文章编号：1004-0609(2012)12-3356-10

N 在 γ-Ni/γ′-Ni_3Al 相界区域的占位趋势与脆化作用

彭 黎[1,2]，刘云国[1]，杜付明[2]，文大东[2]，黄利群[3]，彭 平[2]

(1. 湖南大学 环境科学与工程学院，长沙 410082；
2. 湖南大学 材料科学与工程学院，长沙 410082；
3. 湖南省气象局 气象培训中心，长沙 410125)

摘 要：采用第一原理赝势平面波方法研究迹量元素 N 在 γ-Ni/γ′-Ni_3Al 相界区域的占位趋势及其对相界断裂强度的影响。结果显示：以气态形式存在的 N 不易掺杂到 Ni/Ni_3Al 相界，而以固态形式存在的 N 则很容易被掺进 Ni/Ni_3Al 相界；N 在 Ni/Ni_3Al 相界中不仅能稳定存在，而且掺杂到八面体间隙比置换其中的基体原子具有更高的形成能力与结构稳定性；N 掺杂将削弱 Ni/Ni_3Al 相界的断裂强度，其中尤以间隙位掺杂最为明显。电子结构分析表明：置换型掺杂时，相界断裂强度的降低可归结为 Frenkel 缺陷导致的掺杂相界层间电子相互作用的减弱；而间隙位掺杂，除了基体原子间电子相互作用因掺杂原子与基体原子间的强相互作用而减弱外，晶格畸变导致的局域弹性应变能增加也是一个重要的原因。

关键词：γ-Ni/γ′-Ni_3Al 相界；N 掺杂；第一原理计算；脆化；电子结构
中图分类号：TG132.32 **文献标志码**：A

Site preference of N and N-induced embrittlement at γ-Ni/γ′-Ni_3Al interface

PENG Li[1,2], LIU Yun-guo[1], DU Fu-ming[2], WEN Da-dong[2], HUANG Li-qun[3], PENG Ping[2]

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
3. Hunan Meteorological Training Center, Hunan Meteorological Administration, Changsha 410125, China)

Abstract: Using a first-principles plane-wave pseudopotential method, the site preference of N and its influence on the fracture behavior of the γ-Ni/γ′-Ni_3Al interface were investigated. The results show that the gaseous N_2 is difficult to be joined into the Ni/Ni_3Al interfacial region, but solid N impurity can be easily doped into the Ni/Ni_3Al interface. The N-doped interfacial system can stably exist either for substitution for host atoms or for occupation at octahedral interstices, and N prefers to occupy the octahedral interstitial sites. N-doping, especially at octahedral interstitial sites, makes the fracture strength of the Ni/Ni_3Al interface be weakened. For the substitutional interface, the N-induced embrittlement can be attributed to the decrease of electronic interactions between adjacent atomic layers caused by the Frenkel defect. While in the case of interstitial doping, a multiple influence of a decreasing electronic interaction between host atoms induced by a strong bonding between N and its nearest host atoms and a increased elastic strain energy originated from lattice distortion should be responsible for the harmful effect of N on strengthening of the Ni/Ni_3Al interface.

Key words: γ-Ni/γ′-Ni_3Al interface; N-doping; first-principle calculation; embrittlement; electronic structure

基金项目：国家自然科学基金资助项目(50771044，51071065)；教育部博士点基金资助项目(20100161110001)
收稿日期：2011-09-19；**修订日期**：2011-10-08
通信作者：彭 平，教授，博士；电话：13873119465；E-mail: ppeng@hnu.edu.cn

镍基单晶超合金作为先进航空发动机和燃气轮机叶片与涡轮盘的关键材料，结构主要由 FCC-Ni 固溶体 γ 基体共格析出 $L1_2$ 结构 γ′-Ni$_3$Al 相组成。γ′-Ni$_3$Al 析出相与γ-Ni 基体间的相互作用对镍基单晶超合金的高温性能具有重要影响[1]。合金化是镍基单晶超合金的主要强化方法，一般采用添加适量的 Co、Cr、W、Re、Ru 等合金元素来提高其承温能力和力学性能。此外，合金中还含有几十种微量元素，即 Zr、Hf、Ca、Mg、P、S、N、He、B、C 等，它们的含量虽低，但能显著影响合金组织结构和力学性能[2−3]，如 B、Zr 能使晶界明显强化，而 P、S 则诱导合金脆性。N_2 是镍基超合金制造加工过程中普遍存在的残余气体[4−5]，在合金中通常以固溶状态或氮化物团簇及颗粒形式存在[5]，许多实验已经证实迹量元素 N 能够影响镍基单晶超合金的可铸性、持久寿命、冲击韧性以及断裂和拉伸性能，通常被认为是一类有害元素[2−6]。鉴于 N 在镍基单晶超合金中的迹量特征，其微区结构表征与性能测试受到制约，因此，目前尚缺乏对其脆化作用与机理的认识。

γ/γ′相界是镍基单晶超合金中的主要结构缺陷，在很大程度上决定着镍基单晶超合金的力学性能。由于实验上目前还很难对相界结构的断裂特性进行测定，也很难对相界区域迹量元素的占位与分布进行测试，唯一可行的研究方法就是采用基于密度泛函理论(DFT)的第一原理计算。对于 γ-Ni/γ′-Ni$_3$Al 相界的掺杂，LIU 等[7]最先开展了这方面的工作，采用离散变分法(DVM)与团簇模型，他们计算了杂质元素 B、C、N、O、H、P 与 S 对 Ni/Ni$_3$Al 相界结合强度的影响，发现 N 与 Ni 之间的强共价键虽然在一定程度上削弱了相界区域基体 Ni 原子间的成键强度，但对 Ni/Ni$_3$Al 相界仍具有一定的强化作用。采用 DMol3 程序，CHEN 等[8]进一步研究了 S 掺杂以及 S 和 Re 复合掺杂对 Ni/Ni$_3$Al 相界的作用，揭示 S 与 Ni 在相界平面内的强成键导致了相界脆化，并指出添加 Re 可抑制 S 诱导的相界脆化。同时，CHEN 等[9]还考查了一系列微合金化元素(Mo、V、Nb、W、Ti、Re、Cr、Ta、Hf、Ru、Ir、Rh、Al)对 γ/γ′相界的强化作用，发现大部分合金化元素与最近邻 Ni 原子间的强成键作用都可增强 γ/γ′相界的剪切强度与聚合强度，其中改善材料断裂性能最有效的合金化元素是 W。此后，本课题组采用超胞模型与 CASTEP 总能计算程序，也考察了 P 和 B 对 Ni/Ni$_3$Al 相界断裂强度和断裂韧性的影响，发现 B 能增强 γ/γ′相界的断裂强度，而 P 则会显著削弱相界的韧性[10]。最近，本文作者进一步考察了 S[11]在 Ni/Ni$_3$Al 相界的占位趋势及其对相界断裂特性的影响，发现 S 和 P 趋于以置换形式存在，而不是按先前猜测的以间隙方式择优掺杂，但两种模式的掺杂都可出现且能稳定存在；S 掺杂也引起 Ni/Ni$_3$Al 相界断裂强度与断裂韧性的显著降低。WU 等[12]采用团簇模型与 DV-X_α 方法研究了 B 与 H 在 Ni 基与 Ni$_3$Al 基合金中的偏聚行为，指出 B 诱导的韧化与 H 引起的脆化可以通过调整 γ 与 γ′相的晶格错配度加以控制。近来，SANYAL 等[13]采用 VASP 程序分析了 N、H、O 在 Ni/Ni$_3$Al 相界区中八面体间隙与四面体间隙的占位趋势及其掺杂诱导的脆化作用，发现 N 原子优先占据相界区域中的八面体间隙，特别是其中由 6 个 Ni 原子所构成的八面体间隙，并且指出 N 掺杂引起的局域电子聚集导致了相界解理能的削弱与合金的脆化。然而，SANYAL 等[13]对 N 掺杂引起的 γ/γ′相界脆化研究仍不够完善，没有充分考虑 N 在相界区域的各种可能占位，也缺乏对各种潜在相间断裂位置的分析，因此，有必要对此进行比较系统和深入的研究。

与之前的研究[10−11]相比，本文作者采用较大尺度的 Ni/Ni$_3$Al 相界超胞模型，进一步减少了界面间相互作用对计算结果的影响；关于 N 的占位趋势，除了考虑各种八面体间隙位置外，还考虑了几个亚晶格点阵位置；对于相间断裂位置，则考虑了两种可能的解理断裂，并重点关注了掺杂引起的局域结构畸变以及由此引起的层间电子相互作用的变化。

1　计算方法与模型

计算采用基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法 CASTEP(Cambridge serial total energy package)总能计算程序[14−15]。基于 HARADA 等[16]的原子探针−场离子显微镜(AP/FIM)测试结果，即镍基单晶超合金中 γ/γ′相界为以{002}原子层为中心的共格与半共格界面，构建了包含两个 γ-Ni/γ′-Ni$_3$Al 共格界面的计算模型，如图 1(a)所示。忽略两个相界之间相互作用的影响，超胞晶格常数取 γ-Ni 相与 γ′-Ni$_3$Al 相晶格常数的平均值(a=3.547 Å)。由于共格(002)原子层同时可看作 γ-Ni 相或 γ′-Ni$_3$Al 相的表面，故上述模型存在两种取向关系，即(002)γ‖(001) γ′和(001)γ‖(002)γ′。相应地，存在 4 种表面模型，即 γ-Ni 相(002)表面与 γ′-Ni$_3$Al 相(001)表面模型，γ-Ni 相(001)表面和 γ′-Ni$_3$Al 相(002)表面模型。为了考察 N 在 Ni/Ni$_3$Al 相界中的占位趋势及其对 Ni/Ni$_3$Al 相界结构性质的影响，本文作者进一步构建了 4 个八面体间隙(O-1、O-2、O-3、O-4)掺杂模型与 4 个晶格点阵位(Ni-1、Ni-2、Ni-3、Al-4)替代

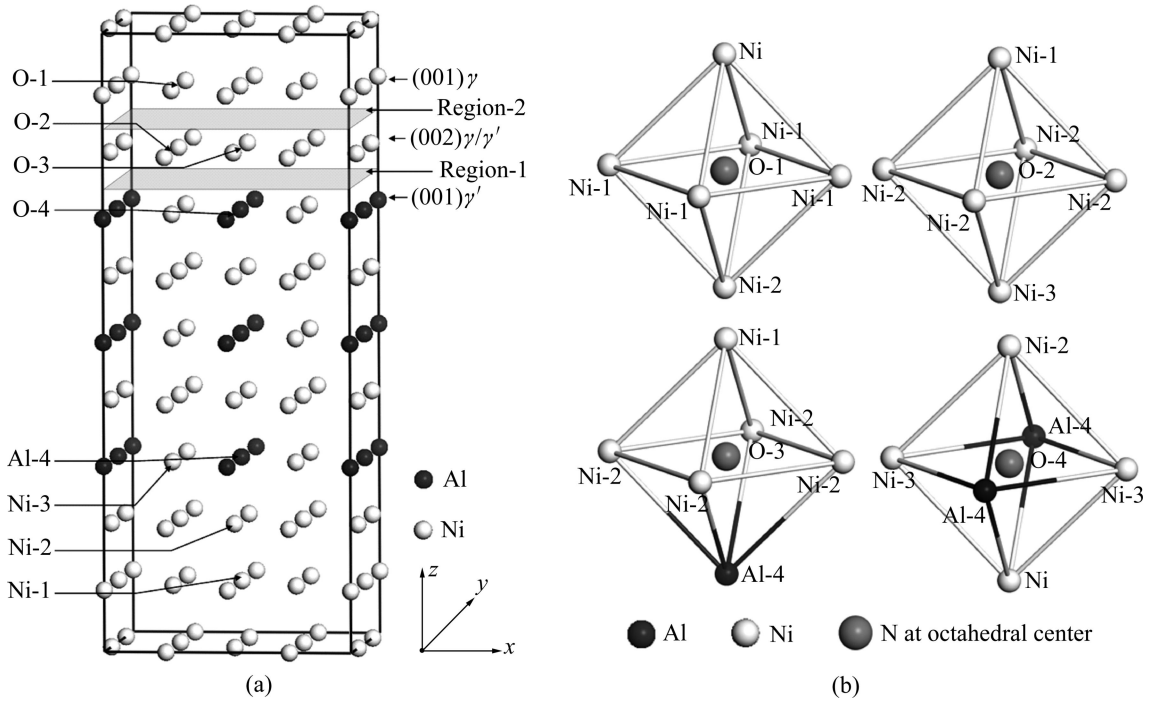

图 1 Ni/Ni_3Al 相界超胞模型与相界区域八面体间隙示意图

Fig. 1 Ni/Ni_3Al interfacial model of interfacial supercell(a) and typical octahedral interstices in interfacial region(b) (White and black balls denote Ni and Al host atoms, respectively; bigger gray ball denotes N atom doped at octahedral interstitial center)

模型，其中，相界中的八面体及其间隙如图 1(b)所示。基于对称性的考虑，所有掺杂相界超胞模型中都掺入了 2 个 N 原子，对称地分布在两个相邻相界区域中，各掺杂模型均以其中 N 原子的掺杂位置命名。

计算采用倒空间表述的超软(Ultrasoft)赝势[17]，交换关联能采用广义梯度近似(GGA)的 PBE(Perdew-Burke-Emzerh，PBE)形式[18]，动能截断点取 300 eV，采用有限基集修正[19]以及 Pulay 密度混合法[20]。各项计算之前，先用(Broyden-Flecher-Goldfarb-Shanno，BFGS)方法[21]进行几何优化。自洽计算(SCF)时，体系总能收敛值取 1.0×10^{-5} eV/atom，每个原子上的力低于 0.03 eV/Å，公差偏移小于 1.0×10^{-3} Å，应力偏差小于 0.05 GPa。

2 计算结果与分析

2.1 N 在相界中的占位趋势

为了确定 N 在相界区域的存在许可与占位趋势及其结构稳定性，本文作者计算了各 Ni/Ni_3Al 相界模型的平均形成热 H 与结合能 E[22]。考虑到合金中的杂质 N 可能来源于大气中的 N_2，也可能来源于固态冶炼原材料，因此，本文作者分别采用式(1)与式(2)计算了气态 N_2 与固态 HCP-N 掺杂 Ni/Ni_3Al 相界超胞的形成热，并采用式(3)计算了各相界超胞的结合能：

$$H_g=[E_i(n,m,l)-nE(\mathrm{Ni})-mE(\mathrm{Al})-(l/2)E(\mathrm{N_2})]/(n+m+l) \quad (1)$$

$$H_s=[E_i(n,m,l)-nE(\mathrm{Ni})-mE(\mathrm{Al})-lE(\mathrm{N})]/(n+m+l) \quad (2)$$

$$E=-[E_i(n,m,l)-nE_{\mathrm{Ni}}-mE_{\mathrm{Al}}-lE_{\mathrm{N}}]/(n+m+l) \quad (3)$$

式中：$E_i(n, m, l)$是各 Ni/Ni_3Al 相界超胞模型总能；n、m 和 l 是超胞中 Ni、Al 和 N 原子个数；E(Ni)、E(Al)、E(N)与 $E(N_2)$分别为固态 FCC-Ni、FCC-Al、HCP-N 单质晶体中单个原子能量以及单个氮气分子能量；E_{Ni}、E_{Al} 与 E_N 分别是 Ni、Al 和 N 原子的平均气态自由能。

表 1 所列为 N 掺杂前后各 Ni/Ni_3Al 相界模型的 H 和 E。从表 1 可见，所有相界模型的形成热 H 都为负值，表明无论是气态还是固态的 N 掺杂到 Ni/Ni_3Al 相界中，均为放热反应，即在热力学上，气态或固态的 N 不论是占据 Ni/Ni_3Al 相界中的八面体间隙位还是置换其中的某个基体原子都是许可的[10−11]。各 N 掺杂相界模型中，H_s 的值明显大于 H_g，即固态 N 掺杂的 Ni/Ni_3Al 相界模型形成能力较强，而气态 N_2 掺杂的形成能力则相对较差。与未掺杂模型(Clean 模型)相比，

掺杂 Ni/Ni$_3$Al 相界模型的 H_g 值相对较小，而 H_s 值则相对较大，说明以气体形式存在的 N 不易掺杂到 γ-Ni/γ′-Ni$_3$Al 相界中，而以固体杂质形式存在的 N 则较易掺杂到相界中，因此，镍基单晶高温合金中的杂质 N 元素主要来自于固态冶炼原材料，在合金中以固溶状态形式存在[5]。根据形成热与形成能力的关系[22]，可推测 N 在相界区域中不同位置的占位趋势由大到小依次为 O-2、O-1、O-3、Ni-3、O-4、Ni-1、Ni-2、Al-4，可见，在 Ni/Ni$_3$Al 相界中，与 P 和 S 在 γ-Ni/γ′-Ni$_3$Al 相界区的掺杂优先以置换形式存在不同[11]，N 原子将优先占据其中的八面体间隙位，特别是由 6 个 Ni 原子构成的八面体间隙(如 O-2、O-1)。

根据结合能的比较，各掺杂 Ni/Ni$_3$Al 相界模型的结构稳定性由高到低的趋势为 O-2、O-1、O-3、O-4、Ni-3、Al-4、Clean、Ni-1、Ni-2，可见 N 掺杂在八面体间隙位同样比其置换 Ni 或 Al 原子时更为稳定。其中 N 对 γ-Ni 相区(001)γ 层与(002)γ/γ′层中 Ni 原子的置换，即 Ni-1 和 Ni-2 相界模型，表 1 显示它们的结构稳定性比掺杂前清洁界面还差，说明 Ni-1 和 Ni-2 虽然可能形成，但不能稳定存在，可能会发生朝邻近八面体间隙位的迁移。

关于掺杂 N 原子在相界区域八面体间隙位的偏聚趋势，本文作者采用下式进一步计算了掺杂 N 原子在各八面体间隙位中的平均固态溶解能 δ[13]：

$$\delta = (\Delta E_{\text{doping}} - \Delta E_{\text{clean}})/l = [E_i(m,n,l) - E_i(m,n) - lE_N]/l \quad (4)$$

式中：ΔE_{doping} 与 ΔE_{clean} 分别为掺杂与未掺杂体系的结合能，计算结果如表 1 所列。各八面体间隙位掺杂相界模型中，N 的溶解能 δ 均为负值，表明 N 原子具有偏聚到相界中八面体间隙位的趋势。溶解能数值越大，掺杂原子在相界或晶界的偏聚趋势也就越大[13, 23]，因此，N 原子在相界中掺杂的偏聚趋势由大到小依次为(002)γ/γ′层中 O-2 位置、γ 相中(001)γ 层的 O-1 位置、(002)γ/γ′层中的 O-3 位置、γ′-Ni$_3$Al 相中(001)γ′的 O-4 位置。为此，关于 N 掺杂对 Ni/Ni$_3$Al 相界断裂特性影响的研究将重点关注 N 偏聚在 γ 相区与(002)γ/γ′共格原子层内的情形。

表 1　Ni/Ni$_3$Al 相界的形成热 H、结合能 E 与溶解能 δ

Table 1　Heat of formation H, cohesive energy E and solution energy δ per atom

Model	H_g/eV	H_s/eV	E/eV	δ/eV
Clean	−0.299 9	−0.299 9	5.926 5	−
Ni-1	−0.237 3	−0.425 3	5.914 2	−
Ni-2	−0.221 7	−0.409 6	5.898 6	−
Ni-3	−0.280 3	−0.468 3	5.957 2	−
Al-4	−0.213 3	−0.401 4	5.945 7	−
O-1	−0.295 9	−0.479 3	5.979 7	−8.106 7
O-2	−0.299 2	−0.482 6	5.983 0	−8.241 7
O-3	−0.287 8	−0.471 2	5.971 6	−7.776 7
O-4	−0.279 0	−0.462 4	5.962 8	−7.436 7

2.2　N 掺杂 Ni/Ni$_3$Al 相界超胞的应力弛豫

表 2 和 3 所列分别为各 Ni/Ni$_3$Al 超胞模型几何优化以后掺杂 N 原子与部分基体原子的相对位移及相界区域的部分原子层间距。从表 2 中可见，当 N 原子置换相界中的基体 Ni 或 Al 原子后，没有引起相界区域基体原子相对位置的明显变化，仅仅是掺杂原子本身

表 2　掺杂 N 原子及部分基体原子的相对位移

Table 2　Relative displacement of doped N and host atoms

Layer	Atom	Relative displacement/%							
		Ni-1	Ni-2	Ni-3	Al-4	O-1	O-2	O-3	O-4
(001)γ	Ni	−	−	−	−	(2.31)[1)]	−3.27	−5.75	−
	N	−41.70	−	−	−	1.99	−	−	−
(002)γ/γ′	Ni	−	−	−	−	1.61	(1.87)[1)]	(1.99)[1)]	−2.17
	N	−	2.28	−	−	−	−3.06	−3.45	−
(001)γ′	Ni	−	−	−	−	−	−	−	(4.92)[1)]
	Al	−	−	−	−	−	−	7.83	(9.15)[1)]
	N	−	−	96.49	82.87	−	−	−	1.18

Positive and negative values represent displacement toward and away from coherent interfacial layer, respectively, in Z direction.

1) Relative displacement of host atoms adjacent to N-doping in X or Y direction.

表 3 Ni/Ni_3Al 相界中 γ-Ni 相、γ'-Ni_3Al 相、区域 1 与区域 2 中的原子层间距

Table 3 Space between atomic layers in γ-Ni phase, γ'-Ni_3Al phase, Region-1 and Region-2 at Ni/Ni_3Al interfacial models

Model	Space/Å			
	Ni-block	Region-2	Region-1	Ni_3Al-block
Clean	1.748	1.770	1.814	1.797
O-1	1.823	1.806	1.797	1.805
O-2	1.735	1.832	1.821	1.824
O-3	1.778	1.798	1.853	1.789
O-4	1.747	1.750	1.826	1.858
Ni-1	1.753	1.754	1.815	1.799
Ni-2	1.754	1.761	1.801	1.798
Ni-3	1.754	1.744	1.812	1.825
Al-4	1.738	1.765	1.785	1.856

偏离了其正常格点位置。虽然当 N 原子占据共格(002)γ/γ'层中的 Ni-2 点阵位时，掺杂原子在优化后只发生微小位移，仅在 Z 轴朝 γ'-Ni_3Al 相方向移动 2.28%，但当N原子置换(001)γ或(001)γ'层中的基体时，掺杂 N 原子在优化后却发生了明显位移，如在 Ni-1 模型中，N 朝 γ-Ni 相方向移动了 41.70%，而在 Ni-3 与 Al-4 模型中，朝 γ'-Ni_3Al 相方向甚至移动了 96.49%与 82.87%，基本进入到 γ'-Ni_3Al 相内部。这说明位于 γ-Ni 相与 γ'-Ni_3Al 相(001)层中点阵位的 N 原子是不稳定的，具有朝内部间隙位扩散形成 Frenkel 缺陷的强烈趋势。

在间隙位掺杂模型中，位于相界区域八面体间隙中心的N原子与置换位掺杂时相比，其相对位移较小，但其近邻基体原子大部分被推离原有位置[13]。如在 O-3 模型中，当 N 原子掺杂到共格(002)γ/γ'层中由 5 个 Ni 和 1 个 Al 原子所构成的八面体中心位时，其同层近邻 Ni 原子背向掺杂 N 原子移动了 1.99%，其上下顶点 Ni 与 Al 原子分别朝 γ-Ni 相与 γ'-Ni_3Al 相方向移动了 5.75%与 7.83%。此时，N 原子偏离八面体中心位置，N 虽与同层 4 个八面体顶点位 Ni 原子键长相等(1.866 Å)，但与上下顶点 Ni 和 Al 原子间的键长则分别变成了 1.838 Å 和 2.005 Å，明显可见 N 掺杂引起的相界区域八面体结构畸变。

相界区域N掺杂引起的局域原子结构畸变同时也导致了相界区域原子层间距不同程度的变化，结果如表 3 所示。掺杂前，清洁界面模型中区域 1 的原子层间距(1.814 Å)大于区域 2 的层间距(1.770 Å)，(001)γ与 002)γ/γ'原子层之间较小的层间距表明区域2更容易形成较强的层间键合作用。置换型掺杂后，掺杂 N 原子虽然发生了明显位移，但其他基体原子相对位置变化很小，与掺杂前相比，区域 1 与区域 2 的层间距变化不大。间隙位掺杂时，掺杂使其周围近邻原子发生了明显位移，N 原子与八面体顶点基体原子在 Z 轴方向上的强成键导致了相界原子层间距的改变。如在 O-3 模型中，位于共格(002)γ/γ'层中的 N 原子与(001)γ与(001)γ'层中的最近邻 Ni-2 与 Al-4 原子形成了不同键长的 N—Ni 键与 N—Al 键，Ni 与 Al 原子分别向 γ-Ni 相与 γ'-Ni_3Al 相方向发生了明显位移，而掺杂 N 原子本身也偏离其初始位置向 γ-Ni 相方向移动了 3.45%。这些原子的位置变化，必然引起相界区域的层间距改变。与掺杂前相比，O-3 模型区域 1 与区域 2 的层间距都显著增加了。实际上，N 在 Ni/Ni_3Al 相界的间隙位掺杂大多会引起相界区域 1 与区域 2 中原子层间距的显著增大，原子层间距的增大一方面将削弱层间相互作用强度，另一方面使得相界区域弹性应变能增大[11−12, 24]，进一步削弱相界区域的层间结合强度。无疑地，原子位置与层间距的变化势必导致相界区域电子结构的变化，改变相界的断裂特性。

2.3 Ni/Ni_3Al 相界的 Griffith 断裂功

γ/γ'相界作为 Ni 基单晶超合金中唯一存在的面缺陷，是镍基单晶超合金中最脆弱的区域。在 Ni 基单晶超合金中，无论是 γ 相的解理断裂还是 γ'相的穿晶断裂，其裂纹扩展都必然横穿 γ/γ'相界，因此，γ/γ'相界的结合强度一定程度上也可表征 Ni 基单晶超合金材料的断裂强度[10−11]。本文采用 Griffith 断裂功来表征 Ni/Ni_3Al 相界的结合强度，Griffith 断裂功指沿某一表面将晶体撕开所需要的能量[25]，可通过下式计算得到：

$$W=(-1/2S_i)\cdot[E_i(n,m,l)-E_S^{\gamma}(n_{\gamma},m_{\gamma},l_{\gamma})-E_S^{\gamma'}(n_{\gamma'},m_{\gamma'},l_{\gamma'})] \quad (5)$$

式中：S_i=$a\times b$ 为共格界面(002)γ/γ'原子层的面积；a 和 b 是超胞沿 X 和 Y 轴方向的晶格常数；$E_S^{\gamma}(n_{\gamma},m_{\gamma},l_{\gamma})$ 和 $E_S^{\gamma'}(n_{\gamma'},m_{\gamma'},l_{\gamma'})$ 分别是 γ-Ni 相和 γ'-Ni_3Al 相表面模型的总能量；n、m 及 l 分别表示 Ni、Al 及 N 原子的个数，且 $l=l_{\gamma}+l_{\gamma'}$、$m=m_{\gamma}+m_{\gamma'}$、$n=n_{\gamma}+n_{\gamma'}$。

考虑到 γ/γ'相界存在两种取向关系，即共格(002)γ/γ'层与(001)γ'层之间的区域 1，以及共格(002)γ/γ'层与(001)γ 层之间的区域 2，因此，存在区域 1 与区域 2 两种潜在的相间断裂位置[10−11]，其中 Griffith 断裂功 W 较小的区域就是相界的断裂位置，其断裂功即

为相界的断裂强度。表 4 所列为掺杂前后 Ni/Ni$_3$Al 相界模型区域 1 与区域 2 的 Griffith 断裂功 W。

在清洁界面 Clean 模型中，区域 1 的断裂功小于区域 2 的，表明清洁界面的断裂发生在区域 1[10−11]，区域 1 的断裂功(4.368 J/m^2)即为清洁相界模型的断裂强度。对于 N 掺杂的情形，由表 4 可看出：大部分 N 掺杂 Ni/Ni$_3$Al 相界模型区域 1 的 Griffith 断裂功都比区域 2 小，说明 N 掺杂基本上没有改变 Ni/Ni$_3$Al 相界的断裂区域，其断裂位置仍为(001)γ'与(002)γ/γ'层之间的区域 1；仅但当 N 掺杂在 γ-Ni 相区置换(001)γ 层中的 Ni-1 原子或占据八面体间隙 O-1 位时，相界区域 2 的断裂功比区域 1 的小，相界的断裂位置发生改变，由掺杂前的区域 1 变成了区域 2。进一步的比较发现：除了 N 位于共格(002)γ/γ'界面层中的情况，即 O-2、O-3、Ni-2 模型，其他 N 掺杂模型的断裂位置均为掺杂 N 原子所在原子层与共格界面原子层之间的相界区域，如在模型 O-1 中，掺杂 N 原子位于(001)γ 原子层内，掺杂相界的断裂位置出现在(001)γ 与(002)γ/γ'间的区域 2，而在模型 O-4 中，掺杂 N 原子位于(001)γ'原子层内，掺杂相界的断裂位置则出现在(001)γ'与(002)γ/γ'间的区域 1，这似乎暗示着相界断裂位置与 N 掺杂诱导的该区域层间结合强度的减弱有关。

由表 4 可知，掺杂相界断裂强度由低到高的顺序为 O-3、O-2、Ni-2、O-4、O-1、Al-4、Ni-1、Ni-3、Clean。可见，掺杂相界的断裂强度与掺杂前相比均有所降低，这表明 N 对 Ni/Ni$_3$Al 相界的断裂强度具有显著的削弱作用，其中间隙型掺杂比置换位掺杂的削弱作用更为明显。此外，在占位趋势与稳定性较高的各八面体间隙位中，当 N 原子位于 γ-Ni 相区或 γ'-Ni$_3$Al 相区中的八面体间隙时，如 O-1 与 O-4 模型，γ-Ni/γ'-Ni$_3$Al 相界的断裂强度相对较高，与掺杂前相比，只降低了 5.04%与 5.95%；但当掺杂 N 原子位于共格(002)γ/γ'层时，如 O-2 和 O-3 模型，N 掺杂对 Ni/Ni$_3$Al 相界断裂强度的削弱则比较明显，与掺杂前相比，O-2 与 O-3 模型的断裂强度分别降低了 9.07%与 12.70%。从 2.1 节的计算结果可知，N 在 Ni/Ni$_3$Al 相界的八面体间隙位具有高形成趋势与结构稳定性，特别是其中具有高偏聚能的 O-2 与 O-3 八面体间隙，因此，N 掺杂对镍基单晶超合金的强化来说的确是一种有害的杂质元素[2−6]，应该严格控制。

表 4　Ni/Ni$_3$Al 相界超胞与相应表面模型总能量 E_i 与 E_S、相界截面积 S_i 以及相界不同区域 Griffith 断裂功 W

Table 4　Total energies of Ni/Ni$_3$Al interfacial supercells (E_i) and corresponding surface models (E_S), interfacial areas (S_i) as well as Griffith rupture works (W) in different regions

Model	Site	E_i/eV	E_S^{γ}/eV	$E_S^{\gamma'}$/eV	S_i/Å^2	W/(J·m^{-2})
Clean	Region-1	−92 794.21	−54 158.00	−38 608.36	51.00	4.368
	Region-2		−32 488.96	−60 276.02		4.585
O-1	Region-1	−93 335.64	−54 698.95	−38 608.29	51.43	4.417
	Region-2		−33 033.27	−60 275.80		4.132
O-2	Region-1	−93 335.91	−54 702.07	−38 608.20	51.64	3.972
	Region-2		−32 488.72	−60 820.76		4.095
O-3	Region-1	−93 334.98	−54 702.19	−38 608.23	51.46	3.818
	Region-2		−32 488.83	−60 819.85		4.088
O-4	Region-1	−93 334.26	−54 157.59	−39 150.14	51.67	4.108
	Region-2		−32 488.86	−60 815.61		4.612
Ni-1	Region-1	−90 621.74	−51 985.37	−38 608.33	50.94	4.404
	Region-2		−30 318.69	−60 276.05		4.240
Ni-2	Region-1	−90 620.49	−51 986.16	−38 608.43	50.61	4.094
	Region-2		−32 489.09	−58 105.36		4.116
Ni-3	Region-1	−90 625.18	−54 157.89	−36 439.97	51.09	4.278
	Region-2		−32 489.09	−58 106.87		4.576
Al-4	Region-1	−93 215.61	−54 158.06	−39 030.85	50.90	4.197
	Region-2		−32 489.02	−60 697.38		4.591

2.4 相界面断裂位置与断裂强度的电子结构分析

为了分析 N 掺杂对 Ni/Ni_3Al 相界区域电子相互作用的影响，本文作者进一步计算掺杂前后 Ni/Ni_3Al 相界超胞中的电子密度分布与相界区域不同原子层的投射电子态密度。图 2 所示为清洁与部分掺杂相界的电子密度分布图。其中，在 Clean、Ni-1、O-3 模型中，所选平面为垂直于相界的(200)平面，在 O-1 与 Ni-3 模型中，该平面则分别为(020)与(400)平面。图 3 所示为相应模型区域 1 与区域 2 中(001)γ、(002)γ/γ'和(001)γ'原子层的投射电子态密度。

从图 2(a)可见，在清洁相界中，γ-Ni 相中 Ni 原子周围的电子分布呈现出各向同性的特点，其中 Ni 原子间的相互作用主要是金属键，在 γ'-Ni_3Al 相区中，最近邻(FNN)Ni-Al 原子间的相互作用强于 γ-Ni 相区中最近邻 Ni-Ni 原子间的电子相互作用，并且明显可见 Ni-Al 原子间因 p-d 电子杂化[10]而导致的(002)γ/γ'原子层上 Ni-d 电子的各向异性，Ni 原子周围电子分布表现出较为明显的方向性，电子在 Ni-Al 之间聚集，其相互作用主要是共价键。相界区域 1 价电子分布较少，区域 2 价电子分布相对较多，暗示区域 2 的电子相互作用很可能比区域 1 大。图 3 的层投射电子态密度也确实证实区域 2 的层间电子相互作用(即费米能级 E_F 附近的电子态密度重叠程度)明显强于区域 1 的，因此，相间断裂发生在区域 1(见表 4)。

对于置换型掺杂，表 2 表明，除 Ni-2 模型外，在 Ni-1、Ni-3 与 Al-4 模型中，N 原子均明显偏离其初始晶格位置。以 Ni-1 模型为例，从图 2(b)可见，N 原子由(001)γ 层中的 Ni 点阵位迁移到了 γ-Ni 相内的近 O-1 间隙位，在(001)γ 层留下一个 Ni-1 空位，形成了一个“近 Frenkel 缺陷”，该处电子密度较低。进入 γ-Ni 相内部的掺杂 N 原子与 γ-Ni 相中的 Ni 原子间形成了很强的电子相互作用，在区域 2，N 与界面层(002)γ/γ'中 Ni 原子间的电子相互作用则明显减弱，从而导致(001)γ 与(002)γ/γ'层间电子相互作用降低。因此，在受到较大应力时，容易发生断裂，成为相界新的断裂位置。相反，在 Ni-3 模型中(图 2(c))，掺杂 N 原子向 γ'-Ni_3Al 相内部的近 O-2 间隙位迁移，在(001)γ'层形成 Ni-3 空位，空位所在相界区域区域 1 的电子密度相对较低，电子相互作用较弱，因此相界断裂位置依然为区域 1。

在间隙位掺杂情况下，从图 2 可见，掺杂原子与周围基体原子相距较近，电子相互作用较强，如在 O-1 模型中(图 2(d))，N 原子在 γ-Ni 相区由 6 个 Ni 原子组成的八面体间隙中，电子在 N 与其最近邻基体 Ni 原子间聚集，形成了较强的共价键[7]。但同时也可看出：区域 2 中(001)γ 与(002)γ/γ'层基体 Ni 原子间的成键电子比掺杂前明显减少了。图 3 中区域 2 电子相互作用的减弱主要体现在(001)γ 层 E_F 附近的价电子数减少，部分电子迁移到了−9.0~−6.0 eV 之间的低能区，甚至在−13.0 eV 以下，也存在少量电子。这种 N 掺杂诱导

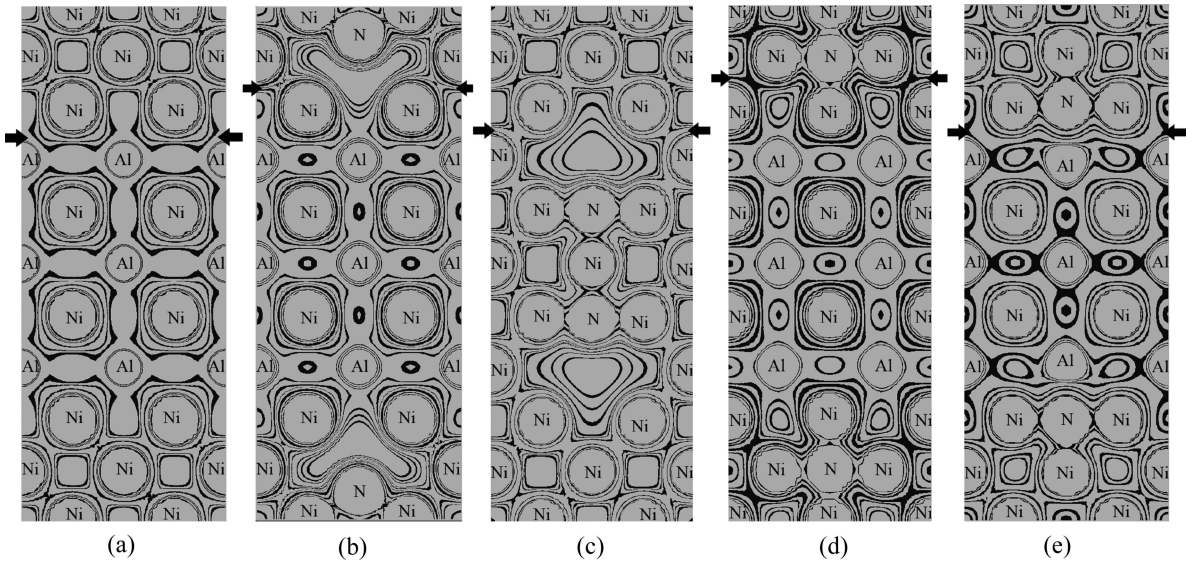

图 2 Ni/Ni_3Al 相界模型总电子密度图

Fig. 2 Total valence charge density contour plots of Ni/Ni_3Al phase interface model (Region labeled by arrows is fracture region of corresponding interfacial model): (a) Clean model, (200) plane; (b) Ni-1 model, (200) plane; (c) Ni-3 model, (400) plane; (d) O-1 model, (020) plane; (e) O-3 model, (200) plane

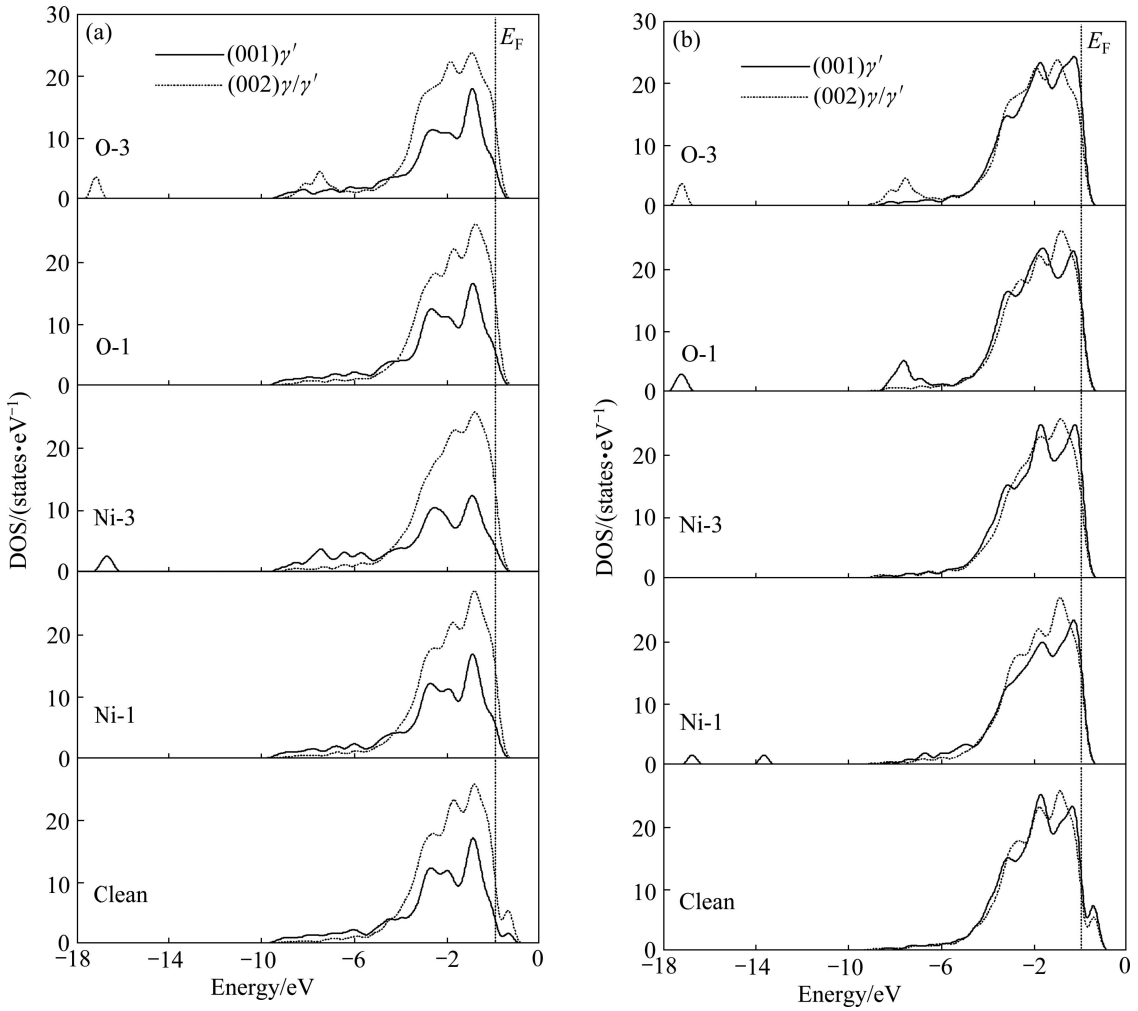

图 3　相界区域原子层的投射电子态密度

Fig. 3　Projective densities of electronic states of atomic layers at Ni/Ni$_3$Al interface models: (a) Region-1; (b) Region-2

的局域电子由高能区向低能区的迁移，很大程度上削弱了区域 2 中 Ni—Ni 原子间的金属键强度，使得表 4 中 O-1 模型区域 2 的 Griffith 断裂功由掺杂前的 4.585 J/m^2 降低到 4.132 J/m^2，并低于区域 1 的断裂功。此外，间隙位掺杂还引起了基体原子显著位移，导致原子层间距增大，原子层间距的增大将导致这两个相界区域弹性应变能的升高[11]，进一步削弱相界的断裂强度。因此，决定 γ-Ni/γ′-Ni$_3$Al 相间断裂位置的主要因素除了界面区域的局域电子相互作用能外，还有界面区域局域弹性应变能的作用。

当 N 位于 O-3 间隙位时，图 2(e)显示：掺杂原子与共格(002)γ/γ′层以及 γ-Ni 相(001)γ 层中部分 Ni 原子间的电子相互作用非常强烈，但与 γ′-Ni$_3$Al 相中(001)γ′层内 N 最近邻 Al 原子间的电子相互作用则相对较弱，相界区域 1 中的电子密度明显比区域 2 的低，区域 1 的电子相互作用比区域 2 的小，因此相间断裂发生在区域 1。此外，掺杂八面体的上下顶点 Ni 与 Al 分别向 γ-Ni 与 γ′-Ni$_3$Al 相的位移还引起了区域 2 与区域 1 层间距的增大(见表 2 和 3)和局域弹性应变能的升高，从而使相界结合强度被进一步削弱，因此出现表 4 所示区域 1 与区域 2 的 Griffith 断裂功与掺杂前相比都明显降低的计算结果。

由上可见，置换型掺杂时，N 掺杂 γ-Ni/γ′-Ni$_3$Al 相界断裂强度的降低主要源于掺杂原子偏离置换位的迁移，导致其原置换位形成空位，价电子减少，引起掺杂相界区域层间电子相互作用能的减弱；而在间隙位掺杂时，N 原子与其近邻原子间的强相互作用一方面削弱了基体原子之间的成键强度，同时还引起相界的晶格畸变与区域原子层间距的增大，进而导致相界区域局域弹性应变能增加，进一步降低相界区域的层

间结合强度，因此表现出比置换型掺杂更明显的脆化作用。

3 结论

1) 气体形式的 N 不易掺杂到 γ-Ni/γ'-Ni_3Al 相界区域中，而以固态形式存在的 N 则较易掺杂至相界中；N 在 Ni/Ni_3Al 相界能稳定存在；其中 N 原子掺杂到相界区域的八面体间隙比置换其中的基体 Ni 或 Al 原子具有更高的形成能力与结构稳定性。

2) 间隙位掺杂引起 Ni/Ni_3Al 相界明显的晶格畸变，导致原子层间距的增大与局域弹性应变能的增加；置换型掺杂时，N 原子具有向 γ-Ni 相或 γ'-Ni_3Al 相内部最近邻八面体间隙位扩散形成 Frenkel 缺陷的趋势。

3) N 掺杂将不同程度地削弱 Ni/Ni_3Al 相界的断裂强度。相对于置换型掺杂，八面体间隙位掺杂时相界的断裂强度下降得更多，其中尤以具有高形成能力的 O-2 与 O-3 间隙位最为明显，证实 N 对于 Ni/Ni_3Al 相界的强化确实是一种有害杂质。

4) 置换型掺杂时，相界断裂强度的降低可归结于 Frenkel 缺陷导致的掺杂相界层间电子相互作用的减弱；而对于间隙位掺杂，除了基体原子间电子相互作用因掺杂原子与基体原子间的强相互作用而减弱外，晶格畸变导致的局域弹性应变能的增加也是一个重要原因。

REFERENCES

[1] YAMABE-MITARAI Y Y, RO Y, MARUKO T, HARADA H. Ir-base refractory superalloys for ultra-high temperatures[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29: 537−549.

[2] 郭建亭. 高温合金材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 168−195.
GUO Jian-ting. Materials science and engineering for superalloys[M]. Beijing: Science Press, 2008: 168−195.

[3] HOLT R T, WALLACE W. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys[J]. International Metals Reviews, 1976, 21: 1−24.

[4] HARRIS K, WAHL J B. Developments in superalloy castability and new applications for advanced superalloys[J]. Materials Science and Technology, 2009, 25: 147−153.

[5] 袁 超, 郭建亭, 李古松, 周兰章, 葛云超, 王 巍. 铸造高温合金中氮的影响机理与控制[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21: 733−746.
YUAN Chao, GUO Jian-ting, LI Gu-song, ZHOU Lan-zhang, GE Yun-chao, WANG Wei. Effect mechanism and control of nitrogen in cast superalloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21: 733−746.

[6] 牛建平, 杨克努, 孙晓峰, 金 涛, 管恒荣, 胡壮麒. 镍基高温合金真空感应熔炼脱氮与脱硫[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32: 63−66.
NIU Jian-ping, YANG Ke-nu, SUN Xiao-feng, JIN Tao, GUAN Heng-rong, HU Zhuang-qi. Denitrogenation and desulphurization in VIM for Ni-base superalloy refining[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32: 63−66.

[7] LIU Y, CHEN K Y, LU G, ZHNAG J H, HU Z Q. Impurity effects on the Ni/Ni_3Al interface cohesion[J]. Acta Materialia, 1997, 45: 1837−1849.

[8] CHEN K, ZHAO L R, TSE J S. Sulfur embrittlement on γ/γ' interface of Ni-base single crystal superalloys[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 1079−1086.

[9] CHEN K, ZHAO L R, TSE J S. A first-principles survey of γ/γ' interface strengthening by alloying elements in single crystal Ni-base superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 365: 80−84.

[10] PENG P, ZHOU D W, LIU J S, YANG R, HU Z Q. First-principles study of the properties of Ni/Ni_3Al interface doped with B or P[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 416: 169−175.

[11] PENG L, PENG P, WEN D D, LIU Y G, WEI H, SUN X F, HU Z Q. Site preference of S-doping and its influence on the properties of a Ni/Ni_3Al interface[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2011, 19: 065002.

[12] WU Y X, LI X Y, WANG Y M. First-principles study of the influence of lattice misfit on the segregation behaviors of hydrogen and boron in the Ni-Ni_3Al system[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 4845−4852.

[13] SANYAL S, WAGHMARE U V, SUBRAMANIAN P R, GIGLIOTTI M F X. First-principles understanding of environmental embrittlement of the Ni/Ni_3Al interface[J]. Scripta Materialia, 2010, 63: 391−394.

[14] PAYNE M C, TETER M P, ALLAN D C, ARIAS T A, JOANNOPOULOS J D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients[J]. Reviews of Modern Physics, 1992, 64: 1045−1097.

[15] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, PICKARD C J, HASNIP P J, CLARK S J, PAYNE M C. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14: 2717−2744.

[16] HARADA H, ISHIDA A, MURAKAMI Y, BHADESHIA H K D H, YAMAZAKI M. Atom-probe microanalysis of a nickel-base

single crystal superalloy[J]. Applied Surface Science, 1993, 67: 299−304.

[17] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B, 1990, 41: 7892−7895.

[18] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77: 3865−3868.

[19] FRANCIS G P, PAYNE M C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1990, 2: 4395−4404.

[20] PULAY P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules[J]. Molecular Physics, 1969, 17: 197−204.

[21] FISCHER T H, ALMLÖF J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96: 9768−9774.

[22] SAHU B R. Electronic structure and bonding of ultralight LiMg[J]. Materials Science and Engineering B, 1997, 49: 74−78.

[23] ZHANG W, SMITH J R, WANG X G, EVANS A G. Influence of sulfur on the adhesion of the nickel/alumina interface[J]. Physical Review B, 2003, 67: 245414.

[24] PENG P, JIN Z H, YANG R, HU Z Q. First principles study of effect of lattice misfit on the bonding strength of Ni/Ni_3Al interface[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 3957−3963.

[25] HU Q M, YANG R, XU D S, HAO Y L, LI D, WU W T. Energetics and electronic structure of grain boundaries and surfaces of B- and H-doped Ni_3Al[J]. Physical Review B, 2003, 67: 224203.

(编辑　李艳红)