

引用格式: 彭勃, 陈银萍, 王彧, 等. 镍基单晶高温合金元素掺杂对力学性能影响的第一性原理研究[J]. 航空材料学报, 2025, 45(3): 142-154.

PENG Bo, CHEN Yinping, WANG Yu, et al. A first-principles study on influence of elemental doping on mechanical properties in nickel-based single-crystal superalloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(3): 142-154.

镍基单晶高温合金元素掺杂对力学性能影响 的第一性原理研究

彭勃¹, 陈银萍², 王彧¹, 陈卉¹, 史振学¹, 宋洋³, 张逢洋⁴,
MATEO Carlos Garcia⁵, CARABALLO Isaac Toda⁵, 杨泽南¹, 于皓^{2*}

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 沈阳 110819; 3. 中国人民解放军 61905 部队, 沈阳 110000; 4. 沈阳芯源微电子设备股份有限公司, 沈阳 110168; 5. 西班牙国家冶金研究中心物理冶金系, 马德里 28040)

摘要: 镍基单晶高温合金的力学性能和热稳定性在很大程度上取决于基体与强化相之间的界面。本工作采用密度泛函理论研究 Co、Cr、Mo、W、Re 和 Ta 合金元素对 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 界面力学性能的影响规律。通过界面结构的收敛性分析, 确定合理的计算模型层数。通过合金弹性性能的研究, 发现 Re 和 W 元素在 γ 和 γ' 相中表现出最为显著的强化效果, 其中 Re 元素使 γ 相杨氏模量和剪切模量分别提升 27 GPa 和 11 GPa, 使 γ' 相杨氏模量和剪切模量分别提升 16 GPa 和 6 GPa; 而 Ta 元素分别使 γ 和 γ' 相体模量增加 21 GPa 和 14 GPa。界面拉伸性能的研究表明, Re 元素掺杂体系具有最高的理想抗拉强度(约 25 GPa)和变形能(约 1.84 J·m⁻²), 合金元素对界面抗拉强度的强化效果由强到弱依次为 Re > W > Cr > Mo > Ta > Co > 未掺杂界面。通过对差分电荷密度和电子态密度分析, 得到合金元素的强化作用归因于掺杂原子与最近邻主原子之间化学键强度的增加。电子轨道分布特征表明, 合金元素通过维持局部结构稳定性来延缓界面断裂。这些研究结果为开发新型镍基单晶高温合金提供思路。

关键词: 镍基单晶高温合金; γ/γ' 界面; 力学性能; 电子结构; 第一性原理计算

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000004

中图分类号: V252.2; O469

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)03-0142-13

A first-principles study on influence of elemental doping on mechanical properties in nickel-based single-crystal superalloys

PENG Bo¹, CHEN Yinping², WANG Yu¹, CHEN Hui¹, SHI Zhenxue¹, SONG Yang³, ZHANG
Fengyang⁴, MATEO Carlos Garcia⁵, CARABALLO Isaac Toda⁵, YANG Zenan¹, YU Hao^{2*}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. Troop 61905 People's Liberation Army, Shenyang 110000, China; 4. Shenyang Sincere Microelectronics Equipment Co., Ltd., Shenyang 110168, China; 5. Department of Physical Metallurgy, National Center for Metallurgical Research, Madrid 28040, Spain)

Abstract: The mechanical properties and thermodynamic stability of nickel-based single-crystal superalloys are largely dependent on the characteristics of the precipitated phase interface. In this work, density functional theory(DFT) is utilized to investigate the influence of alloying elements, specially Co, Cr, Mo, W, Re and Ta, on the mechanical properties of γ -Ni/ γ' -Ni₃Al interface. Following a convergence analysis to the optimal computational model, our findings reveal that Re and W exhibit the most significant strengthening effects within both the γ and γ' phases. Notably, Re stands out for its substantial enhancement of Young's modulus(27 GPa and 11 GPa) and shear modulus(16 GPa and 6 GPa) in the γ and γ' phases, respectively, while Ta

demonstrates a unique proficiency in augmenting the bulk modulus of 21 GPa and 14 GPa in the γ and γ' phases, respectively. Analysis of interfacial tensile properties indicates that the Re-doped system exhibit the highest ideal tensile strength (approximately 25 GPa) and deformation energy (approximately $1.84 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$). Furthermore, the strengthening impact of alloying elements on interface tensile properties diminishes in the order: $\text{Re} > \text{W} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Ta} > \text{Co} > \text{undoped}$. Analyses of differential charge density and density of states reveal that the strengthening mechanisms of these alloying elements are attributable to the augmentation in the chemical bonding strength between doped atoms and their nearest-neighbouring host atoms. Electron orbital characteristics indicate that these alloying elements contribute to retarding interfacial fracture by maintaining local structural stability. A series of results provide ideas for the development of novel nickel-based single-crystal superalloys.

Key words: nickel-based single-crystal superalloys; γ/γ' interface; mechanical properties; electronic structure; first-principles calculations

镍基单晶高温合金因其优异的高温力学性能、良好的抗氧化和抗腐蚀性能,在航空发动机涡轮叶片等苛刻服役环境下的关键部件中得到广泛应用^[1-2]。这类合金的突出性能主要源于特殊的微观结构:面心立方 γ -Ni 基体和规则 L1_2 结构的 γ' - Ni_3Al 强化相。其中 γ' 相作为主要强化相,通常为 60%~70% (体积分数),呈立方体形态均匀分布在 γ 基体中,形成特殊的 γ/γ' 双相组织结构^[3], γ' 相的体积分数、尺寸、形貌和分布对合金性能具有重要影响。

随着航空发动机推重比要求不断提高以及涡轮叶片服役温度逐渐升高,材料的高温性能面临更严峻的挑战。 γ/γ' 相界面作为两相之间的过渡区域,其结构特征和性能直接影响着位错运动、 γ' 相粗化和界面稳定性^[3-4]。目前, γ/γ' 界面的研究主要集中在界面能、错配度、界面性质等方面^[5-7]。此外,合金化调控也是提高镍基单晶高温合金性能的重要手段,不同元素在界面区域的分布和偏聚行为会显著影响界面微观形貌和性能。已有研究报道,通过调节 Al、Ti、Nb、Co、W、Cr 等元素含量,可以改变 γ/γ' 界面的形貌和析出相的粗化率,从而改善镍基单晶高温合金的高温力学性能^[8-10]。显然,通过成分设计可以调控 γ 基体与 γ' 强化相的界面性质。

近年来,第一性原理计算作为一种强有力的理论研究工具,已广泛应用于研究界面的电子结构和热力学性质^[11-13]。通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 可以获得界面合金元素的偏析倾向、界面能、分离功等关键力学参数,阐明合金元素对热力学稳定性和界面结合强度的影响^[14-16]。然而,合金元素在界面区域的原子尺度结构演变与其宏观力学性能间的作用机制还未完全阐明。在服役过程中界面结构的稳定性对合金的

长期服役性能有决定性作用,因此深入理解界面特性尤为重要。

本工作基于 DFT 系统研究 Co、Cr、Mo、W、Re 和 Ta 这 6 种典型合金元素对 γ/γ' 界面结构稳定性和力学性能的影响。通过分析界面稳定性和元素分配对界面拉伸性能以及电子结构的影响,深入探讨合金元素在界面原子间的化学键合作用,从而阐明界面强化机制,为新型镍基单晶高温合金的定向设计提供理论指导。

1 模型构建和计算方法

1.1 界面结构模型的建立

γ 相为面心立方 (face-centered cubic, FCC) 结构,空间群为 $Pm3m$, Ni 和 Al 分别占据面心和角点位置,如图 1(a) 所示。结构弛豫后 γ 和 γ' 相单胞晶格常数分别为 0.3523 nm 和 0.3565 nm,与文献报道吻合^[15,17]。 γ 和 γ' 相表面结构,如图 1(b) 所示,其中沿 [001] 方向设置厚度为 1 nm 真空层。由于 (002) 面被认为是 γ/γ' 相界面的共格层^[16],由此建立 γ/γ' 相界面超胞模型,如图 1(c) 所示,其中包含 64 个原子 (56 个 Ni 原子和 8 个 Al 原子)。假设两相在界面共格,且在 ab 平面晶格常数相等。原子位置发生弛豫时,界面附近的 4 个原子层中原子可以弛豫,而其他层原子位置固定。

1.2 计算方法

本工作所有第一性原理计算均采用基于 DFT 开发的 Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) 软件进行^[18-19]。计算采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函^[20-21],平面波截断能量选取为 400 eV。电子和离子弛豫的收敛标准分别设定为能量变化小于 1×10^{-5} eV 以及每个离子的

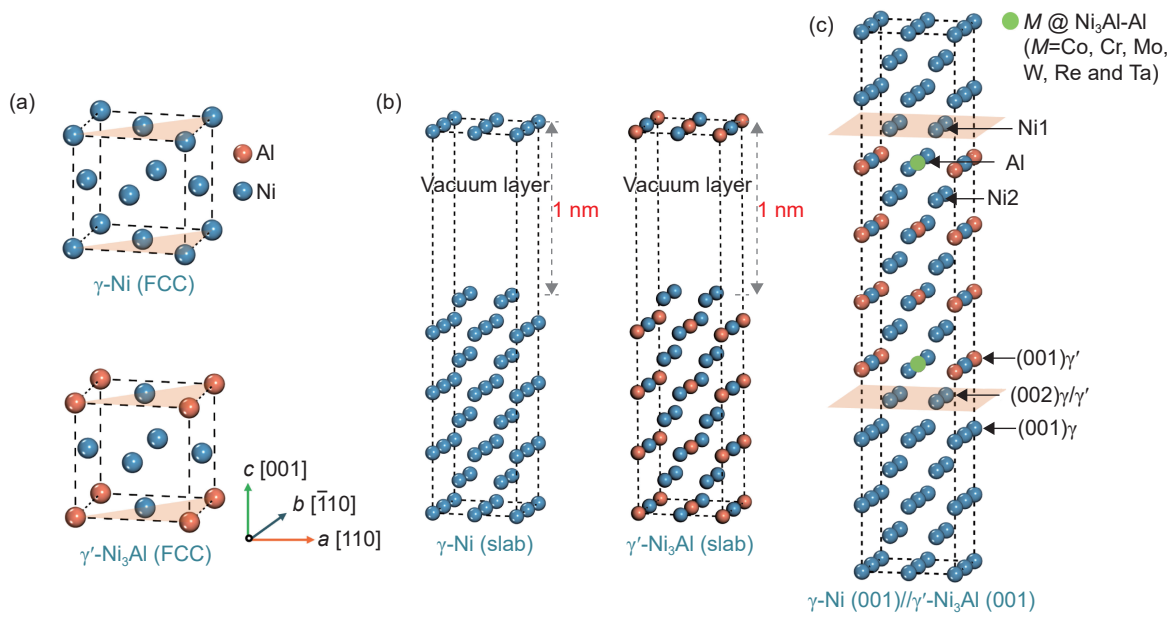


图 1 γ -Ni 基体和 γ' -Ni₃Al 强化相的晶体结构(a)、表面结构(b)以及 γ/γ' 界面模型(c)

Fig. 1 Crystal structures(a), surface structure(b) and γ/γ' interface model(c) of γ -Ni matrix and γ' -Ni₃Al reinforcing phase

作用力小于 0.5 eV/nm, 从而使作用在原子上的总能量和力达到收敛。对所有结构进行弛豫并计算体系总能量, 对 Monkhorst-Pack k 点网格进行布里渊区划分, 界面模型 k 点网格划分为 $5 \times 5 \times 1$, γ -Ni 基体和 γ' -Ni₃Al 强化相的 k 网格划分为 $6 \times 6 \times 6$ 。在计算体系能量前, 应首先对 γ 基体和 γ' 强化相的单胞和界面结构模型进行几何优化, 得到稳定态结构和相应计算参数。

2 结果分析与讨论

2.1 界面厚度收敛性测试和结构稳定性

计算 γ/γ' 相界面性能时, 应首先确保 γ 和 γ' 相的表面结构具有足够的厚度表征材料性能。采用文献 [22] 的方法测试不同原子层厚度的表面能收敛性。 γ 和 γ' 相的表面结构模型如图 1(b) 所示, 表

面能 γ_{surf} 通过式(1)计算得到:

$$\gamma_{\text{surf}} = \frac{1}{2A_s}(E_{\text{slab}} - N_i E_{\text{bulk}}) \quad (1)$$

式中: A_s 为表面积; E_{slab} 是经过弛豫收敛后表面结构的总能量; N_i 为组成表面结构的 i 层原子个数; E_{bulk} 为相应相结构单胞的能量。采用 i 层原子的表面能 E_{slab} 对 i 拟合得到。表面能是表征合金析出相表面稳定性的重要参量, 图 2(a) 为 3~12 层 γ 和 γ' 相 (001) 面的表面能计算结果。随层数增加, 两相的表面能呈下降趋势, 在 8 层以上趋于稳定, 其中 γ 相 (001) 表面能稳定在 $2.15 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右。

为了探讨 γ/γ' 层状模型的厚度与理想抗拉强度关系, 通过界面黏附功 W_{ad} 表征两相界面的理想抗拉强度^[23]。改变原子层数但保持原子位置和晶胞形状不变, 两相结合程度通过式(2)计算得到:

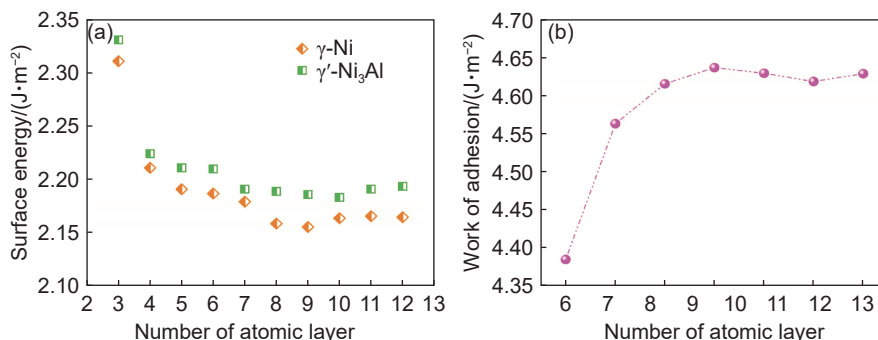


图 2 γ 相 (001) 和 γ' 相 (001) 表面不同原子层的表面能和界面黏附功

Fig. 2 Surface energy and interfacial adhesion work of different atomic layers at γ phase (001) and γ' phase (001) surfaces

$$W_{ad} = \frac{E_{slab\alpha} + E_{slab\beta} - E_{\alpha/\beta}}{A_s} \quad (2)$$

式中: A_s 为界面面积; $E_{slab\alpha}$ 和 $E_{slab\beta}$ 分别为经过弛豫收敛后 α 和 β 相表面结构的总能量; $E_{\alpha/\beta}$ 为 α/β 界面体系总能量。本工作中, α 和 β 相分别表示 γ 和 γ' 相。图 2(b) 显示界面模型黏附功随层数的变化关系。随界面层数增加, 黏附功先

快速上升, 直至层数增加到 8 层以上趋于稳定。表 1 统计显示, 随层数从 6 层增至 12 层, 晶格常数 a 和 b 趋于稳定, c 略有变化, 晶轴角度保持接近 90° 。由于 γ 基体相与 γ' 强化相晶格常数相近, 界面失配度较小, 晶格畸变有限, 因此选择 8 层的 $\gamma(001)$ 和 $\gamma'(001)$ 表面结构作为合金元素掺杂的计算研究模型。

表 1 不同原子层数界面体系的晶格常数和晶轴角度

Table 1 Lattice constants and interaxial angles of interfacial systems with different number of atomic layers

Number of atomic layers	Lattice constants/nm			Interaxial angles/ (°)		
	a	b	c	α	β	γ
6	0.5011	0.5014	2.9525	89.9	90.0	90.1
7	0.5012	0.5013	3.3070	90.0	90.1	89.9
8	0.5014	0.5013	3.6615	90.0	90.1	89.9
9	0.5012	0.5013	4.0160	90.0	90.0	89.9
10	0.5013	0.5012	4.3705	90.0	90.0	89.8
11	0.5012	0.5013	4.7250	90.1	89.9	90.0
12	0.5014	0.5013	5.0796	90.0	90.0	89.9

2.2 弹性性能的计算

材料的弹性性能(包括脆性、延展性、强度、硬度等)能够表征其力学性能。为研究合金元素对 γ 和 γ' 相弹性性能的影响, 本工作计算掺杂合金元素前后的弹性常数 C_{ij} 、体模量 B 、杨氏模量 E 、剪切模量 G 、泊松比 ν 、 B/G 等弹性模量。根据文献 [17] 的研究结果, 优先选取 γ' 相最稳定的 Al 位置进行合金元素掺杂。表 2 列出掺杂前后两相的弹性常数 C_{ij} , 其中, clean- γ 和 clean- γ' 分别为掺杂前 γ 和 γ' 相体系; M - γ (M =Co、Cr、Mo、W、Re 和 Ta) 和 M - γ' 分别为 M 合金元素掺杂 γ 和 γ' 相体系。由于计算模型是立方晶系, 仅有 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 3 个独立弹性常数。根据式 (3) 中立方晶系机械稳定性判断标准^[24], 所有模型均应满足力学稳定条件:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{44} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0 \quad (3)$$

表 2 显示掺杂前后体系的弹性常数均为正值且符合式 (3) 的条件, 表明体系机械稳定性良好。通过 Voigt-Reuss-Hill 经验公式^[25-27] 对掺杂前后体系的弹性模量 B 、 G 、 E 和 B/G 进行估算。体模量 B 表征材料抵抗体积变形的能力, B 值越大表明原子间结合力越强, 计算公式如下:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (4)$$

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(2C_{12} + C_{11}) \quad (5)$$

式中: B_V 和 B_R 分别为等应变和等应力体模量。剪

表 2 合金元素掺杂前后体系的弹性常数 C_{ij}

Table 2 Elastic constants C_{ij} of the systems before and after doping with alloy elements

System	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
Clean- γ	250.91	173.64	114.49
Co- γ	252.80	172.63	115.85
Cr- γ	260.60	172.97	122.31
Mo- γ	274.41	186.57	124.61
W- γ	277.83	187.89	126.61
Re- γ	276.90	185.17	127.98
Ta- γ	277.56	191.09	125.06
Clean- γ'	244.85	147.37	125.97
Co- γ'	217.72	158.70	119.28
Cr- γ'	232.93	153.07	127.92
Mo- γ'	237.39	167.49	131.52
W- γ'	247.23	163.50	133.87
Re- γ'	259.72	154.69	134.65
Ta- γ'	228.39	174.49	132.77

切模量 G 反映材料抵抗切应变的能力, G 值越大说明原子间定向键越显著。材料的韧性可通过 Pugh 判据^[28] B/G 的比值进行表征, 比值高于 1.75 为韧性材料。剪切模量 G 计算如下:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (6)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (7)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3C_{11} + 4C_{44} - 3C_{12}} \quad (8)$$

式中: G_V 和 G_R 分别为等应变和等应力剪切模量。杨氏模量 E 衡量材料硬度, E 值越大表明材料硬度越高^[29]。杨氏模量 E 和泊松比 ν 分别通过式(9)和式(10)计算得到:

$$E = \frac{9GB}{3B+G} \quad (9)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (10)$$

不同合金元素掺杂 γ 和 γ' 相前后的弹性模量计算结果如表 3 和图 3 所示, 可以看出不同合金元素对 γ 和 γ' 相弹性性能影响差异明显。在 γ 相中, 所有合金元素均提高弹性模量, 其中 Ta 元素的添加使体模量达到最大值 219.91 GPa, 与未掺杂相比

表 3 合金元素掺杂前后体系体模量、杨氏模量和剪切模量
Table 3 Bulk modulus, Young's modulus and shear modulus of the systems before and after doping with alloy elements

System	B/GPa	E/GPa	G/GPa
clean- γ	199.37	197.91	74.14
Co- γ	199.38	201.83	75.81
Cr- γ	202.13	214.69	81.14
Mo- γ	215.68	218.81	82.20
W- γ	217.80	222.15	83.51
Re- γ	216.43	225.40	84.96
Ta- γ	219.91	218.25	81.76
clean- γ'	179.56	222.90	86.19
Co- γ'	178.28	182.85	68.79
Cr- γ'	180.05	209.82	80.34
Mo- γ'	190.21	203.34	76.91
W- γ'	192.98	220.37	84.13
Re- γ'	190.04	238.83	92.53
Ta- γ'	193.33	191.19	71.59

提高 21 GPa, 最大程度地提高材料抗体积变形能力。Re 元素在提高杨氏模量和剪切模量方面表现

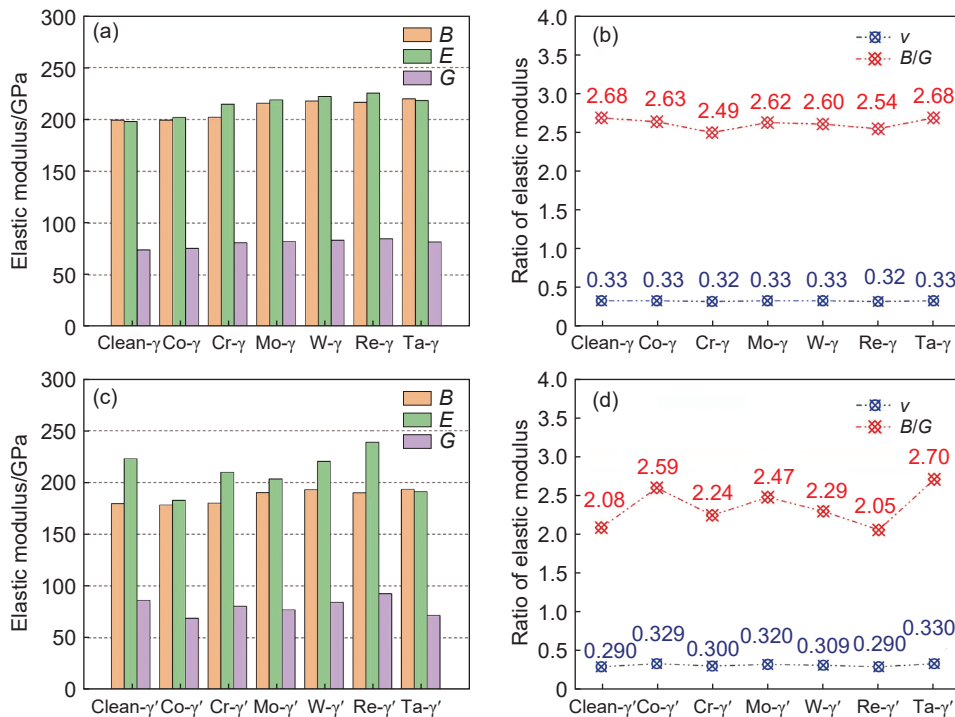


图 3 不同合金元素掺杂前后 γ 和 γ' 相体系的弹性模量、泊松比和 B/G 比值 (a) γ 相弹性模量; (b) γ 相泊松比和 B/G 比值; (c) γ' 相弹性模量; (d) γ' 相泊松比和 B/G 比值

Fig. 3 Elastic modulus, Poisson's ratio and B/G of the γ and γ' phase systems before and after doping with alloy elements (a)elastic modulus of γ phase; (b)Poisson's ratio and B/G of γ phase; (c)elastic modulus of γ' phase; (d)Poisson's ratio and B/G of γ' phase

最优异,分别为 225.40 GPa 和 84.96 GPa,相比于未掺杂 γ 相分别提高 27 GPa 和 11 GPa, W 元素次之。在 γ 相中,合金元素强化程度强弱顺序依次为 $Re>W>Mo>Ta>Cr>Co>$ 未掺杂 γ 相。在 γ' 相中, Ta 元素的加入使体模量达到最大值 193.33 GPa,与未掺杂 γ' 相相比增加 14 GPa,提高材料抗体积变形能力。Re 元素的强化效果更为突出,杨氏模量和剪切模量分别达到 238.83 GPa 和 92.53 GPa,相比未掺杂 γ' 相分别提高 16 GPa 和 6 GPa,甚至超过在 γ 相的强化程度,这与实验结果相符^[30]。在 γ' 相中,合金元素强化程度强弱顺序依次为 $Re>$ 未掺杂 γ' 相 $>W>Cr>Mo>Ta>Co$ 。利用原子探针断层扫描 (atom probe tomography, APT) 观察, Re 元素除了分布在基体和 γ' 相中,在 γ/γ' 界面处也发现明显的 Re 偏聚, Re 元素添加可以显著提高合金强度和抗蠕变性,称为 Re 强化效应^[31-33]。Ta 元素的添加使 B/G 比值达到 2.7,说明材料具有良好的韧性。由图 3 得到,所有体系的泊松比变化较小,均在 0.29~0.33 范围内,表明合金化对横向变形能力影响有限。综合来看,合金元素掺杂 γ 相中, Re 和 W 元素强化效果最显著, Ta 元素在提高体模量方面表现突出,而 Co 元素的强化效果最弱;对于 γ' 相, Re 强化效果最显著,其他元素未表现出明显的强化作

用, Ta 元素表现出较好的抗体积变形能力。

2.3 界面结构的拉伸性能

采用 DFT 模拟拉伸实验,研究 Co、Cr、Mo、W、Re 和 Ta 6 种合金元素对 γ/γ' 界面力学性能的影响。根据文献 [14] 报道,合金元素添加在界面 γ' -Ni₃Al 相一侧的 Al 位置最有利于提高合金的界面断裂强度。拉伸实验忽略横向泊松收缩,只弛豫原子位置。计算采用准静态方式进行弛豫,即以前一步变形后结构作为下一步初始结构,直至发生力学断裂。图 4(a) 显示界面结构在不同荷载的类解理过程,变形能 E_{Def} 由式(11)计算得到^[22,34]:

$$E_{Def} = \frac{E_{system}^M - E_{system}^0}{A_s} \quad (11)$$

式中: E_{system}^M 为不同应变体系能量; E_{system}^0 为未发生变形时体系能量。同时,为了得到合金最大理想抗拉强度和临界应变,计算拉伸过程中界面的应力-应变曲线由式(12)得到^[22,35]:

$$\sigma(\epsilon) = \frac{1 + \epsilon}{V(\epsilon)} \cdot \frac{\partial E_{total}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \quad (12)$$

式中: $\sigma(\epsilon)$ 为应变为 ϵ 下的应力; $V(\epsilon)$ 和 $E_{total}(\epsilon)$ 分别表示应变 ϵ 下超单胞的体积和总能量。图 4(b) 为各合金元素掺杂界面的变形能随应变的变化关

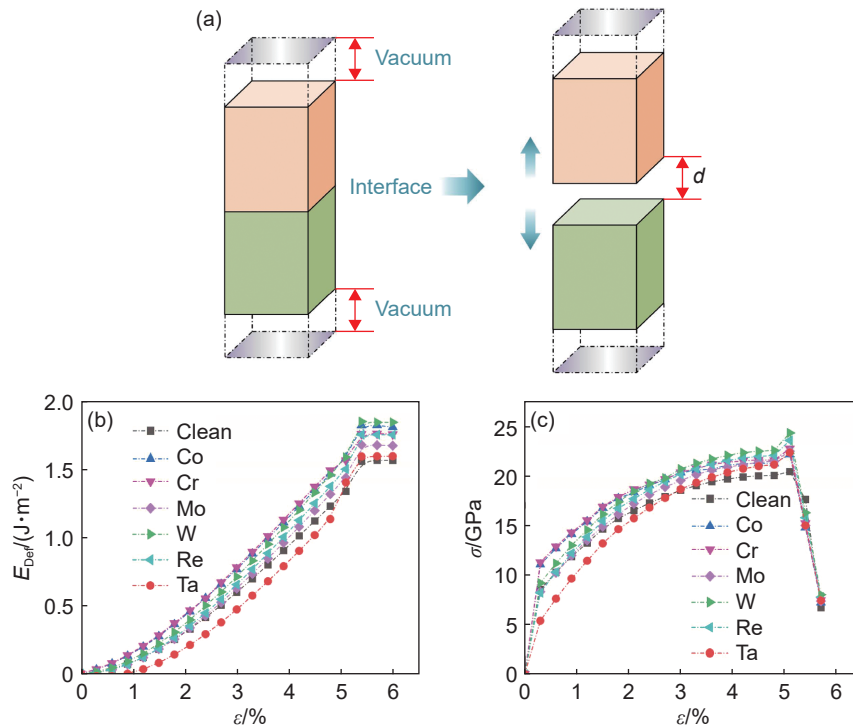


图 4 γ/γ' 界面结构拉伸过程的断裂示意图(a)及不同合金元素掺杂前后 γ/γ' 界面体系的变形能(b)和拉伸应力(c)随应变的关系

Fig. 4 Fracture schematic of the tensile process in γ/γ' interfacial structure (a) and deformation energy (b) and tensile stress (c) versus strain in γ/γ' interfacial system before and after doping with alloy elements

系。当应变小于临界应变 5.4% 时, 变形能随应变线性增加; 当应变超过临界应变后, 界面发生断裂。Re 和 W 元素掺杂后临界应变变形能最高, 分别约为 $1.84 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $1.75 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, Ta 元素掺杂后临界应变变形能最低, 为 $1.59 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

掺杂前后界面结构的理论应力-应变曲线如图 4(c) 所示。加入合金元素后应力随应变先增加后迅速减小, 可以看出, 合金变形经历从弹性变形(应力随应变线性增加)到塑性变形(之后应力随应变增加直至应力达到最大值)再到失稳(应力随应变迅速减小)的过程。Re 元素使合金表现出最大理想抗拉强度, 其值接近 25 GPa; 而 Co 元素使合金表现出最低拉伸性能, 拉伸应力最大仅为 17 GPa。Mo、Cr 和 Ta 元素对合金强度和延展性影响表现较为平衡。合金元素对界面拉伸性能的影响从强到弱的顺序为: $\text{Re} > \text{W} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Ta} > \text{Co} > \text{未掺杂界面(clean)}$, 这与报道的合金元素对强化效果影响顺序保持一致^[14]。

2.4 差分电荷密度分析

差分电荷密度可以直观表征界面电荷的空间分布, 反映原子之间成键能力强弱。为揭示理想拉伸后不同合金元素与近邻 Ni 和 Al 原子间的成键特性, 将 Co、Cr、Mo、W、Re 和 Ta 原子替换 Al 原子位置进行拉伸, 计算在 (110) 面上 γ/γ' 界面的差分电荷密度。图 5~图 7 为 γ/γ' 界面在不同拉伸应变条件下 (110) 面的差分电荷密度。图中上半部分是差分电荷密度分布二维图, 下半部分是相应的三维图, 红色区域代表电荷富集, 蓝色区域代表电荷耗

竭, 绿色区域为接近中性。图 5 为在未经过拉伸 ($\varepsilon=0\%$) 条件下界面差分电荷密度分布。由图 5(a) 可以看出, 在未掺杂界面 (clean) 中, Ni 和 Al 原子间存在明显的电荷转移, 呈现红蓝相间的分布特征, 表明形成较强的共价键。引入合金元素后, 因 Co、Cr 与 Ni 原子具有相近电负性, 对电荷分布影响较小; 而 Mo、W、Re 和 Ta 元素的掺杂导致明显的电荷重新分布, 在掺杂原子周围形成强电荷富集区。其中 Re 和 W 元素的影响范围最大, 不仅改变近邻原子的电子结构, 而且显著影响次近邻原子。差分电荷密度三维分布图表明, Re 和 W 原子与基体 Ni2 和 Ni3 原子间的电荷转移增强界面原子间的电子共用, 从而提高界面结合稳定性。

图 6 为在 $\varepsilon=5\%$ 条件下, 合金元素掺杂对 γ/γ' 界面 (110) 面差分电荷密度分布的影响。与未拉伸状态相比, 拉伸应变导致界面电荷分布发生明显重排, 特别是在 Ni1~Ni4 原子周围区域, 电荷富集和耗竭显著增加。Co 和 Cr 原子周围电荷分布变化相对不明显, 影响范围较小(图 6(b) 和 (c))。值得注意的是, Re 和 W 元素表现出最强的电荷重新分布效应, 表明这些元素通过调整电子结构来适应应变, 从而提高界面变形能力(图 6(e) 和 (f))。差分电荷密度三维分布图清晰显示应变导致电子云明显变形和重排。差分电荷密度分布随应变的变化揭示了合金元素对界面强化的作用, 特别是 Re 和 W 元素通过形成更强键合, 提供更好的应变适应能力, 维持界面结构完整性。

为了更直观地反映界面拉伸断裂后差分电荷

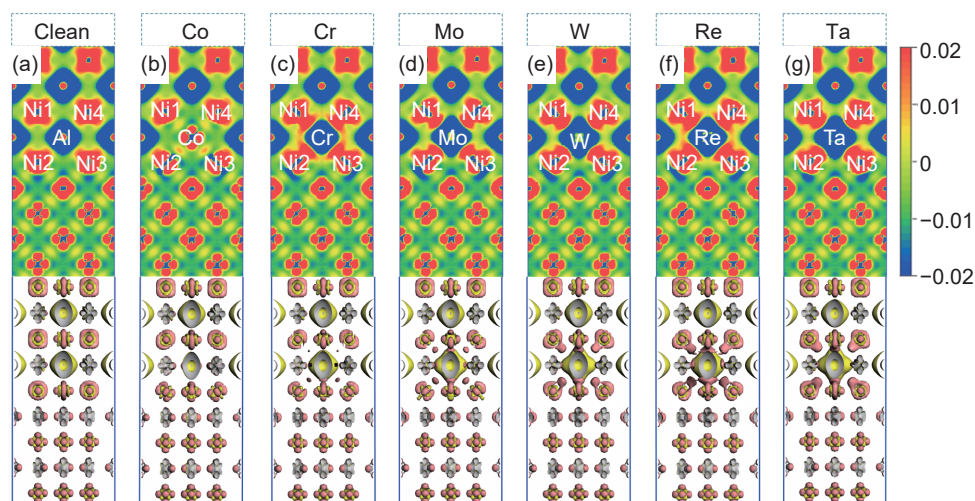


图 5 未掺杂(a), 掺杂 Co(b), Cr(c), Mo(d), W(e), Re(f)和 Ta(g)合金元素 γ/γ' 界面在未拉伸条件下 (110) 面的差分电荷密度图

Fig. 5 Differential charge density of (110) plane in γ/γ' interface before (a) and after doping with Co(b), Cr(c), Mo(d), W(e), Re(f) and Ta(g) alloy elements in the unstretched state

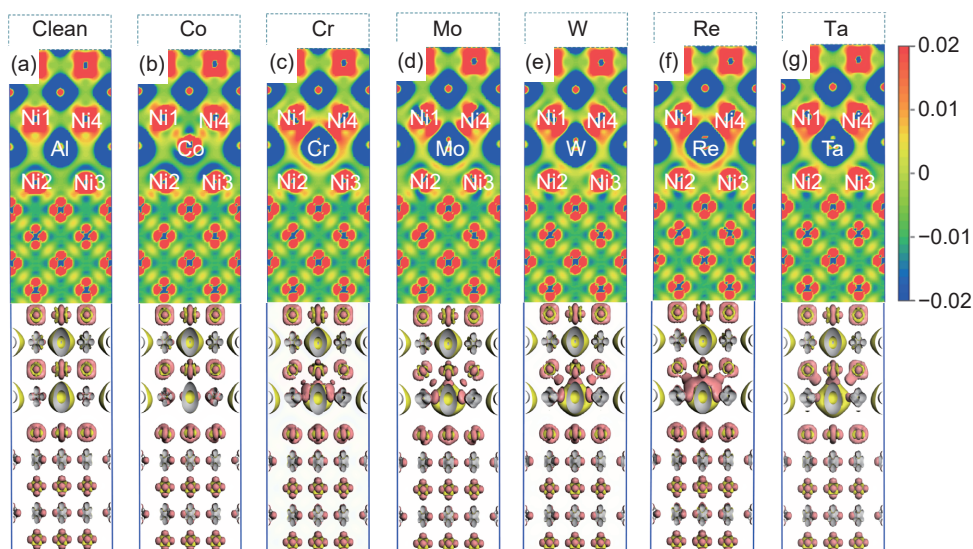


图6 未掺杂(a), 掺杂 Co(b), Cr(c), Mo(d), W(e), Re(f)和 Ta(g)合金元素 γ/γ' 界面在拉伸应变为 5% 条件下 (110)面的差分电荷密度图

Fig. 6 Differential charge density of (110) plane in γ/γ' interface before(a) and after doping with Co(b), Cr(c), Mo(d), W(e), Re(f)and Ta(g) alloy elements with tensile strain of 5%

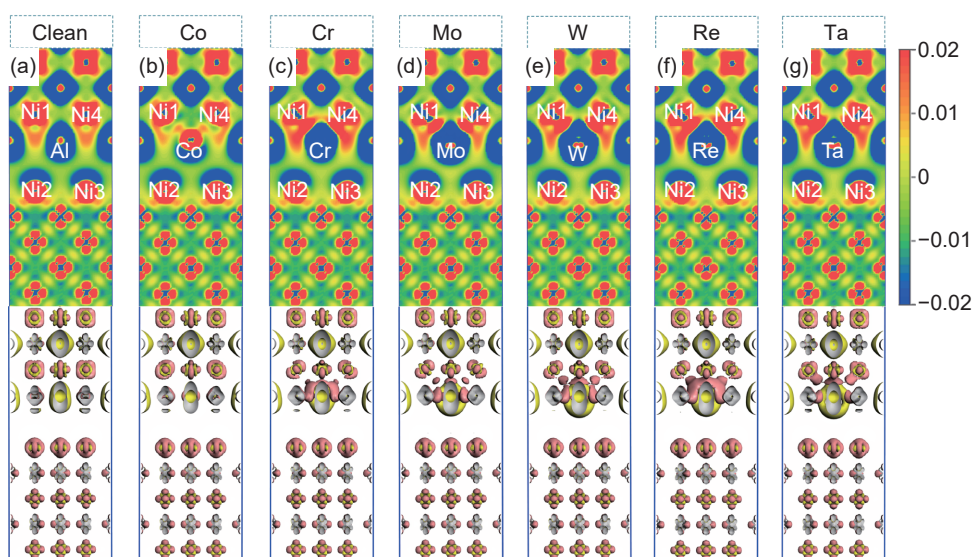


图7 未掺杂(a), 掺杂 Co(b), Cr(c), Mo(d), W(e), Re(f)和 Ta(g)合金元素 γ/γ' 界面在拉伸应变为 10% 条件下 (110)面的差分电荷密度图

Fig. 7 Differential charge density of (110) plane in γ/γ' interface before(a) and after doping with Co(b), Cr(c), Mo(d), W(e), Re(f)and Ta(g) alloy elements with tensile strain of 10%

密度的分布状态, 计算在应变达到 10% 时, γ/γ' 界面断裂后 (110)面的差分电荷密度特征, 如图 7 所示。在大应变条件下, 界面的电子结构呈现出显著的变化特征。在未掺杂界面状态下, 与未拉伸和应变为 5% 条件相比, 界面处的差分电荷密度分布已经完全偏离初始未拉伸的有序状态。Ni1~Ni4 原子周围区域的电荷极化进一步增强, 表明界面断裂前键合经历了剧烈的重构过程。与此同时, 差分电荷密度三维分布图显示电子云严重变形, 说明化学键已经处于断裂状态。因此, 界面差分电荷密度分

布的差异直接反映不同合金元素对界面结合强度和稳定性的影响。Re 和 W 元素通过形成更强的局部键合作用, 提高界面结合强度, 这与上述弹性常数和变形能的计算结果一致。

2.5 界面间电子态密度分析

合金体系的电子结构也可以通过近邻原子间的电子态密度 (density of states, DOS) 来反映, 有分波态密度 (partial density of states, PDOS) 和总态密度 (total density of states, TDOS) 两种形式。为了从电子层面深层剖析电子态能级的运动趋势、成键电

子分布和轨道杂化作用,讨论不同合金元素掺杂的 γ/γ' 界面电子态分布特征,分析体系中近邻原子间成键电子的相互作用。

图8~图10为不同应变条件下 γ/γ' 界面的DOS分布,图中虚线表示费米能级对应位置,这里将费米能级移至0 eV,作为参考能级。图8为未拉伸状态下不同合金元素掺杂界面的DOS分布,在未掺杂界面中(图8(a)),Ni原子主要表现为3d轨道电子特征,在费米能级附近形成局域态;Al原子的3s和3p态在低能区形成杂化,与Ni原子形成共价键合。费米能级处的较低能隙表明界面处原子成键具有金属性质。Co元素掺杂后(图8(b)),Co与Ni原子的3d电子能量位置接近,Al原子的3p轨道电子峰值减弱,对界面电子结构影响较小。Cr和Mo与Al原子的3p轨道电子存在重叠,表明

形成新的键合。W和Re原子在深能级区域(-40 eV附近)表现强烈的f电子特征峰,且费米能级附近呈现多轨道局域化特征。Ta原子的d轨道电子杂化峰较弱,与上述变形能和拉伸应力计算结果趋势一致。这表明Co和Cr原子主要通过d电子态与基体相互作用,而Mo、W、Re和Ta原子则通过多轨道提供更复杂的电子相互作用。

图9为在应变为 $\varepsilon=5\%$ 条件下,掺杂合金元素对界面电子结构的影响。与未拉伸状态相比,未掺杂界面中Ni原子的3d态在费米能级附近分布更尖锐,Al原子的3s和3p态更分散,表明键合状态发生显著改变。Co掺杂体系中,Co和Ni原子的3d态杂化减弱;Cr原子的3d态和Mo原子的4d态能级明显分裂;W和Re原子在深能级区域(-40 eV附近)f电子态密度基本保持不变,而

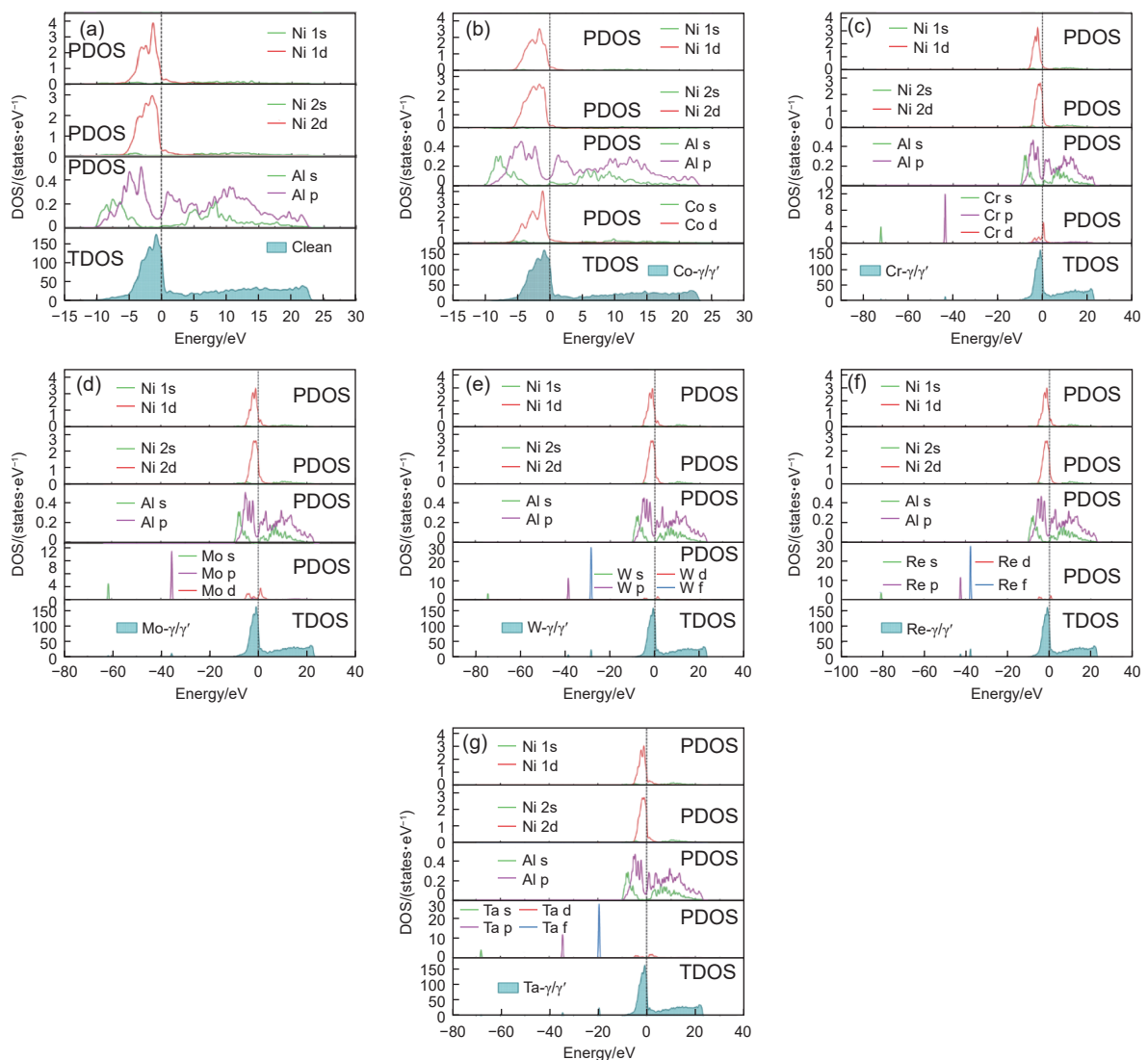


图8 未掺杂(a),掺杂Co(b),Cr(c),Mo(d),W(e),Re(f)和Ta(g)合金元素 γ/γ' 界面在未拉伸条件下的态密度

Fig. 8 DOS of γ/γ' interface before (a) and after doping with Co (b), Cr (c), Mo (d), W (e), Re (f) and Ta (g) alloy elements in the unstretched state

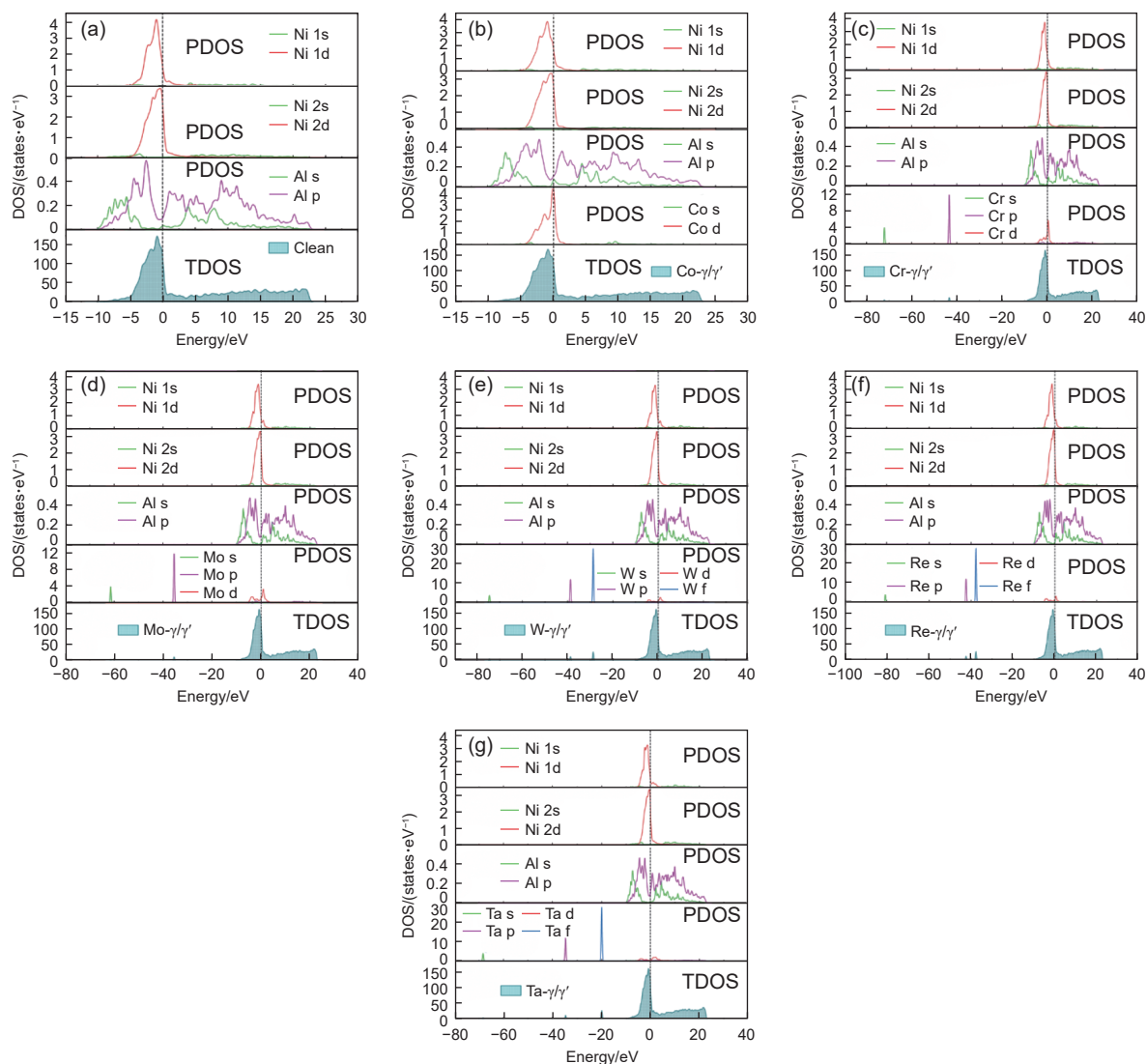


图9 未掺杂(a), 掺杂 Co(b), Cr(c), Mo(d), W(e), Re(f) 和 Ta(g)合金元素 γ/γ' 界面在应变为 5% 条件下的态密度

Fig. 9 DOS of γ/γ' interface before (a) and after doping with Co (b), Cr (c), Mo (d), W (e), Re (f) and Ta (g) alloy elements with tensile strain of 5%

d 电子态在费米能级附近表现明显重新分布。Ta 原子掺杂后, 其 f 电子表现出较强稳定性, 但费米能级附近的 d 和 p 轨道杂化峰减少。电子结构的变化表明, Co、Cr 和 Mo 原子主要通过 d 和 p 电子态重排适应应变, 而 W 和 Re 原子则通过多轨道协同效应响应变形, 其中 f 电子表现出稳定性, 这也解释它们显著的强化效果。

在应变为 $\varepsilon=10\%$ 合金拉伸断裂后, 掺杂合金元素对界面电子结构的影响见图 10。未掺杂界面中 Ni 原子的 3d 态在费米能级处由低能价带向高能导带发生右移, Al 原子的 s 和 p 态变得离散, 表明化学键断裂。Co 掺杂体系失去原有杂化特征; Cr 和 Mo 原子的深能级特征峰强度降低; W 和 Re 原子的 f 电子态 (分别对应 -30 eV 和 37 eV 能量附近) 的特征峰仍存在, d 电子在费米能级附近发生右

移, 多轨道之间的杂化作用减弱, 表明化学键断裂; Ta 原子的 f 电子相对稳定, 但 Ni 原子的 d 电子右移导致价带和导带间电子减少。合金 γ/γ' 界面电子结构整体表现为电子轨道峰向右移向高能级, 最终导致界面原子间键合减弱, 发生断裂。

前人的研究结果验证了本工作的有效性, γ/γ' 高温合金的性能优化和相稳定性与合金成分的调控密切相关。此外, 研究表明 W、Mo 和 Cr 元素加入使合金发生明显硬化, 并提高了抗氧化性^[36]。同时, 少量 Ta 元素添加有利于发生局部相变 (γ' 到 η 相) 诱导强化^[37]。上述实验分析与本工作计算合金元素对合金弹性模量和拉伸性能结果一致。事实上, 过量 Cr、Mo、W 等难熔元素的存在促进 TCP 相析出, 因此必须严格控制元素含量, 确保微观结构的稳定性。DFT 计算基于理想界面结构揭

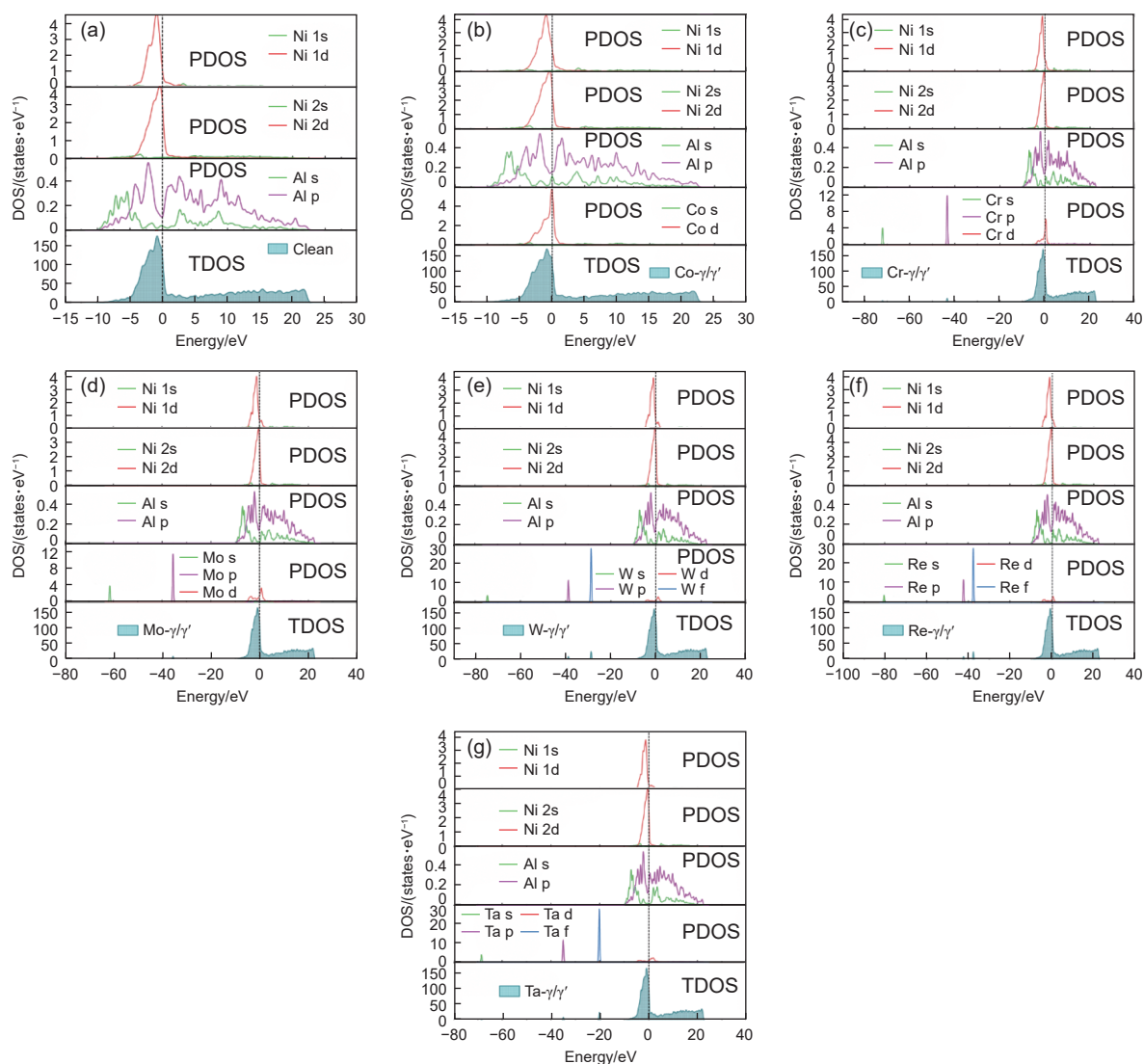


图 10 未掺杂(a), 掺杂 Co(b), Cr(c), Mo(d), W(e), Re(f)和 Ta(g)合金元素 γ/γ' 界面在应变为 10% 条件下的态密度

Fig. 10 DOS of γ/γ' interface before (a) and after doping with Co(b), Cr(c), Mo(d), W(e), Re(f) and Ta(g) alloy elements with tensile strain of 10%

示体系的能量变化与断裂机制的关系, 无法完全考虑实际界面存在的位错等复杂缺陷, 因此存在一定局限性。

3 结论

(1) 根据弹性性能计算, Re 和 W 元素在 γ 和 γ' 相中表现出最为显著的强化效果, Re 元素对杨氏模量和剪切模量的提升最为明显, 分别提升了 16 GPa 和 6 GPa, 而 Ta 元素显著提高 γ 相体模量, 其值增加了 14 GPa 左右。所有合金体系的 B/G 比值均大于 1.75, 表明合金具有良好韧性。

(2) 通过计算 γ/γ' 界面拉伸性能, 不同合金元素均提高 γ/γ' 界面变形能和理想抗拉强度。其中, Re 元素掺杂体系具有最高变形能 (约 $1.84 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$)

和理想抗拉强度 (约 25 GPa)。合金元素对界面拉伸性能的强化效果由强到弱依次为 $\text{Re} > \text{W} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Ta} > \text{Co} > \text{未掺杂界面}$ 。

(3) 通过分析 γ/γ' 界面电子结构, Mo、W、Re 和 Ta 元素掺杂导致电荷在界面处明显重新分布, 形成强键合作用; Co 和 Cr 原子与 Ni 原子具有相近电负性, 因此电荷分布影响较小。此外, W 和 Re 原子通过多轨道协同作用适应应变, f 电子表现出稳定性, 这是显著提高界面抗拉强度的根本原因。

参考文献:

- [1] 赵云松, 杨昭, 陈瑞志, 等. Ru 对第四代镍基单晶高温合金 DD22 长期时效组织演化的影响[J]. 材料工程, 2022, 50(9): 127-136.

- ZHAO Y S, YANG Z, CHEN R Z, et al. Effect of Ru on microstructure evolution of the fourth generation nickel-based single crystal superalloy DD22 during long-term aging[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(9): 127-136.
- [2] 李可馨, 侯星宇, 王诗洋, 等. 第三代镍基单晶高温合金大间隙钎焊接头的微观组织和力学性能[J]. *航空材料学报*, 2021, 41(5): 78-85.
- LI K X, HOU X Y, WANG S Y, et al. Microstructure and mechanical properties of wide gap brazing joint of the third-generation nickel-based single crystal superalloy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(5): 78-85.
- [3] BAGOT P A, SILK O B W, DOUGLAS J O, et al. An atom probe tomography study of site preference and partitioning in a nickel-based superalloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 125: 156-165.
- [4] 张金虎, 许海生, 郭辉, 等. 外加应力下单晶高温合金中 γ' 相筏化的相场模拟研究[J]. *金属学报*, 2024, 12(30): 1-19.
- ZHANG J H, XU H S, GUO H, et al. A phase field simulation of γ' phase rafting in single crystal superalloys under applied stress[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2024, 12(30): 1-19.
- [5] AMOUYAL Y, MAO Z G, SEIDMAN D N. Effects of tantalum on the partitioning of tungsten between the γ - and γ' -phases in nickel-based superalloys: linking experimental and computational approaches[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(18): 5898-5911.
- [6] HUANG Y, MAO Z, NOEBE R D, et al. The effects of refractory elements on Ni-excesses and Ni-depletions at $\gamma(\text{fcc})/\gamma'(L1_2)$ interfaces in model Ni-based superalloys: atom-probe tomographic experiments and first-principles calculations[J]. *Acta Materialia*, 2016, 121: 288-298.
- [7] DIRAND L, CORMIER J, JACQUES A, et al. Measurement of the effective γ/γ' lattice mismatch during high temperature creep of Ni-based single crystal superalloy[J]. *Materials Characterization*, 2013, 77: 32-46.
- [8] LONG H B, MAO S C, LIU Y N, et al. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys—a review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 743(30): 203-220.
- [9] FAN H, LONG H B, ZHAO J B, et al. Effect of γ' size on the high-temperature low-stress creep of nickel-based single-crystal superalloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2025, 921: 147603.
- [10] 张宇, 王清, 董红刚, 等. 基于团簇模型设计的镍基单晶高温合金 (Ni, Co)-Al-(Ta, Ti)-(Cr, Mo, W) 及其在 900 °C 下 1000 h 的长期时效行为[J]. *金属学报*, 2018, 54(4): 591-602.
- ZHANG Y, WANG Q, DONG H G, et al. Nickel-based single-crystal superalloys (Ni, Co)-Al-(Ta, Ti)-(Cr, Mo, W) designed by cluster-plus-glue-atom model and their 1000 h long-term behavior at 900 °C[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(4): 591-602.
- [11] YU X X, WANG C Y. The effect of alloying elements on the dislocation climbing velocity in Ni: a first-principles study[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(19): 5914-5920.
- [12] 廖飞, 范世通, 邓运来, 等. 高强铝合金中间相 Al_2Cu , Al_2CuMg 和 MgZn_2 性能的第一性原理计算[J]. *航空材料学报*, 2016, 36(6): 1-8.
- LIAO F, FAN S T, DENG Y L, et al. First-principle calculations of mechanical properties of Al_2Cu , Al_2CuMg and MgZn_2 intermetallics in high strength aluminum alloys[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(6): 1-8.
- [13] WU X X, WANG C Y. Influence of alloying elements upon the theoretical tensile strength of Ni-based model superalloy: γ -Ni/ γ' - Ni_3Al multilayer[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 119: 120-129.
- [14] GONG X F, YANG G X, FU Y H, et al. First-principles study of Ni/ Ni_3Al interface strengthening by alloying elements[J]. *Computational Materials Science*, 2009, 47(2): 320-325.
- [15] ZHAO W Y, SUN Z M, GONG S K. Vacancy mediated alloying strengthening effects on γ/γ' interface of Ni-based single crystal superalloys: a first-principles study[J]. *Acta Materialia*, 2017, 135: 25-34.
- [16] XUE H T, LI J Z, TANG F L, et al. Unraveling the formation mechanism of hydrogenated vacancy at γ -Ni/ γ' - Ni_3Al phase interface and its roles in interfacial stability and strength[J]. *Computational Materials Science*, 2021, 194: 110449.
- [17] 王志勤, 赵宇宏, 侯华, 等. 5d 过渡金属在 Ni_3Al 中掺杂效应的第一性原理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(6): 1381-1386.
- WEN Z Q, ZHAO Y H, HOU H, et al. First-principles study of doping effects of 5d transition metals in Ni_3Al [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(6): 1381-1386.
- [18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169.
- [19] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. General-

- ized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [21] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [22] YUAN X H, XIAO Y Y, WANG G C, et al. TiN inducing ferrite nucleation based on the bcc-Fe/TiN interfaces formation at atomic scale by first-principles calculation[J]. *Computational Materials Science*, 2021, 197: 110570.
- [23] CHEN L, LI Y F, XIAO B, et al. A hierarchical high-throughput first principles investigation on the adhesion work, interfacial energy and tensile strength of NiTi₂(100)/ α -Al₂O₃(0001) interfaces[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2932-2944.
- [24] NYE J F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*[M]. New York: Oxford University Press, 1985.
- [25] VOIGT W. *Lehrbuch der Kristallphysik: (mit ausschluss der kristalloptik)*[M]. Leipzig: BG Teubner, 1910.
- [26] REUSS A, ANGEW Z. Calculation of flow limits of mixed crystals on the basis of plasticity of single crystals[J]. *Journal of Mathematics and Mechanics*, 1929, 9: 49-57.
- [27] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. *Proceedings of the physical society: section A*, 1952, 65(5): 349-354.
- [28] PALMER S B, LEE E W. The elastic constants of chromium[J]. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experiment and Applied Physics*, 1971, 24(188): 311-318.
- [29] CHEN Q, HUANG Z, ZHAO Z, et al. Thermal stabilities, elastic properties and electronic structures of B2-MgRE(RE=Sc, Y, La) by first-principles calculations[J]. *Computational Materials Science*, 2013, 67: 196-202.
- [30] LUO L, AI C, MA Y, et al. Influence of temperature on the lattice misfit and elastic moduli of a Ni based single crystal superalloy with high volume fraction of γ' phase[J]. *Materials Characterization*, 2018, 142: 27-38.
- [31] WU X, MAKINENI S K, LIEBSCHER C H, et al. Unveiling the Re effect in Ni-based single crystal superalloys[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 389.
- [32] WU X, MAKINENI S K, KONTIS P, et al. On the segregation of Re at dislocations in the γ' phase of Ni-based single crystal superalloys[J]. *Materialia*, 2018, 4: 109-114.
- [33] ZHANG J, HUANG T, LU F, et al. Unveiling the Re segregation at γ/γ' interface in Ni-based superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 204: 114131.
- [34] HU J W, XIAO Z B, HUANG Y C. Segregation of solute elements and their effects on the strength of Al Σ 5 (210) [001] symmetrical tilt grain boundary in 2219 alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 800: 140261.
- [35] LUO W D, ROUNDY D, COHEN M L, et al. Ideal strength of bcc molybdenum and niobium[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(9): 094110.
- [36] SUN X Y, ZHANG L F, PAN Y M, et al. Tuning Mo/W ratio to improve high temperature oxidation resistance of single crystal nickel base superalloys[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 107826.
- [37] SMITH T M, ESSER B D, ANTOLIN N, et al. Phase transformation strengthening of high-temperature superalloys[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 13434.

收稿日期: 2025-01-10; 录用日期: 2025-03-13

基金项目: 装备预研技术项目(3020402080402)

通讯作者: 于皓(1991—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为增材制造用镍基合金计算设计, 联系地址: 辽宁省沈阳市和平区南湖街道文化路3巷11号东北大学(南湖校区)(110819), E-mail: yuhao@ral.neu.edu.cn

(本文责编: 王俊丽)