

Al₃Li 相反位缺陷演化的微观相场模拟

孙立岩, 陈 铮, 王永欣, 张 静, 苗海川, 钟汉文

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 基于离散格点形式的微扩散方程 (Langevin 方程), 模拟了 Al₃Li 相反位缺陷随时间的演化特征及随组元浓度、温度的变化规律。结果表明, Al₃Li 相中主要以 Al 原子占据 Li 位形成的反位缺陷 Al_{Li} 为主, 同时存在少量的 Li 原子占据 Al 位形成的反位缺陷 Li_{Al}, 2 种反位缺陷浓度均随温度的升高而上升, 且 Al_{Li} 远大于 Li_{Al} 上升速率; 随 Li 浓度的增加, Al_{Li} 浓度缓慢降低, Li_{Al} 浓度略有上升, 但仍远远小于 Al_{Li} 浓度; 浓度变化对反位缺陷的影响远不及温度对其影响大。

关键词: 反位缺陷; Al₃Li 相; 微观相场

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0086-04

金属间化合物中不同种类原子的有序排列, 导致了以反位为本征的点缺陷类型——反位缺陷 (antisite defect)。反位缺陷是晶体中一个晶格位置被另外一种原子所占据, 也可称为反位原子、错位原子等, 如 A₃B 型金属间化合物, 部分 A 原子占据 B 亚晶格位置, 即形成 B 位置反位缺陷, 一般写成 A_B; 或部分 B 原子占据 A 亚晶格位置, 即形成 A 位置反位缺陷, 一般写成 B_A。其反位效应可使反相畴界面能、层错能降低, 从而改变位错、孪晶的行为, 对塑性、强度、抗蠕变性等产生重要的影响, 明确金属间化合物反位缺陷的性质, 能够为工业发展提供更好的“量身定做”材料。

C.L.Fu^[1]利用第一性原理研究 Ni₃Al 点缺陷, 指出偏离化学计量比时的主要缺陷类型是 Ni 和 Al 位形成的反位缺陷, 没有发现结构空位; H.Numakura^[2]总结了 Ni₃Al 缺陷特征, 说明偏离化学计量比的缺陷主要是反位原子; J.B. Liu^[3]利用从头算起电子结构技术, 研究 L1₂ 结构偏离化学计量比时和不同温度的反位缺陷; C.Y. Geng^[4]和 Y. Song^[5]分别采用全势线性级加平面波 (FPLAPW) 方法对 Ni₃Al 和 TiAl 中合金元素的晶格占位进行了研究, 其主要是从能量计算的角度来判断原子的占位及反位行为; 中科院胡青苗^[6]、清华大学王崇愚^[7]关于 Ni₃Al 和 NiAl 的反位缺陷研究颇多, 方法多采用第一性原理, 嵌入原子势。李晓玲、王永欣^[8,9]用微观相场法分析了铝锂合金有序化和相分离过程及原子间相互作用能对 δ'(Al₃Li) 相沉淀机制的影响, 本工作在此研究基础上计算了 Al₃Li 相反位缺陷的动态演化特征及随组元浓度、温度变化的规律。

1 理论模型

采用离散格点形式的微观相场动力学方程, 即 Cahn-Hilliard 扩散方程的微观离散格点形式, 最早由 Khachaturyan 创建^[10]。该方程以溶质原子占据晶格位置的几率来描述原子结构和相形貌, 为了能够描述形核等热起伏的过程, 在方程中加一随机项 $\xi(\vec{r}, t)$, 即为微观的 Langevin 方程。式(1)如下所示:

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

式中: $P(\vec{r}, t)$ 表示溶质 Li 原子在 t 时刻, 占据晶格位置 \vec{r} 的几率。 $L(\vec{r}-\vec{r}')$ 为动力学系数, 正比于单位时间内由格点 \vec{r} 跃迁至 \vec{r}' 的几率, T 为温度, k_B 为 Boltzmann 常数, C_0 为母相平均浓度, $\xi(\vec{r}, t)$ 为均值为零的 Gauss 分布, 与时间、空间无关, 遵循涨落-耗散定理的要求。 F 为系统的总自由能, 是 $P(\vec{r}, t)$ 的函数, 由平均场理论得到式(2):

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{r}'} W(\vec{r}-\vec{r}') P(\vec{r}) P(\vec{r}') + k_B T \sum_{\vec{r}} [P(\vec{r}) \ln P(\vec{r}) + (1-P(\vec{r})) \ln(1-P(\vec{r}))] \quad (2)$$

$W(\vec{r}-\vec{r}')$ 为原子间有效相互作用能, 由式(3)给出:

$$W(\vec{r}-\vec{r}') = W_{AA}(\vec{r}-\vec{r}') + W_{BB}(\vec{r}-\vec{r}') - 2W_{AB}(\vec{r}-\vec{r}') \quad (3)$$

将方程(1)进行 Fourier 变换, 并将(2)、(3)代入, 即式(4)为:

$$\frac{dP(\vec{k}, t)}{dt} = \frac{C_0(1-C_0)}{K_B T} \tilde{L}(\vec{k}) \{ \tilde{V}(\vec{k}) \tilde{P}(\vec{k}, t) + k_B T [\ln(\frac{P(\vec{r}, t)}{1-P(\vec{r}, t)})_{\vec{k}}] + \xi(\vec{k}, t) \} \quad (4)$$

收到初稿日期: 2008-01-31; 收到修改稿日期: 2008-05-01

基金项目: 国家自然科学基金 (50671084); 中国博士后科学基金 (20070420218) 和陕西省自然科学基金资助

作者简介: 孙立岩, 男, 1974 年生, 硕士, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88474095

式中: $\tilde{v}(\vec{k})$ 是 $W(\vec{r})$ 的 Fourier 变换。

用 Euler 方法对方程(4)在波矢空间中求解, 再经过 Fourier 逆变换, 即求得原子占位几率与时间的关系。为计算方便采用溶质原子在最近邻格点之间跃迁一次所需时间为单位, 与真实时间的换算关系为: $t=t^*/L_1$, t 为真实时间, t^* 为约化时间, L_1 为常数, 对于铝锂合金 R.Poduri 计算其值为 2.95/s。

2 模拟结果与分析

长程序参数 (LRO) 可反应原子偏聚和有序度, 可描述相变过程中有序化过程, 由格点原子占位几率可求出长程序参数, 其数学表达式为:

$$\eta(i, j) = \frac{P(i, j) - C(i, j)}{C(i, j) \times \cos((i + j)\pi)} \quad (5)$$

式中: $\eta(i, j)$ 为坐标为 (i, j) 处的长程序参数, $P(i, j)$ 为溶质原子占位几率, $C(i, j)$ 为所计算结构 A₃B 中 B 原子的平均浓度。

本工作选择温度和浓度的依据为由平均场理论计算的二元铝锂合金相图^[11]。首先以 Al-10%Li(原子分数)合金为例, 计算了从 80 至 280 °C 并以 20 °C 递增的共 11 个温度点的长程序参数, 绘制了长程序参数与温度的变化关系曲线, 如图 1 所示。图 1 中空心圆代表计算机计算值, 实线是根据计算数据进行高斯拟合所得曲线。可以看出, 随着温度的升高, 长程序参数从 80 °C 时的 0.9985 下降到 280 °C 的 0.9432, 沉淀相从高有序态转向低有序态, 原子占位几率发生变化, 长程

序参数小于 1 时, 沉淀相中某些晶格位置必然被外来原子占据, 即正位原子必然被反位原子替代, 初步断定, 平衡态 Al₃Li 相中反位缺陷存在, Li 位置除被 Li 原子占据外, 也必然有相当数量的 Al 原子。长程序参数在低温下基本达到 1, 反位缺陷的浓度较小, 温度升高, 反位缺陷的浓度增大, 长程序参数降低, 且随温度升高有加速下降的趋势, 温度对 Al₃Li 的有序度影响很大。

为了更加详尽分析温度对 Al₃Li 相反位缺陷的影响, 根据不同温度下 Al-10%Li 合金中 Al、Li 原子的占位几率, 绘制成占位几率随时间的演化曲线, 如图 2 所示。

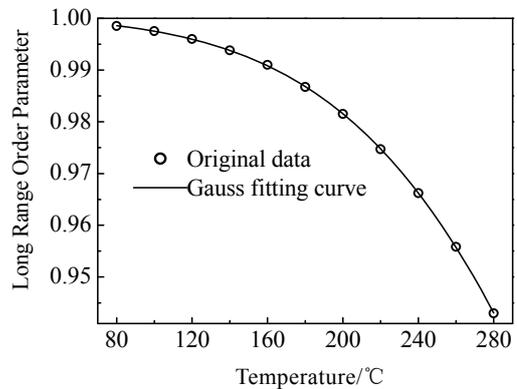


图 1 Al-10%Li 合金中 Al₃Li 相长程序参数随温度变化曲线
Fig.1 The relation between long range order parameter and temperature in Al₃Li phase for Al-10at%Li alloy

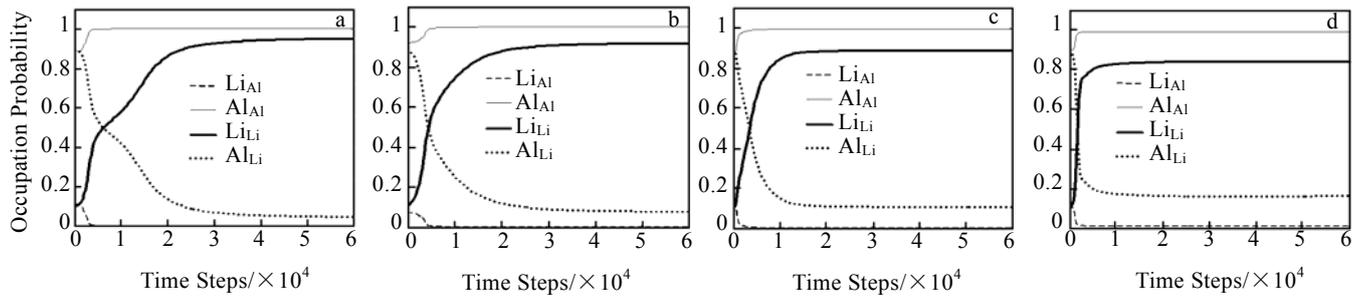


图 2 不同温度下 Al-10%Li 合金中 Al₃Li 相的 Al、Li 原子占位几率随时间的演化曲线

Fig.2 The occupation probability evolution of Al、Li atoms in Al₃Li phase for Al-10at%Li alloy at different temperatures: (a) 80 °C, (b) 140 °C, (c) 200 °C, and (d) 280 °C

图 2 中的细线型表示 Al 位中 Al、Li 原子的占位几率, 粗线型表示 Li 位中 Al、Li 原子的占位几率。在沉淀孕育期, 系统处于无序状态, Al、Li 原子在无序固体中任何格点占位几率保持初始值不变, 在 80 °C 时, 约 4000 步时 Al 原子占位几率迅速上升基本达到平衡, 随温度的升高, Al 原子占位几率随之缓慢下

降, 因为在每一格点处正反原子占位几率之和满足 1, 则反位缺陷 Li_{Al} 的占位几率必然随温度升高而上升, 上升幅度较小; 正位原子 Li_{Li} 占位几率随温度的升高明显下降, 则其反位缺陷 Al_{Li} 的占位几率则随温度的升高而上升, 上升幅度较大。还可看出, 沉淀的初始状态是一种高度反位状态, 随沉淀过程的进行, 反位

缺陷的占位几率均快速下降，且 Li_{Al} 早先于 Al_{Li} 到达平衡值并保持恒定，平衡时 Al_{Li} 的占位几率比 Li_{Al} 大得多，随温度升高各原子到达平衡的时间相对提前。无论是 Al 还是 Li 在其各自位置占位几率都不能达到 1， Al_3Li 相中反位缺陷主要以 Al_{Li} 为主，同时还存在少量的 Li_{Al} 。

图 3 为反位缺陷 Li_{Al} 、 Al_{Li} 占位几率随温度变化曲线，图中空心圆代表 Li_{Al} 计算值、方块代表 Al_{Li} 计算值，实线为拟合曲线。由图 3 表明，反位缺陷 Al_{Li} 占位几率随温度升高变化较小，以凹线形缓慢上升，温度越高，上升速度越明显，温度小于 140 °C 时， Li_{Al} 占位几率保持在 10^{-4} 数量级，大于此温度后保持在 10^{-3} 数量级；反位缺陷 Al_{Li} 占位几率随温度升高变化幅度较大，基本呈直线上升，温度小于 200 °C 时， Al_{Li} 占位几率保持在 10^{-2} 数量级，大于此温度后保持在 10^{-1} 数量级。 Al_3Li 相中反位缺陷的主要类型为 Al_{Li} ，同时存在少量的 Li_{Al} ，二者均随温度的升高而上升，但 Al_{Li} 占位几率对温度变化更为敏感，上升速率远大于 Li_{Al} ，同温下 Al_{Li} 占位几率远远高于 Li_{Al} ，温度越高，2 种反位缺陷的差距越大。

以上具体分析了温度对反位缺陷的影响，下面以温度 200 °C 为例，讨论反位缺陷 Li_{Al} 、 Al_{Li} 占位几率与 Li 浓度变化的关系，如图 4 所示。可见，各原子占位几率随 Li 浓度升高变化并不明显，只是各原子达到平衡的时间较为滞后。

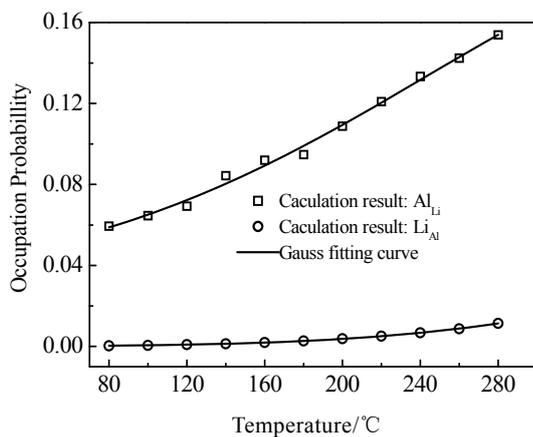


图 3 Al-10%Li 合金中 Al_3Li 相反位缺陷 Li_{Al} 、 Al_{Li} 占位几率随温度变化曲线

Fig.3 The relation between Li_{Al} , Al_{Li} occupation probability and temperature in Al_3Li phase for Al-10%Li alloy

为了详细讨论反位缺陷与浓度变化的具体关系，计算了在 200 °C 时从 Al-8%Li 至 Al-15.5%Li 并以 0.5%

的浓度递增的共 16 个成分点的合金，根据反位缺陷占位几率平衡值绘制成图 5。可见，反位缺陷 Al_{Li} 占位几率远高于 Li_{Al} ，随 Li 原子浓度的增加，对 Al 进入 Li 位有一定的阻碍作用，促使 Al_{Li} 占位几率逐渐降低，且随浓度增加有加快下降的趋势；同时促使更多的 Li 原子反位到 Al 位，使 Li_{Al} 占位几率略有上升。反位缺陷 Al_{Li} 占位几率从 1.0925×10^{-1} 随 Li 原子浓度增加依次递减至 1.0013×10^{-1} ，始终保持在 10^{-1} 数量级，以 $(1.0925 \times 10^{-1} - 1.0013 \times 10^{-1}) / 1.0925 \times 10^{-1}$ 的百分比表征反位缺陷 Al_{Li} 的降幅，此降幅为 8.35%； Li_{Al} 占位几率从 3.7062×10^{-3} 随 Li 原子浓度增加依次递增至 3.7765×10^{-3} ，比 Al_{Li} 低 2 个数量级，同样以 $(3.7765 \times 10^{-3} - 3.7062 \times 10^{-3}) / 3.7062 \times 10^{-3}$ 的百分比表征反位缺陷 Li_{Al} 的涨幅，此涨幅为 1.90%。对比涨降幅百分比可知，反位缺陷 Al_{Li} 比 Li_{Al} 对浓度较敏感，浓度的变化对 Al_{Li} 影响较大，尽管 Al_{Li} 占位几率随 Li 浓度增加逐渐降低，但仍远远大于 Li_{Al} 占位几率，只是二者间的差距略有减小。

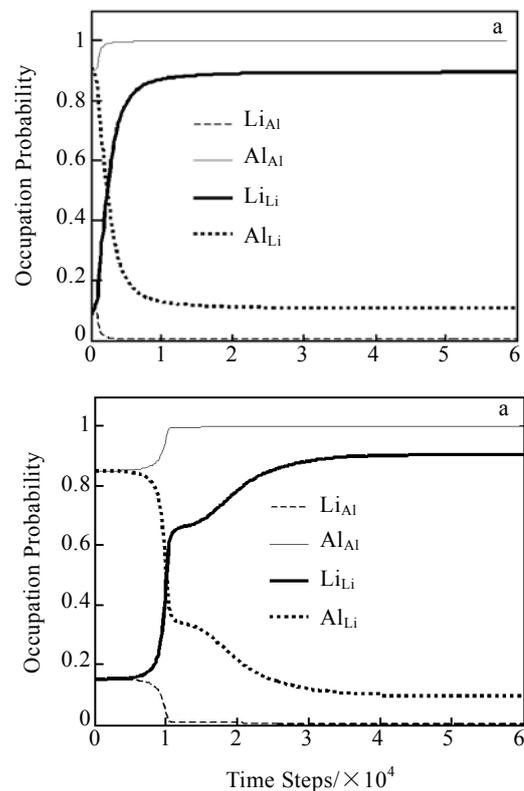


图 4 200 °C 时不同浓度下， Al_3Li 相中 Al、Li 原子占位几率随时间的演化曲线

Fig.4 The Al, Li atoms occupation probability evolution in Al_3Li phase at different concentrations at 200 °C: (a) $C_{Li}=8\%$ and (b) $C_{Li}=15.5\%$

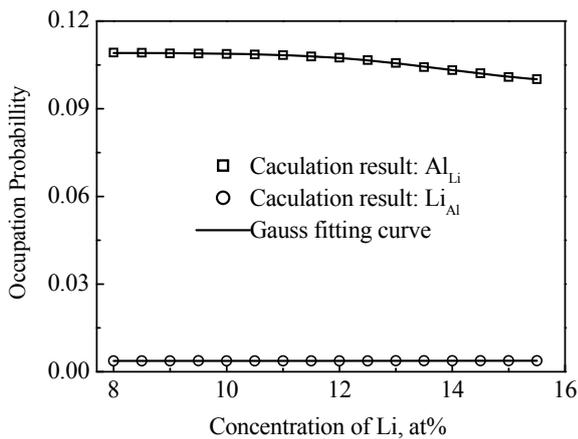


图 5 200 °C 时, Al_3Li 相反位缺陷 Li_{Al} , Al_{Li} 的占位几率随 Li 浓度变化曲线

Fig.5 The relation between Li_{Al} , Al_{Li} occupation probability in Al_3Li phase and concentration at 200 °C

3 结 论

1) Al_3Li 相中反位缺陷主要以 Al_{Li} 为主, 同时存在少量的 Li_{Al} , 二者均从初始高度反位状态随沉淀过程的进行逐渐减小至一平衡值并保持恒定, 且 Li_{Al} 浓度先于 Al_{Li} 到达平衡值。

2) 反位缺陷 Li_{Al} 、 Al_{Li} 浓度均随温度的升高而上升, Li_{Al} 浓度保持在 $10^{-4}\sim 10^{-3}$ 数量级, Al_{Li} 浓度保持在 $10^{-2}\sim 10^{-1}$ 数量级, Al_{Li} 浓度随温度上升变化幅度较 Li_{Al} 大, 且远远高于同温下的 α_{Li} 浓度, 温度越高, 二者的差距越大。

3) 浓度变化对反位缺陷的影响远不及温度对其影响大, 随 Li 含量的增加, Al_{Li} 浓度缓慢降低, 保持在 10^{-1} 数量级; Li_{Al} 浓度略有上升, 保持在 10^{-3} 数量级, 仍远远小于 Al_{Li} 浓度。

参考文献 References

- [1] Fu C L, Painter G S. *Acta Mater*[J], 1997, 45(2): 481
- [2] Numakura H, Ikeda T, Nakajima H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 312: 109
- [3] Liu J B, Johnson D D, Smirnov A V. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 3601
- [4] Geng C Y, Wang C Y, Yu T. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(18): 5427
- [5] Song Y, Guo Z X, Yang R. *Journal of Light Metals*[J], 2002, 2(3): 115
- [6] Hu Q M, Yang R, Hao Y L *et al. Phys Rev Lett*[J], 2004, 92(18): 185 505
- [7] Yu Song(于松), Wang Congyu(王崇愚) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56: 3212
- [8] Li Xiaoling(李晓铃), Chen Zheng(陈 铮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2001, 25(5): 325
- [9] Wang Yongxin(王永欣), Chen Zheng(陈 铮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 46
- [10] Khachaturyan A G. *Theory of Structural Transformation in Solids*[M]. New York: Wiley, 1983: 136
- [11] Khachaturyan A G *et al. Metall Trans*[J], 1988, 19A: 249

Microscopic Phase-Field Simulation of Antisite Defect Evolution of Al_3Li Phase

Sun Liyan, Chen Zheng, Wang Yongxin, Zhang Jing, Miao Haichuan, Zhong Hanwen

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Based on the microscopic phase-field dynamic diffusion equation (the Langevin equation), the effects of concentration and temperature on the antisite defect evolution in Al_3Li phase are investigated. The results show that the main antisite defect in Al_3Li phase is Al_{Li} , in which the Li sites are taken by Al atoms; there also exists a little amount of Li_{Al} , in which the Al sites are taken by Li atoms. The two antisite defects are all increase with the increase of temperature, and the rising rate for Al_{Li} is far larger than for Li_{Al} . With the increase of Li concentration, the Al_{Li} concentration decreases slowly and the Li_{Al} concentration increases slightly, but still far less than the Al_{Li} concentration. It is found that the effects of temperature on the antisite defects are more obvious than the concentration.

Key words: antisite defect; Al_3Li phase; microscopic phase-field

Biography: Sun Liyan, Master, Department of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88474095, E-mail: zhsunliyan@yahoo.cn