

难熔元素钨在 NiAl 位错体系中的占位及对键合性质的影响*

陈丽群^{1)†} 于涛²⁾ 彭小芳¹⁾ 刘健¹⁾

1) (中南林业科技大学理学院, 长沙 410004)

2) (钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

(2012年10月22日收到; 2013年2月4日收到修改稿)

用第一性原理离散变分方法研究了难熔元素钨(W)在金属间化合物NiAl(100)(010)刃型位错体系中的占位以及对键合性质的影响, 计算了纯位错体系和掺杂体系的能量参数(结合能、杂质偏聚能及原子间相互作用能)、态密度和电荷密度分布. 体系结合能和杂质偏聚能的计算结果表明: 难熔元素W优先占据Al格位. 此外, 由于难熔元素W的4d轨道与近邻基体原子Ni的3d轨道和Al的3p轨道的杂化, 使得掺杂体系中难熔元素W与近邻基体原子间的相互作用能加强; 同时难熔元素W与位错芯区近邻基体原子间有较多的电荷聚集, 这表明W与近邻基体原子间形成了较强的化学键. 难熔元素W对NiAl化合物的能量及电子结构有较大的影响, 从而影响位错的运动及NiAl金属间化合物的性能.

关键词: 电子结构, 位错, 金属间化合物, 杂质

PACS: 71.15.Mb, 71.55.Ak, 61.72.Lk, 61.72.sh

DOI: 10.7498/aps.62.117101

1 引言

NiAl 金属间化合物具有较高的熔点(1638 °C)、较低的密度(5.90 g/cm³)、较高的杨氏模量(240 GPa)、较高的热导性(70—80 W/m·K), 以及优良的抗高温氧化性等特点. 且晶体结构为体心立方基超点阵, 结构简单, 对称性高, 进行塑性变形的潜力大, 因此可以预期用作理想的高温结构材料. 但是, NiAl 合金的低温塑性差和高温强度低这两个致命的缺点制约了它的实际应用. 因此, 材料科学工作者通过很多技术去拓展它的性能, 如合金化、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^[1], 其中合金化是用来改善 NiAl 合金力学性能的一种非常有效的方法之一^[2-4]. 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^[5,6].

Tang 等^[4]利用 XRD, SEM, EDX 等方法研究了 Ti, Hf, Nb 及 W 对 NiAl-Cr(Mo) 金属间化合物的微观结构和力学性能的影响, 结果发现添加元素 Ti, Hf, Nb 和 W 对合金的高温屈服强度和室温屈服强度及韧性有大的改善. Djajaputra 等^[7]对 NiAl 中轻杂质(B, C, N, O, Si, P, S)杂化进行了第一性原理研究, 发现 N, O 使材料脆化, 而 B, C 与近邻基体 Ni 和 Al 原子间形成了共价键使得 NiAl 金属间化合物的结合加强, Si, P, S 的成键性质与 B, C 类似. 近年来有关 NiAl 合金化的研究较多^[8,9], 但主要集中在完整晶体中的合金化, 而材料的性能受多种因素的影响, 如杂质含量、结构缺陷等. 杨等^[10-13]研究发现, NiAl 合金拉伸延展性的增强与区域位错的形成及运动密切相关. 因此了解合金元素与位错之间的相互作用对改善材料性能具有重要的意义, 位错与杂质元素之间的相互作用机理有两种成熟的

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB606402)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: clqun123@sohu.com

观点: 其一是对于大多数合金, 掺杂原子和基体原子大小失配是主要的因素; 另一种观点则认为掺杂原子的电子结构起主要的作用, 因为 NiAl 合金的机械性能主要依靠增加的微量合金. 首先一个合金原子会改变基体原子的电子结构和电子间的相互作用等特征; 反过来, 也会影响能级特征和能级的跃迁.

Kontsevoi 等^[14]使用 real-space 紧束缚线性 muffin-tin 轨道的方法研究了在 NiAl 中 $\langle 100 \rangle (010)$ 刃型位错和掺杂元素 (Ti, V) 之间的相互作用, 计算结果表明: 在位错芯区基体原子电子态被发现主要通过化学相互作用和电子相互作用两种机理引起杂质位错相互作用. 这个结果很好地解释了为什么 NiAl 合金的固溶强化效应同杂质的电子结构有关而不是与大小失配有关. 最近陈等^[15,16]用第一性原理方法研究了 NiAl 中轻杂质原子 (B, C, N) 与位错的相互作用, 结果表明: 轻杂质原子同它近邻的基体原子有强烈的相互作用, 杂质原子对位错有较强的钉扎效应, 这个结果被期待可以提高 NiAl 合金的强度. 近年来, 虽然 NiAl 合金的研究备受关注, 但有关从电子层次对位错和杂质之间相互作用的研究报道很少. 困难熔元素最重要的优点是具有良好的高温强度, 对熔融碱金属和蒸汽有良好的耐蚀性能. 同时 Wang 等^[17]研究发现 NiAl 合金中绝大多数的错位都是 Burgers 矢量为 $b = \langle 100 \rangle$ 的刃型位错, 因此本文对难熔元素 W 与 $\langle 100 \rangle (010)$ 刃型位错之间的相互作用进行第一性原理研究, 第一性原理研究方法广泛地应用于金属^[18]、合金^[19]及金属间化合物^[20]的电子结构计算.

2 模型与方法

使用分子动力学方法获得 NiAl 中 $\langle 100 \rangle (010)$ 刃型位错平衡构型^[15,16]. 其结构具有 C_{2v} 的对称性, 在垂直位错线方向, $\langle 100 \rangle (010)$ 刃型位错有两个不等价的 (001) 原子面 (分别称作 A 和 B), 在位错线方向的堆垛顺序是 ABAB, 位错的原子构型如图 1 所示. 很明显, 位错芯区的原子构型不同于完整晶体, 位错的出现使材料结构发生改变, 很可能会导致材料的性质发生大的变化.

由于 A 原子面的原子既可以是 Ni 原子也可以是 Al 原子, 因此可建立二个原子模型, 当 A 原子面上的原子是 Ni 原子时, 称该模型为 Ni 心位错芯, 当 A 原子面上的原子是 Al 原子时, 称该模型为 Al

心位错芯. 为了研究难熔元素 W 对 $\langle 100 \rangle (010)$ 刃型位错电子结构的影响, 将 W 引入位错芯. 基于使杂质原子有尽量高的局域对称性, 且只考虑单杂质模型, 因此将 W 替换图 1 中标注为 1 的原子. 电子结构计算模型沿位错线方向取七个原子面, 包括杂质原子共有 209 个原子. 采用 DMol^[21,22] 方法对掺杂模型进行结构优化, 在优化过程中, 只对图 1 中标注阿拉伯数字的原子及等价原子进行弛豫. 能量梯度和原子位移的收敛判据分别为 0.001 Ry/a.u 和 0.001 Å, 结合能收敛到 0.00001 Ry, 如果各原子轨道集居数在相邻两步自洽迭代中差值的方均根收敛至 10^{-5} , 则表示结果收敛.

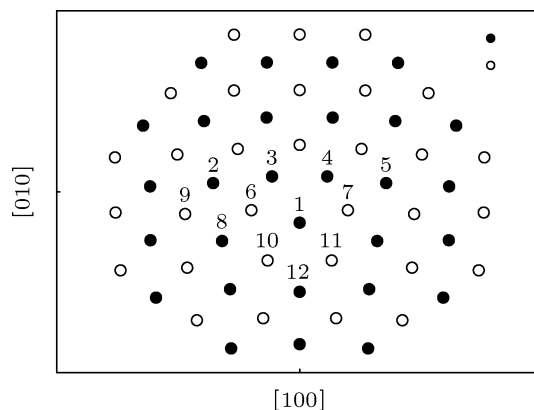


图 1 $\langle 100 \rangle (010)$ 刃型位错的平衡原子构型, 实心圆和空心圆符号分别表示堆垛原子面 A(●), B(○) 上的原子

本文采用离散变分方法 (DVM)^[23] 计算未掺杂位错 (纯位错) 体系和掺杂位错体系的电子结构, 该方法是在密度泛函理论框架下, 求解 Kohn-Sham 方程:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ks}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中

$$V_{ks}(\rho) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{nc}(\rho),$$

$$V_{nc}(\rho) = \frac{d(\rho \epsilon_{nc}(\rho))}{d\rho},$$

单电子波函数 (分子轨道) $\psi_i(\mathbf{r})$ 展开为原子基函数 $\phi_i(\mathbf{r})$ 的线性组合形式:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_i C_{ii} \phi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

该方法成功地应用于金属^[24]、合金^[25]及金属间化合物^[26]的电子结构计算.

3 结果与讨论

3.1 能量分析

杂质偏聚能 (E_{seg}) 可以用来描述杂质对体系稳定性的影响, E_{seg} 定义为 [27]

$$E_{\text{seg}} = \frac{E_{\text{b}}^{\text{dop}} - E_{\text{b}}^{\text{clean}}}{N}, \quad (3)$$

其中 $E_{\text{b}}^{\text{dop}}$ 和 $E_{\text{b}}^{\text{clean}}$ 分别表示掺杂体系与未掺杂体系的结合能, N 是掺杂体系中杂质原子数. 同时通过计算结合能来决定体系的平衡构型和性质是理论研究中的常用手段之一. 本文使用 DMol 方法计算了 NiAl 合金 [100](010) 刃型位错中掺难熔元素 W 体系的结合能及杂质偏聚能, 对于 Ni 心位错芯和 Al 心位错芯二个模型的结果在表 1 中给出.

表 1 NiAl 位错体系的结合能 E_{b} 和杂质偏聚能 E_{seg}

能量	Ni 位错芯		Al 位错芯	
	纯位错	掺 W 位错	纯位错	掺 W 位错
E_{b}/eV	-714.98	-717.71	-668.59	-673.53
E_{seg}/eV		-2.73		-4.94

由表 1 可知, 与不掺杂体系相比较, 掺杂体系的结合能更低, 这反映了掺杂元素有利于体系的稳定. 由杂质偏聚能可以看出, Al 位错芯的 E_{seg} 比 Ni 位错芯的 E_{seg} 低得多, 几乎相差一半, 这表明掺杂元素 W 优先占据 Al 位错芯中的 Al 格位, 这一结果与 Song 等人 [28] 的研究结果一致, 他们用离散变分方法研究了加入有序化合物 NiAl 中的合金化元素对其化合物电子结构及性能的影响, 通过计算 NiAl-X ($X = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Si}, \text{Ga}$) 合金体系的电子结构及结合能发现: 所有元素有强

的 Al 格位择优占位优势, 因此下面只计算 Al 位错芯体系的电子结构.

3.2 原子间相互作用能

在固体物理中, 常用结合能表征原子的结合强度, 但这只具有统计意义, 它不能反映在微观尺度上结合力与晶体方向的依赖关系. 基于量子力学 Green 函数理论, Wang 发展建立了原子间相互作用能的数学表述 [29], 即用计算给出的群表象下的本征矢矩阵及相应的哈密顿矩阵, 通过表象变换建立原子轨道表象下的波矢矩阵及哈密顿矩阵, 从而给出原子间相互作用能. 原子 1 和 m 间的相互作用能为

$$E_{lm} = \sum_n \sum_{\alpha\beta} N_n a_{n\alpha l}^* a_{n\beta m} H_{\beta m \alpha l}, \quad (4)$$

其中 N_n 为分子轨道为 ψ_n 的占据数, $a_{\alpha l} = \langle \phi_{\alpha l}(r) | \psi_n(r) \rangle$, $H_{\beta m \alpha l}$ 是与 m 原子的 β 轨道和 l 原子的 α 轨道相联系的哈密顿矩阵元.

原子间相互作用能类似于键序 (Bond Order), 但包含了哈密顿相互作用矩阵, 所以它既反映了原子间电子云的交叠, 同时也反映了原子间的轨道杂化, E_{lm} 非常具体地反映了原子间的相互作用的情况. 通常情况下, 两原子间相互作用能的数值负得越多, 表明两原子间相互作用越强.

掺 W 位错体系中位错芯中一些原子对的相互作用能呈现在表 2 中, 为了比较, 纯位错芯体系中对应原子对的相互作用能也同时在表 2 中给出. 为了更清楚地看出难熔元素 W 对 NiAl 合金性能的影响, 掺杂体系与纯位错体系之间的相互作用能的变化也给在表 2 中.

表 2 纯位错芯和掺杂位错芯中被选原子对的原子间相互作用能 (单位 eV), 其中 E_{clean} 和 E_{imp} 分别表示纯位错芯和掺杂位错芯中被选原子对的原子间相互作用能, $\Delta E_{\text{W}} = E_{\text{imp}} - E_{\text{clean}}$. 1 号原子在纯位错芯中表示 Al 原子, 而在掺杂位错芯表示杂质原子 W. 阿拉伯数字对应于图 1 中的原子序号

原子对	1-Ni6	1-Ni10	1-Al3	1-Al12	Al3-Al4	Ni6-Ni9	Ni10-Ni11
E_{clean}	-1.35	-1.03	-0.71	0.02	-1.50	-0.70	-0.93
E_{imp}	-1.86	-1.72	-1.46	-0.13	-1.99	-0.92	-0.91
ΔE_{W}	-0.51	-0.69	-0.75	-0.15	-0.49	-0.22	0.02

从表 2 可以看出除了 Ni10-Ni11 原子对之外, 掺杂原子和它近邻原子之间的相互作用能明显增加, 这就意味着与纯位错体系相比较, 用 W 替换 Al 原子可以提高原子间的相互作用能. 另外, 在掺杂体系中基体原子之间的相互作用也增加了 (如 Al3-Al4 和 Ni6-Ni9 原子对). 尤其是掺杂原子与其

最近的基体原子 (Ni6, Ni10) 和次近邻的基体 Al3 原子的相互作用比在纯位错体系中 1 号原子 (Al) 和与之相对应的 Ni6, Ni10 和 Al3 原子间的相互作用强很多. 因此, 在掺杂体系中杂质原子可以大大地提高原子间的相互作用, 使得掺杂位错体系的运动比纯位错体系更困难, 这可能有利于 NiAl 合金

强度的提高. 而掺杂体系中 Ni10-Ni11 原子对的相互作用能比纯为位错体系仅少了 0.02 eV, 近似没变, 这可能是因为这对原子离杂质原子 W 较远, 这也说明了杂质原子影响的局域性.

3.3 态密度

由于是在实空间中求解 Kohn-Sham 方程, 得到的本征能级是分立的, 而实际固体中能级应为准连续的. 为了模拟这种连续性以获得态密度 (DOS)^[30], DVM 中用 Lorentz 展宽方法, 定义原子 n, l 轨道的分波态密度 (PDOS) 为

$$D_{nl}^v(E) = \sum_k f_{nl,k}^v \frac{\sigma/\pi}{(E - \varepsilon_k)^2 + \sigma^2}, \quad (5)$$

式中 $f_{nl,k}^v$ 的定义来自 v 原子 nl 轨道对第 k 个分子轨道的集居数贡献, 其定义式为

$$f_{nl,k}^v = \sum_j \frac{2q_{ii}^k}{q_{ii}^k + q_{jj}^k} q_{ij}^k, \quad (6)$$

$$q_{ij}^k = C_{ki} C_{kj} S_{ij} n_k, \quad (7)$$

ε_k 为能量本征值, σ 为 Lorentz 函数的半宽度.

态密度与原子间的成键特性密切相关, 利用 DVM 计算得到的 PDOS 如图 2 所示, 图 2(a) 和 (b) 分别为纯位错体系和掺 W 位错体系中芯区原子的 PDOS. 比较图 2(a) 和 (b) 发现有二个明显的特点, 一是两体系中位于反键区最大多数是 p 轨道和较少的 s 轨道, 而 d 轨道几乎都位于成键区, 这与最外层价电子的性质一致; 二是掺杂体系中每个原子的 PDOS 曲线较纯位错体系对应原子的 PDOS 曲线都朝更低能级移动, 特别是 Al3 原子 3s3p 轨道和 Ni6、Ni10 原子的 3d4s 轨道移动的幅度更大, 这意味着掺杂体系中位错芯区原子的价电子移到更深能级, 并与杂质原子 W 的价电子参与了成键, 使得杂质原子与近邻基体原子间的相互作用加强. 此外, 从图 2(a) 看到, 对于纯位错体系中心原子 Al1 的 3s3p 轨道与近邻 Al3 原子的 3s3p 及 Ni6 和 Ni10 的 4s 轨道有强的杂化, 而与 Ni6 和 Ni10 的 3d4p 轨道几乎没有相互作用. 对于掺杂体系, 从图 2(b) 可看出, 难熔元素 W 替换 Al1 原子后, 主要是 W 原子的 4d 轨道与近邻 Al3 原子的 3p 轨道及 Ni6、Ni10 原子的 3d 轨道杂化, 而与 Al3 原子的 3s 轨道及 Ni6、Ni10 的 4s4p 轨道几乎无相互作用. 由此可见, W 替换 Al1 后, 主要由于杂质原子 W 的 4d 轨道与近邻基体原子 Al3 的 3p 轨道及 Ni6、Ni10 的 3d 轨道杂

化, 使得位错芯区难熔原子与近邻基体原子间相互作用加强,

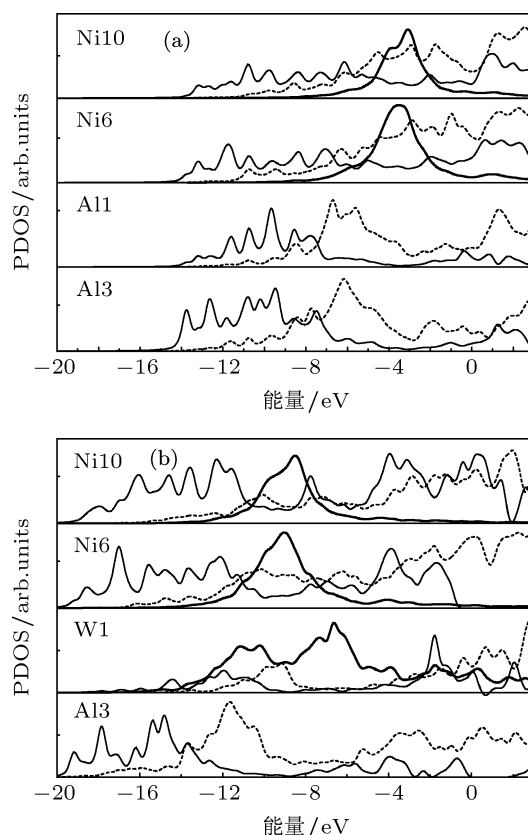


图 2 杂质原子和其近邻原子的 PDOS 曲线 (a) 纯位错体系; (b) 掺 W 位错体系 (厚实线和薄实线及虚线分别表示 d, s 和 p 轨道, Fermi 能级平移到零)

3.4 差分电荷密度

为了更直观地了解难熔元素 W 对 NiAl 合金性能的影响, 计算了掺杂位错芯体系的差分电荷密度分布, 其定义为

$$\Delta\rho_{\text{imp}} = [\rho(\text{dis}_{\text{sub}}) - \rho_{\text{free}}(\text{dis}_{\text{sub}})] - [\rho(\text{dis}_{\text{clean}}) - \rho_{\text{free}}(\text{dis}_{\text{clean}})], \quad (8)$$

其中 $\rho(\text{dis}_{\text{sub}})$ 和 $\rho_{\text{free}}(\text{dis}_{\text{sub}})$ 分别表示掺杂位错芯 (disub) 体系结合原子和自由原子的电荷密度, $\rho(\text{dis}_{\text{clean}})$ 和 $\rho_{\text{free}}(\text{dis}_{\text{clean}})$ 分别为纯位错芯 (dis-clean) 体系结合原子和自由原子的电荷密度, $\Delta\rho_{\text{imp}}$ 定义为杂质引起的电荷密度差分. 包含杂质原子 W(001) 原子面和 (100) 原子面的 $\Delta\rho_{\text{imp}}$ 如图 3(a) 和 (b) 所示.

从图 3(a) 可以看出, 在掺杂位错芯体系中可以看到明显的电荷重新分配. 电荷分布主要集中在杂质原子 W 和邻近原子 (Al3, Al4, Al8, Al12) 之间, 这表明在掺杂原子和它邻近的 Al 原子之间形成了很

强的化学键. 另一个特点是掺杂原子 W 和 Al 原子之间的相互作用集中在杂质原子附近的小区域内.

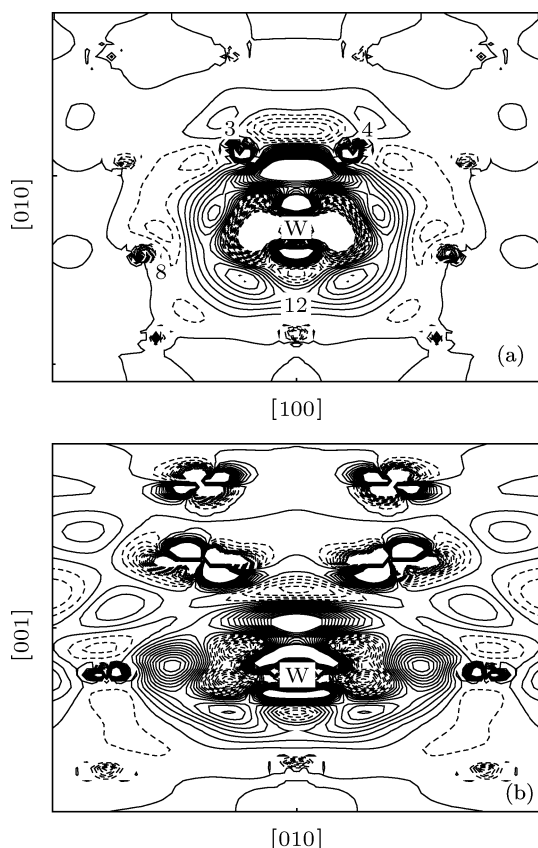


图3 掺杂位错芯体系包含杂质原子 W 的 (001) 原子面和 (100) 原子面的差分电荷密度分布 (a) (001) 原子面; (b) (100) 原子面. 等高线间隔为 0.002 e/a.u.^3 , 实线和虚线分别表示得到电荷和失去电荷

从图 3(b) 也可以看到, 掺杂原子 W 与它近邻的基体原子之间有电荷的积累. 这意味着沿着位错线方向掺杂原子和其近邻基体原子 (Ni) 间的相互作用也加强了, 电荷密度分析的结果与原子间相互

作用能的结果是一致的. 以上对原子间相互作用能、态密度和电荷密度的分析都反映出, 难熔原子对 NiAl 中 $\langle 100 \rangle (010)$ 位错芯有较强的钉扎效应, 这必然也会影响镍铝合金的力学性能.

4 结论

本文利用 DMol 方法计算了 NiAl $\langle 100 \rangle (010)$ 二种几何位错芯模型的结合能和杂质偏聚能, 二个掺杂体系的结合能较纯位错体系的结合能都低, 且 Al 位错芯体系的杂质偏聚能比 Ni 位错芯低 2.21 eV , 这表明难熔元素 W 的添加使体系更加稳定, 且 W 倾向于替代 Al 位错芯体系中的 Al 原子. 利用 DVM 方法仅研究了难溶元素 W 对 NiAl $\langle 100 \rangle (010)$ Al 位错芯电子结构的影响, 计算了原子间相互作用能、态密度及电荷密度分布. 原子间相互作用能, 计算结果表明: 与纯位错体系比较, 在掺杂体系中杂质原子与基体原子间相互作用增强了, 尤其是掺杂原子与其最近邻的基体原子间 (Ni6, Ni10) 和次近邻 Al3 原子间的相互作用明显强于在纯位错体系中 Al11 原子和与其对应的基体原子间的相互作用; 同时掺杂体系中, 基体原子本身之间的相互作用也有所加强. 态密度和电荷分布的结果表明: 在 W 原子与其邻近的基体原子之间有更多的电荷聚集, 这说明 W 原子与近邻基体原子形成了较强的化学键, 且原子间相互作用的加强, 主要是由于 W 原子的 4d 轨道与近邻基体 Al 原子的 3p 轨道及 Ni 原子的 3d 轨道之间的杂化. W 原子与错位相互作用的加强可能有利于材料强度的提高. 总之, 难熔元素 W 的加入, 大大改变了 NiAl 合金的能量及电子结构, 从而影响位错的运动及材料的性能.

- [1] Guo J T, Ren W L, Zhou J 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 667 (in Chinese) [郭建亭, 任维丽, 周健 2002 金属学报 **38** 667]
- [2] Darolia R 1991 *JOM* **43** 44
- [3] George E P, Liu C T 1990 *J. Mater. Res.* **5** 745
- [4] Tang L Z, Zhang Z G, Li S S, Gong S K 2010 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **20** 212
- [5] 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]
- [6] Shang J X, Yu T B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1179 (in Chinese) [尚家香, 于潭波 2009 物理学报 **58** 1179]
- [7] Djajaputra D, Cooper B R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 205108
- [8] Takasugi T, Kishino J, Hanada S 1993 *Acta Metall. Mater.* **41** 1009
- [9] Hu X L, Zhang Y, Lu G H, Wang T 2009 *J Phys. Condens Matter.* **21** 025402
- [10] Pollock T M, Lu D C, Shi X, Eow K 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **317** 241
- [11] Yang C 2006 *Int. J. Mech. Sci.* **48** 950
- [12] Ghosh B, Crimp M A 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **239-240** 142
- [13] Ebrahimi F, Shrivastava S 1998 *Acta Mater.* **46** 1493
- [14] Kontsevoi O Yu, Gornostyrev Yu N, Freeman A J, Katsnelson M I., Trefilov A V 2001 *Philos. Mag. Lett.* **81** 455
- [15] Chen L Q, Yu T 2011 *Sci. China Physics, Mechanics & Astronomy* **54** 815
- [16] Chen L Q, Qiu Z C 2011 *Defect and Diffusion Forum* **318** 23
- [17] Wang Y L, Jones I P, Smallman R E 2006 *Intermetallics* **14** 800
- [18] Fan X J, Liu F Q, Yin D 2005 *Chin. Phys.* **14** 2287
- [19] Feng H J, Liu F M 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 671
- [20] Li Q X, Li Z Y, Zhu Q S, Yang J L, Hou J G 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1877 (in Chinese) [李群祥, 李震宇, 朱清时, 杨金龙, 侯建国 2001 物

- 理学报 50 1877]
- [21] Delley B 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 7245
- [22] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [23] Guenzburger D, Ellis D E 1992 *Phys. Rev. B* **45** 285
- [24] Chen L Q, Wang C Y, Yu T 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 023715
- [25] Wang S Y, Wang C Y, Sun J H, Duan W H, Zhao D L 2001 *Phys. Rev. B* **65** 035101
- [26] Dang H L, Wang C Y, Yu T 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083702
- [27] Yan J A, Wang C Y, Duan W H, Wang S Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 214110
- [28] Song Y, Guo Z X, Yang R, Li D 2001 *Acta Mater.* **49** 1647
- [29] Wang C Y 1995 *Defect Diffus. Forum* **125-126** 79
- [30] Delley B, Ellis D E, Freeman A J, Bearends E J, Pos D 1983 *Phys. Rev. B* **27** 2132

The site preference of refractory element W in NiAl dislocation core and its effects on bond characters*

Chen Li-Qun^{1)†} Yu Tao²⁾ Peng Xiao-Fang¹⁾ Liu Jian¹⁾

1) (College of Science, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

2) (Division of Functional Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(Received 22 October 2012; revised manuscript received 4 February 2013)

Abstract

The site occupancy of refractory element W in the $\langle 100 \rangle$ (010) edge dislocations of NiAl intermetallic compounds and its effect on NiAl properties are studied by the first-principles discrete variational method. The energetic parameters (binding energy, the impurity segregation energy and the interatomic energy), the density of states and the charge density are calculated respectively for the clean dislocation system and the doped dislocation system. The calculated results of the binding energy and the impurity segregation energy suggest that W exhibits a strong Al site preference. The interactions between the refractory elements W and the neighbouring host atoms are strengthened due mainly to the hybridization of 4d orbital of impurity atom and 3d orbital of host Ni atoms (3p orbital of host Al atom). Meanwhile, some charge accumulations appear between impurity atom and neighbouring host atoms in the dislocation core, indicating that strong bonding states are formed between the impurity atom and its neighbouring host atoms. The refractory element W greatly affects the energy and the electronic structure of NiAl intermetallic compounds, and in turn influences the motion of dislocation and the properties of NiAl compound.

Keywords: electronic structure, dislocation, intermetallic compounds, impurity

PACS: 71.15.Mb, 71.55.Ak, 61.72.Lk, 61.72.sh

DOI: 10.7498/aps.62.117101

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB606402).

† Corresponding author. E-mail: clqun123@sohu.com