

Ni₇₅Al₁₀V₁₅合金早期沉淀过程的原子尺度 计算机模拟*

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 72 信箱, 西安 710072

摘要 基于二元合金沉淀动力学相场方程的微观离散格点形式建立三元体系模型,在倒易空间中求解方程.用此模型对实际三元 Ni₇₅Al₁₀V₁₅合金的早期沉淀过程进行了模拟,计算 γ' 有序相的成分序参数和长程序参数.结果表明: Ni₇₅Al₁₀V₁₅合金中 γ' 相的沉淀机制为非经典形核长大,先形成非化学计量比有序相,然后才形成化学计量比有序相,其中非化学计量比有序相并非热力学意义上的亚稳相; DO₂₂结构的非化学计量比 θ 有序相在 γ' 相界面处形成,其成分和有序化程度较低,且距离相界越远,有序程度越低, θ 有序相存在两种类型:水平分布和垂直分布,和它所依附的 γ' 相界面取向有关;该模型无须预先设定新相结构和沉淀类型,可在原子水平模拟三元体系的两个有序相析出、成分簇聚等过程.

关键词 相场模型 原子有序化 序参数 成分簇聚 沉淀机制 计算机模拟

研究合金的微观组织一直是材料科学领域中最重要课题之一,过去的工作大都集中于实验观察,对于具有微观组织形态多样性的实用合金的理论研究尚少见报道^[1].近些年来,基于计算机研究的微观组织形成非线性动力学理论发展很快,主要有以下几种:(1)Monte-Carlo;(2)分子动力学法;(3)主方程法;(4)相场法^[2].这些模拟理论为促进分析具有复杂微观组织结构的合金带来了重要影响.

本文基于沉淀动力学相场方程的微观离散格点形式,将二元模型扩展至三元模型,计算时通过 Fourier 变换和投影,使得原本直接在真实空间求解一个关于三维、非线性问题的偏微分方程问题转变为在倒易空间求解一个关于二维、线性问题的常微分方程问题,使模拟计算量大为减小.该模型无需预先设定新相结构与沉淀类型,也不限定和割裂沉淀阶段,可同时描述原子簇聚和有序-无序相变,获得清晰的原子图像演化过程,可为在原子水平设计沉淀(时效)工艺奠定理论基础.

本文以 Ni₇₅Al₁₀V₁₅合金为研究载体,通过 γ' 相和 θ 相原子图像的演化, γ' 相成分序参数和长程序参数的计算,首次对该体系早期沉淀过程中的原子有序化和成分簇聚规律进行探讨.由于沉淀早期共格畸变的作用较小,模型处理忽略了弹性应变能的影响.

1 沉淀动力学相场模型

相场法引入一个连续扩散界面层以描述相界^[3],克服了经典理论中相界必须为明锐界面的局限性.用一系列保守和非保守场变量来描述多相显微组织及其结构变化.对于二元合金体系沉淀动力学过程,相场法利用浓度场变量 $c(r)$ 和结构序参数场变量 $\eta(r)$ 来描述^[4,5]. $c(r)$ 属于保守场变量,描述相间成分变化; $\eta(r)$ 属于非保守场变量,用于描述相间结构差异.相场方程为 Chan-Hilliard 方程和 Allen-Chan 方程^[5]:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\partial F}{\partial c(r,t)}, \quad (1a)$$

2003-03-20 收稿, 2003-05-06 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50071046)

E-mail: zyh388@sina.com

$$\frac{\partial \eta_p(r, t)}{\partial t} = -L \frac{\partial F}{\partial \eta_p(r)} \quad ; \quad p = 1, 2, 3 \dots, \quad (1b)$$

M 和 L 为第二组元迁移率；p 为不同取向的结构序参数。

由于本文的研究对象不涉及晶格类型的变化，不需要结构序参数场，用(1a)式就可以描述同构沉淀过程。对二元置换式合金，(1a)式的微观离散格点形式为^[6]：

$$\frac{dP(r, t)}{dt} = \frac{C_0(1-C_0)}{k_B T} \sum_{r'} L(r-r') \frac{\partial F}{\partial P(r, t)}. \quad (2)$$

它用原子占据晶格位置的几率描述原子组态和相形貌，也被称为微观扩散方程^[6]。上式右侧对晶体中所有晶格位置求和，L(r-r')与单位时间内由格点 r 跃迁至 r' 的几率有关；T 为绝对温度；k_B 为 Boltzmann 常数；C₀ 为基体平均浓度；F 为系统的总自由能；P(r, t) 表示原子在 t 时刻、占据晶格位置 r 的几率。

本文将该模型扩展至三元体系，设 P_A(r, t), P_B(r, t), P_C(r, t) 分别是 A, B 和 C 原子在 t 时刻、占据格点位置 r 的几率，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 原子和 B 原子的占位几率为两个独立变量，微扩散方程为：

$$\begin{cases} \frac{dP_A(r, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{r'} \left[L_{AA}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_A(r', t)} + L_{AB}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_B(r', t)} \right] \\ \frac{dP_B(r, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{r'} \left[L_{BA}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_A(r', t)} + L_{BB}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_B(r', t)} \right]. \end{cases} \quad (3)$$

L_{αβ}(r-r') 是单位时间内一对 α 和 β 原子在格点位置 r 和 r' 上的交换几率，α, β 为 A, B, C。F 为体系的总自由能。

在单个格点近似下三元体系的非平衡自由能为^[7,8]：

$$F = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_{r'} [V_{AB}(r-r') P_A(r) P_B(r') +$$

$$V_{BC}(r-r') P_B(r) P_C(r') + V_{AC}(r-r') P_A(r) P_C(r')] + k_B T \sum_r [P_A(r) \ln(P_A(r)) + P_B(r) \ln(P_B(r)) + P_C(r) \ln(P_C(r))], \quad (4)$$

式中

$$\begin{aligned} V_{AB}(r-r') &= W_{AA}(r-r') + W_{BB}(r-r') - 2W_{AB}(r-r'), \\ V_{BC}(r-r') &= W_{BB}(r-r') + W_{CC}(r-r') - 2W_{BC}(r-r'), \\ V_{AC}(r-r') &= W_{AA}(r-r') + W_{CC}(r-r') - 2W_{AC}(r-r'), \end{aligned} \quad (5)$$

W_{αβ}(r-r') 为原子间相互作用能。本文中采用四近邻原子间相互作用近似，将三元合金的原子间相互作用势引入模型。

将(4)式代入(3)式求微分，并经二维投影变换和 Fourier 变换后获得方程(3)在倒易空间中的形式，即三元合金在倒易空间中的沉淀动力学模型。用 Euler 方法求解，对有 N 个格点的系统，微观扩散方程在倒易空间的解为 N 个浓度波振幅与时间的依赖关系。再经过 Fourier 逆变换，即可得决定合金微观和介观结构的原子占位几率与时间的关系^[9]。

2 模拟结果与分析

本文以 Ni₇₅Al₁₀V₁₅ 合金为研究对象，用灰度图将原子配置和合金形貌显示出来，可以观察到每一瞬时的原子图像细节，具有直观性，瞬时性和原位性，与实验研究相比，具有明显的优势。

模拟中发现，该合金体系对于无限小起伏是稳定的，欲使沉淀能够发生，必须按照涨落-耗散原理对动力学方程添加一定时间步数的噪声项以产生能够激发相变的热起伏。加噪声项的步数存在一最小值，小于该值，则体系又返回初始无序状态。本文模拟所需噪声项步数为 500。时间步长为 0.001，时效温度为 1046.5 K。

选取格点数为 64 × 64，可以观察到清晰的原子有序排列。当格点数很多时，即可获得该结构的显微形貌。在每个方向上应用周期性边界条件，初始状态为完全无序态。

2.1 γ' (Ni₃Al)相沉淀机制研究

图1(a), (b)为平衡 γ' (Ni₃Al)相的L₂结构示意图及在[001]方向上的二维投影, 图1(c)为非化学计量比 γ' 有序相在[001]方向上的二维投影. 图中圆圈的灰度代表溶质Al原子的格点占位几率, 黑色为1, 白色为0. 设投影图中4个顶角位置为B位, 其余位置为A位, 在图1(b)中, 平衡 γ' 相的溶质Al原子在B位上出现的几率接近为1, 在A位置上出现几率约为零; 在图1(c)中, A位置处出现几率较低, B位上Al原子出现的几率总是高于A位, 但与图1(b)中的平衡 γ' 相相比, B位占位几率远未达到1, 此即非化学计量比 γ' 有序相.

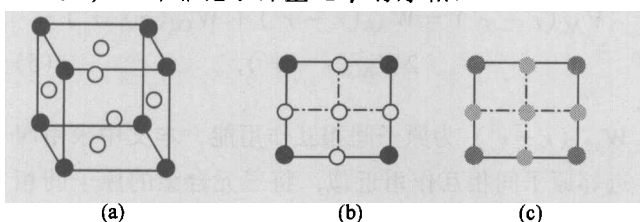


图1 平衡 γ' 相的结构示意图(a)、它在[001]方向上的二维投影(b)和非化学计量比 γ' 有序相(c)的示意图

●Al, ○Ni

图2(a)~(d)为以 γ' (Ni₃Al)为主要观察对象

时, Ni₇₅Al₁₀V₁₅合金在不同时刻原子图像的演化. 溶质Al原子在某一格点出现的几率由灰度表示, 黑色为1, 白色为0, 中间值呈过渡灰色.

图2(a)为 $t=600$ 时的情形, 合金中存在浓度起伏, 在Al原子浓度较高的位置出现了尺寸较小的有序相, 其中Al原子在面心立方格点上的排列与L₂结构的 γ' (Ni₃Al)有序相二维投影完全相同, 如图1所示, 但此时Al原子在B位的占位几率较低, 初步判断是非化学计量比 γ' 有序相; 图2(b)为 $t=800$ 时的情形, γ' (Ni₃Al)相数目有所增多, 呈颗粒状, 随机分布, 彼此之间独立存在, 可明显观察到有序-无序相界为弥散过渡界面, 宽度约为3个格点, 而不是经典理论中描述的新相和母相被明锐界面隔开, Al原子在B位的占位几率有所增高; 图2(c)为 $t=1200$ 时的原子模拟图像, γ' 有序相尺寸在增大, Al原子在B位的占位几率更高, 在A位占位几率更低, 有序-无序相界的界面变得清晰, 宽度变窄, 约为2个格点宽; 图2(d)为 $t=3500$ 时的情况, γ' 相有序相在继续增大, 有序度继续增高, 相界进一步变得清晰, 约为1个格点宽, 还观察到如图中箭头所指处, 两个有序相颗粒逐渐连接在一起, 连接处为反相畴界.

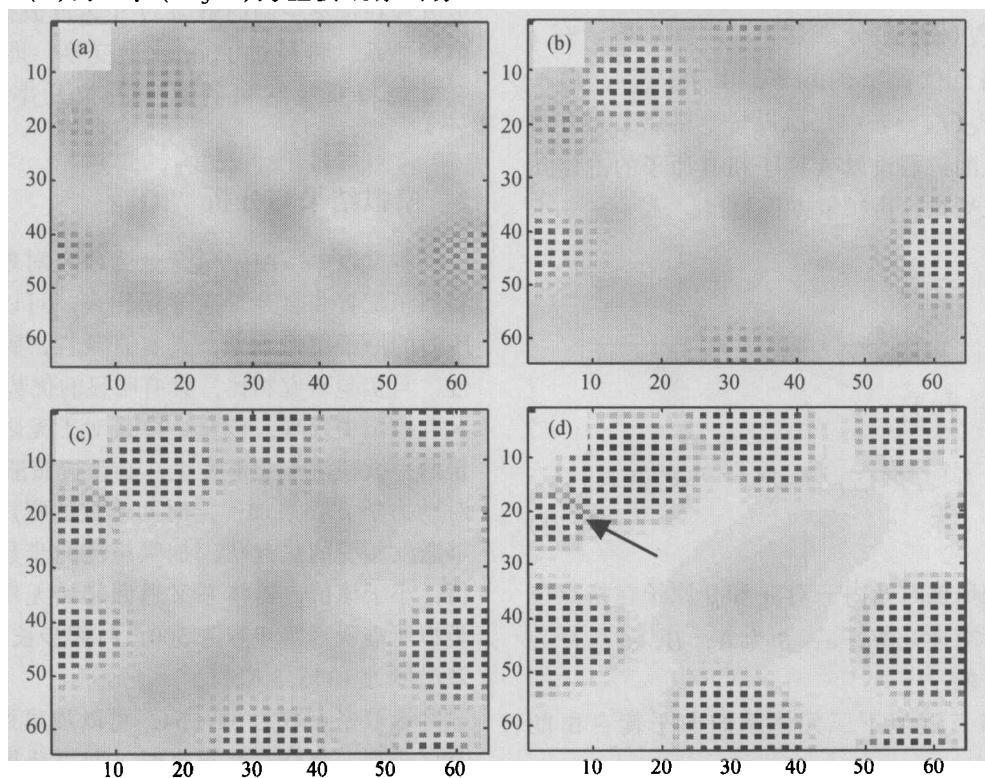


图2 以 γ' (Ni₃Al)为主观察对象时三元Ni₇₅Al₁₀V₁₅合金在1046.5 K时早期沉淀过程的原子模拟图像演化过程

(a) $t=600$; (b) $t=800$; (c) $t=1200$; (d) $t=3500$

本文模拟的 γ' 有序相为等轴颗粒, 不同于许多实验观察到的立方块形状^[10-12], 是因为本文旨在研究沉淀早期阶段, 而沉淀初期的相变热力学驱动力中, 界面能起主要作用, 弹性应变能作用很小, 在降低界面能的驱动下, γ' 有序相颗粒应该为球状. 所以模拟时采用忽略弹性能影响的简化是合理的. 同时, 由于 γ' 相沉淀速度非常快, 实验手段难以捕捉到稍纵即逝的早期球状形貌, 而只能得到后期立方块形貌, 这点体现出计算机模拟的优越性. 另外, V 原子的扩散对 γ' 相的沉淀机制及形貌的影响有待于进一步研究.

从原子模拟图像来看, γ' 相为离散分布的等轴颗粒, 相界面有一定宽度, 与非经典形核长大机制形成的沉淀相形貌吻合. 然而仅仅从有序相的形貌特征来确定沉淀机制还不够充分, 下面通过计算有序相内序参数分布, 得出同一有序相颗粒内序参数随时间的变化规律, 从而对合金的沉淀机制进行更

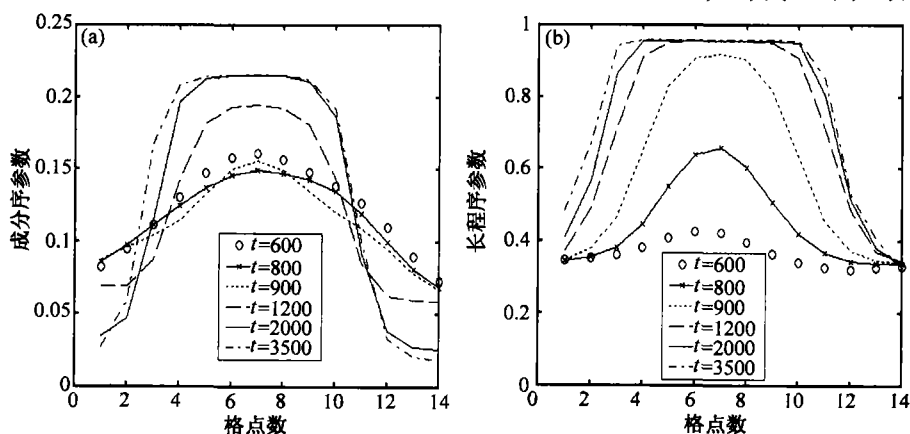


图 3 γ' 相内成分序参数(a)和长程序参数(b)在不同时刻的分布

从图中看出, 在同一时间步上, 两序参数值在晶核的核心处最高, 随距核心的距离加大而逐渐降低, 边界处值最低, 说明成分和有序度相在界面上存在一定的延展尺度, 是弥散界面; 随时效时间的延长, 核心处的成分序参数值升高而在边界处其值降低, 说明有序相浓度越来越高同时相界面越来越窄; 随时间延长, 核心处和边界处的长程序参数值都升高, 说明相内部和边界的有序度均增高.

值得注意的是, 800 步时核心处成分序参数值比 600 步时低, 是由于为了激发相变, 在初态上添加了 500 步的噪声项以产生热起伏, 在此步数内, 成分起伏较大, 成分序参数较高, 当去掉噪声项时, 成分序参数稍有下降, 然后才升高.

在 600, 800 和 900 步时, 有序相核心内部的

深入的研究, 这在实验上实现起来存在一定的难度, 而计算机模拟较容易实现, 充分体现了计算机模拟可以进行原位研究的特点.

有序相从无序基体中沉淀时, 既存在原子簇聚过程, 又存在有序化过程, 因而除成分外, 还需长程序参数对有序-无序变化进行描述. 对每个格点最近邻和次近邻的原子占位几率进行平均, 可求得成分序参数; 由格点原子占位几率同样可求出长程序参数, 其数学表达式为:

$$\eta(i, j) = \frac{P(i, j) - C(i, j)}{C(i, j) \times \cos((i + j)\pi)}, \quad (6)$$

其中 $\eta(i, j)$ 为坐标 (i, j) 处的长程序参数, $P(i, j)$ 为溶质原子占位几率, $C(i, j)$ 为成分序参数.

图 3(a), (b) 为该合金中一个典型的 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, t 为计算步数, 可代表时效时间.

成分序参数和长程序参数都较低, 没有达到平衡值 (成分序参数平衡值约为 0.223, 长程序参数平衡值约为 1); 在 1200 步时, 长程序参数达到平衡值 1, 但成分序参数仍未达到平衡值, 结合图 1 和 2, 认为此前形成的是非化学计量比有序相^[13] (nonstoichiometric ordered phase). 非化学计量比 γ' 有序相为浓度低于该相平衡值的 $L1_2$ 结构有序相, 它同化学计量比有序相的比较见图 1(b) 和 (c), 它并非热力学意义上的亚稳相. 在 2000 步时, 成分序参数和长程序参数最大值均达到平衡值, 形成化学计量比 γ' 有序相. 以后的阶段, 序参数最大值基本不变, 而宽度增加, 对应 γ' 相的长大阶段.

经典理论认为: 新相晶核一开始就具有平衡相的成分值, 相界处的成分值突然下降为零, 为明锐

界面. 本模拟中开始时 γ' 相的成分值较低, 到 2000 步时才达到平衡值, 而且相界为弥散过渡界面, 结合图 2 中沉淀形貌, 从而可以确定 γ' 相的形成属于非经典形核机制.

2.2 $\theta(\text{Ni}_3\text{V})$ 有序相的沉淀行为

图 4(a), (b) 为平衡 θ 相的 DO_{22} 结构示意图及在 $[001]$ 方向上的二维投影, 图 4(c) 为非化学计量比 $\theta(\text{Ni}_3\text{Al})$ 有序相在 $[001]$ 方向上的二维投影. 圆圈的灰度代表溶质 V 原子的格点占位几率, 黑色为 1, 白色为 0, 设投影图中 4 个顶角位置和中心对角线交点位置为 B 位, 其余位置为 A 位. 图(b) 中的原子配置为: V 原子的 B 位出现几率约为 1, A 位约为 0, 是为 DO_{22} 结构的平衡 θ 相, 即化学计量比 θ 有序相; 图(c) 中, V 原子在 A 位出现几率较低但

不为 0, B 位出现几率比 A 位高但远达不到 1, 为非化学计量比 θ 有序相.

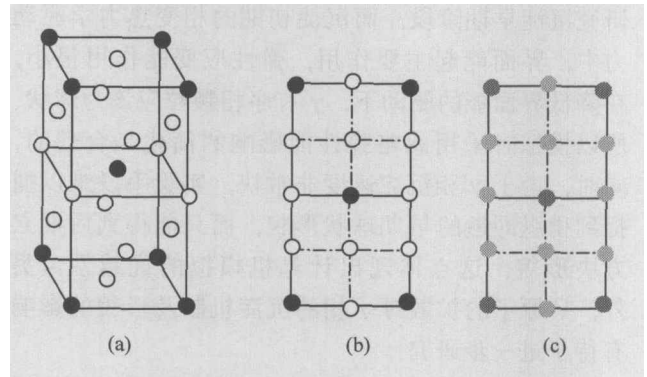


图 4 平衡 θ 相的结构示意图(a)、它在 $[001]$ 方向上的二维投影(b)和非化学计量比 θ 有序相(c)的示意图

●V, ○Ni

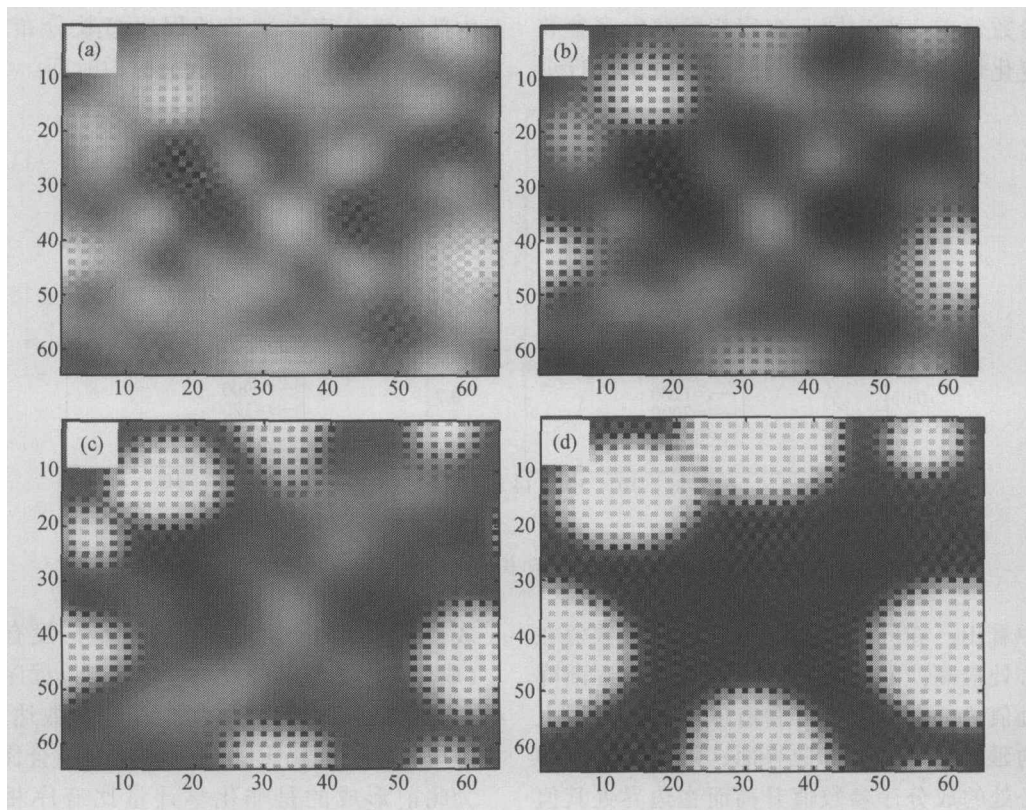


图 5 以 $\theta(\text{Ni}_3\text{V})$ 为主观察对象时三元 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{10}\text{V}_{15}$ 合金在 1046.5 K 时早期沉淀过程的原子模拟图像演化过程

图 5(a)~(d) 为以 $\theta(\text{Ni}_3\text{V})$ 有序相为主要观察对象时 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{10}\text{V}_{15}$ 合金在不同时刻的原子图像的演化, V 原子在某一格点出现的几率由灰度表示, 黑色为 1, 白色为 0, 中间值呈过渡灰色.

图 5(a) 为 $t = 600$ 时的情形, 此时 L_{12} 结构的 γ' 相已经先出现, 而在某些位置 V 原子的占有几率比较高, 这些位置通常距 γ' 相边界处较近; 图 5(b)

为 $t = 800$ 时的情形, V 原子出现几率在 γ' 相边界处较高, 说明 V 原子开始在 γ' 相边界处聚集; 图 5(c) 为 $t = 1200$ 时的原子图像, 发现 γ' 相边界处开始隐约形成另一种有序畴, 与 DO_{22} 结构的 θ 相二维投影相同, 如图 4 所示; 图 5(d) 为 $t = 10000$ 时的原子图像, 在 γ' 相的相界面处, 已形成大量 DO_{22} 结构的有序畴, V 原子在 B 位的占位几率较高, 在 A 位的占位

几率很不均匀,并非为0,满足非化学计量比有序相的定义,且根据所依附的 γ' 相平直界面的水平和垂直方向, θ 相呈现出相应两种相差 90° 的分布取向,距 γ' 相界面越远,其有序化程度越低,以至于在远处形成一片带有有序化特征的V原子簇聚区。

Poduri^[14]从热力学稳定性角度解释了 γ' 相先于 θ 相出现的原因。他通过分析自由能-成分曲线,认为对于 $Ni_{75}Al_{10}V_{15}$ 合金,初始无序态关于 $L1_2$ 结构为完全不稳定状态,而关于 DO_{22} 结构为亚稳状态,体系向 $L1_2$ 结构转变的驱动力大于向 DO_{22} 结构转变的驱动力,由此可推断 γ' 相先于 θ 相析出,本文模拟结果与其推断一致。

文献[15]报道,将第三组元V加入Ni-Al合金,沉淀过程中易形成以 Ni_3Al 和 Ni_3V 为纯元素的伪二元系。但本研究发现, Ni_3Al 有序相以非经典形核机制析出了,但 Ni_3V 有序相的占有几率和有序程度均较低,属于非化学计量比 θ 有序相,并未形成化学计量比平衡 θ 相,关于该相的沉淀机制有待于进一步研究。

作者曾对 $Ni_{75}Al_9V_{16}$ 合金早期沉淀过程作了模拟研究¹⁾,发现两者沉淀机制比较相似: γ' 相先于 θ 有序相以非经典形核机制析出,发生非化学计量比 γ' 有序相向化学计量比 γ' 有序相的转变;非化学计量比 θ 有序相的沉淀行为也颇类似。稍有不同的是,本文中 γ' 相的界面更宽些,说明随Al原子含量的增加, γ' 相非经典形核的特征更为明显。

3 结论

本文将沉淀动力学相场模型由二元体系扩展至三元体系,对三元 $Ni_{75}Al_{10}V_{15}$ 合金在1046.5K温度时效的早期沉淀过程进行了模拟,得出如下结论:

(1) 无须预先设定新相结构和沉淀类型,可从原子水平成功地模拟三元合金沉淀过程中的原子有序化、两个有序相析出和成分簇聚等过程。

(2) $Ni_{75}Al_{10}V_{15}$ 合金中 γ' 有序相为 $L1_2$ 结构,呈颗粒状,相界面为弥散界面,通过进一步分析其相内成分序参数和长程序参数分布随时间的变化规律,确定其沉淀机制为非经典形核长大,沉淀序列为:过饱和固溶体 \rightarrow 非化学计量比有序相 \rightarrow 化学计量比有序相 \rightarrow 长大,其中非化学计量比有序相并非热力学意义上的亚稳相。

(3) 当 γ' 相先出现后,V原子随后在 γ' 有序相

畴界处簇聚,逐渐形成 DO_{22} 结构的有序畴,其占有几率和有序程度均较低,属于非化学计量比 θ 有序相;距 γ' 相界面愈远,其有序程度愈低; θ 有序畴存在两种类型:水平分布和垂直分布,和它所依附的 γ' 相界面取向有关。

致谢 感谢美国宾夕法尼亚州大学Chen Longqing教授对此项研究工作给予有益的建议。

参 考 文 献

- Miyazaki T. Recent developments and the future of computations science on microstructure formation. *Material Transactions*, 2002, 43(6): 1266
- Chen L Q. Phase-field models for microstructure evolution. *Annu Rev Mater Res*, 2002, 32: 113
- Satoshi H, et al. Short range order and its transformation to long range order in Ni_4Mo . *Acta Mater*, 1998, 46(3): 881
- Sabine D, et al. Fourier analysis of turing-like pattern formation in cellular automaton models. *Future Generation Computer Systems*, 2001(17): 901
- Khachaturyan A G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley, 1983. 139
- Khachaturyan A G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley, 1983. 129
- Chen L Q. A computer simulation technique for spinodal decomposition and ordering in ternary systems. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1993, 29: 683
- Chen L Q. Computer simulation of spinodal decomposition in ternary systems. *Acta Metall Mater*, 1994, 42(10): 3503
- Chen L Q, et al. Computer simulation of structural transformations during precipitation of an ordered intermetallic phase. *Acta Metal Mater*, 1991, 39(10): 2533
- Wendt H, et al. Nucleation and growth of γ' precipitates in Ni-14at%Al. *Acta Metall*, 1983, 31(10): 1649
- Jackson M P, et al. Determination of the precipitation kinetics of Ni_3Al in the Ni-Al system using DSC. *Materials Science and Engineering*, 1999, A264: 26
- Susumu O, et al. Simplified energy analysis on the equilibrium shape of coherent γ' precipitates in γ matrix with a superspherical shape approximation. *Intermetallics*, 2002, 10: 343
- 李晓玲,等.有序相临界晶核判据的计算机研究. *有色金属*. 2001, 53(3): 49
- Poduri R, et al. Computer simulation of atomic ordering and compositional clustering in the pseudobinary Ni_3Al-Ni_3V system. *Acta Mater*, 1998, 46: 1719
- Zapolsky H, et al. Atom probe analyses and numerical calculation of ternary phase diagram in Ni-Al-V system. *Calphad*, 2001, 25(1): 125

1) Zhao Y H, et al. Atomic-scale computer simulation for early precipitation process of $Ni_{75}Al_9V_{16}$ alloy. (in press)