

Ni₇₅Al_xV_{25-x}合金中异相界面成分演化的微观相场模拟

张明义^{1,2}, 杨 坤¹, 陈 铮¹, 王永欣¹, 张嘉振²

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072;

2. 中国商用飞机有限责任公司 北京民用飞机技术研究中心, 北京 100083)

摘 要: 采用微观相场模型研究界面原子结构和相变方向对 Ni₇₅Al_xV_{25-x} 合金中异相间有序畴界和有序/无序相界成分演化的影响。结果表明: 在异相间有序畴界处, V 在有序畴界的 DO₂₂ 相一侧贫化, 在有序畴界的 L₁₂ 相一侧偏聚; Al 则在有序畴界的 DO₂₂ 相一侧偏聚, 在有序畴界的 L₁₂ 相一侧贫化。Ni 在异相间可迁移有序畴界处的成分受相变方向和界面结构的影响。在 DO₂₂ 相与无序相之间形成的相界处, Al 和 Ni 偏聚, V 则贫化; 在 L₁₂ 相与无序相之间形成的相界处, Al 和 Ni 贫化, V 则偏聚。由于溶质拖拽效应, 合金元素在有序畴界处的偏聚和贫化倾向不随有序畴界迁移改变, 但程度变化。

关键词: Ni₇₅Al_xV_{25-x} 合金; 微观相场; 有序畴界; 有序/无序相界; 成分偏聚

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Microscopic phase-field simulation of composition evolution of heterointerfaces in Ni₇₅Al_xV_{25-x} alloys

ZHANG Ming-yi^{1,2}, YANG Kun¹, CHEN Zheng¹, WANG Yong-xin¹, ZHANG Jia-zhen²

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

2. Beijing Aeronautical Science & Technology Research Institute,

Commercial Aircraft Corporation of China Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: Microscopic phase-field model was used to study the effect of atomic structure of interfaces and phase transformation direction on the composition evolution of heterointerfaces (including ordered domain interfaces formed between L₁₂ and DO₂₂ phases and order-disordered interfaces) in Ni₇₅Al_xV_{25-x} alloys. The results demonstrate that V depletes at the DO₂₂ side and segregates at the L₁₂ side, and Al segregates at the DO₂₂ side and depletes at the L₁₂ side of ordered domain interfaces formed between L₁₂ and DO₂₂ phases during the phase transformation L₁₂⇌DO₂₂. The composition of Ni at the ordered domain interfaces is affected by the phase transformation and atomic structure of interfaces. During the phase transformation L₁₂→DO₂₂, Ni segregates at the interfaces which can migrate during the phase transformation. While at the interfaces (002)_D/(001)_L, Ni segregates at the L₁₂ side and depletes at the DO₂₂ side, which is the same as the ordered domain interfaces formed between L₁₂ and DO₂₂ phases during the phase transformation DO₂₂→L₁₂. At the interface formed between DO₂₂ and disordered phase, Ni and Al segregate and V depletes. However, at the interface formed between L₁₂ and disordered phase, Ni and Al deplete and V segregates. The tendency of segregation or depletion of alloy elements is unchanged with the ordered domain interface because of the solute drag effect, but the degree of segregation or depletion of alloy elements is changed.

Key words: Ni₇₅Al_xV_{25-x} alloys; microscopic phase-field; ordered domain interface; order-disordered interface; solute segregation

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50941020, 10902086, 50875217, 20903075)

收稿日期: 2011-12-05; 修订日期: 2012-06-05

通信作者: 张明义, 博士; 电话: 029-88486023; E-mail: zmy1688@163.com

界面科学的目的是：在全面且深入认识和理解界面原子尺度上的结构以及界面结构对材料加工过程和材料内部各种物理现象的影响的基础上，推动先进的材料生产技术的发展，从而最优化材料的性能，即达到设计材料的目的^[1]。合金元素在界面处的偏聚和贫化对材料的性能有很大的影响，因此，探明影响界面成分的因素及其规律，可以为改善合金的性能和优化设计合金系统提供理论依据，并最终达到控制材料的物理和力学性能的目的^[2]。用计算机模拟方法研究材料界面成分具有独特的优势。当前，Molecular Dynamics^[3]，Monte Carlo^[4] 和 Phase Field^[5] 等方法在原子尺度研究界面的各种物理现象及其内涵均有应用，尤其是在传统实验手段无法直接测量和研究的领域，如界面原子层次的结构、界面迁移、界面性能及其之间的联系^[6-7]。GRONHAGEN 和 AGREN^[8] 用 Phase Field 法研究了晶界溶质原子偏聚程度与晶粒半径的关系，发现晶界半径越小，界面处溶质原子的偏聚程度越小；DECTOR 和 SCHNH^[9] 则用 Monte Carlo 方法研究了合金成分和晶粒尺寸对晶界偏聚、界面有序化程度以及界面稳定性的关系；WYNBLATT 和 ZHAN^[10] 用 Monte Carlo 方法研究了面心立方合金中的溶质在界面处的偏聚。

微观相场(Microscopic phase field)法不仅可以获得相变过程中微观组织演化的信息，而且可以在原子尺度跟踪界面的迁移，实现对界面处原子动态行为研究^[11-12]。Ni₇₅Al_xV_{25-x} 合金因其优越的高温性能而备受关注，合金相变过程的微观组织演化规律被广泛研究，但主要集中在温度和浓度对沉淀析出顺序的影响^[13-14]，以及沉淀相形核和长大机制等方面。对 L1₂ 相和 DO₂₂ 相间形成的界面成分及其演化行为则研究较少。本文作者基于 Microscopic Phase Field 方法模拟了 Ni₇₅Al_xV_{25-x} 合金中 L1₂ 和 DO₂₂ 相之间的相互转变过程，研究了异相界面结构和相变方向对异相界面的成分及其演化规律的影响。

1 微观相场模型

基于微观扩散方程，由 KHACHATURYAN^[15] 创建的微观相场法，是一种离散格点形式的 Cahn-Hilliard 方程。PODURI 和 CHEN^[16] 对其作了发展并应用于三元镍基合金，获得与试验结果符合很好的模拟结果。对于三元合金系统，用 $P_A(r, t)$ ， $P_B(r, t)$ 和 $P_C(r, t)$ 分别表示 A、B 和 C 3 种元素原子 t 时刻在晶格位置 r 处的占位几率，由于 $P_A(r, t) + P_B(r, t) + P_C(r, t) = 1$ ，所以三元

合金的微观相场模型只有两个独立的方程：

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

式中： $L(r-r')$ 是与单位时间内，一对原子在格点位置 r 和 r' 上的交换几率有关的常数，下标 A、B 和 C 表示原子种类； T 为温度； $\xi(r, t)$ 为随机起伏项，遵循涨落—耗散理论； F 为体系总自由能， F 采用平均场自由能，可表示为

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

式中： $V_{\alpha\beta}(r-r') = V_{\alpha\beta}(r-r')_{at} + V_{\alpha\beta}(r-r')_{el}$ 表示位置 r 和 r' 上两个原子之间有效相互作用势能，包括短程化学相互作用势 $V_{\alpha\beta}(r-r')_{at}$ 和长程弹性相互作用势 $V_{\alpha\beta}(r-r')_{el}$ ^[17]。

在均匀弹性模量情况下，共格多相固溶体的线弹性理论认为^[18]，由于浓度或结构的不同所产生的弹性相互作用势可以表示为与原子分布 $p(r)$ 相关的长程应力相互作用：

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{rr'} V_{\alpha\beta}(r-r')_{el} P_\alpha(r) P_\beta(r') \quad (3)$$

长波近似下 $V_{\alpha\beta}(r-r')_{el}$ 的 Fourier 变换为

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{k})_{el} \approx B(\mathbf{n}) = M_{el} \varepsilon_0^2 (n_x^2 n_y^2 - \langle n_x^2 n_y^2 \rangle) \quad (4)$$

式中： $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ 是倒易空间中 k 方向的单位矢量， n_x 、 n_y 为 $\mathbf{n}$ 沿 x 、 y 轴的分量， $\langle n_x^2 n_y^2 \rangle$ 为 $n_x^2 n_y^2$ 的平均值；计算时弹性相互作用势取近似值为 $B(\mathbf{n}) = 800$ 。 M_{el} 是表征弹性性质和晶格失配的应变能参数，

$$M_{el} = -\frac{4(C_{11} + 2C_{12})^2}{C_{11}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})} \zeta \quad (5)$$

式中： $\zeta = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$ 是表示系统为弹性各向异性的常

数, C_{ij} 是合金体系中基体的弹性常数^[19]; $\varepsilon_0 = da(c)/(a_0 dc)$ 是由成分改变引起的晶格膨胀系数, $a(c)$ 为溶质的晶格常数, a_0 为基体的晶格常数, c 为溶质的摩尔分数。

2 结果与讨论

2.1 $\text{DO}_{22} \rightarrow \text{L}_{12}$ 相变过程异相界面成分演化

$\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金在沉淀过程中析出 $\text{DO}_{22}(\text{Ni}_3\text{V})$ 相和 $\text{L}_{12}(\text{Ni}_3\text{Al})$ 相, 图 1 所示为 DO_{22} 和 L_{12} 晶体结构示意图及其沿 $[010]$ 方向的投影。

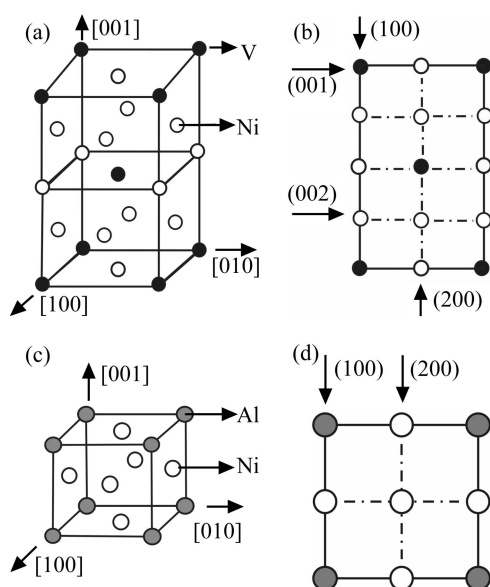


图 1 DO_{22} 与 L_{12} 晶体结构及其投影示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of crystal structure of DO_{22} (a) and its projection along $[010]$ direction (b), and crystal structure of L_{12} (c) and its projection along $[010]$ direction (d)

图 2 所示为模拟 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{2.5}\text{V}_{22.5}$ 合金在 1 100K 沉淀过程中的微观组织演化图像。在模拟图像中, 黑色的背景表示 Ni 格点, 灰色格点表示 V, 当 V 在格点上的占位几率较低时, 格点的灰度降低并变得较明亮, 如界面处的 V 格点, 白色格点表示 Al。从图 2 可以看出, 通过异相界面的迁移 L_{12} 向 DO_{22} 相转变。

结合合金元素在界面格点上的占位几率和图像中界面处原子的几何排列分析, 可以确定图 2 中各个箭头所指的界面原子排列方式。图 2 中箭头 A 所指为有序畴界 $(100)_{\text{D}}/(200)_{\text{L}}$ (在本模拟中, 用界面处相互接触的两个原子面及界面两侧有序畴之间的平移矢量来表征界面结构, 下标 D 表示 DO_{22} 相, 下标 L 表示 L_{12} 相), 箭头 B 和 C 所指为有序畴界 $(100)_{\text{D}}/(200)_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2} [001]_{\text{L}}$, 箭头 D 和 E 所指的为有序畴界 $(002)_{\text{D}}/$

$(002)_{\text{L}}$, 箭头 E 和 E' 所指的为有序畴界 $(002)_{\text{D}}/(002)_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2} [001]_{\text{L}}$, 箭头 F 所指有序畴界为 $(002)_{\text{D}}/(001)_{\text{L}}$ 。图 3 所示为这 5 种异相界面原子排列示意图。从图 2 可以看出, 随着微观组织的演化, DO_{22} 相沿 $[100]$ 方向, 即弹性“软”方向定向生长, 这使得有序畴界 $(100)_{\text{D}}/(200)_{\text{L}}$ 和 $(100)_{\text{D}}/(200)_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2} [001]_{\text{L}}$ 的数量随着时间的进行逐渐减少, 而有序畴界 $(002)_{\text{D}}/(002)_{\text{L}}$ 、 $(002)_{\text{D}}/(002)_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2} [001]_{\text{L}}$ 和 $(002)_{\text{D}}/(001)_{\text{L}}$ 沿逐渐增加, 在整个微观组织演化过程中, 除有序畴界 $(002)_{\text{D}}/(001)_{\text{L}}$ 始终不迁移之外, 其余 4 种有序畴界均发生迁移导致 DO_{22} 相向 L_{12} 相转变。

图 4 所示为 DO_{22} 向 L_{12} 相变过程合金元素在异相界面处及其两侧的分布曲线。由于有序畴界 $(002)_{\text{D}}/(002)_{\text{L}}$ 和 $(002)_{\text{D}}/(002)_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2} [001]_{\text{L}}$ 在迁移过程中交替出现, 因此, 两种界面的成分分布不分开考虑。在所有有序畴界处, Ni 在 DO_{22} 相一侧偏聚, 在 L_{12} 相一侧贫化; V 在有序畴界的 DO_{22} 相一侧偏聚, 在有序畴界的 L_{12} 相一侧贫化; Al 则在有序畴界的 DO_{22} 相一侧偏聚, 在有序畴界的 L_{12} 相一侧贫化。从图 4 还可以看出, Ni 在 L_{12} 相中的浓度高于在 DO_{22} 相中的浓度, 在 L_{12} 相中 V 与 Al 的浓度处于同一量级, 这与文献[20]中实验和理论计算结果相符。

随着 DO_{22} 向 L_{12} 相变, DO_{22} 相内部的 Ni 浓度下降, V 浓度上升, L_{12} 相内部的 Ni 浓度上升, V 浓度下降。这说明了 DO_{22} 相内部的 Ni 向异相界面处扩散, 并迁移至 L_{12} 相, 为 L_{12} 相的长大提供 Ni 原子, V 则从 L_{12} 相向 DO_{22} 相扩散。Al 在 DO_{22} 相和 L_{12} 相内部的浓度都降低, 这是因为 Al 从两相的内部向异相界面处扩散和迁移, 为新生长的 L_{12} 相提供 Al 原子。对于可迁移有序畴界, 由于溶质拖拽效应, 合金元素在有序畴界处的偏聚和贫化倾向不随界面位置的变化而改变, 但偏聚和贫化程度发生变化。随着时间的进行, 合金元素在所有有序畴界处的成分分布变得更加敏锐。

2.2 $\text{L}_{12} \rightarrow \text{DO}_{22}$ 相变过程异相界面成分演化

图 5 所示为模拟 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{7.5}\text{V}_{17.5}$ 合金在 1 200K 沉淀过程中的微观组织演化图像。从图 5 可以看出, L_{12} 相先析出, 随后, DO_{22} 相在 L_{12} 相间反相畴界处析出, 并通过异相界面的迁移 L_{12} 向 DO_{22} 相转变。图 5 中箭头 A 和 A1 所指为有序畴界 $(100)_{\text{D}}/(200)_{\text{L}}$, 箭头 B 所指为有序畴界 $(100)_{\text{D}}/(200)_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2} [001]_{\text{L}}$, 箭头 C、C' 和箭头 C2 所指的为有序畴界 $(002)_{\text{D}}/(001)_{\text{L}}$, 箭头 C' 和 C1 所指的为有序畴界 $(002)_{\text{D}}/(001)_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2} [001]_{\text{L}}$, 箭头 D 和 D1 所指有序畴界为 $(002)_{\text{D}}/(002)_{\text{L}}$ 。随着微观组织的演

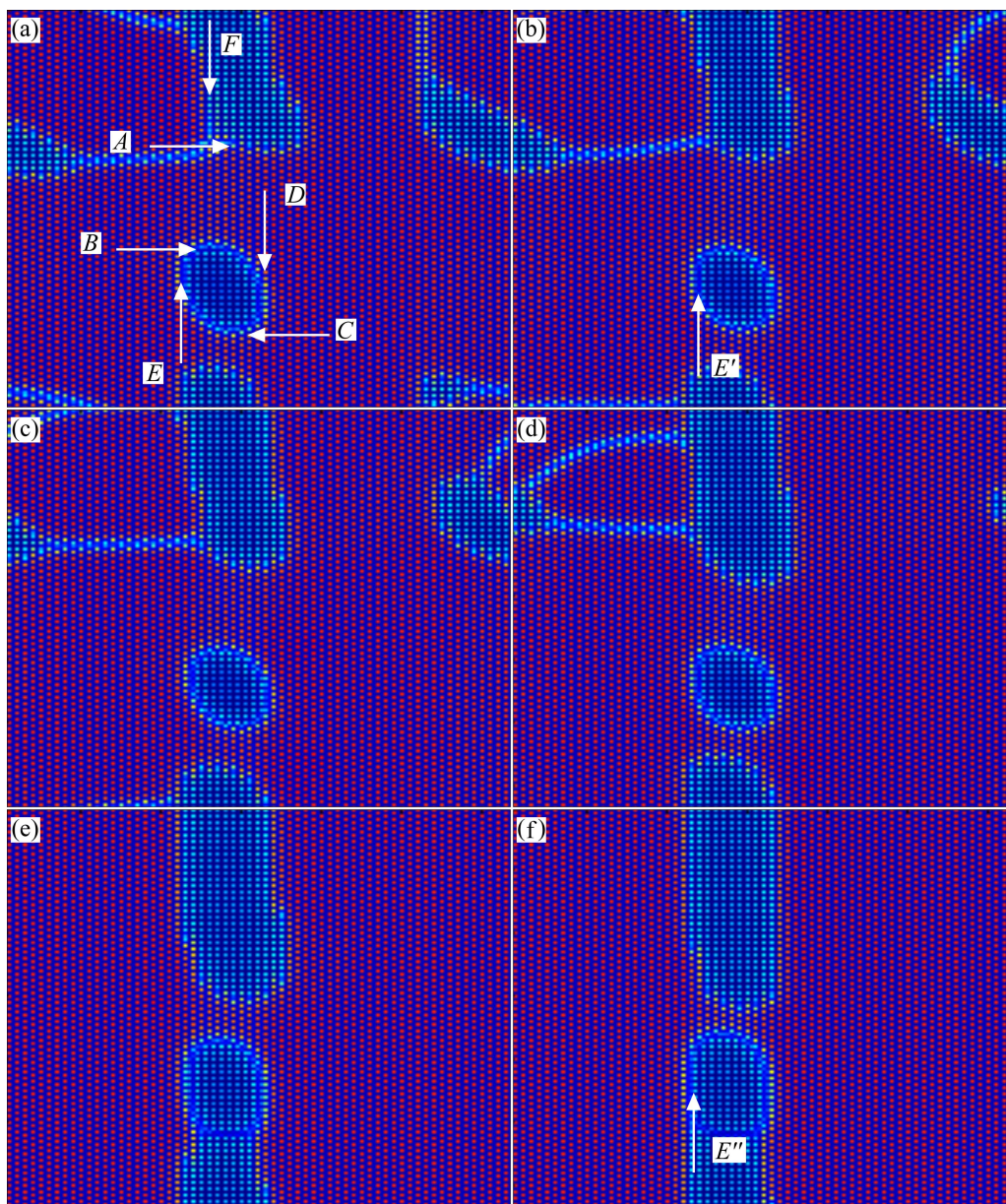


图 2 模拟 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{2.5}\text{V}_{22.5}$ 合金在 1 100K 下沉淀过程的微观组织演化图像

Fig. 2 Simulated atomistic microstructure evolution pictures of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{2.5}\text{V}_{22.5}$ precipitated at 1 100 K: (a) $t=6.5 \times 10^5$; (b) $t=7.0 \times 10^5$; (c) $t=8.0 \times 10^5$; (d) $t=1.0 \times 10^6$; (e) $t=2.0 \times 10^6$; (f) $t=3.0 \times 10^6$

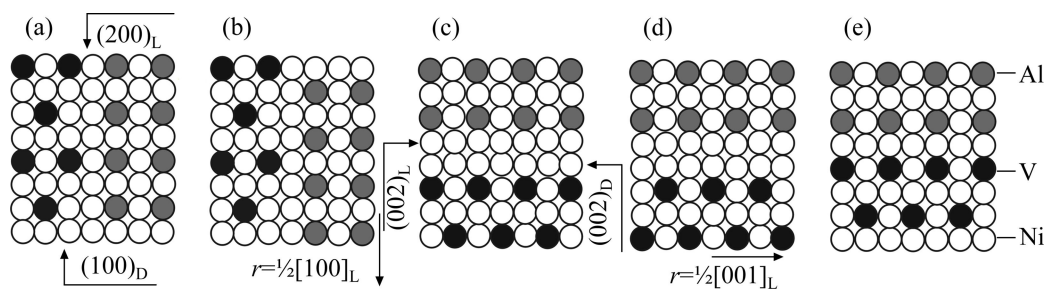


图 3 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 中 L_{12} 和 DO_{22} 相间有序畴界的原子排列示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of atomic arrangement of ordered domain interfaces formed between L_{12} and DO_{22} phases in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ alloys: (a) $(100)_D // (200)_L$; (b) $(100)_D // (200)_L \cdot \frac{1}{2} [001]_L$; (c) $(002)_D // (002)_L \cdot \frac{1}{2} [100]_L$; (d) $(002)_D // (002)_L$; (e) $(002)_D // (001)_L$

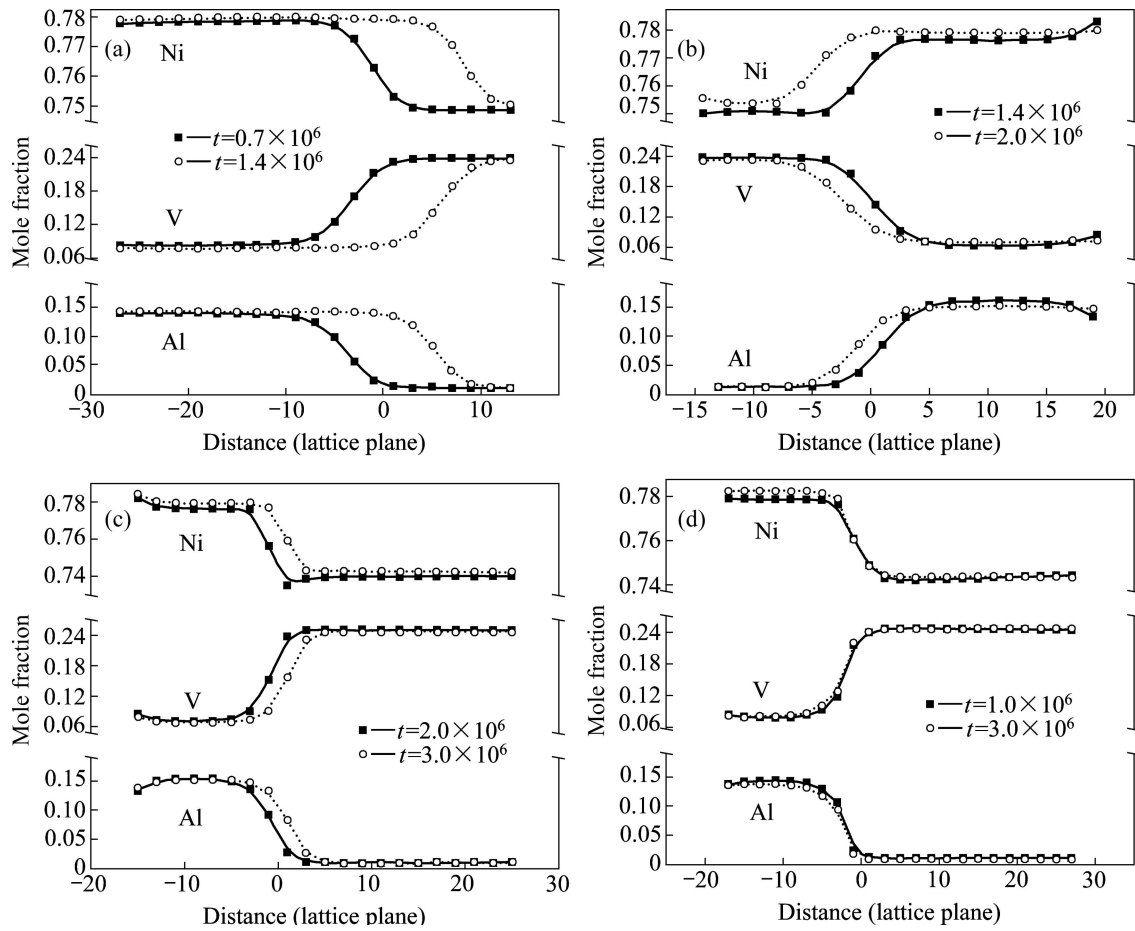


图 4 合金元素在有序畴界及其两侧的分布和演化

Fig. 4 Distribution and evolution of alloy elements of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{2.5}\text{V}_{22.5}$ alloy across ordered domain interfaces formed between L_{12} and DO_{22} phases at 1 100 K: (a) $(100)_{\text{D}}// (200)_{\text{L}}$; (b) $(100)_{\text{D}}// (200)_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2} [001]_{\text{L}}$; (c) $(002)_{\text{D}}// (002)_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2} [100]_{\text{L}}$ and $(002)_{\text{D}}// (002)_{\text{L}}$; (d) $(002)_{\text{D}}// (001)_{\text{L}}$

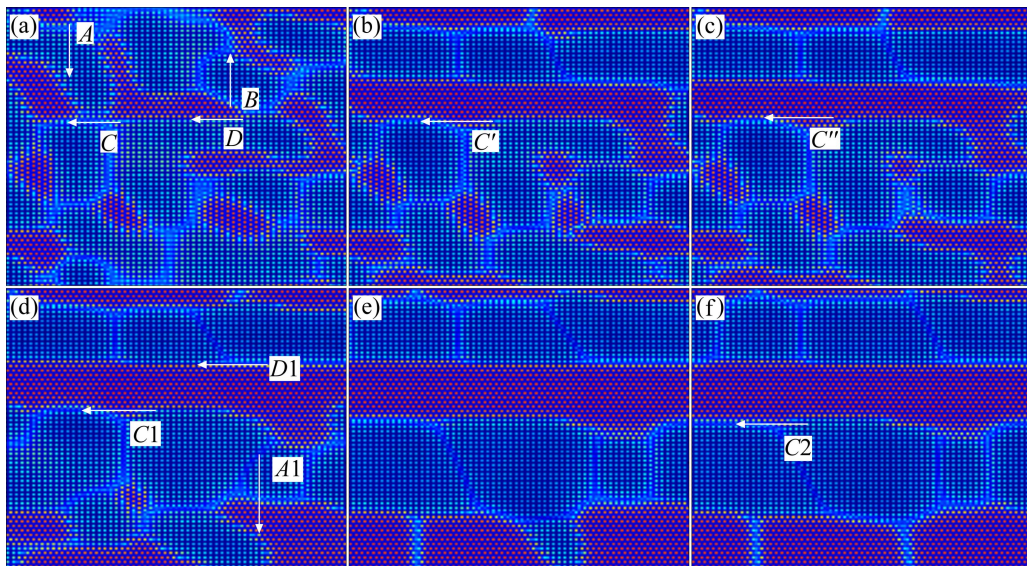


图 5 模拟 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{7.5}\text{V}_{17.5}$ 合金在 1 200 K 下沉淀过程的原子尺度微观组织演化图像

Fig. 5 Simulated atomistic microstructure evolution pictures of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{7.5}\text{V}_{17.5}$ precipitated at 1 200 K: (a) $t = 1.2 \times 10^5$; (b) $t = 3.0 \times 10^5$; (c) $t = 5.0 \times 10^5$; (d) $t = 8.0 \times 10^5$; (e) $t = 1.2 \times 10^6$; (f) $t = 1.6 \times 10^6$

化, DO_{22} 相沿弹性“软”方向定向生长, DO_{22} 相沿 $[100]_{\text{D}}$ 方向和 L_{12} 相形成的有序畴界数量减少, 而 DO_{22} 相沿 $[001]_{\text{D}}$ 方向和 L_{12} 相间形成的有序畴界增加, 到沉淀后期仅有 DO_{22} 相沿 $[001]_{\text{D}}$ 方向和 L_{12} 相间形成的有序畴界存在。微观组织演化过程中, DO_{22} 与 L_{12} 相间形成的 5 种界面中除 $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}}$ 不可迁移之外, 其他 4 种界面的迁移导致 L_{12} 向 DO_{22} 相转变, 其中界面 $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}}$ 和 $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2}[100]_{\text{L}}$ 在迁移过程中交替出现。

图 6(a)、(b)和(c)所示分别为有序畴界 $(100)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}}$, $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2}[100]_{\text{L}}$ 和 $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}}$ 、 $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}}$ (对应图 5 中箭头 A1、C1、D1 所指有序畴界) 及其两侧的合金元素分布和演化曲线。从图 6 可以看出, V 在异相界面的 DO_{22} 相一侧贫化, 在异相界面的 L_{12} 相一侧偏聚; Al 则在异相界面的 DO_{22} 相一侧偏聚, 在异相界面的 L_{12} 相一侧贫化。而在 L_{12} 向 DO_{22} 相转变过程中, Ni 在有序畴界处的分布与有序畴界结构有关。在有序畴界 $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}}$, 即在不可迁移界面处, Ni 在有序畴界的 DO_{22} 相一侧偏聚, 在 L_{12} 相一侧贫化; 在其余 3 种有序畴界, 即在可迁移界面处, Ni 在有序畴界的两侧均偏聚。这是由于 L_{12} 相内的 Ni 的浓度高于 DO_{22} 相内 Ni 的浓度^[18], 因此, 当 L_{12} 相向 DO_{22} 相转变的时候, L_{12} 相排出的 Ni 不仅能够满足 DO_{22} 相的生长, 而且 Ni 还存在富余, 由于不能及时地向 L_{12} 相内扩散, 故堆积在异相界面处, 使得异相界面两侧都存在 Ni 的偏聚。不可迁移界面处则不发生相变, 因此, 异相界面处不会出现 Ni 的富余, 从而也不会出现 Ni 在异相界面处的堆积现象。

随着 L_{12} 相向 DO_{22} 相转变, L_{12} 相内部的 V 浓度下降, Al 浓度上升, DO_{22} 相内部的 Al 和 V 的浓度基本不变, 这是由于 L_{12} 相内部的 V 向异相界面处扩散, 为 DO_{22} 相的长大提供 V 原子, 而 L_{12} 相体积的减少而产生的 Al 原子则向 L_{12} 相内部扩散。 DO_{22} 相和 L_{12} 相内部的 Ni 浓度都上升, 这是由于 L_{12} 相体积的减少使得 Ni 在异相界面处富余, 而在异相界面处堆积的 Ni 原子同时向 L_{12} 相内部和 DO_{22} 相内部扩散。而由于 Ni 原子向异相界面两侧扩散的速度小于由于异相界面迁移而导致 Ni 在异相界面处的富集速度, 因此, Ni 随着异相界面的迁移在异相界面处偏聚程度越来越大, 这从图 6(a)和(b)中异相界面处 Ni 的浓度变化可以看出。

2.3 L_{12} 和 DO_{22} 相长大过程有序/无序相界成分演化

图 7 所示为模拟 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{4.3}\text{V}_{20.7}$ 合金在 1 230 K 沉淀过程中的微观组织演化图像, 图 7(a)中箭头 A 所指的

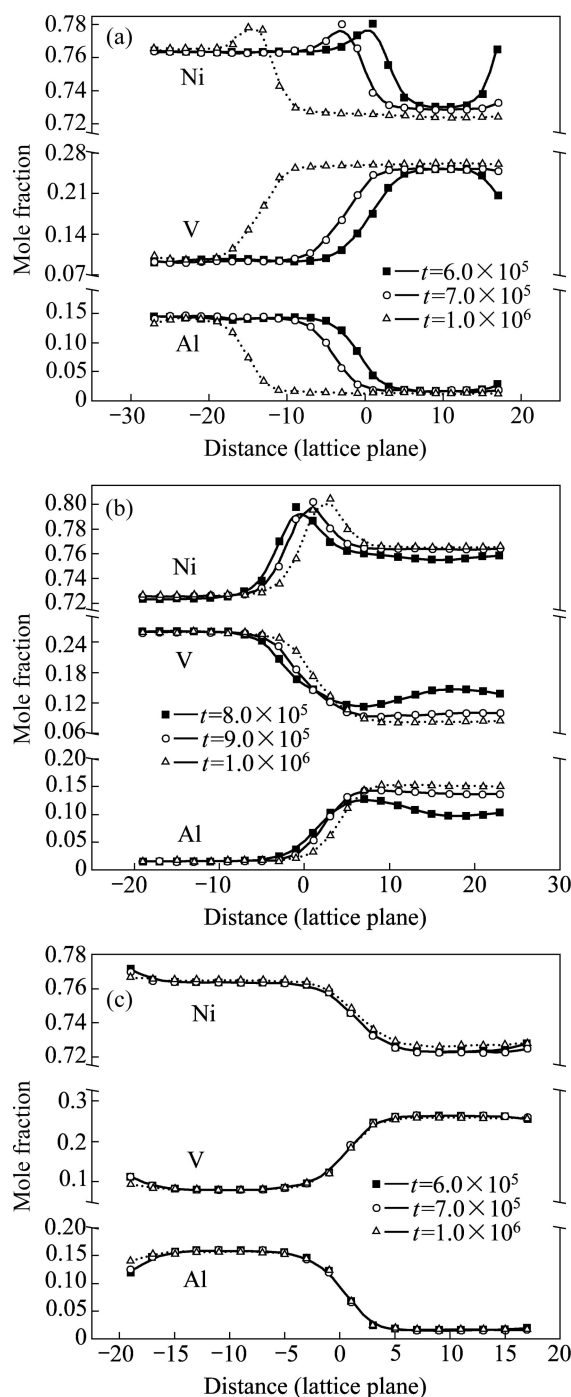


图 6 合金元素在有序畴界及其两侧的分布和演化

Fig. 6 Distribution and evolution of alloy elements across ordered domain interfaces formed between L_{12} and DO_{22} phases in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{7.5}\text{V}_{17.5}$ alloy at 1 200 K: (a) $(100)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}}$; (b) $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}} \cdot \frac{1}{2}[100]_{\text{L}}$ and $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}}$; (c) $(002)_{\text{D}}//(\text{DO}_{22})_{\text{L}}$

是 DO_{22} 相 (001) 面与无序基体相形成的有序/无序相界 $(001)_{\text{D}}//\text{A1}$ (A1 表示无序基体相); 图 7(b)中箭头 B 所指的是 DO_{22} 相 (100) 面与无序基体相形成的有序/无序相界 $(100)_{\text{D}}//\text{A1}$, 图 7(d)中箭头 C 所指的是 L_{12} 相 (100)

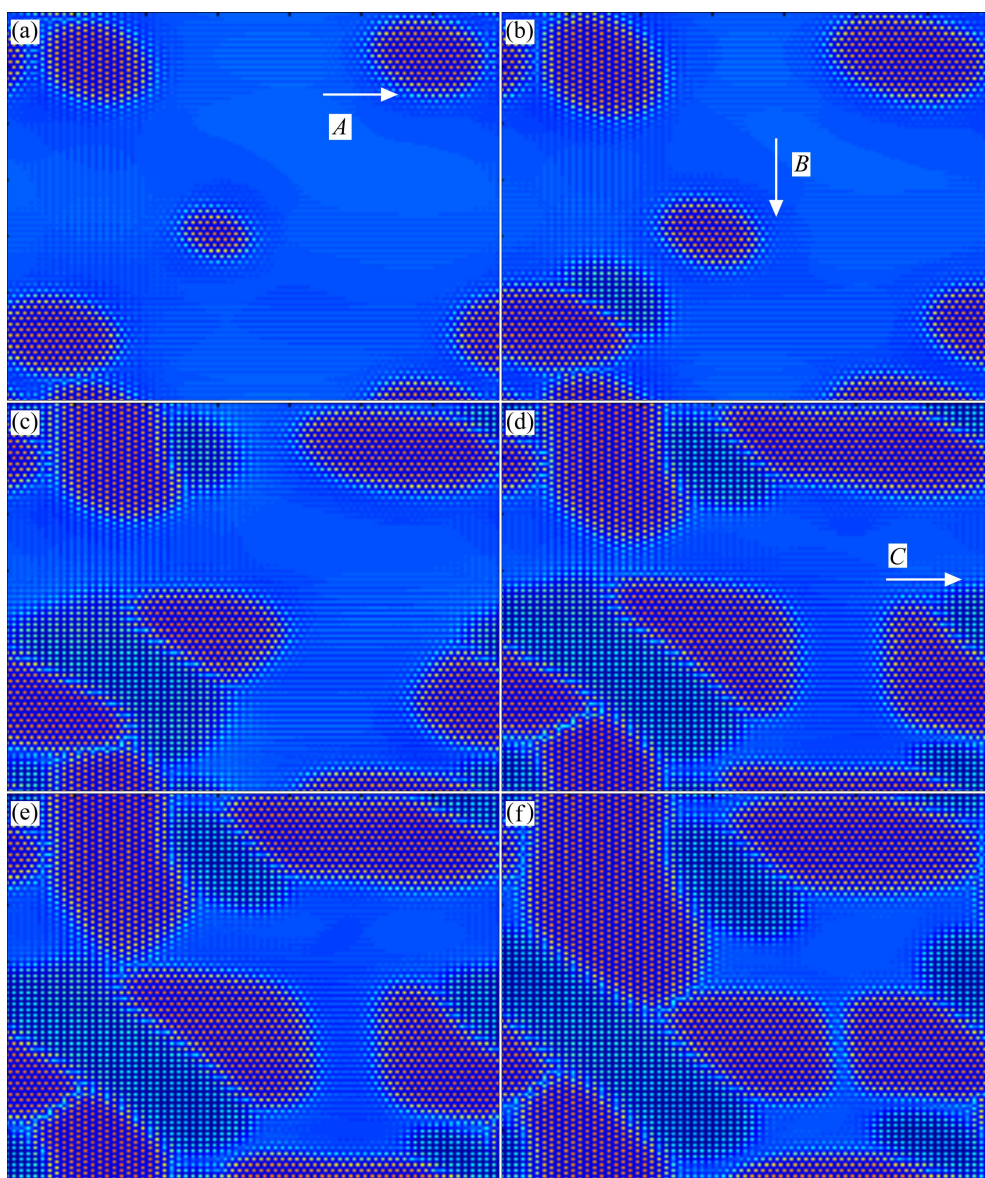


图 7 模拟 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{4.3}\text{V}_{20.7}$ 合金在 1 230 K 下沉淀过程的微观组织演化图像

Fig. 7 Simulated atomistic microstructure evolution pictures of $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{4.3}\text{V}_{20.7}$ precipitated at 1 230 K: (a) $t=6.0 \times 10^4$; (b) $t=1.2 \times 10^5$; (c) $t=2.0 \times 10^5$; (d) $t=3.0 \times 10^5$; (e) $t=3.5 \times 10^5$; (f) $t=6.5 \times 10^5$

面与无序基体相形成的有序/无序相界 $(100)_L//A1$ 。从图 7 可以看出, 沉淀过程中先从无序基体相中析出 DO_{22} 相, L_{12} 相随后在 DO_{22} 相与无序基体之间的有序/无序相界处形核, 随着有序/无序相界的迁移, DO_{22} 和 L_{12} 相长大。

图 8 所示为有序/无序相界的成分及其演化曲线。从图 8(a)和(b)可以看出, 在 DO_{22} 相与无序相之间形成的相界处, Al 和 Ni 偏聚, V 则贫化。这是由于在 DO_{22} 相长大的过程中, Al 和 Ni 从 DO_{22} 相内部向无序相扩散, 而无序相中 Al 和 Ni 的浓度要比 DO_{22} 相中 Al 和 Ni 的浓度高, 当无序相向 DO_{22} 相转变时, Al

和 Ni 不能迅速扩散至无序相内部, 因此在有序/无序相界处存在富余, 在图 8 中表现为 Al 和 Ni 在界面处形成一个小突起, 即 Al 和 Ni 偏聚在有序/无序相界处偏聚。而 V 则与 Al、Ni 的扩散方向相反, DO_{22} 的长大需要足量的 V, 而无序相的 V 不能及时扩散至 DO_{22} 相内部, 因此, 有序/无序相界处的 V 大量向 DO_{22} 相迁移, 在图 8 中表现为 V 在有序/无序相界处形成一个凹面, 即 V 在有序/无序相界处贫化。

图 8(c)所示为界面 $(100)_L//A1$ 的成分及其演化曲线。从图 8(c)可以看出, 在 L_{12} 相与无序相之间形成的相界处, Al 和 Ni 贫化, V 则偏聚。在 L_{12} 相长大

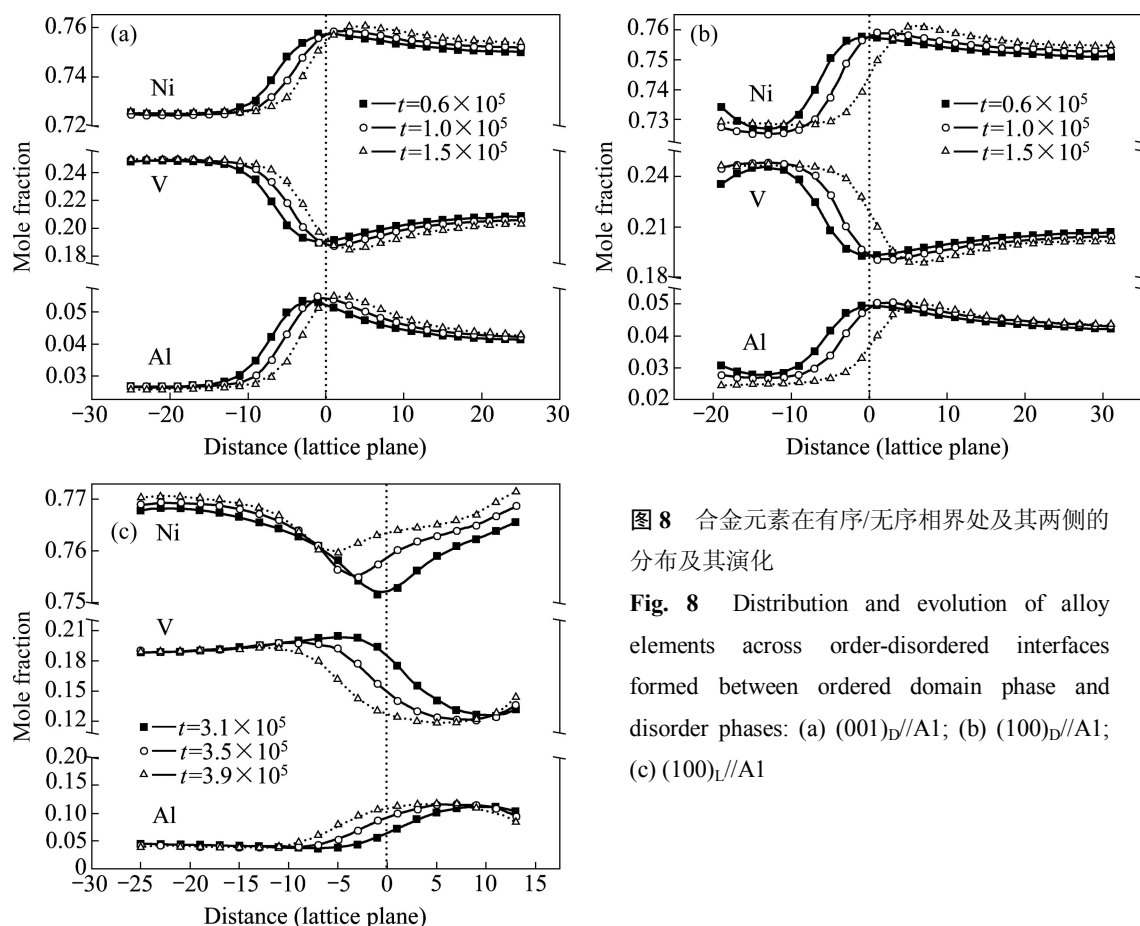


图8 合金元素在有序/无序相界面处及其两侧
的分布及其演化

Fig. 8 Distribution and evolution of alloy
elements across order-disordered interfaces
formed between ordered domain phase and
disorder phases: (a) $(001)_D//A1$; (b) $(100)_D//A1$;
(c) $(100)_L//A1$

的过程中, 无序相中的 Ni 和 Al 浓度比 $L1_2$ 相的高, 无序相中的 V 浓度则比 $L1_2$ 相的低, 在 $L1_2$ 长大的过程中, 有序/无序相界的迁移速度高于溶质元素的扩散速度, 因此 V 不能及时向无序相内部扩散, 在有序/无序相界面处偏聚, 而 Ni 和 Al 不能及时从无序相内部扩散至 $L1_2$ 相, 因此在有序/无序相界面处贫化。然而, 随着时间的进行, 由于溶质拖拽效应, 合金元素在有序畴界面处的偏聚和贫化倾向不随界面位置的改变而改变, 但偏聚和贫化程度发生变化。在界面 $(100)_L//A1$ 处, 合金元素的偏聚和贫化程度变小。

4 结论

1) Ni 在异相界面处的分布与界面结构和相变方向有关。 $L1_2 \rightarrow DO_{22}$ 相变过程中在可迁移异相界面处, Ni 在异相界面的两侧偏聚, 而在不可迁移异相界面, 即界面 $(002)_D//A1$ 处, Ni 在异相界面的 DO_{22} 相一侧偏聚, 在 $L1_2$ 相一侧贫化。在 $DO_{22} \rightarrow L1_2$ 相变过程中, Ni 在异相界面的 DO_{22} 相一侧偏聚, 在 $L1_2$ 相一侧贫化。

2) Al 和 V 在异相界面处的分布不受界面结构和相变方向的影响。V 在异相界面的 DO_{22} 相一侧贫化, 在异相界面的 $L1_2$ 相一侧偏聚; Al 则在异相界面的 DO_{22} 相一侧偏聚, 在异相界面的 $L1_2$ 相一侧贫化。在 DO_{22} 相与无序相之间形成的相界面处, Al 和 Ni 偏聚, V 则贫化, 在 $L1_2$ 相与无序相之间形成的相界面处, Al 和 Ni 贫化, V 则偏聚。

3) 由于溶质拖拽效应, 合金元素在有序畴界面处的偏聚和贫化倾向不随有序畴界面迁移改变, 但程度改变。随着时间的进行, 异相有序畴界面处合金元素分布变得明锐, 在有序/无序相界面处, 合金元素的偏聚和贫化程度变小。

REFERENCES

- [1] WANG S Q, YE H Q. Theoretical studies of solid-solid interfaces[J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2006, 10: 26–32.
- [2] LI M, XU T. Topological and atomic scale characterization of grain boundary networks in polycrystalline and nanocrystalline materials[J]. Prog Mater Sci, 2011, 56: 864–899.
- [3] MASSALKI T B, SOFFA W A, LAUGHLIN D E. The nature and role of incoherent interphase interfaces in diffusional

- solid-solid phase transformations[J]. *Met Mater Trans A*, 2006, 37: 825–831.
- [4] HOWE J M, GAUTAM A R S, CHATTERJEE K, PHILLIPP F. Atomic-level dynamic behavior of a diffuse interphase boundary in an Au–Cu alloy[J]. *Acta Mater*, 2007, 55: 2159–2171.
- [5] PAREIGE C, BLAVETTE D. Simulation of the FCC-FCC+ L_{12} + DO_{22} kinetic reaction[J]. *Scripta Mater*, 2001, 44: 243–247.
- [6] BOS C, SITSMA J. A mixed-mode model for partitioning phase transformations[J]. *Scripta Mater*, 2007, 57: 1085–1088.
- [7] LI Y S, CHEN Z, LU Y L, WANG Y X, LAI Q B. Microscopic phase-field simulation of atomic migration characteristics in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ alloys [J]. *Mater Lett*, 2007, 61: 974–978.
- [8] GRONHAGEN K, AGREN J. Grain-boundary segregation and dynamic solute drag theory—A phase-field approach[J]. *Acta Mater*, 2007, 55: 955–960.
- [9] DECTOR A J, SCHUH C A. Grain boundary segregation, chemical ordering and stability of nanocrystalline alloys: Atomistic computer simulations in the Ni–W system[J]. *Acta Mater*, 2007, 55: 4221–4232.
- [10] WYNBLATT P, ZHAN S. Relation between grain boundary segregation and grain boundary character in FCC alloys[J]. *J Mater Sci*, 2005, 40: 2765–2773.
- [11] ZHANG Ming-yi, WANG Yong-xin, CHEN Zheng, ZHANG Jing, LU Yan-li, DONG Wei-ping. Microscopic phase-field study on the atomic structure and migration characteristic of ordered domain interfaces[J]. *Rare Metal Mater Eng*, 2010, 39(7): 1147–1151.
- [12] ZHANG M Y, CHEN Z, WANG Y X, MA G, LU Y L, FAN X L. Effect of atomic structure on migration characteristic and solute segregation of ordered domain interfaces formed in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011: 604–611.
- [13] LI Y S, CHEN Z, LU Y L, XU G D. Dynamic scaling behaviour of late-stage phase separation in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ alloys[J]. *Chin Phys B*, 2007, 16: 854–861.
- [14] LU Y L, CHEN Z, WANG Y X. Microscopic phase-field simulation of the early precipitation mechanism of Ni_3Al phase in Ni–Al alloys[J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 1385–1388.
- [15] KHACHATURYAN A G. Theory of structural transformations in solids[M]. New York: Wiley, 1983.
- [16] PODURI R, CHEN L Q. Computer simulation of atomic ordering and compositional clustering in the pseudobinary Ni_3Al – Ni_3V system[J]. *Acta Mater*, 1998, 46: 1719–1729.
- [17] WANG Y, CHEN L Q, KHACHATURYAN A G. Particle translational motion and reverse coarsening phenomena in multiparticle systems induced by a long-range elastic interaction[J]. *Phys Rev B*, 1992, 46(17): 11194–11197.
- [18] THORNTON K, AKAIWA N, VOORHEES P W. Dynamics of late-stage phase separation in crystalline solids[J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 1259–1262.
- [19] PRIKHODKO S V, CARNES J D, SAAK D G, ARDELL A J. Elastic constants of a Ni–12.69 at. % Al alloy from 295 to 1 300 K[J]. *Scripta Mater*, 1997, 38: 67–75.
- [20] ZAPOLSKY H, PAREIGE C, MARTEAU L, BLAVETTE D, CHEN L Q. Atom probe analyses and numerical calculation of ternary phase diagram in Ni–Al–V system[J]. *Calphad*, 2001, 25: 125–134.

(编辑 何学锋)