

# NiCrAlFe 精密电阻合金中的 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构研究

黄树东<sup>1</sup>, 王 勇<sup>1</sup>, 杨贤军<sup>2</sup>, 徐永红<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院 教育部轻金属材料国际合作联合实验室, 重庆 400044)

(2. 重庆川仪自动化股份有限公司金属功能材料分公司, 重庆 400702)

**摘 要:** 利用第一性原理赝势平面波方法, 计算了 NiCrAlFe 合金处于无序固溶体结构和形成 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 型有序结构时的结合能、态密度、晶格常数等参数, 并利用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对合金进行了结构表征, 还测试了固溶态和时效态的电阻率。从结合能来看, 该合金形成 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构时比无序固溶体更加稳定; 态密度以及部分态密度计算结果则表明, 在 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构中, Ni、Cr、Al、Fe 会强烈成键而使得整个合金体系变得稳定; HRTEM 分析结果证明固溶态合金经过时效处理后出现了 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构, 而且该有序结构的晶格常数与计算值基本一致。对比无序固溶体与 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 型有序结构费米能级处的态密度值发现, 当形成 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构时合金的导电能力较无序固溶体下降, 电阻率升高, 与实际测试结果吻合。

**关键词:** 精密电阻合金; 第一性原理; 高分辨透射电镜; L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构; 无序固溶体

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4159-07

NiCrAlFe 精密电阻合金是一种以 Al 和 Fe 为主要添加元素的 Ni-Cr 改良型电阻合金, 主要用于精密电阻元器件的生产。该合金具有电阻率高、电阻温度系数小、阻值稳定、对铜热电势低等优点, 而且其机械加工性能好、耐热耐蚀、适用范围宽广<sup>[1]</sup>, 是目前应用最广的精密电阻合金材料之一。

一般认为, 精密电阻合金都具有 K-状态<sup>[2]</sup>, 即固溶态合金经过时效处理后, 电阻率会升高, 再经冷变形后电阻率反而降低。一般认为, 时效处理后电阻率异常升高的主要原因是合金中出现了某种短程有序 (short-range order, SRO) 结构, 而后续冷变形对短程有序的破坏则引起了电阻率下降<sup>[3]</sup>。NiCrAlFe 合金也具有这种特征, 所以必须经过适当的固溶和时效处理后才能用于精密电阻元件的制作。王勇等<sup>[4]</sup>研究发现, 固溶态合金经时效处理后, 其电阻率升高、电阻温度系数和对铜热电势下降, 能够满足精密电阻的要求。虽然这类合金的开发迄今已近 70 年, 但是 K-状态的合金微观结构并未得到明确的认识, 国内外相关报道很少。这与 SRO 结构尺寸太小, 微观表征困难有很大关系<sup>[5]</sup>。基础研究方面的不足对该类合金的工艺和性能优化造成了很大的限制, 相关工作亟待加强<sup>[6]</sup>。

随着计算机技术的飞速发展, 数值模拟与计算在科学研究和工业方面的应用越来越广泛。在材料科学领域, 很多的研究人员采用第一性原理来计算研究合

金的结构与物理、化学性质之间的关系<sup>[7,8]</sup>, 从原子层面解释合金结构与性能变化的原因, 用于指导材料成分和工艺设计, 减少实验试错次数、节省成本。有序化是合金中的一种常见现象, 并且对合金的性能有着显著影响<sup>[9,10]</sup>; 但是在非化学计量比的合金中, 有序结构尺寸往往非常细小, 多元合金中存在复杂的原子取代问题, 而且有序化过程的动力学通常是缓慢的, 这些都给实验表征带来很大困难, 因而模拟计算在有序结构的研究方面具有显著的优势。利用第一性原理计算模拟多元合金中原子占位、键合性质等物理性能研究已经越来越受到科研工作者的青睐<sup>[11,12]</sup>。张彩丽等<sup>[13]</sup>通过第一性原理赝势平面波方法计算表明: 在 Ni-Al 合金中添加 Cr 会优先置换 Al, 析出新的强化相较原强化相 Ni<sub>3</sub>Al 更为稳定, 其中 Ni<sub>3</sub>Cr 最稳定。模拟计算与实验表征的结合已经成为材料微观结构研究的重要手段。

Wang 等<sup>[14]</sup>研究了固溶态和时效态 NiCrAlFe 精密电阻合金的晶体结构和电学性能, 利用透射电子显微镜 (TEM) 的选区电子衍射 (SAED) 等技术, 发现固溶态合金为无序固溶体, 时效处理后出现了 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 型短程有序结构, 并且引起晶格收缩和电阻率升高。为了加深对这种微观结构变化及其导致的电学性能改变的认识, 本研究采用第一性原理对 NiCrAlFe 精密电阻合金的无序固溶体晶胞和 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 型有序结构晶胞的电子

收稿日期: 2019-12-11

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0402603)

作者简介: 黄树东, 男, 1993 年生, 硕士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, E-mail: 1095020496@qq.com

结构进行计算, 通过对比晶格常数、结合能、晶格畸变、晶胞总能量等分析不同结构的稳定性, 根据态密度、赝能隙、费米能级等结果解释合金结构稳定性与电阻率变化的机理; 并利用高分辨透射电镜 (HRTEM) 表征合金的微观结构, 实现计算与实验结果的相互印证。

## 1 模拟计算与实验表征方法

### 1.1 超胞模型的建立

实际应用中典型的 NiCrAlFe 精密电阻合金成分如表 1 所示。Ni<sub>3</sub>Cr 和 Ni<sub>3</sub>Al 是 Ni-Cr-Al 系列合金中最常见的 2 种有序相, 而且其结构均为 L1<sub>2</sub> 型, 因此, 基于文献[14]实验结果, 本研究也以这 2 种结构为基础来建立超胞。为了兼顾计算精度和工作量, 本研究构建了 2×2×2 的 NiCrAlFe 超胞模型, 该超胞总共有 32 个原子; 超胞模型中的原子比尽可能按照与合金实际成分相近的原则取整数, 因此 Ni、Cr、Al、Fe 对应的原子个数分别是 22、7、2、1。

为了研究合金在处于无序结构和 L1<sub>2</sub> 型有序结构时的能量差异, 基于密度泛函理论第一性原理方法, 采用剑桥大学凝聚态物理研究组开发的量子力学程序 CASTEP<sup>[15]</sup> 计算合金元素 *M* (*M*=Cr, Al, Fe) 与 Ni 形成置换固溶体的电子结构。以空间群为 Fm-3m、点阵参数为 0.3524 nm 的 Ni 单胞模型为基础 (见图 1a), 利用虚拟晶体近似 (virtual crystal approximation, VCA) 的建模方法, 构建具有上述原子比的 2×2×2 的 NiCrAlFe 无序固溶体超胞模型 (RSS), 见图 1b; 同时还构建了 4 种具有 L1<sub>2</sub> 有序结构的超胞, 其中 2 种分别

是 Ni<sub>3</sub>Al 型和 Ni<sub>3</sub>Cr 型 L1<sub>2</sub> 有序结构 1×1×1 超胞, 如图 1c 和 1d 所示, 对这 2 种结构进行计算分析的目的在于验证本研究所用模型和方法的正确性; 另外 2 种则同时包含 Ni、Cr、Al、Fe 4 种原子, 分别将 Al 原子和 Cr 原子置于面心立方单胞的 8 个顶点位置 (Ni<sub>3</sub>(AlCrFe) 和 Ni<sub>3</sub>(CrAlFe)), 得到的模型如图 1e 和 1f 所示。

### 1.2 超胞结构优化

采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[16]</sup> 下的 PW91 泛函形式, 选取平面波截断能为 400 eV<sup>[11,17]</sup>, 自洽场 (SCF) 循环收敛为 1.0×10<sup>-6</sup> eV/atom, 自洽运算总能量收敛为 1.0×10<sup>-5</sup> eV/atom, 力收敛为 0.3 eV/nm, 公差偏移 <1.0×10<sup>-4</sup> nm, 应力偏差 <0.05 GPa, k 点网格尺寸为 4×4×4<sup>[18,19]</sup>; 算法采用拟牛顿法 BFGS, 赝势法采用超软赝势<sup>[20]</sup>。计算中各原子外层电子的组态见表 1。所有的结构参数, 包括晶胞体积和形状等都没有任何对称性限制。

### 1.3 结构表征及电阻率测试

为了对计算结果进行验证, 对比分析了固溶态和时效态合金的结构与电阻率, 固溶处理工艺为 1050 °C 保温 2 h 后快冷至室温, 时效工艺为 590 °C 保温 3.5 h 后空冷。

表 1 NiCrAlFe 精密电阻合金成分及其电子组态  
Table 1 Composition of NiCrAlFe precision resistance alloy and electronic structure of the elements

Element	Ni	Cr	Al	Fe
Content/at%	69.79	21.21	6.54	2.47
Outer layer electron configuration	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>

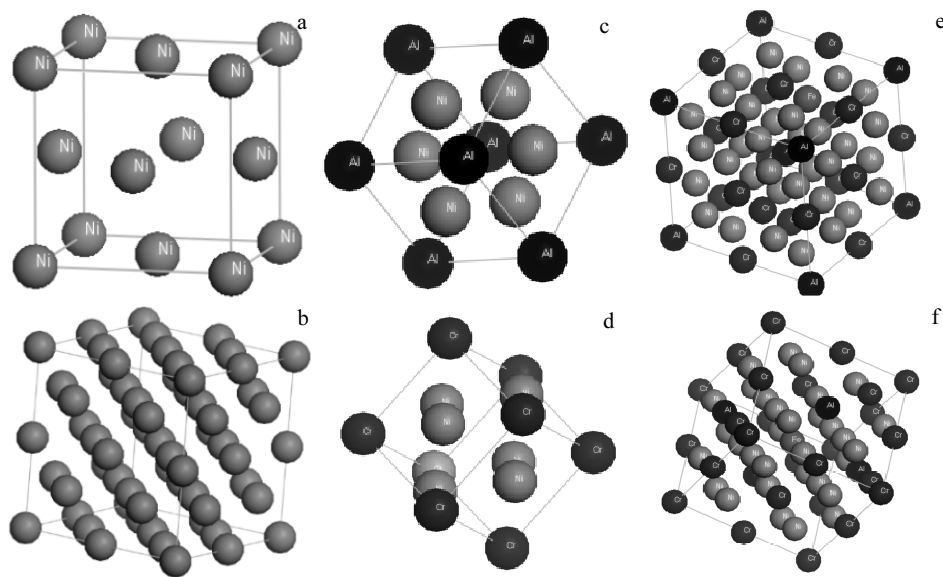


图 1 不同晶体结构模型

Fig.1 Structure models of Ni unit cell (a), RSS (b), Ni<sub>3</sub>Al (c), Ni<sub>3</sub>Cr (d), Ni<sub>3</sub>(AlCrFe) (e), and Ni<sub>3</sub>(CrAlFe) (f) superlattice

为了进行透射电镜观察,将试样经线切割切成 0.5 mm 厚,利用 400#~4000#砂纸打磨至厚度 50~55 μm,再冲制成直径 3 mm 的薄片;然后用 MTP-1A 电解双喷仪进行双喷减薄,电压 20 V、电流 30~50 mA,双喷液配方为:10%高氯酸+90%乙醇(体积分数),温度-20~-15 °C。实验在 FEI Tecnai G2 F20 透射电镜上进行,采用 HRTEM 模式,加速电压 200 kV。

时效处理后电阻率升高已经被用作有序化转变的间接证据<sup>[21]</sup>,因此,本研究也对合金的电阻率进行了测试。参照 GB/T 6146-2010,采用 SB2230 型直流电阻测量仪分别测试了固溶态和时效态试样的电阻值,并换算为电阻率,测试温度 15 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同结构的结合能与总能量

晶体的结合能是自由原子结合为晶体所释放的能量,即晶体分解成单个原子时外界所做的功。一般而言,稳定结构的结合能均为负值,而且结合能的绝对值越大,晶体越稳定。

结合能的计算公式如下<sup>[11]</sup>:

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{a+b+c+d}(E_{\text{tot}} - aE_{\text{Ni}} - bE_{\text{Cr}} - cE_{\text{Al}} - dE_{\text{Fe}}) \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{tot}}$  为晶胞总能,其值见表 2;  $E_{\text{Ni}}$ 、 $E_{\text{Cr}}$ 、 $E_{\text{Al}}$ 、 $E_{\text{Fe}}$  分别表示固态 Ni、Cr、Al 和 Fe 自由原子的能量,其值分别为-1347.08、-2457.44、-52.74 和 -855.85 eV;  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  分别表示 Ni、Cr、Al 和 Fe 原子在超胞中的原子个数。

从表 2 中超胞的结合能可以看出,各种 L1<sub>2</sub> 有序结构的超胞结合能均为负值,表明形成有序结构后合金变得更加稳定;而无序固溶体的结合能为正值,说明当合金为无序固溶体时整个系统的能量较高,结构并不稳定。因此,固溶态合金在时效过程中发生有序化转变是必然现象。

4 种 L1<sub>2</sub> 有序超胞的结合能绝对值按照以下顺序依次递减,稳定性也依次下降: Ni<sub>3</sub>Cr > Ni<sub>3</sub>(CrAlFe) > Ni<sub>3</sub>(AlCrFe) > Ni<sub>3</sub>Al。在二元结构模型中, Ni<sub>3</sub>Cr 的稳定性高于 Ni<sub>3</sub>Al,这与张彩丽<sup>[13]</sup>的计算结果是一致的。

表 2 各种超胞的结合能及总能量

Table 2 Cohesive energy and total energy of the superlattices

Superlattice	Cohesive energy, $E_{\text{coh}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$	Total energy, $E_{\text{tot}}/\text{eV}$
RSS	137.1501	-42 998.96
Ni <sub>3</sub> Al	-8.7256	-33 661.40
Ni <sub>3</sub> Cr	-9.9985	-51 969.08
Ni <sub>3</sub> (AlCrFe)	-9.8127	-48 114.80
Ni <sub>3</sub> (CrAlFe)	-9.8583	-48 113.19

的;在四元结构模型中, Ni<sub>3</sub>(AlCrFe)的结合能与 Ni<sub>3</sub>(CrAlFe)相近,所以二者的热力学稳定性大致相当,考虑到动力学和微量掺杂元素等影响,在实际生产过程中,这 2 种结构都是可能出现的。事实上,褚忠等<sup>[22]</sup>研究指出,在 Ni-Cr-Al 合金中存在 L1<sub>2</sub> 有序结构转变,其中 Cr 和 Al 共同占据面心立方的顶角阵点。文献<sup>[14]</sup>发现,含有少量 Mn 和 RE 的 NiCrAlFe 合金中的有序区域在高分辨透射电镜下,并没有出现原子序数衬度特征,即并未产生各种原子有规律地占据不同点阵位置,从而在样品中形成不同种类的原子列的现象,这在一定程度上也与不同有序晶胞中 Cr 和 Al 的占位情况不同有关。

从晶胞总能量可以看出,合金中 Cr、Al 原子占据顶点位置的有序结构晶胞总能量均明显低于无序结构,且 Ni<sub>3</sub>(AlCrFe)和 Ni<sub>3</sub>(CrAlFe)的总能量基本相同,表明这 2 种结构的稳定性相近,从而存在 Cr、Al 原子共同占据面心立方点阵顶点的可能性,这与褚忠<sup>[22]</sup>等人的研究结果一致。对比二元有序结构 Ni<sub>3</sub>Al、Ni<sub>3</sub>Cr 的晶胞总能量可以看出, Ni<sub>3</sub>Cr 的稳定性高于 Ni<sub>3</sub>Al,与张彩丽<sup>[13]</sup>等人研究结果一致,这表明本研究采用的模型和计算方法是合理的。

### 2.2 不同结构的态密度

为了研究不同超胞模型中 Ni、Cr、Al、Fe 原子间的相互作用,分别计算了其态密度(DOS)和分波态密度(PDOS),结果如图 2 所示,能量值为 0 处表示费米能级的位置。从 DOS 图中还可引入“赝能隙”(pseudo gap)的概念,即在费米能级两侧分别有 2 个尖峰。赝能隙的大小直接反映了该体系成键的共价性强弱,当其越宽时,共价键越强,反之越弱,态密度发生“共振”是成键的标志,共振越明显成键越强<sup>[23]</sup>。

图 2 显示了各超胞模型的总态密度和分波态密度。由图 2a 发现,当 NiCrAlFe 合金处于无序时,成键电子主要分布于-5.72~1.47 eV、3.11~5.22 eV、36.2~42.4 eV 和 46.3~66.9 eV 4 个区间,其 PDOS 图表明主要参与成键的是各原子的 3p 轨道。

对图 2b 的 Ni<sub>3</sub>(AlCrFe)超胞来说,成键电子主要集中在-72.8~-70.8 eV、-44.4~-42.4 eV 和-9.29~25.6 eV 3 个区间;根据 PDOS 图谱可以明显看出在费米能级处附近-5~0 eV 区域有成键峰的是 Fe 3d、Al 3p、Ni 3d 和 Cr 3d 轨道,这 4 条不同轨道的杂化导致 DOS 图中费米能级附近出现了尖锐的共振峰,表明 Fe、Al、Ni、Cr 在这里强烈成键;在-72.8~-70.8 eV 和-44.4~-42.4 eV 2 个区间则分别是由 Cr 4s 和 3p 轨道提供成键电子。

在 Ni<sub>3</sub>(CrAlFe)超胞中(图 2c),成键电子主要集

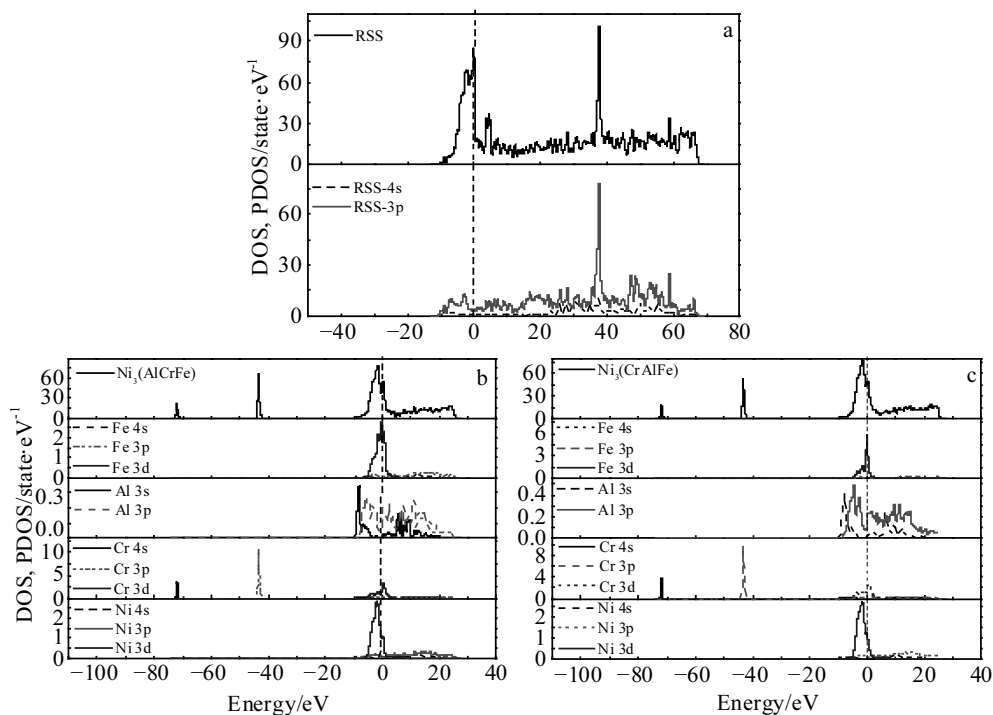


图 2 各种超胞模型的总态密度和分波态密度图

Fig.2 Partial and total electronic density of states of different superlattices: (a) RSS, (b) Ni<sub>3</sub>(AlCrFe), and (c) Ni<sub>3</sub>(CrAlFe)

中在-72.6~ -71 eV、-44.1~ -42.3 eV 和-9.25~25.6 eV 3 个区间，与 Ni<sub>3</sub>(AlCrFe)超胞的成键区间相近；根据 PDOS 图谱可以明显看出在费米能级处附近-5~0 eV 区域有成键峰的也主要是 Fe 3d、Al 3p、Ni 3d 和 Cr 3d 轨道，并同样导致 DOS 图中费米能级附近出现了尖锐的共振峰；在-72.6~ -71 eV 和-44.1~ -42.3 eV 2 个区间也由 Cr 4s 和 Cr 3p 轨道提供成键电子。通过态密度分析，不难发现当合金中出现 L1<sub>2</sub> 有序结构时，无论 Cr 或 Al 原子占据面心立方超胞顶点位置，其成键情况都很类似；而有无序结构的成键情况则有明显差异。

合金中的 Ni、Cr、Fe 均为过渡族元素，其次外层的 3d 轨道没有填满，计算表明，在有序结构中，正是这些未满轨道的电子参与费米能级处的成键。这与方澄秋等<sup>[3]</sup>提出的观点基本吻合，他们认为形成 K-状态的合金中至少有 1 个组元是过渡元素，由于这些过渡元素的次外层 3d 轨道没有被完全充满，所以可以接纳合金元素提供的价电子，使得固体中参加导电的电子减少、电阻显著增大。

根据图 2 还可以对比各超胞模型费米能级的差异。可见无序固溶体的费米能级最窄，只有各类 L1<sub>2</sub> 型有序结构的一半左右，表明具有 L1<sub>2</sub> 型有序结构的 NiCrAlFe 合金共价性更强，体系更加稳定。

费米能级也是反映合金结构稳定性的一个重要特

征。一般认为，费米能级  $E_F$  越靠近能隙或费米能谷底，即  $E_F$  处态密度值越小体系越稳定<sup>[24]</sup>。由 RSS、Ni<sub>3</sub>(AlCrFe)、Ni<sub>3</sub>(CrAlFe)的费米能级处态密度值分别为 81.25、47.39、49.34 state/eV 可以看出：在合金中，无论是形成 Ni<sub>3</sub>(AlCrFe)还是 Ni<sub>3</sub>(CrAlFe)的 L1<sub>2</sub> 型有序结构，其态密度值均低于无序固溶体结构，因而体系会更加稳定；而且 Ni<sub>3</sub>(AlCrFe)的态密度与 Ni<sub>3</sub>(CrAlFe)相近，在实际生产中，这 2 种有序结构均可能产生。这与前述的结合能计算结果与分析是一致的。

对导电性有贡献的只是费米面附近的电子，即能量比费米能级低得多的电子，由于泡利不相容原理的限制，不能够从电场中获取足够的能量而参与导电，故费米能级处的态密度值越大则说明该结构导电能力越强。NiCrAlFe 合金中，无序超胞费米能级处态密度值明显高于 2 种有序超胞，说明当合金内部结构为无序固溶体时其导电能力更强，L1<sub>2</sub> 有序结构的出现则引起合金导电能力下降、电阻升高。

### 2.3 平衡晶格常数

各种超胞的晶格常数计算结果及时效态样品的 HRTEM 实测值列于表 3。合金基体为面心立方 (fcc) 结构，空间群 Fm-3m。为了便于比较，本研究将 1×1×1 超胞的计算值全部等比例换算成 2×2×2 超胞的参数值，HRTEM 实测结果也同样进行了换算。由表 3 可

表 3 晶胞模型的平衡晶格常数和体积

Superlattice	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>
Ni <sub>3</sub> (AlCrFe)	0.721	0.705	0.705	0.357 78
Ni <sub>3</sub> (CrAlFe)	0.717	0.708	0.716	0.363 03
Measured value of L1 <sub>2</sub> -type ordered structure	0.713	0.713	0.713	0.362 77

可以看出, Ni<sub>3</sub>(AlCrFe)和 Ni<sub>3</sub>(CrAlFe) 2 种 L1<sub>2</sub> 有序超胞的晶格常数与时效态样品中的 L1<sub>2</sub> 有序结构实测值十分接近, 因此, 晶格常数的计算结果说明 L1<sub>2</sub> 有序结构是时效态合金中稳定结构。事实上, Wang 等<sup>[14]</sup>利用透射电镜也观察到合金时效处理后出现了 L1<sub>2</sub> 短程有序结构。

### 2.4 时效合金中的有序结构及其对电阻率的影响

通过第一性原理计算得知, 在 NiCrAlFe 精密电阻合金中形成 L1<sub>2</sub> 有序结构可以提高其稳定性, 而有序

结构通常出现在较低温度。如张彩丽等<sup>[13]</sup>研究表明, Ni-Al-Cr 合金中形成的 L1<sub>2</sub> 型 Ni<sub>3</sub>Cr 只能在 590 °C 以下稳定存在。所以生产中需要通过固溶和时效处理来调控这类合金的结构和性能。

图 3 是固溶态及时效态样品在[011]入射轴方向的 HRTEM 照片及其快速傅里叶变换 (FFT) 图谱。从形貌来看 (图 3a、3c), 2 种状态的样品均显示均匀的微观结构特征, 时效样品中并没有观察到第二相。但 FFT 处理得到的电子衍射图谱却显示出了差异, 固溶态样品的衍射谱为典型的面心立方 (A1 结构) 衍射斑点, 无其他结构出现 (图 3b); 而时效态样品的衍射谱中, 在面心立方 (A1 结构) 衍射斑点的基础上出现了额外的衍射斑点 (图 3d), 这些暗斑分布在面心立方衍射斑点到中心斑点的 1/2 处, 对应于 {100}、{110} 晶面族<sup>[25]</sup>, 表明在合金内出现了 L1<sub>2</sub> 型有序结构, 与上述计算结果一致。有序结构在 HRTEM 照片中并没有出现特殊衬度的原因可能有 2 个: 一是有序结构与基体的成分没

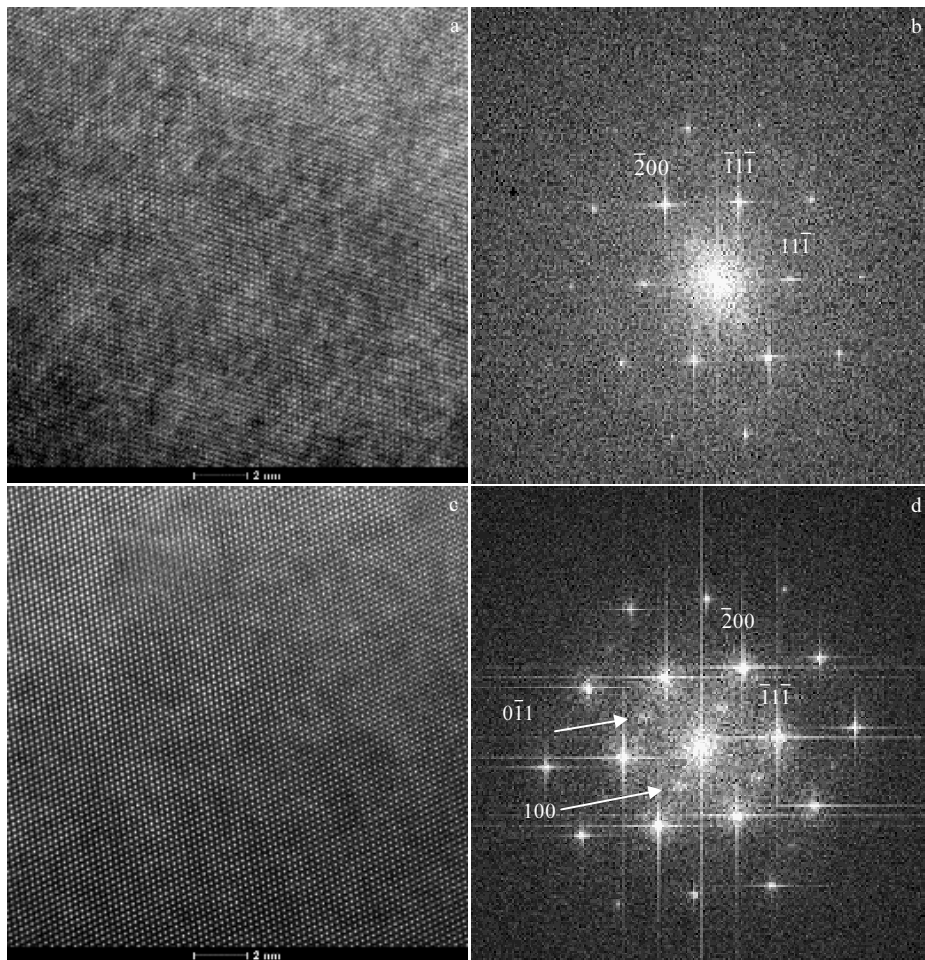


图 3 不同热处理状态样品的 HRTEM 照片及 FFT 变换结果

Fig.3 HRTEM images (a, c) and FFT patterns (b, d) of as-solutioned (a, b) and as-aged (c, d) samples

有明显差异,二是这些有序结构的尺寸非常细小。

建立超胞模型时,对合金的原子比进行了近似取整处理,与实际成分存在差异,而且合金中不可避免地存在微量杂质,这是导致晶格常数的实测值与计算值产生少量偏差的主要原因(表 3)。由图 3b 测得无序固溶体的晶格常数为 0.726 nm, 体积为 0.383 29 nm<sup>3</sup>, 可见形成有序结构后,晶格常数收缩了 1.79%,与文献[14]的测试结果(1.6%)相近。事实上,晶格收缩是有序化转变的常见现象<sup>[26,27]</sup>。

计算表明, NiCrAlFe 合金中, L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构的出现会引起电阻率升高,而高电阻率正是精密电阻合金的主要性能之一,所以通过适当的固溶和时效处理来调控有序结构以得到具有高电阻的“K-状态”是制备该合金的关键工艺。测试发现,固溶态和时效态样品的电阻率分别为 1.214 和 1.344 Ω·m,时效处理后, L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构的形成使电阻率提高了 10.7%,达到了该合金的性能要求(1.30 Ω·m 以上)。

### 3 结 论

1) 第一性原理计算结果表明,形成有序结构时,合金能量降低,而且 Ni、Cr、Al、Fe 原子会强烈成键,从而提高稳定性; HRTEM 实验证实,固溶态合金经时效处理后出现了 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构。

2) 对比无序固溶体结构与 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 型有序结构费米能级处的态密度值发现,前者的导电能力更强,而形成 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构时电阻率会升高;实验结果则表明,时效处理后,合金的电阻率较固溶态提高了 10.7%。

3) 从结合能、态密度和部分态密度计算结果来看, L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构中,无论 Cr 原子还是 Al 原子位于面心立方点阵顶角,其稳定性和成键情况基本一致,电阻变化率趋势也相同,表明这 2 种情况均可在合金中出现;同时,2 种 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 有序结构的晶格常数和晶胞体积的计算值均与实验测试值基本一致。

#### 参考文献 References

[1] Fang Chengqiu(方澄秋), Sun Ding(孙 鼎). *Journal of Instrument Materials*(仪表材料)[J], 1981(4): 42

[2] Thomas H. *Zeitschrift für Physik*[J], 1951, 129(2): 219

[3] Fang Chengqiu(方澄秋). *Journal of Instrument Materials*(仪表材料)[J], 1979(3): 19

[4] Wang Yong(王 勇), Yang Xianjun(杨贤军), Yu Wenxin(喻文新) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(24): 4131

[5] Starenchenko S V. *Russian Physics Journal*[J], 2012, 54(9): 965

[6] Yang Xianjun(杨贤军), Wang Yong(王 勇), Xu Yonghong(徐

永红) et al. *Process Automation Instrumentation*(自动化仪表)[J], 2018, 39(6): 54

- [7] Zhang Mingang(张敏刚), Sun Na(孙 娜), Guo Yanping(郭艳萍) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 864
- [8] Zhou Zeyou(周泽友), Wu Bo(吴 波), Zheng Xiaoqing(郑小青) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 879
- [9] Dudova N R, Kaibyshev R O. *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2010, 240: 012 081
- [10] Dudova N R, Kaibyshev R O, Valitov V A. *The Physics of Metals and Metallography*[J], 2009, 108(6): 625
- [11] Wen Ping(文 平), Li Chunfu(李春福), Zhao Yi(赵 毅) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2014, 63(19): 280
- [12] Niu Xuelian(牛雪莲), Wang Lijiu(王立久), Sun Dan(孙 丹) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(3): 318
- [13] Zhang Caili(张彩丽), Li Jinmin(李晋敏), Han Peide(韩培德) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 1705
- [14] Wang Y, Jiang D C, Yu W X et al. *Materials and Design*[J], 2019, 181: 107 981
- [15] Gross E K U, Kreibich T, Lein M et al. *Electron Correlations and Materials Properties*[M]. Boston: Springer, 1999: 393
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters* [J], 1996, 77(18): 3865
- [17] Shang Jiexiang(尚家香), Yu Xianyang(喻显扬). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2008, 57(4): 2380
- [18] Monkhorst H J, Pack J D. *Physical Review B: Condensed Matter*[J], 1976, 13(12): 5188
- [19] Tan J, Han H, Wickramaratne D et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2014, 47(21): 215 301
- [20] Feng J, Xiao B, Chen J C et al. *Solid State Sciences*[J], 2009, 11(1): 259
- [21] Verma A, Singh J B, Sundaraman M et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(9): 3078
- [22] Chu Zhong(褚 忠), Chen Zheng(陈 铮), Shi Yunxia(石云霞) et al. *Journal of Central South University of Technology*(中南工业大学学报)[J], 2008, 15(5): 588
- [23] Saikia N, Pati S K, Deka R C. *Applied Nanoscience*[J], 2012, 2(3): 389
- [24] Huang Zhiwei(黄志伟), Zhao Yuhong(赵宇宏), Hou Hua(侯华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2136
- [25] Arioka K, Miyamoto T, Yamada T et al. *15<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in*

- Nuclear Power Systems-Water Reactors*[C]. Tokyo: 507  
Zairyo-to-Kankyo, 2012: 55 [27] Gwalani B, Alam T, Miller C *et al. Acta Materialia*[J], 2016,  
[26] Kim Y S, Maeng W Y, Kim S S. *Acta Materialia*[J], 2015, 83: 115: 372

## L1<sub>2</sub>-Type Ordered Structures in NiCrAlFe Precision Resistance Alloy

Huang Shudong<sup>1</sup>, Wang Yong<sup>1</sup>, Yang Xianjun<sup>2</sup>, Xu Yonghong<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science & Engineering, International Joint Laboratory for Light Alloys,  
Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. Chongqing Chuanyi Metallic Functional Materials Co., Ltd, Chongqing 400702, China)

**Abstract:** Using the first-principles pseudopotential plane-wave method, the binding energies, density of states and lattice constants of a NiCrAlFe precision resistance alloy were calculated based on the disordered solid solution and L1<sub>2</sub>-type ordered structures. The microstructure of the alloy was analyzed by high-resolution transmission electron microscope (HRTEM). Also, the electrical resistance of the alloy was measured after solid-solution and aging treatment. From the binding energy point of view, the L1<sub>2</sub>-type ordered structure is more stable than the disordered solid solution structure. The calculation results of density of states and partial density of states show that in the L1<sub>2</sub>-type ordered structure, Ni, Cr, Al and Fe atoms bond with each other more strongly than they do in the disordered solid solution structure. Thus the stability of the alloy is improved. In fact, L1<sub>2</sub>-type ordered structure is revealed by HRTEM in the as-aged alloy, and its lattice parameters are close to the calculated results. According to the comparison of density of states at the Fermi level of different structures, the electrical conductivity of the alloy decreases due to the formation of L1<sub>2</sub>-type ordered structure compared with that of the disordered solid solution structure, which is consistent with the experimental results.

**Key words:** precision resistance alloy; first-principles; HRTEM; L1<sub>2</sub> ordered structure; disordered solid solution

---

Corresponding author: Wang Yong, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science & Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65102466, E-mail: yongwangmse@cqu.edu.cn