

镍基高温合金中 γ/θ 相界面性能数值模拟

董卫平¹, 王琳琳¹, 王晓明¹, 张明义², 陈 铮³

(1. 浙江师范大学, 浙江 金华 321004)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

(3. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用分子动力学法以第二近邻嵌入原子势模型(2NN MEAM)的原子间相互作用势为输入参数, 研究了 Ni-Al-V 高温合金中 γ/θ -DO₂₂ 相不同成分下的界面结构, 并计算了界面处不同成分下的界面能和界面分离能。研究表明: 随 Al 原子浓度增大, 界面能增大, 界面分离能减少; 随 V 原子浓度增大, 界面能先增大后减小; 而原子浓度改变对界面分离能影响较小; 同时表明界面能和界面分离能与界面迁移密切相关。该结果可用于对 Ni-Al-V 高温合金沉淀过程界面的成分偏析, 界面迁移等动态行为做进一步研究, 对高温合金设计有极大的指导意义。

关键词: 界面; 界面能; 界面分离能; 界面迁移; 镍基高温合金

中图分类号: TG111.5; TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1529-05

镍基高温合金具有较高的强度和良好的抗氧化、抗腐蚀能力, 同时可以熔合多种合金元素, 并可以形成强化相, 因此其应用非常广泛, 尤其在航空航天航海方面。大多数材料尤其是高温合金的成形过程(退火、热轧、挤压、锻造、超塑性变形等)可以改变晶粒结构和界面分布, 而界面性质又严重地影响微观组织演化、再结晶和晶粒生长。因此, 研究 Ni-Al-V 高温合金的界面性能(界面结构, 界面能, 界面的动力学行为)对更清楚研究固溶强化理论非常重要^[1-4]。其中界面能和界面各向异性强烈影响合金中成核大小、成核速率和沉淀结构, 而界面上的溶质偏析显著影响沉淀粗化和沉淀位错的交互作用, 这些正是研究者们最感兴趣的。然而, 一般很难用实验的方法来测得这些界面性能和溶质偏析。正因为实验在界面性能研究方面存在困难, 使得模拟在原子级结构演化研究中展现了更多优势。原子级模拟如相场法(PF)、分子动力学法(MD)等很容易计算出界面性能和溶质偏析。这些原子级模拟已成功用于探究许多合金系的界面性能, 尤其是界面能和界面分离能的计算^[5-8]。而且可以用于研究合金化改变界面能、错配应变能和沉淀的最终体积分数以用于改善高温合金的力学性能。但之前的界面性能的计算主要是针对 γ/γ' -L1₂ 相^[9,10], 基于上述相场法和分子动力学法综合研究 Ni-Al-V 高温合金 γ/θ -DO₂₂ 相界面性能, 尤其是界面能和界面分离能的计算, 目前尚未见报导。

1 分子动力学方法及势能模型

分子动力学(MD)方法是一种通过计算空间导数的能量来获得每个原子的力的方法^[11], 由此, 结合适当的运动学方程可以得到每个原子的位置和速度随着时间的动态变化。MD 方法描述原子运动, 建立组成物理系统的模型, 首先选择一个只依赖原子间距, 与振动和旋转无关的原子间作用势函数^[11]:

$$F_i = -\nabla_{r_i} V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1)$$

最简单的势能函数形式 V 是对势的总和。对势在处理真实系综合上有一定缺陷, 许多学者提出多体势模型并有效地应用于研究各种材料, 如半导体、金属和聚合物等。本研究中 MD 方法运用的是 2NN MEAM 势能模型也是在多体相互作用的基础上建构的。

在 2NN MEAM 势能函数中, 总能量如下:

$$E = \left[\sum_i F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} S_{ij} \phi_{ij}(R_{ij}) \right] \quad (2)$$

F_i 表示一个原子 i 嵌入在背景电子密度 $\bar{\rho}_i$ 的嵌入函数, S_{ij} 和 ϕ_{ij} 分别是距位置 i 为 R_{ij} 的第 j 个原子在 i 处产生的原子电子密度和对势。为了计算总能量, 必须给出 F_i 和 ϕ_{ij} 的具体函数形式。每个原子位置的背景电子密度的计算应考虑键合的方向性并联立不同角度贡献与权重 $t(h)$ ($h=1\sim 3$) 的部分电子密度, $\rho^{a(h)}$ ($h=0\sim 4$) 为:

收稿日期: 2018-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(51501165); 浙江省自然科学基金一般项目(LY18E010002, LY17E010002)

作者简介: 董卫平, 女, 1984 年生, 博士, 浙江师范大学工学院, 浙江 金华 312004, E-mail: dwp@zjnu.cn

$$\rho^{a(h)}(R) = \rho_0 \exp[-\beta^{(h)}(R/r_e^{-1})] \quad (3)$$

其中, ρ_0 是原子的电子密度标度因子, $\beta^{(h)}$ 是衰变长度为待定参数, r_e 是平衡参考结构最近邻距离。对势 V_{ij} 没有给定的函数形式, 需要选定一个参考结构, 该结构中的每个原子定义在确定的格点上^[12]。在最初的 MEAM 势能模型中^[13], 只考虑第一个近邻相互作用。忽略的第二及更远近邻相互作用由多体屏蔽函数给出^[14]。在改进的模型中通过调整屏蔽参数, C_{\min} , 考虑第二近邻相互作用。此外, 为了减少计算时间用到径向截断函数 R_{cutoff} ^[14]。具体的 2 NN MEAM 模型见文献^[13-16]。

2 结果及讨论

2.1 势能参数确定

纯元素的 2NN MEAM 要确定的参数有 14 个: 4 个普适方程状态参数(E_c, r_e, B, d), 7 个电子密度参数($\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}, \beta^{(3)}, t^{(1)}, t^{(2)}, t^{(3)}$), 1 个嵌入函数参数(A), 2 个多体屏蔽参数(C_{\max}, C_{\min})。其中对于确定的参考结构, E_c, r_e, B 由实验值确定。 d 由参考结构的 $(\partial B/\partial P)$ 确定, d 要么取 0 要么取 0.05。其他的参数都是待定的参数, 根据计算得到的各种性能和实验值的对比调整得到, 但很难找到合适的参数来与所有的实验值完全相符。本研究中的纯元素为 Ni, Al 和 V 的参数见文献^[15,16]。二元合金系由纯元素参数作为输入参数, 需确定 13 个模型参数 $E_c, r_e, B, d, C_{\min}, C_{\max}$ 和 ρ_0 (分别有 4 个 C_{\max} 和 C_{\min} 参数)。二元合金系的参数进行拟合优化是在已知的物理性质的基础上不断测算及修正, 这样可以得到几组不同的可以拟合已知的物理性质的参数。分别用这几组参数计算其他的热性能和最终的热稳定性如平衡相的热稳定性, 热膨胀系数等来确定最终二元势能参数^[6,17]。三元系的 MEAM 势能参数是通过结合所有纯元素、二元系参数来确定^[9]。这些势能参数优化后可以用于 Ni-Al-V 三元高温合金界面性能的计算。

2.2 界面性能的计算

界面能和界面各向异性是控制晶粒分布和沉淀形状至关重要的参数。Ni-Al-V 高温合金在沉淀过程中析出 θ -DO₂₂(Ni₃V)相, θ -DO₂₂(Ni₃V)相与无序的 γ 相之间会形成不同方向的界面结构, 主要研究[001]方向形成的共格界面。首先要建立计算所需要的 γ 和 DO₂₂ 相晶胞, 这两种晶胞的尺寸和原子数目一样, 之后将两相用共格界面连接成超晶胞结构。图 1 为 DO₂₂ 相晶胞结构示意图及其沿[010]方向的投影。首先建立多个 γ /DO₂₂(100) ((001) //(001))共格界面组, 图 2 中列出了

4 种不同 Al/V 固溶度 γ 和 DO₂₂ 相共格界面的局部放大图, (黄色是 Ni 原子, 红色是 V 原子, 蓝色是 Al 原子), 真实模拟过程中的界面为图中的 4 倍大小, 同时图中显示的界面内的 γ 中固溶度是 0.05, 实际模拟中界面处有多种不同固溶度如表 1 和表 2 中所示。

界面能计算过程中包括超晶胞的总能量和与尺寸相同大小的两相晶胞能量的计算。在超晶胞总能量 $E_{\text{supercell}}$ 的计算过程中, 用分子静力学模拟三维周期性边界条件来去掉任何表面影响并允许原子在任何位置及方向上自由变换。再由计算得到的总能量与计算的每个相能量相比较。需要说明的是, 在两相能量计算过程中, 两个非界面的方向上要保持与超晶胞计算结果相同的晶格常数。得到下面的界面能 σ 的计算方程 (其中 A 是界面的面积):

$$\sigma = \left\{ E_{\text{supercell}} - \frac{1}{2} \left[E_{\text{one phase}} + E_{\text{another phase}} \right] \right\} / 2A \quad (4)$$

最初计算过程中 γ 相用纯 Ni 无其他元素固溶度, 计算得到 γ /DO₂₂(100)界面能值较小如表 1 第 2 列所示, 与之前 γ/γ' 界面能计算中有相似结果^[5,6]。界面能值较小表示用纯 Ni 计算不准确, 因为在 Ni 中有一定量 Al/V 原子固溶。该溶解度的大小要根据相图中温度来定, 因此, 计算界面能的相中必须溶解溶质原子。由于计算过程中可能出现统计学上误差, 所以晶胞尺寸和计算次数都将影响最终结果。为减少误差, 取 4000~12000 原子晶胞进行模拟并将计算 5 次以上取平均值。表 1 得到的不同 Al/V 固溶度下 γ /DO₂₂(100)界面能, 结果表明不同固溶度下界面能大小不同, 说明不同温度和浓度下的 γ /DO₂₂(100)界面能不同^[5,6]。随着 Al/V 固溶度增大, 在 DO₂₂ 中含 Al 的界面处界面能不断增大, 而在 DO₂₂ 中不含 Al 的界面处界面能先增大后减小, 这是因为在 DO₂₂ 中含 Al 的界面处的界面较稳定, 而不含 Al 的界面不稳定, 当 γ 中 Al 原子达到一定固溶度饱和后, γ 中的 Al 预迁移扩散入 DO₂₂ 相中, 引起界面的不稳定, 界面能减小。比较只改变界面处 Al 原子和只改变界面处 V 原子浓度时界面能变化发现, 相同固溶度时, V 原子对界面能影响比 Al 原子大。当固溶度为 0.1 Al 在 Ni₃V 相内和 0.2 Al 在 γ 内时 γ /DO₂₂(100)界面能最大, 该界面能可以认为是 Ni-Al-V 高温合金 γ /DO₂₂(100)界面能。

界面一直被认为是合金中最弱的区域, 因此在某种程度上, 界面的粘合强度可以代表合金的断裂强度。临界应力由 Griffith 方程给出:

$$\sigma_F = (W_{se}Y / c\pi)^{1/2} \quad (5)$$

其中, σ_F 是裂纹扩展的临界应力, Y 是杨氏模量, c 是表面裂纹的长度。因此, 对于给定的裂缝大小和材

料类型, 可以看出 σ_F 的大小完全由 W_{se} 决定。 W_{se} 是界面分离能, 定义为将超晶胞在界面处分开为两个晶胞相并得到自由表面的过程所需要的能量, 可以用来计算界面间粘合强度。在计算界面分离能时, 用计算界面能一样的超晶胞和相晶胞, 不同的是在计算相晶胞的能量时, 在界面的这个方向不使用周期性边界条件而是用自由表面。这样界面分离能得到如下方程:

$$W_{se} = \left[\left(E'_{one\ phase} + E'_{another\ phase} \right) - E_{supercell} \right] / 2A \quad (6)$$

计算界面分离能的结果如表 2。结果表明, 不同固溶度下界面分离能大小不同, 说明不同温度和浓度下的 $\gamma/DO_{22}(100)$ 界面分离能不同^[5,6]。当固溶度为 0.1 Al 在 Ni_3V 相内和 0.2 Al 在 γ 内时 $\gamma/DO_{22}(100)$ 界面分离能最小, 该固溶度的界面分离能可以认为是 Ni-Al-V 高温合金的 $\gamma/DO_{22}(100)$ 界面分离能。从表 1 和 2 综合可以看出溶解溶质原子对 $\gamma/DO_{22}(100)$ 界面能的影响远大于对界面分离能的影响; 同时对 $\gamma/DO_{22}(100)$ 界面能

的影响小于文献中对 $\gamma/L1_2(100)$ 界面能影响^[5,6], 而对两种界面的界面分离能的影响都很小。

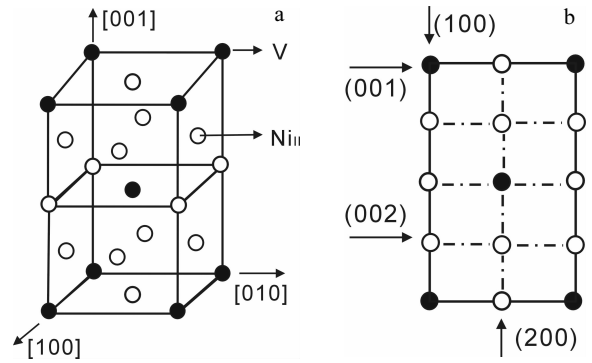


图 1 DO_{22} 相晶体结构及其投影示意图

Fig.1 Schematic diagrams of the crystal structure and the projection of DO_{22} : (a) crystal structure of DO_{22} and (b) projection diagram of DO_{22} along $[010]$ direction

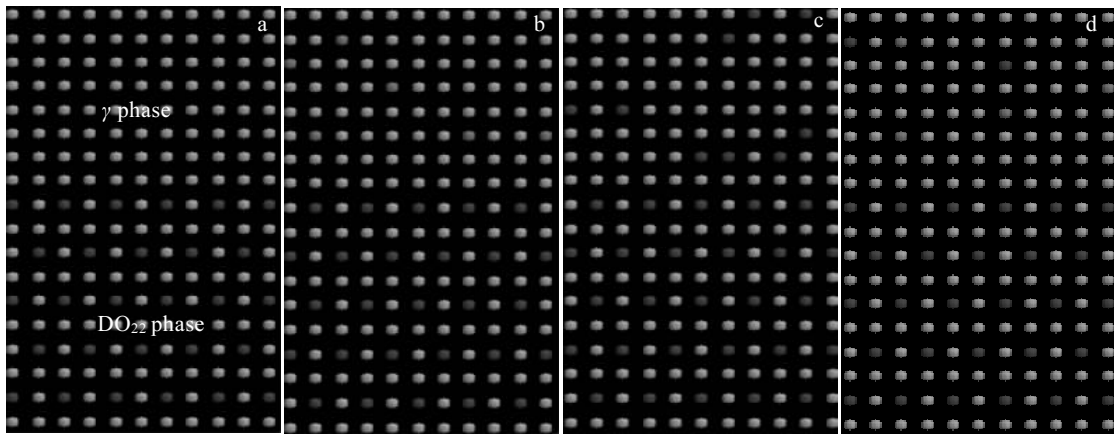


图 2 4 种不同 Al/V 固溶度 γ 和 DO_{22} 共格界面

Fig.2 Four kinds interfaces various Al/V contents between γ and DO_{22} : (a) pure γ -Ni, (b) Al atoms in γ -Ni, (c) V atoms in γ -Ni, (d) Al and V atoms in γ -Ni (Ni atom is yellow, V atom is red, Al atom is blue)

表 1 不同 Al/V 固溶度下 γ 和 DO_{22} 共格界面的界面能

Table 1 Calculated interfacial energy between γ and DO_{22} various Al/V contents ($mJ \cdot m^{-2}$)

γ -Ni	Pure γ	Al/V in γ	Al/V in γ	Al/V in γ	Al/V in γ	
Interfacial energy of $\gamma/DO_{22}(100)$	0.92	0.05 AlV	0.1 AlV	0.15 AlV	0.2 AlV	
		0.05 Al in Ni_3V	12.05	22.72	32.49	33.26
		0.1 Al in Ni_3V	14.35	28.53	43.80	46.17
		0.05 Al	0.1 Al	0.15 Al	0.2 Al	
		7.66	13.3	5.91	14.03	
		0.05 V	0.1 V	0.15 V	0.2 V	
		8.17	22.31	29.92	15.55	
		0.05 AlV	0.1 AlV	0.15 AlV	0.2 AlV	
		8.64	17.27	19.44	17.57	

表 2 不同 Al/V 固溶度下 γ 和 DO_{22} 共格界面的界面分离能

Table 2 Calculated work of separation between γ and DO_{22} various Al/V contents ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)

γ -Ni	Pure γ	Al/V in γ	Al/V in γ	Al/V in γ	Al/V in γ	
Work of separation of γ/DO_{22} (100)	3.98	0.05 AlV	0.1 AlV	0.15 AlV	0.2 AlV	
		0.05 Al in Ni_3V	4.02	4.00	3.97	3.96
		0.1 Al in Ni_3V	4.56	3.99	3.96	3.94
		0.05 Al	0.1 Al	0.15 Al	0.2 Al	
		3.99	3.99	3.98	3.96	
		Pure Ni_3V	0.05 V	0.1 V	0.15 V	0.2 V
		4.01	4.04	4.05	4.05	
		0.05 AlV	0.1 AlV	0.15 AlV	0.2 AlV	
		4.00	4.03	4.01	3.99	

为了研究界面迁移等动态过程与界面能的关系，采用微观相场方法模拟了 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ 合金在温度为 1100 K 时沉淀过程中析出 DO_{22} 的原子演化图 3，为方便研究界面处的原子及其行为，只截取了模拟中所获图像的一部分。图中红色格点表示 V 原子占位，蓝色背景表示 Ni 原子占位，绿色格点表示 Al 原子占位，时间步长为约化时间^[8]。图中包含了一种 DO_{22} 相沿 [001] 方向形成的共格界面，即图 3 中箭头 A 所指界面。从图中可以看出该界面可以发生迁移，通过界面的迁移导致 DO_{22} 相颗粒大小发生变化^[18,19]，在迁移的过程中也形成一种与迁移前不同的界面如图 3 中箭头 A' 所示。可见 DO_{22} 相界面可以迁移，在迁移过程中必然伴随着溶质原子固溶度的变化，这种固溶度的变化就会引起界面能和界面分离能发生变化，结合表 1 中第 5 行和第 7 行界面能的变化可见，如果界面处 Al 原子浓度增大同时 V 浓度减小，即红色变浅，蓝色变深，相

同固溶度下，V 原子浓度变化的影响较大，综合可见此处界面 A 的界面分离能减小，界面分离能越小界面越不稳定，界面不稳定会引起界面的迁移或者消失形成第二相即 γ' - $\text{L}1_2$ 相。

界面处不同的固溶度实则界面处不同元素的分布，有的元素在界面处是贫化，有的元素在界面处是偏聚的，这种偏聚和贫化对界面的性能如界面能和界面分离能有极大的影响，当然也极大的影响了合金的性能。Hu 等 2017 年在《Science》上发表一篇文章^[20]，研究发现通过适当的元素的晶界偏聚可以提高晶界的稳定性，从而大幅度调控纳米金属的强度，即晶界稳定性可以调控纳米金属性能，这一发现揭示了纳米材料中软化和硬化行为的本质。其实这种偏聚后提高界面的稳定性的本质就是通过提高界面分离能和改变界面能来实现控制晶界的迁移来调控纳米金属的强度。



图 3 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ 合金在 1100 K 下沉淀过程的组织演化图

Fig.3 Evolution pictures of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ precipitated at 1100 K: (a) $t=100\ 000$, (b) $t=300\ 000$, and (c) $t=400\ 000$

3 结论

1) 势能参数可以用于对 Ni-Al-V 高温合金界面性能的计算, 结果表明溶质原子固溶可以改变 $\gamma/\text{DO}_{22}(100)$ 界面的界面能和界面分离能的大小。

2) 不同固溶度下 $\gamma/\text{DO}_{22}(100)$ 界面能和界面分离能大小不同, 随着固溶度增大, 在 DO_{22} 中含 Al 的界面处界面能不断增大, 而在 DO_{22} 中不含 Al 的界面处界面能先增大后减小; 且 V 原子固溶对界面能的影响比 Al 原子固溶对界面能的影响大; Al/V 原子固溶度改变对界面分离能的影响较小。

3) 当固溶度为 0.1 V 在 Ni_3V 相内和 0.2 AlV 在 γ 内时 $\gamma/\text{DO}_{22}(100)$ 界面能最大界面分离能最小, 此时界面能和界面分离能可分别认为是 Ni-Al-V 高温合金 $\gamma/\text{DO}_{22}(100)$ 界面能和界面分离能, 该结果对合金设计有指导意义。

参考文献 References

- [1] Wu Xiaoxia, Wang Chongyu. *Computational Materials Science*[J], 2016, 119: 120
- [2] Raabe D, Herbig M, Sandlöbes S *et al.* *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2014, 18: 253
- [3] Babicheva Rita I, Dmitriev Sergey V, Zhang Ying *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2015, 98: 410
- [4] Michael A Gibson, Christopher A Schuh. *Acta Materialia*[J], 2015, 95: 145
- [5] Kim Hyun-Kyu, Jung Woo-Sang, Lee Byeong-Joo. *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 3140
- [6] André Costa e Silva, John Ågren, Maria Teresa Clavaguera-Mora *et al.* *CALPHAD*[J], 2007, 31: 53
- [7] Dong Wei-ping, Kim Hyun-Kyu, Ko Won-Seok *et al.* *CALPHAD*[J], 2012, 38: 7
- [8] Yang Kun(杨坤), Li He(李鹤), Huo Chunyong(霍春勇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 46(12): 3238
- [9] Dong Wei-ping, Lee Byeong-Joo, Chen Zheng. *Metals and Materials International*[J], 2014, 20: 423
- [10] Dong Wei-ping, Wang Linlin, Chen Zheng. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2017, 38: 102
- [11] Haile J M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*[M]. New York: Wiley, 1992: 1
- [12] James H Rose, John R Smith, Francisco Guinea *et al.* *Physical Review B*[J], 1984, 29: 2963
- [13] Baskes M I. *Physical Review B*[J], 1992, 46: 2727
- [14] Baskes M I. *Materials Chemistry and Physics*[J], 1997, 50: 152
- [15] Lee Byeong-Joo, Shim Jae-Hyeok, Baskes M I. *Physical Review B*[J], 2003, 68: 144112
- [16] Lee Byeong-Joo, Baskes M I, Kim Hanchul *et al.* *Physical Review B*[J], 2001, 64: 184 102
- [17] Shim Jae-Hyeok, Ko Won-Seok, Kim Ki-Hyun *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2013, 430(3): 234
- [18] Zhang Mingyi(张明义), Yang Kun(杨坤), Chen Zheng(陈铮) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1531
- [19] Zhang Mingyi(张明义), Yang Kun(杨坤), Chen Zheng(陈铮) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1376
- [20] Hu J, Shi Y N, Sauvage X *et al.* *Science*[J], 2017, 355: 1292

Numerical Simulation for γ/θ Interface Properties of Ni Base Superalloy

Dong Weiping¹, Wang Linlin¹, Wang Xiaoming¹, Zhang Mingyi², Chen Zheng³

(1. Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(3. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: By using molecular dynamics method with the second nearest neighbor modified embedded-atom method (2NN MEAM) interatomic potential, we studied the γ/θ - DO_{22} interfacial structure of Ni-Al-V superalloy at different compositions, and calculated the interfacial energy and the work of separation on the interfaces. The research shows that with the Al atom concentration increasing, the interfacial energy increases while the work of separation decreases; with the concentration of V atoms increasing, the interfacial energy increases first and then decreases; but the change of atomic concentration has little effect on the work of separation; and the interfacial energy and the work of separation are closely related to the interfacial migration. The results can be used to further study the dynamic behavior of Ni-Al-V superalloys in the process of precipitation, such as the composition segregation and interfacial migration, so the research has great guiding significance to the alloy design.

Key words: interface; interfacial energy; work of separation; interfacial migration; Nickel base superalloy

Corresponding author: Dong Weiping, Ph. D., College of Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, P. R. China, E-mail: dwp@zjnu.cn