

Co 掺杂对 γ' -Ni₃Al 相稳定性影响的第一性原理研究

李亚敏, 陈银萍, 刘洪军

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 从原子尺度研究了 Co 原子掺杂对 γ' -Ni₃Al 晶体结构稳定性的影响。首先通过数值优化与实验结果对比选取了最佳工艺参数, 计算了 Co 原子掺杂前后晶胞的晶体结构、体系的总能量、形成热、结合能及电子态密度和电荷密度, 进而分析了体系结构的成键特性和稳定性。计算结果表明: Co 原子取代 Al 原子位置后晶胞结构更稳定; 掺杂前后在 -10 eV 到费米能级的低能级区域, Co、Ni 原子的 3d 轨道与 Al 原子的 s、p 轨道发生了强烈的轨道杂化, 且原子间的电荷转移量明显增加, 使得掺杂后化合物的共价键性增强; 与取代 Ni 原子相比, 在费米能级低能级处 Co 原子取代 Al 原子时成键电子数增加, 其周围价电子相互作用增强, 形成的合金体系稳定性提高。最后采用高温长时效实验对计算结果进行了验证。

关键词: 第一性原理; γ' 相; 电子结构; 稳定性

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2746-08

γ' -Ni₃Al 相是镍基高温合金的主要强化相之一, 当合金中 γ' 相含量高达 65% 以上时, 它们就会相干地分散在 γ -Ni (fcc) 基体中共格析出。镍基合金具有出色的高温强度和抗蠕变性主要归因于 γ' 析出相异常的屈服行为, 在一定温度范围内屈服强度随温度升高而升高并起着沉淀强化的作用。随着使用温度的提高和使用时间的延长, γ' 相会粗化甚至脱溶, 影响了合金的高温性能。为了提高镍基合金的使用温度和组织稳定性, 科研工作者展开了大量的理论计算和实验研究。在实验研究方面, 张迎九等人^[1]研究了微量 Li 对 Ni₃Al 合金力学性能的影响, 结果发现 Li 能提高 Ni₃Al 的屈服强度并且能够改善 Ni₃Al 室温塑性; 李玉芳等人^[2]研究将不同含量的 Zr 加入 Ni₃Al 中, 发现经过适当热处理后能使合金获得优良的室温拉伸强度和塑性; 骆宇时等人^[3]研究了 Re 对单晶高温合金蠕变过程中 γ' 相定向粗化的影响, 结果表明 Re 促进 γ' 相蠕变过程, 对稳定合金高温强度起重要作用。在理论研究方面, 采用合金化和微合金化的方法改变合金的微观组织结构、电子结构、键合类型和强度, 以及长程有序化程度得到了广泛的关注^[4]。赵宇宏等人^[5]研究了 Nb 原子在 Ni₃Al 中的格点取代行为及合金化效应, 表明 Nb 原子能提高 Ni₃Al 的稳定性, 且其极限固溶度介于 6.25%~12.5% 之间; 王崇愚等人^[6,7]采用第一性原理研究了合金化元素 Re、Ta 在镍基单晶高温合金 γ' 相中的

掺杂效应, 结果表明 Re、Ta 有优先占据 Ni₃Al 中 Al 位置的倾向, 且结果与实验数据相符; 李强等人^[8]通过第一性原理方法研究了 V 掺杂对 Ni₃Al 力学性质及热力学性质的影响, 发现 V 掺杂对 Ni₃Al 力学性能的提升具有重要作用; 孙昊昉等人^[9]采用第一原理计算研究了 Nb 掺杂对 Ni 基合金中 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相转变的影响, 结果表明, Nb 掺杂在 15.45 at%~16.34 at% 范围内, γ' 相和 γ'' 相具有相近的晶格常数, 是发生 $\gamma' \rightarrow \gamma''$ 相共格相转变的必要条件, 在 γ'' 相长大的同时, γ' 相发生分解进而消失。综上所述, 合金化可以影响 Ni₃Al 的力学性能和稳定性, 而第一性原理计算可以用来预测合金元素对 Ni₃Al 稳定性的影响。

在镍基高温合金中, Co 是作为有益合金元素加入的。Co 本身具有良好的高温性能, 可以影响高温合金的显微组织稳定性, 在 417 °C 以下能够发生同素异构转变, 高温下为面心立方结构, 低温下为密排六方结构。作为合金化元素, Co 原子的添加略降低了 γ' 相中 Al、Ti 在合金基体中的溶解度, 但减少了碳化物的析出; 同时 Co 还可以提高变形镍基高温合金的热延性, 提高合金组织的稳定性来改善其热加工性能^[10]; 也能降低 Ni-Cr-Co 固溶体的堆垛层错能, 从而产生较多的堆垛层错, 抑制交叉滑移促进合金强化, 提高合金的使用温度。但 Co 提高镍基合金组织稳定性的作用机理尚不清楚。因此本研究采用第一性原理密度泛函理

收稿日期: 2019-08-25

作者简介: 李亚敏, 女, 1973 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976572, E-mail: leeyamin@163.com

论的方法,对未掺杂和 Co 掺杂后的 γ' -Ni₃Al 晶胞结构进行模拟计算,从体系的结合能、弹性常数、态密度及差分电荷密度等方面分析了 Co 元素对 γ' -Ni₃Al 成键特性和稳定性的影响,从原子层面揭示了 Co 元素对 γ' -Ni₃Al 超晶胞结构作用的微观机理,并采用实验对模拟结果进行了验证,以期镍基高温合金的合金化改性提供理论依据。

1 理论计算与实验

1.1 计算方法与晶体模型建立

本研究采用平面波赝势方法 CASTEP 模块进行计算,处理交换关联函数时采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中 PW91 的形式进行校正,自洽求解 Kohn-Sham 方程时采用超软赝势描述价电子与离子间的相互作用,并采用 (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, BFGS) [11] 方法对截断能 ENCUT 和 K-points 数值进行几何优化,优化后的平面波截断能 (E_{cut}) 为 400 eV, k 点网格数设为 $12 \times 12 \times 6$ 。迭代计算收敛标准为:总能量 1.0×10^{-5} eV/atom,每个原子上的作用力为 0.03 eV/nm,公差偏移小于 0.001 nm,应力偏差低于 0.05 GPa。

计算采用面心立方 L1₂ 型有序结构相 γ' (Ni₃Al) 晶体模型,数据来自于剑桥晶体数据库 (Cambridge crystallographic data centre, CCDC) 和文献[12],空间群为 Pm-3m,晶格常数 $a_0=b_0=c_0=0.35718$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, Ni 原子位于面心位置,而 Al 原子位于面心立方点阵的顶角位置,其晶胞结构空间排布如图 1 所示。计算时采用 Ni₆Al₂(1×1×2)超晶胞,用 1 个 Co 原子取代不同位置的 Al 和 Ni 原子,构建了 3 种空间结构,分别为 Ni(1)、Ni(2)、Al(1)位置,原子占位情况如表 1 所示。经计算得到 Ni₃Al 的优化晶格参数为 $a_0=b_0=c_0=0.35886$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; Ni₆Al₂ 为 $a_0=0.35885$ nm, $b_0=0.35885$ nm, $c_0=0.71770$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 其中: a_0, b_0, c_0 为晶格常数; α, β, γ 为晶轴夹角。

1.2 实验方法

以 Inconel 718 合金为研究对象,考查 Co 原子掺杂对 γ' 相稳定性的影响。实验合金采用分析纯金属粉作为原材料,合金名义成分如表 2 所示。按表 2 中合金的名义成分用精度 0.01 g 的电子称称取金属粉,分别用球磨机混合均匀并压制成块。在氩气保护下,利用非自耗钨电极在水冷铜坩埚中熔炼合金钮扣锭,每个钮扣锭约重 70 g。为了使合金成分均匀,每个合金锭反复熔炼 3 次。合金标准热处理制度为 1100 °C/1 h,空冷; 950 °C/1 h,空冷; 720 °C/8 h,以 50 °C/h 的冷却速度降温至 620 °C/8 h,空冷;长时效热处理

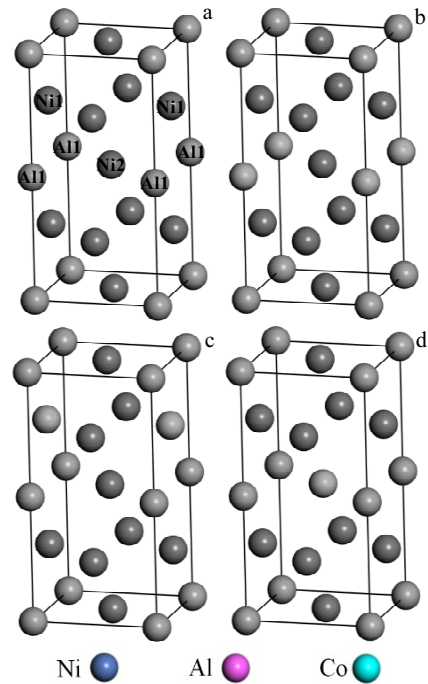


图 1 Ni₆Al₂(1×1×2)超晶胞和 Co 原子掺杂不同位置的超晶胞结构示意图

Fig.1 Schematic diagrams of supercell of Ni₆Al₂ (1×1×2) (a) and the supercell of Ni₆Al₂ with Co atom doping in different sites (b~d)

表 1 Co 原子在 Ni₆Al₂ 超晶胞中的占位
Table 1 Occupation of Co atoms in Ni₆Al₂ supercells

Formula	Site of Co
Ni ₆ Al ₂	-
Ni ₆ AlCo	(±1/2, ±1/2, 0)
Ni ₅ Al ₂ Co(I)	(±1/2, 0, 1/2)
Ni ₅ Al ₂ Co(II)	(0, 0, 0)

制度为 680 °C/500 h。采用线切割从钮扣锭上切下 0.3~0.4 mm 厚的薄片,经 200#~1000#水砂纸逐级打磨至厚度约为 50 μm,冲剪成直径为 $\Phi 3$ mm 的圆片,采用双喷电解抛光减薄法制备透射电镜试样,双喷液为 10% HClO₄+90% C₂H₅OH,电压约为 25 V,操作温度为室温。晶内强化相的形貌和析出特征采用 JEM-2010 型透射电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 平衡晶格常数和结构稳定性

为了便于对比分析,将几何优化所得的各体系的晶格参数折合为 Ni₃Al 体系对应的量值,计算所得各晶胞的平衡晶格常数、形成热以及结合能,如表 3 所示。从表 3 可以看出 Co 原子在不同位置的掺杂会导

表 2 Inconel 718 合金的化学成分
Table 2 Chemical composition of Inconel 718 alloys (ω/%)

Alloy	Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	C	Co	Fe
No.1	52.00	18.40	5.40	3.05	1.05	1.25	≤0.05	-	Bal.
No.2	52.00	18.40	5.40	3.05	1.05	1.25	≤0.05	1.00	Bal.

表 3 计算模型的平衡晶格常数、形成热和结合能

Table 3 Lattice parameters, formation enthalpy and cohesive energy of the supercells

Formula	<i>a</i> / ×10 ⁻¹ nm	<i>b</i> / ×10 ⁻¹ nm	<i>c</i> / ×10 ⁻¹ nm	<i>V</i> / ×10 ⁻³ nm ³	<i>E</i> _{tot} / eV	Formation enthalpy/ eV·atom ⁻¹	Cohesive energy/ eV·atom ⁻¹
Ni ₆ Al ₂	3.588	3.588	7.177	92.421	-8257.558	-0.4898	-8.6386
Ni ₆ AlCo	3.555	3.555	7.129	90.099	-9243.751	-0.2144	-9.1589
Ni ₅ Al ₂ Co(I)	3.614	3.573	7.121	91.974	-7945.313	-0.4459	-8.6571
Ni ₅ Al ₂ Co(II)	3.563	3.563	7.237	91.886	-7945.356	-0.4513	-8.6625

致各晶胞模型中的晶格常数发生变化,造成晶格畸变。这是由于价电子结构及原子半径的差别,再加上 Co 原子的加入使得最近邻原子间键合强度发生了改变,从而导致晶格参数发生了相应的变化。当 Co 原子取代 Al、Ni 原子时,晶胞的晶格常数变小、晶胞体积收缩。

形成热是物质反应后释放或吸收的能量,它可用于表示金属间化合物形成的难易程度,当形成热为负值,其绝对值越大,表示此金属间化合物越易形成。计算公式如下^[13]:

$$H = \frac{1}{x+y+z} (E_{tot} - xE_{solid}^{Ni} - yE_{solid}^{Al} - zE_{solid}^{Co}) \quad (1)$$

其中, *E*_{tot} 为晶胞总能, *E*_{solid}^{Ni}、*E*_{solid}^{Al}、*E*_{solid}^{Co} 分别表示固态 Ni、Al 和 Co 每个原子的能量, *x*、*y* 和 *z* 分别表示 Ni、Al 和 Co 原子在晶胞结构模型中的原子个数,在计算固态单原子能量时采用与 Ni₃Al 晶胞总能量相同的计算条件,得到单质 Ni、Al 和 Co 原子的能量分别为-1356.7779、-56.4860 和-1044.8839 eV。

从表 3 计算结果看出 Ni₃Al 体系掺杂与未掺杂模型的形成热均为负值,表明它们都能形成稳定结构,强化相形成热绝对值依次递减,形成难度增加: Ni₆Al₂>Ni₅Al₂Co(II)>Ni₅Al₂Co(I)>Ni₆AlCo。Ni₆AlCo 形成热的绝对值最小,表明其相对于其它超晶胞结构而言较难形成, Ni₆Al₂ 形成热的绝对值最大,表明其本身是较稳定的化合物,具有较强的合金化能力。

结合能是衡量材料稳定性的重要指标之一。结合能与晶体的强度、结构稳定性密切相关,物相的结合能是自由原子结合形成具有特定结构时所释放的能量,也可以定义为晶体分解成单个原子时外界所做的功。一般来说,随着结合能负值增大,该物相的稳定性越好;反之则不稳定。结合能的计算公式如下^[5]:

$$E = \frac{1}{x+y+z} (E_{tot} - xE_{atom}^{Ni} - yE_{atom}^{Al} - zE_{atom}^{Co}) \quad (2)$$

其中, *E*_{tot} 为晶胞总能, *E*_{atom}^{Ni}、*E*_{atom}^{Al}、*E*_{atom}^{Co} 分别表示

Ni、Al、Co 自由原子的能量, *x*、*y* 和 *z* 分别表示 Ni、Al 和 Co 原子在晶胞结构模型中原子个数,在计算自由原子能量时采用与 Ni₃Al 晶胞总能量相同的条件, Ni、Al、Co 的自由原子能量分别为-1347.1620、-52.7386 和-1034.7689 eV。

从表 3 可以看出,掺杂前后各体系模型的结合能均为负值,表明它们形成的结构相对较稳定,强化相结合能的绝对值按以下次序依次递减,稳定性下降: Ni₆AlCo>Ni₅Al₂Co(II)>Ni₅Al₂Co(I)>Ni₆Al₂, 表明 Co 原子掺杂提高了 Ni₃Al 体系的稳定性。而 Co 原子占据 Ni(1)和 Ni(2)位置后体系结合能的绝对值比占据 Al(1)位置小,表明 Co 原子占据 Al 位置时的 Ni₆AlCo 超晶胞结构更加稳定。

2.2 弹性常数和模量

弹性常数 *C*_{*ij*} 可以描述晶体的弹性性质,它反映了材料的刚度。面心立方 γ'-Ni₃Al 为 L1₂ 型超点阵结构,其晶体的弹性常数有 6 个独立变量,即 *C*₁₁、*C*₁₂、*C*₁₃、*C*₃₃、*C*₄₄ 和 *C*₆₆, Co 原子掺杂前后体系弹性常数的计算结果见表 4。

四方晶体的体模量 *B* 和剪切模量 *G* 可以表示为^[14]:

$$B = \frac{1}{9} (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (3)$$

$$G = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (4)$$

为了分析 Co 的掺杂对 Ni₃Al 体系延性的影响,通过 Palmer^[15]判据进行了计算。Palmer 判据的基本标准为:材料的延性可以用剪切模量 *G* 与体模量 *B* 的比值 *B*/*G* 反映金属塑性变形能力, *B*/*G* 值越高,材料的延性越好;反之,材料的脆性越好, *B*/*G* 的值以 1.75 为临界点,高于临界点均为延性材料。将计算的弹性常数与 Prikhodko 等人的实验数据^[16]及 Kim 等人的计算数据^[17]进行比较,计算结果与已有数据基本一致,如表 4 所示。本研究计算的弹性常数略大于实验数据,

表 4 掺杂前后 γ' -Ni₃Al 体系的弹性常数 C_{ij}
 Table 4 Elastic constant C_{ij} of γ' -Ni₃Al system before and after doping (GPa)

Supercell	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Ni ₃ Al ^[17]	224.5	148.6	148.6	224.5	124.4	124.4
Ni ₃ Al ^[18]	242.2	151.8	151.8	242.2	125.4	125.4
Ni ₆ Al ₂	241.080	155.035	154.904	241.873	121.633	121.610
Ni ₆ AlCo	248.908	161.642	164.846	275.781	119.835	123.183
Ni ₅ Al ₂ Co(I)	249.221	154.697	158.118	243.182	128.841	125.384
Ni ₅ Al ₂ Co(II)	249.932	160.090	155.022	255.731	127.090	131.872

是因为实验数据是在室温下测量的, 而第一性原理计算是在理想条件下计算的。掺杂前后 γ' -Ni₃Al 体系的体模量 B 、剪切模量 G 、 B/G 以及杨氏模量 E 如表 5 所示。从表 5 可以看出, 掺杂前后各计算模型 B/G 的值均大于 1.75, 表明 Co 掺杂前后体系均具有延性, 当取代 Ni 位置时, 延性略有降低; 当取代 Al 位置时, 其延性略有升高。杨氏模量 E 可以用来衡量固体材料的硬度。杨氏模量越大, 说明固体材料的硬度就越大^[18]。从表 5 可以看出, 当 Co 原子掺杂后, 各体系计算模型中的杨氏模量 E 均有升高的趋势, 表明 Co 原子的加入能有效提高 Ni₃Al 体系的硬度。

2.3 电子态密度

为了进一步了解 Co 原子在 Ni₆Al₂ 超晶胞中 Co-Ni 和 Co-Al 之间成键电子的相互作用, 计算了 Ni₆Al₂ (1×1×2)超晶胞的 Al、Ni 和 Co 原子中 s, p, d 电子的总态密度(DOS)和分波态密度(PDOS), 如图 2 所示。图 2 中的虚线表示费米能级 (E_F) 的位置, 费米能级处的电子密度不为零, 说明掺杂前后的体系均呈现明显的金属性。分别将 Co 原子的 3d⁷4s²、Ni 原子的 3d⁸4s²、Al 原子的 3s²3p¹ 作为价电子, 其它轨道电子视为芯电子, 计算合金元素与 Al、Ni 原子的杂化状态。

从图 2a 可以看出, Ni₆Al₂ 的成键电子主要分布在 -11.7~12 eV, 从 PDOS 图中可以看出费米能级处有明显的成键峰, 是由 Ni 3d、Al 3p 以及少量的 Al 3s 轨道所贡献的, 这 3 条轨道杂化使得态密度图在费米能级附近 -1 eV 位置出现了 1 个尖锐的共振峰, 表明 Ni 和 Al 原子在此处强烈成键, 是主要的成键因素; 图

表 5 掺杂前后 γ' -Ni₃Al 体系的体模量 B 、剪切模量 G 、 B/G 以及杨氏模量 E

Table 5 Bulk modulus B , shear modulus G , B/G and Young's modulus E of γ' -Ni₃Al system before and after doping

Supercell	B/GPa	G/GPa	B/G	E/GPa
Ni ₃ Al ^[17]	174	77	2.26	202
Ni ₃ Al ^[18]	182	83	2.18	217
Ni ₆ Al ₂	183.747	90.254	2.035	232.669
Ni ₆ AlCo	195.141	91.388	2.135	237.144
Ni ₅ Al ₂ Co(I)	187.054	94.659	1.976	242.987
Ni ₅ Al ₂ Co(II)	188.429	96.241	1.957	246.719

2b 中 Ni₆AlCo 的成键电子主要分布在 -11.5~12.2 eV, 从态密度图中看出费米能级附近出现了 4 个尖峰, 主要是 Co 3d 轨道和 Al 3s、3p 轨道以及 Ni 3d 轨道所贡献, 这些原子轨道在态密度费米能级附近发生重叠, 说明存在轨道杂化的现象, 使得电子被束缚。而 Co 作为过渡元素, d 轨道存在 1 个很大的尖峰, 说明 Co 3d 轨道上的电子相对比较局域; 图 2c 中 Ni₅Al₂Co₂(I) 的成键电子主要分布在 -11.5~12.2 eV, 在 -1 eV 处出现了 1 个杂化峰, 主要是由 Ni 3d、Co 3d 和少量 Al 3p 轨道的电子共同贡献的, Co 的掺杂提高了 Ni d 能态的峰高; 图 2d Ni₅Al₂Co₂(II) 的成键电子主要分布在 -11.5~12.4 eV, 由于 Co 原子替换了 Ni₆Al₂ 中 Ni 的位置引起了态密度的变化, 主要体现在费米能级附近的 3 个尖峰, 这 3 个尖峰主要是由 Ni 3d、Co 3d 轨道以及少量 Al 3p 轨道的电子贡献的, Co 的掺杂同样提高了 Ni d 能态的峰高。

在合金体系中, 合金元素的平均成键电子数能够很好地反映合金的稳定性。成键电子主要位于 -10 eV 到费米能级处, 当更多的电子处于较低能量时, 成键电子数增加, 晶体内价电子的相互作用增强, 晶体的稳定性将增大^[19]。通过对电子态密度积分计算出了平均成键电子数, 以此为依据来判断合金中各个化合物稳定性的高低^[20]。计算 Ni₆Al₂、Ni₆AlCo、Ni₅Al₂Co(I)、Ni₅Al₂Co(II) 在 -10 eV 到费米能级处的成键电子数分别为 8.25、9.01、8.13 和 8.14, 表明 Co 原子取代 Al 原子时成键电子数增加, 价电子相互作用增强, 形成超晶胞结构的稳定性提高, 这与前面结合能的分析结果相一致。

2.4 差分电荷密度

图 3 为 Co 原子取代 Ni 和 Al 位置前后 (100) 面的差分电荷密度图, 从图 3 可以看出原子成键电荷转移的具体空间分布, 更直观地表示出了各原子的成键情况。图 3 中红色表示电子富集, 蓝色表示电子缺失, 从图 3 可以看出 Co 占据不同位置引起的差分电荷密度的变化不同, 掺杂前后不同位置的 (100) 面上的 Ni、Al 和 Co 原子周围出现了电荷转移, 高密度电荷区域对应的是 Ni 和 Co 原子。从图 3a 可以看出, 未

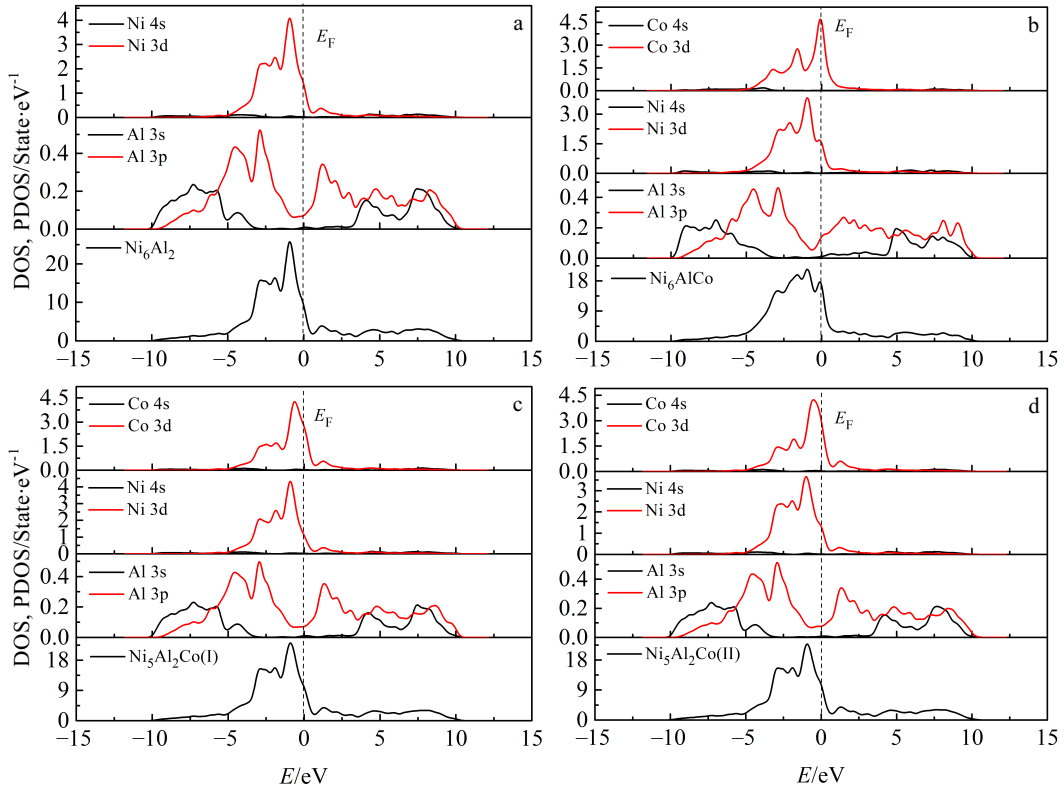


图 2 Co 掺杂 Ni₆Al₂ 超晶胞模型不同位置前后系统的总态密度和分态密度图

Fig.2 Partial and total electronic density of states of the systems with Co doping in Ni₆Al₂ supercell model: (a) Ni₆Al₂, (b) Ni₆AlCo, (c) Ni₅Al₂Co(I), and (d) Ni₅Al₂Co(II)

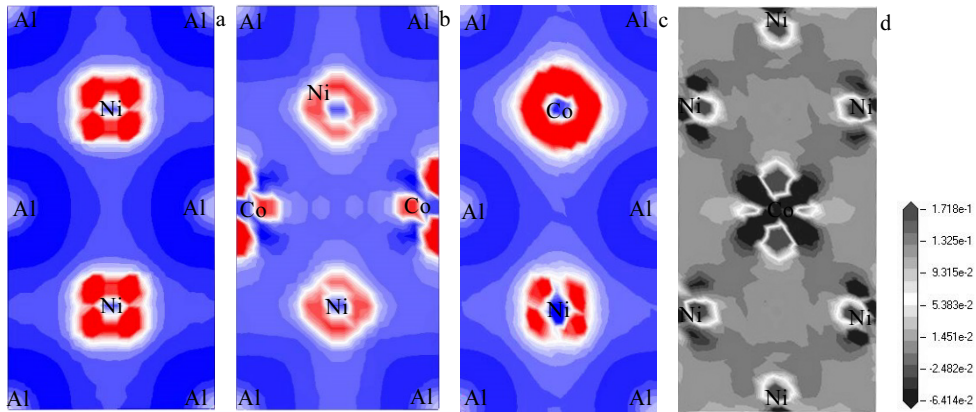


图 3 Co 掺杂 Ni₆Al₂ 不同位置前后系统(100)面的差分电荷密度图

Fig.3 Distribution of charge density difference of the systems with Co doping in Ni₆Al₂ along (100) plane: (a) Ni₆Al₂, (b) Ni₆AlCo, (c) Ni₅Al₂Co(I), and (d) Ni₅Al₂Co(II)

掺杂时 Ni 与最近的 Ni 原子之间有均匀的电子气密度分布, 构成了原子间相互作用的金属键; Ni 原子与最近的 Al 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了共价键, 具有较强的方向性, 结合态密度图 2a, 这种共价键的作用是由 Ni 3d 轨道和 Al

3p 轨道的价电子杂化而形成的, 而 Al 与最近 Al 原子间则为金属键。由图 3b~3d 可以看出, Al 原子被 Co 原子取代后, Ni 与最近的 Co 原子之间、Co 与最近的 Al 原子之间发生了电荷转移, 造成了大量的电荷积累, 结合图 2 可知, Co 3d、Ni 3d 以及 Al 3p 轨道的

价电子杂化作用逐渐增强, 导致共价键作用增强。共价键强度越高, 则化合物的稳定性越好^[21], 因此与未掺杂 Ni₃Al₂ 相比, Co 掺杂后 Ni₃Al 体系的稳定性提高, 这与结合能和态密度分析结果一致。

2.5 实验结果与讨论

图 4 为添加 Co 和未添加 Co 的 Inconel 718 合金经标准热处理和 680 °C/500 h 长时时效后晶内析出相的透射电镜形貌。从图 4a 和 4b 可以看出, 标准热处理后合金晶内的主要强化相为颗粒状, 其中 γ' 相呈球状, γ'' 相呈盘片状^[22]; 高温长时时效后 (图 4c 和 4d), 未添加 Co 的合金中析出了大量盘片状的 γ'' 相, 并且 γ'' 相在高温长时时效过程中也已粗化, 但添加 1.00% (质量分数) Co 的合金中盘片状 γ'' 相析出数量相对较少。

Inconel 718 合金是一种沉淀强化型镍基高温合金, 主要强化相为体心四方 γ'' 相 (D0₂₂ 结构), 次要强化相为球形 γ' 相 (L1₂ 结构), 主要应用于高温热端部件。 γ'' (bct) 和 γ' (fcc) 两者同为有序相, 与 γ 单胞相比, γ'' 单胞可以粗略地描述为 2 个有序的 fcc 结构发生重

叠, γ' -Ni₃Al 的晶格常数 $a=0.3571$ nm, γ'' -Ni₃Nb 中 $a=0.3647$ nm、 $c=0.7508$ nm, 其晶格常数 $a_{\gamma'} \approx a_{\gamma''}$, $2a_{\gamma'} \approx c_{\gamma''}$, 构建 γ' -Ni₃Al (2×2×2) 和 γ'' -Ni₃Nb (2×2×1) 超晶胞, 如图 5 所示。从图 5 可以看出两者微观结构非常相似, 这为 γ'' 相在 γ' 相上形核提供了结构起伏条件; 第一性原理计算可知 γ' -Ni₃Al (1×1×2) 结构的形成热和结合能分别为 -0.489 和 -8.638 eV, 而 γ'' -Ni₃Nb (1×1×1) 结构的形成热和结合能分别为 -0.588 和 -10.392 eV, 计算结果表明 γ'' -Ni₃Nb 比 γ' -Ni₃Al 稳定, 这为 γ' 相 → γ'' 相的转变提供了能量起伏条件。该合金在高温长时时效过程中, 随着 Nb 原子逐步自基体溶入 γ' 相中数量的增多, 合金中发生了 γ' 相 → γ'' 相的转变, 从而导致 γ'' 相体积分数增加并长大, 而 γ' 相体积分数逐渐减少^[23,24]。第一性原理计算表明 Co 掺杂 γ' -Ni₃Al 相后, 会提高该相的稳定性, 从而导致在高温长时时效过程中, 添加 1.00% (质量分数) Co 的合金中 γ'' 相析出数量较少。理论和实验结果均表明 Co 的添加增加了 γ' 相在高温时的稳定性, 减缓了 γ' 相向 γ'' 相的转变。

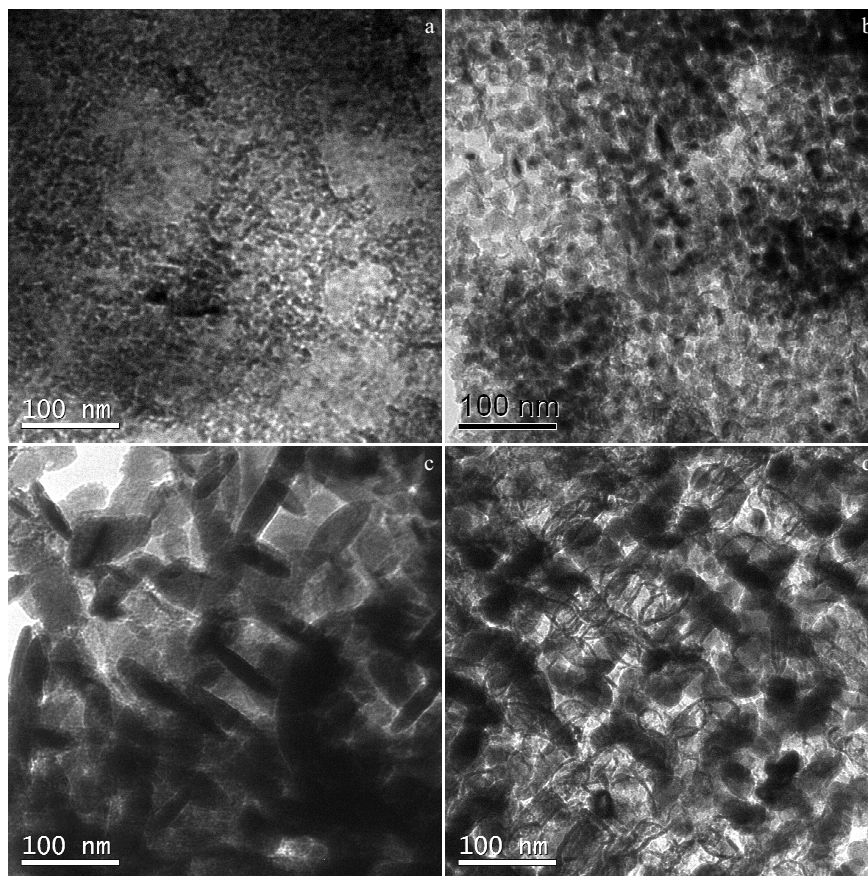
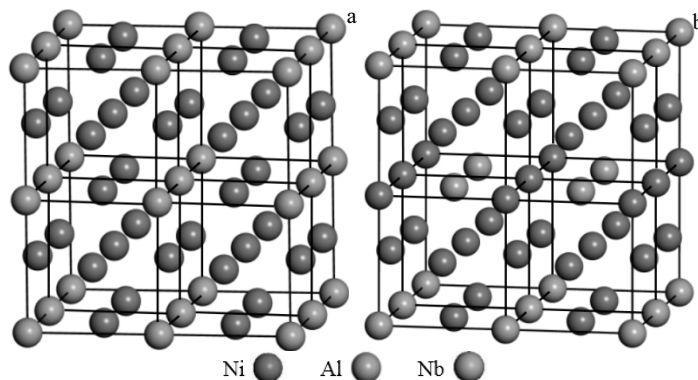


图 4 标准热处理态和长时时效态 Inconel 718 合金 γ' 和 γ'' 相 TEM 形貌

Fig.4 TEM morphologies of γ' and γ'' precipitates of standard heat treated (a, b) and long-term aged (c, d) Inconel 718 alloys: (a, c) without Co and (b, d) with 1.00% Co

图 5 γ' -Ni₃Al 和 γ'' -Ni₃Nb 超晶胞堆垛示意图Fig.5 Schematic diagrams of γ' -Ni, γ' -Ni₃Al and γ'' -Ni₃Nb stacking modes of supercells: (a) γ' -Ni₃Al (2×2×2) and (b) γ'' -Ni₃Nb (2×2×1)

3 结 论

1) Co 原子掺杂进 Ni₃Al 体系中,造成了晶格畸变; Co 原子取代 Ni 原子位置时强化相更易形成; Co 掺杂不同位置后均可形成较稳定的金属间化合物,其中 Ni₆AlCo 最稳定。

2) Co 原子掺杂前后 Ni₃Al 体系均具有延性, Co 取代 Ni 位置,其延性略有降低;取代 Al 位置,其延性略有升高; Co 原子掺杂后,各体系计算模型中的杨氏模量 E 均有升高的趋势,表明 Co 原子的加入能提高 Ni₃Al 体系的硬度。

3) Co 原子取代 Al 原子时在费米能级低能级区域的平均成键电子数增加,晶体中价电子相互作用增强,形成的化合物结构更稳定。

4) Co 原子掺杂后, Co 3d 轨道与周围的 Ni 3d 轨道和 Al 3p 轨道的价电子发生强烈的轨道杂化, Co-Ni 和 Co-Al 之间有大量的电荷积累,原子的电荷转移量增加,共价键性增强,使掺杂体系的稳定性提高。

5) 第一性原理计算和高温长时效实验结果均表明 Co 的添加增加了 Inconel 718 合金中 γ' 相在高温时的稳定性,减缓了 γ' 相向 γ'' 相的转变。

参考文献 References

[1] Zhang Yingjiu(张迎九), Xie Youqin(谢佑卿), Li Weimin(李卫民) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1996, 32(5): 479

[2] Li Yufang(李玉芳), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Lanzhang(周兰章) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(8): 821

[3] Luo Yushi(骆宇时), Li Jiarong(李嘉荣), Liu Shizhong(刘世忠) *et al.* *Journal of Material Engineering*(材料工程)[J], 2006(7): 43

[4] Imayev R M, Imayev V M, Oehring M *et al.* *Intermetallics*[J], 2007, 15(4): 451

[5] 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): 557

[6] Yu S, Wang C Y, Yu T. *Progress in Natural Science*[J], 2008, 18(7): 861

[7] Yu Song(于松), Wang Chongyu(王崇愚), Yu Tao(于涛). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56(6): 3212

[8] Li Qiang(李强), Wang Haibo(王海波), Wang Zhenling(王振玲) *et al.* *Journal of Atomic and Molecular Physics*(原子与分子物理学报)[J], 2019, 36(3): 511

[9] Sun Haofang(孙昊昉), Tian Sugui(田素贵), Jin Ying(金莹). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 449

[10] Zheng Yunrong(郑运荣), Zhang Detang(张德堂). *Color Metallographic Investigation of Superalloys and Steels*(高温合金与钢的彩色金相研究)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999

[11] Fischer T H, Almlof J. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1992, 96(24): 9768

[12] 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

[13] Chen Lv(陈律), Peng Ping(彭平), Li Guifa(李贵发) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1065

[14] Lowther J E. *Physical Review B*[J], 2006, 73(13): 134 110

[15] Palmer S B, Lee E W. *The Philosophical Magazine*[J], 1971, 24(188): 311

[16] Prikhodko S V, Yang H, Ardell A J *et al.* *Metallurgical &*

- Materials Transactions A*[J], 1999, 30(9): 2403
- [17] Kim D E, Shang S L, Liu Z K. *Intermetallics*[J], 2010, 18: 1163
- [18] Chen Q, Huang Z W, Zhao Z D *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2013, 67: 196
- [19] Ghosh G, Asta M. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(11): 3225
- [20] Yu R, He L L, Ye H Q. *Physical Review B*[J], 2002, 65(18): 184 102
- [21] Li Yanfeng(李燕峰), Xu Hui(徐 慧), Zhang Biao(张 彪) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(5): 946
- [22] Oblak J M, Paulonis D F, Duvall D S. *Metallurgical Transactions*[J], 1974, 5(1): 143
- [23] 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
- [24] 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

Effect of Co-Doping on the Stability of γ' -Ni₃Al: A First-Principles Study

Li Yamin, Chen Yinping, Liu Hongjun

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effect of Co-doping on the stability of γ' -Ni₃Al was investigated by first-principles density functional theory. The optimal parameters were determined by comparing the simulations and experimental results. Based on the plane wave pseudopotential method, the crystal structure, total energy, formation enthalpy, cohesive energy, electronic density of states and electron density difference of γ' -Ni₃Al phases were calculated, which were used to analyze the stability and bonding characteristics of the crystal structure. The results indicate that the structure of unit cell is more stable after the Al atom is replaced by Co atom. In the range from -10 eV to Fermi energy, the orbital hybridization among Co (Ni) 3d electrons and Al s, p electrons occurs, and the charge transfer among atoms increases obviously, which enhances the covalent bonding in doped γ' phases. When the Co atom replaces the Al atom instead of the Ni atom, the number of bonding electrons increases at low Fermi energy, and surrounding valence electron interactions are enhanced, so the stability γ' -Ni₃Al phase will be improved. Finally, the simulation results were confirmed by long time aging heat treatment experiments of Inconel 718 alloy.

Key words: first-principles; γ' phase; electronic structure; stability

Corresponding author: Li Yamin, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976572, E-mail: leeyamin@163.com