

LI₂-Ni₃(Al, Cr)沉淀先期效应的微观相场模拟

苗树芳, 陈 铮, 王永欣, 卢艳丽, 赵 彦, 马 锐

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 基于微观相场模型, 研究 Ni₈₀Al₇Cr₁₃ 合金在 873 K 时效过程中 LI₂ 结构 Ni₃(Al, Cr) 的沉淀先期效应。分析沉淀早期微结构、成分及有序度随时间的变化。研究发现, 原子有序化早于原子簇聚, 首先形成有序度很低的 LI₀ 结构非化学计量比有序畴, 随着时间的延长, 有序畴的有序度逐渐提高, 当有序度增大到一定时, LI₀ 结构非化学计量比有序畴逐渐向非化学计量比 LI₂ 结构转变, 最后非化学计量比 LI₂ 结构有序畴的成分和有序度随时间的增长逐渐达到化学计量比 LI₂ 结构的成分和有序度, 在化学计量比 LI₂ 结构的有序相中, Al 原子倾向于占据 α₁ 反位, 而 Cr 原子则倾向于在 α_{II} 反位择优占位。

关键词: LI₂-Ni₃(Al, Cr); 沉淀; 先期效应; 微观相场

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1562-05

脱溶沉淀过程受溶质扩散控制, 在沉淀过程中可能形成一系列介稳相(过渡相), 其中著名的实例为 Al-Cu 合金。本研究中把脱溶沉淀过程中形成稳定新相前发生的一些物理变化称为沉淀的先期效应。沉淀先期效应在一定程度上决定了材料的组织和性能, 对生产实际也有一定的指导作用, 因此多年来受到许多材料工作者的关注和重视。但是, 由于此过程非常短暂, 甚至在瞬间就能完成, 而且有些沉淀先期效应非常微弱, 因此采用一般的实验方法进行研究有一定的困难。随着实验手段和计算机技术的快速发展, 许多研究都已集中在对沉淀先期效应的研究上。徐祖耀、康沫狂等研究小组分别研究了贝氏体相变孕育期的相变先期效应^[1,2]; F. Soisson、G. Martin 采用 Monte Carlo 法研究了亚稳固溶体分解时的瞬时形核和稳态形核动力学^[3]。L.Q. Chen 等采用微观相场法模拟研究模型合金时发现, 在均匀无序相向两平衡无序相转变过程中可能存在“虚拟有序相”(Virtual ordered phase)^[4]。

目前, 对镍基合金相转变过程中稳定相形成过程的研究已有很多^[5-7]。但是, 对 Ni-Al-Cr 合金 LI₂ 结构稳定相的形成研究认为, 在其过饱和固溶体的分解中只发生 fcc→LI₂ 或 fcc→LI₂+DO₂₂ 的转变^[8-10], 对 Ni-Al-Cr 合金中是否存在 LI₀ 过渡结构还不确定, 关于此方面的研究也未见报道。

本研究采用微观相场动力学模型, 研究 Ni₈₀Al₇Cr₁₃ 合金在 873 K 时效过程中 LI₂ 结构 Ni₃(Al, Cr) 的沉淀先期效应。微观相场动力学模型是一种确定

性相场方法, 在处理合金沉淀过程中的高度非线性、高度非平衡状态动力学方面具有独特优势。它能同时描述所有的扩散过程, 包括原子的簇聚、有序化、晶界的迁移、新相的长大和粗化及过渡相的形成。因此, 此模型能直观、清晰地再现沉淀早期系统内微结构、成分及有序度的变化, 在研究沉淀的先期效应方面呈现很大的优势。

1 理论模型

微观相场模型是由 Khachaturyan 创建, L.Q.Chen 等人做了发展。该模型基于 Ginzburg-Landau 和 Onsager 型动力学方程, 用原子占据晶格位置的几率为场变量来描述原子组态和相形貌。对三元合金系统, 设 P_A(\vec{r} , t), P_B(\vec{r} , t), P_C(\vec{r} , t) 分别为 A, B 和 C 原子在 t 时刻占据 \vec{r} 位置的几率, 由于 P_A(\vec{r} , t) + P_B(\vec{r} , t) + P_C(\vec{r} , t) = 1, 所以每个格点上只有 2 个方程是独立的。为了描述形核过程, 需要添加随机噪声项来模拟热起伏。假设以 A 和 B 原子的占位几率为 2 个独立变量, 得到微观 Langevin 方程^[11]为:

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

L_{αβ}($\vec{r}-\vec{r}'$) 是与单位时间内, 一对 α 和 β 原子在格点位置 \vec{r} 和 \vec{r}' 上的交换几率有关的常数, α, β=A, B

收稿日期: 2008-09-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50671084, 50875217)

作者简介: 苗树芳, 女, 1983 年生, 硕士, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88474095, E-mail: msf1983@yahoo.cn

或 C 。 F 为体系的总自由能, 本研究采用平均场理论计算的自由能函数为:

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

$$+ k_B T \sum_{\vec{r}} \left[P_A(\vec{r}) \ln(P_A(\vec{r})) + P_B(\vec{r}) \ln(P_B(\vec{r})) + P_C(\vec{r}) \ln(P_C(\vec{r})) \right]$$

式中:

$$V_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}') = W_{\alpha\alpha}(\vec{r}-\vec{r}') + W_{\beta\beta}(\vec{r}-\vec{r}') - 2W_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}') \quad (3)$$

式中: $W_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}')$ 为原子间相互作用能, 本研究采用四近邻原子间相互作用。

考虑共格畸变能, 并采用平均场自由能, 将式(2)、(3)代入式(1)后经Fourier 变换, 然后采用欧拉方法求解方程, 得到不同时刻的原子占位几率, 从而得出沉淀为微观组织的演化图像。

同时为了清晰地描述系统中相结构及其有序度的变化, 引入面有序度来描述在特定的面内原子有序分布的情况:

$$\eta(i, j) = \frac{p(i, j) - C(i, j)}{C(i, j) \times \cos[(i + j)\pi]} \quad (4)$$

式中 $\eta(i, j)$ 为特定面内 r 处的有序度, $p(i, j)$ 为溶质原子在特定面内 r 处的占位几率, $C(i, j)$ 为在特定的面内溶质原子的平均占位几率。

在本研究中, 由于发现的有序相的过渡结构有 $L1_0$ 结构的特征, 但其有序度很低, 而且目前还没有发现关于这种结构有序相的报道。因此, 在本研究中将其称为非化学计量比 $L1_0$ 结构有序相。

2 结果及分析

图1为Ni₈₀Al₇Cr₁₃合金的原子演化图像。图像采用128×128格点, 在每个方向上应用周期性边界条件, 时间采用模拟步数 t , 可代表合金时效的约化时间, 时间步长 Δt 为0.001, 模拟过程所加的热起伏为500步, 原子占位几率以灰度表示, 根据各自的浓度不同, 较深的黑色格点代表Al原子, 灰色格点代表Cr原子, 白色格点代表Ni原子。为了能更清楚地显现出过渡相的形成过程, 调整图1的对比度。图1c、1d为1b线条所框部分的放大图。图2为 $L1_0$ 和 $L1_2$ 结构的模型示意图。图3为 $L1_0$ 、 $L1_2$ 和他们之间的过渡结构在[010]方向上的投影示意图及模拟过程中所得到的相应有序相。

图1a时间步数 $t=10\ 000$ 。可以看到, 在无序基体中出现结构为如图3a所示的非化学计量比 $L1_0$ 结构有序畴。但是, 此时有序畴的尺寸很小, 且有序畴的有序度也很小, 仅限于近邻原子的短程有序化。随着时间的延长, 有序畴逐渐向无序区扩展, 直到与其它有序畴相遇, 同时由图可以看见涟漪状的有序畴灰度图(如图1b所示非化学计量比 $L1_0$ 结构, 只是有序度高于图1a中非化学计量比 $L1_0$ 结构)。这是由于有序畴中的有序度由中心向周围逐渐降低, 发生长程有序化。当非化学计量比 $L1_0$ 结构的有序畴内的有序度达到一定值时, 其结构开始逐渐瓦解, 逐渐向图3b所示的非化学计量比 $L1_2$ 结构转变(如图1c所示)。增大时效时间, 非化学计量比 $L1_2$ 结构有序畴的有序度逐渐增加, 逐渐接近化学计量比 $L1_2$ 结构(如图1c、1d中的A、B)。大约在 $t=30\ 000$ 步左右, 图1d内大部分新相达到化学计量比 $L1_2$ 结构, 但在有序相边界处仍存在过渡结构(如图1d中C所圈示)。

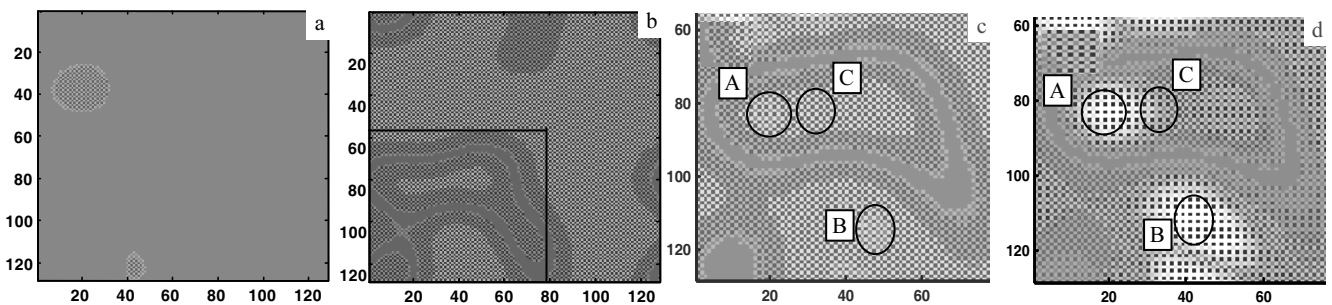


图 1 Ni₈₀Al₇Cr₁₃ 合金在 873 K 不同模拟步数时效时的微观组织演化图

Fig.1 Temporal evolution of microstructure of Ni₈₀Al₇Cr₁₃ alloy at 873 K in aging process: (a)10 000, (b) 20 000, (c) 28 000, and (d) 30 000

为了进一步明晰沉淀的先期效应, 分析了溶质原子的平均成分偏离序参数随时间的变化及其在(100)、(200)两面内的长程序参数随时间的变化。

图3中箭头所指为下面将研究的2个特定有序面。图4为模拟系统中Al的平均成分偏离序参数随时间的变化和Al原子在(100)、(200)两面内的长程序参数随

时间的变化。由图 4 可知，在 $t=4000$ 步之前，Al 的平均成分偏离序参数和长程序参数几乎无变化，可认为此时系统仍处于无序状态。随着时间的增加，Al 的平均成分偏离序参数大约在 $t=10\ 000$ 步之前仍无变化，而长程序参数开始增大，但增大的幅度不大，可认为此阶段只是原子的有序化过程，无原子簇聚发生，图

1a 所示的原子演化图即对应于此阶段，形成了 $L1_0$ 结构的非化学计量比有序畴。此后，平均成分偏离序参数开始增大，同时 Al 在(100)、(200)两面内的长程序参数也在增大，即 $L1_0$ 结构的非化学计量比有序畴的有序度增大，在原子演化图上对应于图 1b。在 $t=19\ 000$ 到 $t=27\ 000$ 步之间，平均成分偏离和长程序参数不再

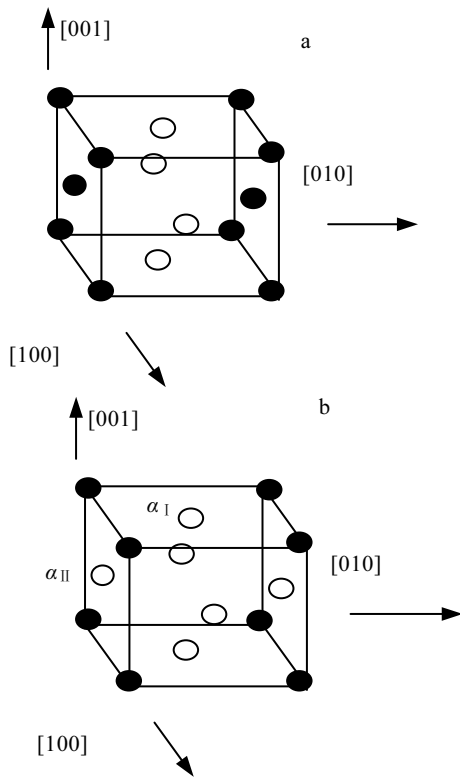


图 2 结构模型示意图

Fig.2 Structure model sketch: (a) $L1_0$ structure and (b) $L1_2$ structure

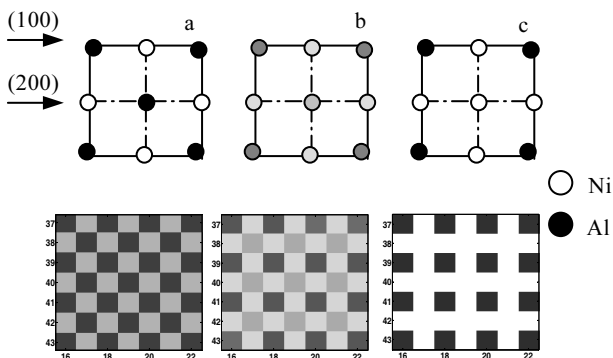


图 3 [010] 方向上的投影示意图及模拟得到的相应结构有序相
Fig.3 Projection on [010] orientation of structures and their corresponding ordered phase gained in the simulation: (a) $L1_0$ structure, (b) nonstoichiometric $L1_2$ structure, and (c) stoichiometric $L1_2$ structure

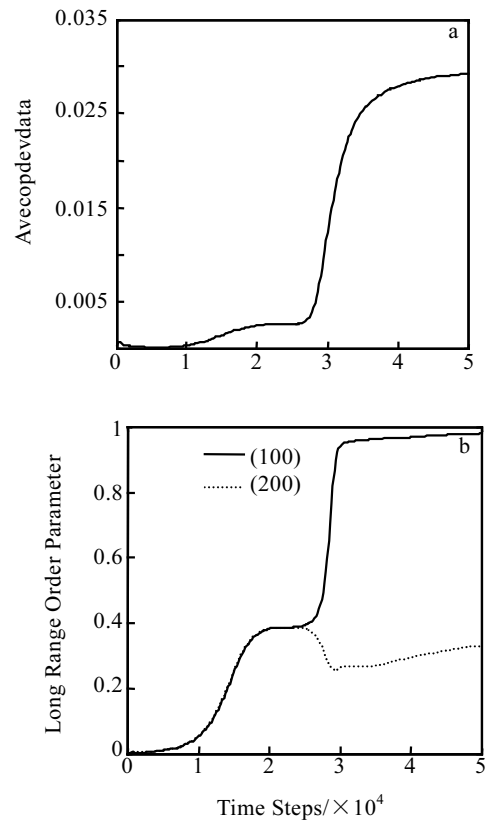


图 4 模拟系统中 Al 原子的平均成分偏离及长程序参数随时间的变化

Fig.4 Temporal evolution of averaged composition deviation order parameter and long-ranged order parameter of Al in simulation system: (a) averaged composition deviation order parameter of Al and (b) long-ranged order parameter of Al in (100) and (200)

变化。然后在 $t=28\ 000$ 步左右平均成分偏离序参数开始迅速升高，同时 Al 在(100)面上的长程序参数也迅速上升并达到最大值（约为 0.97），而在(200)面上的长程序参数则快速下降，由原子演化图可知，此时有序畴的结构由非化学计量比 $L1_0$ 逐渐向非化学计量比 $L1_2$ 转化。但是随着时间的增加，Al 在(100)面上的长程序参数保持最大值不变，而在(200)面上的长程序参数又稍有增大，说明 Al 原子在 α_1 反位择优占位，

使 Al 在 (200) 面上的长程序参数仍有一定值。

图 5a、5b 分别为模拟系统中 Cr 的平均成分偏离序参数随时间的变化和 Cr 原子在(100)、(200)两面内的长程序参数随时间的变化。由图 5 可知, 系统中 Cr 的平均成分偏离序参数随时间的变化趋势与图 4a 所示的 Al 的变化一致, 只是变化的幅度较小。而 Cr 原子在(100)、(200)两面内的长程序参数随时间的变化趋势则稍有不同, 在 $t=28\ 000$ 步左右 (也即在 LI_0 结构的非化学计量比有序畴向非化学计量比 LI_2 结构转变时), (100)面上的长程序参数迅速达到较大值 (约为 0.65), (200)面上的长程序参数值则迅速降为 -0.04, 随着时间的增大, Cr 在(100)面上的长程序参数逐渐增大达到最大值 (约为 0.72), 而 (200) 面上的长程序参数几乎保持不变 (仍为 -0.04), 这说明 Cr 倾向于在 α_{II} 反位择优占位。

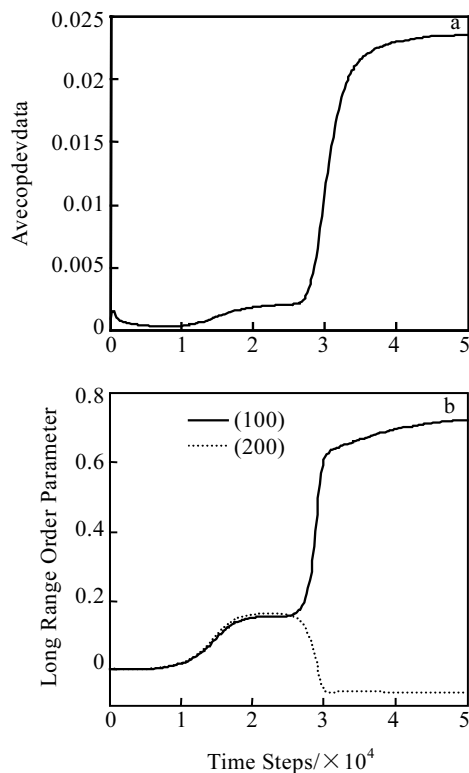


图 5 模拟系统中 Cr 原子的成分偏离及长程序参数随时间的变化

Fig.5 Temporal evolution of averaged composition deviation order parameter and long-ranged order parameter of Cr in simulation system: (a) averaged composition deviation order parameter of Cr and (b) long-ranged order parameter of Cr in (100) and (200)

3 结论

1) 原子有序化早于原子簇聚, 并且首先形成 LI_0 结构的非化学计量比有序畴, 而并非是由 fcc 无序相直接转化为 LI_2 结构有序相。

2) 随着时间的延长, LI_0 结构非化学计量比有序畴的有序度逐渐提高, 同时有序畴逐渐向无序区扩展, 当有序度增大到一定值时, LI_0 结构非化学计量比有序畴逐渐向非化学计量比 LI_2 结构转化, 最后有序畴的结构由非化学计量比 LI_2 结构转化为化学计量比 LI_2 结构。

3) 当有序畴达到化学计量比 LI_2 结构后, 其边界处的结构仍为非化学计量比 LI_2 结构。

4) 在整个沉淀过程中, Cr 原子的变化小于 Al 原子的变化。

5) 在化学计量比 LI_2 结构的有序畴中, Al 原子倾向于占据 α_I 反位, 而 Cr 原子则倾向于在 α_{II} 反位择优占位。

参考文献 References

- [1] Xu Zuyao (徐祖耀). *Shanghai Metal*(上海金属)[J], 1991, 13(3): 7
- [2] Kang M K, Yang Y Q, Wei Q M et al. *Metall Mater Trans A*[J], 1994, 25(9): 1941
- [3] Soisson F, Martin G. *Physical Review B*[J], 2000, 62(1): 203
- [4] Chen Longqing, Khachatryan A G. *Physical Review B*[J], 1991, 44(9): 4681
- [5] Chu Zhong(褚忠), Cheng 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], 2006, 35(2): 242
- [6] Lechermann F F, Fahnle M, Sanchez J M. *Intermetallics*[J], 2005, 13: 1096
- [7] Pareige C, Blavette D. *Scripta Mater* [J], 2001, 44: 243
- [8] Cao W, Zhu J, Yang Y et al. *Acta Materialia* [J], 2005, 53: 4189
- [9] Chantal Sudbrack K, Kevin Yoon E, Ronald Noebe D et al. *Acta Materialia*[J], 2006, 54: 3199
- [10] Chantal Sudbrack K, Kevin Yoon E, Ronald Noebe D et al. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 119
- [11] Chen L Q. *Scripta Metall Mater* [J], 1993, 29(5): 683

Computer Simulation of the Early Stage of Precipitation of LI_2 -Ni₃(Al,Cr) Using Microscopic Phase-Field Method

Miao Shufang, Chen Zheng, Wang Yongxin, Lu Yanli, Zhao Yan, Ma Rui
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Based on the microscopic phase-field model, the evolution of atom morphology of $\text{Ni}_{80}\text{Al}_7\text{Cr}_{13}$ ternary alloy is simulated at 873 K during the aging process. The early stage effect of precipitation is studied and discussed through analysing the changes of microstructure, composition and order parameter with the time. The study shows that the ordering of atom is happened earlier than the clustering of atom in the early time of precipitation, firstly forming the nonstoichiometric LL_0 ordered domain with very low order parameter, then the order parameter increasing with the increase of the aging time. At the same time, the ordered domain expands toward the nonordered domain, and the nonstoichiometric LL_0 ordered domain gradually transforms to the nonstoichiometric LL_2 structure when the order parameter of LL_0 increases to some degree. At last, the composition and the order parameter of nonstoichiometric LL_2 ordered domain attain to that of the stoichiometric LL_2 ordered domain. In the stoichiometric LL_2 ordered domain, Al priority occupies the α_1 antisite, Cr priority occupies the α_{II} antisite.

Key words: LL_2 - $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Cr})$; precipitation; early stage effect; microscopic phase-field

Biography: Miao Shufang, Master, Department of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88474095, E-mail: msf1983@yahoo.cn