

外层对势对 Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀ 合金 Cr 替代行为影响的微观相场研究

赵彦, 陈铮, 王永欣, 霍进良, 张利鹏, 张静

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 通过微观相场方法研究了 Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀ 合金第三, 四层原子间对势对 γ' 相中 Cr 原子替代行为的影响。结果表明: 从 γ' 相的 Al、Cr 原子长程序参数的演化可以看出, Cr 的长程有序度小于 1, Cr 原子对 Al, Ni 均有替代, 且第三层与第四层原子间对势对 Cr 原子在 γ' 相中的饱和溶解度趋势的影响相反。而第三层 Ni-Al、Ni-Cr 对势增大, 使 Cr 占据 α 亚格点位置的几率减小, β 格点位置的几率增大, 第四层 Ni-Al、Ni-Cr 对势的作用与之相反, 而 Al-Cr 第三层对势的增大使 Cr 占据 2 种亚格点位置的几率均有所增大, 第四层 Al-Cr 对势的增大使 Cr 占据 α 格点位置的几率减小, 占据 β 格点位置的几率增大。

关键词: 对势; 替代行为; 相场模型; Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0090-05

Ni-Cr-Al 合金中 Cr 原子的替代行为问题, 受到广泛关注^[1~6], 采用模拟方法, 对 Cr 原子的替代行为进行讨论, 过去集中在原子的短程作用(SRO)上, 通过键对的强弱来分析, A. O. Mekhrabov^[2]通过第一性原理赝势方法证实, Cr 原子在 Ni₃Al 的 L1₂ 结构中对 Ni、Al 均有较强的替代行为, C. Pareige^[5]应用蒙特卡罗分子动力学方法结合三维原子探针的实验结果表明, 在 Ni-Cr-Al 合金的原子演化中同样有着 Ni₃Cr 的短程有序结构, Cr 原子有替代 Ni、Al 原子的行为, 且偏向替代 Al 原子。

实验及计算结果表明, Cr 原子在有序化过程中对 Ni、Al 原子存在替代行为。基于平均场理论的微观相场模型是原子尺度模拟的有效方法^[7~11], 它可以通过长程有序方法认识原子的占位行为。基于此, 褚忠^[11]应用该方法对 Cr 原子的替代行为进行了探讨, 该方法的优点在于, 通过占位几率表达了原子在形成超结构过程中的替代行为, 并通过长程方法表示出 Cr 原子在 γ' 相中的有序度的演化。模拟结果表明, Cr 在 L1₂ 相区的溶解度较小, 而在该相区内择优替代 Al 位。这与实验有较好的一致性。

在相场模型中, 应用原子间的有效作用对势进行模拟, 其为该模型中唯一的输入变量, 而原子间作用势与核外电子的轨道分布有着密切的联系, 随外加能量场的变化, 电子的激发, 原子间作用势也发生变化,

其原子的替代行为将发生一定程度的改变。例如: 在利用场离子效应的原子探测(FIM)等实验中, 原子处于高激发态, 原子间的作用势发生较大幅度的变化, 因此, 不同原子间作用势下的模拟结果可以反映外场变化与原子行为的对应关系。基于此, 本研究通过在不同第三、四层原子间对势下, L1₂相内 Cr 的饱和溶解度, α 、 β 位置的占位几率的分析, 讨论了 Cr 原子替代行为。

1 理论模型

微观相场动力学方程是基于 Onsager 和 Ginzburg-Landau^[8,12]理论, 通过晶格位置 r 在 t 时刻的占位几率 $P(r, t)$, 来描述原子组态和析出相形貌, 其变化率与热力学驱动力成正比, 即:

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = \sum_{r'} L(r-r') \frac{\delta F}{\delta P(r', t)} \quad (1)$$

自由能的表达式为:

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

式中, 前一项求和为原子间的化学作用项, 后一项求

收稿日期: 2008-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50671084); 国家高技术发展计划项(2002AA331050)和陕西省自然科学基金项目资助

作者简介: 赵彦, 男, 1981年生, 博士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88474095, E-mail: zhaoyan8626@126.com

和为系统的热力学求和项。 $V_{ab}(r-r')$ 是 a 和 b (A, B 或 C)原子之间在位置 r 和 r' 的相互作用能, 由相互作用势的求解公式得:

$$V_{ab}(r-r')=W_{aa}(r-r')+W_{bb}(r-r')-2W_{ab}(r-r') \quad (3)$$

式中, W_{aa} 、 W_{bb} 、 W_{ab} 为 a 与 b 原子、b 与 b 原子、a 与 b 原子, 分别在 r 和 r' 位置的对势。在此为更准确地描述自由能, 采用四近邻原子间对相互作用势近似描述原子间的相互作用, V_{ab}^1 、 V_{ab}^2 、 V_{ab}^3 、 V_{ab}^4 分别是第一、二、三、四近邻原子间相互作用能, 放入 fcc 倒易空间中求解:

$$\begin{aligned} V_{ab}(k) = & 4V_{ab}^1(\cos \pi h \cdot \cos \pi k + \cos \pi h \cdot \cos \pi l \\ & + \cos \pi k \cdot \cos \pi l) \\ & + 2V_{ab}^2(\cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi l) \\ & + 8V_{ab}^3(\cos 2\pi h \cdot \cos \pi k \cdot \cos \pi l + \cos \pi h \\ & \cdot \cos 2\pi k \cdot \cos \pi l + \cos \pi h \cdot \cos \pi k \cdot \cos 2\pi l \\ & + 4V_{ab}^4(\cos 2\pi h \cdot \cos 2\pi k + \cos 2\pi h \cdot \cos 2\pi l \\ & + \cos 2\pi k \cdot \cos 2\pi l) \end{aligned} \quad (4)$$

其中: $k = (k_x, k_y, k_z) = 2\pi(ha_1^* + ka_2^* + la_3^*) \quad (5)$

式中: h 、 k 、 l 分别为倒易晶格位置, a_1^* 、 a_2^* 、 a_3^* 为倒易晶格单位矢量。代入方程求解得到每个格点位置的原子的占位几率。这里最终是以三维图像的二维投影来显示^[7]。

图 1 为 fcc 的空间三维结构及其在(001)面的二维投影。为方便讨论, 定义 fcc 顶角位置为 β 格点位置, 面心位置为 α 格点位置, Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀ 合金在时效时形成 L1₂ 有序相的过程中, Ni 原子占据 α 格点位置, Al 占据 β 格点位置, 由于 Cr 的加入, 将会对 Ni、Al 原子产生替代。

本研究采用该模型, 以 873 K 下的有效作用势为基准, 原子间对势的值参考 R.Caudron^[13]的实验值, 使其第三, 四层的原子间作用势增加 ± 4 meV, 来讨论随原子间对势的变化, Cr 原子在 γ' 相中的饱和溶解度, 及由对势变化对 Cr 原子替代 Ni、Al 行为的影响。

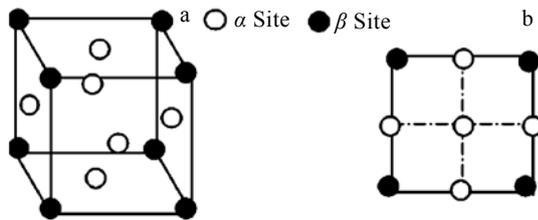


图 1 γ' 相的结构示意图及其[001]方向上的二维投影

Fig.1 The crystal structure of γ' phase (a) and the project in the [001] direction (b)

2 模拟结果与分析

2.1 合金原子有序化机制的分析

Ni-Cr-Al 合金在有序/无序转变过程中, 会形成 L1₂ 超结构的 γ' 相, 其中, 在平均场近似下, 可以从长程有序角度表达原子形成超结构的过程。基于此, 应用长程序参数来表示有序相形成时原子的有序化程度。其序参数表达式^[15]为:

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

式中 $P(i, j)$ 为原子在 (i, j) 位置的占位几率, $C(i, j)$ 为原子在晶格中的平均占位, 当 $\eta=1$ 时, 为完全有序状态, 即该合金原子分别占据 2 种亚格点位置的其中一种, 而 $\eta \neq 1$ 时, 则对 2 种亚晶格位置均有一定的几率占位。

图 2 显示了 L1₂ 相在形核长大过程中, Al 和 Cr 原子的长程序参数与浓度随时间的变化。从图 2 中可以看到, 在 L1₂ 相的中心位置, Al 原子的长程序参数在 2000 步时达到 1, 此后, Al 原子的长程有序化由中心向外扩展, 而浓度并没有发生大的变化, 该阶段属于等成分有序化, 随着进一步的演化, 在 γ' 相区内, Al 的浓度缓慢增加, 有序化向 γ' 相的径向方向继续扩展, 且达到 1。说明该相中的 Al 原子几乎全部处于 β 格点位置, 这个阶段有着失稳分解的特征。因此, 该有序相的形核机制为等成分有序化+失稳分解。由于 Cr 的加入, 其对 γ' 相微观结构产生影响。从图 2b, 2d 可以看到, Cr 原子的长程序参数曲线的演化规律是在中心位置先达到稳定, 随后, 长程有序度增大, 但终值未达到 1, 说明 Cr 原子的最终状态是同时占据 2 种格点位置, 对 Ni 位和 Al 位有所替代。而浓度表明, 起初 Cr 在 L1₂ 相区内处于过饱和状态, 随着 Cr 原子从该相区内析出, 最终 Cr 的溶解度达到饱和而平衡。在模拟中, Cr 原子的饱和溶解度关系到其在 L1₂ 相区的溶解能力, 及对 Ni、Al 原子的替代行为, 对讨论有一定的意义。

2.2 第三, 四层对势对 Cr 在 γ' 相中的饱和溶解度的影响

表 1 为在 873 K 下, Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀ 合金随原子间对势的变化。可见, γ' 相区内 Cr 原子的饱和溶解度的改变。其中, 3, 4 表示计算的对势的层数, ± 4 meV 表示原子间对势的增加值。通过该模型的计算, 在无外加势场, 即无原子间对势变化的条件下, Cr 在 L1₂ 相中的饱和溶解度约为 6.2%。当对势的增加值在 ± 4 meV 范围内变化时, Cr 在 γ' 相中的饱和溶解度仅有约 0.5%的改变, 从变化趋势看, 随第三层 Ni-Al 原子间对势增大, Cr 原子的饱和溶解度减小, 而 Ni-Cr、Al-Cr

第三层原子间对势的增加使 Cr 原子的饱和溶解度增大。第四层原子间对势对 Cr 饱和溶解度的影响趋势与

第三层相反。其中，影响最大的是 Ni-Cr 第三层对势，最小的为 Ni-Al 第四层对势。

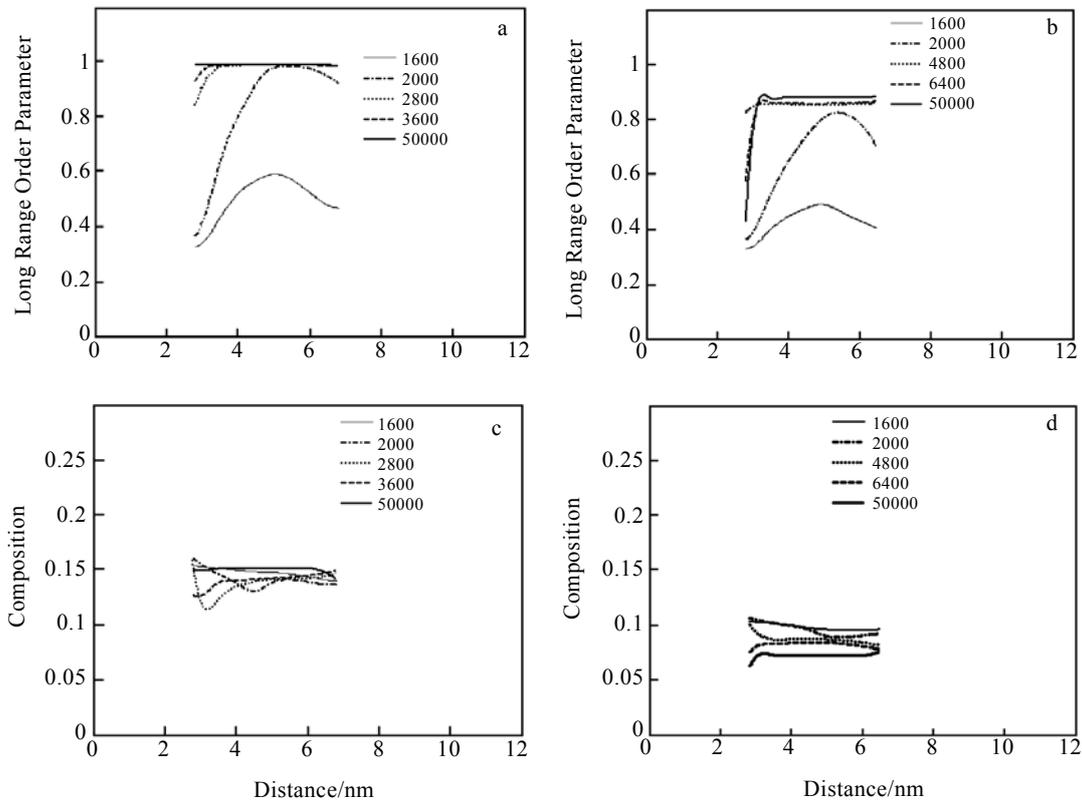


图 2 Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀ 合金在 873 K 下 Al, Cr 原子在 γ' 相中的长程序参数与浓度随时间的变化

Fig.2 Al's long range order parameter (a) and composition(c); Cr's long range order parameter (b) and composition(d) in Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀ temperature 873 K

表 1 不同外层原子间作用势下, Cr 在 γ' 相中的饱和溶解度及变化趋势

Table 1 Cr's saturated solubility and change trends in γ' phase in the different atomic potential

	$C_{Cr}(-4 \text{ meV})$	$C_{Cr}(+4 \text{ meV})$	Change trends
Ni-Al (3)	0.0634	0.0598	Decrease
Ni-Cr (3)	0.0550	0.0664	Increase
Al-Cr (3)	0.0592	0.0635	Increase
Ni-Al (4)	0.0612	0.0616	Increase
Ni-Cr (4)	0.0640	0.0586	Increase
Al-Cr (4)	0.0633	0.0589	Decrease

2.3 第三, 四层原子间对势对 Cr 原子替代行为的影响

基于以上的讨论, 可以看到, γ' 相中 Cr 原子的溶解度在 6.2% 左右, 与实验值 (~10%)^[5] 有一定的差异, 但与蒙特卡洛计算的结果^[14] (~6%) 相近, 且第三层对势对 Cr 饱和溶解度的影响与第四层相反, 而原子的长程有序度表明, 在 L1₂ 相中, 存在 Cr 对 Ni、Al 原子的替代。随着原子间对势增大, 饱和溶解度的变化,

Cr 原子在 L1₂ 结构中的 2 种亚格点的占位发生变化。下面以第四层 Ni-Al、Ni-Cr、Al-Cr 原子间对势为例, 讨论 Cr 原子的替代行为。其中, 图 3 中的实线表示有效作用对势的模拟结果。可以看到, Cr 在 2 种亚格点位置最终占位几率的模拟结果为: $C_{Cr}^{\alpha}=0.0198$, $C_{Cr}^{\beta}=0.2723$, 其中, 上标 α 、 β 表示格点位置, 下标 Cr 表示为 Cr 的占位几率。

图 3 显示了随第四层原子间对势的增大, α 、 β 位置 Cr 原子的占位几率随时间的变化规律, 这里以 γ' 相 L1₂ 超结构的出现时间作为起始点, 然后, 对 2 种亚格点位置 Cr 原子的占位几率在整个 γ' 相区内做平均, 以表示在某种亚格点位置 Cr 原子对该位置原子的替代行为, 其中实线表示对势的实际参考值, 虚线和点线表示与实际参考值偏离的对势值。从中可以看到, 随 γ' 相的出现, Cr 占据 2 种亚格点位置的几率经历先下降后趋于平衡的过程, 从占位几率来看, Cr 主要替代 Al 位, 其 β 位置的占位几率达到 27% 左右, 即对 Al 位的替代达到 27% 左右, 从第四层原子间对势的模

拟结果可以看出, V_{Ni-Al}^4 、 V_{Ni-Cr}^4 的增大使得 Cr 占据 α 格点位置的几率增加, 占据 β 格点位置的几率减小, 而 V_{Al-Cr}^4 对 Cr 原子在 2 种格点位置的占位影响与 V_{Ni-Cr}^4 和 V_{Ni-Al}^4 相反, 在同样的原子间对势增幅下, V_{Ni-Cr}^4 对 Cr 在 2 种格点位置的占位行为影响最大, 对 Ni、Al 的替代行为的影响也最大。

基于以上的讨论, 对第三, 四层原子间作用势对 Cr 在 2 种格点位置的最终占位的模拟结果示于表 2。在 873 K 下, Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀ 时效 500 000 时间步, 不同对势作用下, Cr 原子的在 2 种亚格点位置占位几率的增加值。其中, 括号里的 3, 4 表示对势的层数, +4 meV、-4 meV 为原子间对势的增加值。由表 2 可知, 对于 α 格点位置, 随 Ni-Al、Ni-Cr 第三层对势的增大, Cr

的占位几率减小, Al-Cr 第三层对势增大, Cr 占位几率增大。第四层原子间对势的变化对 Cr 占位几率的影响与第三层相反。而对于 β 格点位置, Ni-Al、Ni-Cr、Al-Cr 第三层对势的增大均使 Cr 原子占位几率增大, Ni-Al、Ni-Cr 第四层对势的增加对 Cr 占位几率的影响与第三层相反, Al-Cr 第四层对势的增大促进 Cr 在 β 位置的占位几率的增大。从结果来看, Ni-Al、Ni-Cr 原子间对势, 对 Cr 替代 Ni、Al 的趋势是相同的, 且第三层对势增大使 Cr 占据 α 位置的几率增大, 占据 β 位置的几率减小, 第四层的作用与之相反。而 Al-Cr 第三层对势的增大使得 Cr 占据 2 种亚点阵位置的几率均有所增大, 第四层 Al-Cr 对势的增大使 Cr 占据 α 格点位置的几率减小, β 格点位置的几率增大。

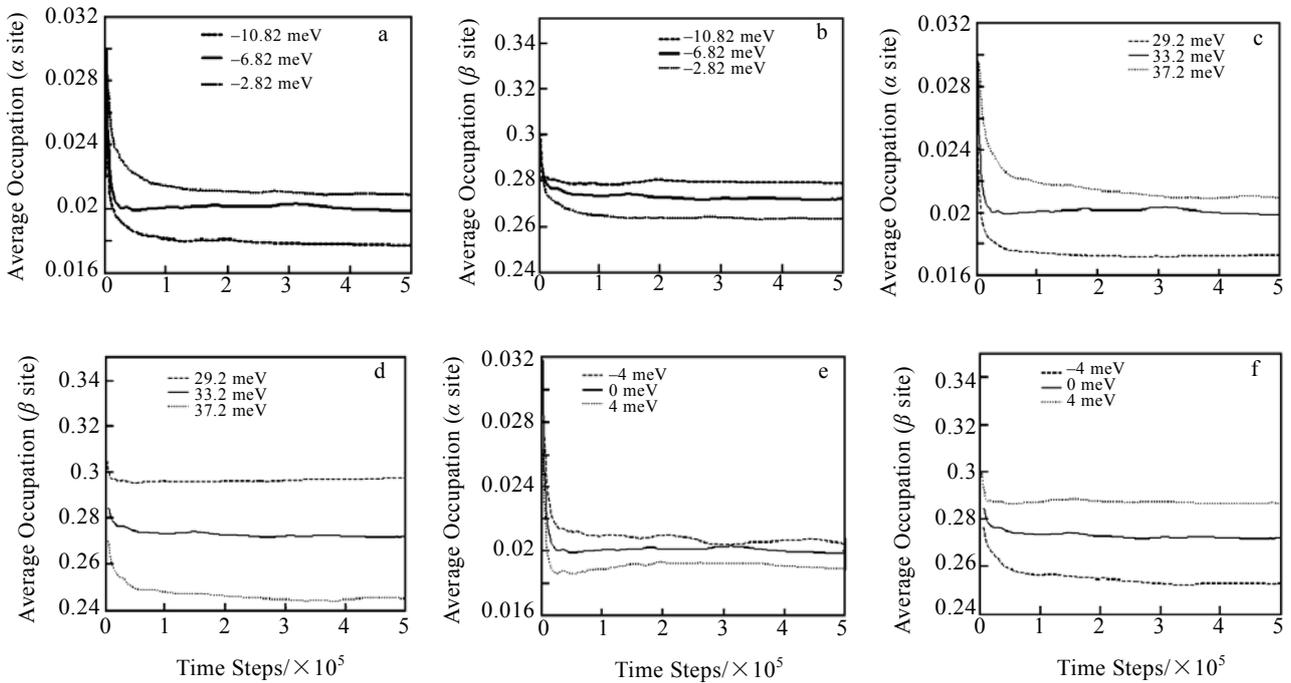


图 3 Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀ 合金在 873 K 不同原子间对势下, Cr 原子占据 α 、 β 格点位置占位几率随时间的变化

Fig.3 The evolution of the Cr occupation at α and β sites in different atomic potential (a), (b)Ni-Al; (c),(d): Ni-Cr; (e),(f): Al-Cr in Ni₇₅Al₁₅Cr₁₀ temperature 873 K

表 2 不同第三、四层原子间作用势对 α 、 β 格点位置的占位几率增量

Table 2 The increment of occupation at α and β sites in the different third and fourth nearest atomic potential

	$\Delta_1 C_{Cr}^\alpha (-4 \text{ meV})$	$\Delta_2 C_{Cr}^\alpha (+4 \text{ meV})$	$\Delta_1 C_{Cr}^\beta (-4 \text{ meV})$	$\Delta_1 C_{Cr}^\beta (+4 \text{ meV})$
Ni-Al (3)	+0.0014	-0.0026	-0.0001	+0.0001
Ni-Cr (3)	+0.0016	-0.0010	-0.0001	+0.0214
Al-Cr (3)	-0.0030	+0.0020	-0.0013	+0.0002
Ni-Al (4)	-0.0020	+0.0010	+0.0075	-0.0079
Ni-Cr (4)	-0.0024	+0.0012	+0.0247	-0.0423
Al-Cr (4)	+0.0005	-0.0010	-0.0193	+0.0144

A. O. Mekhrabov^[2]在模拟过程中选用原子间的短程相互作用作为研究对象,以原子间的相互作用势为变量,验证了 Cr 的替代行为,并说明其物理机制,通过原子的长程有序度角度,对 Cr 原子的替代行为进行了讨论,在应用该模型的过程中,为了计算准确,选择了四近邻原子间对势,而四近邻原子间对势也是,可以模拟的最外层对势。对三、四层原子对势的讨论可以看出,不同层的原子间作用势,对原子的占位行为有着不同的作用。

3 结 论

1) 在 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{15}\text{Cr}_{10}$ 合金中, Cr 原子的长程序参数的终值小于 1, 说明 γ' 相中 Cr 对 Ni、Al 原子存在替代。

2) 该合金中, Ni-Al 第三层原子间对势增大, γ' 相中 Cr 原子的饱和和溶解度减小, Ni-Cr、Al-Cr 第三层原子间对势的增大, Cr 在 γ' 相中的饱和和溶解度增大, 而第四层原子间对势对 Cr 原子饱和和溶解度的影响与第三层相反。

3) Cr 原子在有序化过程中对 Ni、Al 原子均有一定的替代, 而择优替代 Al 的位置, 与实验有着较好的一致性。

4) 随 Ni-Al、Ni-Cr 第三层原子间作用势增大, Cr 替代 Ni 位的几率减小, 替代 Al 位的几率增大, 而第四层对势对 Cr 替代行为的影响与第三层相反。随 Al-Cr

第三层原子间对势的增大, Cr 替代 Ni 位和 Al 位的几率均有所增大, 而第四层 Al-Cr 原子间对势的增大, 使 Cr 替代 Ni 位的几率减小, 替代 Al 位的几率增大。

参考文献 References

- [1] Jiri Cermak, Ales Gazda, Vera Rothova. *Intermetallics*[J], 2003, 11(9): 939
- [2] Mekhrabov A O *et al. Acta Materialia*[J], 1997, 45(3): 1077
- [3] Marty A *et al. Acta Mater*[J], 1990, 38(2): 345
- [4] Ochiai S *et al. Acta Metal*[J], 1984, 32: 289
- [5] Pareige C *et al. Acta Mater*[J], 1999, 47(6): 1889
- [6] Wu Y P *et al. Acta Mater*[J], 1989, 37(10): 2835
- [7] Poduri R *et al. Acta Mater*[J], 1998, 46(5): 1719
- [8] Poduri R *et al. Acta Mater*[J], 1997, 45: 245
- [9] Li Yongsheng(李永胜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 200
- [10] Zhu Zhong(褚忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 242
- [11] Chu Zhong *et al. Chin Phys Lett*[J], 2005, 22(8) : 1841
- [12] Miyazaki T *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2001, A312: 38
- [13] Caudron R *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 1992, 180(6): 822
- [14] Saito Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 223: 10
- [15] Chen L Q *et al. Acta Metal Mater*[J], 1994, 42(9): 2943

Phase Field Study for the Influence of Shell Potential to Cr Substitute Behavior in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{15}\text{Cr}_{10}$

Zhao Yan, Chen Zheng, Wang Yongxin, Huo Jinliang, Zhang Lipeng, Zhang Jing

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

Abstract: The effects of the Cr substitutional behavior in the different third and fourth nearest interactive potential is studied by the phase field method in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{15}\text{Cr}_{10}$ at temperature 873 K. The results show: the evolution of the Cr long range order parameter demonstrates the existence of Cr's substitution for both Ni and Al sites in L1_2 type ordered structure, and whose solubility in γ' phase is opposite between the third and fourth shell potential. Besides that, with the increase of the Ni-Al, Ni-Cr third nearest pairwise potential, the occupation of Cr at α sublattice sites enhance while β site's occupation falls down, but for the Ni-Al, Ni-Cr third nearest pairwise potential, this tendency reverse. As the Al-Cr third pairwise potential increase, the Cr occupation at α and β sites increase. Otherwise the increase of the Al-Cr fourth nearest pairwise potential promotes Cr's substitution for the Ni sites and decrease Cr's substitution for Al sites.

Key words: pairwise potential; substitute behavior; phase-field model; $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{15}\text{Cr}_{10}$ alloy

Biography: Zhao Yan, Candidate for Ph. D., College of Material Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88474095, E-mail: zhaoyan8626@126.com