

有序结构 Al_3Er 对应的 Er 在 Al 中固溶度的第一性原理计算

高春来, 高坤元, 熊湘沅, 黄 晖, 文胜平, 吴晓蓝, 聂祚仁

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法获得了 Er 在 Al-Er 合金中的固溶度曲线。在计算溶解焓过程中采用了 Er 的 4f 电子分别视为核心电子和价电子的冻结核近似和标准近似。2 种近似下计算获得的 hR20、cP4 和 hP8 结构 Al_3Er 对应的 Er 的溶解焓分别为 -1.003 和 -0.767 eV/Er atom, -0.987 和 -0.757 eV/Er atom, -0.967 和 -0.713 eV/Er atom。动力学计算获得的剩余熵分别为 3.301 , 3.229 和 3.309 k_B /Er atom。利用加权平均获得的溶解焓值和剩余熵结果模拟获得的 cP4- Al_3Er 对应的固溶度曲线符合实验结果, 说明 4f 电子在计算中所起的作用不可忽视。计算获得的 hR20 和 cP4 结构 Al_3Er 对应的 Er 的固溶度数值近似相等, 远小于 hP8 结构对应的固溶度值。结合结构分析显示, cP4 结构比 hR20 结构简单是造成 cP4 结构 Al_3Er 更易从固溶体中析出的主要原因, 与实验观察结果相符。

关键词: 第一性原理; Al_3Er ; 固溶度; 溶解焓; 剩余熵

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2738-08

Al 合金由于密度小、抗腐蚀性能好以及较好的力学性能被广泛应用于航空、航海等工业领域。近年来, 大量研究发现通过微合金化可以进一步提高铝合金的力学性能^[1-6]。其中, 在铝合金中添加 Er 后通过热处理可形成具有 cP4 (Cu_3Au , Li_2) 结构的 Al_3Er 弥散相, 从而提高合金的再结晶温度和力学性能^[7-9]。然而, 有研究发现^[10], 液相 Al-20%Er (质量分数) 分别采用 60 和 5 °C/h 的冷却速率降温后分别析出 cP4 结构和 hR20 (Al_3Ho) 结构的 Al_3Er 。为了研究 Al-Er 合金热处理过程中会析出哪种结构的 Al_3Er , 首先必须获得与不同结构 Al_3Er 形核驱动力对应的 Er 的固溶度曲线。

通常可以通过实验和理论 2 种方式获得 Er 在 Al 中固溶度曲线。实验上, 固溶度的数值可通过三维原子探针 (three-dimensional local-electrode atom-probe, 3DAP) 直接测量, 或者利用电导率间接推算。利用 3DAP 估算 640 °C 下 Er 的固溶度数值为 0.0461 ± 0.0006 at%^[11]。而 Zhang 等人^[12]根据电导率测量结果, 利用 Nordheim 定律^[13], 间接获得 Er 在 630~590 °C 下对应的固溶度数据, 进而推算 Er 在 Al 中的完整固溶度曲线。然而, 实验获得 Er 的固溶度数据时并没有考虑 cP4、hR20 以及 Al 合金中容易出现的 hP8 (Al_3Ce ,

D_{019}) 结构 Al_3Er 对固溶度测量的影响, 同时也忽略了扩散系数对固溶度测量结果的影响。理论上则可以通过第一性原理计算获得不同结构 Al_3Er 对应的 Er 的固溶度曲线^[14,15]。Mao 等^[16]利用第一性原理, 采用将 Er 的 4f 电子视为核心电子的赝势, 计算获得 cP4 结构 Al_3Er 对应的 Er 原子的溶解焓和剩余熵分别为 -0.867 eV/Er atom 和 3.526 k_B /Er atom, 从而推得 cP4 结构 Al_3Er 所对应的 Er 的固溶度曲线。计算获得的固溶度曲线值大于实验测量值。Er 作为镧系稀土元素, Er 的 4f 电子可能部分参与成键过程影响固溶度曲线的计算结果, 因此需要采用包含 4f 电子为价电子的赝势对固溶度相关热力学参数进行评估。同时, 在上述计算过程中只考虑了 cP4 结构 Al_3Er 对应的 Er 原子固溶度曲线, 没有考虑其他结构 Al_3Er 对应的 Er 的固溶度曲线之间的差别。

本研究将基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 理论, 结合对 Er 原子的 4f 电子视为核心电子和价电子的冻结核近似和标准赝势, 计算 hR20、cP4 和 hP8 结构 Al_3Er 对应的 Er 的固溶度曲线。通过对比实验获得的 cP4 结构 Al_3Er 对应 Er 的固溶度曲线和不同近似下的模拟曲线结果, 评估含 Er 结构的热力学参数计算结果中, 对 4f 电子的不同近似获得的

收稿日期: 2019-08-16

基金项目: 国家科技部重点研发项目 (2016YFB0300801); 国家自然科学基金 (51621003, 51671005); 北京市自然科学基金 (2162006)

作者简介: 高春来, 男, 1980 年生, 博士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67396439, E-mail: gclai@126.com

结果在最终结果中所占的权重。在此基础上, 获得不同结构 Al₃Er 相对应的 Er 固溶度, 同时结合不同结构 Al₃Er 对应的化学驱动力差异以及结构差异分析 Al₃Er 从固相中析出过程。

1 计算方法

1.1 第一性原理计算方法

1.1.1 基态性质计算方法

基态性质的计算利用基于第一性原理的维也纳从头算模拟软件 (Vienna ab initio simulation package, VASP)^[17,18]实现。计算中电子和离子之间的相互作用利用投影缀加平面波赝势 (projector augmented-wave method, PAW) 描述^[19], Perdew、Burke 和 Ernzerhof 修正过的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 作为交换关联能^[20]。在计算前, 对截断能和 k 点密度进行了收敛性测试, 测试的标准为 cP4 结构 Al₃Er 和面心 Al 之间的相对能量差小于 1 meV/atom。截断能为 360 eV, k 点密度为 1.2 nm⁻¹, 可以达到相对能量测试精度要求。因此在后续对立方结构计算过程中, 对第一布里渊区采用 1.2 nm⁻¹ 的网格密度进行积分, 网格布点为 Monkhorst-Pack 方式^[21,22]。基于对截断能和 k 点的测试结果, 弛豫了所有结构的体积和原子内坐标, 在优化过程采用共轭梯度算法, 电子占位利用 1 阶 Methfessel-Paxton 方式^[20], 能量展宽为 0.1 eV, 弛豫的标准为系统总能小于 0.1 meV, 电子自洽计算总能小于 10⁻⁶ eV。在静态计算过程中, 电子占位采用 Blöchl 修正过的四面体方法^[23]。为了判断优化之后的结构是否对应其基态结构, 同时获得体模量等力学性质。利用 Birch-Mürnaghan 态方程 (EOS) 用来描述能量和体积之间的关系^[24]。

1.1.2 振动性质计算方法

为了计算温度对相关结构的热力学性质的影响, 本研究基于简谐近似理论, 利用结合有限位移的超胞法^[25]获得不同结构的热振动性质。计算中, 对单质 Al、Er 和 cP4、hP8 结构的 Al₃Er, 采用 3×3×3 扩胞, 其他结构采用 2×2×2 扩胞。在对含有位移原子的超胞结构中每个原子所受到的 Hellmann-Feynman 力进行计算从而获得力矩阵基础上, 对力矩阵进行对角化即可获得声子频率^[26]。基于标准热力学理论, 可以获得对应结构的声子态密度和其他热力学数据: 如振动熵 S_{vib} 、等体热容 C_v 等。声子计算过程中采用的接口软件为 PHONOPY^[27]。

1.1.3 Er 原子赝势

Er 元素的三铝化物通常在低温情况下体现出铁磁或者反铁磁性, 在室温及室温以上体现出顺磁性^[28,29]。

又因为热力学数据评估所关注的温度多在室温及室温以上, 因此我们的计算含 Er 化合物及 Er 单质的过程中采用顺磁性处理。

在赝势库中对稀土元素 Er 的 4f 电子有 2 种处理方式: 第 1 种是将 Er 的 4f 电子视为核心电子, 不参与价电子计算的冻结核近似, 在文中称为冻结核近似; 另外一种是近期将 Er 的 4f 电子视为价电子参与计算的冻结核近似, 在文中称为标准赝势。

1.2 固溶度的定义

析出相 Al₃Er 对应的 α -Al 固溶体中稀溶质 Er 的固溶度曲线可以基于广义 Gibbs 自由能定义和相平衡理论确定^[28,29]。在等温等压条件下, 析出相 Al₃Er 与 α -Al 固溶体达到相平衡时, 若 α -Al 固溶体与析出相之间的界面为平直界面时, 析出过程中每个溶质原子 Gibbs 自由能改变量可以表示为 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 其中 ΔH 为 Er 原子的焓值改变量, ΔS 为 Er 原子的熵值改变量。结合相平衡理论, 即切线定理, 获得的固溶体 α -Al 和有序结构 Al₃Er 之间达到相平衡时固溶体中 Er 的固溶度曲线为^[29]:

$$\begin{aligned} C_T &= \exp\left[\frac{\Delta G(\text{Al}_3\text{Er}) - \Delta G(\text{Al}_n\text{Er})}{k_B T}\right] \\ &= \exp\left[\frac{\Delta H(\text{Al}_3\text{Er}) - \Delta H(\text{Al}_n\text{Er})}{k_B T}\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S(\text{Al}_n\text{Er}) - \Delta S(\text{Al}_3\text{Er})}{k_B}\right] \\ &= \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{sol}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_{\text{sol}}}{k_B}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

式中, $\Delta G(\text{Al}_3\text{Er})$ 和 $\Delta G(\text{Al}_n\text{Er})$ 分别为每个 Er 原子在有序结构 Al₃Er 和含 Er 超胞中的 Gibbs 形成自由能。两者之差为每个溶质 Er 原子从固溶态转变为化合物态时 Gibbs 自由能的改变。 ΔH_{sol} 为每个溶质 Er 原子的溶解焓 (solution enthalpy), 物理意义为每个溶质 Er 原子从固溶态转变为化合物态过程中焓值的改变, 反映了 Er 原子从固溶态转变成有序态过程中能量的变化趋势。 ΔS_{sol} 为每个溶质 Er 原子由固溶状态转变为有序结构过程中非组态熵的改变, 定义为剩余熵 (excess entropy)^[26,30]。 k_B 为玻尔兹曼常数。

在自由能计算过程中, 首先需要考虑含 Er 固溶体的处理。Al-Er 固溶体在共晶温度 913 K 下的最大浓度约为 0.037 at%^[12], 显著低于 Al-Sc 在 933 K 下的最大固溶度 0.23 at%^[31]。Al-Sc 固溶度曲线^[26,30,31]的计算中将 Al-Sc 固溶体作为稀固溶体处理, 使用正规溶液模型获得其与 cP4 结构 Al₃Sc 之间处于平衡状态下的 Al-Sc 固溶体的自由能变化量值, 与实验固溶度曲线

相符。本研究中，由于含 Er 固溶体的浓度更低，因而选用正规溶液模型处理 Al-Er 固溶体。

有序结构 Al₃Er 的自由能包含单点能、简谐和非简谐振动能、电子自由能以及压强和体积的贡献。计算显示，简谐振动能带来的有序结构形成能增值低于 1 meV/atom，非简谐近似是简谐近似的更高阶近似，数值更低，二者均可忽略。考虑到在类似 Al-Sc 体系中，由电子自由能给共晶温度下 Sc 在 Al 中的固溶度带来的变化相对值小于 2.5%^[26]，为简化起见，本研究中不计入 Al-Er 体系中电子自由能。而室温下压强和体积对有序结构的自由能值的变化约为 0.01 meV/atom，远小于能量测试收敛标准 1 meV/atom，因此可以忽略。基于上述假设，以下对溶解焓和剩余熵分别进行计算。

1.2.1 溶解焓及计算模型

溶解焓^[31]利用有序结构 Al₃Er 中每个 Er 原子的形成焓和 Al_nEr 超胞中每个 Er 原子的稀溶质混和焓 (dilute impurity energy) 的差值代替：

$$\Delta H_{sol} = 4\Delta H_{ord}^{eq}(Al_3Er) - \Delta H_{imp}(Er) \quad (2)$$

其中， $\Delta H_{ord}^{eq}(Al_3Er)$ 为有序结构 Al₃Er 中每个 Er 原子的形成焓。形成焓的定义为：

$$\Delta H_{ord}^{eq}(Al_3Er) = E(Al_3Er) - [(3/4)E(Al) + (1/4)E(Er)] \quad (3)$$

其中， $E(Al_3Er)$ 为有序化合物 Al₃Er 的基态能量， $E(Al)$ 和 $E(Er)$ 分别为面心 Al 和六方结构 Er 的基态能量。单位为 eV/atom。

$\Delta H_{imp}(Er)$ 为面心结构 Al_nEr 中每个 Er 原子的稀溶质混和焓。Er 原子稀溶质混和焓定义为：

$$\Delta H_{imp}(Er) = E(Al_nEr) - nE(Al) - E_{fcc}(Er) \quad (4)$$

式中， $E(Al_nEr)$ 为面心超胞 Al_nEr 的基态能量， $E(Al)$ 为面心结构 Al 的基态能量， $E_{fcc}(Er)$ 为虚拟面心结构 Er 的基态能量，后两者的单位为 eV/atom。本研究中，所选用的面心超胞含有 32 个原子，即 $n=31$ ，其中 Er

原子位于超胞的中心位置。

1.2.2 剩余熵的计算理论

剩余熵定义式为^[30]：

$$\Delta S = \Delta S_{imp}(Er) - 4\Delta S_{ord}^{eq}(Al_3Er) \quad (5)$$

单位为 $k_B/Er \text{ atom}$ 。式中， $\Delta S_{imp}(Er)$ 为每个杂质 Er 原子的形成振动熵，利用 Er 在超胞 Al₂₆Er 中 Er 原子的分解声子态密度 (atom-decomposed phonon density of state) ^[26] 代替：

$$\Delta S_{imp}(Er) = \overline{\ln \omega_i} \quad (6)$$

单位为 $k_B/Er \text{ atom}$ 。其中， ω_i 为 Er 在面心结构 Al₂₆Er 中的分波声子频率。

$\Delta S_{ord}^{eq}(Al_3Er)$ 为有序结构 Al₃Er 的形成振动熵：

$$\Delta S_{ord}^{eq}(Al_3Er) = S_{Al_3Er}^{ord} - \frac{3}{4}S_{Al}^{fcc} - \frac{1}{2}S_{Er}^{hcp} \quad (7)$$

右边 3 项分别为有序结构 Al₃Er、面心结构 Al 和六方结构 Er 的振动熵。单位为 $k_B/atom$ 。

有序结构 Al₃Er 的形成振动熵差可以通过计算有序结构 Al₃Er 的声子谱差值 $\Delta g(\omega)$ 减去对应成分的声子谱态密度 (phonon density of state, DOS) 获得。声子谱差值定义式为：

$$\Delta g_{Al_3Er}(\omega) = g_{Al_3Er}(\omega) - \frac{3}{4}g_{Al}(\omega) - \frac{1}{4}g_{Er}(\omega) \quad (8)$$

其中， $g_{Al_3Er}(\omega)$ 、 $g_{Al}(\omega)$ 和 $g_{Er}(\omega)$ 分别为有序结构 Al₃Er、面心结构 Al 和六方结构 Er 的振动态密度，单位为 1/THz。 ω 为声子振动频率，单位为 THz。根据形成振动熵 ΔS_{vib} 公式^[30]可知，获得有序结构 Al₃Er，面心结构 Al 和六方结构 Er 的声子态密度之后，就可以获得有序结构 Al₃Er 的形成振动熵。

2 结果与讨论

2.1 有序 Al₃Er 的结构和溶解焓

3 种金属间化合物 Al₃Er (cP4, hR20, hP8) 的结构如图 1 所示。其中，cP4 结构的 Al₃Er 所属的空间群

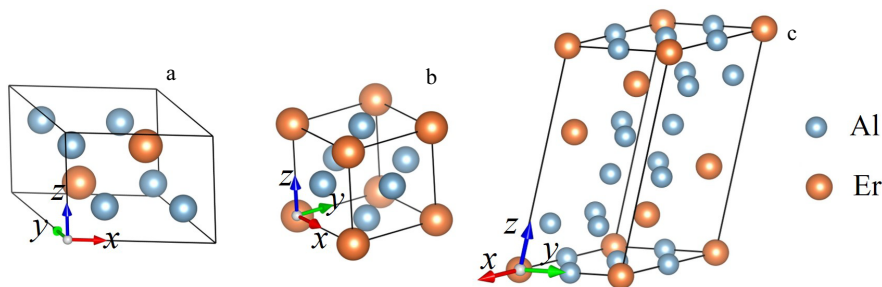


图 1 不同结构的 Al₃Er 相

Fig.1 Al₃Er in hP8 (a), cP4 (b), and hR20 (c) structure

为 Pm-3m (No.221), Al 原子占据 3c (0.000, 0.500, 0.500) 位置, Er 原子占据 1a (0.000, 0.000, 0.000)。hR20 结构的 Al_3Er 所属空间群为 R-3m (No.166), 其中 Al 原子分别占据 3e(0.500, 0.500, 0.000), 6h(0.569, 0.116, 0.116) 和 6h (0.635, 0.131, 0.635) 位置, Er 原子占据 1a (0.000, 0.000, 0.000), 2c (0.131, 0.131, 0.131) 和 2c (0.400, 0.400, 0.400) 位置, hP8 结构 Al_3Er 所属空间群为 P63/mmc (No.194), Al 原子占据 6h (0.297, 0.149, 0.250), Er 原子占据 2d (0.333, 0.666, 0.250)。

对充分优化后的上述结构进行静态计算, 结合形成焓的定义式(3)可以获得有序结构 Al_3Er 的形成焓。有序结构 Al_3Er 的形成焓计算结果列于表 1 中。可以发现, 无论是冻结核近似还是标准赝势, 形成焓计算结果都显示出, hR20 结构的 Al_3Er 的形成焓为最低, 即处于能量基线 (convex hull) 上。此外, 根据形成焓与稳定性之间的关系可知不同结构 Al_3Er 的稳定性顺序依次为: hR20、cP4、hP8。

进一步将利用冻结核近似直接优化得到的有序结构进行静态计算获得的能量同利用拟合态方程获得的对应结构的最低能量进行对比, 发现两者之差小于 1 meV/atom, 证明了直接优化结果的可靠性。同时, 还获得了对应有序结构的体模量。体模量计算结果显示, hR20、cP4 和 hP8 结构 Al_3Er 的体模量分别为 79.57、78.55 和 79.30 GPa。

在获得有序结构 Al_3Er 的形成焓后, 根据式(4)确定的模型计算了 Er 原子的稀溶质混和焓。利用冻结核近似计算获得的 Er 原子的稀溶质混和焓结果为 -0.672 eV/Er atom, 利用标准赝势计算得到 Er 原子的稀溶质混和焓结果为 -0.896 eV/Er atom。

获得不同结构 Al_3Er 的形成焓和 Er 原子的稀溶质混和焓后, 根据公式(2)可以得到 3 种有序结构 Al_3Er 所对应的 Er 原子的溶解焓。利用不同 4f 电子的近似获得的不同结构 Al_3Er 对应的 Er 的溶解焓计算结果列于表 2 中。从表 2 中可以看出, 当 Er 从固溶体中析出

表 1 利用冻结核近似和标准赝势得到的不同有序结构 Al_3Er 对应的形成焓

Table 1 Formation enthalpy of the different ordered Al_3Er phases obtained by treating the 4f electrons as core or valence electrons

Structure	Standard potential/eV·atom ⁻¹	Frozen core/eV·atom ⁻¹
hR20	-0.412	-0.420
cP4	-0.411	-0.416
hP8	-0.399	-0.345

表 2 利用冻结核近似和标准赝势得到的不同有序结构 Al_3Er 对应 Er 原子的溶解焓

Table 2 Solution enthalpy of Er corresponding to the different ordered Al_3Er phases obtained by treating the 4f electrons as core or valence electrons

Structure	Standard potential/ eV·Er atom ⁻¹	Frozen core/ eV·Er atom ⁻¹
hR20	-0.767	-1.003
cP4	-0.757	-0.987
hP8	-0.713	-0.967

时, 无论是利用冻结核近似还是标准赝势获得的结果都显示出当 Er 从固溶体中析出时转化为 hR20 结构 Al_3Er 中的 Er 时具有最大的能量倾向, 其次转换为 cP4 结构 Al_3Er 中的 Er, 转换为 hP8 结构 Al_3Er 中的 Er 时对应的能量趋势最小。通过对比利用冻结核近似和标准赝势分别获得的 cP4 结构 Al_3Er 中 Er 对应的溶解焓同实验拟合值之间的差别可以发现, 利用冻结核近似和标准赝势获得的 cP4 结构 Al_3Er 的 Er 原子的溶解焓分别为 -0.987 和 -0.757 eV/Er atom, 分别小于和大于实验拟合值 -0.86 ± 0.01 eV/Er atom^[12], 这说明实验测量值介于将 4f 电子视为核心电子和价电子后计算值的中间。假设实验拟合值所对应的范围为计算结果的最佳值范围, 则分别利用冻结核近似和标准赝势计算的结果将在最佳值范围中占据一定的权重, 根据以上对 cP4 结构 Al_3Er 对应的 Er 的溶解焓计算结果及实验结果评估发现, 冻结核近似下获得的结果所占的权重为 $55\% \pm 5\%$, 标准赝势下获得的结果所占的权重为 $45\% \mp 5\%$ 。进一步确定准确的权重因子需要结合 Er 的固溶度曲线测量结果进行。

2.2 不同结构 Al_3Er 对应的 Er 的剩余熵

利用冻结核近似对不同有序结构 Al_3Er 以及面心 Al 和六方结构 Er 进行优化的基础上对这些结构的声子谱进行了计算。不同结构 Al_3Er 以及面心 Al 和六方结构 Er 的声子谱计算结果绘于图 2a 中。对应不同结构 Al_3Er 的生成态密度绘于图 2b 中。

图 2a 中不同结构 Al_3Er 的 DOS 特点可以反映出不同结构 Al_3Er 稳定性的特点。从中可以看出, 随着 hP8、cP4 到 hR20 结构 Al_3Er 稳定性的增强 2.4 THz 左右的峰值逐渐降低。对应峰值的降低需要借助分波态密度 (P-DOS) 分析完成。分波态密度分析 (文中未列出) 显示低频峰值主要来源于 Er 原子的贡献, 高频峰值主要来源于 Al 原子的贡献。随着结构稳定性的增加, Er-Al 原子间的键强增强, Er 原子对应的低频峰值逐渐向高频移动。

图 2a 中 Al_2Er 的 DOS 曲线反映了 Er 杂质的引入

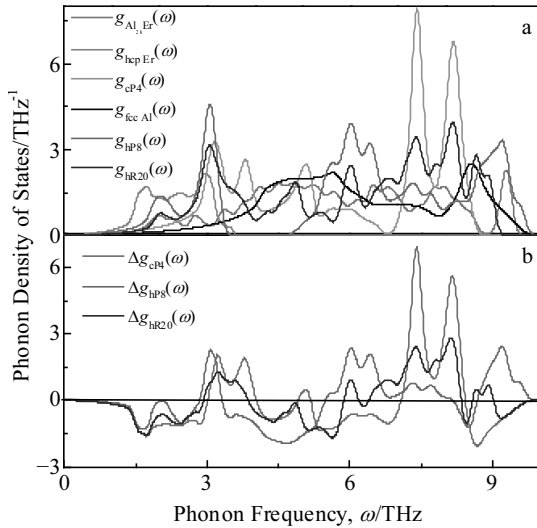


图 2 计算得到的有序结构 Al₃Er, 面心结构 Al 和六方结构 Er 声子谱态密度以及有序结构 Al₃Er 的声子谱态密度差
Fig.2 Calculated phonon DOS for ordered Al₃Er, fcc Al and hcp Er (a) and $\Delta g_{Al_3Er}(\omega)$ (b)

后对 Al 的振动性质特点。结合 Al₂₆Er 及表 3 中利用特殊准随机结构(special quasirandom structures, SQS)模型获得的 3 个面心结构 Al_{0.75}Er_{0.25}、Al_{0.5}Er_{0.5}、Al_{0.25}Er_{0.75}^[32]所对应的 Er 的剩余体积 (excess volume)^[30] 计算结果发现, 每个 Er 杂质的剩余体积和 Al-Er 键长, 从 Al、Al₂₆Er 到 SQS 结构、面心 Er 成线性变化, 符合 Vegard 定律^[30]。Vegard 定律说明将 Er 原子引入 Al 的超胞中形成的 Al₂₆Er 结构后, 会引起体积膨胀, 造成 Al-Er 间以及 Al-Al 间恢复力降低, 从而造成 Al₂₆Er 的 DOS 相对 Al 和有序结构更加平滑^[30]。

结合图 2a 有序结构 Al₃Er、六方结构 Er 和面心结构 Al 的声子谱结果, 根据公式 (7) 可以获得不同结构 Al₃Er 对应的形成声子态密度 $\Delta g(\omega)$, 结果见图 2b。

根据不同结构 Al₃Er 的形成声子态密度 $\Delta g(\omega)$ 可以获得不同结构 Al₃Er 的形成振动熵。不同结构 Al₃Er

的形成振动熵计算结果列于表 3 中。根据 Al₂₆Er 的 DOS 计算结果结合式 (8), 获得的 Er 原子的形成振动熵为 $\Delta S_{imp}(Er)=1.257 k_B/Er \text{ atom}$ 。

结合以上有序结构 Al₃Er 的形成熵和 Er 原子的生成熵, 得到 cP4、hP8 和 hR20 3 种有序结构 Al₃Er 所对应 Er 原子的剩余熵分别为 3.229、3.309 和 3.301 $k_B/Er \text{ atom}$ 。

进一步, 在评估标准赝势对 cP4 结构 Al₃Er 对应的 Er 原子的剩余熵计算结果的影响基础上, 评估标准赝势对其他结构对应的 Er 的剩余熵的影响。利用标准赝势对剩余熵进行计算时, 首先要对含有位移原子的含 Er 结构超胞进行计算。对超胞进行测试过程中发现, 达不到声子计算过程中所需要的电子自洽循环能量收敛性标准^[27]。因此, 只能结合不同近似条件下对 Er 原子溶解焓的计算结果对形成振动熵进行趋势评估。根据实验拟合获得的溶解焓结果介于利用标准赝势和冻结核近似获得的 Er 原子的溶解焓所确定范围内可以推测, 实验拟合获得的剩余熵值 $3.0 \pm 0.1 k_B/Er \text{ atom}$ ^[12]也将介于不同近似下获得的剩余熵值的中间, 即考虑 4f 电子后获得的剩余熵将小于 $3.0 k_B/Er \text{ atom}$ 。因此, 可以将 $3.227 k_B/Er \text{ atom}$ 视为剩余熵计算结果的上限。因此, 将 Er 的 4f 电子计入计算将有助于提高 Er 的剩余熵精度。

2.3 富铝端 Er 的固溶度曲线模拟结果

根据 2.2 节中利用冻结核近似计算获得的 cP4 结构 Al₃Er 的剩余熵计算结果以及溶解焓的权重值上限 (50%) 获得的溶解焓模拟获得 cP4 结构 Al₃Er 对应的 Er 原子的固溶度曲线, 同其他实验测量和理论计算获得的 Er 的固溶度曲线^[12,16]绘于图 3a 中。其中, 红色实线为利用标准赝势获得的溶解焓对应的固溶度曲线, 黑色实线表示利用冻结核近似获得的溶解焓对应的固溶度曲线, 蓝色线为结合冻结核和标准赝势获得的溶解焓平均值对应的固溶度曲线, 棕色实线为利用文献计算结果^[16]模拟得到的固溶度曲线。对比发现, 实验测量获得的 Er 在 903 K 时的固溶度曲线位于对 4f 电子不同近似后获得的固溶度曲线所确定的范围内。

表 3 计算得到的平均原子体积 V_0 , ΔS_{vib} 和键长 d

Table 3 Calculated equilibrium volume per atom (V_0), vibrational formation entropy (ΔS_{vib}) and band length (d)							
Structure	Al	Al ₂₆ Er	Al ₃ Er (cP4)	Al ₃ Er (hR20)	Al ₃ Er (hP8)	fcc Er	hcp Er
$V_0/\times 10^{-3} \text{ nm}^3$	16.46	17.098	18.93	19.01	19.29	30.41	30.85
$\Delta S_{vib}/k_B \cdot \text{atom}^{-1}$	0	0.159	-0.493	-0.511	-0.513	0.043	0
$d(\text{Al-Er})/\text{nm}$	-	0.2959	0.2991	0.3022	0.3042	-	-

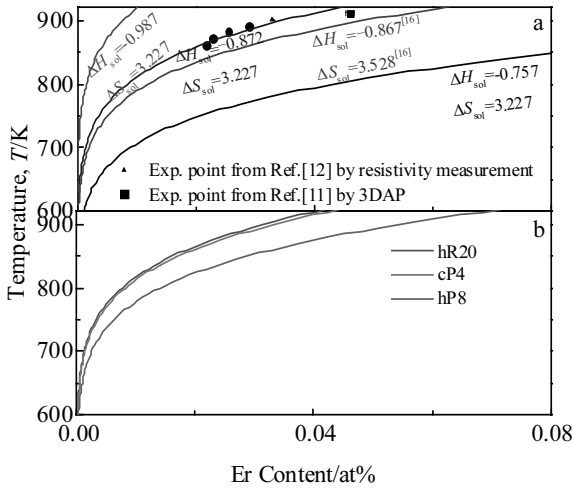


图 3 计算和实验得到的固溶度曲线

Fig.3 Measured (symbols) and first-principles-calculated Al-Er solubility curves for cP4 structure with different solution entropy and excess enthalpy (a), and Al₃Er in hR20, cP4 and hP8 structure (b)

结合溶解焓权重结果所对应的固溶度曲线在 903 K 时对应的固溶度为 0.034 at%，同实验测量值 0.031 at% 符合很好。这进一步证明了利用冻结核近似获得的剩余熵为一极限值的判定。同时说明 4f 电子对固溶度计算的影响不能忽略。

在对 cP4 结构的 Al₃Er 对应的固溶度进行评估的基础上，分别将利用冻结核近似和标准熵势对 hR20 结构和 hP8 结构的 Al₃Er 对应的 Er 原子的溶解焓进行了加权计算。对应的溶解焓加权值分别为 -0.882 和 -0.840 eV/Er atom。

根据 Er 原子的剩余熵计算结果可知，振动熵项分别给 hR20 和 hP8 结构的 Al₃Er 对应的 Er 在 Al 中固溶度增加了 27.1 倍和 27.4 倍，同振动熵对 Sc 的固溶度影响数量级为 27 倍的结果近似^[30]。因此，振动熵对 Er 的固溶度曲线带来的影响不能忽略。

根据 2.1 节中 3 种有序结构 Al₃Er 的溶解焓值计算结果，结合以上对 cP4 结构 Al₃Er 结构 Er 的固溶度分析和 2.2 节中不同结构 Al₃Er 的 Er 对应的剩余熵结果，获得的 3 种结构 Al₃Er 对应的 Er 固溶度绘于图 3b。图 3b 显示出，在同一温度下，cP4 结构和 hR20 结构 Al₃Er 对应的 Er 的固溶度近似相等，因此实验上测量获得的固溶度曲线可以视为 hR20 和 cP4 结构 Al₃Er 共同对应的 Er 的固溶度曲线。同时，还可以发现，cP4 结构和 hR20 结构 Al₃Er 对应的 Er 的固溶度远小于 hP8 结构 Al₃Er 对应的 Er 的固溶度。

2.4 不同结构 Al₃Er 的形核驱动力及析出相结构分析

对 hR20、cP4 和 hP8 结构 Al₃Er 对应的 Er 的固溶度曲线进行分析，可以获得不同时效温度下的形核驱动力。结合形核驱动力和析出相结构特点可以分析固溶体时效过程中出现的析出相结构。形核过程中的化学驱动力为^[33]：

$$\Delta G_v = RT/V_m X_\beta \ln(C_T/C_0) \tag{9}$$

式中， V_m 为第二相的摩尔体积， X_β 为第二相中溶质浓度， C_T 为温度 T 下对应的平衡固溶度， C_0 为基体中溶质浓度。 R 为普适气体常数。

在共晶温度 928 K 下，cP4 结构和 hR20 结构对应的固溶度模拟结果分别为 0.044 at% 和 0.046 at%。假设基体中 Er 的初始浓度为 0.040 at%，接近 2 种结构在共晶温度下的对应的固溶度值。在不同温度下与此浓度相对应的不同结构 Al₃Er 的化学驱动力如图 4 所示。在 300~900 K 范围内，hR20 结构和 cP4 结构所对应的驱动力非常接近，远远大于 hP8 结构对应的驱动力。

进一步分析显示，在通常实验选定的温度 600 K 进行时效时，hR20 结构对应的化学驱动力比 cP4 结构对应的化学驱动力大 1.7%，两者近似相等，比 hP8 结构对应的驱动力大 15%。因此，在 600 K 下对 Al-Er 合金时效时，hP8 结构 Al₃Er 对应的化学驱动力量值远小于 cP4 结构和 hR20 结构对应的驱动力量值，造成 hP8 结构 Al₃Er 不能析出。因此造成 hR20 和 cP4 结构的 Al₃Er 都有可能析出。通过观察图 1 中所示的 cP4 结构和 hR20 结构 Al₃Er 的结构差异可知，cP4 结构由 4 个原子组成，hR20 结构最小的重复单元由 20 个原

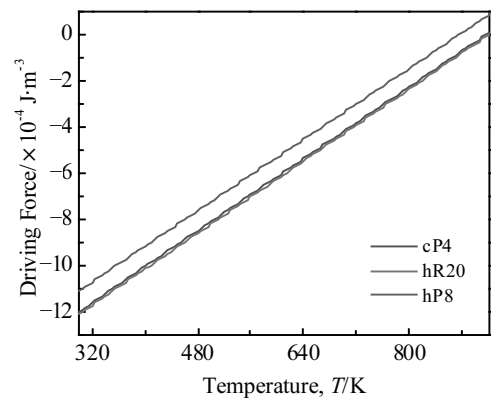


图 4 相同浓度 (0.04 at%) 下不同结构 Al₃Er 在不同温度下对应的化学驱动力

Fig.4 Driving force per unit volume in Al-Er alloys with the same concentration (0.04 at%) for different ordered Al₃Er phase

子组成。cP4 结构同 hR20 结构相比, 结构简单, 更容易形核, 造成 cP4 结构 Al_3Er 更容易析出。

3 结 论

1) 在利用不同 4f 电子近似得到 cP4 结构 Al_3Er 对应的溶解焓基础上获得了 cP4 结构 Al_3Er 对应的固溶度曲线。通过对比利用不同溶解焓计算得到的固溶度曲线与实验测量值的符合程度, 发现 4f 电子在计算过程中起到了不可忽视的作用。将 4f 电子处理成核心电子和价电子后, 计算结果所占的权重分别为 $55\% \pm 5\%$ 和 $45\% \mp 5\%$ 。

2) 利用将 Er 的 4f 电子视为核心电子的冻结核近似和视为价电子的标准赝势, 获得的 hR20、cP4 和 hP8 结构的 Al_3Er 对应的 Er 原子的溶解焓加权值分别为 -0.882 、 -0.872 和 -0.840 eV/Er atom。冻结核近似下 cP4、hR20 和 hP8 结构的 Al_3Er 对应的 Er 原子的剩余熵分别为 3.229、3.301 和 3.309 $k_B/\text{Er atom}$ 。

3) 不同结构的 Al_3Er 对应的 Er 的固溶度曲线大小顺序依次为: hP8、cP4 和 hR20, cP4 与 hR20 对应的 Er 的固溶度量值非常接近。相同温度相同溶质浓度下析出时对应的化学驱动力大小顺序为 $\text{hR20} \approx \text{cP4} > \text{hP8}$ 。在对 Al-Er 合金进行时效处理过程中, hR20 和 cP4 结构 Al_3Er 间的结构差异造成 cP4 结构 Al_3Er 相析出。

参考文献 References

- [1] Knipling K E, Dunand D C, Seidman D N. *Zeitschrift fur Metallkunde*[J], 2006, 97(3): 246
- [2] De Luca A, Dunand D C, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2018, 144: 80
- [3] Seidman D N, Marquis E A, Dunand D C. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(16): 4021
- [4] De Luca A, Dunand D C, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2016, 119: 35
- [5] Wu H, Wen S P, Wu X L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 639: 307
- [6] Wen S P, Gao K Y, Li Y et al. *Scripta Materialia*[J], 2011, 65(7): 592
- [7] Zhang Y, Gao K Y, Wen S P et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 610: 27
- [8] Karnesky R A, Dunand D C, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 4022
- [9] Wu H, Wen S P, Lu J T et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(7): 1476
- [10] Meyer A. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1970, 20: 353
- [11] van Dalen M E, Karnesky R A, Cabotaje J R et al. *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 4081
- [12] Zhang Y, Gao K Y, Wen S P et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 590: 526
- [13] Rossiter P L. *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1991
- [14] Clouet E, Sanchez J M, Sigli C. *Physical Review B*[J], 2002, 65(9): 094 105
- [15] Mao Z G, Seidman D N, Wolverton C. *APL Materials*[J], 2013, 1(4): 042 103
- [16] Mao Z G, Seidman D N, Wolverton C. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(9): 3659
- [17] Kresse G, Furthmuller J. *Computational Materials Science*[J], 1996, 6(1): 15
- [18] Kresse G, Furthmuller J. *Physical Review B*[J], 1996, 54(16): 11 169
- [19] Blöchl P E. *Phys Rev B*[J], 1994, 50(24): 17 953
- [20] Methfessel M, Paxton A T. *Phys Rev B*[J], 1989, 40(6): 3616
- [21] Monkhorst H J, Pack J D. *Physical Review B*[J], 1976, 13(12): 5188
- [22] Pack J D, Monkhorst H J. *Physical Review B*[J], 1977, 16(4): 1748
- [23] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K. *Phys Rev B*[J], 1994, 49(23): 16 223
- [24] Birch F. *Physical Review*[J], 1947, 71(11): 809
- [25] Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y. *Physical Review Letters* [J], 1997, 78(21): 4063
- [26] Asta M, Ozolinš V. *Physical Review B*[J], 2001, 64(9): 094 104
- [27] Togo A, Tanaka I. *Scripta Materialia*[J], 2015, 108: 1
- [28] Christian J W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys Part I*[M]. Oxford: Pergamon Press, 2002
- [29] Zener C M. *The Role of Statistical Mechanics in Physical Metallurgy*[M]. Cleveland, OH: ASM, 1950: 16
- [30] Ozolinš V, Asta M. *Phys Rev Lett*[J], 2001, 86(3): 448
- [31] Wolverton C, Ozolinš V. *Physical Review B*[J], 2006, 73(14): 144 104
- [32] Shin D, van de Walle A, Wang Y et al. *Physical Review B*[J], 2007, 76(14): 144 204
- [33] Clouet E. *ASM Handbook*[J], 2009, 22: 203

First-Principles Calculation of the Solubility of Er in Al for Ordered Al_3Er

Gao Chunlai, Gao Kunyuan, Xiong Xiangyuan, Huang Hui, Wen Shengping, Wu Xiaolan, Nie Zuoren

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The solubility curves of Er in Al-Er alloys were obtained by first principles calculations based on the density functional theory. The solution energies of Er atoms in these Al-Er alloys were calculated using the “frozen core” approximation and “standard potential” approximation for the 4f electrons. The calculated results show that the solution energies of hR20, cP4 and hP8- Al_3Er are -1.003 and -0.767 eV/Er atom, -0.987 and -0.757 eV/Er atom, -0.967 and -0.713 eV/Er atom, respectively, obtained from the two approximations. The lattice dynamics calculation shows that the excess enthalpies of hR20, cP4 and hP8- Al_3Er are 3.301, 3.229 and 3.309 k_B /Er atom. The simulated solubility curves were obtained by combining the lattice dynamics values and the weighted average of the solution energy values. The calculated solubility curves of cP4- Al_3Er are consistent with the experimental values, which indicates that the 4f electrons play a very important role. In addition, the solubility curve of cP4- Al_3Er is very close to that of the hR20- Al_3Er , but lower than that of hP8- Al_3Er at the same temperature. The chemical driving forces corresponding to the solubility curves of hR20 and cP4- Al_3Er are also close to each other, but larger than that of the hP8- Al_3Er . Due to the smaller interfacial energy in Al matrix of cP4- Al_3Er than that of hR20- Al_3Er , it could be deduced that the cP4- Al_3Er precipitation is the first in priority order, which is consistent with the experimental observations.

Key words: first-principles; Al-Er alloys; solubility; solution enthalpy; excess entropy

Corresponding author: Gao Kunyuan, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67396439, E-mail: gaokunyuan@bjut.edu.cn