

合金元素抑制镍晶界氦脆的第一原理研究*

马源¹⁾ 潘才富¹⁾ 王志超¹⁾ 曹金利^{1,2)†} 贺新福^{1)‡}

1) (中国原子能科学研究院堆工所, 北京 102400)

2) (北京科技大学, 北京 100083)

摘要

镍基合金在辐照环境下产生的嬗变氦(He)在晶界偏析会引发严重脆化, 是限制其服役寿命的关键问题。本文采用第一性原理计算, 系统研究了 Cr、Mo、Nb 和 Ti 四种合金元素与 He 在 Ni 中四种晶界中的共偏析与强化(脆化)行为。研究发现: 合金元素虽不能完全抑制 He 的晶界偏析, 但能显著降低其偏析驱动力。强化能计算结果表明, 合金元素本身对晶界表现为强化作用, 而 He 则导致晶界脆化。当二者共偏析时, 合金元素能够缓解 He 所致的脆化程度, 其中 Mo 和 Nb 的抑制效果尤为显著。通过差分电荷密度和态密度分析揭示, 合金元素缓解了晶界脆化的主要原因是合金元素在晶界与 Ni 原子 p 轨道杂化引起晶界附近电子富集。同时合金元素贡献的电子部分补偿了 He 引起的晶界处的电子贫化, 从而弥补了晶界区域的电子密度与键合强度。该研究为抗氦脆镍基合金的成分设计提供了理论依据。

关键词: 镍, 偏析能, 强化能, 第一原理

PACS: 61.66.Dk, 68.35.Dv, 62.20.M-, 63.20.dk

基金: 科工局稳定支持项目(批准号: BJ020261224905)和中核集团研发中心稳定支持项目(FW020270624795)

† 通信作者.E-mail: caojinli@cnnmail.cn

‡ 通信作者.E-mail: henxinfu@cnnmail.cn

1 引言

镍基高温合金因其优异的高温强度、抗蠕变及耐腐蚀性能，被广泛应用于航空发动机和核反应堆等极端环境^[1]。然而，在核反应堆的中子辐照环境下，镍基合金会因嬗变反应产生大量的氦（He）原子。He 原子在材料中具有极高的迁移率，易被晶界、位错等晶体缺陷捕获。He 的聚集会形成 He 泡，导致材料发生显著的硬化与脆化（即“氦脆”），严重威胁结构材料的长时服役安全^[2]。

为缓解氦脆问题，大量计算与实验研究聚焦于合金元素在镍晶界（GB）上的偏析行为及其对晶界强度的影响。研究表明，常见的合金元素（如 Cr, Ti, Nb, 和 Mo）以及 He 原子本身，均倾向于在 Ni 的晶界处发生偏析^[3-6]。值得注意的是，这些合金元素通常对 Ni 晶界表现出强化作用，而 He 的偏析则会导致晶界脆化。例如，Xiao 等^[7]通过第一性原理计算系统研究了 Cr 和 Ti 等元素在 Ni 晶界偏析行为，证实这些元素可增强晶界结合强度；而 He 原子在晶界偏析则会形成气泡，显著降低晶界强度，引发沿晶脆性断裂^[8]。在 Inconel X-750 等实际工程合金中，服役辐照后晶界被 He 气泡覆盖，导致材料承载能力下降和延展性丧失，呈现出典型的 He 脆化特征。进一步的理论模型表明，当晶界 He 气泡覆盖率达到 20% 时，晶界强度可降至初始值的约 60%^[9]。这种 He 导致的晶界脆化与合金元素强化作用形成竞争，理解并调控二者相互作用，是优化合金抗辐照性能的核心。

从机制上看，单个合金元素的强化作用往往源于其偏析引起的电子密度在跨晶界区域的重新分布，增强了晶界化学键合。大多数过渡金属元素（包括 Cr、Ti 和 Mo 等）在 Ni 晶界偏析后均能提高晶界断裂强度，其中 Mn 的偏析可使强度提升约 30%^[10]。但目前对于合金元素如何影响 He 在晶界的偏析行为及其脆化效应的机制尚缺乏系统阐释。当合金元素与 He 原子共偏析于晶界区域时，合金元素是否会影响 He 的偏析与脆化行为。特别是对于 Cr、Mo、Nb 和 Ti 这些元素，它们与 He 的共偏析行为及其对晶界强度的影响，目前仍缺乏清晰的微观图像与机理认识。

基于此，本文采用第一原理计算方法，系统研究 Cr、Mo、Nb 和 Ti 四种关键合金元素在 Ni 晶界上与 He 的协同偏析行为。本研究旨在阐明：合金元素对 He 在 Ni 晶界偏析的影响规律；合金元素与 He 共偏析时对晶界结合强度的影响

规律；从电子结构角度揭示合金元素抑制或加剧 He 所致晶界脆化的微观机理。研究结果有望为通过成分设计优化镍基合金的抗氦脆性能提供理论依据。

2 计算模型及方法

本研究基于密度泛函理论 (DFT)，第一原理计算采用维也纳从头算模拟软件包 (VASP) 的投影缀加平面波 (PAW) 方法进行^[11-15]。交换关联泛函采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 (GGA)^[16]。几何结构优化使用共轭梯度算法，直至体系总能量的变化收敛至 10^{-6} eV 以下。平面波基组的截断能设置为 500 eV，计算过程中考虑了 Ni 的自旋极化。

本文选取 $\Sigma 3(111)[1\bar{1}0]$ ， $\Sigma 11(113)[1\bar{1}0]$ ， $\Sigma 5(210)[001]$ ， $\Sigma 5(310)[001]$ 四个典型倾斜晶界作为面心立方 Ni 的对称侧倾晶界，四种晶界平行于晶界面的尺寸分别为 2×2 。晶界附近结构如图 1 所示。布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法生成 k 点网格，本研究使用的 k 点网格为 $8 \times 1 \times 7$ 。为避免晶界之间的相互作用，在轴向方向上设置了至少 10 Å 的真空区域。晶格常数选取 FCC Ni 的体相值 3.514 Å。首先对不同原子层的晶胞进行了晶界形成能和晶界层间距的计算^[17, 18]，结果如图 S1 所示。可以看出，当晶界的层数分别大于 21，29，29，41 时，晶界形成能分别收敛到 0.07 J/m²，0.45 J/m²，1.28 J/m²，1.89 J/m² 左右。同时，晶界层间距也趋于稳定。这些结果表明对于 $\Sigma 3(111)$ 、 $\Sigma 11(113)$ 、 $\Sigma 5(210)$ 、 $\Sigma 5(310)$ 四个倾斜晶界，分别使用 21，29，29，41 层原子层是足够的，所选层数已有效消除尺寸效应的影响，能够真实反映晶界的物理特性。

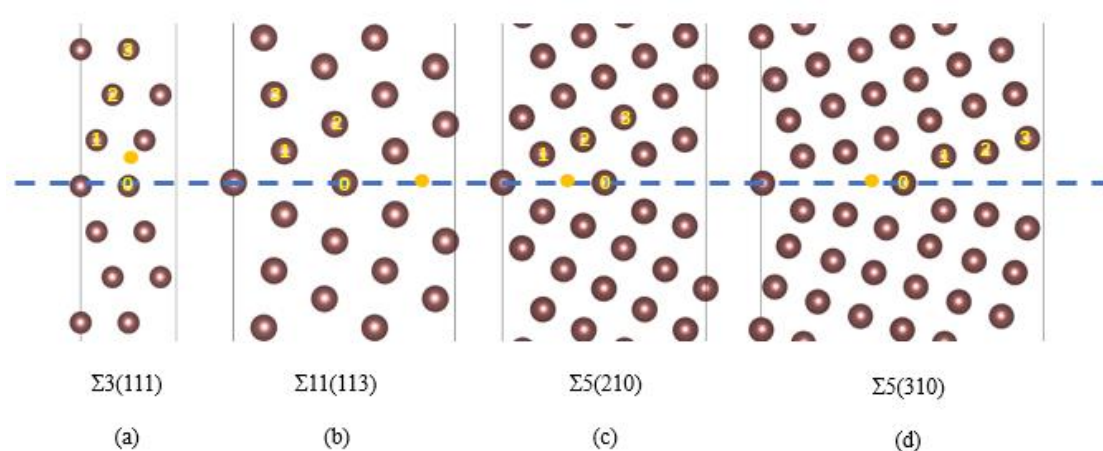


图1 (a) $\Sigma 3(111)$ 、(b) $\Sigma 11(113)$ 、(c) $\Sigma 5(210)$ 和(d) $\Sigma 5(310)$ 四个倾斜晶界晶界附近处模

型。球上0-3代表替代位异质元素可能处于的最稳定位置，橙球代表间隙位He的最稳定位置

Figure. 1. Four tilted grain boundary models near the grain boundary: (a) $\Sigma 3(111)$, (b) $\Sigma 11(113)$, (c) $\Sigma 5(210)$, and (d) $\Sigma 5(310)$. Numbers 0-3 on the balls represent the most stable positions that substitutional heterogeneous elements may occupy, orange balls represents the most stable position for interstitial He atoms.

3 结果与讨论

3.1 He与合金元素的偏析能

为评估合金元素及He元素从体相环境偏析到晶界的趋势,定义Y原子(Y=Cr、Mo、Nb、Ti和He)在晶界处的偏析能为:

$$E_{\text{seg}}^Y = E_{GB}^Y - E_{\text{Bulk}}^Y \quad (1)$$

其中 E_{GB}^Y 和 E_{Bulk}^Y 分别是 Y 原子位于晶界附近和体相时系统的总能量,当偏析能为负值时,表明 Y 原子有偏析到晶界的倾向。

由于合金元素原子尺寸较大,它们倾向于占据替代位置而非间隙位置。而 He 原子通常倾向于占据间隙位置。通过构造 $3 \times 3 \times 3$ 的 Ni 超胞,将 He 原子分别放置在四面体间隙和八面体间隙中,计算表明,He 在四面体间隙位置的形成能为 4.55eV ,低于其在八面体间隙时的形成能 4.69eV ,这表明 He 更倾向于占据四面体间隙位置。这与 Zu 和 Cao 的结论一致^[19,20]。同时 Hepburn 等人研究表明 He 在辐照条件下,可能会占据替代位,研究 He 在替代位时的偏析也是有必要的^[21]。通过将合金元素原子和 He 原子放置在晶界附近 4 个不同位置(替代位 He 及合金元素位于图 1 的 0-3 位置。对于间隙位 He,本文选取了图 1 的 0-3 附近的可能间隙位置,最终各晶界上间隙位 He 的最稳定位置在图 1 的橙色位置处)。根据公式(1)计算上述元素的偏析能,计算结果如图 2(a)所示。

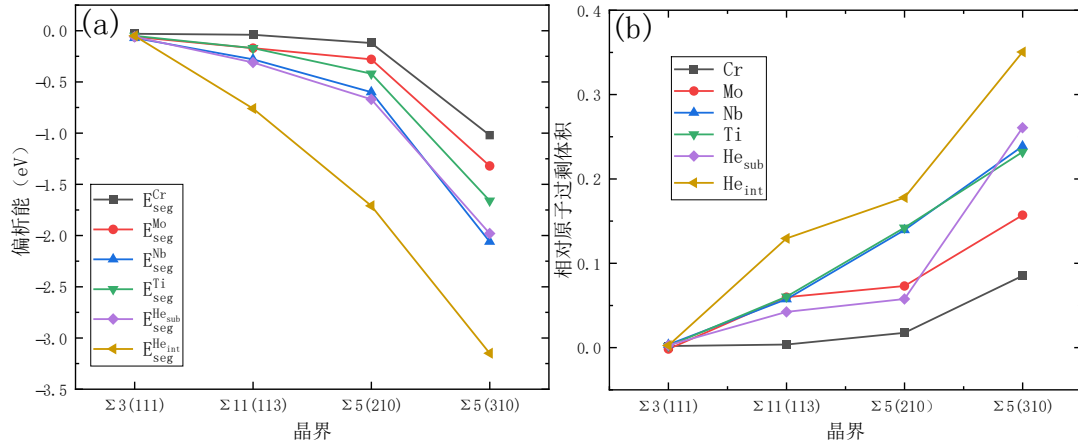


图 2 不同元素在各晶界上的(a)偏析能及(b)相对原子过剩体积

Figure. 2. (a)Segregation energy and (b)relative atomic excess volume of each element on different grain boundaries

计算结果表明，在上述 4 种晶界中，Cr, Mo, Ni, Ti, He 在晶界附近处的偏析能均为负值，表明这些元素都有向倾斜晶界偏析的倾向。各元素在不同晶界的偏析倾向具有明显的规律性： $\Sigma 5(310) > \Sigma 5(210) > \Sigma 11(113) > \Sigma 3(111)$ ，其中，间隙位 He 的偏析倾向明显高于其他替代位元素。借鉴 Yasir Mahmood 等^[22]的研究，可采用相对原子过剩体积来量化晶界原子局域环境的畸变程度，该参数与溶质偏析的驱动力密切相关。基于此，本文将其定义为：

$$\frac{\Delta V}{V_{Bulk}} = \frac{V_{GB} - V_{Bulk}}{V_{Bulk}} \quad (2)$$

其中 V_{GB} 为原子在晶界附近的 Voronoi 体积， V_{Bulk} 为原子在体相中的 Voronoi 体积， ΔV 为两者之差。Voronoi 体积为该点原子对应的 Voronoi 多面体的体积。各元素在不同晶界中偏析时的相对原子过剩体积的结果如图 2(b)所示，以 Cr 元素为例，其相对原子过剩体积在各晶界的大小为： $\Sigma 5(310) > \Sigma 5(210) > \Sigma 11(113) > \Sigma 3(111)$ ，随着 Cr 原子在晶界中的相对原子过剩体积变大，原子的偏析能力也变强，这与 Yasir Mahmood 等^[22]的研究结果一致。同时，由于间隙位 He 在各晶界上的 Voronoi 体积变化较其它元素更大，间隙 He 的偏析倾向较其他元素也更大。

3.2 He和合金元素的强化能

为讨论合金元素和 He 对晶界强度的影响，Rice 和 Wang 提出了一种热力学方法^[23]，根据该方法强化能可表示为：

$$E_{str}^Y = (E_{GB}^Y - E_{GB}) - (E_{FS}^Y - E_{FS}) \quad (3)$$

其中， E_{GB}^Y 、 E_{GB} 、 E_{FS}^Y 和 E_{FS} 分别是含溶质偏析的晶界、纯晶界、含溶质的自由表面和纯表面的总能量。正值（负值）表明溶质/杂质是脆化(强化)晶界。

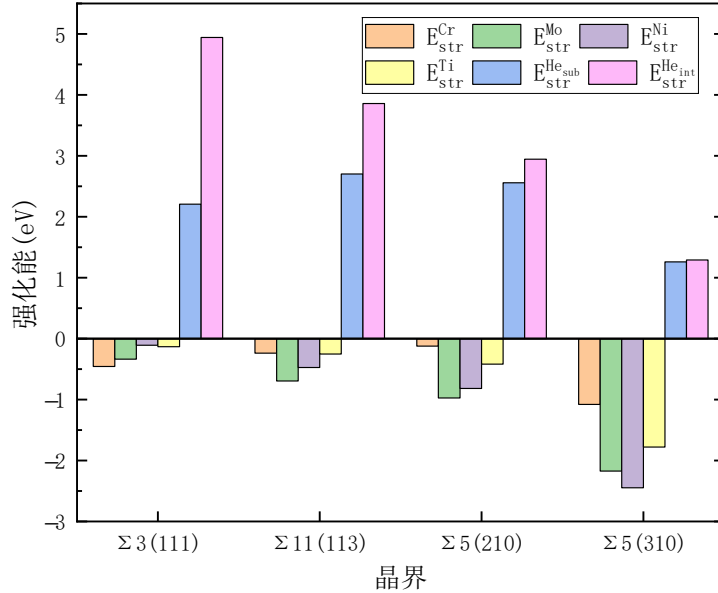


图 3 各元素对晶界的强化能

Figure. 3. The strengthening energy of each element on grain boundaries

根据公式 (3) 计算得到的各元素对晶界的强化能结果如图 3 所示。当合金元素及 He 原子偏析到晶界时，Cr, Mo, Nb 和 Ti 的强化能均为负值，这表明这 4 种合金元素对 Ni 晶界的作用表现为强化；而替换位 He 和间隙位 He 的强化能均为正值，这表明替换位 He 和间隙位 He 对 Ni 晶界的作用表现为脆化。同时，发现合金元素的强化效果与 He 的脆化程度均表现出与晶界的相关性。其影响程度为： $\Sigma 5(310) > \Sigma 5(210) > \Sigma 11(113) > \Sigma 3(111)$ 。其原因主要是合金元素的强化效果与晶界形成能呈正相关^[24]。合金元素易强化晶界形成能较大的晶界的可能原因是晶界形成能较高的区域通常存在较大的晶格畸变和更大的富余体积，这为溶质原子的偏聚提供了有利条件^[25]。

3.3 合金元素对He偏析与脆化行为的影响机制

在明确了各元素对晶界作用的基础上，本文进一步探究了合金元素 X (Cr, Mo, Nb, Ti) 与 He 原子在晶界处的协同效应。计算了当合金元素 X 与 He 同时偏析到晶界时，He 的增量偏析能 $E_{seg}^{X,He}$ 及强化能 $E_{str}^{X,He}$ ，揭示了合金元素对 He 偏析与

对 He 脆化作用的影响。

3.3.1 合金元素对 He 偏析行为的影响

为了反映合金元素对 He 偏析行为的影响，本文参考 Mai 等人的工作^[26]，定义了合金元素存在时 He 的偏析能。合金元素 X 与 He 共偏析时，He 的偏析能 $E_{seg}^{X,He}$ 的计算公式如下：

$$E_{seg}^{X,He} = (E_{GB}^{X,He} - E_{GB}^X) - (E_{Bulk}^{He} - E_{Bulk}) \quad (4)$$

其中 $E_{seg}^{X,He}$ 为合金元素 X 与 He 共偏析时 He 的偏析能， $E_{GB}^{X,He}$ 为包含合金元素 X 与 He 的晶界总能量。He 在溶质元素偏析时的偏析能如图 4 所示。

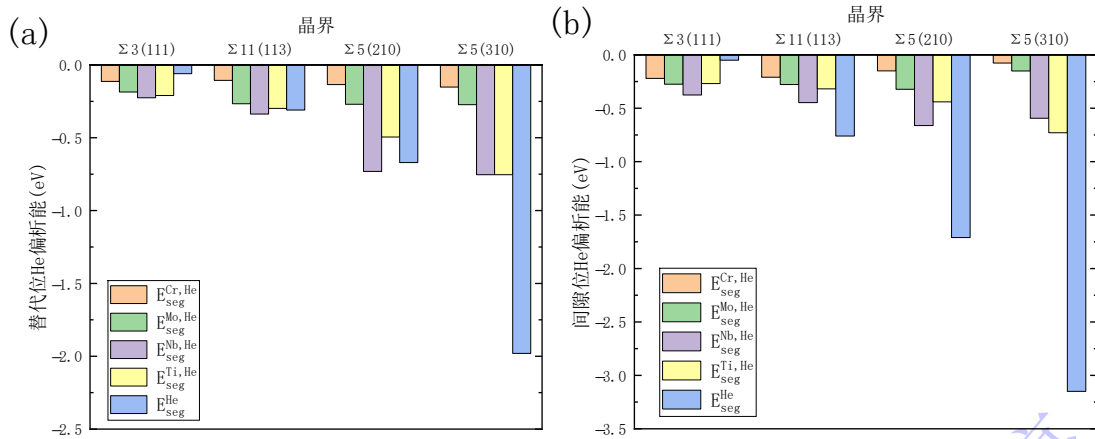


图 4 合金元素与 He 共偏析时，(a)替代位 He, (b)间隙位 He 的偏析能
Figure. 4. Segregation energy of (a) substitutional He/(b) interstitial He when alloying elements and He co-segregate

在所有四种晶界上，无论 He 占据替代位还是间隙位，其偏析能均为负值。这表明，He 与合金元素共偏析时，He 原子仍然具有向晶界偏析的热力学驱动力，合金元素的引入并未能完全抑制 He 的晶界偏析倾向。与 He 单独偏析的情况相比，除 $\Sigma 3(111)$ 晶界外，共偏析时 He 的偏析能数值普遍减小，尤其是 $\Sigma 5(310)$ 晶界，替代位 He 的偏析能由 -1.98 eV 变为 -0.75 eV 以下，数值降低了 62% 以上；间隙位 He 的偏析能由 -3.15 eV 变为 -0.73 eV 以下，数值降低了 76% 以上。这意味着合金元素的存在部分削弱了 He 偏析至晶界的能量增益，起到了抑制 He 偏析的作用。He 偏析能的变化幅度同样符合 $\Sigma 5(310) > \Sigma 5(210) > \Sigma 11(113) > \Sigma 3(111)$ 的顺序。这一规律与合金元素偏析能的变化趋势一致。共偏析时，在 $\Sigma 3(111)$ 晶界上 He 的偏析能明显比 He 单独偏析时的值更大。可能的原因是在 $\Sigma 3(111)$ 晶界共偏析时 He 的最稳定位置较其单独偏析时远离晶界，导致其偏析能比 He 单独

偏析时的值更大。

3.3.2 合金元素对He脆化行为的影响

由于合金元素本就会改变晶界的强化能，当合金元素与 He 同时偏析到晶界时，进而会改变 He 所致的晶界脆化。在合金元素与 He 共偏析到在 Ni 晶界上时，计算了合金元素存在时 He 的强化能，其计算公式如公式 (5)：

$$E_{str}^{X,He} = (E_{GB}^{X,He} - E_{GB}^X) - (E_{FS}^{X,He} - E_{FS}^X) \quad (5)$$

计算得到的 He 的强化能结果如图 5 所示。

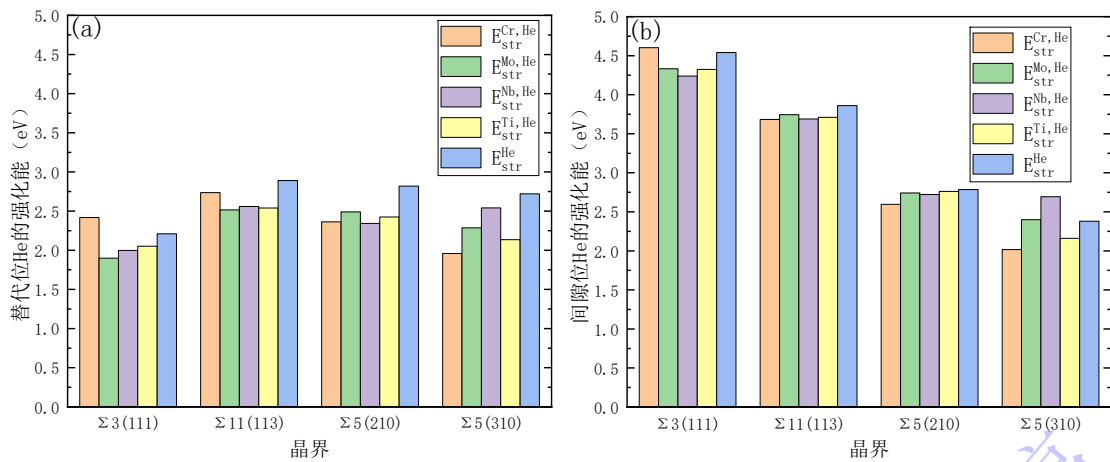


图 5 (a)替代位 He/ (b)间隙位 He 和与合金元素共偏析时 He 的强化能
Figure. 5. Strengthening energy of He when co-segregating with alloying elements at (a) substitutional sites/ (b) interstitial sites

当合金元素与 He 共偏析到晶界附近时，这四种合金元素普遍在一定程度上抑制 He 导致的脆化。其中，各元素在不同晶界上对 He 的强化能影响程度为： $\Sigma 5(310) > \Sigma 5(210) > \Sigma 11(113) > \Sigma 3(111)$ 。这一顺序可能与晶界自身的能量相关，在晶界形成能更高的晶界（如 $\Sigma 5(310)$ ）上，合金元素缓解脆化的效果更显著。

此外，不同合金元素的抑制效能存在差异。在替代位 He 的抑制中，Mo 的抑制效果最稳定，He 的强化能降低了 11% - 16%，Cr 的抑制效果波动较大，在 $\Sigma 3(111)$ 晶界上没有抑制作用，在 $\Sigma 5(310)$ 晶界上强化能降低了 28% (0.76eV)；各元素对间隙位 He 强化能的抑制较替代位 He 更小，Mo、Nb、Ti 的抑制效能更稳定，He 的强化能普遍降低了 3%-10%，而 Cr 的效果波动较大，在 $\Sigma 3(111)$ 晶界上没有抑制作用，在 $\Sigma 5(310)$ 晶界上强化能降低了 15% (0.26eV)。

3.3.3 各金属元素对He强化能的影响机制

在 3.3.2 节中，发现当合金元素 X (Cr, Mo, Nb 和 Ti) 偏析于 Ni 晶界时，能够抑制 He 的脆化。为深入理解这一现象的本质，本节从电子结构层面，通过分析合金元素与 He 共偏析时的电荷分布行为，揭示原因。He 在替代位时，以 He 与 Ti 共偏析为例，He 在间隙位时，以 He 与 Cr 共偏析为例，绘制了在合金元素与 He 共偏析时的差分电荷密度图，如图 6, 7 所示。图中合金元素周围为电荷积累区 (黄色区域)，He 元素为电荷贫化区 (青色区域)。在 He 原子周围可以观察到电子贫化区，这对晶界起到脆化作用。在合金元素 X (Cr, Mo, Nb 和 Ti) 与邻近 Ni 原子之间，可以观察到明显的电子富集区，这表明合金元素 X 与 Ni 之间形成了较强的化学键，对晶界起到强化作用。同时，合金元素献出的电子不仅增强了自身与基体的结合，还部分保护了 He 元素周围的 Ni-Ni 金属键，减弱了 He 导致的脆化。

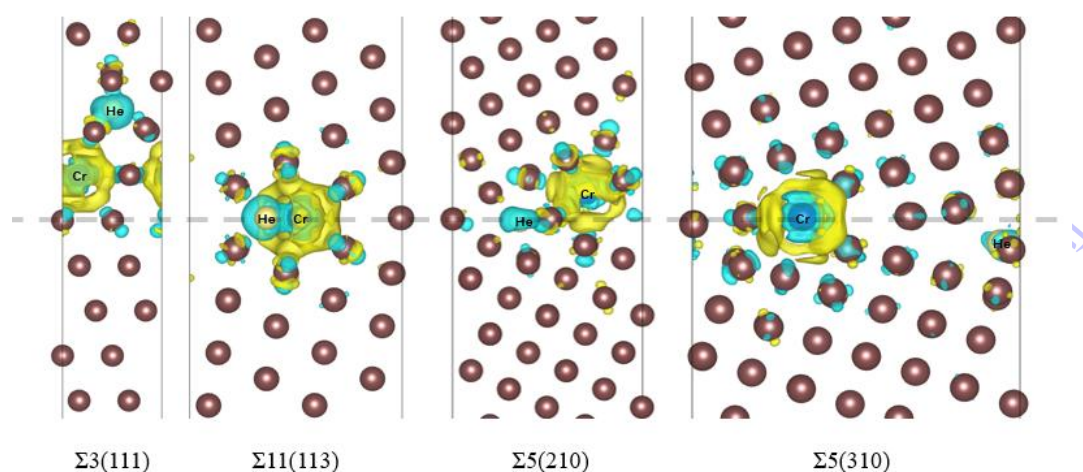


图 6 不同晶界上 Ti 和替代位 He 共偏析的差分电荷密度分布
 Figure.6. The differential charge density distributions for the co-segregation of Ti and substitutional site He on different grain boundaries

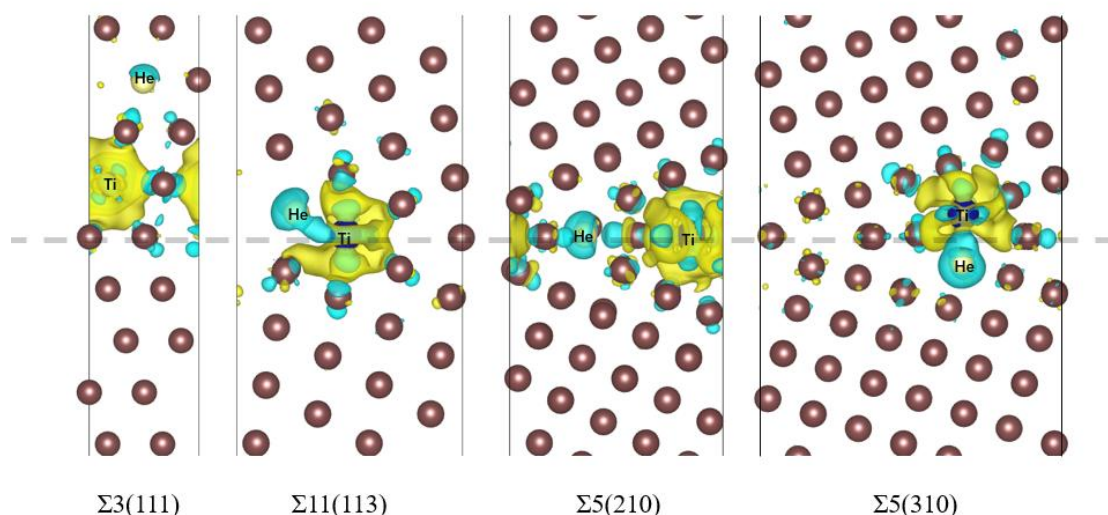


图 7 不同晶界上 Cr 和间隙位 He 共偏析的差分电荷密度分布
 Figure.7. The differential charge density distributions for the co-segregation of Ti and interstitial site He on different grain boundaries

为进一步从电子结构层面探究合金元素（ $X = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ti}$ ）与 He 的相互作用机制，本文计算了共偏析体系的分波态密度（Partial Density of States, PDOS）。图 S2 展示了 $\Sigma 5(310)$ 晶界上合金元素与替代位 He 共偏析时的态密度，黑色曲线和红色曲线为 He 原子的 s,p 轨道，蓝色曲线为合金原子的 d 轨道，绿色曲线为与 He 和合金元素相邻的 Ni 原子的 d 轨道。可以看出，He 的电子态与合金元素 X 及 Ni 元素的电子态之间没有明显的重叠峰，表明 He 与合金元素和 Ni 之间并无直接的化学作用。合金元素和 Ni 元素在费米能级附近存在重叠峰，这表明合金元素与 Ni 元素之间形成了化学键。

因此，我们可以得到结论：合金元素对 He 脆化能的抑制机制，并非通过与 He 形成强化学键来实现，而主要是合金元素与晶界附近 Ni 原子形成了较强的 Ni-X 键，并同时提升了晶界区域的电子密度，从而部分减弱了 He 周围的电子贫化，间接减少了 He 对其周围 Ni-Ni 金属键的排斥，最终缓解了 He 所致的晶界脆化。

4. 结论

在本研究中，本文利用第一性原理计算系统地研究了不同合金元素（Cr, Mo, Nb 和 Ti）与 He 在晶界共偏析的协同效应，并主要通过电荷分析阐明

了相互作用的物理起源。主要结论如下：

(I) 合金元素和 He 都会在 Ni 晶界中发生偏析，He 偏析会导致晶界脆化，而合金元素偏析则会强化晶界。

(II) 当合金元素与 He 共偏析到 Ni 晶界中时，除 $\Sigma 3(111)$ 晶界外，合金元素在其余晶界中都能抑制 He 的偏析，在 $\Sigma 3(111)$ 晶界未能产生抑制效果的原因是在该晶界共偏析时，He 的最稳定位置较其单独偏析时远离晶界，导致其增量偏析能比 He 单独偏析时的值更大。

(III) He 对晶界的脆化是由 He 对其周围 Ni-Ni 键电子云的排斥而导致的。合金元素强化晶界的原因是合金元素与其周围 Ni 原子形成化学键，晶界附近电子富集。合金元素与 He 共偏析时，He 对晶界的脆化减少，主要是由于合金元素与 Ni 成键增强了自身与基体的结合，同时合金元素献出的电子还部分填补了 He 对其周围 Ni-Ni 键电子云的排斥而形成的电子贫化，保护了 Ni-Ni 金属键。

参考文献

- [1] Yang X W, Meng T X, Chu Q, Su Y, Guo Z G, Xu R, Fan W L, Ma T J, Li W Y 2024 *Int. J. Min. Met. Mater.* **31** 1382
- [2] Liu T Y, Demkowicz M J 2024 *J. Nucl. Mater.* **594** 155030
- [3] Dang R D 2023 *M.D. Thesis* (Lanzhou: Lanzhou University of Technology) (in Chinese) [党瑞东 2023 硕士学位论文 (兰州: 兰州理工大学)]
- [4] Fang S J, Shi S X, Zhu L G, Zhou J 2018 *JBUA* **44** 862
- [5] Jia Z H, Zhang W, Ren J Q, Xue H T, Tang F L, Li J C, Lu X F 2024 *Int. J. Mod. Phys. B* **38** 1
- [6] Sevlikar S V, Muralikrishna G M, Gaertner D, Starikov S, Brink T, Scheiber D, Smirnova D, Irmer D, Tas B, Esin V A, Razumovskiy V I, Liebscher C H, Wilde G, Divinski S V 2024 *Acta Mater.* **278** 120229
- [7] Xiao Z Q, He L F, Bai X M 2021 *J. Alloys Compd.* **874** 159795
- [8] Wang S, Xiong J, Zeng Q, Xiong M, Chai X S, Li D 2020 *Fusion Eng. Des.* **154** 111549
- [9] Xu S, Griffiths M, Scarth D A, Graham D 2022 *Eng. Fract. Mech.* **276** 108814
- [10] Xue H T, Luo Y Q, Tang F L, Yu X F, Lu X F, Ren J Q 2021 *J. Mater. Res. Technol.* **11** 1281
- [11] Blöchl 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [12] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [13] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [14] Kresse G 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **192-193** 222
- [15] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169

- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Acta Phys. Pol. A* **77** 3865
- [17] Ayadi A, Laib H, Khalfallah O 2020 *Acta Phys. Pol. A* **138** 528
- [18] Urazaliev M, Stupak M, Popov V 2024 *J. Phase Equilib. Diffus.* **45** 1
- [19] Zu X T, Yang L, Gao F, Peng S M, Heinisch H L, Long X G, Kurtz R J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 054104(1-6)
- [20] Cao J L, Geng W T 2016 *J. Nucl. Mater.* **478** 13-25
- [21] Hepburn D J, Ferguson D, Gardner S, Ackland G J 2013 *Phys. Rev. B* **88** 024115(1-26)
- [22] Mahmood Y, Alghalayini M, Martinez E, Paredis C J J, Abdeljawad F 2022 *Sci. Rep.* **1** 1
- [23] Rice J R, Wang J S 1989 *Mater. Sci. Eng. A* **107** 23
- [24] Pan C F, Wang D J, Mao W L, Jia L X, Dou Y K, Cao J L, He X F, Yang W 2026 *Comput. Mater. Sci.* **267** 114563
- [25] Wu X B, You Y W, Kong X S, Chen J L, Luo G N, Lu G H, Liu C S, Wang Z G 2016 *Acta Mater.* **120** 315
- [26] Mai H L, Cui X-Y, Scheiber D, Romaner L, Ringer S P 2022 *Acta Mater.* **231** 117902

First-principles study of helium embrittlement suppression by alloying elements in nickel grain boundaries*

Ma Yuan¹, Wang Zhichao¹, Pan Caifu¹, Cao Jinli¹ †, He Xinfu¹‡

¹(Institute of Reactor Engineering, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102400, China)

Abstract

Nickel-based superalloys are key structural materials for critical applications in extreme service environments, such as in aero-engines and nuclear reactors. However, under neutron irradiation, helium (He) is generated within the material via transmutation reactions. These helium atoms segregate and accumulate at defects like grain boundaries (GBs), leading to severe hardening and embrittlement (known as "helium embrittlement"), which significantly limits the material's long-term service life.

To gain a deeper understanding of and mitigate helium embrittlement,

this study employed first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) to systematically investigate the synergistic effects of four key alloying elements (Cr, Mo, Nb, Ti) and helium in four typical symmetric tilt grain boundaries ($\Sigma 3(111)$, $\Sigma 11(113)$, $\Sigma 5(210)$, and $\Sigma 5(310)$) of nickel. Key thermodynamic parameters, such as segregation energy and strengthening/embrittling energy, were calculated. This was complemented by electronic structure analyses, including differential charge density and density of states, to elucidate, at the atomic and electronic levels, the influence of alloying elements on helium segregation behavior and the microscopic mechanisms by which they mitigate grain boundary embrittlement.

The segregation energy calculations show that both the alloying elements and helium atoms exhibit a tendency to segregate to the grain boundaries. Their segregation energies are correlated with the relative atomic excess volume. A larger relative atomic excess volume corresponds to a greater (more positive) segregation energy. Interstitial helium possesses the largest relative atomic excess volume, resulting in the strongest segregation tendency. Although the introduction of alloying elements cannot completely prevent helium segregation, it can reduce its driving force for segregation.

The strengthening energy results indicate: When alloying elements like Cr, Mo, Nb, and Ti segregate to the grain boundaries, they generally

reduce the strengthening/embrittling energy of He. The effect of reducing He's strengthening energy is more pronounced at grain boundaries with higher formation energy, such as $\Sigma 5(310)$. Among the four elements, Mo exhibits the strongest and most stable inhibitory effect, reducing the strengthening energy of substitutional He by approximately 11% to 16% and that of interstitial He by 3% to 10%.

Electronic structure analysis reveals the underlying mechanism: The segregation of helium atoms causes electron depletion in the surrounding Ni-Ni bonds, weakening their bonding strength. In contrast, the alloying elements form strong chemical bonds with neighboring nickel atoms, increasing the electron density in the grain boundary region. This partially compensates for the electron depletion induced by helium, thereby protecting the grain boundary bonding and mitigating embrittlement.

This study clarifies the physical essence of how alloying elements inhibit helium embrittlement through an electronic compensation mechanism, providing an important theoretical basis for the design of nickel-based superalloys with high irradiation and helium embrittlement resistance through compositional optimization.

Keywords: nickel, segregation energy, strengthening energy, First-principles theory

* Project supported by Continuous Basic Scientific Research Project funded by State administration of Science, Technology and Industry for National Defense (No. BJ020261224905); the Stable Operation of Research and Development Platform of CNNC (FW020270624795)

† Corresponding author.E-mail: caojinli@cnnmail.cn

‡ Corresponding author.E-mail: henxinfu@cnnmail.cn

录用稿件，非最终出版稿