

Ni-Al 有序能对 Ni₇₅Al₁₃Cr₁₂ 合金原子有序行为影响的微观相场模拟

赵彦, 陈铮, 王永欣, 张利鹏, 张明义, 张静

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要: 通过微观相场方法研究了 Ni₇₅Al₁₃Cr₁₂ 合金 Ni-Al 第一到四层有序能对原子长程有序进程的影响。结果表明: 随 Ni-Al 第一层有序能增大, Al 原子的有序化和簇聚程度增加, Cr 原子的有序化和簇聚程度随时间发生交替; 第二层 Ni-Al 有序能增大, Al 原子的有序度和簇聚程度均减小, Cr 原子的有序化和簇聚程度也发生交替, 其变化与第一层相反; 第三层 Ni-Al 有序能增大, Al, Cr 原子有序化和簇聚的程度和速度均有所增大; 第四层 Ni-Al 有序能的影响与第三层相反。同样变化 ±10 meV, Ni-Al 有序能对 Al 原子有序化和簇聚的影响随层数增大而增大, 而第三层 Ni-Al 有序能对 Cr 原子的有序化和簇聚的影响最大, 第二层 Ni-Al 有序能对 Cr 有序化的影响最小, Ni-Al 第四层有序能对 Cr 原子的簇聚影响最小。

关键词: 有序能; 微观相场; Ni₇₅Al₁₃Cr₁₂ 合金; 长程有序

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1756-05

Ni 基合金由于其良好的高温性能受到广泛关注, 基于实验发展的模拟方法对该合金系也进行了较多的研究。A. O. Mekhrabov^[1]从电子尺度研究了 Ni-Cr-Al 合金 Cr 原子替代行为, C. Pareige^[2]应用蒙特卡罗分子动力学方法结合三维原子探针的实验结果, 研究了 Ni-Cr-Al 合金 Cr 原子的替代行为, 并说明 Cr 原子有替代 Al 原子的行为, 其也将发生有序化行为。基于 Khachaturyan^[3]创立的微观晶格扩散理论, 结合 Ginzburg-Landa 和 Cahn-Hilliard^[4,5]的动力学方程, L. Q. Chen^[6,7]等发展了沉淀合金的相场方法, 并且应用长程有序参数和局部浓度有序参数对沉淀相进行描述, 形成了连续相场的动力学模型, 这在研究 Ni-Al 合金系的粗化行为方面取得了成功。除此之外, 通过晶格位置原子占位几率的描述, 发展了微观相场动力学模型, 对 Ni-Al-V 合金系原子在相演化过程中的行为进行了模拟。应用该模型, 陈铮^[8]等对晶格尺度的 Cr 原子的替代行为、有序畴界^[9]进行了讨论。

为了进一步提高材料的性能, 材料工作者不断改进材料的加工工艺, 在沉淀合金的加工工艺上, 发展了应力时效^[10]等技术来优化材料的组织和性能, 这些技术的引进, 使得材料的组织能够在外场作用下得到人为控制。L. Q. Chen^[11,12]等通过在相场模型中的弹性

项中引入外力场的作用, 探讨了沉淀合金在应力条件下的沉淀行为, 并与实验取得了一致的效果。卢艳丽^[13]等通过在微观相场方法中引入弹性能项, 使得能够在原子尺度控制沉淀相的组织, 这为研究外场作用下合金的沉淀行为提供了参考。

基于外场对合金沉淀影响的考虑^[13], 除应力条件外, 在外加电场和磁场条件下有序相的沉淀行为, 也成为研究热点。电场和磁场以内力的形式作用于沉淀合金, 这将带来原子间的极化效应, 引起原子间作用能的变化。本实验通过研究 Ni-Al 四层原子间作用能的变化, 对合金沉淀行为进行了讨论, 以分析原子间作用能对 Al, Cr 原子有序和原子簇聚的影响。

1 理论模型

微观相场动力学方程是基于 Onsager 和 Ginzburg-Landau^[7,14]理论, 通过晶格位置 \vec{r} 在 t 时刻的占位几率 $P(\vec{r}, t)$, 来描述原子组态和析出相形貌。其变化率与热力学驱动力成正比^[7], 即:

$$\frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_{\vec{r}'} L(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\delta F}{\delta P(\vec{r}', t)} \quad (1)$$

自由能的表达式为^[15]:

收到初稿日期: 2008-09-22; 收到修改稿日期: 2009-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(50671084); 中国博士后科学基金(20070420218); 陕西省自然科学基金

作者简介: 赵彦, 男, 1981 年生, 博士生, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88474095, E-mail: zhaoyan8626@126.com

$$\begin{aligned}
F = & -\frac{1}{2} \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{r}'} [(-V_{AB}(\vec{r}-\vec{r}') + V_{BC}(\vec{r}-\vec{r}')) + \\
& V_{AC}(\vec{r}-\vec{r}') P_A(\vec{r}) P_B(\vec{r}') + V_{AC}(\vec{r}-\vec{r}') P_A(\vec{r}') P_A(\vec{r}) + \\
& V_{BC}(\vec{r}-\vec{r}') P_B(\vec{r}) P_B(\vec{r}')] + \\
& k_B T \sum_{\vec{r}} [P_A(\vec{r}) \ln(P_A(\vec{r})) + P_B(\vec{r}) \ln(P_B(\vec{r})) + \\
& (1 - P_A(\vec{r}) - P_B(\vec{r})) \ln(1 - P_A(\vec{r}) - P_B(\vec{r}))] \quad (2)
\end{aligned}$$

式中, 前一项求和为原子间的化学作用项, 后一项求和为系统的热力学求和项。\$V_{ab}(\vec{r}-\vec{r}')\$ 是 a 和 b (A, B 或 C) 原子之间在位置 \$\vec{r}\$ 和 \$\vec{r}'\$ 的有序能, 由有序能的求解公式得:

$$V_{ab}(\vec{r}-\vec{r}') = W_{aa}(\vec{r}-\vec{r}') + W_{bb}(\vec{r}-\vec{r}') - 2W_{ab}(\vec{r}-\vec{r}') \quad (3)$$

式中, \$W_{aa}\$, \$W_{bb}\$, \$W_{ab}\$ 为 a 与 a 原子, b 与 b 原子, a 与 b 原子, 分别在 \$\vec{r}\$ 和 \$\vec{r}'\$ 位置的对势。在此为更准确地描述自由能, 采用四近邻原子间相互作用势近似描述原子间的相互作用, \$V_{ab}^1\$、\$V_{ab}^2\$、\$V_{ab}^3\$、\$V_{ab}^4\$ 分别是第一、二、三、四近邻原子间有序能, 放入 fcc 倒易空间中求解:

$$\begin{aligned}
V_{ab}(\vec{k}) = & 4V_{ab}^1 (\cos \pi h \cdot \cos \pi k + \cos \pi h \cdot \cos \pi l + \\
& \cos \pi k \cdot \cos \pi l) + \\
& 2V_{ab}^2 (\cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi l) + \\
& 8V_{ab}^3 (\cos 2\pi h \cdot \cos \pi k \cdot \cos \pi l + \cos \pi h + \\
& \cdot \cos 2\pi k \cdot \cos \pi l + \cos \pi h \cdot \cos \pi k \cdot \cos 2\pi l) + \\
& 4V_{ab}^4 (\cos 2\pi h \cdot \cos 2\pi k + \cos 2\pi h \cdot \cos 2\pi l + \\
& \cos 2\pi k \cdot \cos 2\pi l) \quad (4)
\end{aligned}$$

式中:

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = 2\pi(h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*) \quad (5)$$

\$h, k, l\$ 分别为倒易晶格位置, \$\vec{a}_1^*\$, \$\vec{a}_2^*\$, \$\vec{a}_3^*\$ 为倒易晶格单位矢量。代入方程求解得到每个格点位置原子的占位几率。这里是以三维图像的二维投影来显示^[15], 并选用了相同的时间步长进行类比。

本研究应用该模型, 以 873 K 下的有效作用势为基准, 有序能的值参考 R. Caudron^[16] 的实验值, 使其第一到四层的原子间有序能变化 \$\pm 10\$ meV, 以讨论原子间有序能变化对 Al, Cr 原子的有序化及原子簇聚行为的影响。

2 模拟结果与分析

Ni-Al-Cr 合金在有序/无序转变过程中, 会形成 \$L1_2\$ 超结构。其中, 在平均场近似下, 可以用长程有序度表达原子形成超结构的过程。基于此, 这里引入长程有序参数表示有序相形成时原子的有序化程度。有序参数表达式^[17]为:

$$\eta(i, j) = \frac{P(i, j) - C(i, j)}{C(i, j) \times \cos(i + j)\pi} \quad (6)$$

\$P(i, j)\$ 为原子在 \$(i, j)\$ 位置的占位几率, \$C(i, j)\$ 为原子在晶格中的平均占位, 当 \$\eta=1\$ 时, 为完全有序状态, 而 \$\eta=0\$ 对应无序状态。通过在整个相区对所有格点的长程有序参数取平均 \$\langle \eta(i, j) \rangle\$ 得到在整个区域的原子的平均长程有序程度的表示, 用来显示原子的有序化程度。同样通过 \$\langle C(i, j) \rangle\$ 表示原子的成分有序参数, 显示原子在沉淀过程中的原子簇聚程度。

2.1 Ni-Al 有序能对 Al 原子有序化和簇聚的影响

在微观相场模型和有序度分析基础之上, 引入对 Al 有序进程的讨论, 图 1 显示 Ni-Al 第一到四层原子间有序能对 Al 原子有序化和簇聚进程的影响。从图中看到, 第一, 三层 Ni-Al 有序能增大, 促进了 Al 有序化与簇聚的程度和速度; 第二, 四层有序能增大, 同时抑制了 Al 原子的有序化和簇聚。由于该合金系沉淀过程中析出 Ni₃Al 型 \$L1_2\$ 有序相, Al 原子将占据 \$L1_2\$ 结构的顶角位置来完成有序化行为, 从对沉淀机制的影响考虑, 基于 Al 原子有序化和簇聚的讨论, 当第二, 四层有序能增大时, 原子有序化和簇聚速度减慢, 推断出第二层 Ni-Al 有序能的增大, 使得有序相的沉淀机制趋向于朝着形核长大的趋势进行。随 Ni-Al 第一、三层原子间有序能的增大, Al 原子的有序化和簇聚速度增大加快有序核心的形成, 这将有助于有序相以失稳分解的机制析出。说明原子间有序能的变化会引起有序相沉淀机制的变化。

2.2 Ni-Al 有序能对 Cr 原子有序化和簇聚的影响

图 2 显示了 Cr 原子的长程有序参数、成分有序参数随时间的演化。从图 2a, 2b 中可以看到随第一层 Ni-Al 有序能的增大, 在 7000 步之前, Ni-Al 有序能的增大促进 Cr 原子的有序化及原子簇聚; 在 7000 步时, 施加大小不等能量下的 Cr 原子的长程有序参数和成分有序参数数值相等, 其有序度和原子簇聚程度相等; 7000 步之后, 较大有序能作用下的 Cr 的有序度和簇聚程度较小。

而随第二层 Ni-Al 有序能增大, Cr 前期的有序化和簇聚程度减小, 到后期较大有序能对应的 Cr 原子的有序度和簇聚程度较大, 且有序度和簇聚的等值点与第一层相比发生后移(如图 2c, 2d)。

第三层 Ni-Al 有序能的增大, 增大了 Cr 原子的有序化和簇聚的速度和程度, 而第四层有序能对 Cr 有序度和原子簇聚的影响与第三层相反(如图 2e~2h)。

Cr 原子在该合金系的时效过程中, 趋向于替代 Al 原子, 其主要通过替代 \$L1_2\$ 有序相中 Al 原子的位置达到有序化, 其本质上也属于合金的有序化行为。

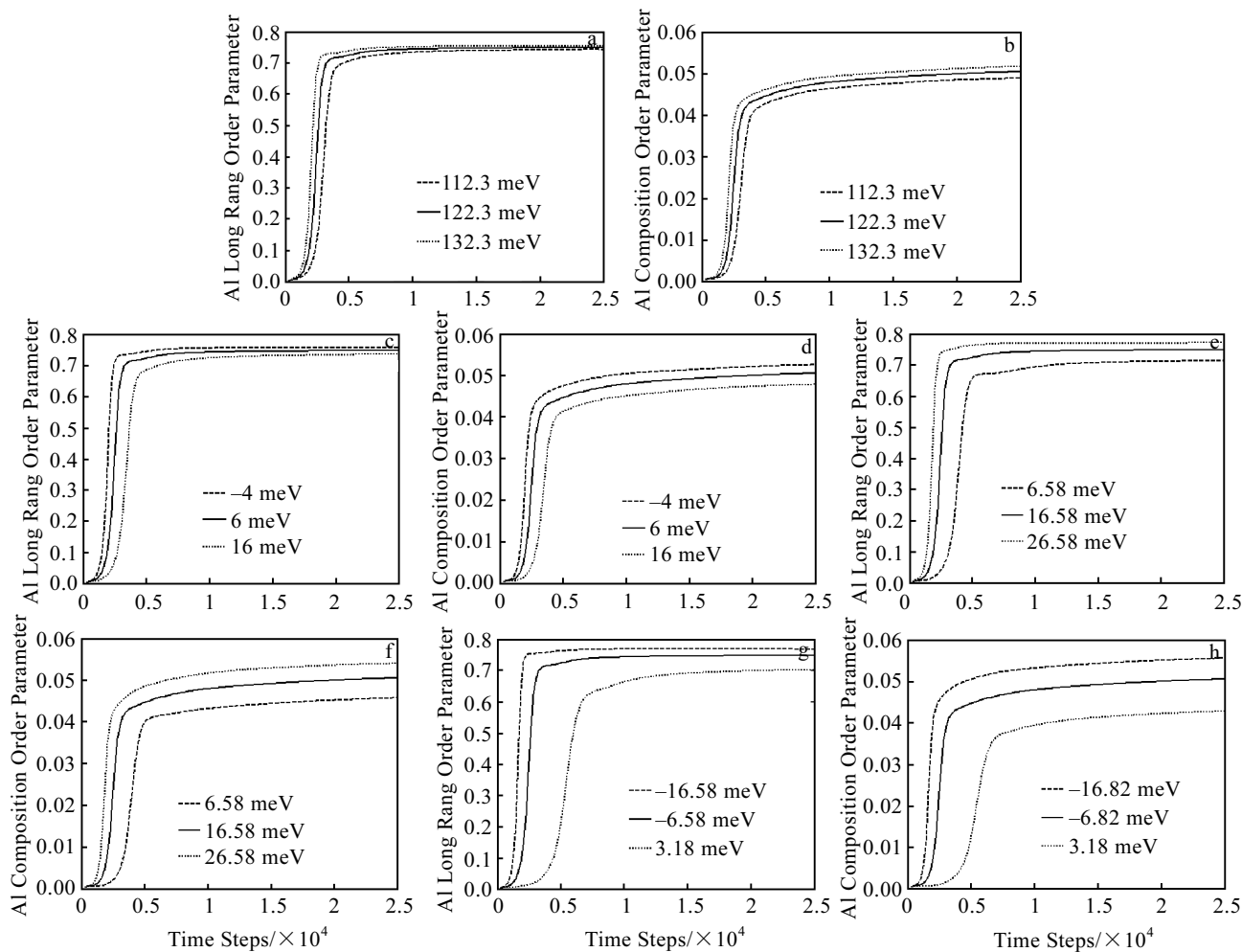


图 1 Al 原子长程有序参数和成分参数随时间的变化

Fig.1 Changes of Al long order parameter(a,c,e,g) and Al composition parameter(b,d,f,h) with time steps

因此 Cr 原子随时间变化，其有序度也增大。基于此，理解 Cr 原子的有序化进程为：随第一层 Ni-Al 有序能增大，在有序化的前期，Cr 原子占据 Al 原子位置的几率增强，但到了后期，其平衡值降低，Cr 替代 Al 原子的行为随有序能增大而减小；同理，第二层有序能增大与第一层有序能的影响相反。第三层有序能增大，不论在前期还是后期，将使得 Cr 替代 Al 原子位置的几率增大，第四层与之相反。

2.3 层间影响程度的对比

表 1 显示了原子间作用势在变化 ± 10 meV 下，Al, Cr 原子长程有序参数和成分有序参数变化幅度与层数的作用关系。其变化幅度的值等于最终时刻有序参数最大值和最小值之差的绝对值。从表中可以看到，Al 原子的有序化和簇聚程度随层数增大其变化幅度也增大，第四层 Ni-Al 有序能对 Al 原子的有序化和簇聚作用影响最大；而 Ni-Al 有序能在变化 ± 10 meV 的范围内对 Cr 原子的有序化和簇聚程度的影响并不会

随层数增加而递增或递减，第三层 Ni-Al 有序能对 Cr 原子的有序化和簇聚影响最大，第二层 Ni-Al 有序能对 Cr 原子有序化影响最小，第四层有序能对 Cr 原子的簇聚影响最小。

从模拟的结果来看，Ni-Al 有序能对 Al 原子有序化和簇聚在前期和后期的影响具有一致性，或促进或

表 1 对于不同层有序能，Al、Cr 原子长程有序参数(LRO)与成分有序参数(COP)的最后时刻的变化幅度

Table 1 Final change amplitudes of Al and Cr long range order parameters (LRO) and composition order parameters (COP) for 1st, 2nd, 3rd, 4th ordering energy

	1 st	2 nd	3 rd	4 th
Al LRO change amplitude	0.010 84	0.022 14	0.057 72	0.065 69
Al COP change amplitude	0.002 84	0.005 64	0.008 24	0.012 79
Cr LRO change amplitude	0.008 95	0.003 29	0.060 70	0.034 63
Cr COP change amplitude	0.002 32	0.003 84	0.005 08	0.001 53

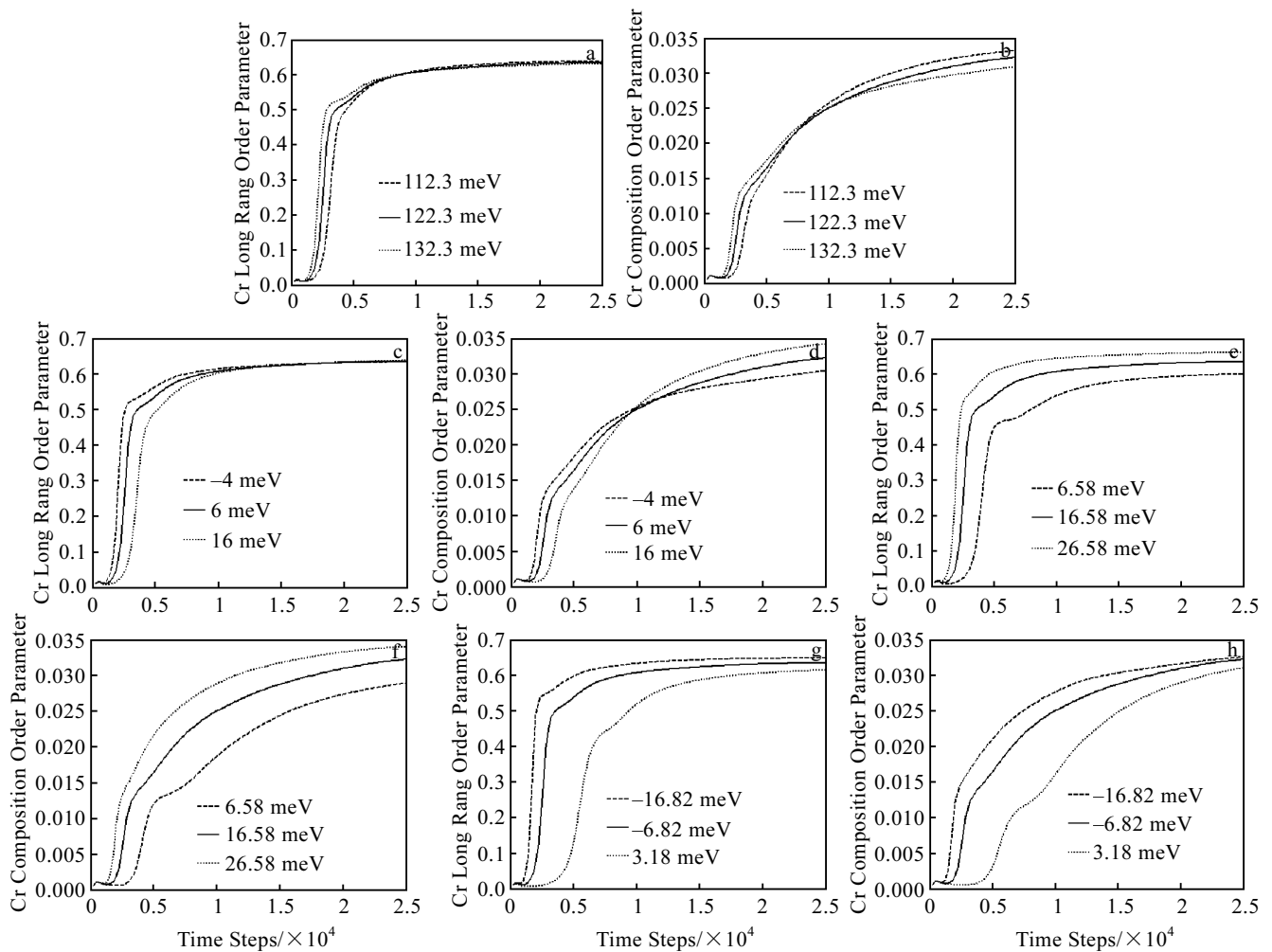


图 2 Cr 原子长程有序参数和成分参数随时间的变化

Fig.2 Changes of Cr long order parameter(a,c,e,g) and Cr composition parameter(b,d,f,h) with time steps

抑制,且外层影响大于内层的影响,而 Ni-Al 原子第一,二层有序能对 Cr 有序化前期和后期的影响不同。关于作用势的影响,王永欣^[18]微观相场方法对 Al-Li 二元合金的研究结果表明:原子间作用势的增大,促进合金原子有序化和簇聚。由于三元合金的沉淀较二元合金的沉淀过程复杂,其需要考虑多组元的相互作用。本研究结果表明: Ni-Al 有序能增大,影响合金的沉淀机制、合金原子的有序度及原子的簇聚,且在每层有序能增大同一数值时,外层有序能对 Al 原子行为的影响大。

3 结论

1) 第一,三层 Ni-Al 有序能增大,加速 Al 原子的有序化和簇聚,使得有序相的形核机制朝着失稳分解的趋势进行;第二,四层 Ni-Al 有序能增大减弱 Al 原子的有序化和簇聚,使得有序相的形核机制朝着形核长大的趋势进行;

2) 第一层 Ni-Al 有序能越大, Cr 原子的有序化和簇聚程度在前期就越大,而后期就越小。第二层与第一层相反,第三层 Ni-Al 有序能越大,使得 Cr 原子的有序化和簇聚的速度和程度就越大。第四层与第三层的作用相反;

3) 外层 Ni-Al 有序能对 Al 原子的有序化和簇聚影响较大,内层影响较小;第三层 Ni-Al 有序能对 Cr 原子的有序化和簇聚影响较大;第二层有序能对 Cr 原子有序化的影响较小,第四层有序能对 Cr 原子簇聚的影响较小。

参考文献 References

- [1] Mekhrabov A O, Vdeniz M V, Arer M M. *Acta Materialia*[J], 1997, 45(3): 1077
- [2] Pareige C, Soisson F, Martin G *et al. Acta Mater*[J], 1999, 47(6): 1889
- [3] Khachatryan A G. *Theory of Structural Transformations in*

- Solids*[M]. New York: Wiley, 1983: 139
- [4] Allen S M, Cahn J W. *Acta Metall*[J], 1979, 27: 1085
- [5] Cahn J W. *Acta Metall*[J], 1961, 9: 795
- [6] Poduri R, Chen L Q. *Acta Mater*[J], 1998, 46(11): 3915
- [7] Poduri R, Chen L Q. *Acta Mater*[J], 1997, 45(1): 245
- [8] Chu Zhong, Chen Zheng, Wang Yongxin *et al.* *Chin Phys Lett*[J], 2005, 22(8): 1841
- [9] Li Y S, Chen Z, Lu Y L *et al.* *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(1): 91
- [10] Eto t, Sato A, Mori T. *Acta Metall*[J]. 1978, 26: 499
- [11] Li D Y, Chen L Q. *Acta Mater*[J], 1998, 46(2): 639
- [12] Li D Y, Chen L Q. *Acta Mater*[J], 1998, 46(8): 2573
- [13] Lu Yanli(卢艳丽), Chen Zheng(陈 铮), Li Yongsheng(李永胜) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(11): 1686
- [14] Miyazaki T, Koyama T, Kozakai T. *Mater Sci Eng A*[J], 2001, 312(1~2): 38
- [15] Poduri R, Chen L Q. *Acta Mater*[J], 1998, 46(5): 1719
- [16] Caudron R, Barrachin M, Finnel Y. *Physica B: Condensed Matter*[J], 1992, 180(6): 822
- [17] Chen L Q, Simmons J A. *Acta Metal Mater*[J], 1994, 42(9): 2943
- [18] Wang Yongxin(王永欣), Chen Zheng(陈 铮), Li Xiaoling(李晓玲) *et al.* *Progress in Natural Science*(自然科学进展)[J], 2003, 13(2): 179

Microscopic Phase Field Simulation for the Influence of Ni-Al Ordering Energy on Ordering Behavior of Ni₇₅Al₁₃Cr₁₂ Alloy Atoms

Zhao Yan, Chen Zheng, Wang Yongxin, Zhang Lipeng, Zhang Mingyi, Zhang Jing

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The influence of Ni-Al ordering energy from the first to the fourth layer on the atom long range order progress in Ni₇₅Al₁₃Cr₁₂ alloy was investigated by microscopic phase field model. Results show that as the first Ni-Al ordering energy increased the ordering and the clustering degree of Al atoms increased, while that of Cr atoms alternated with time steps. As the second Ni-Al ordering energy increased, the ordering and the clustering degree of Al atoms decreased, while that of Cr atoms alternated, too, which was opposite to the change of the first layer. As the third Ni-Al ordering energy increased, the degree and speed of the ordering and the clustering of Al and Cr atoms were all increased. And the influence of the fourth Ni-Al ordering energy was contrary with the third one. Under the same change of ± 10 meV, the influence of Ni-Al ordering energy on the ordering and the clustering of Al atoms became more obvious as increasing of the number of the layer; the influence of the third Ni-Al ordering energy on the ordering and the clustering of Cr atoms was maximum; while the influence of the second Ni-Al ordering energy on the Cr ordering was minimum, and the influence of the fourth ordering energy on the clustering of Cr atoms was minimum.

Key words: ordering energy; microscopic phase field; Ni₇₅Al₁₃Cr₁₂ alloy; long range order

Biography: Zhao Yan, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88474095, E-mail: zhaoyan8626@126.com