

Ta 和 Re 对 Ni/Ni₃Al 相界面断裂强度和蠕变强度的影响*

胡雪兰[†] 孙小清 王梦媛 王亚如

(中国民航大学中欧航空工程师学院, 天津 300300)

(2022 年 11 月 2 日收到; 2022 年 12 月 30 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论和广义梯度近似的第一原理方法, 探究 Ta 元素和 Re 元素在 Ni/Ni₃Al 相界面中的相互作用及其对界面强度的影响. 计算表明: 在绝大多数化学计量比范围内, Ta 原子优先占据 γ 相中的顶点 Ni 位, Re 原子优先占据 γ 相中的 Al 位, Re 原子和 Ta 原子共合金化时掺杂位置不发生改变. 通过格里菲斯断裂功、不稳定堆垛层错能及空位迁移能的计算, 得出 Ta 和 Re 合金化都可以增强界面的格里菲斯断裂能, 提高界面的结合强度, 两种合金化元素均提高了体系的不稳定堆垛层错能, 即提高了界面阻碍位错运动的能力和抵抗变形的能力, 其中 Re 的单独合金化效果更好. 两种元素的掺杂提高了界面上空位迁移的势垒, 阻碍了空位的发射和吸收, 进而提高了合金的蠕变能力.

关键词: 第一性原理计算, Ni/Ni₃Al 相界面, 合金化元素 Ta 和 Re, 界面强度

PACS: 31.15.A-, 62.20.mm, 71.20.Lp, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.72.20222103

1 引言

近年来, 为了达到高级航空发动机的要求, 科研工作者们在增大航空涡轮发动机的推力方面进行了许多研究^[1]. 镍基高温合金因其可以在高达 1200 °C 的高温环境下工作, 是飞机发动机、涡轮叶片和工业燃气轮机的关键零件. 镍基单晶合金结构主要由面心立方 FCC-Ni 固溶体 γ -Ni 基体和共格析出面心正方晶系 L1₂ 结构 γ' -Ni₃Al 相构成. 由于析出的 γ' -Ni₃Al 相体积分数几乎达到 70%^[2], 势必会产生大量的 γ/γ' 相界面. γ/γ' 相界是镍基单晶超合金中的主要结构缺陷, 在很大程度上可以影响镍基单晶合金的力学性能^[3]. 高温合金的组成、结构和性能紧密相关. 镍基高温合金中还含有很多种合金元素^[4,5], 他们的力学性能也会受到合金原子

在 γ/γ' 相界面处分布的影响, 在合金中掺杂一定量的合金化元素就可对合金力学性能起到改善作用. Chen 等^[6]研究了多种元素在 Ni/Ni₃Al 相界面上的强化效果及其机理, 使用第一性原理计算了 Mo, W, Ti, Re, Cr 等元素添加前后界面剪切强度和结合强度, 发现 W 对剪切强度增强效果最好, Mo 对界面结合强度增强效果最好, 也发现增强背后的机理是大多数合金原子与近邻 Ni 原子之间会产生强成键作用; 通过研究 S 掺杂在界面中的成键特性发现界面处 S 与 Ni 原子间形成的强键是导致界面酥脆的主要原因^[7]. 在断裂强度方面, Gong 等^[8]研究了 Re, Ru, Ta, Cr, W, Co 等金属元素添加对界面的强化作用, 通过计算界面断裂功发现对界面断裂强度提升效果最好的是 Re 元素, Co 元素的作用效果较差. Peng 等^[9-12]对 N, Re, Ru, P 等多种元素在 Ni/Ni₃Al 相界的占位偏好以及对相界面断裂

* 中央高校基本科研业务费 (批准号: 3122018Z004) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: huxlemma@163.com

强度的作用效果进行了第一性原理计算研究, 结果表明 N 元素的加入会造成界面处的断裂强度减弱, 尤其当 N 加在界面体系的间隙位时对界面的强度减弱作用最强; 而 Re 和 Ru 元素的加入会使界面强度得到提升, 当 Re 原子替换体系中的 Al 位置或者 Ni 位置, Ru 原子替换 Al 位置时, 都可以对界面体系的断裂性能产生很好的增强效果, 这在电子层面可以用合金原子与近邻的 Ni 原子产生电子相互作用、Re-Ni 原子对以及 Ru-Ni 原子对之间的键强增加来解释; 对 Re 和 P 进行在界面的协同化研究, Re-P 原子对相互排斥但 Re 的添加对 P 的分布位置无影响. Wen 等^[13]采用第一性原理方法对层错能进行了计算研究, 发现合金原子与 Ni 原子之间半径差的不同以及价电子数差的不同都会对层错能大小产生影响, 但合金化原子掺杂与否对层错能的影响更为重要, 其中 Re, W, Mo 元素对合金固溶强化效果最好. Zhu 等^[14]也利用第一原理方法从形成能、断裂能以及层错能角度研究了合金化元素 Re, Ta 和 W 元素对 Ni/Ni₃Al 相界面的强化行为, 得出合金原子对界面的强化行为是通过与近邻 Ni 原子的杂化来完成的, 其中 Re 原子的杂化行为最强. Zhao 等^[15]研究了在界面上 Ni 空位的存在对合金元素占位分配的影响以及空位与合金元素对界面强度的协同作用, 发现除 Cr 元素之外, Ni 空位的存在不会改变合金元素的占位, 而且当界面中存在空位时合金元素依然对界面表现出强化效果, 其中 Re 元素的作用效果是最突出的, 提高了合金的蠕变性能. Sun 和 Wang^[16]进行了关于纯界面和 Re 掺杂界面的空位计算, 结合攀爬图像-微动弹性带 (CI-NEB) 方法进行密度泛函理论计算研究了镍基单晶高温合金的扩散现象, 描述了空位介导的扩散的 4 种情况的理论模型以及扩散过程, 计算了空位形成能、迁移能和活化能, 并研究扩散行为的电子效应.

Re 可以显著提高镍基单晶高温合金的蠕变和疲劳断裂强度^[17], 这是通过 Re 进入合金的 γ 基体中阻碍位错运动来实现的^[18], 进入 γ' 相的也可以产生对 γ' 相的强化作用^[19]. 而 Ta 是一种具有高熔点且能对合金起到固溶强化作用的合金元素, 既能进入 γ 相又能进入 γ' 相, 能够提高 γ' 的稳定性以及 γ' 相的反相畴界能, 从而改善镍基单晶高温合金强度和蠕变特性. 同时, Ta 不易形成拓扑密排 (topologically close-packed Phase, TCP) 相, 当 Ta 原

子进入 γ 相时还会抑制由于高 Re 含量引起的 TCP 有害相的形成, 进而使合金的组织稳定性得到提高. 并且同 Re 和 Ru 等稀贵金属相比, Ta 的价格便宜, 约为 Re 的 1/13, Ru 的 1/40^[20]. 在合金中通过加入 Ta 元素来取代一部分 Re 元素可降低高温合金的生产成本, 改善其组织稳定性的一种重要的有效手段. 而现阶段对于合金元素 Ta 和 Re 在镍基高温合金中起到增强效应的机制尚不明确, 尤其是 Ta, Re 元素之间的共合金化及其交互机理更是少有研究. 因此研究 Ta 和 Re 在镍基高温合金中的协同作用效果对开发耐温能力更高、力学性能更好的低成本镍基合金及其力学性能的改善具有十分重要的现实意义. 本文将通过第一原理的方法探究 Ta 和 Re 在含 Ni/Ni₃Al 相界面体系中的占位分布、原子间相互作用及其对界面强度的影响, 旨在对镍基高温合金力学性能改善以及新一代镍基高温合金的研发提供理论支持.

2 计算模型及方法

本文计算运用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一原理方法, 交换关联泛函采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA), 使用维也纳从头算程序包 (Vienna *ab-initio* simulation package, VASP) 进行数值计算, 离子和电子间的相互作用采用 PAW 势, 晶体波函数用平面波基展开, 平面波动能的截止能为 480 eV.

Ni 和 Ni₃Al 都是面心立方结构, 晶格常数分别为 3.524 Å 和 3.573 Å, 忽略晶格间的错配, 假定基体 γ 相和析出相 γ' 完全共格, 以 (001) γ -Ni 相、(001) γ' -Ni₃Al 相以及 (002) γ/γ' 公共原子层为界面建立超胞模型, 界面结构的晶格常数 $a = (a_{\text{Ni}} + a_{\text{Ni}_3\text{Al}})/2 = 3.548$ Å. Ni/Ni₃Al 相界面模型结构采用 $2 \times 2 \times 5$ 的超胞模型, 由 6 个 Ni 原子层和 5 个 Ni₃Al 原子层组成, 包含 76 个 Ni 原子和 12 个 Al 原子, 共 88 个原子. 对布里渊区的积分采用 $8 \times 8 \times 2$ 的 Monkhorst-Pack 均匀 k 点网格. 在界面模型上方加入 10 Å 的真空层, 以保证相邻的两个界面结构不会发生相互影响. 由于 (002) γ/γ' 共格原子层既可以当做 (001) γ 相的表面, 也可以当做 (001) γ' 表面, 因此根据 (002) 原子层所属相面的不同, 上述模型存在两种不同的取向关系: (002) $\gamma//$ (001) γ' 和 (002) $\gamma'//(001) \gamma$, 两种取向关系下的 Ni/Ni₃Al 相界面晶胞结构如图 1 所示.

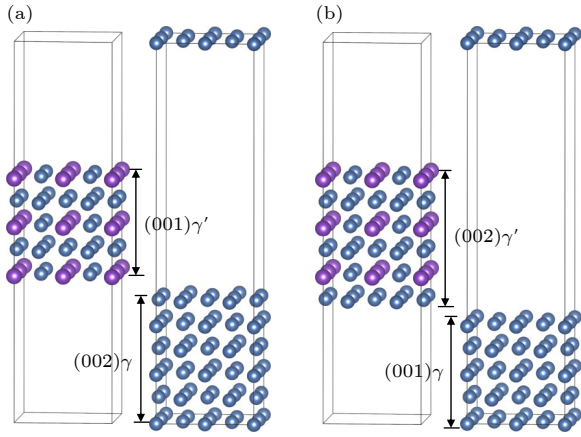


图1 两种取向关系下 Ni/Ni₃Al 相界面晶胞结构 (a) (002) γ // (001) γ' 取向界面晶胞结构; (b) (002) γ' // (001) γ 取向界面晶胞结构

Fig. 1. Crystal cell structure of Ni/Ni₃Al interface under two orientations: (a) (002) γ // (001) γ' oriented interface crystal cell structure; (b) (002) γ' // (001) γ oriented interface crystal cell structure.

3 计算与讨论

3.1 Ta 和 Re 分别在 Ni/Ni₃Al 相界面中能量最稳定位置

为了确定两种原子 (Ta 和 Re) 在含 Ni/Ni₃Al 相界面体系中的能量最稳定位置, 首先计算 Ta 在不同位置时的溶解能, 确定 Ta 在 Ni/Ni₃Al 相界面中的能量稳定位置. 考虑 γ-Ni 相、γ'-Ni₃Al 相、γ/γ' 原子层中 7 个不同 Ta 原子掺杂的位置, 占位如图 2 所示, 分别为 γ' 相中的 Ni 位、Al 位, γ/γ' 原子层中的 Ni 位, γ 相中的面心 Ni 位 (fc-Ni)、顶点

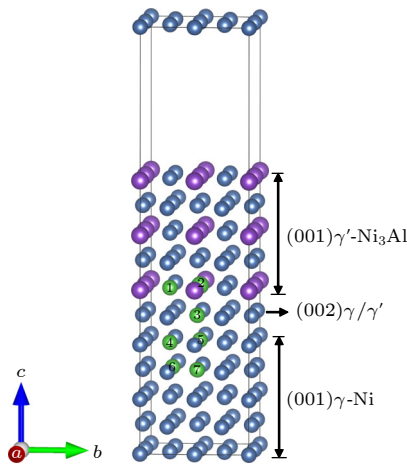


图2 Ni/Ni₃Al 相界面中 7 个不同占位的界面模型

Fig. 2. Interface models of seven different occupation sites in Ni/Ni₃Al interface.

Ni 位 (cp-Ni). 通过计算上述 7 个不同 Ta 原子掺杂位置的界面体系溶解能, 选取能量最稳定的体系, 从而确定 Ta 原子掺杂的最优位置. 1 个 Ta 原子在 Ni/Ni₃Al 相界面体系中替代 Al 原子或者 Ni 原子的溶解能计算公式为

$$E_f = \frac{1}{n+m+1} [E(\text{Ni}_n\text{Al}_m\text{Ta}_1) - n \cdot E(\text{Ni}) - m \cdot E(\text{Al}) - 1 \cdot E(\text{Ta})], \quad (1)$$

1 个 Re 原子在 Ni/Ni₃Al 相界面体系中替代 Al 原子或者 Ni 原子的溶解能计算公式为

$$E_f = \frac{1}{n+m+1} [E(\text{Ni}_n\text{Al}_m\text{Re}_1) - n \cdot E(\text{Ni}) - m \cdot E(\text{Al}) - 1 \cdot E(\text{Re})], \quad (2)$$

其中, $E(\text{Ni}_n\text{Al}_m\text{Ta}_1)$ 和 $E(\text{Ni}_n\text{Al}_m\text{Re}_1)$ 表示掺杂 1 个 Ta 原子或 Re 原子后的界面体系总能量, $E(\text{Ni})$, $E(\text{Al})$, $E(\text{Ta})$, $E(\text{Re})$ 表示单个 Ni 原子、Al 原子、Ta 原子、Re 原子的能量, n 和 m 表示界面体系中 Ni 原子、Al 原子的个数.

Ta 原子和 Re 原子分别掺杂后的界面体系溶解能结果列于表 1, 在位置 5, 6, 7 处掺杂 Ta 原子时界面体系能量几乎不再改变, 认为位置 5 处的 γ-cpNi 位就是 1 个 Ta 原子在 Ni/Ni₃Al 相界面中掺杂的最优占位, 此时 Ta 原子在界面体系中的原子浓度为 1.14%, 质量分数为 3.81%. Re 原子在位置 2 处的溶解能最低, 体系最稳定, 认为位置 2 处的 γ'-Al 位就是 1 个 Re 原子在 Ni/Ni₃Al 相界面中掺杂时的最优占位, 此时 Re 原子在界面体系中的浓度为 1.14%.

表 1 合金化 Ni/Ni₃Al-Ta 界面和 Ni/Ni₃Al-Re 界面的溶解能计算结果

Table 1. Calculation results of interface dissolution energy of the Ni/Ni₃Al-Ta and Ni/Ni₃Al-Re interface systems.

位置 序号	掺杂原 子占位	Ni/Ni ₃ Al-Ta 溶解能 /(meV·atom ⁻¹)	Ni/Ni ₃ Al-Re 溶解能 /(meV·atom ⁻¹)
1	γ'-Ni	-52.25	-66.52
2	γ'-Al	-56.53	-66.65
3	γ/γ'-Ni	-66.92	-54.03
4	γ-fcNi	-74.27	-47.82
5	γ-cpNi	-76.44	-46.00
6	γ-fcNi	-76.53	—
7	γ-cpNi	-76.55	—

3.2 Ta 和 Re 共合金化在 Ni/Ni₃Al 相界面能量最稳定位置

为了确定 Ta 和 Re 原子在 Ni/Ni₃Al 相界面中同时存在时的相对稳定位置, 将 1 个 Re 原子固定后计算 Ta 原子在 Ni/Ni₃Al-Re 界面中的最优占位. 根据 3.1 节中的结果, Re 优先占据在 Ni/Ni₃Al 中的 γ' -Al 位, 根据 Ta 原子与 Re 原子的相对位置不同, 在不同相平面中共找到 8 个 Ta 原子的可能占位, 如图 3 所示.

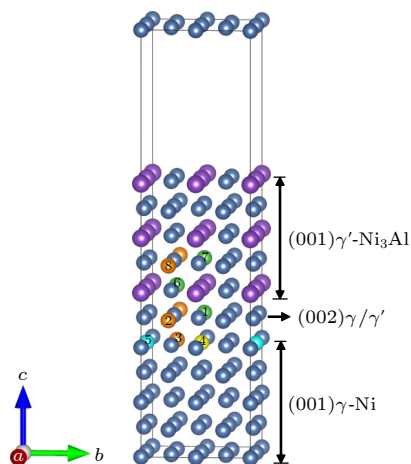


图 3 Ni/Ni₃Al 相界面中 8 个与 Re 原子相对位置不同的 Ta 原子占位

Fig. 3. Eight Ta atom occupation sites with different relative positions from Re atom in Ni/Ni₃Al interface.

通过计算上述 8 个不同 Ni/Ni₃Al-Re-Ta 界面体系的溶解能, 选取能量最稳定的体系, 以确定 Ta 原子和 Re 原子共同掺杂的最优位置. Ni/Ni₃Al-Re-Ta 界面体系溶解能计算公式如下:

$$E_f = \frac{1}{n+m+2} [E(\text{Ni}_n\text{Al}_m\text{Re}_1\text{Ta}_1) - n \cdot E(\text{Ni}) - m \cdot E(\text{Al}) - 1 \cdot E(\text{Re}) - 1 \cdot E(\text{Ta})], \quad (3)$$

其中 $E(\text{Ni}_n\text{Al}_m\text{Re}_1\text{Ta}_1)$ 为掺杂 1 个 Re 原子和 1 个 Ta 原子后的 Ni/Ni₃Al-Re-Ta 体系总能量, $E(\text{Ni})$, $E(\text{Al})$, $E(\text{Re})$, $E(\text{Ta})$ 表示单个 Ni 原子、Al 原子、Re 原子、Ta 原子的能量, n 和 m 表示 Ni/Ni₃Al-Re-Ta 体系中 Ni 原子、Al 原子的个数.

根据 (3) 式得出的各体系溶解能结果列于表 2 中, Ta 原子在位置 4 处的溶解能最低, 此时 Ni/Ni₃Al-Re-Ta 界面体系最稳定, γ -cpNi 位为 Ta 原子在 Ni/Ni₃Al-Re 界面体系中的最优占位. 通过溶解能计算结果发现当 Ta 原子与 Re 原子相对距离相同但 Ta 原子所处相平面不同时, 界面体系的溶解

能也不同. 至此确定了 Re 和 Ta 共合金化时在界面中的最优占位, 分别为 γ' -Al 位和 γ -cpNi 位, 后续关于合金化后的 Ni/Ni₃Al 相界面力学性能的计算将基于此种最稳定结构, 此时 Ta 元素和 Re 元素在界面体系中的质量分数分别为 3.57% 和 3.68%.

表 2 Re 原子和 Ta 原子共同合金化后界面溶解能计算结果

Table 2. Calculation results of interface dissolution energy after co-alloying of Re atom and Ta atom.

Ta 原子 所在位置	序号	相对距离/Å	溶解能 (meV·atom ⁻¹)
γ/γ' -Ni	1	2.48	55.89
	2	4.30	53.68
γ -Ni	3	4.30	47.17
	4	3.53	45.47
	5	4.98	46.94
γ' -Ni	6	2.48	67.89
	7	2.48	67.64
	8	4.30	66.15

3.3 Ni/Ni₃Al 相界面断裂强度

界面的断裂性质通常是根据全局体系的能量来衡量的, 比如格里菲斯断裂功 (Griffith work), 格里菲斯断裂功被定义为沿着界面切割晶体所需的能量, 并且可以计算为界面能量和表面能量之间的差值, 被用于评估 Ni/Ni₃Al 相界面的结合强度. Ni/Ni₃Al 相界是镍基单晶高温合金中存在的唯一一面缺陷, 也是合金中最脆弱的区域. 因此, Ni/Ni₃Al 相界面的断裂强度一定程度上也可表征镍基单晶高温合金材料的断裂强度.

格里菲斯断裂功计算公式如下:

$$G = (E_{\gamma \text{ surface}} + E_{\gamma' \text{ surface}} - E_{\gamma/\gamma' \text{ surface}})/A, \quad (4)$$

其中 $E_{\gamma \text{ surface}}$ 和 $E_{\gamma' \text{ surface}}$ 分别表示 γ -Ni 相和 γ' -Ni₃Al 相的总能量, $E_{\gamma/\gamma' \text{ surface}}$ 表示 Ni/Ni₃Al 相界面体系总能量, A 表示相界面的面积. 由于 Ni/Ni₃Al 相界面模型有两种不同的取向关系: (002) $\gamma'/(001) \gamma$ 和 (002) $\gamma'/(001) \gamma$, 界面模型会从 Region 1 或者 Region 2 的位置断裂, 断裂图如图 4 所示, 其中, γ/γ' 共格原子层与 γ' 原子层之间的相界区域标识为 Region 1, γ/γ' 共格原子层与 γ 原子层之间的相界区域标识为 Region 2. 计算两种取向关系下 Ta 原子和 Re 原子合金化前后的格里菲斯断裂功,

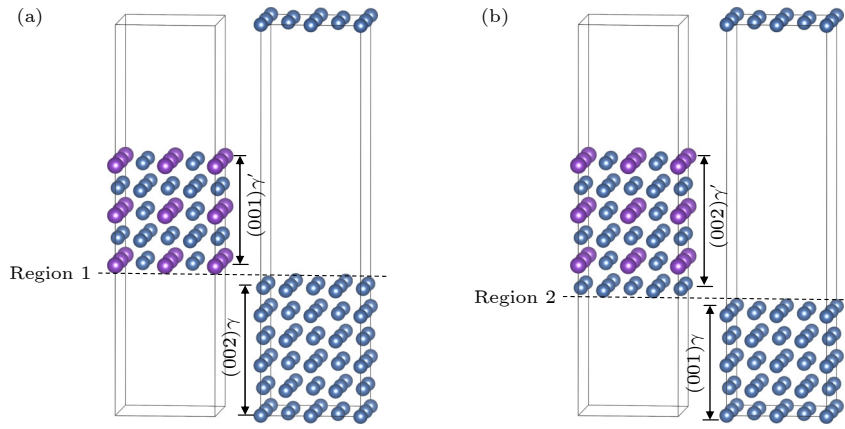


图 4 纯 Ni/Ni₃Al 相界面的两种取向关系下的断裂示意图 (a) 从 Region 1 处断裂; (b) 从 Region 2 处断裂

Fig. 4. Two orientations and fracture diagram of pure Ni/Ni₃Al interface: (a) Ni/Ni₃Al interface breaks from Region 1; (b) Ni/Ni₃Al interface breaks from Region 2.

对比分析 Ta 原子和 Re 原子的掺杂对 Ni/Ni₃Al 相界面断裂强度的影响.

Ni/Ni₃Al 相界面合金化前后的格里菲斯断裂功结果列于表 3, 当 Ta 原子掺杂在 γ-cpNi 位时, 相比于纯界面, 合金化 Ni/Ni₃Al-Ta 界面 Region 2 处的格里菲斯断裂功明显提高, Ta 原子在 γ-Ni 相的掺杂增大了 γ-Ni 相与 γ/γ' 原子层之间的强度, 但降低了 Region 1 处断裂时的格里菲斯断裂功, 减小了 γ' 相与 γ/γ' 原子层之间的强度. Region 1 处断裂能低于 Region 2 处断裂能, 说明界面在 Region 1 处开裂需要的能量更少, 界面更容易从 Region 1 处断裂.

表 3 两种取向关系下 Ni/Ni₃Al 相界面合金化前后的格里菲斯断裂功

Table 3. Griffith work before and after Ni/Ni₃Al interface alloying under two orientations.

界面体系	格里菲斯断裂功/(J·m ⁻²)	
	Region 1	Region 2
Ni/Ni ₃ Al	4.145	4.403
Ni/Ni ₃ Al-Ta	4.099	4.571
Ni/Ni ₃ Al-Re	4.574	4.323
Ni/Ni ₃ Al-Re-Ta	4.557	4.518

当 Re 原子掺杂在 γ' 相的 Al 位时, Region 1 处断裂时的格里菲斯断裂功相比于纯界面有明显增大, Re 在 γ'-Ni₃Al 相的掺杂增大了 γ'-Ni₃Al 相与 γ/γ' 原子层之间的强度, Region 2 处断裂时的格里菲斯断裂功相比于纯界面略有降低, 减小了 γ-Ni 相与 γ/γ' 原子层之间的强度, 界面更易从 Region 2 处断裂, 相比于纯界面断裂位置发生改

变. 当 Re 原子和 Ta 原子共同掺杂时, 相较于纯界面 Region 1 和 Region 2 处断裂时的格里菲斯断裂功都有明显增大, 两个相块与 γ/γ' 原子层之间的强度都有所增强, 断裂位置为 Region 2 处.

3.4 Ni/Ni₃Al 相界面堆垛层错能

为研究 Ta 和 Re 在含 Ni/Ni₃Al 相界面体系中阻碍位错运动的能力, 本节将计算 Ni/Ni₃Al 相界面合金化前后的不稳定堆垛层错能. 原子沿滑移方向在滑移面上滑移所需要的能量为广义堆垛层错能 γ_{GSF}, 其最大值为不稳定堆垛层错能 γ_{US}, 堆垛层错能的大小对于位错运动具有重要的影响.

含 Ni/Ni₃Al 相界面体系中含有大量 [110](001) 位错, 滑移方向也为 [110](001)^[21,22], 计算广义堆垛层错能 γ_{GSF} 时, 在 [110](001) 滑移系下载取体积为 5 Å×5 Å×27.8 Å 的晶胞, 采用 6×6×1 的 k 点网格, 为消除相邻层错面之间的相互作用, 仍保留 10 Å 的真空层. 广义堆垛层错能 γ_{GSF} 可通过 (5) 式定义:

$$\gamma_{\text{GSF}}(\mathbf{u}) = (E(\mathbf{u}) - E(0))/A, \quad (5)$$

其中 $E(\mathbf{u})$ 表示滑移矢量为 \mathbf{u} 时含 Ni/Ni₃Al 相界面体系的能量, $E(0)$ 表示无滑移时含 Ni/Ni₃Al 相界面体系的能量, A 为滑移面的面积. 该公式计算了发生滑移前后含界面体系能量的差值, 确定广义堆垛层错能.

选取滑移系 [110](001) 对 Ni/Ni₃Al 相界面晶胞进行截取, 得到未滑移的含 Ni/Ni₃Al 相界面体系晶胞模型, 如图 5(a) 所示. 然后将 Ni/Ni₃Al 相界面上层的 γ'-Ni₃Al 相的原子层分别设置不同的滑移矢量, 构成含 Ni/Ni₃Al 相界面体系晶胞的滑

移模型, 图 5(b) 显示该晶胞沿 $[110]$ 方向滑移量为 50% 时的模型。

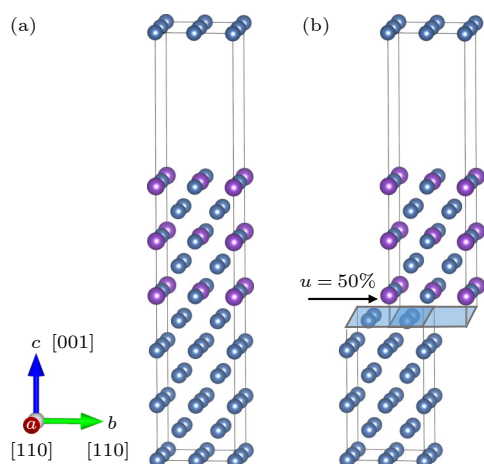


图 5 (a) $[110](001)$ 滑移系下的 Ni/Ni₃Al 相界面晶胞以及 (b) 滑移矢量为 50% 时的滑移模型

Fig. 5. (a) Ni/Ni₃Al interface unit cell in $[110](001)$ slip system and (b) slip model when the slip vector is 50%.

图 6 显示了在 $[110](001)$ 滑移系下 Ni/Ni₃Al 相界面晶胞合金化前后的广义堆垛层错能随滑移矢量 u 变化的曲线。发现纯 Ni/Ni₃Al 相界面和合金化界面在滑移过程中 γ_{GSF} 值的大小都随着滑移矢量 u 的增大先增大后减小, 不稳定堆垛层错能 γ_{US} 在滑移矢量为 $u = 0.25b$ (b 为柏式矢量) 时出现。并且滑移原子处于原界面晶胞 (指未产生滑移时的界面晶胞) 位置的不同, 也会影响 γ_{GSF} 值的大小, 当滑移界面中的滑移原子处于原界面晶胞的间隙位 (即 u/b 处于 0—0.5 之间) 时, γ_{GSF} 值较大; 当滑移界面中的滑移原子处于原界面晶胞的原子位 (即 $u/b = 0$ 和 0.5) 时, γ_{GSF} 值较小。这是因为晶胞

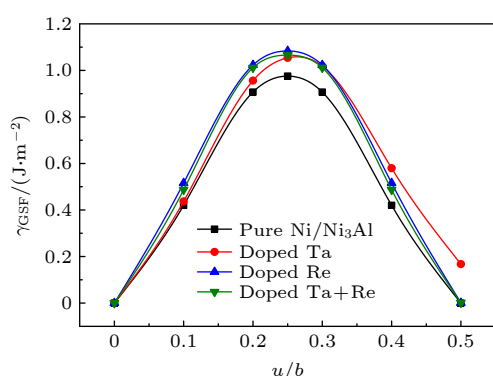


图 6 纯 Ni/Ni₃Al 相界面和各合金化界面在 $[110](001)$ 滑移系下 γ_{GSF} 随 u 变化的曲线

Fig. 6. Variation of γ_{GSF} of pure Ni/Ni₃Al interface and alloying interface with u in $[110](001)$ slip system.

内部空位的存在会使得体系能量增大, 滑移原子处于间隙位时界面中会产生大量的空位, 使滑移界面与原界面能量的差值变大, 即 γ_{GSF} 值变大。

Ta 原子掺杂前后, γ_{US} 值由 0.9753 J/m² 增至 1.0541 J/m², 提升了 8.08%; Re 原子掺杂前后, γ_{US} 值增至 1.0836 J/m², 提升了 11.1%; Ta 原子和 Re 原子共同掺杂后, γ_{US} 值增至 1.0658 J/m², 提升了 9.28%, 说明 Ta 原子和 Re 原子的掺杂都增大了 $[110](001)$ 滑移系开动所需要的能量, $[110](001)$ 滑移系变得不易开动, 较好地阻碍了界面上的位错运动, 进而提高了镍基高温合金的蠕变强度。

3.5 Ni/Ni₃Al 相界面中空位扩散

金属中的界面强度可以描述为界面在蠕变变形过程中阻碍位错运动的能力, 这不等同于 3.3 节中计算的界面结合强度。金属材料蠕变期间界面处的位错爬升过程主要依赖于界面处的空位扩散, 针对 Ni/Ni₃Al 相界面中的空位扩散 (Ni 原子自扩散), 利用第一性原理结合 CI-NEB 方法, 寻找空位扩散的能量最小路径, 以探究合金化元素 Ta 和 Re 的掺杂对 Ni/Ni₃Al 相界面中空位扩散的影响, 进而探究 Ta, Re 合金化对界面蠕变性能的影响。

为确定空位的迁移路径, 首先找到空位在 Ni/Ni₃Al 相界面中的初始位置, 该位置可以通过空位形成能的计算来确定。空位形成能被认为是 Ni/Ni₃Al 相界面中包含一个空位时界面体系的能量与无空位界面体系能量的差值, 其描述了空位在体系中的稳定性, 表达式如下所示:

$$E_{\text{f,v}} = E_{\text{tot}}^{\text{vac,Ni}} + E_{\text{atom}}^{\text{Ni}} - E_{\text{tot}}, \quad (6)$$

其中 $E_{\text{tot}}^{\text{vac,Ni}}$ 表示含有一个空位 Ni/Ni₃Al 相界面体系的总能量, E_{tot} 表示不含空位的纯界面或者合金化界面体系的总能量, $E_{\text{atom}}^{\text{Ni}}$ 表示单个 Ni 原子的能

表 4 纯界面和合金化界面不同 Ni 空位位置的空位形成能

Table 4. Vacancy formation energy of different Ni positions at pure interface and alloying interface.

界面体系	Ni空位位置			
	$\gamma^{\text{I-Ni}}$	$\gamma/\gamma^{\text{I-Ni}}$	$\gamma^{\text{fc-Ni}}$	$\gamma^{\text{cp-Ni}}$
Ni/Ni ₃ Al	1.288	1.376	1.360	1.321
Ni/Ni ₃ Al-Ta	1.322	1.342	1.355	1.467
Ni/Ni ₃ Al-Re	1.375	1.475	1.407	1.233
Ni/Ni ₃ Al-Ta-Re	1.489	1.563	1.460	1.511

量. Ni 原子的自扩散通常发生在与其最近邻位之间, 故计算了 Ni/Ni₃Al 相界面中 4 种不同 Ni 位置的空位形成能, 计算结果如表 4 所列.

根据表 4 空位形成能计算结果, 发现合金原子 Ta 和 Re 的掺杂会提高界面的空位形成能. 由于 Ni 空位易形成于 γ 相中, 是空位迁移的起始平面, 对于纯 Ni/Ni₃Al 相界面和合金化 Re 的 Ni/Ni₃Al 相界面, γ -cpNi 位置处的空位形成能较低, 是空位迁移的起始位点, γ -fcNi 处的空位形成能低于 γ/γ' 处的形成能, 空位有可能先从 cpNi 位迁移到 fcNi 位, 再迁移到 γ/γ' 处完成空位在界面上的迁移. 利用 CI-NEB 方法分别计算纯 Ni/Ni₃Al 相界面和合金化 Re 的 Ni/Ni₃Al 相界面中 Ni 空位从 γ -cpNi 到 γ -fcNi(图 7(a)) 和 γ -cpNi 到 γ/γ' (图 7(b)) 的迁移能垒, 发现空位迁移路径以 γ/γ' 为终点的能垒更小, 表明 Ni 空位更容易从起始位置扩散到相干平面 γ/γ' -Ni 的位置, 再从 γ/γ' 相干平面迁移到 (001) γ' 相中的 Ni 位. 所以在纯 Ni/Ni₃Al 相界面和

合金化 Re 的 Ni/Ni₃Al 相界面中, 空位迁移路径为 γ -cpNi \rightarrow γ/γ' -Ni \rightarrow γ' -Ni (路线 1), 并计算空位从 γ/γ' -Ni 迁移到 γ' -Ni 的能垒, 计算结果如图 7(d) 所示.

对于合金化 Ta 的 Ni/Ni₃Al 相界面以及 Ta 和 Re 共同合金化的 Ni/Ni₃Al 相界面, γ -fcNi 位是空位迁移的起始位点, 由于空位在 γ -cpNi 位置处的形成能高于空位在 γ/γ' -Ni 处的形成能, 所以 Ni 空位从 γ -fcNi 位置直接迁移到能量较低的 γ/γ' -Ni 位置, 空位迁移路径为 γ -fcNi \rightarrow γ/γ' -Ni \rightarrow γ' -Ni (路线 2), 计算出的能垒结果如图 7(c) 和图 7(d).

结合图 7(a) 和图 7(d), 沿路线 1, 纯界面的迁移能垒为 2.26 eV, Re 界面的能垒为 2.45 eV, Re 的掺杂对空位迁移的能垒提高了 8.41%, 表现出 Re 对空位迁移的阻碍作用, 对界面表现出强化作用, 且两个相面都有所增强. 结合图 7(c) 和图 7(d), 沿路线 2, Ta 的掺杂增大了 γ 相到 γ/γ' 的空位迁移的能垒, 减小了 γ/γ' 到 γ' 相的迁移能垒, 说明 Ta

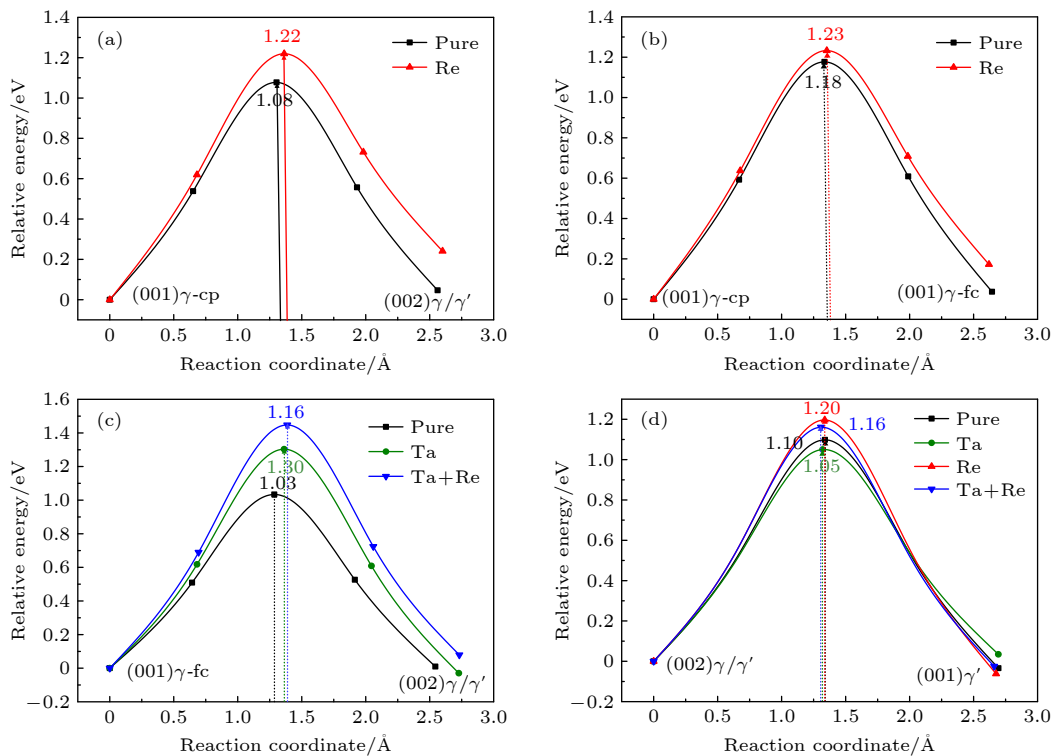


图 7 纯界面以及合金化界面的空位迁移能垒 (a) 纯界面和 Re 合金化界面 γ -cpNi 到 γ/γ' 空位迁移能垒; (b) 纯界面和 Re 合金化界面 γ -cpNi 到 γ -fcNi 空位迁移能垒; (c) Ta 合金化和 Ta, Re 共同合金化界面 γ -fcNi 到 γ/γ' -Ni 的空位迁移能垒; (d) 4 种界面 γ/γ' -Ni 到 γ' -Ni 相的空位迁移能垒

Fig. 7. Vacancy migration energy barriers at pure interface and alloying interface: (a) Vacancy migration barriers from γ -cpNi to γ/γ' at pure interface and Re alloying interface; (b) vacancy migration barriers from γ -cpNi to γ -fcNi at pure interface and Re alloying interface; (c) vacancy migration barrier from γ -fcNi to γ/γ' -Ni at Ta alloying interface and Ta, Re co-alloying interface; (d) vacancy migration barriers from γ/γ' -Ni to γ' -Ni at 4 interfaces.

在 γ 相的掺杂对 γ' 侧的增强效果较差,但路径上的总能垒也是有所增大,从 2.13 eV 增大到 2.35 eV,提高了 10.33%,总体对空位从 γ 相到 γ' 相的迁移表现出阻碍作用. Ta 和 Re 共同掺杂时,界面上总的迁移能垒为 2.61 eV,相比于纯界面时的 2.13 eV 有 22.54% 的增大,说明 Ta 和 Re 同时掺杂对空位的阻碍效果更强.

镍基单晶高温合金蠕变性能的提高主要归因于合金元素在 γ/γ' 界面上的强化作用,蠕变变形通常需要在 γ/γ' 界面上进行位错爬升过程,这个过程被认为依赖于位错核的空位发射和吸收,空位在界面一侧向另一侧迁移,原子则反方向移动,从而使材料逐渐产生蠕变变形. Re 和 Ta 的掺杂提高了界面上空位迁移的势垒,阻碍了空位的发射和吸收,进而提高了合金的蠕变能力.

4 结 论

本文应用基于密度泛函理论的第一原理方法,从原子占位、断裂强度、堆垛层错能和空位扩散四方面,研究了合金化元素 Ta 和 Re 对含 Ni/Ni₃Al 相界面体系力学性能的影响. 通过计算 Ta 原子和 Re 原子在含界面的体系不同占位的溶解能得出, Ta 原子优先占据 Ni 相中的顶点 Ni 位 (γ -cpNi), Re 原子优先占据 Ni₃Al 相中的 Al 位 (γ' -Al), Re 原子和 Ta 原子共合金化时掺杂位置也不发生改变. 对体系格里菲斯断裂功的计算结果表明, Ta 原子的掺杂可以提高 γ/γ' 共格原子层与 γ 原子层之间的相界区域的界面断裂强度,界面更易从 γ/γ' 共格原子层与 γ 原子层之间的相界区域处断裂. Re 原子的掺杂可以提高 γ/γ' 共格原子层与 γ 原子层之间的相界区域的界面断裂强度,界面更易在 γ/γ' 共格原子层与 γ 原子层之间的相界区域断裂. 对 [110](001) 滑移系的不稳定堆垛层错能 γ_{us} 的计算结果表示, Ta 原子和 Re 原子的掺杂均使得界面的 γ_{us} 值增加,使得 [110](001) 滑移系变得不易开动,即界面阻碍位错运动的能力得到增强,从而提高镍基高温合金的蠕变强度. 其中单独掺杂 Re 原子时影响较大,界面 γ_{us} 值增加了 11.1%,对体系的蠕变强度改善效果更好. 通过在界面中加入空位点缺陷,研究合金原子对空位迁移扩散路径及能垒的影响,得出 Ta 和 Re 原子的掺杂会提高界面的空位形成能,提高了界面上空位迁移的势垒,

其中 Re 原子的掺杂对界面两侧的迁移能垒都有所提高,对整条迁移路径上的能垒提高了 8.41%, Ta 原子的掺杂则是增大了 γ 侧的空位迁移能垒,总能垒提高了 10.33%, Ta 和 Re 共同掺杂时空位迁移能垒相比于纯界面有 22.54% 的提高,迁移能垒的提高阻碍了空位的发射和吸收,进而提高合金的蠕变能力. 本文从微观角度分析了两种合金化元素对于含 Ni/Ni₃Al 相界面体系力学性能的影响及其协同作用机理,结论可以为镍基合金力学性能的提升提供理论参考.

参考文献

- [1] Fang C D 2004 *Aeroengine* **30** 1 (in Chinese) [方昌德 2004 航空发动机 **30** 1]
- [2] Diranda L, Cormierb J, Jacquesa A, Jean-Philippe C, Schenka T, Ferrya O 2013 *Mater. Charact.* **77** 32
- [3] Yamabe-Mitarai Y, Ro Y, Harada H, T Maruko 1998 *Metall. Mater. Trans. A* **29** 537
- [4] Shang S L, Kim D E, Zacherl C L, Y Wang, Y Du, Z K Liu 2012 *J. Appl. Phys* **112** 053515
- [5] Huang M, Zhu J 2016 *Rare Metals* **35** 1
- [6] Chen K, Zhao L R, Tse J S 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **365** 80
- [7] Chen K, Zhao L R, Tse J S 2003 *Acta Mater.* **51** 1079
- [8] Gong X F, Yang G X, Fu Y H, Xie Y Q, Zhuang J, Ning X J 2009 *Comp. Mater. Sci.* **47** 320
- [9] Peng L, Liu Y G, Du F M, Wen D D, Huang L Q, Peng P 2012 *Chin. J. Nonferrous Met.* **22** 3356 (in Chinese) [彭黎, 刘云国, 杜付明, 文大东, 黄利群, 彭平 2012 中国有色金属学报 **22** 3356]
- [10] Chen L, Peng P, Zhan J P, Tian Z A, Han S C 2008 *Chin. J. Nonferrous Met.* **18** 890 (in Chinese) [陈律, 彭平, 湛建平, 田泽安, 韩绍昌 2008 中国有色金属学报 **18** 890]
- [11] Peng P, Chen L, Zhou D W, Tian Z A, Han S C, Jin T, Hu Z Q 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 137 (in Chinese) [彭平, 陈律, 周佑武, 田泽安, 韩绍昌, 金涛, 胡壮麒 2007 金属学报 **43** 137]
- [12] Peng L, Peng P, Liu Y G, He S, Wei H, Jin T, Hu Z Q 2012 *Comp. Mater. Sci.* **63** 292
- [13] Wen Y F, Sun J, Huang J 2012 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22** 661
- [14] Zhu C, Yu T, Wang C, Wang D 2020 *Comp. Mater. Sci.* **175** 109586
- [15] Zhao W, Sun Z, Gong S 2017 *Acta Mater.* **135** 25
- [16] Sun M, Wang C Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 067104
- [17] Yu S, Wang C Y, Yu T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3212 (in Chinese) [于松, 王崇愚, 于涛 2007 物理学报 **56** 3212]
- [18] Huang Y Y, Zhou Q H, Liu Q, Cai C D 2018 *Rare Metal Mat. Eng.* **47** 261 (in Chinese) [黄彦彦, 周青华, 刘青, 蔡聪德 2018 稀有金属材料与工程 **47** 261]
- [19] Tian S, Wu J, Shu D, Su Y, Yu H, Qian B 2014 *Mater. Sci. Eng. A* **616** 260
- [20] Sun Y J, Shang Y, Jiang X L 2013 *Mater. Mech. Eng.* **37** 6 (in Chinese) [孙跃军, 尚勇, 姜晓琳 2013 机械工程材料 **37** 6]
- [21] Tian S, Yu X, Yang J, Zhao N, Xu Y, Hu Z 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **379** 141
- [22] Wang C, Wang C Y 2008 *Surf. Sci.* **602** 2604

Effect of Ta and Re on the fracture strength and creep strength of Ni/Ni₃Al interface^{*}

Hu Xue-Lan[†] Sun Xiao-Qing Wang Meng-Yuan Wang Ya-Ru

(Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

(Received 2 November 2022; revised manuscript received 30 December 2022)

Abstract

The first principle method based on density functional theory and generalized gradient approximation is used to investigate the interaction of Ta and Re elements at Ni/Ni₃Al interface and their influence on the interface strength. According to the calculations of the dissolution energy of these two alloying elements at 7 different positions, it can be concluded that in most of the stoichiometric ranges, Ta atoms preferentially occupy Ni sites in the γ phase, while Re atoms occupy preferentially Al sites in γ' phase. The doping positions do not change when these two atoms are co-alloyed. The calculation of Griffith fracture work of Ni/Ni₃Al interface system shows that the doping of Ta atoms can improve the interface fracture strength of the phase boundary region between the γ/γ' coherent atomic layer and γ atomic layer. The interface is easier to fracture in the phase boundary area between γ/γ' coherent atomic layer and γ' atomic layer after Ta atoms have been doped. The doping of Re atoms can improve the interface fracture strength of the phase boundary region between γ/γ' coherent atomic layer and γ' atomic layer. The interface is easier to break in the phase boundary area between γ/γ' coherent atomic layer and γ atomic layer. The calculation results of the unstable stacking fault energy under the interface slip system [110](001) before and after Ta and Re alloying show that the doping of these two types of atoms increases the value of the unstable stacking fault energy of the interface, and the slip system [110](001) becomes difficult to start, which enhances the ability of the interface to block the movement of dislocations, thus enhancing the creep strength of the nickel base superalloy. When doping Re atoms, the effect is greater, and the unstable stacking fault energy of the interface increases by 11.1%, which is better for improving the creep strength of the system. By studying the influence of alloying atoms on the path of vacancy migration and the energy barrier, it is concluded that the doping of Ta and Re atoms can increase the vacancy formation energy and the potential barrier of vacancy migration at the interface. The doping of Re atoms increases the migration energy barriers on both sides of the interface, and the doping of Ta atoms increases the migration energy barriers of γ phase. The increase of the migration barrier hinders the emission and absorption of vacancies, thereby improving the creep capability of the alloy.

Keywords: first-principles, Ni/Ni₃Al interface, alloying elements Ta and Re, interface strength

PACS: 31.15.A-, 62.20.mm, 71.20.Lp, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.72.20222103

^{*} Project supported by the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 3122018Z004).

[†] Corresponding author. E-mail: huxlemma@163.com

Ta和Re对Ni/Ni₃Al相界面断裂强度和蠕变强度的影响

胡雪兰 孙小清 王梦媛 王亚如

Effect of Ta and Re on the fracture strength and creep strength of Ni/Ni₃Al interface

Hu Xue-Lan Sun Xiao-Qing Wang Meng-Yuan Wang Ya-Ru

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 063101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222103

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222103>

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

Re对Ni₃Al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 Ni₃Al intermetallics

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

微合金化元素Cu/Ti在L1₂-Al₃Sc/Al界面的偏析行为

Different segregation behavior of alloying elements Cu/Ti at L1₂-Al₃Sc/Al interface

物理学报. 2022, 71(8): 088101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212156>

CdS/CdMnTe太阳能电池异质结界面与光电性能的第一性原理计算

First-principles study of interface interaction and photoelectric properties of the solar cell heterojunction CdS/CdMnTe

物理学报. 2021, 70(16): 166302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210268>

金刚石/铝复合材料界面性质第一性原理计算及界面反应

First-principles calculation of diamond/Al interface properties and study of interface reaction

物理学报. 2021, 70(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210341>

金刚石(111)/Al界面形成及性能的第一性原理研究

First-principles study of formation and performance of diamond (111)/Al interface

物理学报. 2021, 70(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210572>

第一性原理研究合金元素对逆变奥氏体在Cu沉淀上异质形核的影响

First-principles study on effect of alloying elements on heterogeneous nucleation of reverse austenite on Cu precipitation

物理学报. 2022, 71(8): 086301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212144>