

文章编号: 1004-0609(2004)04-0534-05

低铝含量 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金早期沉淀过程的 原子尺度计算机模拟^①

赵宇宏, 陈 铮, 王永欣, 唐丽英
(西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘 要: 采用微观相场模型, 基于离散格点形式的微观扩散方程和非平衡自由能函数, 编制了三元 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金的原子层面计算机模拟程序。模拟发现: 低铝含量 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金的 θ 相先于 γ' 相析出, 其沉淀机制为等成分有序化+ 失稳分解; γ' 相在 θ 相的相界面非经典形核, 二者均先形成非化学计量比有序相, 之后向化学计量比有序相转变。

关键词: 早期沉淀; 原子尺度; 计算机模拟

中图分类号: TB 13

文献标识码: A

Atomic scale computer simulation for early precipitation process of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ alloys with lower Al concentration

ZHAO Yu-hong, CHEN Zheng, WANG Yong-xin, TANG Li-ying
(School of Materials Science and Technology,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: With the microscopic phase-field model, the atomic-scale computer simulation programs of the ternary Ni-based alloys were worked out based on the microscopic diffusion equation and nonequilibrium free energy. The results show that for $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ alloy with lower Al composition, θ ordered phase precipitates earlier than γ' ordered phase does by congruent ordering and spinodal decomposition mechanism, and thus produces a nonstoichiometric θ single ordered phase. Then, the nonstoichiometric γ' phase precipitates by a non-classical nucleation and growth mechanism at the APBS of θ phases.

Key words: early precipitation process; atomic scale; computer simulation

合金早期沉淀的时间尺度在秒级, 空间尺度在数十至数百原子, 即形成纳米级弥散强化相, 现有的实验手段研究合金沉淀早期的规律和机制非常困难, 采用原子层面的计算机模拟研究具有必要性, 并显示出实验手段无可比拟的优越性。Pareige^[1]和 Poduri^[2]等分别采用蒙特-卡洛法及相场法简单研究了 Ni-Al-V 合金的沉淀序列, 但均没有对合金沉淀早期的不同机制、原子尺度的有序-无序转变及非平衡现象作深入探讨。

本文作者基于三元体系微观扩散方程, 通过对

沉淀过程中原子图像、序参数等的模拟和计算分析, 对低铝含量 Ni-Al-V 体系早期沉淀过程中 γ' 相(Ni_3Al)和 θ 相(Ni_3V)共存时有序相的析出序列及不同沉淀机制进行了研究。

1 三元体系微观相场扩散方程

该模型首先由 Khachatryan^[3] 提出, Chen 等^[4-7]做了发展。设 $p_A(r, t)$, $p_B(r, t)$, $p_C(r, t)$ 分别为 A, B 和 C 原子在 t 时刻占据格点位置 r 的几

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50071046)

收稿日期: 2003-03-25; 修订日期: 2003-11-18

作者简介: 赵宇宏(1974-), 女, 博士。

通讯作者: 赵宇宏, 博士; 电话: 029-88474095; E-mail: zyh388@sina.com; 传真: 029-88486023

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 2 个方程是独立的。假设以 A 和 B 原子的占位几率为 2 个独立变量, 微扩散方程为

$$\begin{cases} \frac{dp_A(r, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_r \left[L_{AA}(r - r') \frac{\partial F}{\partial p_A(r', t)} + L_{AB}(r - r') \frac{\partial F}{\partial p_B(r', t)} \right] \\ \frac{dp_B(r, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_r \left[L_{BA}(r - r') \frac{\partial F}{\partial p_A(r', t)} + L_{BB}(r - r') \frac{\partial F}{\partial p_B(r', t)} \right] \end{cases} \quad (1)$$

式中 $L_{\alpha\beta}(r - r')$ 为与单位时间内 1 对 α 和 β 原子在格点位置 r 和 r' 上的交换几率有关的常数, $\alpha, \beta = A, B$ 或 C ; F 为体系的总自由能, 采用平均场自由能; T 为温度; k_B 为玻尔兹曼常数。

式(1)为确定方程, 不能描述形核过程, 需添加随机项来模拟热起伏, 使之变为随机方程, 并作傅立叶变换后, 得到傅立叶空间中的微观 Langevin 方程

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{p}_A(k, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_r \left[\tilde{L}_{AA}(k) \left[\frac{\partial F}{\partial p_A(r', t)} \right]_k + \tilde{L}_{AB}(k) \left[\frac{\partial F}{\partial p_B(r', t)} \right]_k \right] + \xi(k, t) \\ \frac{d\tilde{p}_B(k, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_r \left[\tilde{L}_{BA}(k) \left[\frac{\partial F}{\partial p_A(r', t)} \right]_k + \tilde{L}_{BB}(k) \left[\frac{\partial F}{\partial p_B(r', t)} \right]_k \right] + \xi(k, t) \end{cases} \quad (2)$$

式中 k 为第一布里渊区定义的倒易格矢; $\tilde{p}_A(k, t)$, $\tilde{p}_B(k, t)$, $\tilde{L}_{AA}(k)$, $\tilde{L}_{AB}(k)$, $\tilde{L}_{BA}(k)$, $\tilde{L}_{BB}(k)$, $\xi(k, t)$ 为晶格位置坐标 r 有关函数的傅立叶变换。

用欧拉方法求解方程, 得到不同时刻的原子占位几率, 进而得到原子图像、序参数分布等。

2 模拟结果与分析

图 1 所示为由平均场理论计算的 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 伪二元相图。相图上粗实线为平衡相界线, 虚线“ L_{12} line”为 L_{12} 相有序化失稳线, 其下方无序相因 L_{12} 结构有序化而绝对失稳; 点划线“ DO_{22} line”为 DO_{22} 相有序化失稳线, 其下方无序相因 DO_{22} 结构有序化而绝对失稳。2 条有序化失稳线交点对应的铝含量为 5.3%。本文将两相场区大致划分为 3 个区域: I 区低铝含量合金, 成分范围为 0.8% ~

5.0%; II 区中间铝含量合金, 成分范围为 5.0% ~ 6.0%; III 区高铝含量合金, 成分范围为 6.0% ~ 1.7%。本文选取位于 I 区的 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.2}\text{V}_{21.8}$ 合金为研究对象。

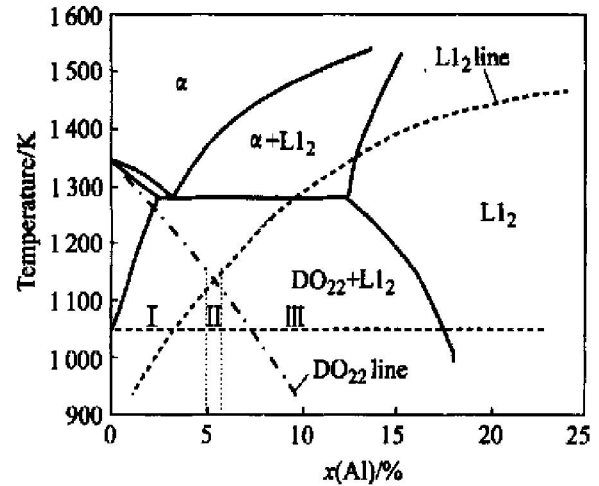


图 1 由平均场理论计算的
 $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{V}$ 伪二元 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 相图

Fig. 1 Computed pseudobinary $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{V}$ phase diagram with mean field model

图 2 所示为不同时间步上该合金的模拟原子图像的演化, 图 3 和图 4 所示分别为该合金中 θ 相和 γ' 相晶核内部的成分序参数和长程序参数分布随时间的变化。

图 2 所示为铝含量为 3.2% 时, 不同时间步上合金的模拟原子图像演化过程, 时间步长为 0.000 2, 格点数为 128×128 , 镍、铝和钒原子在每个格点上的占位几率值不同, 从而构成不同的有序结构。图 2(a) 的时间步数为 2 000, 此时合金仍处于无序基体状态。图 2(b) 的时间步数为 4 600, 无序基体开始发生有序化转变, 基体中出现一些 DO_{22} 有序结构。图 2(c) 的时间步数为 6 000, 合金中基本完全形成 DO_{22} 结构的 θ 有序畴及其 90° 旋转畴, 畴与畴之间被反相畴界 (APBS) 隔开, 铝原子在 θ 相交界处聚集。图 2(d) 的时间步数为 15 000, 在有些 APBS 处开始出现另一种 L_{12} 结构有序畴。从图 2(e) ~ 2(f) 中可观察到 θ 有序相的进一步粗化、 γ' 相的继续长大及新的 γ' 相的形核。

图 3 中, 在 $t = 5 000$ 时, 成分序参数分布很平, 没有起伏, 而同样时间步数上的长程序参数已经达到最大值, 此为典型的等成分有序化过程, 而且先形成的是非化学计量比 θ 有序相, 即成分低于平衡值而长程序参数已达平衡值。接下来, 成分序参数发生范围甚大而程度较小的起伏, 并逐渐升至平衡值, 变为化学计量比 θ 有序相, 且具有明显的中间

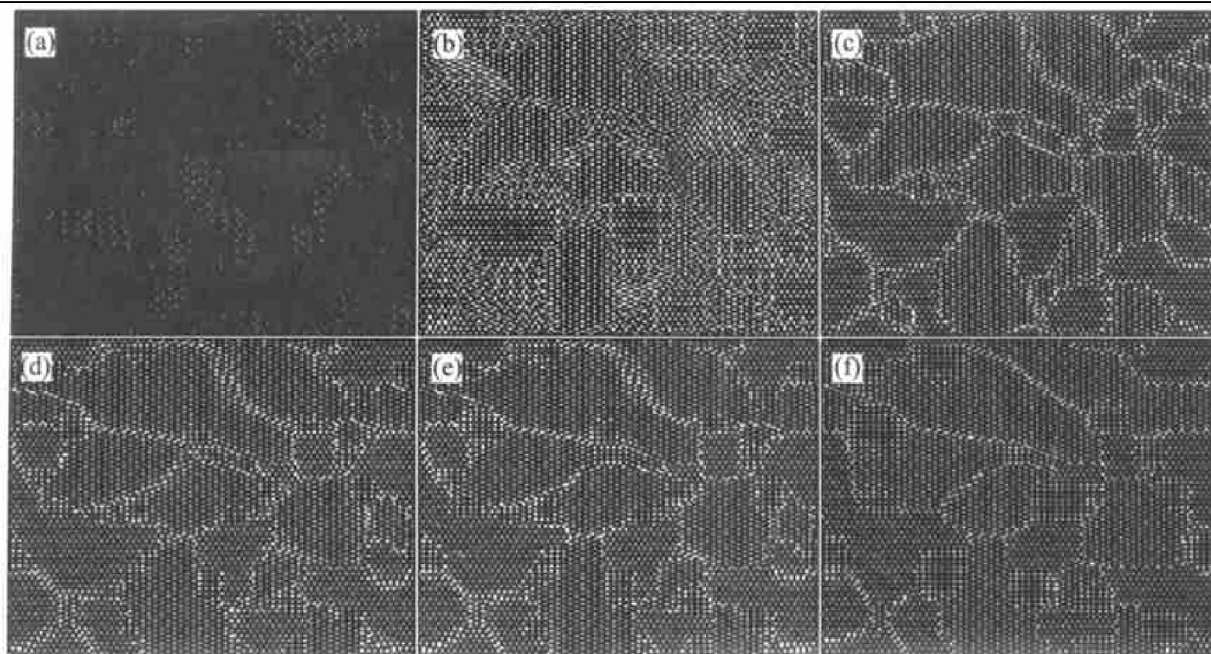


图 2 铝含量为 3.2% 的合金在 1 050 K 时效时溶质原子占位几率随时间的演化

Fig. 2 Temporal evolution of occupation probabilities solute atoms at 1 050 K for alloy with 3.2% Al
(a) $-t=2\,000$; (b) $-t=4\,600$; (c) $-t=6\,000$; (d) $-t=15\,000$; (e) $-t=20\,000$; (f) $-t=100\,000$

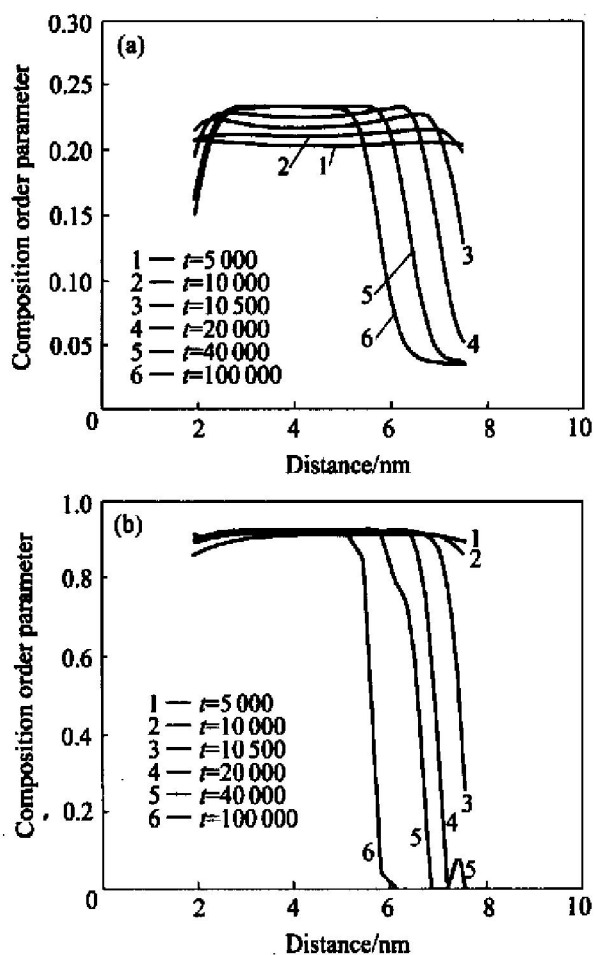


图 3 θ 有序相内序参数在不同时刻的分布

Fig. 3 Order parameter profiles across θ ordered phase for alloy with 3.2% Al at different times

(a) —Composition order parameter;
(b) —Long-range order parameter

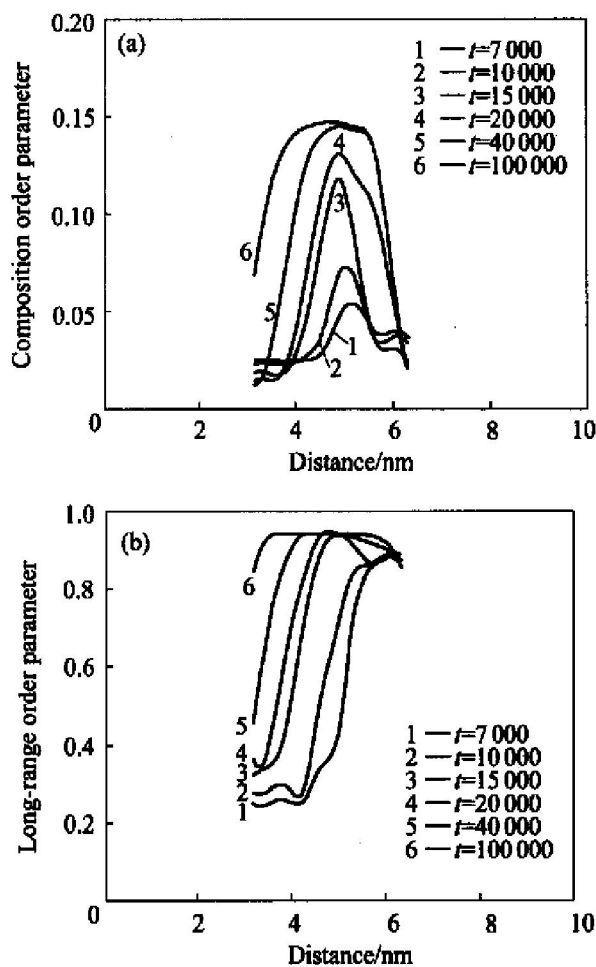


图 4 γ' 有序相内序参数在不同时刻的分布

Fig. 4 Order parameter profiles across γ' ordered phase for alloy with 3.2% Al at different times

(a) —Composition order parameter;
(b) —Long-range order parameter

凹、两头凸的特征,是由于所选 θ 相左右两边相界处均有 γ' 相形核,钒原子从 θ 相界向 θ 相内部扩散导致。随着两边 γ' 相的逐渐长大,此 θ 相变小,反映在序参数变窄,相内成分序参数分布逐渐变平,说明钒原子已扩散至 θ 相中并达到平衡。

从图 4 可见,该 γ' 有序相内成分序参数分布满足非经典形核的特点:核心成分值较低,远小于平衡值;成分分布在相界面处有一定的空间延展尺度。结合长程序参数,认为先形成非化学计量比 γ' 相。随着时效时间的延长,核心成分值逐渐接近平衡,转变为化学计量比 γ' 相。 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.2}\text{V}_{21.8}$ 合金的沉淀过程如图 5 所示。

3 与相似实验的对照

美国宾夕法尼亚州大学 Bendersky 等^[8]在对 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金体系在 1 073 K 时效早期的实验观察中,发现 Ni_3Al 和 Ni_3V 共存的组织形态,认为 Ni_3Al 和 Ni_3V 构成伪二元系。本文的模拟结果与其实验研究一致。

Zapolsky 等^[9]利用三维原子探针分析(3DAP)对三元 $\text{Ni}_{78.5}\text{Al}_7\text{V}_{14.5}$ 体系在 800 °C 等温时效时的转

变路径进行了研究,其研究发现,沉淀过程中 DO_{22} 结构的 θ 相(Ni_3V) 和 L_{12} 结构的 γ' 相(Ni_3Al) 同时析出。图 6 所示为该研究提供的 2 种有序相的三维原子探针图。

图 7 所示为 Pareige 采用蒙特卡洛方法对 $\text{Ni}_{78.3}\text{Al}_{6.6}\text{V}_{15.1}$ 合金在 800 °C 等温时效的早期过程进行研究^[1, 2, 6] 所得的三维原子图,同样发现存在 $\text{FCC} \rightarrow \text{FCC} + \text{L}_{12} + \text{DO}_{22}$ 动力学反应,体系中 θ 相

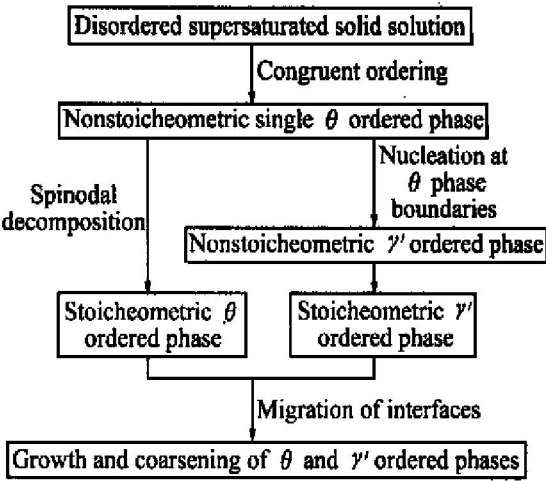


图 5 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.2}\text{V}_{21.8}$ 合金的沉淀过程

Fig. 5 Precipitate process of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.2}\text{V}_{21.8}$ alloy

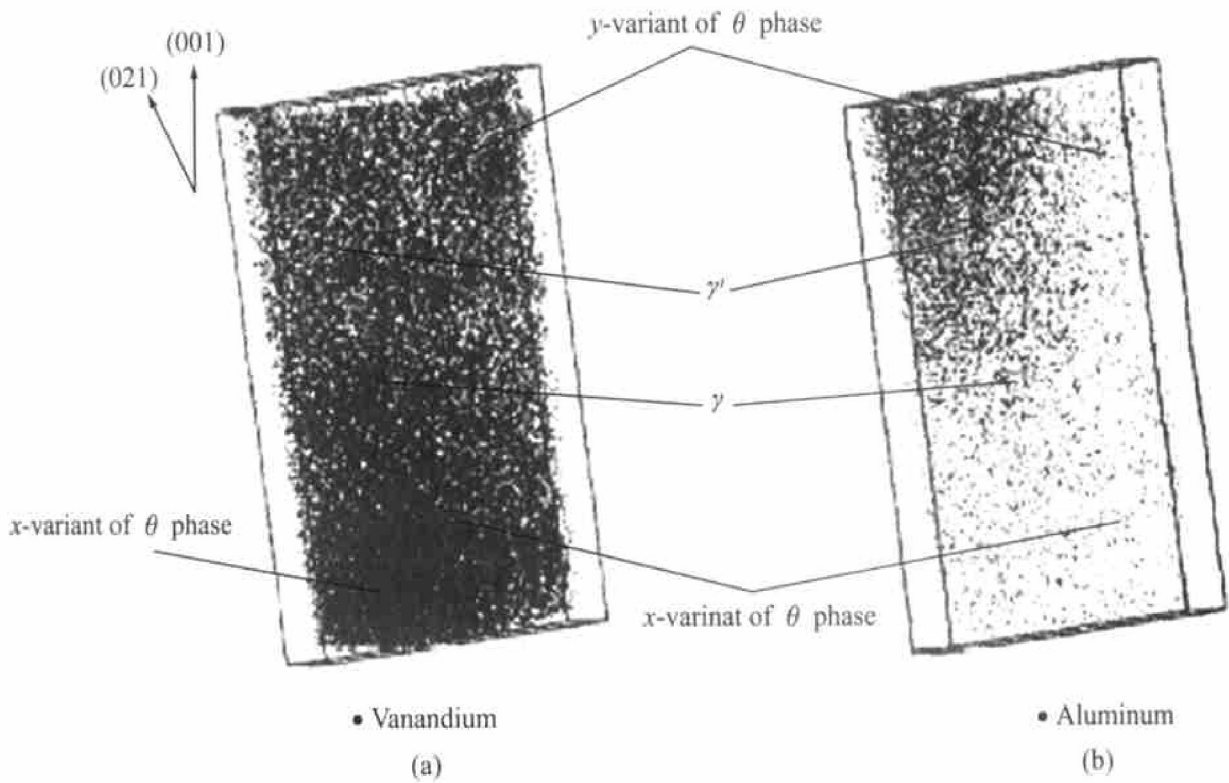


图 6 $\text{Ni}_{78.5}\text{Al}_7\text{V}_{14.5}$ 合金在 800 °C 时效 1 h 的三维原子探针图

Fig. 6 3D atomic probe maps for $\text{Ni}_{78.5}\text{Al}_7\text{V}_{14.5}$ alloy aged at 800 °C for 1 h
(a) — θ phase; (b) — γ' phase

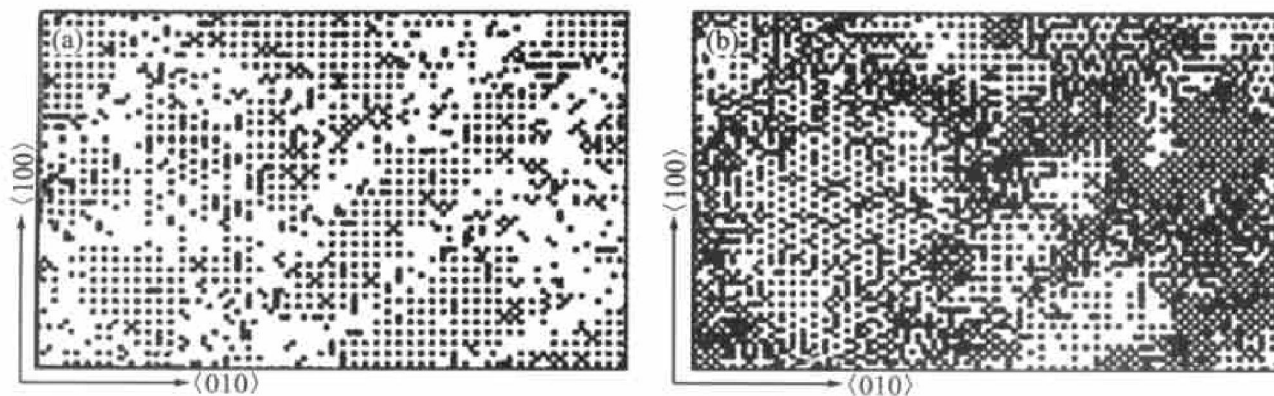


图 7 $\text{Ni}_{78.3}\text{Al}_{6.6}\text{V}_{15.1}$ 合金在 800 °C 时效时的模拟图

Fig. 7 3D element maps of $\text{Ni}_{78.3}\text{Al}_{6.6}\text{V}_{15.1}$ alloy aged at 800 °C with Monte Carlo simulation
(a) L_{12} long ordered zones; (b) DO_{22} long ordered zones

(Ni_3V) 和 γ' 相(Ni_3Al) 同时析出。

4 结论

1) 低铝含量 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金的无序相有序化动力学过程中有 2 种有序相沉淀析出, 分别是 DO_{22} 结构的 θ 有序相和 L_{12} 结构的 γ' 有序相, 2 种有序相构成伪二元体系。

2) 2 种有序相的析出序列为: θ 有序相先于 γ' 有序相析出。

3) 2 种有序相的沉淀过程为: 原子的等成分有序化导致形成 DO_{22} 结构的单相 θ 有序畴, 畴与畴之间被反相畴界 (APBS) 隔开, 随后发生失稳分解, 铝原子开始在 θ 有序相的相上聚集, 同时钒原子从 APBS 上减少。随着铝原子在相上聚集程度的增加, γ' 有序相开始形核和长大。所以 θ 相的沉淀机制为等成分有序化+ 失稳分解, γ' 相的沉淀机制为异相非经典形核。

4) 两者均先形成非化学计量比有序相, 然后向化学计量比有序相转变。

REFERENCES

- [1] Pareige C, Blavette D. Simulation of the FCC $\rightarrow$ FCC+ L_{12} + DO_{22} kinetic reaction[J]. Scripta Mater, 2001, 44 (2): 243 - 247.
- [2] Poduri R, Chen L Q. Computer-simulation of atomic ordering and compositional clustering in the pseudobinary $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{V}$ system [J]. Acta Mater, 1998, 46 (5): 1719 - 1729.
- [3] Khachatryan A G. Theory of Structural Transformations in Solids[M]. New York: Wiley, 1983. 139.
- [4] Miyazaki T, Koyama T, Kozakai T. Computer simulation of the phase transformation in real alloy systems based on the phase field method[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A312: 38 - 49.
- [5] Poduri R, Chen L Q. Computer simulation of morphological evolution and coarsening of δ' (Al_3Li) precipitates in Al-Li alloys[J]. Acta Mater, 1998, 46(11): 3915 - 3928.
- [6] Chen L Q. Computer simulation of spinodal decomposition in ternary systems[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42 (10): 3503 - 3513.
- [7] Chen L Q. A computer simulation technique for spinodal decomposition and ordering in ternary systems[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993, 29(5): 683 - 688.
- [8] Bendersky L A. Solid-Solid Phase Transformations [M]. Warrendale, PA: TMS, 1994. 899 - 902.
- [9] Zapolsky H, Pareige C, Marteau L, et al. Atom probe analyses and numerical calculation of ternary phase diagram in Ni-Al-V system[J]. Calphad, 2001, 25 (1): 125 - 134.

(编辑 陈爱华)