

Re 与 Ru 合金化对 Ni/Ni₃Al 相界电子结构影响的 第一原理研究*

彭平 陈律 周惦武 田泽安 韩绍昌

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

金涛 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 采用第一原理赝势平面波方法研究了 Re 与 Ru 合金化前后 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 相界的电子与能态结构. 断裂功计算结果显示: Re 置换 γ -Ni 相区中的 Ni 或 Ru 置换 γ' -Ni₃Al 相区中的 Al, 均可提高 Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度; Re 与 Ru 在相界区复合合金化时, 当 Re 与 Ru 分别占据共格 (002) γ/γ' 原子层邻近 (001) γ 原子层上的 Ni 原子位与 (001) γ' 原子层上的 Al 原子位时, γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 相界的断裂强度可进一步提高, 若其中的 Ru 置换 γ' -Ni₃Al 相区内层 Al, 则复合合金化 Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度不仅没有提高, 反而比 Ru 单独合金化时 Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度还低. 电子态密度与电子密度分布图的分析表明: Re 与 Ru 合金化对 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 相界断裂强度的影响可归因于 Re 和 Ru 与其最近邻 Ni 原子间强烈的电子相互作用引起的相界区域层间原子成键相互作用的改变.

关键词 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 相界, 合金化效应, 第一原理计算, 电子结构

中图分类号 TG132.33

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)02-0137-07

A FIRST-PRINCIPLES STUDY ON ELECTRONIC STRUCTURES OF Ni/Ni₃Al INTERFACES WITH Re AND Ru ADDITIONS

PENG Ping, CHEN Lü, ZHOU Dianwu, TIAN Zean, HAN Shaochang

School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082

JIN Tao, HU Zhuangqi

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: PENG ping, professor, Tel: (0731)8821610, Fax: (0731)8821483, E-mail: ppeng@hnu.cn

Supported by Science & Technology Program of Hunan Province (No.06FJ4117) and Research Fund for

Doctoral Program of Ministry of Education of China (No.20050532006)

Manuscript received 2006-04-10, in revised form 2006-10-17

ABSTRACT Using a first-principles plane-wave pseudopotential method, the energetics and electronic structures of Ni/Ni₃Al interface with Re and Ru additions have been calculated. The calculation of Griffith rupture work W demonstrated that either the substitution of Re atom for Ni atom in γ -Ni block or Ru atom for Al atom in γ' -Ni₃Al block are profitable to improve the rupture strength of the interface. The multiple addition of Re and Ru can further improve the strength of the interface when Re and Ru atoms occupy respectively at Ni and Al sites at (001) atomic layers adjacent to the coherent (002) interfacial atomic layer. Whereas, when Ru atom locates at Al site in γ' -Ni₃Al block and far away from the coherent (002) interfacial layer, the multiple addition will decrease the interface strength to a lower value than that with only Ru addition. The analyses of electron densities of states (DOS) and the distributions of valence electron densities revealed that the effect of Re and Ru is attributed to the stronger electronic interactions of Re-Ni and Ru-Ni within first nearest neighbor.

KEY WORDS γ -Ni/ γ' -Ni₃Al interface, alloying effect, first-principle calculation, electronic structure

* 湖南省科技计划项目 06FJ4117 与教育部博士点基金项目
20050532006 资助

收到初稿日期: 2006-04-10, 收到修改稿日期: 2006-10-17

作者简介: 彭平, 男, 1965年生, 教授, 博士

Ni 基单晶超合金主要由具有 L1₂-Ni₃Al 结构的 γ' 析出相共格沉淀在 fcc-Ni 固溶体 γ 基体上构成. 以添加合金化元素 Re 和 Ru 为标志, Ni 基单晶超合金已发展到第四代^[1]. 原子探针-场离子显微镜 (AP/FIM) 分析

发现: Re 主要偏聚在 γ/γ' 相界的前沿, 并在 γ' 相前形成了一个类似“碗状”的富 Re 区^[2,3], 阻碍 γ' 强化相的粗化, 但 Re 含量过高时, 则容易形成有害的 TCP 相^[4]. 为避免 TCP 相的形成, 第四代单晶合金中进一步添加了合金化元素 Ru. 最近的实验发现: Ru 主要占据 γ' 相中的 Al 点阵位^[1], 并且相对于前三代单晶合金, 其高温蠕变性能明显提高. 服役实验与断裂分析表明: γ/γ' 相界的结构对决定 Ni 基单晶超合金蠕变强度与寿命的 γ' 沉淀相形状、尺寸和长大速率等有很大影响^[5], 从某种意义上讲, Ni 基单晶合金高温性能的提高甚至可归因于 γ/γ' 相界合金化元素的强韧化效应, 因此, 为了深化对现有实验结果的理解以指导新型合金的设计, 有必要对 γ/γ' 相界 Re 与 Ru 合金化的强韧化机制进行比较深入的研究.

考虑到相界的结构特性主要取决于其相界区域电子相互作用类型与强弱, 而实验上又很难对这种微区电子价键结构进行准确测定, 因此, 目前对相界结构特性的研究主要采用基于量子力学的第一原理计算方法^[6]. 关于 γ/γ' 相界, 其研究虽然不像金属/氧化物相界广泛, 但最近几个作者采用不同的方法也曾对其合金化元素的强韧化效应进行了研究^[7-11]. 采用分子轨道理论 DV-X α 方法, Liu 等人^[7] 考察了 B, P, C, O, N 等微量元素对 Ni/Ni₃Al 团簇模型相界结合强度的影响. Chen 等人则进一步采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 DMol 程序, 计算了 Mo, W, Nb 等单独合金化^[8]、Re 和 Ru^[9] 及 Re 和 S^[10] 复合合金化时 Ni/Ni₃Al 团簇模型电子结构和价键特性, 并通过层内与层间原子的重叠聚居数分析, 表征和考察了掺杂与合金化前后 Ni/Ni₃Al 相界的剪切强度与区域韧性. 采用超胞模型, 运用赝势平面波方法 CASTEP 程序, Peng 等人^[12-14] 进一步考察了 P, B 掺杂^[13] 与 Re 合金化^[14] 等对 Ni/Ni₃Al 界面断裂强度与脆化特性的影响, 并从电子与价键结构上对其强韧化机制进行了初步分析. 考虑到 Chen 等人在考察 Re 合金化时仅考虑了 Re 占据 γ' -Ni₃Al 相中 Al 原子位的情形, 而原子探针-场离子显微镜 (AP/FIM) 分析结果却表明 Re 主要富聚在 γ -Ni 相中占据 Ni 点阵位, 为此本文进行了相应的计算, 以进一步考察 Ru 合金化对 γ/γ' 相界结构特性的影响, 并对 Ni/Ni₃Al 相界复合合金化时 Re 与 Ru 强韧化作用与机制进行了重点研究.

1 计算模型与方法

1.1 计算方法

计算采用 CASTEP 总能计算软件包. CASTEP 是基于密度泛函理论 (DFT) 的第一原理赝势平面波方法^[15]. 采用周期性边界条件, 晶体波函数由平面波基组展开, 交换-关联能用局域密度近似 (LDA), 赝势采用在倒空间表述的 Cepeley-Alder 超软 (ultrasoft) 赝势^[16], 动能截断点取 330.0 eV. 使用基集修正^[17] 以及 Pulay 密度混合法^[18]. 各项计算之前, 先用

Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法^[19] 进行几何优化. 自洽计算 (SCF) 时, 体系总能量收敛值取 1.0×10^{-3} eV/atom, 每个原子上的力低于 1 eV/nm, 公差偏移小于 5.0×10^{-3} nm, 应力偏差小于 0.2 GPa.

1.2 表面模型测试

基于 Harada 等人^[20] AP/FIM 测试结果, 即 Ni 基单晶超合金以 {002} 原子层为中心形成了共格与半共格 γ/γ' 相界, 本文构造了 Ni/Ni₃Al 相界模型. 在构造 Ni/Ni₃Al 相界模型前, 首先对 γ 与 γ' 相的表面模型进行了测试, 即选取 Ni(002) 表面与 Ni₃Al(001) 表面为研究对象, 考察了原子层数 N 对其表面能 σ 的影响.

对于非极性 Ni(002) 表面, 根据热力学定义, 表面能可通过下式计算^[21]:

$$\sigma_{\text{Ni}} = \frac{1}{2S_s} (E_s^N - n_{\text{Ni}}\mu_{\text{Ni}} + pV - TS) \quad (1)$$

其中, E_s^N 是完全弛豫后 N 层表面模型的总能量, S_s 是表面模型的表面积, μ_{Ni} 是 fcc-Ni 的化学势, n_{Ni} 是相应表面超胞模型中 Ni 原子的数目. 在 $T=0$ K 和恒压条件下, 忽略 pV 和 TS 的影响. 计算显示 (见图 1a): 当原子层数 N 达到 9 时, Ni(002) 表面能 σ_{Ni} 趋于稳定, 表明进一步增加原子层数时其内层原子对模型表面能的影响已可忽略不计.

对于极性 Ni₃Al(001) 表面, 考虑到其表面模型中 Ni 与 Al 原子数目不同, 采用上式计算的表面能不为定值, 为此本文采用 $\delta E = (E_s^N - E_s^{N-2})$ 计算了不同原子层数 Ni₃Al(001) 表面模型总能的变化量 δE , 以此确定表面模型的有效原子层数^[22]. 计算结果见图 1b. 从图 1b 可见, 当原子层数达到 $N \geq 7$ 时, Ni₃Al(001) 表面模型总能的变化量 δE 即趋于恒定, 表明其有效表面模型的最低原子层数为 $N=7$.

1.3 相界计算模型

假定基体 γ 与析出相 γ' 完全共格, 基于 Harada 等人^[20] AP/FIM 分析结果, 以 γ -Ni 与 γ' -Ni₃Al 公共原子层 {002} 为界面构造 Ni/Ni₃Al 超胞模型. 超胞晶格常数, $a = (a_{\text{Ni}} + a_{\text{Ni}_3\text{Al}})/2$. 模型由 9 个 Ni 原子层与 7 个 Ni₃Al 原子层组成, 包含 64 个原子和两个对称相界, 如图 2a 所示, 其中 (001) γ 、(001) γ' 和 (002) γ/γ' 分别表示 γ -Ni 相区与 γ' -Ni₃Al 相区中 (001) 原子层和 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 相界共格 (002) 原子层. 忽略两个相邻相界之间的相互作用. 由于 (002) 原子层既可看成 fcc-Ni 相的表面, 也可看作 L1₂-Ni₃Al 相的表面, 因此, 上述模型存在如下两种取向关系, 即: (002) γ //(001) γ' 和 (001) γ //(002) γ' . 相应地, 存在如下 4 个表面模型, 即: γ -Ni 相 (002) 与 γ' -Ni₃Al 相 (001) 表面模型和 γ -Ni 相 (001) 与 γ' -Ni₃Al 相 (002) 表面模型 (见图 2b 和图 2c). 考虑到先前的实验^[2,3] 与理论^[14] 研究结果, 即 Re 优先占据 γ -Ni 相区的 a 点阵位 (见图 2a), Ru 主要占据

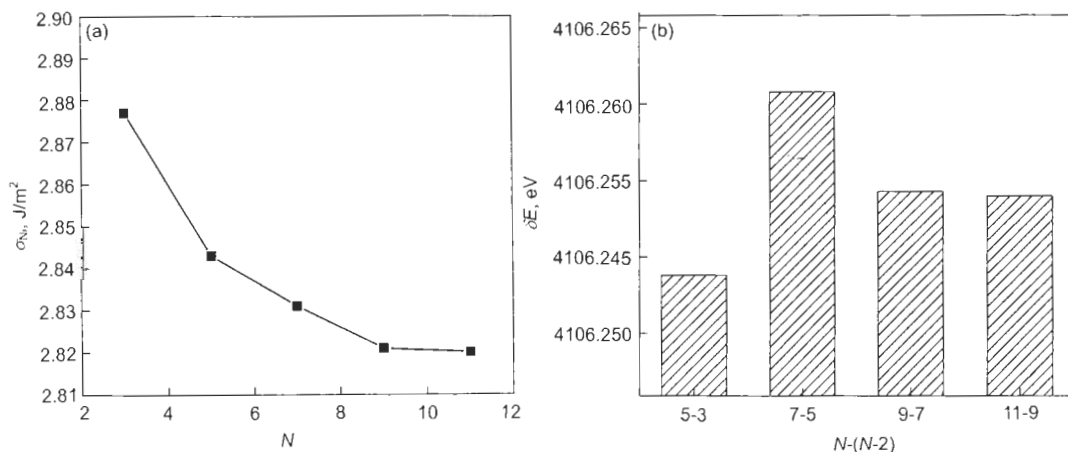


图 1 Ni(002) 表面能 σ_{Ni} 与 Ni₃Al(001) 表面模型总能量变化量 δE 随原子层数 N 的变化

Fig.1 The surface energies σ_{Ni} of Ni(002) slabs (a) and the variation of total energies δE of Ni₃Al(001) surface models (b) as a function of the number N of atomic layers

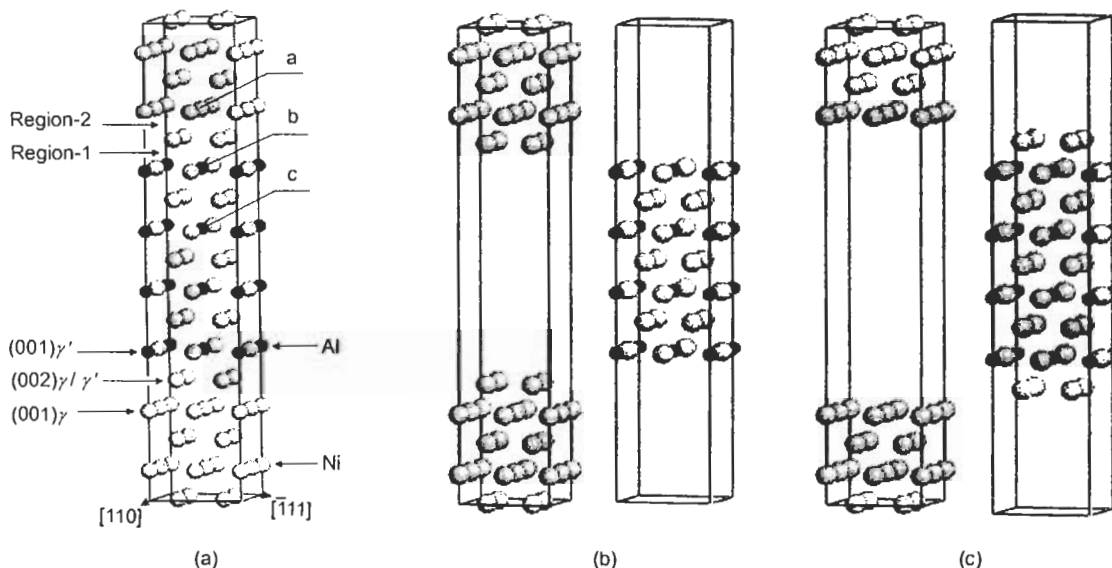


图 2 Ni/Ni₃Al 超胞、Ni(002) 和 Ni₃Al(001) 表面、Ni(001) 和 Ni₃Al(002) 表面的计算模型

Fig.2 The calculation models of Ni/Ni₃Al supercell (a), Ni(002) and Ni₃Al(001) surfaces (b), Ni(001) and Ni₃Al(002) surfaces (c)

γ' -Ni₃Al 相区的 Al 原子位^[1], 为此本文进一步构造了 3 个单独合金化与 2 个复合合金化的相界模型, 即 Re 占 a 位 (Re→a) 的 Model No.2、Ru 占 b 位 (Ru→b) 的 Model No.3、Ru 占 c 位 (Ru→c) 的 Model No.4、Re 与 Ru 分占 a 与 b 位 (Re→a+Ru→b) 的 Model No.5 和 Re 与 Ru 分占 a 与 c 位的 (Re→a+Ru→c) 的 Model No.6, 并且, 基于对称性的考虑, 在所有的合金化模型中, 合金化原子均对称分布在两个相界区域内。

2 计算结果与讨论

2.1 Griffith 断裂功

为了考察 Re、Ru 合金化, 特别是其复合合金化

对 Ni/Ni₃Al 相界结合强度的影响, 本文采用下式计算了 Ni/Ni₃Al 相界合金化前后, 相界分离能或断裂功^[21] 的变化:

$$W = (-1/2S_i)[E_i(n, m, l, h) -$$

$$E_s^\gamma(n_\gamma, m_\gamma, l_\gamma, h_\gamma) - E_s^{\gamma'}(n_{\gamma'}, m_{\gamma'}, l_{\gamma'}, h_{\gamma'})] \quad (2)$$

式中, S_i 为共格相界面积; $E_i(n, m, l, h)$ 为相界模型总能量; $E_s^\gamma(n_\gamma, m_\gamma, l_\gamma, h_\gamma)$ 与 $E_s^{\gamma'}(n_{\gamma'}, m_{\gamma'}, l_{\gamma'}, h_{\gamma'})$ 分别为 γ -Ni 相和 γ' -Ni₃Al 相表面模型总能量; n, m, l, h 分别表示 Ni, Al, Re, Ru 原子的个数, 并且 $n = n_\gamma + n_{\gamma'}$, $m = m_\gamma + m_{\gamma'}$, $l = l_\gamma + l_{\gamma'}$, $h = h_\gamma + h_{\gamma'}$ 。

表 1 Ni/Ni₃Al 相界超胞与相应表面模型总能量 E_i , E_s 和相界截面积 S_i 及 Ni/Ni₃Al 相界 Griffith 断裂功 W
 Table 1 The total energies of Ni/Ni₃Al interfacial supercells (E_i) and their corresponding surface models (E_s), the interfacial areas S_i and Griffith rupture works (W) for different models

Model	Site	E_i , eV	E_s^γ , eV	$E_s^{\gamma'}$, eV	S_i , nm ²	W , J/m ²
No.1	Region-1	-75964.7197	-48520.2834	-27429.5704	0.2449	4.862
(No-add)	Region-2	-75964.7197	-37736.1353	-38212.4615	0.2449	5.273
No.2	Region-1	-78194.1596	-50751.2522	-27426.2805	0.2533	5.258
(Re→a)	Region-2	-78194.1596	-39964.8078	-38208.7473	0.2533	6.516
No.3	Region-1	-81047.8340	-48516.4995	-32512.1971	0.2524	6.073
(Ru→b)	Region-2	-81047.8340	-37733.0550	-43296.9842	0.2524	5.647
No.4	Region-1	-81047.4764	-48516.5328	-32513.5821	0.2518	5.523
(Ru→c)	Region-2	-81047.4764	-37733.1432	-43296.6078	0.2518	5.639
No.5	Region-1	-83281.2851	-50750.8843	-32511.9596	0.2543	5.809
(Re→a+Ru→b)	Region-2	-83281.2851	-39964.4908	-43296.5341	0.2543	6.382
No.6	Region-1	-83280.9656	-50750.8284	-32513.2986	0.2545	5.300
(Re→a+Ru→c)	Region-2	-83280.9656	-39964.5301	-43295.9280	0.2545	6.454

表 1 列出了 Re, Ru 合金化前后 Ni/Ni₃Al 相界及其相应表面模型的总能量和基于式 (2) 计算的 Ni/Ni₃Al 相界 Griffith 断裂功. 考虑到 Ni/Ni₃Al 相界模型存在两种取向关系, 因此有两个可能的相间断裂位置, 如图 2a 所示, 其一为共格 (002) 原子层与 (001) γ' 原子层之间的相界区域 (Region-1), 其二为 (001) γ 原子层与共格 (002) 原子层之间的相界区域 (Region-2). 从表 1 可看出, 合金化前, Ni/Ni₃Al 相界 Region-1 的断裂功比 Region-2 的小, 表明 Region-1 的结合强度比 Region-2 弱. 由于断裂通常发生在材料结合最弱的区域, 因此, Region-1 的 Griffith 断裂功 (4.862 J/m²) 即为纯净 Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度.

类似地, 对 Re 合金化后 Ni/Ni₃Al 相界的结合强度进行分析. 比较可见, Re 置换 (001) γ 原子层上的 Ni 原子后, Ni/Ni₃Al 相界键合比较弱的区域仍为 Region-1, 但断裂强度发生了改变, 与 Re 合金化前相比, Re→a 模式增加了 0.396 J/m² (见表 1). 可见, Re 合金化有利于提高 Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度 [14], 因此是一类可提高 Ni 基单晶超合金高温蠕变强度的强化元素 [23].

对于 Ru 置换 γ' -Ni₃Al 相区 Al 原子的情况, 从表 1 可见, 当 Ru 占据近界面的 Al 原子位时, 即 Ru→b 模式, 这时 Region-2 的断裂功 (5.647 J/m²) 小于 Region-1 的断裂功 (6.073 J/m²), 表明相间断裂位置发生了改变, 从纯净 Ni/Ni₃Al 相界的 Region-1 区变到了现在的 Region-2, 并且断裂强度较合金化前明显增加了 0.785 J/m²; 而当 Ru 置换 γ' -Ni₃Al 相区内层 Al 原子时, 即 Ru→c 模式, 相间断裂位置与合金化前一样, 仍然为 Region-1, 但断裂强度也较合金化前明显增加, 提高了 0.661 J/m², 因此 Ru 合金化同样有利于提高 Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度, 也是一类可提高 Ni 基单

晶超合金高温强度的强化元素 [1].

进一步考虑 Re 与 Ru 复合合金化的情况, 由表 1 可见, 不论是 Re→a+Ru→b 模式, 还是 Re→a+Ru→c 模式, Ni/Ni₃Al 相间的断裂位置仍为纯净 Ni/Ni₃Al 相界的 Region-1, 但其相界断裂强度相对于纯净 Ni/Ni₃Al 相界均有较大幅度提高, 分别提高了 0.947 J/m² 和 0.438 J/m². 进一步与 Re 或 Ru 单独合金化进行比较, 由表 1 可见, 相比于 Re→a、Ru→b 和 Ru→c 合金化模式, Re→a+Ru→b 复合合金化分别提高了 0.551 J/m²、0.162 J/m² 和 0.286 J/m², 而 Re→a+Ru→c 复合合金化却只比 Re 占 a 位的 Re→a 单独合金化模式提高了很小的 0.042 J/m², 相对于 Ru 占 b 位与 c 位的 Ru→b 和 Ru→c 单独合金化模式, 不仅没有进一步增强 Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度, 反而分别降低了 0.347 J/m² 和 0.223 J/m². 表明 Ni/Ni₃Al 相界区域中合金化元素 **Re 与 Ru 原子间的关联与短程有序化**对 Ni/Ni₃Al 相界的强化有非常重要的影响 (注: 其进一步的研究正在进行中), 即使是具有明显强化效应的合金化元素, 当其复合合金化时, 若没有占据合适的点阵位置, 将不仅不能强化相界, 还可能出使相界强度减弱的情况.

2.2 电子态密度

图 3 进一步示出了 Ni/Ni₃Al 相界合金化前后相界 Region-1 与 Region-2 附近 (002) γ/γ' 、(001) γ 与 (001) γ' 原子层的投射电子态密度 (PDOS). 比较可见, Fermi 能级 E_F 附近的电子态密度 Region-2 均比 Region-1 高, 同时, 还明显可见 Re 与 Ru 合金化原子对 (001) γ 与 (001) γ' 原子层投射电子态密度的影响. 对于 Re→a+Ru→b 模式, 明显可见 Ru 与 Re 合金化诱导的 Region-1 层间原子电子相互作用在 (-1.5)—0 eV

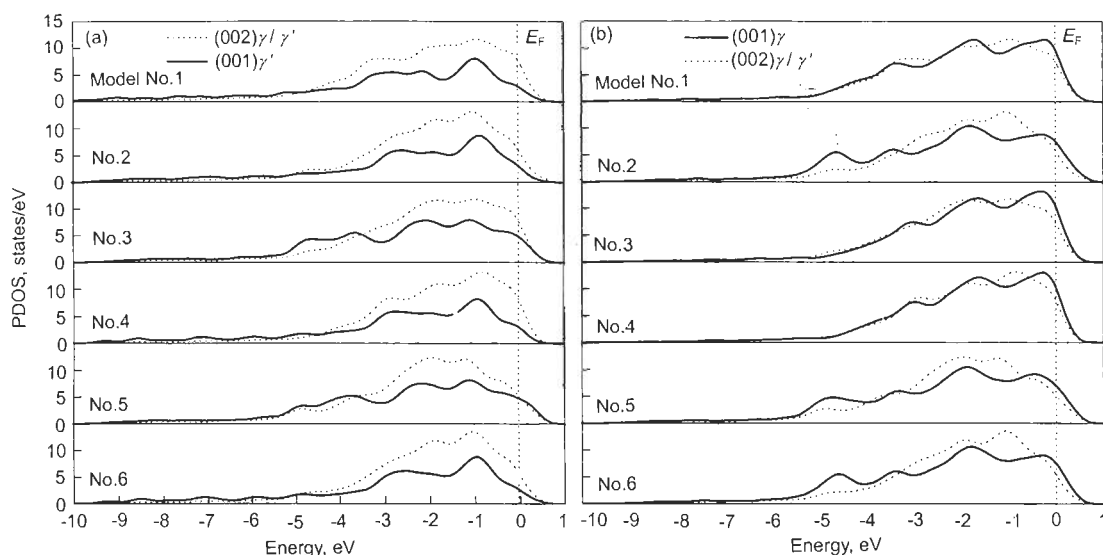


图 3 相界区域原子层的投射电子态密度
 Fig.3 The projective densities of states of atomic layers in Ni/Ni₃Al interfacial models
 (a) Region-1 (b) Region-2

高能区的轻微减弱与在 (-6)—(-4) eV 低能区的显著增强;但对其它合金化模式,如合金化元素 Ru 原子位于 γ'-Ni₃Al 相区内、且远离共格 (002)γ/γ' 原子层的情形,Re 或 Ru 对相界区域层间原子电子相互作用的影响则不太明显.为了比较 Re 与 Ru 合金化前后相界区域层间原子键合强度的变化,在此忽略层间原子价键方向性影响,本文进一步计算了 Region-1 与 Region-2 Fermi 能级 E_F 以下的重叠电子数,结果如图 4 所示.由图 4 可见:合金化模型 Model No.2、Model No.4 与 Model No.5 中 Region-1 层间原子的重叠电子数分别为: 25.32、25.62 与 31.38,均比合金化前 Model No.1 相应层间原子的重

叠电子数 24.76 大,合金化模型 Model No.3 中 Region-2 层间原子的重叠电子数 45.98 也比合金化前 Model No.1 相应层间原子的重叠电子数 40.08 大,而 Model No.6 中 Region-1 层间原子的重叠电子数 24.92 却比 Ru 单独合金化的 Model No.4 模型相应层间原子的重叠电子数 25.62 小.由此可见,出现表 1 所示相间断裂位置与断裂强度的结果很可能源于 Re 与 Ru 合金化引起的 Ni/Ni₃Al 相界区域层间原子电子相互作用强度的改变.

2.3 电子密度分布

为了进一步考察 Ni/Ni₃Al 相界区域价电子相互作用的方向性,本文计算了 Re 与 Ru 合金化前后 Ni/Ni₃Al 相界超胞模型 (010) 面的电子密度分布图,如图 5 所示.从图 5 可见:合金化前 γ'-Ni₃Al 相中最近邻 (FNN) Ni-Al 原子间的电子相互作用强于 γ-Ni 相中 FNN Ni-Ni 原子间的电子相互作用 [24],并且明显可见因 FNN Ni-Al 原子间 p-d 电子杂化 [11] 而导致的 (002)γ/γ' 原子层上 Ni-3d 电子的各向异性,而对于 γ-Ni 相中的 Ni,则由于其远离 γ'-Ni₃Al 相中的 Al,因而其 FNN Ni-Ni 原子间的电子相互作用呈现出各向同性的特点.比较其 Region-1 与 Region-2 的电子密度分布,图 5a 清楚显示: Region-2 价电子较多, Region-1 相对较少,表明 Region-2 的局域电子相互作用比 Region-1 强,因此,图 5a 提供了一个理解表 1 所示 Ni/Ni₃Al 相间断裂位置的直观图景.

对于 Re 与 Ru 合金化的情况,从图 5 可见, Re 与 Ru 合金化均使其局域电子密度富集,与合金化前比较,明显可见 FNN Ni-Re 与 Ni-Ru 原子间价电子密度的增加,表明:其原子间的电子相互作用相对于 FNN Ni-Ni

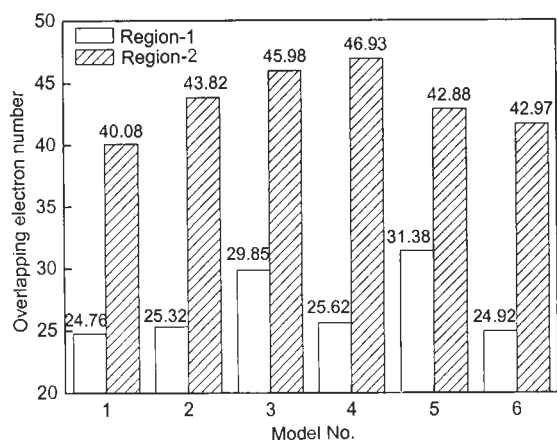


图 4 相界区域原子层间的重叠电子数
 Fig.4 The overlapping electron number within first nearest neighbor atomic layers in Ni/Ni₃Al interfacial models

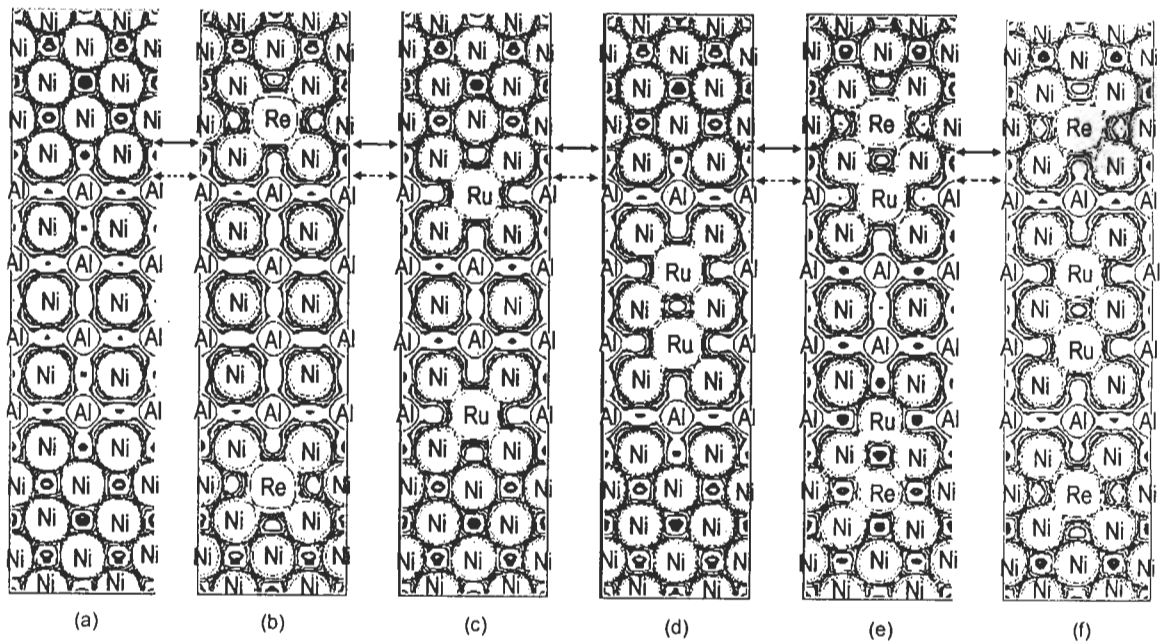


图 5 Ni/Ni₃Al 超胞模型 (010) 截面价电子密度分布图

Fig.5 The total valence electron density contour plots of the (010) planes of the Ni/Ni₃Al interfacial models with or without addition of Re or (and) Ru. The region indicated by dashed arrows is Region-1; and that by solid arrows is Region-2

(a) Model No.1 (b) Model No.2 (c) Model No.3 (d) Model No.4 (e) Model No.5 (f) Model No.6

与 Ni-Al 有所增强. 对于 Ru→b 模式, 图 5c 显示: Ru 合金化可使共格 (002) γ/γ' 原子层与 (001) γ' 原子层结合得更加牢固, 因此需要施加一个更大的外力才能使其沿 γ' -Ni₃Al 相 (001) γ' 原子层将 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 相界撕开, 从而导致表 1 所示 Region-1 断裂功的明显增加, 甚至这种强烈的相互作用还导致相间断裂从 Region-1 变到了 Region-2. 对于 Re→a+Ru→b 模式, 从图 5e 可见, FNN Re-Ni 与 Ni-Ru 原子间强烈的电子相互作用已使 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 相界 (001) γ 、(002) γ/γ' 与 (001) γ' 等 3 个原子层连成了一个“整体”, 因此, 无论是从 Region-1 还是从 Region-2 劈开 Ni/Ni₃Al 相界, 外界都需施加更大的力, 因而这种复合合金化模式能极大地提高 Ni/Ni₃Al 相间断裂强度. 而对于 Re→a+Ru→c 模式, 图 5f 显示: 虽然 FNN Re-Ni 原子间强烈的电子相互作用提高了 Region-2 的断裂功, 但 c 位的 Ru 原子与其 FNN Ni 原子间的强烈相互作用使其整个 γ' -Ni₃Al 相区成为一体, 这样就削弱了共格 (002) γ/γ' 原子层与 γ' 模块间的键合作用, 因而出现了表 1 所示 Ni/Ni₃Al 相界 Region-1 断裂强度比 Ru 单独合金化前低的计算结果. 至于 Re→a 与 Ru→c 模式, 从图 5b 和图 5d 可见, FNN Re-Ni 原子间强烈的电子相互作用主要是增强了 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 相界 Region-2 的键合强度, 而 FNN Ru-Ni 原子间强烈的电子相互作用则主要是强化了 γ' -Ni₃Al 相区的结合, 因而相间断裂位置没有发生改变, 仍

然为合金化前的 Region-1, 只是因合金化而使相界断裂强度略有改变而已.

3 结论

(1) 当 Re 置换 γ -Ni 相区中的 Ni 或 Ru 置换 γ' -Ni₃Al 相区中的 Al 时, Re 或 Ru 单独合金化均可提高 Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度, 证实 Re 与 Ru 确为 γ/γ' 相界的强化元素, 但有时 Ni/Ni₃Al 相间断裂的区域却会因合金化元素的占位不同而发生变化.

(2) Re 与 Ru 的复合合金化, 当 Re 与 Ru 分别占据共格 (002) γ/γ' 原子层邻近 (001) γ 原子层上的 Ni 原子位与 (001) γ' 原子层上的 Al 原子位时, Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度相对于 Re 或 Ru 单独合金化情形可进一步提高, 但当其中的 Ru 置换 γ' -Ni₃Al 相区内层 Al 时, Re 与 Ru 复合合金化 Ni/Ni₃Al 相界的断裂强度却比 Re 或 Ru 单独合金化时的低, 表明合金化元素间的关联与短程有序化对 Ni/Ni₃Al 相界强化有非常重要的影响.

(3) 电子态密度与电子密度分布图的分析表明: Re 与 Ru 合金化对 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 相界断裂强度的影响可归因于 Re 和 Ru 与其最近邻 Ni 原子间强烈的电子相互作用引起的相界区域层间原子价键作用的改变.

参考文献

- [1] Ofori A P, Rossouw C J, Humphreys C J. *Acta Mater.* 2005; 53: 97
- [2] Wanderka N, Glatzel U. *Mater Sci Eng*, 1995; A203: 69

- [3] Warren P J, Cerezo A, Smith G D W. *Mater Sci Eng*, 1998; A250: 88
- [4] Darolia R, Lahrman D F, Field R D. In: Rerchman S, Duhl D N, Maurer G, Antolovich S, Lund C eds., *Superalloys 1988*, Warrendale, PA: TMS, 1988: 255
- [5] Harada H. In: Lecomte-Beckers J, Schubert F, Ennis P J eds., *Superalloys: Materials for Advanced Power Engineering 1998*, Vol.5 III. Jülich, German: University de Liege European Commission, 1998: 131
- [6] Liu L M, McAllister B, Ye H Q, Hu P. *J Am Chem Soc*, 2006; 128: 4017
- [7] Liu Y, Chen K Y, Lu G, Zhang J H, Hu Z Q. *Acta Mater*, 1997; 45: 1837
- [8] Chen K, Zhao L R, Tse J S. *Mater Sci Eng*, 2004; A365: 80
- [9] Chen K, Zhao L R, Tse J S. *Mater Sci Eng*, 2003; A360: 197
- [10] Chen K, Zhao L R, Tse J S. *Acta Mater*, 2003; 51: 1079
- [11] Chen K, Zhao L R, Tse J S. *Philos Mag*, 2003; 83: 1685
- [12] Peng P, Jin Z H, Yang R, Hu Z Q. *J Mater Sci*, 2004; 39: 3957
- [13] Peng P, Zhou D W, Liu J S, Yang R, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, 2006; A416: 169
- [14] Peng P, Soh A K, Yang R, Hu Z Q. *Comput Mater Sci*, 2006; 38: 354
- [15] Segall M D, Lindan Philip J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C. *J Phys: Condens Matter*, 2002; 14: 2717
- [16] Vanderbilt D. *Phys Rev*, 1990; 41B: 7892
- [17] Francis G P, Payne M C. *J Phys: Condens Matter*, 1990; 2: 4395
- [18] Pulay P. *Mol Phys*, 1969; 17: 197
- [19] Fischer T H. *J Phys Chem*, 1992; 96: 9768
- [20] Harada H, Ishida A, Bhadeshia H K D H, Bhadeshia, Yamazaki M. *Appl Surf Sci*, 1993; 67: 299
- [21] Hu Q M, Yang R, Xu D S, Hao Y L, Li D. *Phys Rev*, 2003; 67B: 224203
- [22] Boettger J C. *Phys Rev*, 1994; 49B: 16798
- [23] Caron P, Khan T. *Aerospace Sci Technol*, 1999; 3: 513
- [24] Fu C L, Yoo M H. *Mater Chem Phys*, 1992; 32: 25