

Si 对 Inconel 718 合金中 γ 相影响的第一性原理研究*

刘郅澄¹⁾ 周杰¹⁾ 陈凡¹⁾ 彭彪¹⁾ 彭文屹^{1)†} 章爱生¹⁾ 邓晓华²⁾
罗显芝³⁾ 刘日新³⁾ 刘德武³⁾ 黄雨⁴⁾ 阎军⁴⁾

1) (南昌大学物理与材料学院, 南昌 330031)

2) (南昌大学空间科学与技术研究院, 南昌 330031)

3) (江西铜业股份有限公司德兴铜矿, 德兴 334200)

4) (江西德普矿山设备有限公司, 上饶 334699)

(2023 年 4 月 12 日收到; 2023 年 6 月 9 日收到修改稿)

随着航空航天、能源化工等领域的快速发展, 人们对高温合金的性能提出了更高的期望. Inconel 718 (简称 IN 718) 是目前用量最大的镍基高温合金, 目前国内外关于 Si 对 IN 718 合金组织与性能影响的研究, 尤其是在微观尺度上的研究, 还存在大量空白. 本文从第一性原理计算出发研究了 Si 掺杂对 IN 718 合金中 γ 相的影响, 计算了 Si 掺杂前后 γ 相的晶格常数、总能量、缺陷形成能、形成热、结合能、态密度和差分电荷密度, 并进行了布居分析. 同时利用等离子熔覆的方法制备了 IN 718 涂层以及 Si 质量分数为 2% 的 IN 718 涂层, 并对其进行显微组织及相结构的分析. 计算结果表明, Si 的掺杂改变了体系内原子的交互作用, 影响了原子之间的价电子数量、电荷密度分布及原子之间键合的强度, 从而扩大了 γ 相的晶胞体积, 同时降低了 γ 相的稳定性. 实验结果表明, Si 掺杂会使得 IN 718 合金涂层组织发生由柱状晶向等轴晶的转变, 并降低 IN 718 合金中 γ 相的体积分数, 同时, Si 掺杂会加剧合金组织内 Nb 和 Cr 元素的偏析.

关键词: Inconel 718 合金, 第一性原理, γ 相, Si 掺杂

PACS: 63.20.dk, 61.66.Dk, 61.82.Bg

DOI: 10.7498/aps.72.20230583

1 引言

目前, 镍基高温合金凭借其高温下卓越的强度及抗氧化与抗腐蚀的能力已被广泛应用于航天、能源和化工等多个领域^[1–3]. Inconel 718 (简称 IN 718) 合金是一种 Nb 改性沉淀强化型镍基高温合金, 该合金以面心立方的 γ 相为基体, 以体心四方的 γ'' 相 (Ni_3Nb) 和面心立方的 γ' 相 (Ni_3Al) 作为强化相.

作为使用量最大的一种镍基高温合金^[4], IN 718 镍基高温合金在占据价格优势的同时, 兼具卓越的高温抗氧化、抗腐蚀性能与优良的热稳定性, 其焊接性能也在所有种类的高温合金中首屈一指^[5–8]. 此外, 作为金属增材制造的主要方法之一, 等离子熔覆技术具有熔覆效率高和热影响区窄等优点, 目前已被广泛应用于金属表面改性修复的领域之中, 而 IN 718 正是一种适用于此类技术的合金^[9–11].

迄今为止, 国内外学者已对高温合金中添加

* 江西省重点研发项目 (批准号: 20212BBE53043)、江西省大学生创新创业项目 (批准号: S202110403003) 和江西省研究生创新项目 (批准号: YC2022-s155) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wenyi.peng@163.com

Si 元素的影响做了大量相关的实验研究. Tunthawiroon 等^[12] 研究发现 Si 的添加有助于含 Cr 高温合金在高温条件下在表面形成连续、致密且与基体结合良好的 Cr_2O_3 氧化层, 同时 Si 元素的存在能同时减少高温条件下合金内部 Cr 元素向表层的扩散与 O 元素自外界向合金内部的扩散. Zhang 等^[13] 研究发现, Si 含量相对较高的合金涂层高温下往往更容易于表面形成致密的氧化层, 有效提升合金高温抗氧化性能. Wang 等^[14] 发现, 高温下 Si 元素的存在会促进合金中部分元素 (如 Ti, Al) 产生偏析. 孙文儒等^[15] 研究发现, 高温下 IN 718 合金中的 Si 元素极易产生偏析, 且在一定范围内这种偏析的程度随其含量的升高而加剧, 同时 Si 元素的存在会促进硬脆的 Laves 相的析出. Ma 等^[16] 研究发现, 当 Si 元素进入 Laves 相中之后, 能够降低形成 Laves 相所需的 Nb 元素的含量, 导致 Laves 相含量增加. Huang 等^[17] 研究发现, 合金内部的 Laves 相能够作为 O 元素向内扩散的通道, 从而加剧合金的内氧化, 故过量 Si 元素将对合金的高温性能产生负面影响.

目前, 国内外大多数关于 Si 对高温合金组织和性能的影响只停留在宏观层面, 本文将着眼于 IN 718 镍基高温合金, 利用第一性原理计算方法从微观尺度上研究 Si 元素对合金中 γ 相的影响, 并结合实验, 探究掺杂合金化元素 Si 前后 γ 相的结构稳定性和电子结构等性质的变化.

2 实验方法

2.1 实验材料与方法

基于 IN 718 高温合金良好的焊接性能及前期工作的研究结论, 本文采用 DML-03AD 型等离子弧粉末堆焊机在 H13 钢表面分别制备 IN 718 涂层以及 Si 质量分数为 2% 的 IN 718 涂层 (2Si-IN 718), 所用合金粉末分别为纯度 $\geq 99.5\%$ 的商用 IN 718 合金粉末 (粒度为 100—200 目) 和纯度 $\geq 99.99\%$ 的 Si 粉 (粒度为 40—200 目). 等离子熔覆的工艺参数为: 熔覆电流 100 A, 熔覆行走速度 3 mm/s, 焊道搭接率 50%, 离子气流量 1.5 L/min, 氩气保护气流量 4 L/min, 送粉转速 9 r/s. 通过线切割的方法将涂层与基板分离, 并在涂层的合适位置切取尺寸为 10 mm \times 10 mm \times 3 mm 和 20 mm \times 20 mm \times 3 mm 的试样若干. 而后, 采用 X 射线衍射仪

(D8Advance) 进行物相分析, 采用附带能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, 型号为 Fei Qaunta 200F, GeminiSEM 300) 进行显微组织及元素分析. 最后, 使用 Imagepro 软件对 SEM 图进行灰度对比分析.

2.2 晶体模型与计算方法

γ 相属面心立方结构, 一般采用同为面心立方的纯 Ni 晶体结构对其简化描述^[18], 其空间群为 $Fm-3m$, 晶格常数为 $a = b = c = 0.3524 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 综合考虑 γ 相元素组成及计算资源, 本文建立了如图 1(a) 所示的包含 32 个原子的 γ 相超晶胞模型, 其化学式为 $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$. Si 原子半径与 γ 相主要组成元素的原子半径相近, 故本文认为 Si 原子将以取代格点的形式存在. 因此, 本文采用一个 Si 原子分别取代 γ 相超晶胞内处于高对称位置的 Ni, Fe, Cr 及 Nb 原子, 其原子占位已在图 1(a) 中展现.

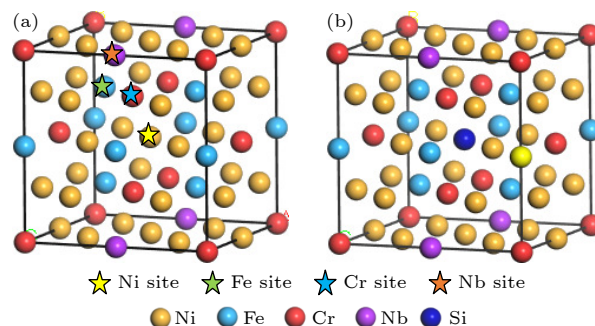


图 1 计算用晶体模型 (a) $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$; (b) $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbSi}$

Fig. 1. Crystal model for calculation: (a) $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$; (b) $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbSi}$.

本文采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 程序包进行第一性原理计算, 所有算例都借助广义梯度近似 (GGA) 中的 PW91 算法对电子的交换关联函数进行修正. 在计算之初, 采用应力-应变的 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 方法对构建的超晶胞模型进行晶格常数优化, 以获得能量最低的稳定结构. 在结构计算的过程中, 算例的平面波截断能 E_{cut} 取值 400 eV, Brillouin 区的 k 点网格数取为 $8 \times 8 \times 8$. 算例的收敛条件满足: 体系相邻两步弛豫的能量差低于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 每个原子上的最大作用力低于 0.3 eV/nm, 原子位移

低于 0.001 nm, 应力偏差低于 0.05 GPa. 此外, 自洽场 (SCF) 收敛的精度设置为 5.0×10^{-7} eV/atom.

3 实验结果

3.1 平衡晶格常数

表 1 为各超晶胞经几何优化后得到的平衡晶格常数及晶胞体积 V . 由表 1 可见, Si 原子取代 Ni, Fe 或 Cr 原子后 γ 相超晶胞将会发生体积膨胀; Si 原子取代 Nb 原子后 γ 相超晶胞将会发生体积收缩. 对于置换固溶体而言, 溶质原子取代溶剂格点后晶胞的体积胀缩同时取决于溶质原子半径及溶质原子与晶胞内其他原子的相互作用. 实际上, Si 原子半径 (1.17 Å) 与 Ni 原子半径 (1.15 Å)、Fe 原子半径 (1.17 Å) 以及 Cr 原子半径 (1.18 Å) 相差不大, 故可初步认为, 在这些体系中原子间相互作用对晶胞体积变化的影响占主导地位. 而 Si 原子半径与 Nb 原子半径 (1.34 Å) 则相差较为显著, 故初步认为原子半径的差异是导致 Si 原子取代 Nb 原子后晶胞收缩的主要原因.

3.2 缺陷形成能、形成热与结合能

缺陷形成能够有效反映体相中原子掺杂的相对难易程度及掺杂后体系的稳定性, 为评估 Si 原子取代 γ 相超晶胞内 Ni, Fe, Cr 与 Nb 原子的相对难易程度, 本文计算了 Si 占据不同位点后体系的缺陷形成能 E_f , 计算式为

$$E_f = E_{\text{doped}} - E_{\text{perfect}} - \mu_{\text{Si}} + \mu_X, \quad (1)$$

式中, E_f 为体系的缺陷形成能, E_{doped} 为单个 Si 原子掺杂后 γ 相超晶胞的总能量, E_{perfect} 为未掺杂 Si 原子时 γ 相超晶胞的总能量, μ_{Si} 为 Si 原子的化学势, μ_X 代表被 Si 原子取代的 Ni, Fe, Cr 或 Nb 原子的化学势.

形成热指物质发生反应后吸收或释放的能量, 反应的形成热越小, 意味着体系越容易生成. 结合能指自由原子结合成为晶体所释放的能量, 若体系的结合能为负值, 则从热力学的角度上看该体系是稳定的, 且其值越负则代表着体系的稳定性越高. 形成热 H 与结合能 E 的计算式分别为

$$H = \frac{1}{x+y} (E_{\text{total}} - xE_{\text{solid}}^A - yE_{\text{solid}}^B), \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{x+y} (E_{\text{total}} - xE_{\text{atom}}^A - yE_{\text{atom}}^B), \quad (3)$$

式中, E_{total} 为超晶胞的总能量, E_{solid}^A 与 E_{solid}^B 分别为单个 A 和 B 原子在晶格中的能量, E_{atom}^A 与 E_{atom}^B 分别为单个自由的 A 和 B 原子的能量, x 和 y 分别为超晶胞中 A 和 B 原子的个数.

表 2 列出了 Si 掺杂前后不同体系的总能量 E_{total} 、缺陷形成能、形成热与结合能. 根据缺陷形成能的计算结果可见, Si 原子掺杂进入 γ 相超晶胞后体系的缺陷形成能均为负值, 且 Si 原子处于 Ni 原子位置时体系的缺陷形成能最低, 这表明 Si 原子均可占据上述 Ni, Fe, Cr 与 Nb 原子位点, 且占据 Ni 原子位点的可能性最高. 根据形成热的计算

表 1 超晶胞模型的平衡晶格常数及晶胞体积
Table 1. Equilibrium lattice constant and unit cell volume of supercell model.

| System | Site | a/nm | b/nm | c/nm | $\alpha/(^{\circ})$ | $\beta/(^{\circ})$ | $\gamma/(^{\circ})$ | V/nm^3 |
|---|---------|---------------|---------------|---------------|---------------------|--------------------|---------------------|-----------------|
| Ni ₁₉ Fe ₆ Cr ₆ Nb | — | 0.71345 | 0.72715 | 0.70223 | 90.000 | 90.000 | 90.000 | 0.3643 |
| Ni ₁₈ Fe ₆ Cr ₆ NbSi | Ni Site | 0.71915 | 0.71859 | 0.71627 | 90.000 | 90.000 | 90.000 | 0.3701 |
| Ni ₁₉ Fe ₅ Cr ₆ NbSi | Fe Site | 0.73543 | 0.73499 | 0.68475 | 90.000 | 90.000 | 90.314 | 0.3702 |
| Ni ₁₉ Fe ₆ Cr ₅ NbSi | Cr Site | 0.70478 | 0.73256 | 0.70599 | 89.592 | 89.991 | 90.003 | 0.3645 |
| Ni ₁₉ Fe ₆ Cr ₆ Si | Nb Site | 6.99468 | 7.26214 | 7.01313 | 90.000 | 90.000 | 90.001 | 0.3562 |

表 2 体系的总能量、缺陷形成能、形成热与结合能
Table 2. Total energy, defect formation energy, formation enthalpy and cohesive energy of systems.

| System | Site | E_f/eV | $H/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$ | $E/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$ | $E_{\text{total}}/\text{eV}$ |
|---|---------|-----------------|--|--|------------------------------|
| Ni ₁₉ Fe ₆ Cr ₆ Nb | — | — | -0.213127 | -2.929875 | -47447.72376 |
| Ni ₁₈ Fe ₆ Cr ₆ NbSi | Ni Site | -1.339744 | -0.256865 | -2.915375 | -46241.16350 |
| Ni ₁₉ Fe ₅ Cr ₆ NbSi | Fe Site | -1.322440 | -0.255194 | -2.880194 | -46754.74620 |
| Ni ₁₉ Fe ₆ Cr ₅ NbSi | Cr Site | -1.226650 | -0.252200 | -2.892825 | -45218.05041 |
| Ni ₁₉ Fe ₆ Cr ₆ Si | Nb Site | -1.112683 | -0.248639 | -2.948639 | -45961.73644 |

结果可见, Si 的掺杂降低了体系的形成热, 削弱了体系形成的能量壁垒. 比较 Si 原子取代不同原子后体系的形成热可知, Si 原子偏向于占据 Ni 原子位置, 这与缺陷形成能的计算结论相符合. 根据结合能的计算结果可见, Si 原子取代 γ 相中 Ni, Fe 或 Cr 原子会使得体系的稳定性有所降低; 而 Si 原子取代 γ 相中 Nb 原子则会使得体系的稳定性有所提升, 但一方面由于 Si 原子对 Nb 原子位点的占位偏好不强, 另一方面体系中的 Nb 元素质量分数较低 (约为 5%), 故这种影响可以忽略不计. 综上所述, 在后续的计算与分析之中, 只研究 Si 原子取代 Ni 原子的情况下 Si 元素对 γ 相的影响, 相应晶体模型如图 1(b) 所示.

3.3 电子态密度

为进一步研究 Si 掺杂对 γ 相结构稳定性影响的内在机理, 本文计算了 Si 掺杂前后体系电子总态密度 (DOS) 及分波态密度 (PDOS), 具体结果如图 2 所示. 计算中涉及到的孤立原子的外层电子结构包括 Ni $3d^8 4s^2$, Fe $3d^6 4s^2$, Cr $3s^2 3p^6 3d^5$, Nb $4s^2 4p^6 4d^4$ 及 Si $3s^2 3p^2$.

电子态密度图能够直观地反映原子内的电子在某一能量范围内的分布情况, 即电子在原子各

轨道上的分布情况^[19]. 如图 2 所示, 图中能量为 0 eV 处存在的一条垂直于横轴的虚线代表了费米能级 (E_F), 二体系于费米能级处的总态密度均大于 0, 这意味着体系具有一定的金属性. 其次, 原子内成键电子的能量主要位于 $-10 \sim 0$ eV 区间内, 故此能量区间内的电子数目与晶体内电子相互作用的强度呈正相关, 这类电子数目的增加也将致使体系变得更加稳定^[20]. 通过对此能量区间内电子总态密度曲线进行积分, 以此计算出该区间内不同能量位点处的平均成键电子数, 可作为体系稳定性高低的判据^[21]. 经计算, Si 掺杂前后体系中该能量区间内的平均成键电子数分别为 27.8 和 27.2, 说明 Si 的掺杂将在一定程度上降低 γ 相的稳定性, 这与前文中由结合能得出的结论保持一致. 根据电子分波态密度图可知, 用于成键的价电子主要来源于 Ni 3d, Fe 3d, Cr 3p 和 Nb 4p 轨道, 在 Si 掺杂之后 Si 3s 轨道的价电子也对成键具有一定的贡献. 对比图 2(a) 和图 2(b) 可以发现, Si 的掺杂大幅度提升了 Fe 3d 能态的峰高, 明显地改变了体系原本电子相互作用. 在两个体系中, 能量为 -2 eV 处均存在一个尖锐的杂化峰, 表明该价带区域内存在强烈的轨道杂化现象, 此杂化峰主要由 Ni 3d, Fe 3d 及少量 Cr 3d 轨道价电子贡献产生, 说明 Ni,

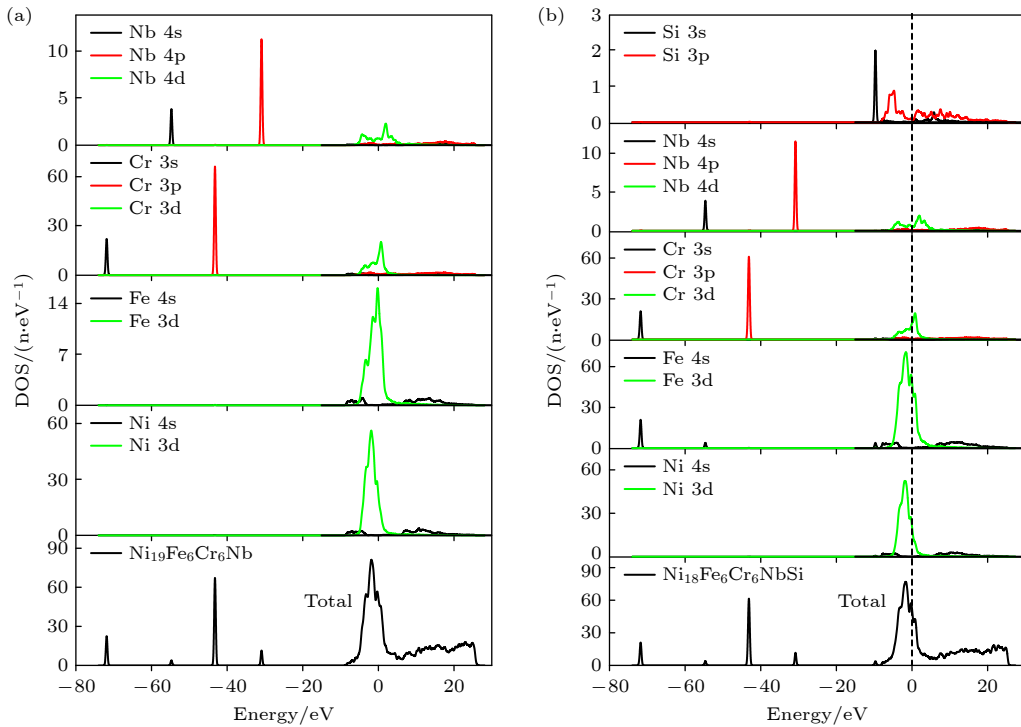


图 2 Si 掺杂前后体系的态密度图 (a) $Ni_{19}Fe_6Cr_6Nb$; (b) $Ni_{18}Fe_6Cr_6NbSi$

Fig. 2. Density of state of systems before and after Si doping: (a) $Ni_{19}Fe_6Cr_6Nb$; (b) $Ni_{18}Fe_6Cr_6NbSi$.

Fe 和 Cr 三种原子之间存在着一定程度的共价键合. 借助差分电荷密度图与布居分析的结果, 能对这些现象更加深入地解释与分析.

3.4 差分电荷密度

体系的差分电荷密度图能够有效揭示原子间的键合信息, 并能够直观地展现体系内电荷转移的过程. 图 3 为 Si 掺杂前后超晶胞 (100) 面的差分电荷密度图, 结合标尺可见, 图中蓝色部分代表电子富集区域, 红色部分代表电子缺失区域.

如图 3 所示, 在 Si 原子掺杂之前, 晶胞内的中心 Ni 原子与 Fe 和 Cr 原子之间形成均匀的电子气密度分布, 与二者形成一定强度的金属键; 而处于边缘位置的 Ni 原子则与截面内其余 Fe 和 Cr 原子之间有明显的电荷积累, 表明它们之间通过共用电子形成共价键, 且具有一定的方向性. 结合电子态密度的分析结果可知, 这些共价键来源于 Ni 3d, Fe 3d 及少量 Cr 3d 轨道的价电子杂化. 当中心 Ni 原子被 Si 原子取代以后, 位于截面中心的 Si 原子并未与其他原子之间形成明显的键合; 另一方

面, 截面内 Ni, Fe 和 Cr 三种原子之间的键合强度在原本的基础上被削弱. 总之, Si 的引入致使原子之间的相互作用变得松散, 导致体系的稳定性有所降低, 这仍与 3.2 节分析结果一致.

3.5 布居分析

为进一步研究 Si 掺杂对 γ 相的影响, 本文计算了 Si 掺杂前后体系原子及键的布居数. 由于体系中原子的种类及数目较多, 成键情况较为复杂, 为便于分析, 在此对同种原子及键的每一种布居数分别进行累加, 各取平均值作为计算结果.

表 3 列出了 Si 掺杂前后体系的原子布居数, 从中可以判断原子得失电子的能力. Si 掺杂前后, 体系中 Ni, Fe, Nb 和 Si 原子表现出一定的阳离子特性, 体系中的 Cr 原子表现出一定的阴离子特性. 在 Si 原子引入之后, Fe 原子的失电子数增加, Ni 和 Nb 原子的失电子数减少, 而 Cr 原子的得电子数增加, 这说明了 Si 原子引入之后体系的电子开始向 Cr 原子转移, 这种电子的变化情况也能在差分电荷密度分析中得以体现.

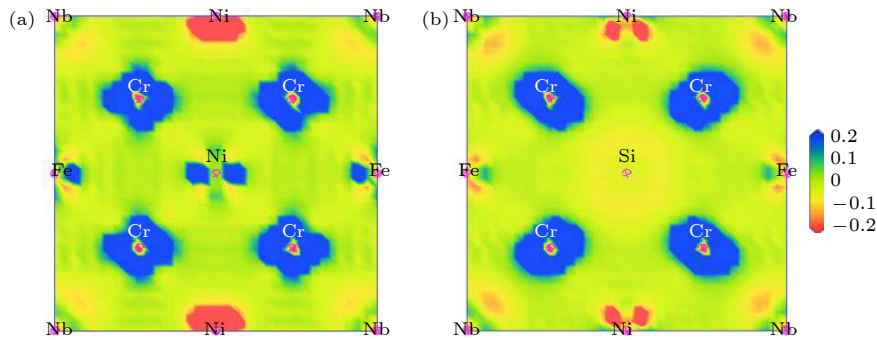


图 3 Si 掺杂前后体系的差分电荷密度图 (a) $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$; (b) $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbSi}$

Fig. 3. Electron density difference of systems before and after Si doping: (a) $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$; (b) $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbSi}$.

表 3 Si 掺杂前后体系的原子布居数

Table 3. Atomic populations of systems before and after Si doping.

| System | Species | s | p | d | f | Total | Charge |
|---|---------|------|------|------|---|-------|--------|
| $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$ | Ni | 0.48 | 0.83 | 8.65 | 0 | 9.96 | 0.031 |
| | Cr | 2.58 | 6.77 | 4.96 | 0 | 14.32 | -0.31 |
| | Fe | 0.50 | 0.70 | 6.72 | 0 | 7.92 | 0.08 |
| | Nb | 2.26 | 6.02 | 3.93 | 0 | 12.21 | 0.79 |
| $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbSi}$ | Ni | 0.49 | 0.83 | 8.65 | 0 | 9.97 | 0.02 |
| | Cr | 2.57 | 6.77 | 5.00 | 0 | 14.33 | -0.33 |
| | Fe | 0.49 | 0.67 | 6.74 | 0 | 7.90 | 0.11 |
| | Nb | 2.26 | 6.04 | 3.94 | 0 | 12.24 | 0.76 |
| | Si | 1.21 | 2.61 | 0.00 | 0 | 3.83 | 0.17 |

表 4 列出了 Si 掺杂前后体系键的布居数,从中可以判断材料内部化学键的类型. 键的布居数可分为 3 种情况讨论: 当布居数大于零时, 原子间的键合为共价键; 当布居数等于零时, 原子间可能形成离子键; 而当布居数小于零时, 原子间则处于反键合状态, 这种反键会削弱原子之间的相互作用, 即增大原子之间的排斥力. 布居数的绝对值与键合的强弱呈正相关^[22]. 由表 4 可见, Si 原子的引入虽改变了 Ni—Ni 原子间的键合方式, 使其由反键转变成共价键, 但是, Si 的存在较大幅度地提升了超晶胞内部 Fe—Nb, Fe—Cr, 尤其是 Cr—Cr 原子之间反键的强度. 综合考虑, Si 原子的引入使得体系内 Fe, Nb 与 Cr 原子间的排斥力增大, 故晶胞的体积也随之膨胀, 体系的稳定性相应降低, 这与 3.2 节分析保持一致.

表 4 Si 掺杂前后体系键的布居数

Table 4. Overlapping populations of systems before and after Si doping.

| System | Bond | Population | Length/nm |
|---|-------|------------|-----------|
| Ni ₁₉ Fe ₆ Cr ₆ Nb | Fe—Ni | 0.06 | 0.360847 |
| | Cr—Fe | −0.07 | 0.350106 |
| | Cr—Ni | −0.03 | 0.359244 |
| | Ni—Ni | −0.03 | 0.375966 |
| | Fe—Nb | −0.10 | 0.434654 |
| | Ni—Nb | −0.13 | 0.364001 |
| | Cr—Nb | −0.46 | 0.340342 |
| | Cr—Cr | −0.16 | 0.419928 |
| | Fe—Fe | −0.07 | 0.427230 |
| | Fe—Nb | −0.10 | 0.434654 |
| Ni ₁₈ Fe ₆ Cr ₆ NbSi | Fe—Ni | 0.06 | 0.363710 |
| | Cr—Fe | −0.12 | 0.351112 |
| | Cr—Ni | −0.04 | 0.363071 |
| | Ni—Ni | 0.03 | 0.373913 |
| | Fe—Nb | −0.13 | 0.434897 |
| | Ni—Nb | −0.13 | 0.356309 |
| | Cr—Nb | −0.40 | 0.338983 |
| | Cr—Cr | −0.33 | 0.422106 |
| | Fe—Fe | −0.06 | 0.418588 |
| | Ni—Si | 0.02 | 0.386153 |

表 5 测量与折算的平衡晶格常数及晶胞体积

Table 5. Measured and converted equilibrium lattice constant and unit cell volume.

| System | Measurement results | | | | Converted results | | | | $\alpha/(^{\circ})$ | $\beta/(^{\circ})$ | $\gamma/(^{\circ})$ |
|------------|---------------------|--------------|--------------|---------------------------|-------------------|--------------|--------------|---------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | <i>a</i> /nm | <i>b</i> /nm | <i>c</i> /nm | <i>V</i> /nm ³ | <i>a</i> /nm | <i>b</i> /nm | <i>c</i> /nm | <i>V</i> /nm ³ | | | |
| IN 718 | 0.36028 | 0.36021 | 0.35848 | 0.0465 | 0.72056 | 0.72042 | 0.71696 | 0.3721 | 90.000 | 90.000 | 90.000 |
| 2Si-IN 718 | 0.35970 | 0.35960 | 0.36114 | 0.0467 | 0.71940 | 0.71920 | 0.72228 | 0.3737 | 90.000 | 90.000 | 90.000 |

3.6 Si 掺杂对等离子熔覆 IN 718 合金涂层显微组织与相结构的影响

图 4 为掺杂质量分数 2% Si 元素前后 IN 718 合金涂层的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱. 如图 4 所示, 在 Si 掺杂前后, 合金的基体组织均为 γ 相, 这说明 Si 元素的掺杂不会使合金基体组织类型发生改变, 这进一步证明了晶体建模的合理性. 表 5 为两种实验合金由 XRD 测量并根据 $2\times 2\times 2$ 超晶胞模型折算得到的平衡晶格常数及晶胞体积, 与理论计算值之间的相对误差控制在 0.03%—2.1%. 同时由表 5 可见, Si 掺杂使得合金发生晶胞膨胀, 这个结论与计算模拟结果仍保持高度一致.

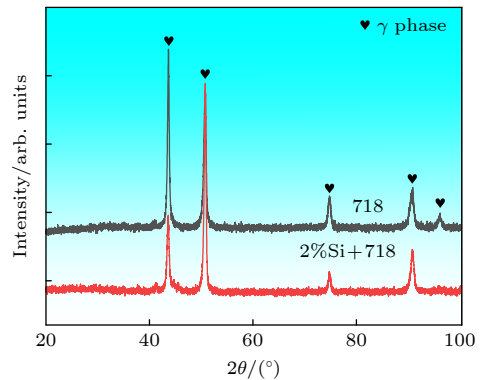


图 4 Si 掺杂前后 IN 718 涂层的 XRD 图谱

Fig. 4. XRD patterns of IN 718 alloy before and after Si doping.

图 5 是掺杂质量分数 2% Si 元素前后 IN 718 合金涂层的微观截面图, 结合 EDS 结果 (表 6 中各原子百分数), 可以发现掺杂 Si 元素前后两种涂层的基体为 γ 相, 与 XRD 结果一致. 使用 Image-pro 软件对 SEM 图进行灰度对比分析, 发现 Si 元素掺杂后涂层中第 2 相的占比由 8.4% 增加到 9.2%, 而基体相的体积分数则有所降低, 这也能说明 Si 掺杂降低了基体 γ 相的稳定性, 这与计算模拟的结果保持一致. 由图 5 也可以明显看出 Si 掺杂使得 IN 718 合金涂层的组织发生由柱状晶向等轴晶一个转变, 同时起到了细化晶粒的作用. 从 EDS

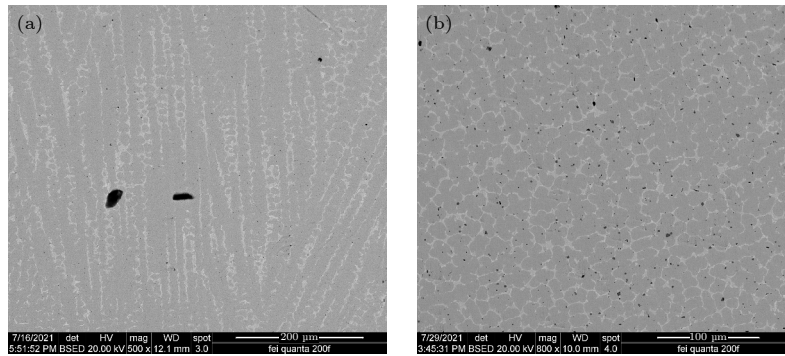


图 5 Si 掺杂前后合金微观组织图片 (a) IN 718; (b) 2Si-IN 718

Fig. 5. Microstructure of alloy before and after Si doping: (a) IN 718; (b) 2Si-IN 718.

表 6 Si 掺杂前后合金涂层 EDS 结果 (原子百分数)

Table 6. EDS results (atomic percent) of coating before and after Si doping.

| Coating | Area | Ni | Fe | Cr | Nb | Mo | Ti | Al | Si |
|------------|--------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| IN 718 | Matrix | 40.85 | 38.46 | 17.42 | 0.53 | 1.14 | — | 1.28 | 0.32 |
| | Second phase | 36.08 | 28.42 | 14.33 | 6.89 | 2.89 | 1.46 | 0.56 | 9.33 |
| 2Si-IN 718 | Matrix | 38.95 | 40.42 | 16.06 | 0.43 | 1.13 | 0.69 | 0.99 | 1.33 |
| | Second phase | 34.1 | 23.6 | 10.4 | 12.8 | 2.73 | 1.54 | 0.53 | 14.3 |

结果可以看出, Si 的加入使得 Nb 和 Cr 元素的偏析加剧, 结合之前的体系键的布居数分析, Si 掺杂增加了 Fe 和 Nb 原子之间的排斥, Cr 和 Nb 原子之间的结合以及 Ni 和 Cr 原子之间的排斥, 这可能是 Nb 和 Cr 偏析增加的原因。

4 结 论

1) 从第一性原理计算的结果可以看出, Si 原子对 γ 相超晶胞内的 Ni 原子存在较强的占位偏好, 同时 Si 的掺杂改变了 γ 相超晶胞的晶格常数, 并降低其稳定性, Si 原子引入后 γ 晶胞中原子键合的改变是造成上述变化的主要原因。

2) 实验表明, Si 掺杂前后 IN 718 合金基体组织均为 γ 相, 但 Si 掺杂会降低其体积分数, 这是 Si 掺杂后 γ 相稳定性降低的原因所导致。

3) 实验表明, Si 掺杂加剧了 Nb 和 Cr 元素的偏析, 从计算结果上看, Si 原子的引入导致 Fe 和 Nb 原子之间的排斥力, Cr 和 Nb 原子之间的结合力以及 Ni 和 Cr 原子之间的排斥力的增加可能是 Nb 和 Cr 偏析加剧的本质原因。

参考文献

- [1] Pollock T M, Tin S 2006 *J. Propuls. Power.* **22** 361
- [2] Hao L Y, Wen X Z, Lei X W, Yao W J, Wang N 2022 *J. Alloys Compd.* **920** 165996

- [3] Pollock T M 2016 *Nat. Mater.* **15** 809
- [4] Nnaji R N, Bodude M A, Osoba L O, Fayomi O S I, Ochulor F E 2019 *Int. J. Adv. Manuf. Tech.* **106** 1149
- [5] Hosseini E, Popovich V A 2019 *Addit. Manuf.* **30** 100877
- [6] Greene G A, Finfrock C C 2001 *Oxid. Met.* **55** 505
- [7] Qiao Z, Li C, Zhang H, Liang H, Liu Y, Zhang Y 2020 *Int. J. Min. Met. Mater.* **27** 1123
- [8] Fu S H, Dong J X, Zhang M C, Xie X S 2009 *Mater. Sci. Eng. A.* **499** 215
- [9] Zhao W C, Zhou J, Peng W Y, Wei X, Deng X H, Zhang A S, Yu S Q, Sun Z X, Yu F X, Gao A L 2022 *Surf. Technol.* **51** 103 (in Chinese) [赵文超, 周杰, 彭文屹, 危翔, 邓晓华, 章爱生, 于思琪, 孙祖祥, 余飞翔, 高安澜 2022 表面技术 **51** 103]
- [10] Lu F G 2019 *M. S. Dissertation* (Beijing: Beijing Jiaotong University) (in Chinese) [陆富刚 2019 硕士学位论文 (北京: 北京交通大学)]
- [11] Jia Q, Gu D 2014 *Opt. Laser. Technol.* **62** 161
- [12] Tunthawiroon P, Li Y, Tang N, Koizumi Y, Chiba A 2015 *Corros. Sci.* **95** 88
- [13] Zhang Y L, Li J, Zhang Y Y, Kang D N 2020 *J. Alloy. Compd.* **827** 154131
- [14] Wang A, Li Y, Fan C, Yang K, Li D, Zhao X, Shi C 1994 *Scripta Metal. Mater.* **31** 1695
- [15] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, Hu Z Q 1996 *J. Aeronaut. Mater.* **2** 7 (in Chinese) [孙文儒, 郭守仁, 卢德忠, 胡壮麒 1996 航空材料学报 **2** 7]
- [16] Ma M, Han A, Zhang Z, Lian Y, Zhao C, Zhang J 2021 *Corros. Sci.* **185** 109417
- [17] Huang D, Lu J, Zhuang Y, Tian C, Li Y 2019 *Corros. Sci.* **158** 108088
- [18] Li Y M, Zhang Y Y, Zhao W, Zhou S R, Liu H J 2022 *Acta. Metall. Sin.* **58** 241 (in Chinese) [李亚敏, 张瑶瑶, 赵旺, 周生睿, 刘洪军 2022 金属学报 **58** 241]
- [19] Zhang C 2021 *M. S. Thesis* (Kunming: Kunming University of Science and Technology) (in Chinese) [张聪 2021 硕士学位论文 (昆明: 昆明理工大学)]
- [20] Ghosh G, Asta M 2005 *Acta. Mater.* **53** 3225

[21] Van de Walle A, Ceder G 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 11

[22] Zhang X Y, Zheng B J, Guo B, Wu Z, Wang W Q, Wang Y

2017 *Mater. Rev.* **31** 146 (in Chinese) [张旭昀, 郑冰洁, 郭斌,吴慧, 王文泉, 王勇 2017 *材料导报* **31** 146]

First-principles study of influence of Si on γ phase in Inconel 718 alloy^{*}

Liu Zhi-Cheng¹⁾ Zhou Jie¹⁾ Chen Fan¹⁾ Peng Biao¹⁾ Peng Wen-Yi^{1)†}
 Zhang Ai-Sheng¹⁾ Deng Xiao-Hua²⁾ Luo Xian-Zhi³⁾ Liu Ri-Xin³⁾
 Liu De-Wu³⁾ Huang Yu⁴⁾ Yan Jun⁴⁾

1) (School of Physics and Materials, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

2) (Institute of Space Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

3) (Dexing Copper Mine of Jiangxi Copper Co., Ltd., Dexing 334200, China)

4) (Jiangxi Depu Mining Equipment Co., Ltd., Shangrao 334699, China)

(Received 12 April 2023; revised manuscript received 9 June 2023)

Abstract

Inconel 718 (IN 718) is the most widely used nickel-based high-temperature alloy today. It is widely adopted in important fields such as aerospace, energy and chemicals, and is also one of the few high-temperature alloys, of which some can be fabricated by using additive manufacturing. There is a lack of research on the effect of Si on the structure and properties of IN 718 alloy on a microscopic scale. In this paper, the effect of Si doping on the γ phase in IN 718 alloy is investigated by first-principles calculations through using the CASTEP package. The lattice constants, total energy, defect formation energy, formation enthalpy, cohesive energy, density of states, and electron density difference of the γ phase are calculated before and after Si doping, and population analysis is performed. The calculation of the lattice constant reveals that the doping of Si atoms expands the cell volume of the γ phase supercell, which contributes to a certain solution strengthening effect, and is conducive to the improvement of the hardness of the alloy. The energy and electronic structure calculations show that the Si atoms prefer to occupy the Ni atomic positions in the γ phase. The number of valence electrons between the atoms, the distribution of the charge density, and the strength of the bonds between the atoms also change with Si doping, thus modifying the interaction of the atoms within the γ phase, reducing the stability of the γ phase, and favouring the precipitation of the second phase. Besides, uniform and dense IN 718 coatings with low-coat Si doping are successfully fabricated by using plasma cladding. The experimental results demonstrate that Si doping has no significant effect on the type of matrix structure of IN 718 coatings, but causes a slight expansion of the lattice of the alloy, which is consistent with the calculation result. The addition of Si can result in a transformation of the alloy coating from columnar crystal to equiaxed crystal, refining the grain size of the alloy, while reducing the volume fraction of the γ phase and increasing the volume fraction of the second phase. Moreover, the addition of Si exacerbates the segregation of Nb and Cr elements in the IN 718 coatings.

Keywords: Inconel 718, first principles, γ phase, Si doping

PACS: 63.20.dk, 61.66.Dk, 61.82.Bg

DOI: 10.7498/aps.72.20230583

^{*} Project supported by the Key Research and Development Program of Jiangxi Province of China (Grant No. 20212BBE53043), the College Students Innovation and Entrepreneurship Training Project of Jiangxi Province, China (Grant No. S202110403003), and the Jiangxi Province Postgraduate Innovation Project, China (Grant No. YC2022-s155).

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

Si对Inconel 718合金中 γ 相影响的第一性原理研究

刘邗澄 周杰 陈凡 彭彪 彭文屹 章爱生 邓晓华 罗显芝 刘日新 刘德武 黄雨 阎军

First-principles study of influence of Si on γ phase in Inconel 718 alloy

Liu Zhi-Cheng Zhou Jie Chen Fan Peng Biao Peng Wen-Yi Zhang Ai-Sheng Deng Xiao-Hua
Luo Xian-Zhi Liu Ri-Xin Liu De-Wu Huang Yu Yan Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 186301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230583

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230583>

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

第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO₂正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO₂ cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

H对Mg₂Si力学性能影响的第一性原理研究

Effect of H on elastic properties of Mg₂Si by the first principles calculation

物理学报. 2019, 68(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190368>

Nb⁵⁺掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究

First principles study of structure and property of Nb⁵⁺-doped SrTiO₃

物理学报. 2021, 70(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211241>

内在缺陷与Cu掺杂共存对ZnO电磁光学性质影响的第一性原理研究

Effect of intrinsic defects and copper impurities co-existing on electromagnetic optical properties of ZnO: First principles study

物理学报. 2019, 68(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182238>

变组分Al对HfO₂阻变特性影响: 第一性原理研究

First principles study of effect of variable component Al on HfO₂ resistance

物理学报. 2019, 68(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181995>

理想拉伸/剪切应变对U₃Si₂化学键键长及电荷密度分布影响的第一性原理研究

First-principles study of effect of ideal tensile/shear strain on chemical bond length and charge density distribution of U₃Si₂

物理学报. 2022, 71(22): 227102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221210>