和(f), S原子的s电子态密度峰值在−15 eV附近, 而O的s电子峰值在−20 eV附近, 可见O的s电子与S的s电子不成键. S的p电子在−7.5 eV附近有一个明显的双峰, 但O在S取代Fe3后, 其p电子在−7.5 eV附近却没有明显的峰, 说明S的p电子与O的p电子也没有共价作用. 界面两侧O与S没有相互作用, 使得界面在S偏聚处容易凸起起皱. 由图2(c)—(f)可见, S的s电子与Fe的s电子态密度在−15 eV附近有峰值, Fe的s电子态密度在−8 eV处有一峰值, 且较之前升高, S的p电子在−8 eV处也有一峰值, 这说明S与界面上的Fe原子有共价作用. 图3和图4是S原子取代前后的三维分波态密度, 可以清晰地比较取代前后的分波态密度.

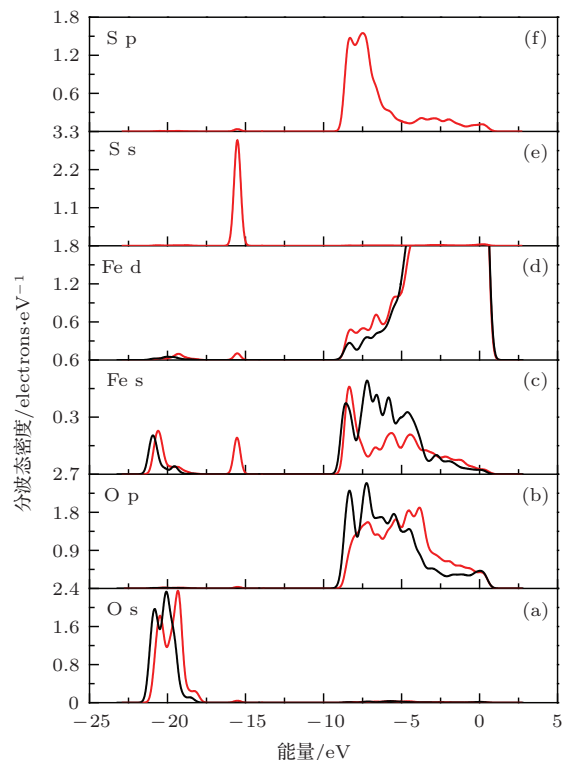


图2 S原子取代界面Fe3原子前后界面原子的分态密度

键的重叠布居数可反映两原子间共价键的强弱. 为此我们计算了S掺杂前后Fe/Al₂O₃界面附近各原子间成键的重叠布居数, 见表2. 其中, 原子

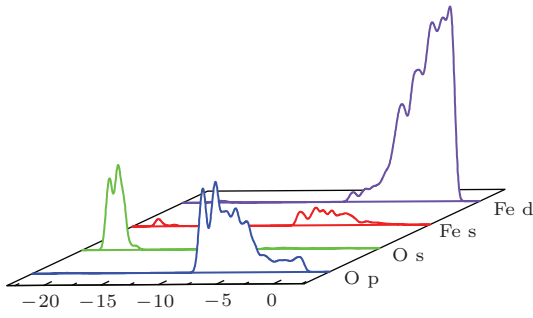


图3 S原子取代前的分波态密度

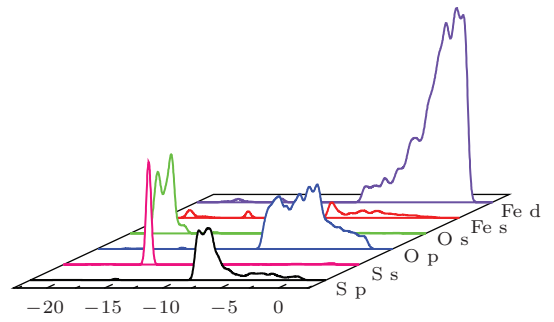


图4 S原子取代后的分波态密度

表2 掺杂前后界面处各键的重叠布居数

纯 Fe(110)/Al ₂ O ₃ (0001) 界面		掺 S 的 Fe(110)/Al ₂ O ₃ (0001) 界面					
Fe—O 键	重叠布居数	Fe—O 键	重叠布居数	O—S 键	重叠布居数	Fe—S 键	重叠布居数
Fe2—O5	0.53	Fe2—O5	0.44			Fe1—S(Fe3)	0.41
Fe3—O5	0.22			S(Fe3)—O5	-0.12		
Fe3—O6	0.46			S(Fe3)—O6	-0.14	Fe2—S(Fe3)	0.20
Fe4—O6	0.47	Fe4—O5	0.32				
Fe4—O7	0.32	Fe4—O7	0.28			Fe4—S(Fe3)	0.16

标号见图1. 重叠布居数值越大, 说明所成共价键越强^[13]. 表2中, 界面上的键O5—Fe2, O6—Fe4和O7—Fe4的布居数分别由S掺杂前的0.53, 0.47, 0.32下降为0.44, 0.32, 0.28, 说明掺杂S原子后界面上Fe原子与O原子之间的相互作用减弱. S取代Fe3原子前, O5—Fe3, O6—Fe3的布居数分别为0.22, 0.46, 共价性较强, 取代后, 布居数均变为负值, 这说明S与界面上的O原子间存在静电排斥力. 这些结果与前面态密度的讨论相一致, 但键的重叠布居数可以定量地反映键强度的变化. 界面两侧Fe与O的作用减弱, O与S相互排斥, 导致界面结合强度降低. S原子与界面同侧Fe原子间的重叠布居数也较大, 说明Fe—S间成键, 且作用较强.

图5和图6进一步给出了S原子掺杂前后Fe/Al₂O₃界面(110)面的电子密度图的二维和三维图像. 界面的电子密度分布情况不仅能显示界面各原子位置的相对变化趋势, 而且能反映界面体系中不同原子之间及化学键合状态^[14]. 由图5(b)可以看出, 界面处Fe原子和O原子有共有的电子密度曲线, 再次说明Fe—O形成较强的共价键. 图6中S掺杂后, 与邻近的Fe原子形成共有的密度曲线, 组成共价键, 这与上述态密度和重叠布居数分析一致. 同时, S原子偏离界面, 这是由S的负极化作用导致S与最邻近的O原子产生排斥力引起的. 这与Tolpygo和Viefhaus^[15]用俄歇电子能

谱法研究高温下S在Al₂O₃-FeCrAl合金界面的偏析结果一致.

从上述Fe-Cr-Al合金/氧化膜界面的电子结构

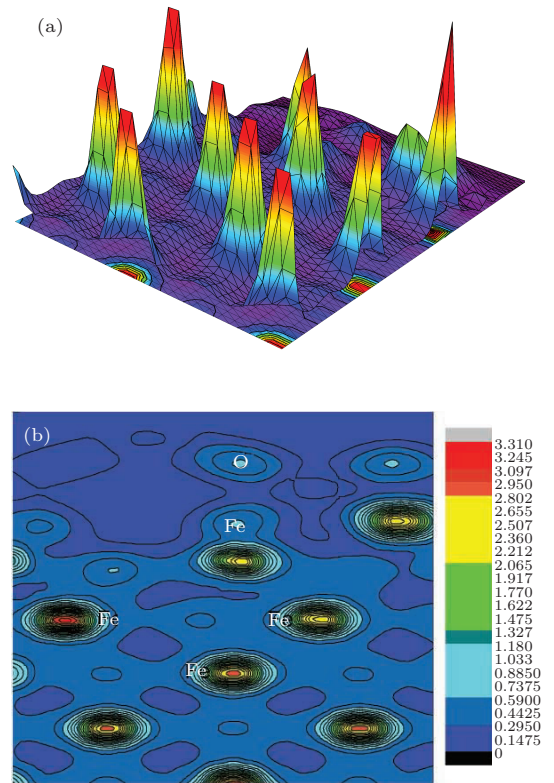


图5 (网刊彩色) 纯 Fe/Al₂O₃ 界面(110)面的三维和二维电子密度 (a) (110)面的三维图像; (b) (110)面的二维图像

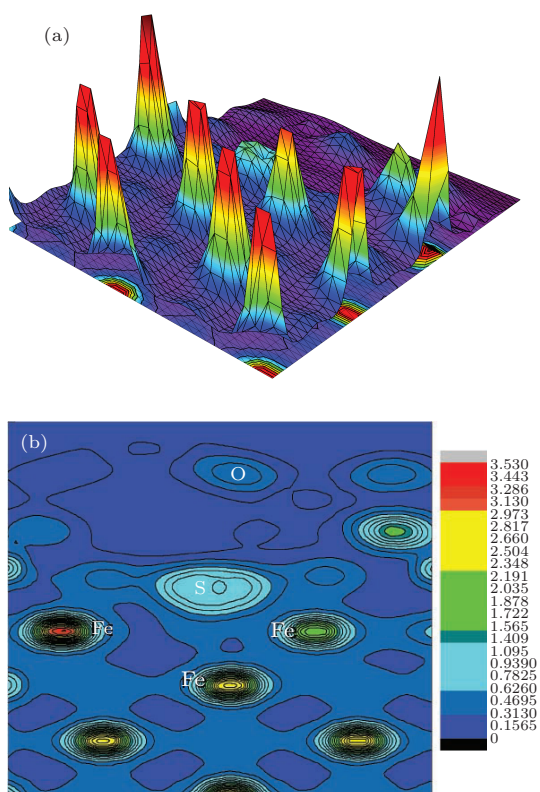


图6 (网刊彩色) S掺杂后Fe/Al₂O₃界面(110)面的三维和二维电子密度 (a) (110)面的三维图像; (b) (110)面的二维图像

讨论可知, S原子偏聚于合金/氧化膜界面后, 不仅削弱了界面两侧Fe原子与O原子之间的相互作用, 而且S与O原子之间存在静电排斥力. S与O原子之间的静电排斥力促使界面处产生内应力, 氧化膜发生变形以释放部分膜内应力, 合金基体亦随之变形以便与氧化膜保持黏附性, 从而整个氧化膜将会形成皱褶形貌或脱落. Al₂O₃氧化膜脱落, 会使氧化继续进行, 降低了Fe-Cr-Al合金的抗氧化性, 尤其是循环氧化, 与文献[16]的实验现象一致. 可见本文的第一原理研究可以揭示S的界面偏析导致Fe-Cr-Al合金氧化膜开裂剥落降低合金抗氧化性的机理[17].

4 结 论

采用第一性原理方法研究了S原子掺杂对Fe/Al₂O₃界面电子结构以及界面结合力的影响, 得到如下结论:

1) S原子在界面上Fe₃替位处的界面偏析能最

小, 为 $-0.5573 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 即S原子易于向Fe₃原子处偏析;

2) 态密度、重叠布居数和电子密度的计算结果均表明, S原子的掺杂不仅削弱了界面上Fe原子与O原子之间的相互作用, 而且S与O原子之间存在静电排斥力, 导致界面结合力的下降, 这可以解释Fe-Cr-Al合金氧化膜在合金/氧化膜界面结合力弱的地方, 即首先在S偏聚处开裂剥落, 从而降低了Fe-Cr-Al合金的抗氧化性, 尤其是循环氧化.

参考文献

- [1] Zhang G Y, Zhang H, Fang G L, Luo Z C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6442 (in Chinese) [张国英, 张辉, 方戈亮, 罗志成 2009 物理学报 **58** 6442]
- [2] Zhang Z G, Zhang X J, Pan T J, Niu Y 2007 *J. Iron Steel Res. Int.* **35** 38 (in Chinese) [张志刚, 张学军, 潘太军, 牛焱 2007 钢铁研究 **35** 38]
- [3] Hou P Y, Stringer J 1992 *Oxid. Met.* **38** 323
- [4] Sigler D R 1993 *Oxid. Met.* **40** 555
- [5] Li C X, Dang S H, Wang L P, Zhang C L, Han P D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 037102
- [6] Kohyama M, Tanaka S, Okazaki-Maeda K, Akita T 2007 *Mater. Trans.* **48** 675
- [7] Liu G L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 494 (in Chinese) [刘贵立 2010 物理学报 **59** 494]
- [8] Hong T, Smith J R, Srolovitz D J 1995 *Acta Metal. Mater.* **43** 2721
- [9] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [10] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [11] Guan W M, Pan Y, Zhang K H, Guo J M 2010 *Rare Metal Mat. Eng.* **39** 1339
- [12] Liu S Y, Shang J X, Wang F H, Zhang Y 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 225005
- [13] Wu L H, Zhao X Q, Gong S K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7794 (in Chinese) [吴丽红, 赵新青, 宫声凯 2008 物理学报 **57** 7794]
- [14] Fang L M, Gao J, Li H G 2012 *J. Yantai Univ.* **25** 98 (in Chinese) [房丽敏, 高洁, 李华刚 2012 烟台大学学报 **25** 98]
- [15] Tolpygo V K, Viehhaus H 1999 *Oxid. Met.* **52** 29
- [16] Hou P Y 2001 *Mater. Sci. Forum* **369** 23
- [17] Xin L, Li M S, Zhou L J, Li T F, Wang F H 2000 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **18** 330 (in Chinese) [辛丽, 李美栓, 周龙江, 李铁藩, 王福会 2000 中国稀土学报 **18** 330]

First-principles study of the effect of S impurity on the adhesion of Fe/Al₂O₃ interface*

Tang Jie¹⁾ Zhang Guo-Ying^{1)†} Bao Jun-Shan²⁾ Liu Gui-Li³⁾ Liu Chun-Ming⁴⁾

1) (College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

2) (Shenyang Siasun Robot & Automation Company Limited, Shenyang 110168, China)

3) (College of Constructional Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

4) (School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(Received 17 March 2014; revised manuscript received 27 May 2014)

Abstract

The effect of S impurity on adhesion of Fe(110)/Al₂O₃(0001) interface is studied by the first-principles plane wave pseudopotential method within the density functional theory. It is shown that S impurity prefers to occupy the site of Fe3 at Fe(110)/Al₂O₃(0001) interface substitutionally due to the smallest interface segregation energy. The adhesion of Fe(110)/Al₂O₃(0001) interface is mainly governed by the interaction between Fe and O atoms on both sides of interface. The calculation results of the partial density of states, Mulliken overlap population and the electron density all suggest that Fe-O interaction is weakened by the segregated S impurity at Fe/Al₂O₃ interface, and the presence of S impurity gives rise to stronger electrostatic repulsion between Fe and O atoms across Fe/Al₂O₃ interface, which all leads to a reduced adhesion for Fe/Al₂O₃ interface. As a result, the results obtained by the first principles can give us a deeper understanding of the mechanism of a reduced interface adhesion and the oxidation film spallation by the segregation of S impurity at FeCrAl alloy interface.

Keywords: oxidation mechanism, first principles, Fe/Al₂O₃ interface, segregation

PACS: 71.15.Mb, 73.20.-r, 68.35.Np, 68.35.Dv

DOI: 10.7498/aps.63.187101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51371049), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20102173) and the Experimental Central Director's Foundation of Shenyang Normal University, China (Grant No. Sy201103).

† Corresponding author. E-mail: Gy Zhang1965@sina.com