

Ni-Al-V 合金有序畴界面结构的微观相场模拟

李永胜, 陈 铮, 卢艳丽, 王永欣, 褚 忠

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要: 利用微观相场动力学模型模拟了 Ni-Al-V 合金沉淀有序相之间界面的微结构及其演化过程。研究表明, $L1_2$ 相之间形成 3 种类型的畴界结构, 界面宽度较小, 其中一种界面处 Al 原子占位几率基本达平衡值。 $D0_{22}$ 相根据投影后[10]和[01]两个不同取向的结合, 形成 8 种类型的畴界结构, 相同取向的畴界较宽, 不同取向的畴界处 V 原子占位几率较高。两种不同有序相形成 4 种类型畴界, 由于后析出相在先析出相的界面形核长大, 界面处相应原子占位几率达平衡值, 两相界面处连续过渡。 $D0_{22}$ 有序相[01]方向形成的界面随沉淀过程进行, 由无序变为有序窄界面, 之后界面处又发生分解成为无序相。

关键词: Ni-Al-V 合金; 界面; 微结构; 微观相场; 模拟

中图分类号: TG 146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2006)02-0200-05

1 引言

计算材料学的发展使得对材料的预测和设计成为现实, 大大加快了新材料的开发和研制工作, 因此, 计算机模拟技术在材料研究领域得到日益广泛的应用。近年来, 各种计算方法得到了较快发展, 如 Monte Carlo, Molecular dynamics 和相场方法等^[1-3]。Khachaturyan 创立的微观扩散理论在研究合金的沉淀方面具有独特优势^[4]。Chen 等使用该理论模型模拟了二元合金的沉淀过程^[5,6]。陈铮等人利用微观相场模型从不同方面模拟了二元及三元合金的沉淀过程以及包含共格畸变的合金组织演变过程^[7-10]。

晶界和相界对材料的性能有着很大影响, 探明沉淀合金的界面微观结构对于改善合金的性能以及优化设计合金系统具有重要的理论意义^[11]。目前, 对于界面现象的相关研究大部分利用透射电镜(TEM)和电子衍射(CBED)技术^[12,13], 尚未见利用计算机模拟界面结构的相关研究。本研究首次使用微观相场模型模拟了三元合金伪二元系 Ni_3Al-Ni_3V 的有序畴界结构特征及演化情况。由于为研究沉淀初期阶段, 忽略了有序畴之间的弹性应变, 这对于所研究内容并不产生影响。

2 微观相场动力学模型

2.1 微扩散方程

微扩散方程基于 Onsager 或 Ginzburg-Landau 动力

学方程, 以单晶格原子占位几率函数 $x(r, t)$ 表示合金构造形貌的微观场, $x(r, t)$ 表示原子在时刻 t , 格座 r 处出现的几率。几率变化率 $dx(r, t)/dt$ 与热力学驱动力 $\partial F / \partial x(r, t)$ 成线性关系, 由此可得到微扩散方程为:

$$\frac{dx(r, t)}{dt} = \sum_{r'} L(r-r') \frac{\partial F}{\partial x(r', t)} \quad (1)$$

式中: F 是 $x(r', t)$ 的自由能范函; $L(r-r')$ 表示微观动力学对称矩阵, 表示由格座 r 到 r' 的一系列初级跃迁。

基于此方程建立的微观扩散模型已经成功应用于二元合金体系沉淀过程的模拟。在三元合金体系下, 用 $P_A(r, t), P_B(r, t), P_C(r, t)$ 分别表示 A, B 和 C 原子在 t 时刻、占据格点位置 r 的几率, 由于 $P_A(r, t) + P_B(r, t) + P_C(r, t) = 1$, 所以只需要两个方程便可描述沉淀过程, 三元体系微扩散方程为^[14]:

$$\begin{cases} \frac{dP_A(r, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{r'} \left[L_{AA}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_A(r', t)} + L_{AB}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_B(r', t)} \right] \\ \frac{dP_B(r, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{r'} \left[L_{BA}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_A(r', t)} + L_{BB}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_B(r', t)} \right] \end{cases} \quad (2)$$

式中: $L(r-r')$ 为与单位时间内由格点 r 跃迁至 r' 的几率有关的常数; T 为温度; k_B 为玻尔兹曼常数; F 为系统的总自由能, 是晶格被占几率的函数, 根据平均

场理论得出表达式为:

$$F = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_{r'} \left[\begin{aligned} &V_{AB}(r-r')P_A(r)P_B(r') \\ &+ V_{BC}(r-r')P_B(r)P_C(r') \\ &+ V_{AC}(r-r')P_A(r)P_C(r') \end{aligned} \right] \quad (3)$$

$$+ k_B T \sum_r \left[\begin{aligned} &P_A(r) \ln(P_A(r)) + P_B(r) \ln(P_B(r)) \\ &+ P_C(r) \ln(P_C(r)) \end{aligned} \right]$$

由于三元体系中考虑 3 种原子的跃迁以及可能的排布, 采用四近邻原子间相互作用近似, 可更为准确地描述自由能。

设 $V_{\alpha\beta}^1, V_{\alpha\beta}^2, V_{\alpha\beta}^3, V_{\alpha\beta}^4$ 分别是第一、二、三、四近邻原子间相互作用能, 有:

$$V_{\alpha\beta}(k) = 4V_{\alpha\beta}^1 (\cos \pi h \cdot \cos \pi k + \cos \pi h \cdot \cos \pi l + \cos \pi k \cdot \cos \pi l) \quad (4)$$

$$+ 2V_{\alpha\beta}^2 (\cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi l)$$

$$+ 8V_{\alpha\beta}^3 (\cos 2\pi h \cdot \cos \pi k \cdot \cos \pi l + \cos \pi h \cdot \cos 2\pi k \cdot \cos \pi l + \cos \pi h \cdot \cos \pi k \cdot \cos 2\pi l)$$

$$+ 4V_{\alpha\beta}^4 (\cos 2\pi h \cdot \cos 2\pi k + \cos 2\pi h \cdot \cos 2\pi l + \cos 2\pi k \cdot \cos 2\pi l)$$

h, k, l 与倒易格矢的关系为:

$$k = (k_x, k_y, k_z) = 2\pi(ha_1^* + ka_2^* + la_3^*) \quad (5)$$

a_1^*, a_2^*, a_3^* 分别为面心立方单位倒易晶胞中沿 [100], [010], [001] 方向的倒易矢量。

2.2 模型的优点

微观相场动力学模型以原子间相互作用势为输入变量, 对方程进行傅里叶变换, 在倒易空间求解, 使得原本在真实空间求解一个关于三维、非线性和线性问题的偏微分方程转换为在倒易空间求解一个关于二维、线性的常微分方程, 大大简化了计算量。同时可获得直观的原子演化图像, 实现了原位观察。并且该模型无需预先设定新相结构与沉淀类型, 不限定和割裂沉淀阶段, 同时描述原子簇聚和有序化过程。

3 结果与讨论

3.1 有序相畴界结构

3.1.1 LI_2 有序畴界面结构类型

在合金沉淀过程中, 两种有序畴界面处的原子排列满足对方原子占位要求, 则两种有序畴相遇合并为较大尺寸有序畴, 否则形成相界面。根据 LI_2 相结构的特点及模拟得到的原子图像, 可以得到 LI_2 相之间形成的界面类型有如图 1 所示的 4 种情况。图 1a 为同种有序畴之间的界面, 图 1b~图 1d 为不同类型的有序畴畴界。图 1d 形成的畴界为反向畴界。

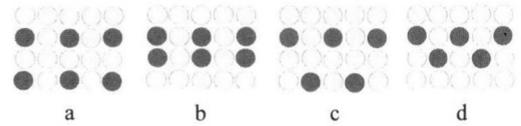


图 1 LI_2 有序相界面结构示意图

(●表示 Al 原子, ○表示 Ni 原子)

Fig.1 Schematic representation of LI_2 interphase boundary structure

图 2 为 $C_{Al}=0.1$ (at%, 下同)、温度 $T=1230$ K 时合金沉淀过程中形成的 LI_2 相界面结构原子图像。为便于观察界面结构, 对模拟图像进行了局部放大, 并且以 A, B, C, D 表示形成不同界面的有序畴。从中可以看出, A B 之间形成的界面结构为图 1c 所示类型, AC 之间的界面结构为图 1d 类型, A D 及 C D 之间的界面结构为图 1b 类型。有序畴界面之间的宽度大约为两个原子间距, A D 和 AC 之间界面宽度较明显, 而 A B 之间形成了连续有序畴, 没有表现出界面宽度。原因是 Al 原子在界面处相应格点的占位几率较高, 基本达到了平衡值, 而 AD 和 AC 之间界面处 Al 原子占位几率低, 甚至完全为 Ni 原子占据。

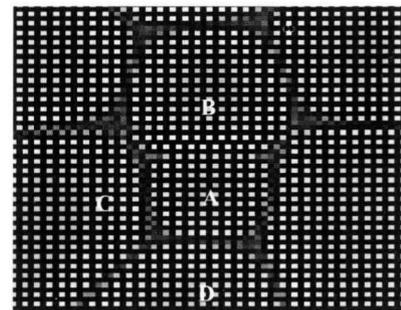


图 2 LI_2 相界面结构原子图像

Fig.2 The atomic figure of LI_2 interphase boundary structure

3.1.2 DO_{22} 有序畴界面结构类型

与前述 LI_2 界面相比, DO_{22} 相由于结构的进一步延拓, 形成的界面类型增多, 并且部分界面的宽度增加。图 3 为 DO_{22} 有序畴不同取向所形成的界面结构原子示意图。其中: 图 3a 和 3b 为 DO_{22} 沿 [001] 方向投影后沿 [01] 同方向形成的两种界面; 图 3c 和 3d 为 [10] 和 [01] 两个不同方向形成的两种界面结构; 图 3e, 3f, 3g 和 3h 为 [10] 方向形成的 4 种界面结构。图 4 为 $C_{Al}=0.035$ 时的界面结构原子图像。其中图 4a 和 4c 温度为 1200 K, 图 4b, 4d 和 4e 温度为 1120 K。为了突出畴界的主要特征, 分别对模拟图像进行了局部不同倍数的放大。图 4a 中 AB 之间以及 4c 中所示界面结构分别为图 3a 和 3b 所示类型。图 4a 中 AD 和 BE 之间以

及图 4d 和 4e 之间的界面结构类型分别对应于图 3e, 3f, 3g 和 3h。图 4a 中 AC 之间及图 4b 中所示为[01]和[10]两个不同方向形成的两种界面, 与图 3c 和 3d 所示结构类型相对应。其中图 4a 中有序畴 AD, AB 及 BE 之间界面宽度约为 4 个~5 个原子间距, 而 $L1_2$ 相形成的界面之间宽度约为 1 个~2 个原子间距。这种差别主要是由于两相结构以及合金相对浓度的不同导致原子在界面处的匹配方式及占位几率的高低不同。从所有界面结构与宽度的差别可以发现, 有序畴的同一方向形成的界面较宽, 而不同方向的有序畴之间原子匹配程度较高, 形成的界面较窄, 如图 4a 中 AC 和 4b 中界面处两种有序相连接在一起, 界面处 V 原子占位几率较高, 而其余类型界面则有一定宽度, 界面处 V 原子占位非常低, 甚至完全被 Ni 原子占据。模拟中发现, 随着温度的降低, $D0_{22}$ 相界面中 AD, AB 及

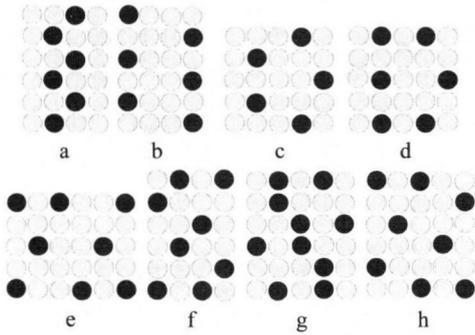


图 3 $D0_{22}$ 有序相界面结构示意图
(●表示 V 原子, ○表示 Ni 原子)

Fig.3 Schematic representation of $D0_{22}$ interphase boundary structure

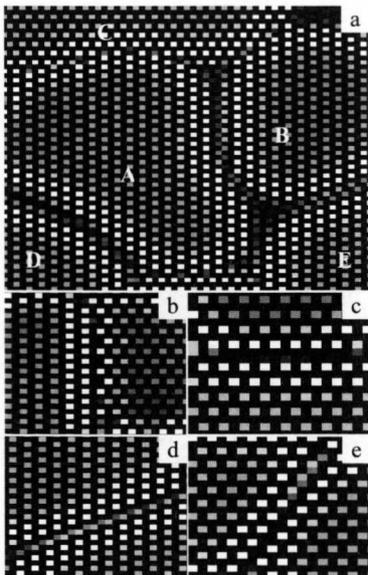


图 4 $D0_{22}$ 相界面结构原子图像

Fig.4 The atomic figure of $D0_{22}$ interphase boundary structure

BE 类型的界面逐渐变窄, 即界面处的 V 原子占位几率逐渐达到平衡值。

3.1.3 不同有序畴之间界面类型

图 5 为 $L1_2$ 和 $D0_{22}$ 两相之间形成的界面结构示意图。其中图 5a 和 5b 是 $L1_2$ 结构与 $D0_{22}$ 的[01]方向形成的界面结构, 图 5c 和 5d 是 $L1_2$ 与 $D0_{22}$ 的[10]方向形成的界面结构。图 6 为 $C_{Al}=0.065$, 温度为 $T=1150$ K 时 $L1_2$ 和 $D0_{22}$ 两相之间界面结构原子演化图像。4 种类型界面中, AB, AE, AC 和 AD 分别与图 5a, 5b, 5c 和 5d 所相对应。从原子结构示意图可以看出, 异相之间界面结构与同相之间在空间排列上有部分相似之处。图 5a 和 5b 分别与图 1a 和 1d 相似, 图 5c 和 5d 分别与图 3c 和 3d 相似, 只是界面处的原子种类不同, 这是因为两种相的结构在点阵排列上的相似。这种异相界面之间的宽度并不明显, 没有发现界面处完全被 Ni 原子占据的情况。这种两相各自所形成界面宽度的差异是由于此时沉淀先析相为 $L1_2$ 相, 在 $L1_2$ 相完全沉淀并形成相界面之后, $D0_{22}$ 在其界面处析出, V 原子通过取代 Al 原子位置而逐步形成 $D0_{22}$ 相, 在界面处, 两相的原子占位几率基本达到了平衡值。

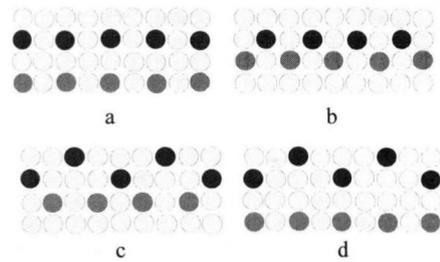


图 5 $L1_2$ 和 $D0_{22}$ 有序界面结构示意图

(●表示 V 原子, ○表示 Ni 相原子, ●表示 Al 原子)

Fig.5 Schematic representation of $L1_2$ and $D0_{22}$ interphase boundary structure

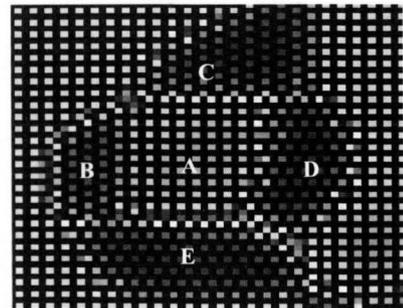


图 6 $L1_2$ 和 $D0_{22}$ 相间界面原子图像

Fig.6 The atomic figure of $D0_{22}$ and $L1_2$ interphase boundary structure

3.2 有序相畴界演化过程

在所研究的合金相变过程中, 有序相在沉淀过程中界面变化的一般规律为由无序到有序, 模拟结果中, 大部分界面呈由宽到窄的变化。而对 $C_{Al}=0.045$ 的合金在 $T=1180\text{ K}$ 模拟时发现, DO_{22} 相 $[10]$ 方向形成的界面首先由有序-无序的过渡态转变为重合位置点阵, 此时界面较宽, 界面处基本由基体相构成, 如图 7a 和 7b 所示。随时间延长, V 原子不断析出, 使得 DO_{22} 相界面逐步向前迁移, 界面逐渐变窄, 界面结构类型为图 4a 中 BE, 如图 7c 所示。此时, LI_2 相并没有在界面处析出。随时间延长, 有序相在其界面处开始发

生分解, 表现为 V 原子出现“返程”现象, 即 V 原子由界面处向 DO_{22} 有序相内部迁移, 从模拟的图像上可以清楚地看出, DO_{22} 有序相界面处逐渐变为无序区域, 由有序畴转变为有序畴和无序相之间的界面, 并且随着时间延长而不断变宽, 但此时并非像界面开始变窄时出现有序-无序过渡态, 而是直接转变为无序区域, 如图 7e 和 7f 所示。作者在对 $C_{Al}=0.043$ 和 $C_{Al}=0.047$ 的合金模拟时也得出同样的结果。在对 LI_2 相沉淀过程的模拟中并未发现其界面由有序到无序的演化现象。

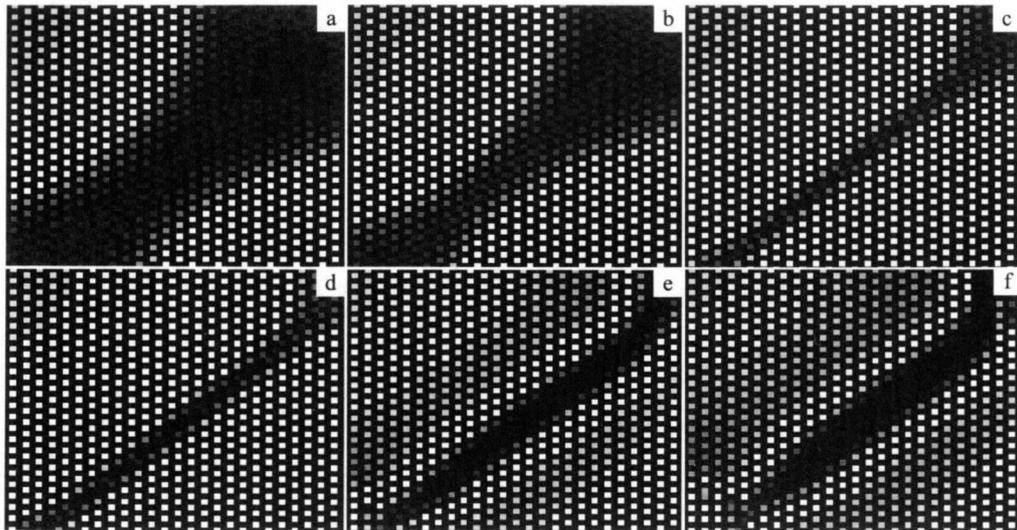


图 7 DO_{22} 相界面演化原子图像

Fig.7 The atomic figure of interphase boundary evolution of DO_{22} : (a) $t=29\ 000$, (b) $t=31\ 000$, (c) $t=36\ 000$, (d) $t=38\ 000$, (e) $t=48\ 000$, and (f) $t=60\ 000$

图 8 为 DO_{22} 有序相界面处的长程序参数和成分序参数在不同时刻的分布。从成分序参数可以看出, 在模拟时刻 $t=48\ 000$ 时, 成分序参数开始降低, 并随着时间延长向左移动, 此时对应有序相的长大和界面的逐渐变窄。 $t=56\ 000\sim 100\ 000$ 时, 成分序参数的“谷

值”不再向左移动, 而是不断下降, 同时横向延展, 表明界面处的浓度梯度不断增加, 这与界面处 V 原子“返程”现象相对应, 同时表明界面逐渐由有序变为无序。长程序参数的变化与成分序参数的变化相同, 同样表明了界面的演化过程。

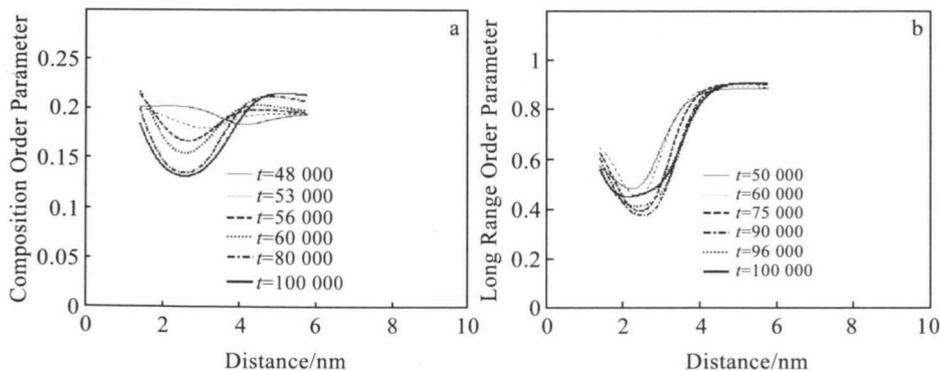


图 8 DO_{22} 相成分序参数(a)和长程序参数(b)随时间变化曲线

Fig.8 Composition order parameter (a) and long range order parameter (b) of DO_{22} phase at different times

4 结 论

1) LI_2 有序相之间形成 3 种类型的界面结构, 其中一种界面处的 Al 原子占位几率较高, 基本达到平衡值, 其余界面宽度在 1 至 2 个原子间距。

2) DO_{22} 有序相之间形成的界面类型多于 LI_2 有序相, 界面共有 8 种类型, 界面宽度发生了较大变化, 取向相同的有序畴之间界面宽度约为 4 至 5 个原子间距, 不同取向的有序畴之间的界面处 V 原子占位几率较高, 界面结合紧密。

3) 两相之间界面是由后析出相在先析出相的界面处析出并形核长大所形成, 界面类型共有 4 种, 界面处两相原子占位几率均较高, 没有明显宽度, 两相配合紧密。

4) DO_{22} 有序相在一定浓度区域内[01]方向形成的界面演化过程为: 有序相之间的有序-无序态转变为重合位置点阵, 进一步变窄成为反向畴界, 然后其界面处有序相开始分解, 有序相之间的区域直接转变为无序态。

参考文献 References

- [1] Gotoa K, Saitoa Y, Suwa Y. *Intermetallics*[J], 2003, 11: 1267
- [2] Oramus P, Massobrio C, Kozłowski M, Kozubski R. *Computational Materials Science*[J], 2003, 27: 186
- [3] Shen C, Chen Q, Wen Y H, Simmons J P. *Scripta Materialia* [J], 2004, 50: 1029
- [4] Khachaturyan A G. *Theory of Structural Transformation in Solids*[M]. New York: Wiley, 1983: 129
- [5] Chen L Q, Khachaturyan A G. *Acta Metall Mater*[J], 1991, 39(11): 2533
- [6] Chen L Q, Simmons J A. *Acta Metal Mater*[J], 1994, 42(9): 2943
- [7] Li Xiaoling, Chen Zheng, Liu Bing. *Rare Metals*[J], 2001, 20(4): 240
- [8] Zhao Yuhong(赵宇宏), Chen Zheng(陈 铮), Wang Yongxin(王永欣) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(7): 701
- [9] Li Y S, Chen Z, Lu Y L et al. *Progress in Natural Science*[J], 2004, 14(12): 1099
- [10] Zhao Yuhong(赵宇宏), Chen Zheng(陈 铮), Wang Yongxin(王永欣), Liu Bing(刘 兵), Ma Liang(马 良). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(3): 234
- [11] Cao G H, Shen G J, Liu J M et al. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49: 797
- [12] Sakata T, Yasuda H Y, Umakoshi Y. *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 1561
- [13] Jezierska E, Morniroli J P. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2003, 81: 443
- [14] Chen L Q. *Acta Metall Mater*[J], 1994, 42(10): 3503

Computer Simulation of Ordered Interphase Boundary Structure of Ni-Al-V Alloy Using Microscopic Phase-Field Method

Li Yongsheng, Chen Zheng, Lu Yanli, Wang Yongxin, Chu Zhong
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The microscopic structure and evolution of ordered interphase boundary of Ni-Al-V alloy was investigated using microscopic phase-field model. The results show that three kinds of interphase boundaries are formed between LI_2 phases, the width of the interphase boundaries are narrower, and of which one kind of interphase boundary is in equilibrium for the occupation probability of Al atoms. According to the different orientation variants of [10] and [01] of the projection of DO_{22} , there form eight kinds of interphase boundaries structure, in which the interphase boundaries are wider with the same orientation variants, and the occupation probability of V atoms reach the equilibrium value with different orientation variants. There are four kinds of interphase boundaries between the different phases. The occupation probability of atoms in the interphase boundaries reach the equilibrium value and two phase transit continuously, for one phase precipitate from the interphase boundary of another. With the precipitation process, the interphase boundaries formed in [01] direction of DO_{22} transform from disordered to ordered and become narrower firstly and then dissolve into disordered phase.

Key words: Ni-Al-V alloys; interphase boundary; microscopic structure; microscopic phase-field; simulation