

文章编号:1673-9981(2007)04-0281-05

(Co, Ir)₃(Al, W)析出相 稳定性和弹性性质第一性原理的研究*

姚强, 孙坚

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要:采用基于密度函数理论的缀加平面波加局域轨道方法和超晶胞方法对 L₁₂ 结构和六方结构 (Co, Ir)₃(Al, W)析出相的能量和电子结构以及 L₁₂ 结构 (Co, Ir)₃(Al, W)析出相的弹性常数进行了理论计算,研究了 (Co, Ir)₃(Al, W)析出相的稳定性和弹性性质. 通过 Voigt-Reuss-Hill 方法计算出 (Co, Ir)₃(Al, W)析出相的杨氏模量和切变模量. 能量和电子结构的计算结果表明, (Co, Ir)₃(Al, W)析出相能以立方 L₁₂ 结构稳定存在. 弹性性质的计算结果表明, L₁₂ 结构 (Co, Ir)₃(Al, W)析出相的弹性模量较 Co-Ir 合金高,且能对 Co-Ir 合金起到强化作用; (Co, Ir)₃(Al, W)析出相是一种脆性化合物.

关键词:相稳定性; 弹性性质; 电子结构; 第一性原理

中图分类号: TG146.1

文献标识码: A

金属 Co 和 Ni 在高温下都具有面心立方结构 (fcc), 但 Co 的熔点比 Ni 高 40℃. 由于 Co 基合金的使用温度比 Ni 基合金低而未得到广泛应用^[1-4]. 目前, 在航空航天和化学工业等领域广泛使用的高温结构材料主要为 Ni 基合金. Co 基合金的使用温度低于 Ni 基合金的主要原因是两种合金的强化机制不同. 传统 Co 基合金的主要强化机制是固溶强化和晶界强化, 而 Ni 基合金的主要强化机制是沉淀强化, 即 L₁₂ 结构的 γ' 相在 fcc 结构的母相 γ 中均匀析出, 二者高度共格, 从而显著强化合金.

从 20 世纪 50 年代开始, 各国学者相继开展 γ/γ' 双相 Co 基合金的研发. 2006 年 Sato 研究小组首次在 Co-Al-W 合金中时效析出具有 L₁₂ 结构的三元化合物 Co₃(Al, W) γ' 相, 该析出相的存在能显著提高 Co 基合金的高温强度^[5]. 在该 Co 基合金中掺入 Ta 元素, 可显著提高 Co₃(Al, W) γ' 相的高温热稳定性. 当温度高于 1173 K 时, Co-Al-W-Ta 合金的高温强度高于 Ni 基合金^[6]. 这说明添加熔点高的合金元素能进一步提高 Co 基合金的高温性能. 金属铱的熔点达 2720 K, 且高温

下与钴完全互溶, 在 Co 基合金中掺入 Ir 元素, 通过时效析出 L₁₂ 结构 (Co, Ir)₃(Al, W) 相有望提高 Co 基合金的高温强度. 根据相图可知, 平衡态的 Co₃W 和 Ir₃W 均为六方结构, 而平衡态下不存在 Co₃Al 和 Ir₃Al. 由于析出相的结构和力学性能对 γ/γ' 双相合金的性能起决定作用, 故深入研究 (Co, Ir)₃(Al, W) 析出相的结构稳定性以及力学性能具有重要意义. 近年来, 用第一性原理计算材料结构稳定性和力学性能的结果与实验值有很好的—致性, 已成为研究材料性质的重要手段^[7-8]. 本文作者曾采用缀加平面波加局域轨道方法对 Co₃(Al, W) 化合物的稳定性和弹性性质进行了研究, 其计算结果与实验值吻合良好^[9].

本文对 (Co, Ir)₃(Al, W) 析出相的稳定性和弹性性质进行了系统地研究, 并结合计算结果讨论了 (Co, Ir)₃(Al, W) 析出相强化 Co-Ir 基合金的本质.

1 计算方法

采用基于密度函数理论 (DFT) 的缀加平面波

收稿日期: 2007-08-29

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50571063); 上海市重点基金项目 (04JC14054)

作者简介: 姚强 (1981-), 男, 江苏东台人, 博士研究生.

加局域轨道 (APW + lo) 方法和广义梯度近似 (GGA) 来处理交换关联能, 该方法的优点是在获得高计算精度的同时还可以得到更快的收敛速度^[10]. 在 $L1_2$ 结构 A_3B 型化合物中, A 原子占据面心位置而 B 原子占据顶角位置. 为计算 $L1_2$ 结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的能量和电子结构, 本文建立了 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞. 对六方结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$

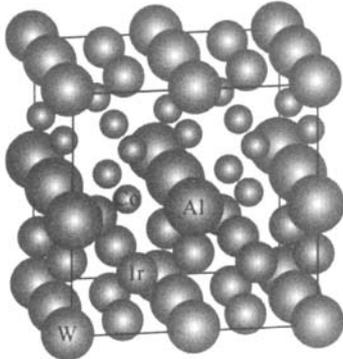


图1 $L1_2$ 结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的超晶胞结构
Fig. 1 Supercell of the $L1_2(Co, Ir)_3(Al, W)$ compound

化合物采用空间群为 $P\bar{6}m2$ 的单体进行计算. $L1_2$ 结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的结构模型如图 1 所示. 计算时 Co 的 Muffin-Tin 半径取 2.0 a. u., Ir, W 和 Al 的 Muffin-Tin 半径取 2.2 a. u., 自洽循环计算的收敛准则为 0.0001 Ry. 平面波的截断点 (R_m, K_{max}) 的取值为 7.0; 计算 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物时, k 取 2000 点; 采用四面体方法对布理渊区进行积分^[11]. 本文对超晶胞的晶格常数及其原子所占据的位置进行了充分的驰豫, 其中原子作用力收敛准则为 0.002 Ry/a. u..

2 计算结果与讨论

2.1 生成热

对 $L1_2$ 结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物超晶胞的体积和原子位置以及六方结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物单胞的体积、轴比 c/a 和原子位置分别进行优化, $L1_2$ 结构和六方结构的 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的平衡晶格常数和体模量列于表 1.

表 1 $L1_2$ 结构和六方结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的平衡晶格常数、体模量和生成热

Table 1 The calculated equilibrium lattice constant, bulk modulus and heat of formation for $(Co, Ir)_3(Al, W)$ with the $L1_2$ and hexagonal structure, respectively

$(Co, Ir)_3(Al, W)$	平衡晶格常数/nm		体模量/GPa	生成热/(meV · atom ⁻¹)
	a	c		
六方结构	0.5328	0.4287	285.48	-402.5
$L1_2$	0.3761		286.74	-419.3

为了研究不同结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的稳定性, 本文计算了 $L1_2$ 结构和六方结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的生成热, 生成热的计算公式如下:

$$\Delta E = E_{(Co, Ir)_3(Al, W)} - 3E_{Co} - 3E_{Ir} - E_{Al} - E_W \quad (1)$$

式(1)中: E_{Co} , E_{Ir} , E_{Al} 和 E_W 分别是 Co, Ir, Al 和 W 单质金属的总能量; $E_{(Co, Ir)_3(Al, W)}$ 是化合物的总能量. 生成热的计算结果列于表 1. 由表 1 可知, $L1_2$ 结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的生成热比六方结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的生成热低, 这说明 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物能以 $L1_2$ 结构稳定存在.

2.2 电子结构

为了进一步揭示不同结构的 $(Co, Ir)_3(Al, W)$

化合物稳定性的物理本质, 计算了 $L1_2$ 结构和六方结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的电子结构, 即态密度分布 (DOS). 图 2 为 $L1_2$ 结构和六方结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的态密度分布, 图中虚线表示费米能的位置. 一般费米能级的位置和费米能级处的态密度 $N(E_F)$ 决定材料的稳定性, 费米能级处的态密度 $N(E_F)$ 越低, 材料的结构越稳定^[12]. 由图 2 可知, $L1_2$ 结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的 $N(E_F) = 7.96$ states/(eV · formula) 比六方结构 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物的 $N(E_F) = 11.19$ states/(eV · formula) 低, 说明 $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 化合物以 $L1_2$ 结构存在更稳定. 这与上述从生成热角度分析得出的结果是一致的.

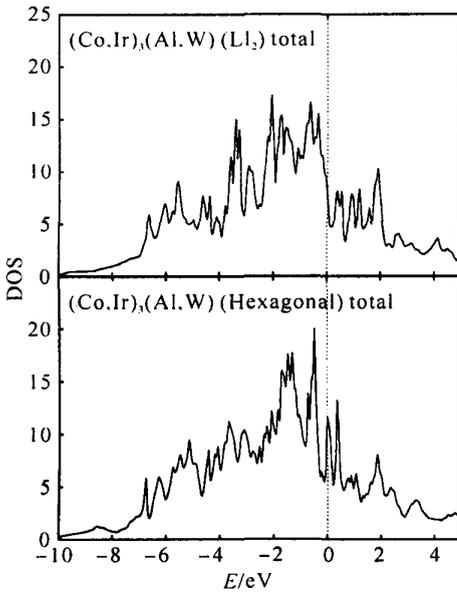


图2 L₁₂结构和六方结构(Co, Ir)₃(Al, W)化合物的态密度分布

Fig. 2 The total density of states calculated for the L₁₂ and hexagonal (Co, Ir)₃(Al, W) compound, respectively

2.3 弹性性质

立方结构的晶体存在三个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} . 为了计算 L₁₂ 结构(Co, Ir)₃(Al, W)化合物的弹性常数,可先将晶胞进行弹性变形,并算出变形后的能量,然后通过晶胞变形前后的能量差,求出弹性应变能 U ,进而求得弹性常数.

$$U = \frac{\Delta E}{V_0} = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} e_i e_j, \quad (2)$$

式(2)中: ΔE 为变形前后晶胞的能量差, V_0 为原始晶胞的体积, C_{ij} 为弹性常数, e_{ij} 为应变变量.

首先对晶胞进行等体积的正应变变形(orthorhombic distortion),此时应变变量 $e_1 = -e_2 = e, e_3 = \frac{e^2}{1-e^2}$,应变张量 ϵ 为:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & \frac{e^2}{1-e^2} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

根据应变张量 ϵ ,可得到经正应变变形后的弹性应变能:

$$U = (C_{11} - C_{12})e^2 + O(e^4). \quad (4)$$

式(4)中 $O(e^4)$ 表示忽略高阶无穷小量.

另外,体模量 B (可以通过晶胞的体积优化得到)和弹性常数存在以下关系:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}). \quad (5)$$

联立式(4)和式(5),即可计算出 C_{11} 和 C_{12} .

其次,对原始晶胞进行等体积的切应变变形(monoclinic distortion),此时应变变量 $e_1 = e, e_3 = \frac{e^2}{4-e^2}$,应变张量 ϵ 为:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} 0 & \frac{e}{2} & 0 \\ \frac{e}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{e^2}{4-e^2} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

根据此应变张量 ϵ ,可得到经切应变变形后的弹性应变能:

$$U = \frac{1}{2} C_{44} e^2 + O(e^4). \quad (7)$$

用上述方法计算的(Co, Ir)₃(Al, W)化合物的弹性常数为: $C_{11} = 444.00$ GPa, $C_{12} = 208.11$ GPa, $C_{44} = 257.59$ GPa. 根据 Born 弹性稳定性准则,立方结构晶体的弹性常数必须同时满足式(8)~(10):

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad (8)$$

$$C_{44} > 0, \quad (9)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad (10)$$

立方结构晶体才可以存在^[13]. 将 C_{11}, C_{12}, C_{44} 代入式(8)~(10)可知, L₁₂ 结构(Co, Ir)₃(Al, W)化合物的弹性常数都满足上述条件,这说明具有 L₁₂ 结构的(Co, Ir)₃(Al, W)化合物是可以存在的.

用弹性常数 C_{11}, C_{12} 和 C_{44} , 还可计算出(Co, Ir)₃(Al, W)化合物的切变模量、杨氏模量和泊松比. 在计算多晶材料弹性模量时, Hill 通过极值原理证明 Voigt 模型和 Reuss 模型的计算结果是弹性常数的上限和下限, Hill 模型则将 Voigt 模型和 Reuss 模型的计算结果取算术平均值,其切变模量为^[14]:

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2}. \quad (11)$$

在 Voigt 模型中,切变模量 G_V 为:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}. \quad (12)$$

而在 Reuss 模型中,切变模量 G_R 为:

$$G_R = \frac{5}{4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44}}. \quad (13)$$

式(13)中 S_{ij} 为 C_{ij} 的逆矩阵. 杨氏模量和泊松比的计算公式如下:

$$E = \frac{9GB}{G+3B}, \quad (14)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}. \quad (15)$$

(Co, Ir)₃(Al, W)化合物的切变模量、杨氏模量和泊松比的计算结果列于表 2. 由表 2 可知, (Co, Ir)₃(Al, W)化合物的切变模量和杨氏模量比 Co₃(Al, W)化合物和面心立方结构的单质 Co 都高. 由于没有 Co-Ir 合金弹性模量的测试结果, 本文采用面心立方结构的单质 Co 和单质 Ir 弹性模量的算术平均值作为 Co-Ir 合金弹性模量的近似值. 单质 Ir 的切变模量和杨氏模量的实验值分别为 221 GPa 和 550 GPa, 那么 Co-Ir 合金的切变模量和杨氏模量分别为 162 GPa 和 411 GPa. 一般来讲, 在 γ/γ' 双相合金中只有当 γ' 析出相的切变模量高于 γ 基体合金时才能对合金起到强化作用. 由表 2 可知, (Co, Ir)₃(Al, W)化合物的切变模量明显高于 Co-Ir 合金的切变模量, 这说明 (Co, Ir)₃(Al, W)化合物的析出对 Co-Ir 合金基体能起到一定的模量强化作用. Pugh 曾提出一个预测材料延/脆性的经验判据, 即通过切变模量 G 与体模量 B 的比值来判断金属材料的延性或脆性^[19]. 如果 $G/B < 0.5$, 材料呈延性; 反之, 材料则呈脆性. 这一判据已被广泛应用于分析金属间化合物和类金属间化合物的延性或脆性. 由表 2 可知, (Co, Ir)₃(Al, W) 和 Co₃(Al, W)的 G/B 远大于 0.5, 说明它们都是具有很大脆性的化合物, 且 (Co, Ir)₃(Al, W)化合物的脆性大于 Co₃(Al, W)化合物. 另外, 也可用泊松比 ν 来衡量金属和金属间化合物的脆性. 对延性材料而言, 泊松比 ν 一般为 1/3; 而脆性材料的泊松比 ν 一般小于 1/3. (Co, Ir)₃(Al, W)化合物的泊松比 ν 远小于 1/3, 再

次说明 (Co, Ir)₃(Al, W)化合物是具有很大脆性的材料.

3 结 论

用基于密度函数理论的缀加平面波加局域轨道方法和超晶胞方法研究了 (Co, Ir)₃(Al, W)析出相的稳定性和弹性性质, 计算结果表明: (Co, Ir)₃(Al, W)析出相能以立方 L1₂ 结构稳定存在; L1₂ 结构 (Co, Ir)₃(Al, W)析出相的弹性模量比 Co-Ir 合金高, 且能对 Co-Ir 合金起到强化作用; (Co, Ir)₃(Al, W)析出相是一种脆性化合物, 且其脆性大于 Co₃(Al, W)化合物.

参考文献:

- [1] YE H A C, TIN S. Effects of Ru on the high-temperature phase stability of Ni-base single-crystal superalloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37 (9): 2621-2631.
- [2] SONG L G, LI S S, ZHENG Y R, et al. Effect of yttrium on high temperature oxidation resistance of a directionally solidified superalloy [J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(6): 794-798.
- [3] LIU L R, JIN T, ZHAO N R, et al. Effect of carbon addition on the creep properties in a Ni-based single crystal superalloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 385(1-2): 105-112.
- [4] ICHITSUBO T, KOUMOTO D, HIRAO M, et al. Elastic anisotropy of rafted Ni-base superalloy at high temperatures [J]. Acta Materialia, 2003, 51 (16): 4863-4869.
- [5] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, et al. Cobalt-base high-temperature alloys [J]. Science, 2006, 312(5770): 90-91.
- [6] SUZUKI A, DENOLF G C, POLLACK T M. Flow stress anomalies in γ/γ' two-phase Co-Al-W-base alloys [J]. Scripta Materialia, 2007, 56(5): 385-388.
- [7] KRCCMAR M, FU C L. First-principles study of point-defect structures in C15 ZrCo₂ and ZrCr₂ and B2 ZrCo [J]. Physical Review B, 2003, 68: 134110.
- [8] LEE N T S, TAN V B C, LIM K M. First-principles calculations of structural and mechanical properties of Cu₆Sn₂ [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88: 031913.
- [9] YAO Q, XING H, SUN J. Structural stability and elastic property of the L1₂ ordered Co₃(Al, W) precipitate

表 2 (Co, Ir)₃(Al, W), Co₃(Al, W) 和 Co 的切变模量、杨氏模量、 G/B 和泊松比

Table 2 The calculated shear modulus, Young's modulus, G/B and Poisson's ratios of the (Co, Ir)₃(Al, W), Co₃(Al, W) and fcc cobalt

材料	G/GPa	E/GPa	G/B	ν
(Co, Ir) ₃ (Al, W)	188.27	463.39	0.65	0.231
Co ₃ (Al, W)	147.99 ^[9]	370.25 ^[9]	0.60 ^[9]	0.251 ^[9]
Co	102.89 ^[9]	270.68 ^[9]	0.42 ^[9]	0.315 ^[9]

- [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89: 161906.
- [10] SCHWARZ K, BLAHA P, MADSEN G K H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences [J]. Computer Physics Communications, 2002, 147 (1-2): 71-76.
- [11] BLÖCHL P E, JEPSEN O, ANDERSEN O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1994, 49(23): 16223-16233.
- [12] HONG T, WATSON-YANG T J, FREEMAN A J, et al. Crystal structure, phase stability, and electronic structure of Ti-Al intermetallics: TiAl₃ [J]. Physical Review B, 1990, 41(18): 12462-12467.
- [13] BORN M, HUANG K. Dynamical Theory of Crystal Lattices [M]. Oxford: Clarendon Press, 1954: 141.
- [14] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants [J]. The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24: 909-917.
- [15] PUGH S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. Philosophical Magazine, 1954, 45: 823-843.

First-principles study of phase stability and elastic property of (Co, Ir)₃(Al, W) precipitate

YAO Qiang, SUN Jian

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The energy and electronic structure of (Co, Ir)₃(Al, W) precipitate with L1₂ and hexagonal structure and the elastic constants of (Co, Ir)₃(Al, W) precipitate with L1₂ structure were calculated using the methods of supercell and augmented plane waves plus local orbitals within generalized gradient approximation. Based on the calculated results, the phase stability and elastic property of (Co, Ir)₃(Al, W) precipitate were investigated. The Young's and shear modulus of the polycrystals of (Co, Ir)₃(Al, W) precipitate were calculated using Voigt-Reuss-Hill averaging scheme. The calculated results of energy and electronic structure show that the stable (Co, Ir)₃(Al, W) precipitate has L1₂ structure; the calculated results of elastic property show that the (Co, Ir)₃(Al, W) precipitate has a strengthening effect on the Co-Ir matrix, owing to its larger modulus over the Co-Ir matrix. And the calculated results also show that (Co, Ir)₃(Al, W) precipitate is brittle in nature.

Key words: phase stability; elastic property; electronic structure; first-principles