

Nb 掺杂对 Ni 基合金中 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变影响的第一原理研究

孙昊昉¹, 田素贵¹, 金莹^{1,2}

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

(2. 沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:通过第一原理计算 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相形成热、结合能及态密度的影响,研究了 Nb 掺杂量 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相的合金化行为。结果表明,在 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相共存的熔体中,在 Nb 掺杂量小于 15.625at% 范围内,与 γ'' -Ni₃Nb 相比, γ' -Ni₃Al 相有较好的稳定性;而 Nb 掺杂量大于 18.75at% 时, γ'' -Ni₃Nb 相有更大的稳定性。其中,在 Nb 掺杂 15.452at%~16.34at% 范围内, γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相有相近的晶格常数,是使其发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 共格相转变的必要条件。Nb 掺杂量大于 18.75at% 后, γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相费米能级处态密度的差值明显增大, γ'' -Ni₃Nb 相稳定性增强。此外,在 γ'' -Ni₃Nb 相长大的同时,可发生 γ' -Ni₃Al 相的分解而消失。

关键词:第一原理计算; γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 相; Nb 掺杂; 态密度; 相转变

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0449-07

IN718 合金是一种含有 Al、Nb、Cr、Mo、Ti 等多组元镍-铁基高温合金,主要由 γ 、 γ' 、 γ'' 、 δ 相和 MC 碳化物组成^[1],由于该合金具有优异的力学及抗蠕变性能,已被广泛应用于制备航空发动机的涡轮盘及其它热端部件^[2]。尽管该合金由多种相组成,但具有 L1₂ 结构的 γ' -Ni₃Al 相和 DO₂₂ 结构的 γ'' -Ni₃Nb 相是合金的主要强化相^[3], γ 为合金的基体相,而 δ -Ni₃Nb 相为仅在后续长期服役期间沿晶界以针状形态析出^[4,5]。因此,通过调整 γ' 和 γ'' 两相的形态、尺寸和分布,可改善合金的力学及抗蠕变性能。

合金中的高浓度 Al、Nb 等元素对 γ' 和 γ'' 两相的数量和稳定性有重要影响。合金经热处理后,其组织结构主要是:高体积分数的粒状 γ' -Ni₃Al 相以共格方式镶嵌在 γ 基体中,同时存在少量的椭圆状的 γ'' -Ni₃Nb 相^[6];随时效时间延长,与基体具有共格界面的 γ'' -Ni₃Nb 相逐渐粗化长大,体积分数增加,而 γ' -Ni₃Al 相的体积分数逐渐减少^[7]。表明热处理期间,随 Nb 原子逐步自基体溶入 γ' 相的数量增多,合金中发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变,是 γ'' 相体积分数逐渐增加的主要原因^[8]。但 Nb 元素促使其发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变的临界含量,目前并不清楚。

采用第一原理计算元素掺杂有序相的合金化效应,可研究掺杂元素对有序相点缺陷结构的影响^[9-11]。通过计算晶胞的形成热、结合能及点缺陷的形成能和

平衡浓度,可确定出 Ni₃Al 相中易形成反位缺陷^[12];计算 Nb 原子替换 Ni₃Al 中 Al 原子的结合能及电子态密度的结果表明,Nb 掺杂可提高 Ni₃Al 相的稳定性^[13],特别是随 Nb 含量增加,析出的 Ni₃Nb 相可提高合金的屈服强度和低温塑性^[14]。但在 Nb 掺杂 Ni₃Al 及 Al 掺杂 Ni₃Nb 情况下,其掺杂含量对组织稳定性的影响仍不清楚。

据此,本研究采用第一原理计算 Nb 在 γ' -Ni₃Al、及 Al 在 γ'' -Ni₃Nb 掺杂的合金化效应,研究不同 Al、Nb 掺杂量对 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 相稳定性的影响,进而确定出 Nb 掺杂促使其发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变的临界浓度,为合金的成分设计提供理论依据。

1 建立模型与计算方法

1.1 建立模型

合金中 γ' -Ni₃Al 相具有 fcc 的 L1₂ 结构,空间群为 Pm-3m,每个单胞中含有 1 个 Al 原子和 3 个 Ni 原子,单胞中原子的排布方式如图 1a 所示。在计算 Nb 掺杂 γ' -Ni₃Al 相的合金化效应时,Nb 以置换方式替换 Ni₃Al 中的 Al 原子,建立及计算的 Ni₃Al 晶胞数量为 2×2×2,其堆垛方式如图 1b 所示。在选取的 2×2×2 个 γ' -Ni₃Al 晶胞中,含有 8 个 Al 原子和 24 个 Ni 原子。

合金中 γ'' -Ni₃Nb 相具有体心四方的 DO₂₂ 结构,空间群为 I4/mmm,在 γ'' 相单胞中含有 2 个 Nb 原子和 6

收稿日期: 2016-01-28

作者简介:孙昊昉,男,1979 年生,博士生,高级工程师,沈阳工业大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110870, E-mail: suenhaofang@163.com

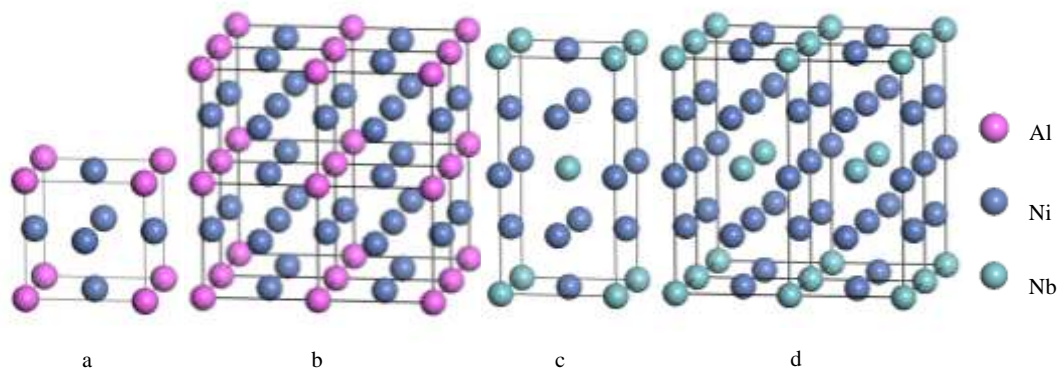


图 1 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 单胞及选取晶胞的堆垛示意图

Fig.1 Schematic diagram of γ' -Ni₃Al and γ'' -Ni₃Nb cells and stacking modes of chosen cells: (a) γ' -Ni₃Al cell, (b) $2 \times 2 \times 2$ cells of γ' -Ni₃Al, (c) γ'' -Ni₃Nb cell, and (d) $2 \times 2 \times 1$ cells of γ'' -Ni₃Nb

个 Ni 原子，单胞中原子排布方式如图 1c 所示，建立及计算的 Ni₃Nb 晶胞数量为 $2 \times 2 \times 1$ ，堆垛方式如图 1d 所示。为比较 Nb 掺杂对 γ'' -Ni₃Nb 相合金化效应的影响，设具有 DO₂₂ 结构的 γ'' -Ni₃Nb 相为 γ'' -Ni₃Al 相，Nb 以置换方式替换 γ'' -Ni₃Al 中的 Al 原子，建立和计算的 Ni₃Al 晶胞数量及堆垛方式，与图 1d 相同。为便于计算和比较，在 Nb 掺杂 γ'' -Ni₃Al 相合金化效应时，选取 c 轴的一半作为 γ'' -Ni₃Al 相的“变体”，使其 γ'' -Ni₃Al 相与 γ'' -Ni₃Al 相具有相同的原子数量及相似的几何形态。

在选取的 $2 \times 2 \times 1$ 个 γ'' -Ni₃Al 晶胞中，含有 8 个 Al 原子和 24 个 Ni 原子。在计算中 Nb 原子以不同原子浓度逐步替换 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 晶胞中的 Al 原子，选取的 Nb 原子浓度分别为：3.125%，6.25%，9.375%，12.5%，15.625%，18.75%，21.875% 和 25%。

1.2 计算方法

采用 CASTEP (cambridge serial total energy package) 程序包^[15]计算 Nb 原子逐步替换 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 晶胞中 Al 原子的合金化效应，在基于密度泛函理论的掺杂体系计算中，采取周期性边界条件的赝势平面波方法。在计算中，采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 算法^[16]下的 PW91 泛函^[17]，以处理电子交换的关联能函数，价电子势函数选取倒易空间的超软赝势 (ultrasoft pseudopotential)^[18]。本研究所有计算选用的平面波截断能 (E_{cut}) 为 480 eV。

在计算各种能量之前，采用 BFGS (broyden-fletcher-goldfarb-shanno) 算法对上述不同掺杂浓度的晶胞模型进行几何优化，以求出最稳定的结构和相应的晶格常数。采用 Pulay 算法进行电子态密度计算时，自洽收敛 (SCF) 的参数设定为：总能量 (E_{tot}) 小于 2.0×10^{-6} eV/atom，每个原子受力低于 0.1 eV/nm，应

力偏差小于 0.02 GPa，公差位移小于 5×10^{-5} nm。进行几何优化计算时，堆垛晶胞布里渊区的 K 点取值采用散布 (separation) 方式，其值设定为 0.2 nm^{-1} ，以保证不同掺杂浓度下，DO₂₂ 结构的网格密度均大于 $12 \times 12 \times 6$ ，L1₂ 结构的网格密度大于 $12 \times 12 \times 12$ 。

在计算相关能量时，自洽收敛 (SCF) 的总能量设定为 1.0×10^{-6} eV/atom，布里渊区 K 点取值采用散布 (separation) 方式，其值设定为 0.12 nm^{-1} ，以确保在不同掺杂浓度下，构建的堆垛晶胞网格密度均大于 $18 \times 18 \times 9$ 。当把截断能 (E_{cut}) 提高到 600 eV、减小布里渊区 K 点散布值至 0.08 nm^{-1} 时，其几何优化后的晶格常数变化率小于 1%，以证明计算中选择参数的可靠性。

2 实验结果和分析

2.1 Nb 掺杂对晶格常数及体系能量的影响

经几何优化，计算出 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相的晶格常数和总能量，各自列于表 1。 γ' -Ni₃Al 相晶格常数的实测值为： $a = b = c = 0.3572 \text{ nm}$ ^[19]， γ'' -Ni₃Nb 相晶格常数的实测值为： $a = b = 0.362 \text{ nm}$ ， $c = 0.741 \text{ nm}$ ^[20]，与表 1 中数据比较可知，本研究计算值与实测值的平均误差小于 1%。

在 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 两相总能量的计算中，设后者总能量的 50% 为 γ'' -Ni₃Al “变体”的总能量，以分析相同原子数量对形成两相总能量的贡献。可以看出，形成 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 两相的总能量值均为负值，表明形成两相是能量降低的过程。

设形成 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体的能量之差为 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相变能，用以判断两相共存时，发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变的趋势。其 Nb 掺杂量与发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变所需能

表 1 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 相平衡晶格常数和能量的影响

Table 1 Effect of Nb doping on parameters and energies of γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al phases

Compound	Nb content/at%	γ' -Ni ₃ Al		γ'' -Ni ₃ Al		Total energy/eV
		$a=b=c/\times 10^{-1}$ nm	Total energy/eV	$a=b/\times 10^{-1}$ nm	$c/\times 10^{-1}$ nm	
Ni ₃ Al	0	3.5744	-4128.6693	3.6560	6.8758	-8257.0796
Ni ₃ Al _{0.875} Nb _{0.125}	3.125	3.5827	-4315.6698	3.6570	6.9566	-8630.9468
Ni ₃ Al _{0.75} Nb _{0.25}	6.25	3.6015	-4502.6578	3.6684	6.9974	-9004.7535
Ni ₃ Al _{0.625} Nb _{0.375}	9.375	3.6154	-4689.5672	3.6733	7.0585	-9378.6514
Ni ₃ Al _{0.5} Nb _{0.5}	12.5	3.6302	-4876.4253	3.6652	7.1735	-9752.4623
Ni ₃ Al _{0.375} Nb _{0.625}	15.625	3.6464	-5063.2976	3.6496	7.3009	-10126.5189
Ni ₃ Al _{0.25} Nb _{0.75}	18.75	3.6587	-5250.1709	3.6436	7.3865	-10500.4785
Ni ₃ Al _{0.125} Nb _{0.875}	21.875	3.6754	-5436.8911	3.6431	7.4598	-10874.4848
Ni ₃ Nb	25	3.6922	-5623.5849	3.6473	7.5059	-11248.4040

量的关系示于图 2, 当 Nb 掺杂量较少时, 发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变所需的能量大于 0, γ' 相可稳定存在; 但 Nb 掺杂量增加至 16.8 at% 后, 相转变所需的能量小于 0, 即: 形成 γ'' -Ni₃Nb 变体所需的能量具有负值, 可促使其发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变; 特别是随 Nb 掺杂量增加至 25at%, Nb 原子完全替代 γ'' -Ni₃Al 中的 Al 原子, 相转变所需能量达最大负值, 故可促使 γ' -Ni₃Al 相转变成稳定的 γ'' -Ni₃Nb 相。

将表 1 中 Nb 掺杂量与 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体晶格常数的依赖关系示于图 3。其中, γ'' -Ni₃Al 相的晶格常数 c 轴取值减半, 使其 γ'' 相的原子数量与 γ' 相相同。可以看到, 随 Nb 掺杂量增加, γ' -Ni₃Al 相的晶格常数 (a) 值增加, γ'' -Ni₃Al 相的晶格常数 (a) 值逐渐减小, 而其 c 轴晶格常数值逐渐增加。特别是当 Nb 掺杂量为 15.625at% 时, 各相的晶格常数值几乎相等, 之后随 Nb 掺杂量增加, γ'' -Ni₃Al 相中 c 轴常数增幅较大。可以认为, 当 γ' 和 γ'' 两相晶格常数(a)值相近时, 两相共格界面其晶格应变存在极小值, 界面稳定性提高。

2.2 形成热和结合能

Ni、Al、Nb 原子由单质态转变为 γ' -Ni₃Al 或

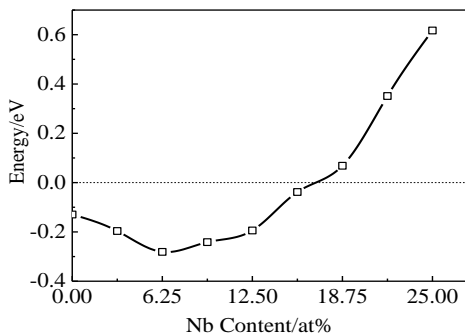


图 2 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Al 变体相转变能量的影响
Fig.2 Influence of Nb doping on transforming energies of γ' -Ni₃Al phase \rightarrow γ'' -Ni₃Al variant

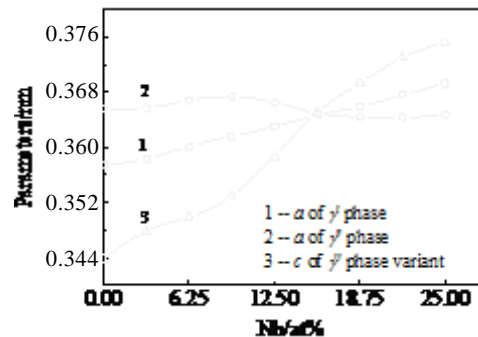


图 3 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体晶格常数的影响
Fig.3 Influence of Nb doping on parameters of γ' -Ni₃Al phase and γ'' -Ni₃Al variant

γ'' -Ni₃Nb 化合物所释放的热量, 称为该化合物的形成热, 可由公式(1)计算^[21], 其中, 随化合物形成热负值增加, 该化合物的稳定性提高。

$$H = \frac{1}{a+b+c} (E_{total} - aE_{solid}^{Ni} - bE_{solid}^{Al} - cE_{solid}^{Nb}) \quad (1)$$

式(1)中, a 、 b 、 c 分别表示 γ' 、 γ'' 两相单胞中 Ni、Al、Nb 的原子数量, E_{solid}^{Ni} 、 E_{solid}^{Al} 、 E_{solid}^{Nb} 分别表示固态单一 Ni、Al、Nb 原子的平均能量, 计算方法和选择的参数与前述相同, Ni (fcc)、Al (fcc)、Nb (bcc) 单原子能量分别为: -1543.0270, -56.4890, -1552.4946 eV, 式(1)中的 E_{total} 为表 1 中计算得到的体系总能量。

为了便于比较, 仅计算 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体的形成热, 以考察相同原子数量对两相形成热的贡献。根据公式(1)计算出 Nb 掺杂量与 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Nb 变体形成热的依赖关系, 示于图 4。可以看出, 在不同 Nb 掺杂条件下, 两物相的形成热均为负值, 但比较可知, 当 Nb 掺杂量小于 16.6 at% 时, 与 γ'' -Ni₃Al 变体相比, γ' -Ni₃Al 相的形成热负值较大, 表明, γ' -Ni₃Al 相的稳定性较大, 即: 当 γ' -Ni₃Al 和

γ'' -Ni₃Al 变体两相共存时, 发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变的趋势增加, 使 γ' 相稳定存在; 而当 Nb 掺杂量大于 16.6 at% 时, γ'' 相的形成热负值较大, 使其发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 变体相转变的趋势增加, 合金中以 γ'' -Ni₃Nb 相为主。表明, 16.6 at% 是 Nb 掺杂促使发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变的临界浓度, 与图 2 的结果相一致。

自由原子组合形成具有特定结构的物相所释放的能量, 称为物相的结合能。其结合能与该物相的稳定性有关, 随结合能负值增大, 该物相的稳定性增大。采用第一原理计算 Nb 掺杂量对 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体结合能影响的结果表明 (其计算方法相近), Nb 掺杂量对 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体结合能影响的规律相同 (曲线图略去)。当 Nb 掺杂量达 16.7 at% 时, 形成两物相的结合能曲线相交, 两物相稳定性相同, 随 Nb 掺杂量大于 16.7 at%, 形成 γ'' -Ni₃Nb 变体的结合能负值较高, 即: γ'' -Ni₃Nb 变体的稳定性增大, 可促使发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 的相转变; 而当 Nb 掺杂的浓度小于 16.7at% 时, 则发生反方向的相转变。

2.3 态密度

为了解 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 两相中原子成键的影响, 计算出不同 Nb 掺杂量对应于 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 两相的态密度变化规律, 示于图 5。在所有计算的态密度中, 费米能级处的态密度数值均大于 0, 表现出明显的金属特征。为避免重复, 仅给出 γ' -Ni₃Al 相、 γ' -Ni₃Al_{0.5}Nb_{0.5} 相和 γ'' -Ni₃Nb 相的态密度分布曲线, 其中, 图 5b 为 Nb 掺杂进入 γ' -Ni₃Al 相引起的态密度变化, 而图 5c 为具有 DO₂₂ 结构的 γ'' -Ni₃Nb 相的态密度分布曲线。

可以看出, 除不含 Nb 原子的图 5a 外, 在图 5b 和 5c 态密度曲线中, 所有的成键电子能量分布均在

-53~-57、-33~-29 和 -11~4 eV 区间。其中, 在 -53~-57 eV 价带区间的态密度主要来自于 Nb 原子 s 轨道电子的贡献, -33~-29 eV 价带区间的态密度主要来自于 Nb 原子中 4p 轨道电子的贡献。当无 Nb 掺杂时, 在跨费米能级的 -11~0 eV 价带区间, Ni 中 3d 轨道电子的态密度与 Al 中 3s、3p 轨道电子的态密度重叠, 表明在该价带区间发生了电子轨道杂化; 同理, Nb 掺杂后, 在 -11~0 eV 价带区间, Nb 中 4s、5s、4p、4d 轨道电子的态密度与 Ni 中 3d 轨道电子、Al 中 3s、3p 轨道电子的态密度重叠, 表明 Nb、Ni 和 Al 原子在该价带区间均发生了电子轨道杂化。

由于 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相均为金属间化合物, 其成键峰均分布在 -11~0 eV 价带区域。其中, Nb 原子中 4p、4d 轨道电子在大于 0 eV 的导带区参与轨道杂化, Ni 的 3d 轨道电子、Al 的 3p 轨道电子也在该导带区参与杂化, 而 Al 的 3s 轨道电子仅在部分模型中参与该导带区的杂化。

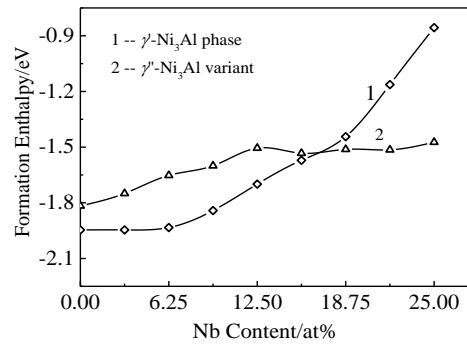


图 4 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体形成热的影响
Fig.4 Influence of Nb doping on formation enthalpy of γ' -phase and γ'' -variant

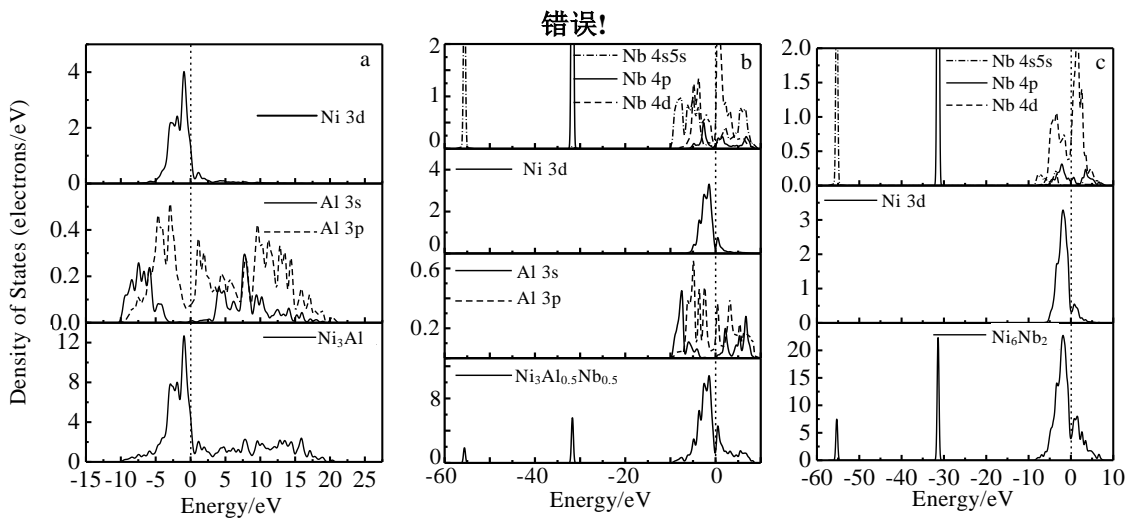


图 5 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Nb 变体态密度的影响
Fig.5 Influence of Nb doping on state density of γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb phases

对态密度分布曲线的分析认为, 随隙能隙的位置趋近费米能级 (E_F), 形成物相的稳定性增加, 反之, 物相的稳定性降低。不同 Nb 掺杂量对 γ' -Ni₃Al 相态密度分布的影响示于图 6。可以看出, 当 Nb 掺杂量为 12.5 at%, 获分子式为 γ' -Ni₃(Al_{0.5}Nb_{0.5}) 时, 隙能隙处于费米能级 (0 eV) 位置, 但随 Nb 掺杂量进一步增加, 隙能隙左移, 与费米能级位置偏离程度增加。表明, Nb 掺杂量少于 12.5 at% 时, γ' -Ni₃Al 相稳定, 随 Nb 掺杂量进一步增加, γ' -Ni₃Al 相的稳定性降低。Nb 掺杂对 γ'' -Ni₃Al 变体态密度的影响, 有相似分布特征, 但出现隙能隙的 Nb 掺杂浓度及费米能级处的态密度值有明显差别。其中, Nb 掺杂量达 15.625 at% 时, 态密度出现隙能隙的低谷, 表明当 Nb 掺杂量少于 15.625 at% 时, γ'' -Ni₃Al 变体不稳定。Nb 掺杂量超过 15.625 at% 后 γ'' -Ni₃Al 变体的稳定性提高。且随 Nb 掺杂量进一步增加, 隙能隙低谷深度增加, Nb 置换 γ'' -Ni₃Al 中 Al 原子及发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 相转变的驱动力增大, 直至该相完全转变成 γ'' -Ni₃Nb 相。这里 Nb 掺杂对 γ'' -Ni₃Al 变体态密度影响的曲线略去。

在 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体态密度影响的曲线中, 提取费米能级处的态密度值, 其 Nb 掺杂与 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体费米能级处态密度值的关系, 示于图 7。可以看出, 在 Nb 掺杂初期, 随 Nb 掺杂量增加, γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体费米能级处的态密度值降低, 其中, 与 γ'' -Ni₃Al 变体相比较, γ' -Ni₃Al 相费米能级处的态密度值较低, 表明, 后者的

稳定性较高。随 Nb 掺杂量进一步增加, 其 Nb 掺杂量 ≥ 15.625 at% 时, 与 γ' -Ni₃Al 相比, γ'' -Ni₃Al 变体在费米能级处的态密度值较低, 表明, γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体两相共存时, 后者有更高的稳定性。

从图 7 还可以看出, Nb 掺杂量在 15.625 at%~18.75 at% 范围内, γ' -Ni₃Al 相在费米能级处的态密度值略高于 γ'' -Ni₃Al 变体的态密度。当 Nb 掺杂量大于 18.75 at% 时, γ' -Ni₃Al 相费米能级处的态密度值急剧增加, 且随 Nb 掺杂量提高, γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体费米能级处态密度的差值逐渐增大。由此可以认为, Nb 掺杂量在 15.625 at%~18.75 at% 范围内, 熔体中 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 两相可平衡共存, 随 Nb 掺杂量进一步增加, γ' -Ni₃Al 相稳定性降低, γ'' -Ni₃Nb 相稳定性提高, 故可促使发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 的相转变。此外, Nb 掺杂量在 15.625 at%~18.75 at% 区间, γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 两相 a, b 轴的晶格常数相近, 可发生仅需较低能量的共格相变, 是促进 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 相转变的主要原因。

在物相的态密度曲线中, 当隙能隙的低谷处于费米能级 (0 eV) 时, 物相的稳定性最佳。但从图 7 可以看出, Nb 掺杂量达 15.625 at% (相成分为 Ni₃Al_{0.375}-Nb_{0.625}) 后, γ' -Ni₃Al 相隙能隙的低谷已逐渐偏离费米能级, 表明 γ' -Ni₃Al 相的稳定性逐渐降低。而 γ'' -Ni₃Al 相的态密度曲线中(曲线略去), 当 Nb 掺杂量达 15.625 at% 时, 隙能隙的低谷已接近费米能级, 且当 Nb 掺杂量达 25 at%, 转变成 γ'' -Ni₃Nb 后, 其费米能级处即为隙能隙的低谷。表明 γ'' -Ni₃Al 相随 Nb 掺杂完全取代 Al 原子, 体系最为稳定。此时, 在 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相共存的体系中, 以 γ'' -Ni₃Nb 相为主。此外, 物相的稳定性与物相中各组元的平均成键电子数目有关,

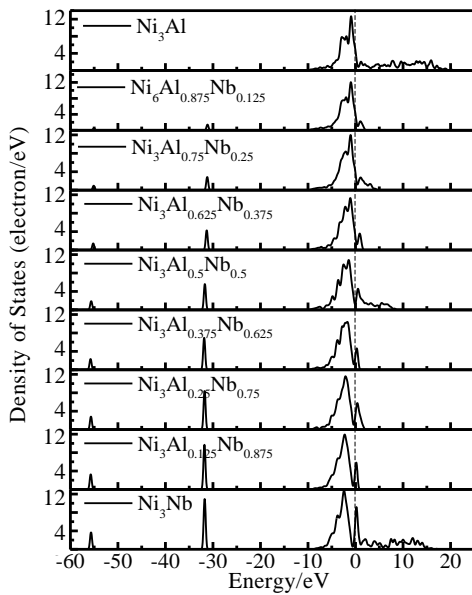


图 6 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al 相态密度分布的影响

Fig.6 Influence of Nb doping on states density distribution of γ' -Ni₃Al phase

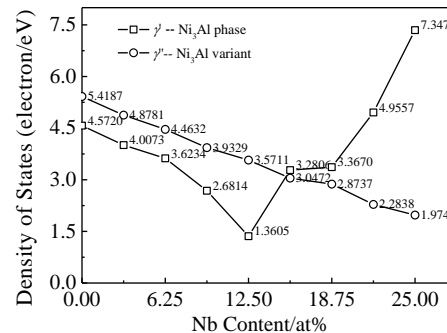


图 7 Nb 掺杂对 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 变体费米能级处态密度的影响

Fig.7 Influence of Nb doping on density of states near Fermi Level of γ' -Ni₃Al and γ'' -Ni₃Nb phases

随平均成键电子数目增多，物相中参与相互作用的价电子数增多，相互作用增强，该物相的稳定性增加。

在 Nb 掺杂 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体的态密度曲线中，对低于费米能级的部分进行积分，计算出形成该相时的平均成键电子数目，其计算结果示于表 2。从表 2 中可以看出，在 Nb 掺杂初期，随 Nb 掺杂量增加， γ' -Ni₃Al 相中单一原子的平均成键电子数目大于 γ'' -Ni₃Al 变体的成键电子数，表明前者更为稳定。当 Nb 掺杂量大于 15.625 at% 时， γ' -Ni₃Al 相中原子的平均成键电子数小于 γ'' -Ni₃Al 变体的成键电子数，故后者更为稳定。

以上对态密度曲线分析的结果表明，Nb 掺杂量达 15.625 at% 是发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Al 相转变的临界浓度。

3 讨 论

当 IN718 和 IN625 镍基合金中 γ 、 γ' 、 γ'' 多相共存时，细小 γ' 和 γ'' 相在 {001} 面以共格方式嵌镶在 γ 基体中，其中 γ'' 相的(001)面可与 γ' 相的 3 个{100}面平行，并存在共格界面^[22]。也有文献报道^[3,8]，合金中 γ' 相与 γ'' 相保持共格界面，并认为合金在热处理期间，随 Nb 原子逐步溶入 γ' 相，可使 γ' 相逐渐转变成 γ'' 相，但没有给出促使发生 $\gamma'\rightarrow\gamma''$ 相转变的临界 Nb 浓度。

本研究对 Nb 掺杂 γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 相的第一原理计算的结果表明，随 Nb 掺杂量逐渐增加， γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体的晶格常数值逐渐接近，而当 Nb 掺杂量达 15.625 at% 时， γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体的晶格常数高度一致。而在该 Nb 掺杂浓度下，计算的形成热、结合能及赝能隙低谷值的位置均表明，与 γ' -Ni₃Al 相比， γ'' -Ni₃Nb 相有更大的稳定性。因此，可以认为 Nb 掺杂量为 15.625 at%，是促使发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow

γ'' -Ni₃Nb 相转变的临界 Nb 浓度。其中晶格常数相近，发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 共格相转变所需的能量最小，是发生该相转变的必要条件。

根据图 3 可进一步判断，Nb 掺杂量在 15.452 at%~16.34 at% 范围内， γ' -Ni₃Al 与 γ'' -Ni₃Al 两相晶格常数相近，错配度仅为 0.11%，而当 Nb 掺杂量增加至 25 at%，两相的晶格错配度增加至 1.54%。由于 Nb 掺杂量在 15.452 at%~16.34 at% 范围内，两相的形成热相近，赝能隙低谷值的位置相似，因此，随 Nb 掺杂量增加，可发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 的共格相转变。

此外，根据图 7 中数据可知，Nb 掺杂量在 15.625 at%~18.75 at% 范围内， γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体的费米能级处态密度值相近，而随 Nb 掺杂进一步增加至大于 18.75 at% 后， γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体费米能级处态密度的差值逐渐增大，表明， γ' -Ni₃Al 相的稳定性降低， γ'' -Ni₃Nb 相的稳定性提高。同时，随 Nb 掺杂量增加至 25 at%， γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相的晶格错配度趋近 1.54%，故两相发生共格相转变的几率减小。由此可推断，在 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 两相共存且相邻的溶体中，随热处理时间延长，Nb 原子自 γ 基体中析出并溶入 γ'' -Ni₃Al 相，可促使 γ'' -Ni₃Al 相尺寸长大，而不发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 的共格相转变。因此，随热处理时间延长，Nb 原子自 γ 基体中析出（增加 Nb 掺杂量），促使 γ'' -Ni₃Nb 相长大的同时，可发生 γ' -Ni₃Al 相的分解而消失，是使合金中 γ'' -Ni₃Nb 相体积分数增加， γ' -Ni₃Al 相体积分数减少的主要原因。以上分析，与文献[23]的结果相一致。

4 结 论

1) 在 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 两相共存的溶体中，在 Nb 掺杂量小于 15.625 at% 范围内，随 Nb 掺杂量增加，与 γ'' -Ni₃Al 相比， γ' -Ni₃Al 相有较好的稳定性；而 Nb 掺杂量大于 18.75 at% 时， γ'' -Ni₃Nb 相有更大的稳定性。

2) Nb 掺杂量在 15.625 at%~18.75 at% 范围内， γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 两相的形成热、结合能及赝能隙低谷值的位置表明， γ'' -Ni₃Nb 相可稳定存在，而晶格常数相近，是使其发生 γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb 共格相转变的必要条件。

3) 随 Nb 掺杂增加至大于 18.75 at%， γ' -Ni₃Al 相和 γ'' -Ni₃Al 变体费米能级处态密度的差值逐渐增大，使 γ' -Ni₃Al 相稳定性降低， γ'' -Ni₃Nb 相稳定性提高。随热处理时间延长，Nb 自 γ 基体中析出增加 Nb 掺杂量，在促使 γ'' -Ni₃Nb 相长大的同时，发生 γ' -Ni₃Al 相的分解而消失，是使合金中 γ'' -Ni₃Nb 相体积分数增加、 γ' -Ni₃Al 相体积分数减少的主要原因。

表 2 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Al 相中原子的平均成键电子数

Table 2 Quantity of average bounding electrons in γ' -Ni₃Al and γ'' -Ni₃Al phases

Nb Content /at%	Quantity of average bonding (electron/atom)	
	L1 ₂	DO ₂₂
0	8.24316	8.24200
3.125	8.54706	8.54376
6.25	8.86013	8.85672
9.375	9.17651	9.17174
12.5	9.49462	9.48463
15.625	9.80047	9.80049
18.75	10.11313	10.11325
21.875	10.41930	10.42883
25	10.71779	10.74174

参考文献 References

- [1] Smith G D, Flower H L. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1994: 355
- [2] Schafrik R E, Ward D D, Groh J R. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2001: 1
- [3] Cozar R, Pineau A. *Metallurgical Transactions*[J], 1973, 4(1): 47
- [4] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. *Metallurgical Transactions A*[J], 1988, 19(3): 453
- [5] Zhao Xinbao(赵新宝), Gu Yuefeng(谷月峰), Lu Jintao(鲁金涛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(3): 768
- [6] Oblak J M, Paulonis D F, Duvall D S. *Metallurgical Transactions*[J], 1974, 5(1): 143
- [7] Xie Xishan(谢锡善), Dong Jianxin(董建新), Fu Shuhong(付书红) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(11): 1289
- [8] Tian Sugui(田素贵), Wang Xin(王欣), Xie Jun(谢君) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(7): 845
- [9] Fu C L, Painter G S. *Acta Materialia*[J], 1997, 45(2): 481
- [10] 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
- [11] Wen Zhiqin(文志勤), 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], 2014, 43(6): 1381
- [12] Yu S, Wang C Y, Yu T et al. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2007, 396(1-2): 138
- [13] Zhao Yuhong(赵宇宏), Huang Zhiwei(黄志伟), Li Aihong(李爱红) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2011, 60(4): 564
- [14] Ohira K, Kaneno Y, Takasugi T. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(7): 2295
- [15] Segall M D, Philip J D L, Probert M J et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14(11): 2717
- [16] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H et al. *Physical Review B*[J], 1992, 46(11): 6671
- [17] Perdew J P, Wang Y. *Physical Review B*[J], 1992, 45(23): 13 244
- [18] Vanderbilt D. *Physical Review B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [19] Rao P V M, Murthy K S, Suryanarayana S V et al. *Physica Status Solidi (a)*[J], 1992, 133(2): 231
- [20] Kaufman A, Hoffman N J, Lipson H. *Scripta Metallurgica*[J], 1969, 3(10): 715
- [21] Sahu B R. *Materials Science and Engineering: B*[J], 1997, 49(1): 74
- [22] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. *Metallurgical Transactions A*[J], 1992, 23(7): 2015
- [23] Han Y-F, Deb P, Chaturvedi M C. *Metal Science*[J], 1982, 16(12): 555

First-Principle Investigation on Nb Doping Promoting $\gamma' \rightarrow \gamma''$ Phase Transformation in Ni-Based Superalloy

Sun Haofang¹, Tian Sugui¹, Jin Ying^{1,2}

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

(2. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The formation enthalpy, binding energy and states density of γ' -Ni₃Al and γ'' -Ni₃Nb phases were calculated by the first-principles, and the influence of Nb doping on alloying behaviors of γ' -Ni₃Al and γ'' -Ni₃Nb phases was investigated. Results show that in the molten of the γ' -Ni₃Al and γ'' -Ni₃Nb phases, the γ' -Ni₃Al phase has a better stability with the Nb doping quantity less than 15.625 at%, while the γ'' -Ni₃Nb phase has a better stability with the Nb doping quantity more than 18.75 at%. Wherein, the γ' -Ni₃Al and γ'' -Ni₃Nb phases have close lattice parameters in the range of 15.452~16.34 at% of Nb doping, which is an essential condition of promoting γ' -Ni₃Al \rightarrow γ'' -Ni₃Nb coherent phases transformation. The difference of the states density in the Femi-level location increases obviously when the Nb doping is more than 18.75 at%, and the stability of γ'' -Ni₃Nb phase is enhanced. Moreover, when the γ'' -Ni₃Nb phase grows, the decomposition of the γ' -Ni₃Al phase occurs at the same time, which may result in the disappearing of γ' -Ni₃Al phase.

Key words: first-principles calculations; γ' -Ni₃Al and γ'' -Ni₃Nb phases; Nb doping; density of state; phase transformation

Corresponding author: Tian Sugui, Professor, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, Tel: 0086-24-25494089, E-mail: Tiansugui2003@163.com