

时效温度对 Ni-Al-V 合金筏化影响的微观相场模拟

杨 坤², 陈 铮^{1,2}, 张明义², 王永欣²

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072;

2. 西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘 要: 基于微观相场动力学模型, 以 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{V}_x$ 合金为对象, 研究时效温度变化对沉淀相竞争生长机制及筏状组织形成的影响。结果表明: 相的生长和粗化存在各向异性竞争机制; 当具有生长各向异性的 DO_{22} 相数量较少、尺寸较大时, 易形成单一方向排布的组织, 从而促使具有生长各向同性的 L_{12} 相也沿着特定的方向生长, 最终形成具有高度择优生长的“筏状”组织, 且随着时效温度的降低, 沉淀相提前析出; 若 L_{12} 相先析出, 时效温度越低, DO_{22} 相越多, 组织筏化越不明显; 若 DO_{22} 相先析出, 时效温度越低, DO_{22} 相越少, 组织筏状越显著。

关键词: $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{V}_x$ 合金; 微观相场; 筏化; 时效温度

中图分类号: TG111.5

文献标志码: A

Microscopic phase-field simulation of influence of ageing temperature on raft in Ni-Al-V alloys

YANG Kun², CHEN Zheng^{1,2}, ZHANG Ming-yi², WANG Yong-xin²

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

2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Based on the microscopic phase-field kinetic model and $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{V}_x$ alloy, the influences of ageing temperature on the competitive growth mechanism and raft structure were studied. The results show that the growth and coarsening of phase is a competitive process. It will form raft structure when the number of DO_{22} is less and the size is larger, causing L_{12} phase growing along the same direction. The precipitate phases appear earlier at a low temperature. There is more DO_{22} grain and not obvious raft structure at lower temperature if L_{12} phase precipitates first. There is less DO_{22} grain and obvious raft structure at lower temperature if DO_{22} phase precipitates first.

Key words: $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{V}_x$ alloy; microscopic phase-field; raft; ageing temperature

镍基合金作为沉淀强化合金以其优异的高温性能, 作为重要的高温承载部件广泛应用于航空、航天的各个领域。 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{V}_x$ 合金在 1 281 K 时发生共析转变, 析出具有面心 L_{12} 结构、弥散状的 γ' 相和具有 DO_{22} 结构、长周期结构的 θ 相。作为合金主要强化相, γ' 相在外应力作用时会形成具有较高抗蠕变性能的“筏状”组织结构, 显著影响合金的整体机械强度、

韧性抗蠕变和抗磨损等性能, 组织的生长取向与晶格错配度的符号及施加应力的方向有关^[1-3]。 θ 相为长周期结构(LPS), 其形成在某些情况下可显著提高合金的强度和伸长率^[4]。不考虑外应力时, 由于界面错配应力的存在和 DO_{22} 相生长的各向异性, 一定条件下也会产生择优取向的“筏状”结构。CMSX-4 合金的高温时效实验中, 在无外加载荷时 γ' 相出现定向生长^[5]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50941020, 50875217, 10902086); 陕西省自然科学基金资助项目(SJ08-ZT05, SJ08-B14); 西北工业大学博士论文创新基金资助项目(CX201007)

收稿日期: 2010-06-28; 修订日期: 2010-09-28

通信作者: 陈 铮, 教授; 电话: 029-88460502; E-mail: chenzh@nwpu.edu.cn

合金沉淀的早期阶段是相析出的关键过程, 对于相的形核、生长和粗化等阶段有重要影响, 具有重要的研究价值。此阶段的合金处于高度非平衡、非线性状态, 其空间尺度在纳米级, 时间极其短暂。微观相场法利用格点原子占位几率为变量, 进而获得体系的微结构信息, 可对整个沉淀过程可进行详细的描述和研究, 具有原理上的优势^[6-7]。本课题组利用微观相场法对合金沉淀早期的形核机制、相有序化进程、合金反位缺陷、相界面迁移等内容进行了研究^[8-12]。

本文作者采用三元体系的微观相场动力学模型, 利用计算机模拟的方法, 在原子尺度上模拟了不同时效温度下 Ni-Al-V 合金的组织形貌演化, 通过对有序相的析出情况和粗化过程进行分析和讨论, 从而探求时效温度对沉淀相的不同作用及“筏状”组织形貌的影响。

1 原理和方法

1.1 微观相场动力学方程

微观相场方程是 Cahn-Hilliard^[13]扩散方程的微观离散格点形式, 由 KHACHATURYAN^[14]创建, CHEN 和 KHACHATURYAN^[15]做了发展。它以原子占据晶格位置的几率为场变量来描述原子组态的几率和相形貌。

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

式(1)为微观 Langevin 方程, $L_{AB}(r-r')$ 是与单位时间内, 一对 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 $\alpha, \beta=A, C$ 或 $\alpha, \beta=B, C$; F 为体系的总自由能; $\xi(r, t)$ 为随机热噪声项; k_B 为波尔兹曼常数; t 为时间步数; T 为温度。用 $P_A(r, t)$ 、 $P_B(r, t)$ 、 $P_C(r, t)$ 分别代表 A、B 和 C 原子在 t 时刻、占据格点位置 r 的几率, $P_C(r, t) = 1 - P_A(r, t) - P_B(r, t)$ 。

共格多相固溶体的线弹性理论认为: 由任意的浓度或结构的不同所产生的弹性应变能可以表示为浓度或长程序参数场的函数。因此, 弹性能可以方便的包

含在场动力学方程中。对方程利用 Euler 法求解, 可得到不同时刻原子占位几率, 进而获得原子图像、体积分数等。

1.2 模拟方法及参数选取

本文作者选用 128×128 格点, 用黑、白、灰 3 种颜色分别代表 Ni 原子、Al 原子和 V 原子。若 V 原子在格点上的占位几率为 1, 则该点定义为灰色; 若 Al 原子在格点上的占位几率为 1, 则该点定义为白色; 若 Ni 原子在格点上的占位几率为 1, 则该点定义为黑色。时间步长 $\Delta t = 0.0001$ 。

2 模拟结果与讨论

图 1 所示为 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$ 合金时效温度分别为 1 100, 1 070 和 1 050 K 时的组织演化图。由图 1 可看出, $t=4\ 000$ 时, 逐渐从无序基体形成并析出沉淀相。 $t=20\ 000$ 时, $L1_2$ 相大量析出, 占据了大量格点位置, 而边界处有少量的 DO_{22} 相析出。时效至 1 070 000 步时, 组织形貌达到稳定状态。时效温度较低的组织, 颗粒数量较少, 筏化较显著。对比不同时效温度下的演化图可以发现, $t=4\ 000$ 时, 图 1(c) 中沉淀相的数量较多, 而图 1(a) 中几乎无沉淀相析出。 $t=20\ 000$ 时, 图 1(f) 中 DO_{22} 相数量较多, 多在 $L1_2$ 相边界处形成, 且分布较为混乱。 $t=1\ 070\ 000$ 时, 合金基本达到稳定形貌, 图 1(g) 中 DO_{22} 相颗粒数量较少, 组织在 $[100]$ 方向上有一定程度的筏化, 图 1(i) 中 DO_{22} 相颗粒数量较多, 且相的分布不规则。

图 2 所示为 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$ 合金在时效温度分别为 1 100、1 070 和 1 050 K 时的组织图。由图 2 可看出, 在此成分下, $L1_2$ 相较早析出。时效温度为 1 100 K、 $t=26\ 000$ 时, DO_{22} 相在 $L1_2$ 相边界处出现(见图 2(a)); 当时效温度为 1 070 K 时, 时效至 14 000 步, DO_{22} 相开始出现(见图 2(b)); 随着时效温度的继续降低, 当时效温度为 1 050 K 时, 时效至 12 000 步, DO_{22} 相开始出现(见图 2(c)), 沉淀时间提前。

图 3 所示为 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$ 合金粗化阶段颗粒数量随时间步数的变化曲线。从图 3 中可以看出, 随着时效温度的降低, 稳定相的颗粒数量逐渐减少, 而 DO_{22} 相颗粒数量前后变化较为显著。结合图 1 可知: 当 $T=1\ 100\ \text{K}$ 时, 在沉淀的早期阶段, $L1_2$ 相大量析出, 颗粒数量很多, 几乎占据整个的格点位置, 随后 DO_{22} 相出现, 数量较多、尺寸较小; 随着时效的继续进行,

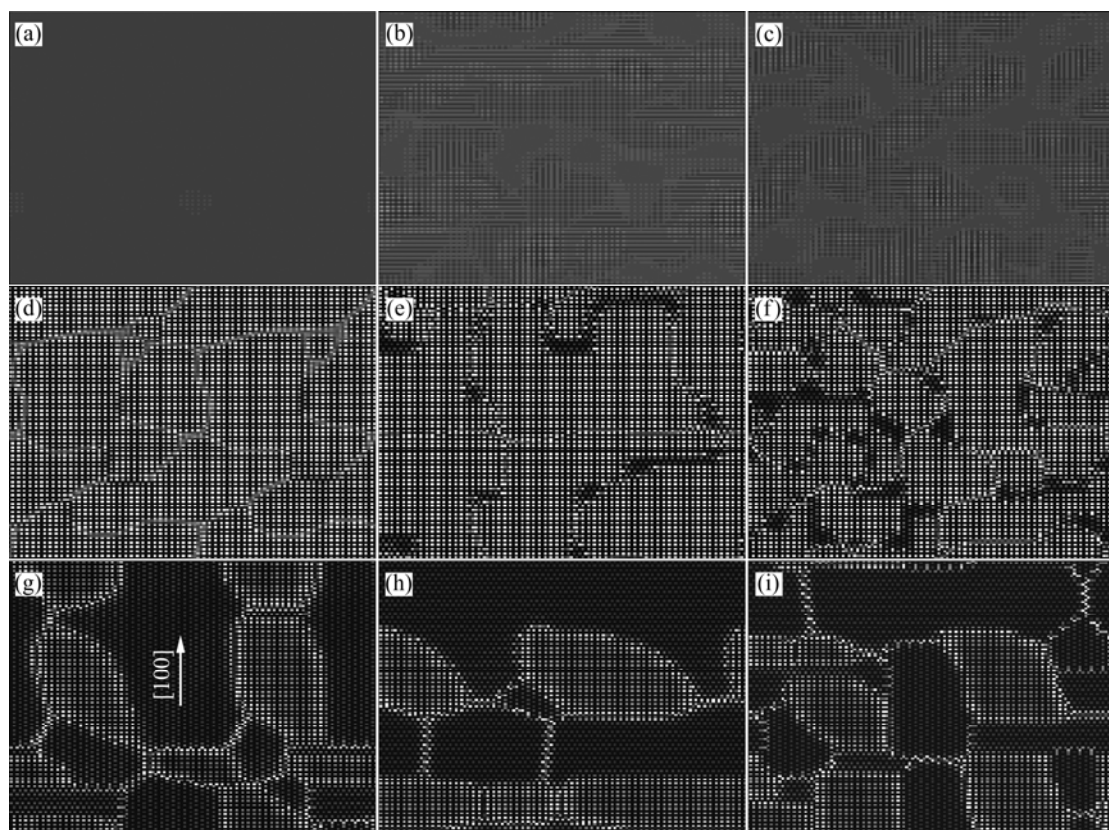


图 1 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$ 合金在不同时效温度时的组织演化图样

Fig.1 Atomistic microstructure evolution pictures of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$ alloy at different ageing temperatures: (a) $T=1100\text{ K}$, $t=4000$; (b) $T=1070\text{ K}$, $t=4000$; (c) $T=1050\text{ K}$, $t=4000$; (d) $T=1100\text{ K}$, $t=20000$; (e) $T=1070\text{ K}$, $t=20000$; (f) $T=1050\text{ K}$, $t=20000$; (g) $T=1100\text{ K}$, $t=107000$; (h) $T=1070\text{ K}$, $t=107000$; (i) $T=1050\text{ K}$, $t=107000$

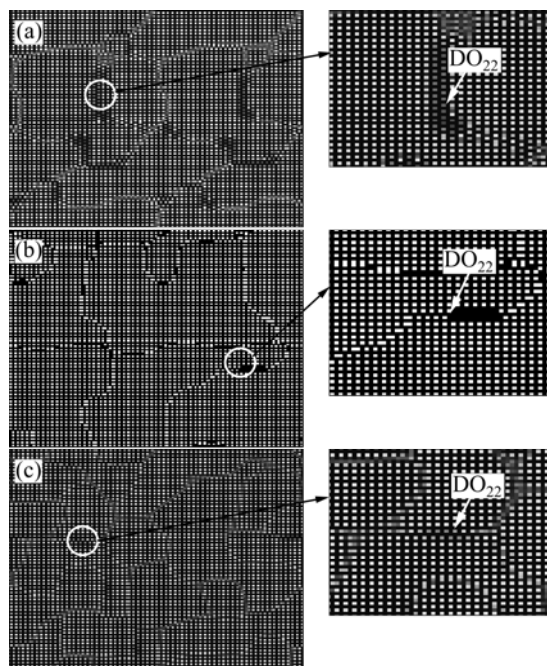


图 2 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$ 合金在不同时效温度时的组织演化图样

Fig.2 Atomistic microstructure evolution pictures of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$ alloy at different ageing temperatures: (a) $T=1100\text{ K}$, $t=26000$; (b) $T=1070\text{ K}$, $t=14000$; (c) $T=1050\text{ K}$, $t=12000$

相的颗粒数量逐渐减少、尺寸逐渐增大,而 DO_{22} 相颗粒数量变化较大,稳定相的筏化趋势较强; $T=1070\text{ K}$ 时, DO_{22} 相析出提前,早期的颗粒数量较少;粗化过程中, DO_{22} 相颗粒数量变化较为显著,时效结束后颗粒较少,整体有一定的筏化; $T=1050\text{ K}$ 时, DO_{22} 相析出提前至 12 000 步;粗化过程中,两相颗粒数量变化均显著,稳定相中的 DO_{22} 相颗粒较多,整体筏化趋势较弱。

图 4 所示为时效温度分别为 1 100 K、1 070 K、1 050 K 的 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ 合金组织演化图。由图 4 可看出: $t=4000$ 时,相逐渐形成并析出; $t=30000$ 时, DO_{22} 相大量析出,占据了大量格点位置,随后在其边界处有少量的 L_{12} 相析出; $T=1100\text{ K}$ 时,稳定相中的 L_{12} 相析出较少,与较低温度的组织相比相出现较晚;时效至 1 070 000 步时,组织形貌基本达到稳定状态;而时效温度较低的组织,颗粒数量较少,筏化较为显著。

图 5 所示为 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ 合金在时效温度分别为 1 100、1 070 和 1 050 K 时的组织图。此成分下 DO_{22} 相优先析出。当时效温度为 1 100 K、 $t=40000$ 时,

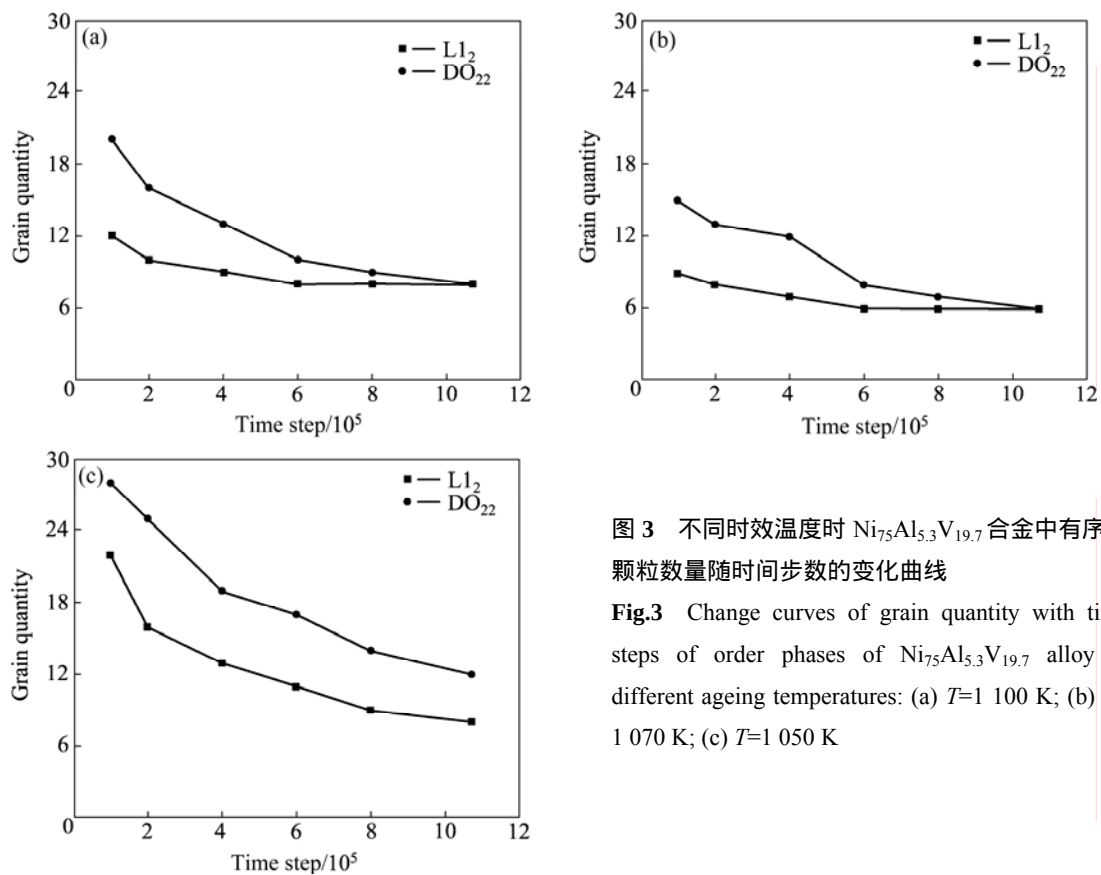


图 3 不同时效温度时 Ni₇₅Al_{5.3}V_{19.7} 合金中有序相颗粒数量随时间步数的变化曲线

Fig.3 Change curves of grain quantity with time steps of order phases of Ni₇₅Al_{5.3}V_{19.7} alloy at different ageing temperatures: (a) $T=1100$ K; (b) $T=1070$ K; (c) $T=1050$ K

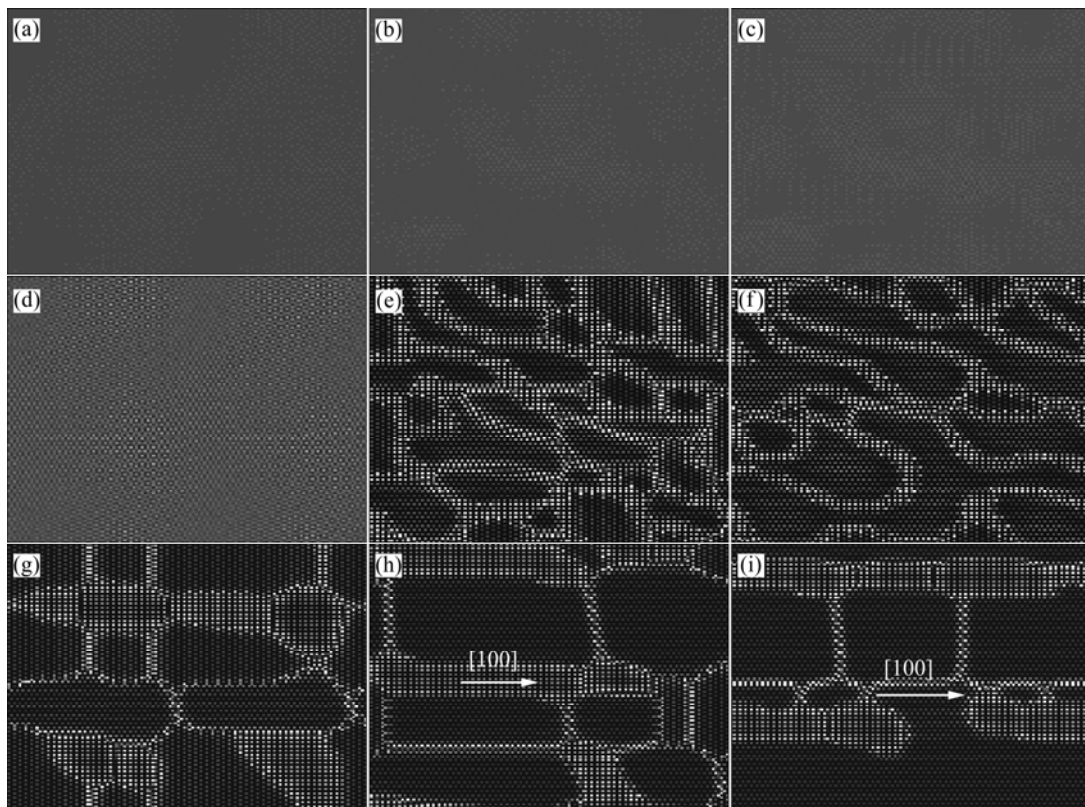


图 4 Ni₇₅Al_{3.5}V_{21.5} 合金在不同时效温度时的组织演化图样

Fig.4 Atomistic microstructure evolution pictures of Ni₇₅Al_{3.5}V_{21.5} alloy at different ageing temperatures: (a) $T=1100$ K, $t=4000$; (d) $T=1100$ K, $t=30000$; (g) $T=1100$ K, $t=107000$; (b) $T=1070$ K, $t=4000$; (e) $T=1070$ K, $t=30000$; (h) $T=1070$ K, $t=107000$; (c) $T=1050$ K, $t=4000$; (f) $T=1050$ K, $t=30000$; (i) $T=1050$ K, $t=107000$

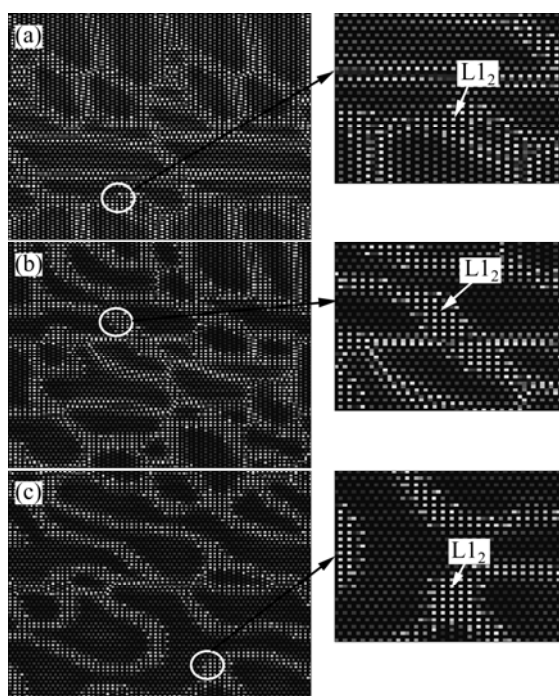


图5 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ 合金在不同时效温度时的组织演化图样
Fig.5 Atomistic microstructure evolution pictures of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ alloy at different ageing temperatures: (a) $T=1100\text{ K}$, $t=40\ 000$; (b) $T=1070\text{ K}$, $t=30\ 000$; (c) $T=1050\text{ K}$, $t=20\ 000$

L_{12} 相开始出现, 多在 DO_{22} 相边界附近(见图 5(a)); 随着时效温度的降低, $T=1070\text{ K}$ 时, 时效至 30 000 步 L_{12} 相出现(见图 5(b)). 时效温度的继续降低至 $T=1050\text{ K}$, 时效至 20 000 步 L_{12} 相析出(见图 5(c)).

图 6 所示为 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ 合金粗化阶段颗粒数量随时间步数的变化曲线。从图 6 中可以看出, 随着时效温度的降低, 稳定相中颗粒的数量减少, 而 DO_{22} 相前后颗粒数量变化较为显著。结合图 4 可知: $T=1100\text{ K}$ 时, 早期阶段中 DO_{22} 相大量析出, 颗粒数量很多, 分布混乱; 随后随着 L_{12} 相析出, 数量较少, 尺寸较小; 随着开始出现颗粒数量逐渐减少和颗粒尺寸逐渐增大的粗化过程, L_{12} 相颗粒数量变化较为显著, 稳定相的筏化趋势较弱; $T=1070\text{ K}$ 时, L_{12} 相析出提前, DO_{22} 相颗粒数量变化较为显著, 稳定相中 DO_{22} 相颗粒较少, 稳定相在 $[100]$ 方向上有一定的筏化; $T=1050\text{ K}$ 时, L_{12} 相析出提前至 20 000 步; 在粗化过程中, L_{12} 相颗粒数量变化较大, 稳定相中 DO_{22} 相颗粒较少, 整体筏化增强。

CHENG 等^[5]在 CMXS-4 合金的无外加载荷时效实验中发现立方相的 γ' 相会产生组织的定向生长, 其主要原因是由于合金元素的化学非均匀性影响 γ' 相形成元素的扩散过程, 尤其是 Re 和 W 等原子半径较大

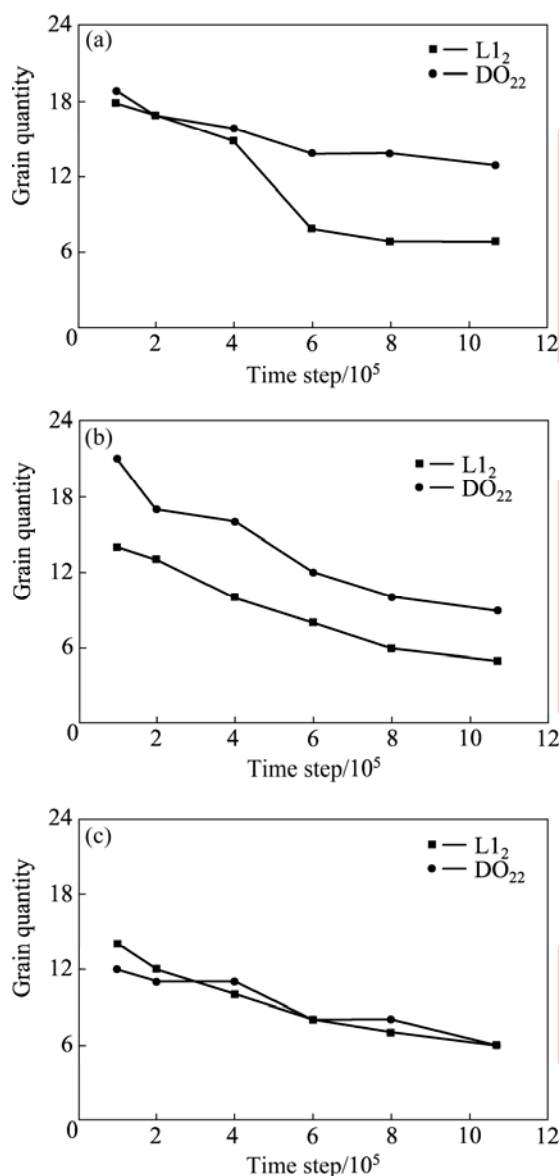
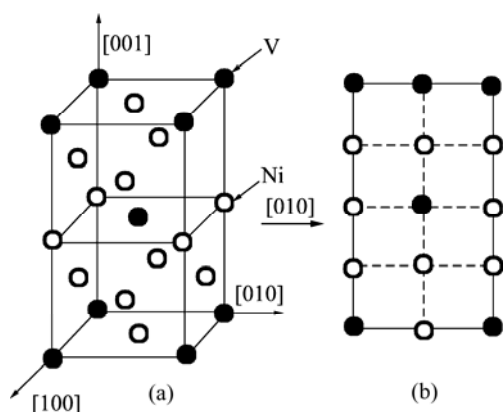


图6 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ 合金有序相 L_{12} 和 DO_{22} 颗粒数量随时间步数的变化曲线

Fig.6 Grain quantity evolution of L_{12} and DO_{22} phases for $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{3.5}\text{V}_{21.5}$ alloy: (a) $T=1100\text{ K}$; (b) $T=1070\text{ K}$; (c) $T=1050\text{ K}$

的元素。Re 和 W 等元素的加入导致合金错配增大, 进而改变错配应力的分布, 从而有扩散通道的取向效应, 影响合金的扩散过程, 产生元素分布的不均匀, 从而形成定向扩散流, 产生筏化。

由于 DO_{22} 相为长周期结构(LPS)(见图 7), 主要沿着其短轴 $[100]$ 方向生长, 具有各向异性粗化的特征, 在沉淀过程中与相邻的 L_{12} 相交互作用, 促使各向同性的 L_{12} 相也沿着某一方向生长, 使其生长具有择优性, 从而形成筏化。

图7 DO_{22} 相空间结构(Ni_3V)及 $[010]$ 方向上投影图Fig.7 Structure(a) and projection picture of DO_{22} in $[010]$ (b)

4 结论

1) DO_{22} 相为一长周期相结构,主要沿其短轴方向生长,具有各向异性生长的特征。当 DO_{22} 相前后颗粒数量变化较大时,相的粗化明显,易形成沿单一方向排布生长的组织结构,其生长的各向异性促使各相同性的 $L1_2$ 相也沿着特定的方向生长,共同作用形成具有高度择优生长的“筏状”组织。

2) 合金温度显著影响沉淀相的析出时间,在较低时效温度下,合金后析出相的析出提前。

3) 合金时效温度影响沉淀相形貌特征, $L1_2$ 有序相先析出时,较低时效温度的组织中 DO_{22} 相颗粒尺寸较小、数量较多,分布混乱,择优趋势较弱,整体的筏化趋势不强。在较低时效温度、 DO_{22} 相先析出时,相颗粒数量变化较大,粗化过程明显,稳定相颗粒数量较少,整体的筏化程度较高。

REFERENCES

- [1] STALLYBRASS C, SCHNEIDER A, SAUTHOFF G. The strengthening effect of (Ni,Fe)Al precipitates on the mechanical properties at high temperatures of ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys[J]. *Intermetallics*, 2005, 13: 1263–1268.
- [2] SOCRATE S, PARKS D M. Numerical determination of the elastic driving force for directional coarsening in Ni-superalloys[J]. *Acta Metall Mater*, 1993, 41: 2185–2209.
- [3] TOMIHISA K, KANENOAND Y. Phase relation and microstructure in multi-phase intermetallic alloys based on $Ni_3Si-Ni_3Ti-Ni_3Nb$ pseudo-ternary alloy system[J]. *Intermetallics*, 2004, 12: 317–325.
- [4] KAWAMURA Y, HAYASHI K, INOUE A, MASUMOTO T. Rapidly solidified powder metallurgy $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa[J]. *Mater Trans*,

2001, 42: 1172–1176.

- [5] CHENG K Y, JOB C Y, KIMC D H, JINA T, HUA Z Q. Influence of local chemical segregation on the γ' directional coarsening behavior in single crystal superalloy CMSX-4[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60: 210–218.
- [6] JOHNSON R A, BROWN J R. Vacancies and antisite defects in ordered alloys[J]. *Mater Res*, 1992, 7(12): 3213.
- [7] WANG Y, KHACHATURYAN A G. Shape instability during precipitate growth in coherent solids[J]. *Acta Metall Mater*, 1995, 43: 1837–1845.
- [8] 赵宇宏, 陈 铮, 刘 兵, 李晓玲. 共格畸变影响沉淀相形貌的计算机研究[J]. *稀有金属*, 2003, 27(1): 119–123.
- ZHAO Yu-hong, CHEN Zheng, LIU Bing, LI Xiao-ling. Computer simulation of strain-induced morphological transformation of coherent precipitates Chinese[J]. *Journal of Rare Metals*, 2003, 27(1): 119–123.
- [9] LI Y S, CHEN Z. Computer simulation for the precipitation process of $Ni_{75}Al_{7.5}V_{17.5}$ alloy[J]. *Progress in Natural Science*, 2006, 14(12): 1099–2004.
- [10] 张 静, 陈 铮, 王永欣, 卢艳丽, 霍进良, 甄辉辉, 赵 彦. 微观相场法模拟 $Ni_{75}Al_{5.3}V_{19.7}$ 中 $L1_2$ 和 DO_{22} 结构反位缺陷的演化[J]. *物理学报*, 2009, 58(1): 631–637.
- ZHANG Jing, CHEN Zheng, WANG Yong-xin, LU Yan-li, HUO Jin-liang, ZHEN Hui-hui, ZHAO Yan. Microscopic phase field simulation for the evolution of antisite defect of $L1_2$ structure and DO_{22} structure in $Ni_{75}Al_{5.3}V_{19.7}$ alloy[J]. *Acta Physica Scinica*, 2009, 58(1): 631–637.
- [11] 张明义, 陈 铮, 王永欣, 卢艳丽, 张 静, 范晓丽. $Ni_{75}Al_{15}V_{25-x}$ 合金 DO_{22} 到 $L1_2$ 相变过程异相界面的结构及其迁移特征[J]. *金属学报*, 2009, 45(8): 930–936.
- ZHANG Ming-yi, CHEN Zheng, WANG Yong-xin, LU Yan-li, ZHANG Jing, FAN Xiao-li. Structures and migration characterctic of heterointerfaces during the phase transformation from DO_{22} to $L1_2$ phase in $Ni_{75}Al_{15}V_{25-x}$ alloys[J]. *Acta Metall Sin*, 2009, 45(8): 930–936.
- [12] 赵 彦, 陈 铮, 王永欣, 霍进良, 张利鹏, 张明义. 有序能对 $Ni_{75}Al_{15}Cr_{10}$ 合金 Cr 替代行为影响的微观相场研究[J]. *金属学报*, 2009, 45(5): 635–640.
- ZHAO Yan, CHEN Zheng, WANG Yong-xin, HUO Jin-liang, ZHAN Li-peng, ZHANG Ming-yi. A microscopic phase-field study for the influence of ordering energy on Cr substitution behavior in $Ni_{75}Al_{15}Cr_{10}$ alloy[J]. *Acta Metall Sin*, 2009, 45(5): 635–640.
- [13] HORVAY G, CAHN J W. Dendritic and spheroidal growth[J]. *Acta Metallurgica*, 1961, 9(7): 695–705.
- [14] KHACHATURYAN A G. Theory of structural transformation in solids[M]. New York: Wiley, 1983: 129.
- [15] CHEN L Q, KHACHATURYAN A G. Computer simulation of decomposition reactions accompanied by a congruent ordering of the second kind[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991, 25: 61–66.

(编辑 李艳红)