

# Ni-Al-Cr 合金中团簇加连接原子模型的第一性原理计算\*

姜福仕<sup>1)2)3)</sup> 王伟华<sup>2)</sup> 李鸿明<sup>2)</sup> 王清<sup>1)</sup> 董闯<sup>1)4)†</sup>

1) (大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2) (内蒙古民族大学数理学院, 通辽 028043)

3) (中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

4) (大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 116028)

(2022 年 5 月 24 日收到; 2022 年 6 月 17 日收到修改稿)

通过团簇加连接原子模型研究了 Ni-Al-Cr 合金的近程序结构和物理特性. 以 Al 原子为中心, 其周围第一近邻的 12 个 Ni 原子作为壳层原子, 位于次近邻的 Al 原子和 Cr 原子作为连接原子, 即  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$ , 其中  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ . 形成能表明团簇加连接原子模型对应的结构比其他结构更稳定. 差分电荷密度显示了 Ni, Al, Cr 原子间的电荷密度转移主要聚集在 Ni-Al 和 Ni-Cr 之间, 说明 Ni-Al 和 Ni-Cr 之间比 Al-Cr 和 Ni-Ni 更容易成键. 能带结构显示了 Ni-Al-Cr 合金材料均具有导体性质, 且 Ni-3d, Al-3p 和 Ni-3d, Cr-3d 之间发生了明显杂化效应, 验证了 Ni-Al 和 Ni-Cr 之间存在较强的相互作用.

**关键词:** Ni-Al-Cr 合金, 团簇加连接原子模型, 差分电荷密度, 能带结构

**PACS:** 61.82.Bg, 61.46.Bc, 63.20.dk, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.71.20221036

## 1 引言

镍基高温合金由于具有优异的高温力学性能和抗氧化腐蚀性而广泛应用于航空发动机和工业燃气轮机的叶片材料<sup>[1-3]</sup>. 在镍基单晶高温合金中,  $\gamma'$  相在基体  $\gamma$  相上共格析出<sup>[4]</sup>, 是最重要的析出相, 合金的优异性能主要由  $\gamma'$  相贡献, 因此随着合金的发展  $\gamma$  相的比例逐渐减小, 而  $\gamma'$  相的比例逐渐增大.  $\gamma'$  相为  $L1_2$  结构  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Al 不仅是  $\gamma'$  相的主要形成元素, 起到沉淀强化作用, Al 的成分还可以改变  $\gamma'$  相各合金元素的溶解度, 从而改变强化效果. 镍基高温合金除了 Ni 和 Al 两种基本元素外, 通常还包含多种合金元素, 如 Cr, Co, Ti, Mo, Re 等<sup>[5]</sup>,

进而可以提高高温合金的高温力学性能. Cr 是第一代高温合金中除了 Ni, Al 以外第三重要的合金元素, Cr 可以强化基体相以及提高合金的抗热腐蚀能力<sup>[6,7]</sup>. Al 和 Cr 的组合还可以促进合金表面形成氧化层<sup>[8-10]</sup>, 然而过量的 Cr 易形成拓扑密排相 (topologically close-packed phase, TCP)<sup>[11]</sup>, 进而降低合金的高温强度, 所以单晶高温合金中的 Cr 成分在不断减少. Ni-Al-Cr 合金是镍基高温合金中最重要三元体系, 它为简化大多数镍基高温合金的复杂性质提供了基础<sup>[12,13]</sup>. Chen 等<sup>[14]</sup> 制备了 12 组单相 Ni-Al-Cr 扩散偶, 用电子探针微分析技术测定了它们在不同温度的浓度分布, 再利用 HitDIC (high-throughput determination of inter-diffusion coefficients) 软件根据浓度建立 Ni-Al-Cr

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0701401)、国家自然科学基金 (批准号: 91860108)、内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (批准号: NJZZ22470) 和内蒙古民族大学科学研究基金 (批准号: NMDYB20040) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dong@dlut.edu.cn

体系 $\gamma$ 相原子迁移率,进而确定了Ni-Al-Cr合金的三元互扩散系数. Jin等[15]利用二维相场方法研究了Ni-Al-Cr合金中Cr成分对 $\gamma'$ 相成分演化和析出动力学的影响,结果表明Cr成分原子分数由8%增加到10%时,会有更多的 $\gamma'$ 相析出,且 $\gamma'$ 相的平衡体积分数增加. Mao等[16]利用三维原子探针断层扫描和计算方法研究了Ni-Al-Cr合金的界面自由能、成核现象和析出形貌,得出Cr会替换 $\gamma'$ 相中的Al,即Cr和Al在 $L1_2$ 结构中具有相同的占位,随着Cr浓度的增加, $Ni_3(Al, Cr)(L1_2)$ 形成所需的临界可逆净功减小,析出相的形貌由立方体向球形转变.

近程有序对合金力学性能和电学性能有重要影响,但由于尺寸较小,很难直接观测. Wang等[17]利用X射线衍射、透射电子显微镜和原子探针断层扫描技术研究了Ni-Cr-Al-Fe合金的显微组织,经过固溶时效处理后发现了近程有序结构,最后确定近程序会引起晶格收缩以及电阻率的增加,但并没有确定不同原子在近程序中的确切占位. 本课题组利用团簇加连接原子模型分析镍基高温合金成分后,得到了理想模型 $[Al-Ni_{12}]Al_1Cr_2$ ,并对不同合金元素在模型中的分配进行了分类讨论[18–20]. 本文在前期研究工作基础上,利用第一性原理计算方法研究了Ni-Al-Cr合金中的团簇加连接原子模型,然后通过结构稳定性、电荷密度和能带结构加以验证.

## 2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,选用投影缀加平面波(PAW)方法[21]描述离子实和价电子之间的相互作用;交换关联泛函采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函[22]来描述;电子波函数通过平面波基组展开,计算了 $[Al-Ni_{12}]Al_xCr_{3-x}$ 的形成能、差分电荷密度和能带结构. 在布里渊区中,使用平面波截断能400 eV,采用Monkhorst-Pack方案[23]选取 $k$ 网格 $5 \times 5 \times 5$ ,以上两个参数均通过严格测试获得,收敛精度为0.001 eV. 原子位置通过共轭梯度法弛豫,达到所有原子中每个原子作用均收敛0.01 eV,获得力学常数矩阵,使体系达到稳定状态. 在计算中考虑了Al-2s, 2p, 3s, 3p, Ni-3s, 3p, 4s, 3d以及

Cr-3s, 3p, 4s, 3d价电子态. 以上所有的计算全部在VASP软件包实现[24–26].

## 3 面心立方晶格固溶体合金中的团簇加连接原子模型

团簇加连接原子模型[27,28]用来描述合金原子局域结构的化学近程序,通过给出可以描述化学近程序的局域结构单元,进而提供固溶体原子排列及其性能相关的主要信息[29,30]. 模型表示为 $[cluster](glue\ atom)_x$ ,合金结构分为团簇和连接原子两部分,团簇表示合金中的局域结构,而团簇之间的连接依靠连接原子. 团簇加连接原子模型成功应用于面心立方晶格Cu-Zn黄铜合金[29],合金表示为两种模型: $[Zn-Cu_{12}]Zn_{1-6}$ 和 $[Zn-Cu_{12}](Zn, Cu)_6$ ,方括号内的团簇表示以Zn原子为中心的第一近邻,每个团簇对应1–6个Zn原子或6个Zn和Cu混合原子作为连接原子. 具体步骤如下:首先,根据第一近邻CN12(coordination number)的截角八面体构造了配位多面体团簇;其次,考虑团簇间完全孤立,连接原子数1–6对应团簇的不同空间分布;最后,基于溶质与溶剂间的混合焓为 $\Delta H_{Cu-Zn} = -6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,选取Zn为团簇的中心,团簇壳层为第一近邻的12个Cu原子,次近邻的1–6个Zn原子或6个Zn和Cu的混合原子作为连接原子. 此模型成功解释了美国材料与试验协会标准中 $\alpha$ 黄铜合金的Cu-Zn成分,并为固溶体合金的成分设计提供了简单可行的方法.

## 4 计算结果与讨论

### 4.1 Ni-Al-Cr合金中的团簇加连接原子模型

在 $L1_2$ - $Ni_3Al$ 中,以任意Al原子为团簇的中心,如图1所示,周围12个第一近邻的Ni原子作为团

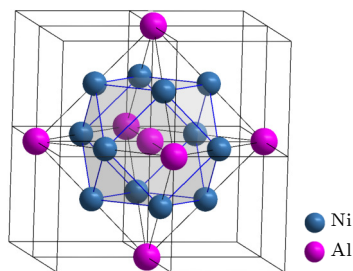


图1  $Ni_3Al$ 的团簇加连接原子模型

Fig. 1. The cluster-plus-glue-atom model of  $Ni_3Al$ .

簇的壳层, 次近邻的 6 个 Al 原子作为连接原子. 根据团簇在空间的不同排列方式, 连接原子的数目可为 1—6, 考虑到团簇的密堆性和稳定性, 连接原子的最佳数目选为 3<sup>[31]</sup>, 即模型为  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_3$ . 其中, 作为连接原子的 Al 原子可以被 Cr 原子替代, 成为 Ni-Al-Cr 合金, 根据 Cr 原子的数量可以将模型改写为  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$ , 其中  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ .

图 2 为  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  的形成能随  $x$  的变化关系, 形成能  $E_F$  计算表达式为

$$E_F = E_{\text{tot}} + (3-x)\mu_{\text{Al}} - (3-x)\mu_{\text{Cr}} - E_{\text{Ni}_3\text{Al}}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{tot}}$  为  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  的总能,  $\mu_{\text{Al}}$  和  $\mu_{\text{Cr}}$  分别为 Al 和 Cr 单原子的能量,  $E_{\text{Ni}_3\text{Al}}$  为  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的能量, 因此  $E_F$  是相对  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的形成能. 由图 2 可以发现  $x$  值越大, 能量越低, 即 Cr 原子的增加降低了  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的稳定性, 这也能证实  $\text{Ni}_3\text{Al}$  是镍基单晶高温合金中最重要的析出相, 而不是  $\text{Ni}_3\text{Cr}$ .

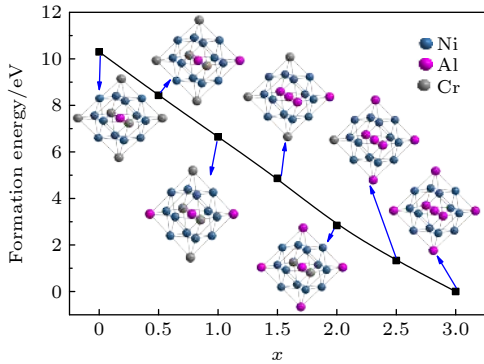


图 2  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  的形成能与  $x$  的关系

Fig. 2. The relationship between formation energies and  $x$  of  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$ .

## 4.2 团簇加连接原子模型 $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$ 的验证

为证实团簇加连接原子模型  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  的合理性, 对于  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$  这 6 种成分, 将 Al, Cr 和 Ni 原子随机占据模型的不同位置, 计算其形成能, 结果如图 3 所示, 个别模型占位存在多种不同构型, 图中只取能量最低者. 对于  $x = 0, 0.5, 1.0$  三种成分, 以 Al 为团簇中心的模型  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  的形成能略高于以 Cr 为中心的模型  $[\text{Cr-Ni}_{12}]\text{Al}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}$ , 如果以  $[\text{Cr-Ni}_{12}]\text{Al}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}$  连接原子 Al 作为中心重新构造团簇, 模型即为  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$ , 这说明虽然两种模型

的形成能有微小差别, 但是这两个模型是等价的.  $x = 1.5, 2.0, 2.5$  时都是模型  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  的形成能最低, 这表明团簇加连接原子模型  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  最稳定, 也就证实了模型的合理性.

## 4.3 Ni-Al-Cr 合金的电荷密度

为了描述 Ni-Al-Cr 体系中价电子的成键效果, 研究了 Ni, Al 和 Cr 原子间的电荷密度转移, 给出 6 个成分的团簇加连接原子模型的差分电荷密度, 如图 4 所示. 为了更直观地观察原子间电荷密度的转移情况, 不同成分选取的晶面分别为  $x = 0$  (001),  $x = 0.5$  (001),  $x = 1.0$  (001),  $x = 1.5$  (001),  $x = 2.0$  (010),  $x = 2.5$  (100). 对应的团簇加连接原子模型都可以清晰地看出 Ni, Al 和 Cr 之间的成键情况, Ni, Al 和 Cr 原子都是失去电荷, 电荷主要聚集在 Ni-Al 和 Ni-Cr 之间, 说明 Ni-Al 和 Ni-Cr 之间要比 Al-Cr 和 Ni-Ni 更容易成键, 这与团簇加连接原子模型所描述的结果一致. 从图 4(a)—(f) 可知, Cr 成分减少, Ni, Al 和 Cr 失去的电荷以及 Ni-Al 和 Ni-Cr 之间聚集的电荷都略有增加, 说明 Cr 的添加减弱了 Ni-Al 和 Ni-Cr 的成键作用, 即 Cr 会减弱  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的结构稳定性, 与图 2 的结果相符.

## 4.4 Ni-Al-Cr 合金的能带结构

图 5 为 Ni-Al-Cr 合金团簇加连接原子模型对应的能带结构图, 其中  $k$  点路径为  $\Gamma(0, 0, 0)$ - $X(0, 0, 0.5)$ - $M(0.5, 0, 0.5)$ - $X(0.5, 0, 0)$ - $\Gamma(0, 0, 0)$ - $M(0.5, 0, -0.5)$ . 由图 5(a) 可知,  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Cr}_3$  费米能级穿过导带和价带, 因此其具有导体性质. 费米能级附近主要由 Ni-3d, Cr-3d 电子态贡献. 导带主要由 Al-3s, Al-3p, Cr-3d 和少量的 Ni-4s 电子态贡献, 价带主要由 Ni-4s, Ni-3d, Cr-4s, Cr-3d 和少量的 Al-3p 电子态贡献. 在高对称  $\Gamma$  点 Cr-3d 和 Ni-3d 以及 Ni-3d 和 Al-3p 之间存在较强的杂化效应, 对  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Cr}_3$  材料的电子性质影响较大.

如图 5(b)—(f) 所示, 随着 Al 成分增多, 而 Cr 成分减少, 材料均具有导体性质, 但由于浓度的变化, 促使费米能级位置相对下移, 即 Cr-3d 电子态贡献的导带发生了蓝移, 其附近电子组态的贡献发生变化, 促进了材料的导电能力. 费米能级附近同样由 Ni-3d, Cr-3d 电子态贡献, 且 Ni-3d 电子态贡献逐渐增大. 导带主要由 Al-3s, Al-3p, Cr-3d 和 Ni-4s 电子态贡献, 且 Cr-3d 电子态贡献减弱,



而 Al-3p 和 Ni-3d 电子态贡献逐渐增强, 在高对称  $\Gamma$  点 Cr-3d 和 Ni-3d 杂化效应逐渐减弱, 而 Ni-3d 和 Al-3p 之间杂化效应逐渐增强. 综上讨论, Ni-Al

和 Ni-Cr 之间都存在较强的作用, 因此在近程序中 Al 原子或 Cr 原子更易被 Ni 原子围绕形成团簇, 即证实了模型  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  的合理性.

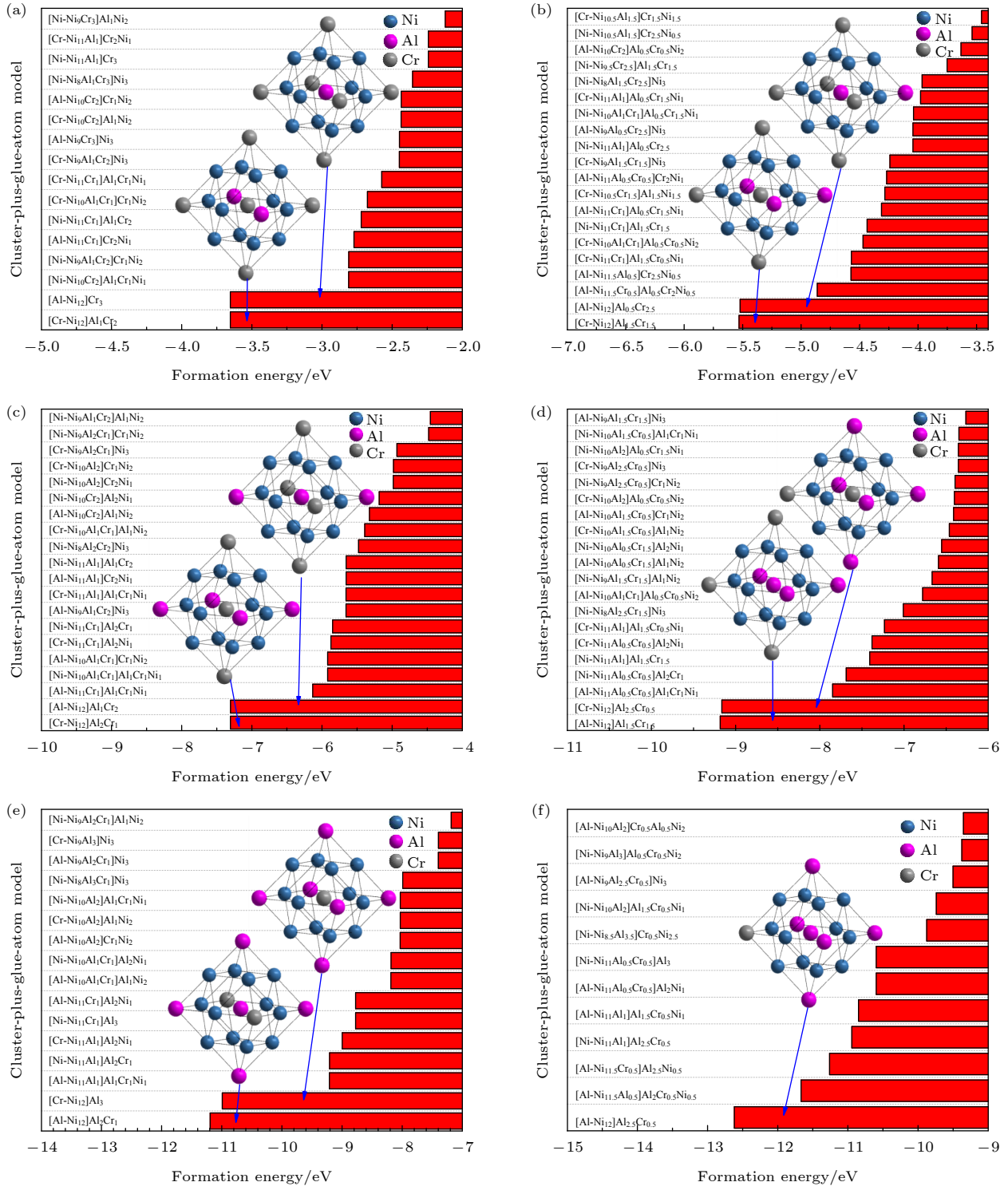


图 3  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  的构型及其形成能 (a)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Cr}_3$ ; (b)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}$ ; (c)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{AlCr}_2$ ; (d)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}$ ; (e)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_2\text{Cr}_1$ ; (f)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}$

Fig. 3. The configurations and formation energies of  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$ : (a)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Cr}_3$ ; (b)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}$ ; (c)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{AlCr}_2$ ; (d)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}$ ; (e)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_2\text{Cr}_1$ ; (f)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}$ .

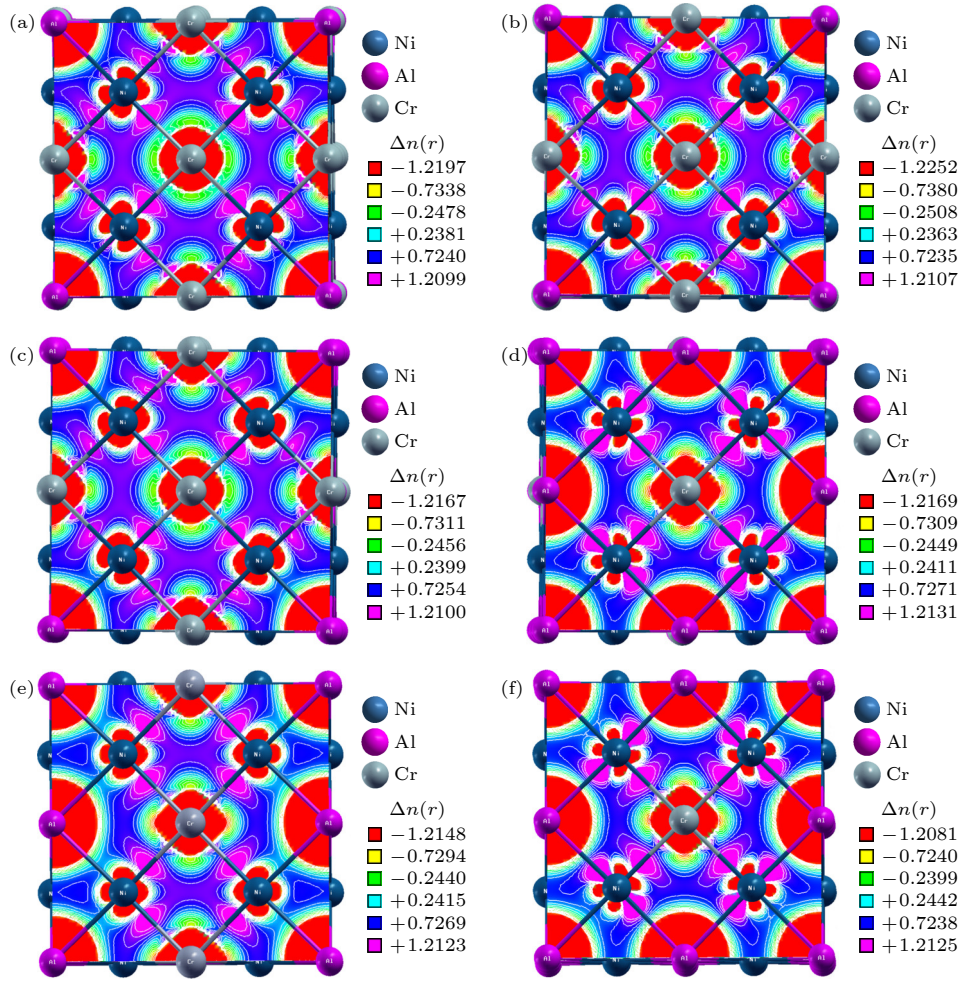


图 4 Ni-Al-Cr 合金团簇加连接原子模型的差分电荷密度 (a)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Cr}_3$ ; (b)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}$ ; (c)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_1\text{Cr}_2$ ; (d)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}$ ; (e)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_2\text{Cr}_1$ ; (f)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}$  (等面值面: 0.005 到 -0.005 arb.units)

Fig. 4. The difference charge density of the cluster-plus-glue-atom model for Ni-Al-Cr alloys: (a)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Cr}_3$ ; (b)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}$ ; (c)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_1\text{Cr}_2$ ; (d)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}$ ; (e)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_2\text{Cr}_1$ ; (f)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}$ . (Isovalues: 0.005 to -0.005 arb.units).

## 5 结 论

在 Ni-Al-Cr 合金中, 以任意 Al 原子为中心, 周围 12 个第一近邻的 Ni 原子作为团簇壳层, 次近邻的 Al 原子和 Cr 原子作为连接原子, 构造团簇加连接原子模型  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$ , 其中  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ . 根据形成能的结果可以发现  $x$  值越大, 能量越低, 即 Cr 的增加降低了  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的稳定性. 对于  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$  六种成分, 计算了 Al, Cr 和 Ni 原子随机占据所对应的形成能, 结果证实了各个成分中团簇加连接原子模型  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$  都是最稳定的.

根据差分电荷密度结果可知, Ni-Al 和 Ni-Cr 之间要比 Al-Cr 和 Ni-Ni 更容易成键, 这与团簇加连接原子模型所描述的结果一致, 并且随着 Cr 成

分减少, Ni, Al 和 Cr 失去的电荷以及 Ni-Al 和 Ni-Cr 之间聚集的电荷都略有增加, 说明 Cr 的添加减弱了 Ni-Al 和 Ni-Cr 的成键作用, 即 Cr 会减弱  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的结构稳定性. 通过能带结构图可知费米能级穿过导带和价带, 且带隙值为 0, 费米能级附近主要由 Ni-3d, Cr-3d 电子态贡献. 导带主要由 Al-3s, Al-3p, Cr-3d 和少量的 Ni-4s 电子态贡献, 价带主要由 Ni-4s, Ni-3d, Cr-4s, Cr-3d 和 Al-3p 电子态贡献. 在高对称  $\Gamma$  点 Cr-3d 和 Ni-3d 以及 Ni-3d 和 Al-3p 之间存在较强的杂化效应, 对材料的电子性质影响较大. 随着 Al 成分增多, 促使费米能级位置相对下移, Cr-3d 电子态的贡献减弱, 而 Al-3p 和 Ni-3d 电子态的贡献逐渐增强, 在高对称  $\Gamma$  点 Cr-3d 和 Ni-3d 杂化效应逐渐减弱, 而 Ni-3d 和 Al-3p 之间杂化效应逐渐增强.



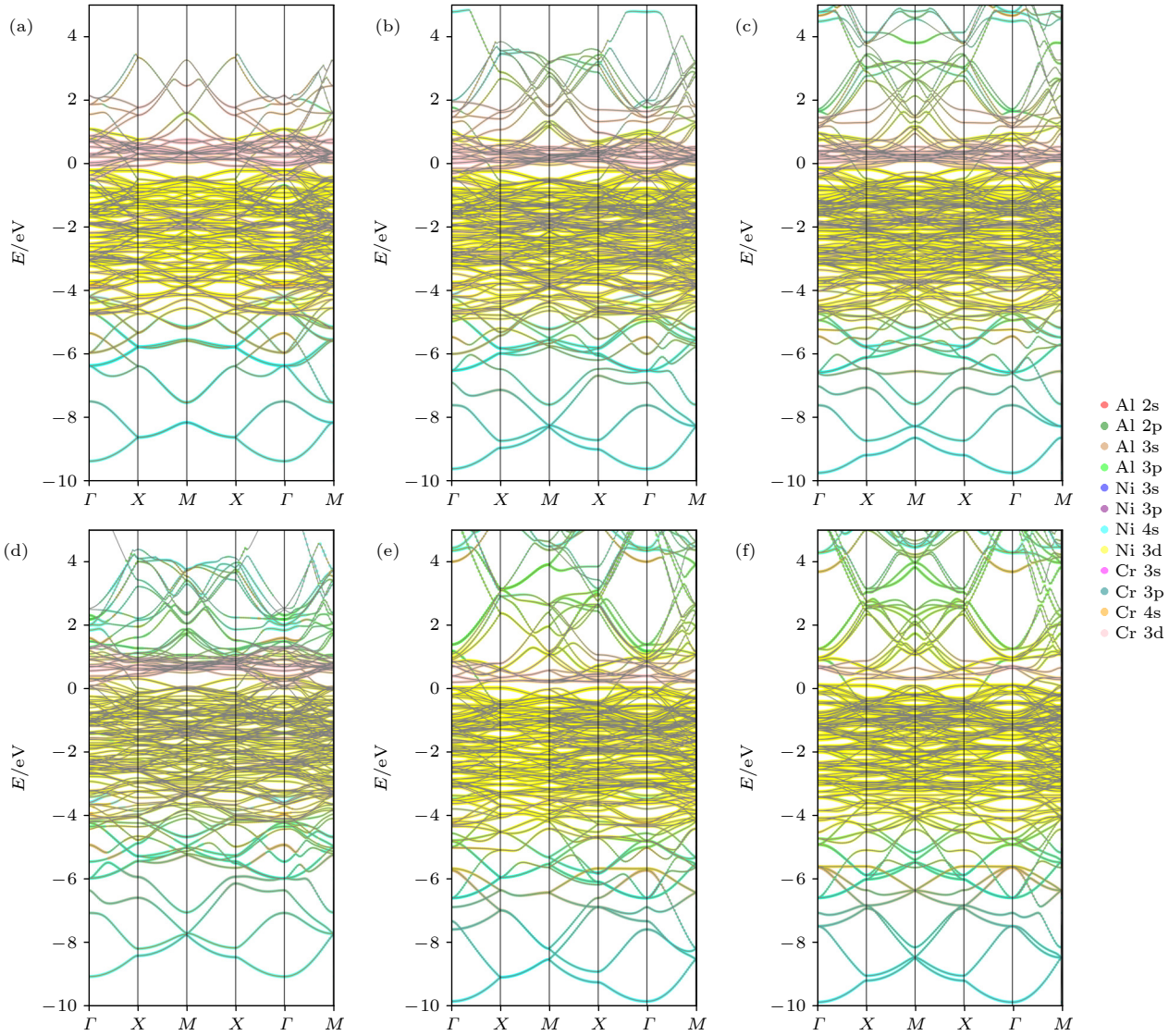


图 5 Ni-Al-Cr 合金团簇加连接原子模型的能带结构 (a)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Cr}_3$ ; (b)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}$ ; (c)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_1\text{Cr}_2$ ; (d)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}$ ; (e)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_2\text{Cr}_1$ ; (f)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}$

Fig. 5. The electronic band structure of the cluster-plus-glue-atom model for Ni-Al-Cr alloys: (a)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Cr}_3$ ; (b)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}$ ; (c)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_1\text{Cr}_2$ ; (d)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}$ ; (e)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_2\text{Cr}_1$ ; (f)  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}$ .

## 参考文献

- [1] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C 1987 *Superalloys II High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power* (New York: John Wiley & Sons Inc.) p615
- [2] Xia W S, Zhao X B, Yue L, Zhang Z 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **44** 76
- [3] Kaplanskii Y Y, Zaitsev A A, Sentyurina Z A, Levashov E A, Pogozhev Y S, Loginov P A, Logachev I A 2018 *J. Mater. Res. Technol.* **7** 461
- [4] Wendt H, Haasen P 1983 *Acta Metall.* **31** 1649
- [5] Pollock T M, Tin S 2006 *J. Propul. Power* **22** 361
- [6] Barnard L, Young G, Swoboda B, Choudhury S, van der Ven A, Morgan D, Tuckere J D 2014 *Acta Mater.* **81** 258
- [7] Pessah-Simonetti M C 1998 *Mater. Sci. Eng. A* **254** 1
- [8] Stott F H 1987 *Rep. Prog. Phys.* **50** 861
- [9] Saltykov P, Fabrichnaya O, Golczewski J, Aldinger F 2004 *J. Alloys Compd.* **381** 99
- [10] Giggins C S, Pettit F 1971 *J. Electrochem. Soc.* **118** 1782
- [11] Kuppusami P, Murakami H 2004 *Surf. Coat. Technol.* **186** 377
- [12] Esmacili H, Mirsalehi S E, Farzadi A 2018 *Vacuum* **152** 305
- [13] Huang W, Chang Y A 1999 *Intermetallics* **7** 863
- [14] Chen J, Xiao J, Wang C, Zhang L 2021 *Vacuum* **189** 110238
- [15] Jin S, Li Y, Shi S, Shi S, Yan Z, Chen S 2020 *J. Mater. Res. Technol.* **9** 7499
- [16] Mao Z, Booth-Morrison C, Sudbrack C K, Noebe R D, Seidman D N 2019 *Acta Mater.* **166** 702
- [17] Wang Y, Jiang D, Yu W, Huang S, Wu D, Xu Y, Yang X 2019 *Mater. Des.* **181** 107981
- [18] Yu J J, Wang Q, Li X N, Shi Y, Dong C, Ji C J, Xu C M 2013 *Trans. Mater. Heat Treat.* **34** 184 (in Chinese) [于晶晶, 王清, 李晓娜, 石尧, 董闯, 冀春俊, 徐春明 2013 *材料热处理学报* **34** 184]
- [19] Dong D D, Zhang S, Wang Z R, Dong C 2015 *J. Appl. Crystallogr.* **48** 2002

- [20] Zhang Y, Wang Q, Dong H G, Dong C, Zhang H Y, Sun X F 2018 *Acta. Metall. Sin.* **54** 591 (in Chinese) [张宇, 王清, 董红刚, 董闯, 张洪宇, 孙晓峰 2018 *金属学报* **54** 591]
- [21] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [27] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 273
- [28] Dong C, Dong D D, Wang Q 2018 *Acta. Metall. Sin.* **54** 293 (in Chinese) [董闯, 董丹丹, 王清 2018 *金属学报* **54** 293]
- [29] Hong H L, Wang Q, Dong C, Liaw P K 2014 *Sci. Rep.* **4** 7065
- [30] Zhang Y, Wang Q, Dong H G, Dong C, Zhang H Y, Sun X F 2018 *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **31** 127
- [31] Zhang Y 2018 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [张宇 2018 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]

# First-principles calculations of Ni-Al-Cr alloys using cluster-plus-glue-atom model\*

Jiang Fu-Shi <sup>1)2)3)</sup> Wang Wei-Hua <sup>2)</sup> Li Hong-Ming <sup>2)</sup>

Wang Qing <sup>1)</sup> Dong Chuang <sup>1)4)†</sup>

1) (Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (College of Mathematics and Physics, Inner Mongolia Minzu University, Tongliao 028043, China)

3) (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

4) (School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

( Received 24 May 2022; revised manuscript received 17 June 2022 )

## Abstract

The short range order and physical properties of Ni-Al-Cr alloys are studied by using the cluster-plus-glue-atom model. In the formula  $[\text{Al-Ni}_{12}]\text{Al}_x\text{Cr}_{3-x}$ ,  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ , Al atom is selected as the center of cluster, then twelve Ni atoms which are arranged at the nearest neighboring sites construct a cluster, and Al atoms and Cr atoms which are located at second neighboring sites are glue atoms. The results of formation energy show that the configurations of cluster-plus-glue-atoms model are more stable than the other configurations with all compositions. The results of difference charge density show that the charge density transfer of Ni-Al-Cr system is mainly accumulated between Ni and Al atoms or between Ni and Cr atoms. It means that Ni-Al and Ni-Cr are more easily bonded than Ni-Ni and Al-Cr. The electronic band structures indicate that Ni-Al-Cr alloy has conductor properties. The hybrid effects between Ni-3d and Al-3p or Ni-3d and Cr-3d are obvious, which verifies that there are strong interactions between Ni and Al atoms or between Ni and Cr atoms.

**Keywords:** Ni-Al-Cr alloys, cluster-plus-glue-atom model, difference charge density, electronic band structure

**PACS:** 61.82.Bg, 61.46.Bc, 63.20.dk, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.71.20221036

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0701401), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91860108), the Higher Educational Scientific Research Projects of Inner Mongolia, China (Grant No. NJZZ22470), and the Science Research Foundation of Inner Mongolia Minzu University, China (Grant No. NMDYB20040).

† Corresponding author. E-mail: [dong@dlut.edu.cn](mailto:dong@dlut.edu.cn)

## Ni-Al-Cr合金中团簇加连接原子模型的第一性原理计算

姜福仕 王伟华 李鸿明 王清 董闯

## First-principles calculations of Ni-Al-Cr alloys using cluster-plus-glue-atom model

Jiang Fu-Shi Wang Wei-Hua Li Hong-Ming Wang Qing Dong Chuang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 207101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221036

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221036>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### Co-Al-W基高温合金的团簇成分式

Cluster formulas of Co-Al-W-base superalloys

物理学报. 2019, 68(6): 062101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181030>

#### La<sub>65</sub>X<sub>35</sub>(X=Ni,Al)非晶合金原子结构的第一性原理研究

First principle study on atomic structure of La<sub>65</sub>X<sub>35</sub>(X=Ni, Al) metallic glasses

物理学报. 2018, 67(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180992>

#### Al原子在Ni基衬底表面的扩散及团簇的形成

Diffusion of Al atoms and growth of Al nanoparticle clusters on surface of Ni substrate

物理学报. 2020, 69(13): 136601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200120>

#### Re对Ni<sub>3</sub>Al微观结构及力学性质影响的第一原理研究

First-principles study on effect of Re on micro structure and mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al intermetallics

物理学报. 2020, 69(10): 107101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200097>

#### 氧化物玻璃中的类分子结构单元

Molecule-like structural units in silicate-glass-forming oxides

物理学报. 2020, 69(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191892>

#### 低密度Co-Ni-Al-Mo-Cr-Ti/Nb-Ta系列高温合金方形 $\gamma/\gamma'$ 共格组织设计及其稳定性

Design of cuboidal  $\gamma/\gamma'$  coherent microstructure and its stability in low-density Co-Ni-Al-Mo-Cr-Ti/Nb-Ta superalloys

物理学报. 2022, 71(11): 118102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212444>