

Ni_{74.6}Al_xMo_{25.4-x}合金早期沉淀过程的微观相场模拟

王新然, 赵宇宏, 侯 华, 杨东然, 王 锐, 李海峰

(中北大学 材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘 要: 采用三元微观相场动力学模型研究 Ni_{74.6}Al_xMo_{25.4-x} 合金早期沉淀过程, 对合金的微观组织演化图像、平均序参数和原子占位概率进行了分析。结果表明: 合金首先析出 L₁₀ 和 L₁₂ 相, 析出的 L₁₀ 相原位转变为 L₁₂ 相。随着 Al 浓度的增加, 原子聚簇和有序化的进程加快。Ni 原子倾向于占据 α_1 位和 α_{II} 位, Al 原子和 Mo 原子倾向于占据 β 位。随着 Al 原子浓度的增加, Ni 原子和 Al 原子在 α_1 和 α_{II} 位的占位概率增加, Mo 原子在 α_1 和 α_{II} 位的占位概率降低, Al 原子在 β 位占位概率增加, Ni 原子和 Mo 原子在 β 位的占位概率降低。

关键词: Ni_{74.6}Al_xMo_{25.4-x} 合金; 微观相场; L₁₀ 相; 占位概率

中图分类号: TG111.5

文献标志码: A

Microscopic phase-field simulation for early precipitation process of Ni_{74.6}Al_xMo_{25.4-x} alloy

WANG Xin-ran, ZHAO Yu-hong, HOU Hua, YANG Dong-ran, WANG Kun, LI Hai-feng

(College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The early precipitation process was investigated by the microscopic phase-field kinetic mode. The microscopic morphology evolution, average order parameters and atom occupation probabilities were analyzed. The results show that L₁₀ and L₁₂ phases precipitate from the Ni_{74.6}Al_xMo_{25.4-x} alloy first and then L₁₀ phase transforms into L₁₂ phase in the following time. With increasing the aluminum concentration, the atom clustering and ordering process speeds up. Ni atom trends to occupy the α_1 and α_{II} positions, Al and Mo atoms trend to occupy the β position. With increasing the aluminum concentration, the occupation probabilities of Ni and Al atoms in α_1 and α_{II} positions increase, the occupation probabilities of Mo atom reduce, the occupation probability of Al atom in β position increases, the occupation probabilities of Ni and Mo atoms reduce.

Key words: Ni_{74.6}Al_xMo_{25.4-x} alloy; microscopic phase-field; L₁₀ phase; occupation probability

镍基合金被广泛地应用于高温环境下^[1], 在燃气涡轮发动机和航天先进发动机发挥着重要作用^[2-3]。Ni₃Al 是具有面心结构的 L₁₂ 结构, 是现今镍基合金的强化相^[4-5]。Al 的屈服强度较低, 必须采取合金化的手段进行强化, 其中 Mo 的固溶强化作用尤为显著^[6]。SHI 等^[7]、LATRECHE 等^[8]和 ISHAK 等^[9]对 Ni-Al-Mo 合金进行了大量的研究, 但是大多都集中在实验方面。SEQUEIRAIT 等^[10-11]利用小角度中子散射和透射电

镜分析了具有双峰尺寸分布的 Ni-Al-Mo 合金的微观组织演化; QIU 等^[12]等用收敛束电子衍射来测量晶粒中晶格应力的变动和经过 1453 K 时效的 Ni-14.5Al-5.9Mo 单晶的基体。结果表明: 在沉淀相的四周的基体中不均匀的分布着晶格应力, 这种应力大小由沉淀相的形状和分布决定; CALDERON 等^[13]通过研究 Ni-14.5%Al-5.9%Mo(1453 K)和 Fe-10%Ni-15%Al(1233 K)(摩尔分数)结晶试样中相和相沉淀

基金项目: 科技部国际科技合作项目(2011DFA50520); 国家自然科学基金资助项目(51204147, 51274175); 山西省回国留学人员科研资助项目(2011-重点 6, 2013-81); 山西省国际科技合作项目(2013081017, 2012081013)

收稿日期: 2013-12-20; **修订日期:** 2014-03-28

通信作者: 赵宇宏, 教授, 博士; 电话: 15035172958; E-mail: zyh388@sina.com

动力学后期阶段的特征,发现在 Ni 基合金早期的粗化区域中存在晶粒分裂,继续时效改变晶粒的空间分布,形成了许多晶粒群。CHEN 等^[14]在 800~980 °C 的范围内和应变速率为 0.001、0.01 和 0.1 s⁻¹ 的情况下研究了 TC11(Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si) 的热变形和微观组织演化行为。尽管如此,当前对 Al 浓度对相的孕育期和原子占位规律影响方面的研究还很少,本文作者选择 $\text{Ni}_{74.6}\text{Al}_x\text{Mo}_{25.4-x}$ 合金为研究对象,利用微观相场动力学模型,研究 Al 浓度对合金早期沉淀过程的影响。

1 微观相场法理论模型

微观相场动力学模型以原子占据晶格位置的概率描述原子的组态和相形貌,由 KHAUCHATURYAN^[15] 创建,CHEN 等^[16-17]对此模型进行了完善。 $P_A(r,t)$ 、 $P_B(r,t)$ 、 $P_C(r,t)$ 分别为 A、B 和 C 原子在 t 时刻、占据 r 格点位置的概率。由于 $P_A(r,t)+P_B(r,t)+P_C(r,t)=1$ 所以每个格点上只有两个方程是独立的。假设以 A 和 B 原子的占位概率为两个独立变量,微扩散方程为

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

式中: $L_{\alpha\beta}(r-r')$ 为常数,与单位时间内一对 α 和原子在格点位置 r 和 r' 上的交换概率有关, T 为温度,为波尔兹曼常数, F 为系统的总自由能, t 为时间, $\zeta(r,t)$ 为热起伏项, k_B 为波尔兹曼常数。

平均场自由能近似为

$$F = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_{r'} [V_{AB}(r-r') P_A(r) P_B(r') + V_{BC}(r-r') \cdot P_B(r) P_C(r') + V_{AC}(r-r') P_A(r) P_C(r')] + k_B T \cdot \sum_r [P_A(r) \ln(P_A(r)) + P_B(r) \ln(P_B(r)) + P_C(r) \ln(P_C(r))] \quad (2)$$

$V_{\alpha\beta}(r-r')$ 为原子间有效作用能($\alpha, \beta=A, B$ 或 C)。

结合式(2)进行傅里叶变换,得到倒易空间的微扩散方程。采用 Euler 法求解进行傅里叶变换后的微扩散方程,进而得出在各个时刻的原子占位概率,进而模拟出原子演化图和序参数分布等。

2 结果与讨论

本模拟中采用周期性边界条件,模拟温度为 1073K,模拟 1×10^{-5} ,用模拟步数代替真实时间,黑色为 0,白色为 1,中间值呈过渡灰色。

图 1 所示为 $L1_0$ 和 $L1_2$ 相的晶体结构及其在[010]的二维投影图,其中 $L1_0$ 相结构有两种取向,即 I-型结构通过绕平行于[010]方向的 4 次轴旋转 90° 得到 II-型结构。

2.1 合金在沉淀过程的原子演化

不同浓度的合金原子演化过程大致相同,不同的只是沉淀相析出的时间和沉淀相的数量。所以在这里只对 $\text{Ni}_{74.6}\text{Al}_{10}\text{Mo}_{15.4}$ 的原子图像的演化过程进行分析(见图 2)。由图 2(a)可知,在 $t=22000$ 步时出现浓度起伏,发生了原子聚簇。随着时间的推移,由于原子聚簇和有序化同时进行,在原子演化图像中出现了有序相,如图 2(b)所示,有序颗粒 A 的二维投影与图 1(b)中的结构相同,有序颗粒 B 与图 1(c)中的相同,所以此有序相为 KL_0 结构。在 $t=26000$ 步时,出现了 KL_2 结构,此时有序相模糊不清,是由于原子占位比较低,为非化学计量比的 $L1_2$ 相。形成 $L1_2$ 相有两个方式:

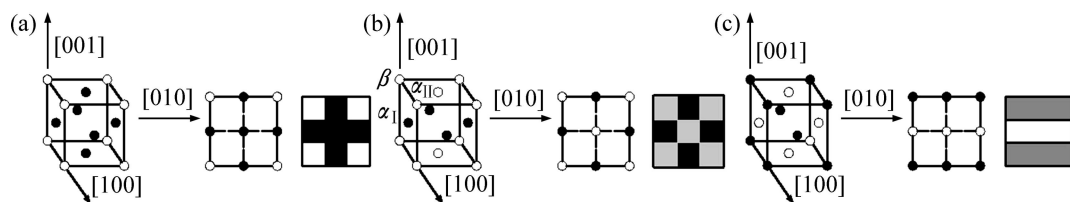


图 1 有序相的三维晶体结构及其在[010]方向上的投影

Fig. 1 3D structure of order phase and its 2D structure along [010] projection: (a) $L1_2$ phase; (b) I-type of $L1_0$ phase; (c) II-type of $L1_0$ phase

1) 在 $L1_0$ 相处进行原位转变, 由于 $L1_0$ 相的有序度比较低, 很不稳定, 因此, 通过 $L1_0$ 的原位转变成 $L1_2$ 相。2) 在基体的浓度起伏大的地方直接形核形成 $L1_2$ 相。随着时效的进行, $L1_0$ 相逐渐转变成 $L1_2$ 相, $L1_2$ 相逐渐增多, 大筹长大, 小筹消失, 晶粒越来越大, 在 $L1_0$ 相转变的后期, 原子图像中大部分都为 $L1_2$ 相, 但是在晶界处仍然存在 $L1_0$ 相, 如图 2(d)所示, 可见 $L1_0$ 相是从核心到外围逐渐转变的。在 $t=60000$ 时, 有序相中的格点的亮度变大, 形成了化学计量比的 $L1_2$ 相。当 $t=80000$ 时, $L1_2$ 相的晶界变得更加清晰, 晶界

变宽, 颜色更深, 这是溶质原子沿着反相畴界向有序相内部扩散, Ni 原子反向析出的结果。合金在沉淀过程的原子演化结果与文献[18]的实验结果基本一致。

2.2 平均序参数的分析

图 3 所示为 $\text{Ni}_{74.6}\text{Al}_{10}\text{Mo}_{15.4}$ 合金中 $L1_2$ 相的平均序参数随时间的变化图像。平均长程序参数和平均成分序参数的变化都经历了 3 个阶段, 第一阶段为平均长程序参数和平均成分序参数都为零的阶段, 这一阶段对应着沉淀过程的孕育期, 此时系统处于无序状态,

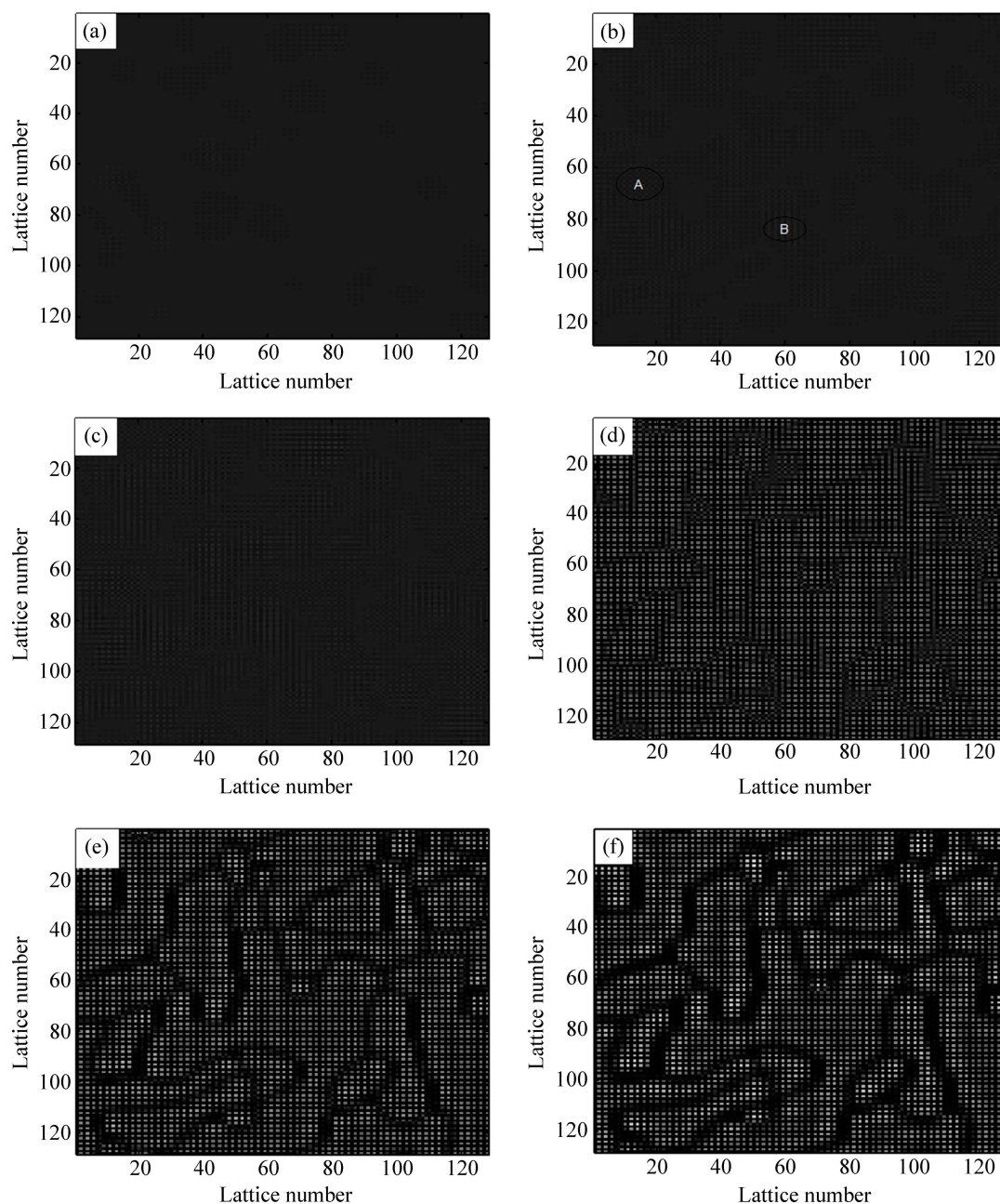


图 2 1073 K 下 $\text{Ni}_{74.6}\text{Al}_{10}\text{Mo}_{15.4}$ 的原子演化图像

Fig. 2 Microstructures evolutions of $\text{Ni}_{74.6}\text{Al}_{10}\text{Mo}_{15.4}$ alloy at 1073 K: (a) $t=22000$; (b) $t=23800$; (c) $t=26000$; (d) $t=35000$; (e) $t=60000$; (f) $t=80000$

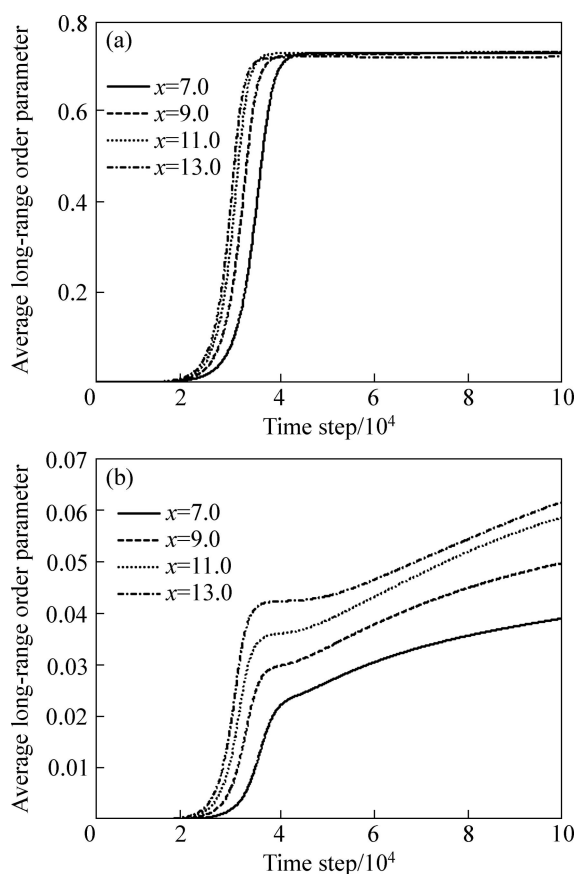


图3 $\text{Ni}_{74.6}\text{Al}_x\text{Mo}_{25.4-x}$ 合金中 L_{12} 相的平均序参数随时间变化的曲线

Fig. 3 Average order parameters of L_{12} phase as function of aging time in $\text{Ni}_{74.6}\text{Al}_x\text{Mo}_{25.4-x}$ alloy: (a) Average long-range order parameter; (b) Average composition order parameter

由图3可以看出,随着Al原子浓度的变化,合金孕育期的变化不大,所以Al原子的浓度对合金孕育期影响不大。第二阶段为序参数快速上升的阶段,在 $t=25000$ 步左右时,序参数快速上升,这对应着原子聚簇和有序化的过程,在这一阶段原子发生聚簇和有序化,生成 L_{10} 结构,并且随着铝原子浓度的增加,平均序参数变化的斜率增大,也就是说原子聚簇和有序化进程的速度加快,这是由于Al原子浓度的增加,过饱和度加大,使得相变驱动力加大。在第三阶段的过程中,系统的平均长程序参数达到了平衡,约为0.7,此时系统的有序程度不再变化。但是平均成分序参数仍然处于上升阶段,只是斜率有所下降,这是由于溶质原子向有序相中扩散,Ni原子反向扩散的结果,并且随着Al原子浓度的增加,平均成分序参数的平衡值增大。

2.3 各原子的原子占位的分析

为了进一步了解有序相的结构特征和沉淀规律,

对不同原子在相内不同位置占位概率随Al原子浓度的变化进行了研究和分析。在 L_{10} 相中取 α_1 、 α_{II} 、 β 3种不同的位置的占位概率为研究对象,其具体位置标注于图1中,由于3种原子在 α_{II} 的占位的变化规律,所以在本研究中只对 α_1 、 β 进行分析。

图4和5所示为3种原子在 α_1 和 β 位原子占位概率随铝原子浓度的变化。综合图4和5可知,各原子占位概率的变化经历了3个阶段:占位概率不变的阶段,这一阶段为系统的孕育期,占位概率上升或是下

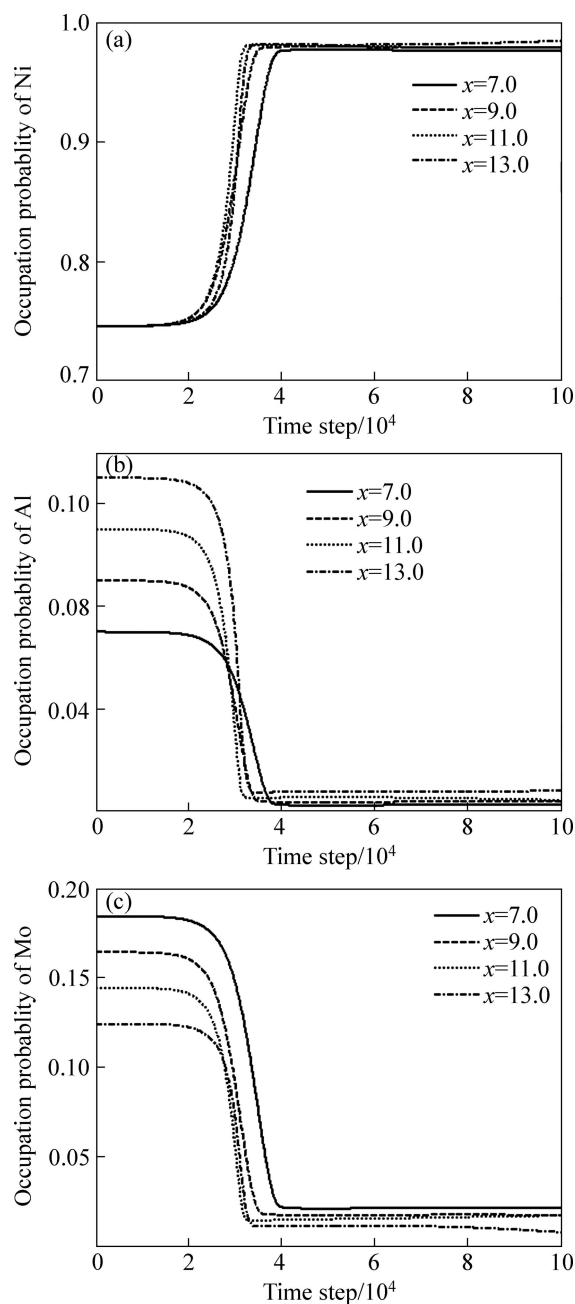


图4 原子在 α_1 位的占位概率

Fig. 4 Occupation of atoms in α_1 site: (a) Ni atom; (b) Al atom; (c) Mo atom

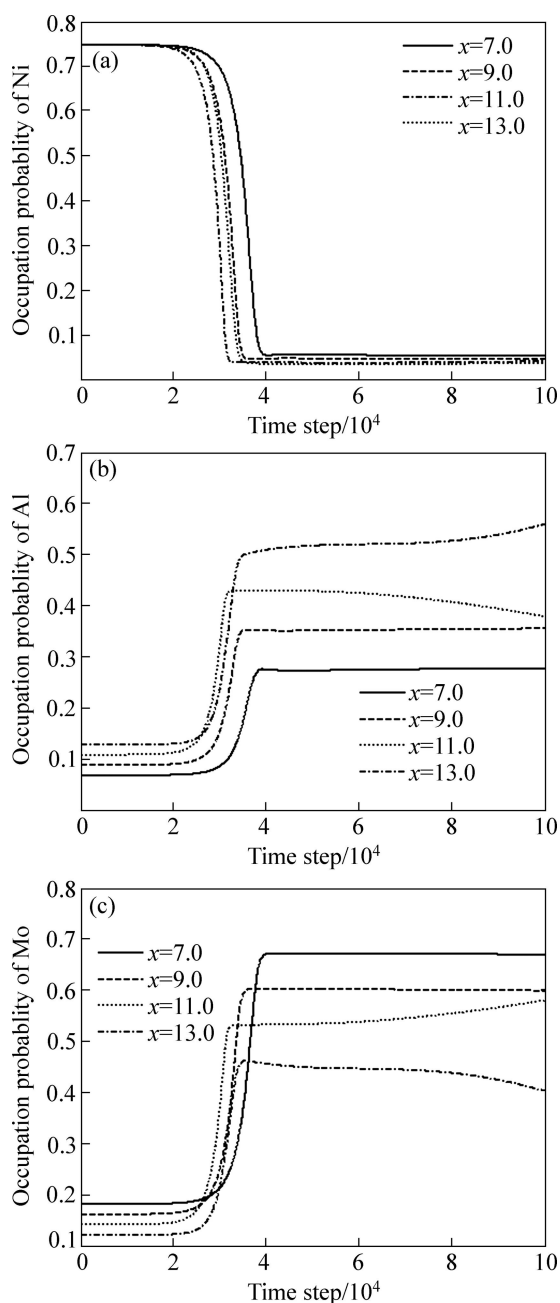


图5 原子在 β 位的占位概率

Fig. 5 Occupation probability of atoms in β site: (a) Ni atom; (b) Al atom; (c) Mo atom

降的阶段,这一阶段对应着系统中原子聚簇和有序化的阶段,也就是说 $L1_0$ 相和 $L1_2$ 相在这一阶段析出,最后是原子占位概率不变的阶段,在这一阶段,原子的占位概率不再变化,但不代表原子不在进行扩散,而是溶质原子的扩散达到了动态平衡。

通过图 4(a)可知,在不同的 Al 浓度下, Ni 原子的占位概率的随着时间的延长都处于先上升后不变的状态,随着 Al 原子浓度的增大, Ni 原子的平衡占位概率有增大的趋势,这表明 Ni 原子倾向于占据 α_1 位。

而通过图 4(b)、图 4(c)可知在不同的铝原子浓度下, Al 和 Mo 原子的占位概率随着时间的延长都处于先下降然后不变的状态,随着 Al 原子浓度的增加, Al 原子平衡占位概率上升, Mo 原子的平衡占位概率下降。由于各原子在 α_{II} 占位概率与 α_I 的规律相同,所以 Ni 原子也倾向于占据 α_{II} 位。

通过图 5(a)可知,在不同的 Al 浓度下, Ni 原子的占位概率先下降然后不变,在平衡状态时,随着 Al 浓度的增加, Ni 原子在 β 位的占位概率下降,而在不同的铝浓度下, Al 和 Mo 原子的在 β 位都是先增加然后不变,由此可知 Al 原子和 Mo 原子倾向于占据 β 位,因此,合金最终形成的 $L1_2$ 结构并不是 Ni_3Al 相,而是 $Ni_3(Al, Mo)$ 的复合相。随着铝浓度的增加, Al 在 β 位的占位概率增加, Mo 在 β 位的占位概率降低,这说明 Al 原子浓度的增加促进了 Al 原子在 β 位的占位,阻碍了 Mo 原子在 β 位的占位。当 Al 浓度很低时, Al 原子的在 β 位的占位概率小于 Mo 原子在 β 位的占位概率,但是随着 Al 原子浓度增大, Al 原子的在 β 位的占位概率大于了 Mo 原子在 β 位的占位概率。

3 结论

1) $Ni_{74.6}Al_xMo_{25.4-x}$ 在 1073K 下合金析出 $L1_0$ 相,在浓度起伏大的地方也会析出 $L1_2$ 相,随后,析出的 $L1_0$ 相也会原位转变成 $L1_2$ 相,最终的组织都为具有 $L1_2$ 结构的 γ' 相。随着 Al 原子浓度的增加,相变驱动力增大,原子聚簇和有序化的过程加快。

2) Ni 原子倾向于占据 α_1 位和 α_{II} 位, Ni 和 Mo 原子倾向于占据 β 位形成 $Ni_3(Al, Mo)$ 的复合相,随着 Al 原子浓度的增大, Ni 原子和 Al 原子在 α_1 、 α_{II} 的占位概率增加, Mo 原子在 α_1 、 α_{II} 占位概率降低, Al 原子在 β 位的占位概率增加, Ni 原子和 Al 原子在 β 位占位概率降低,在 Al 原子浓度低时, Al 原子在 β 位的占位概率小于 Mo 原子在 β 位的占位概率,随着 Al 原子浓度增大, Al 原子的在 β 位的占位概率逐渐大于 Mo 原子在 β 位的占位概率。

REFERENCES

- [1] REN X D, ZHAN Q B, YUAN S Q, ZHOU J Z, WANG Y, REN N F, SUN G F, ZHENG L M, DAI F Z, YANG H M, DAI W J. A finite element analysis of thermal relaxation of residual stress in laser shock processing Ni-based alloy GH4169[J]. Materials and

- Design, 2014, 54: 708–711.
- [2] JIANG R, EVERITT S, LEWANDOWSKI M, GAO N, REED P A S. Grain size effects in a Ni-based turbine disc alloy in the time and cycle dependent crack growth regimes[J]. *International Journal of Fatigue*, 2014, 62: 217–227.
- [3] XIAO Feng, YANG Ren-hui, LIU Lan-xiao, ZHAO Hong-kai, FANG Liang, ZHANG Chai. Density and molar volume of molten Ni-based commercial alloys measured by modified sessile drop method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(5): 0770–0773.
- [4] 陈 律, 彭 平, 湛建平, 田泽安, 韩绍昌. Ru 合金化 Ni/Ni₃Al 相界断裂功的第一原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(5): 890–896.
- CHEN Lü, PENG Ping, ZHAN Jian-ping, TIAN Ze-an, HAN Shao-chang. First-principles calculation on rupture work of Ni/Ni₃Al interface with Ru addition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(5): 890–896.
- [5] 彭 黎, 刘云国, 杜付明, 文大东, 黄利群, 彭 平. N 在-Ni/Ni₃Al 相界区域的占位趋势与脆化作用[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3356–3365.
- PENG Li, LIU Yun-guo, WEN Da-dong, HUANG Li-qun, PENG Ping. Site preference of N and N-induced embrittlement at $\gamma\text{-Ni}/\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ interface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(12): 3356–3365.
- [6] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 郭建亭, 万晓景, 冯 涤. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 572.
- ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang, GUO Jian-ting, WAN Xiao-jing, FENG Di. *Intermetallic compound structural material*[M]. Beijing: Defense Industry Press, 2001: 572.
- [7] SHI Si-qi, LI Chao-rong, TANG Wei-hua. Crystallographic and electrochemical performances of La-Mg-Ni-Al-Mo-based alloys as anode materials for nickel-metal hydride batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476: 874–877.
- [8] LATRECHE H, BOZZOLO G, MASSET P J, WEBER T, SCHÜTZE M. Measurements of the coefficient of thermal expansion (CTE) of NiAlMo alloys and comparison with modelling predictions[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527: 5837–5843.
- [9] ISHAK M, TAKAGI H. The characteristics of unidirectional solidified Ni-Al-Mo alloys[J]. *Advanced Computational Engineering and Experimenting*, 2012, 43(5): 416–420.
- [10] SEQUEIRA A D, CALDERON H A, KOSTORZ G, PEDERSEN J S. Bimodal size distributions of precipitates in Ni-Al-Mo—I. Small-angle neutron scattering[J]. *Acta Metal Mater*, 1995, 43(9): 3427–3439.
- [11] SEQUEIRA A D, CALDERON H A, KOSTORZ G, PEDERSEN J S. Bimodal size distributions of precipitates in Ni-Al-Mo—II. Transmission electron microscopy[J]. *Acta Metal Mater*, 1995, 43(9): 3441–345.
- [12] QIU Y Y. Measurement of lattice strains in a Ni-Al-Mo alloy using convergent-beam electron diffraction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 234: 157–166.
- [13] CALDERON H A, KOSTORZ G, QU Y Y, DORANTES H J, CRUZ J J, CABANAS-MORENO J G. Coarsening kinetics of coherent precipitates in Ni-Al-MO and Fe-Ni-Al alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 238: 13–22.
- [14] CHEN Hui-qin, CAO Chun-xiao. Characterization of hot deformation microstructures of alpha-beta titanium alloy with equiaxed structure[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 503–509.
- [15] KHACHATURYAN A G. *Theory of structural transformations in solids*[M]. New York: Wiley, 1983, 129.
- [16] PODRUI R, CHEN L Q. Computer simulation of atomic ordering and compositional clustering in the pseudobinary Ni₃Al-Ni₃V system[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46: 1719–1729.
- [17] CHEN L Q. A computer simulation technique for spinodal decomposition and ordering in ternary systems[J]. *Scr Metall Mater*, 1993, 29: 683–688.
- [18] 米国发, 罗治平, 田世藩, 李庆春, 曾松岩. 喷射沉积 Ni₃Al-Mo 合金的显微组织[J]. *金属学报*, 1997, 33(6): 566–572.
- MI Guo-fa, LUO Zhi-ping, TIAN Shi-fan, LI Qing-chun, ZENG Song-yan. Microstructure of spray deposited Ni₃Al-Mo superalloy[J]. *Acta Metall Sin*, 1997, 33(6): 566–572.

(编辑 李艳红)