

微观相场法研究高铝 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 中 Ni_3Al 反位缺陷

张 静, 陈 铮, 张利鹏, 来庆波, 徐 聪

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用微观相场法研究高 Al 浓度 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金析出相 Ni_3Al 的反位缺陷随 Al 浓度增高的变化规律。选取在 1150 K 温度下时效从 8 at%Al 至 20 at%Al 的共 14 个合金作为研究对象。研究结果显示: 此类型合金主要反位缺陷类型是 V_{Al} 、 Ni_{Al} ; 随 Al 浓度增高, 反位缺陷 Al_{Ni} 增高; 而 Ni_{Al} 、 V_{Al} 、 V_{Ni} 3 种反位缺陷变化与 Al 浓度和 Ni_3V 析出与否相关, Al 浓度稍低时, 有 Ni_3V 相析出, Al 浓度增高反位缺陷 Ni_{Al} 降低, V_{Ni} 升高, V_{Al} 没变化; Al 浓度稍高时, 无 Ni_3V 相析出, Al 浓度增高反位缺陷 Ni_{Al} 稍有降低, V_{Ni} 、 V_{Al} 明显降低。

关键词: 反位缺陷; $L1_2$ 结构 Ni_3Al ; 微观相场

中图分类号: TG111.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0416-05

反位缺陷可简单定义为对于包含 A 和 B 两种亚晶格位置 A_3B 型金属间化合物, A 原子占据 B 亚晶格位置, 即形成 B 位置反位缺陷, 表示为 A_B , 相应地, B 原子占据 A 亚晶格位置, 即形成 A 位置反位缺陷, 表示为 B_A 。反位缺陷是有序金属间化合物中的一种结构缺陷, 是点缺陷的一种, 清楚反位缺陷, 能更好地阐释金属间化合物的性质。

S. M. Foiles^[1]用EAM法研究 Ni_3Al 点缺陷, 计算结果表明反位缺陷形成能较低, 反位缺陷是 Ni_3Al 缺陷的主要类型。R. A. Johnson^[2]用EAM法研究 Cu_3Au 反位缺陷发现, 偏离化学计量比伴随反位缺陷产生。C. L. Fu^[3]用第一性原理计算 Ni_3Al 反位缺陷, 同样发现反位缺陷在 Ni_3Al 中占较大分量。B. Meyer^[4]用ab initio计算 $B2$ 结构 NiAl 缺陷, 发现偏离化学计量比伴随反位缺陷。J. A. Brown^[5]用蒙特卡洛法 NiAl 低晶面指数缺陷发现 Ni_{Al} 反位缺陷。Y. Mishin^[6]综合第一性原理, 试验和EAM法研究 Ni_3Al , 发现反位缺陷。A. O. Mekhrabov^[7]等人研究 $L1_2$ 结构 Ni_3Al 添加第三组元的有序化特征, 系统说明了不同元素择优占位倾向并指出V优先占据Al格点, H. F. Sluiter Marcel^[8]和A. V. Ruban^[9]致力于理论计算第三组元在 Ni_3Al 中的择优占位。V作为第三组元添加到Ni-Al合金, 形成 DO_{22} 结构的 Ni_3V , 可作为Ni基高温合金的强化相。陈律^[10]用第一性原理研究 RuAl 点缺陷, 富Al时易形成Al反位, 富Ru时易形成Ru反位。

现行的研究反位缺陷大多是借助于计算机, 其方

法多为基于量子力学密度泛函的第一性原理, 从头算起能方法、EAM势等, 而常用的相关软件多为 Material studio、VASP 等, 其方式是通过计算金属间化合物键合的形成能来表征各种缺陷的大小。微观相场法多被用于模拟组织演化^[11~13], 据作者所知, 用微观相场法研究反位缺陷尚未见报道, 这种方法可明确的表征反位缺陷随时间的动态变化过程。本研究借助于微观相场法, 通过输入原子间相互作用势计算各原子占位几率, 通过占位几率值研究高 Al 浓度 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金反位缺陷随 Al 浓度增高时的变化规律。

1 理论模型

微观相场方程由 Khachaturyan 创建, 实际是 Cahn-Hilliard 扩散方程的微观离散格点形式, 由 L. Q. Chen^[14]等人做了发展。它以原子占据晶格位置的几率为场变量来描述原子组态和相形貌, 在三元系中分别用 $P_A(r, t)$ 、 $P_B(r, t)$ 、 $P_C(r, t)$ 表示 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, önsager 型扩散微扩散方程为^[15]:

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

$L_{\alpha\beta}(r-r')$ 是与单位时间内 α 和 β 原子在格点位置 r

收稿日期: 2008-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(50671084, 50875217); 西北工业大学博士论文创新基金(CX200806); 中国博士后科学基金(20070420218)和陕西省自然科学基金项目资助

作者简介: 张 静, 女, 1982 年生, 博士生, 西北工业大学材料学院, 电话: 029-88474095, E-mail: czlovejingjing@yahoo.com.cn

和 r' 上的交换几率有关的常数, $\alpha, \beta = A, B$ 或 C , $V_{\alpha\beta}(r-r') = V_{\alpha\beta}(r-r')_{at} + V_{\alpha\beta}(r-r')$ 是 α 和 β 之间在位置 r 和 r' 的相互作用能, 其包括短程化学作用 $V_{\alpha\beta}(r-r')_{at}$ 和长程应力相互作用 $V_{\alpha\beta}(r-r')_{el}$, F 为体系的总自由能, 在平均场近似下表示为:

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

方程(1)为一确定性方程, 为描述形核过程, 需添加一随机项来模拟热起伏, 使方程(1)变为一随机方程, 为此需添加方程:

$$\xi(k, t) = p_f \sqrt{2k_B T L(k) \Delta t} \mu(r, t) \quad (3)$$

以满足形核要求。此项满足涨落-耗散理论, μ 是在 t 时刻和特定格点 r 处符合正态分布的随机数, 其均值为 0, 标准差为 1, Δt 为时间步长, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, $L(k)$ 和原子跃迁有关的常数, P_f 为保持数值稳定性的修正因子。

耦合方程(1), (2), (3), 作傅里叶变换, 在倒易空间中求解, 然后经一次逆傅里叶变换转换为正空间下的原子占位几率值。

2 结果与讨论

选择 Al 浓度从 8at% 增高至 20at%, 1150 K 温度下时效的 $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ 合金为研究对象。为保证所研究问题的代表性, 首先选择合金为 8at%Al, 此后在此基础上依次增加 1at%Al, 一共计算了包括 8at%Al 至 20at%Al 的共 14 个不同浓度的合金。此 Al 浓度范围的 $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ 合金在 1150 K 下时效, 随 Al 浓度增高沉淀相逐渐从 $DO_{22} + LI_2$ 两相区向 LI_2 单相区过渡, 根据由平均场理论计算的相图, 1150 K 时约在 $C_{Al} = 14.5at\%$ 时不再有 DO_{22} 相从基体中析出, 本实验计算结果与此相图完全符合。

图 1 是不同浓度 $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ 合金在 1150 K 时效时平衡时的组织图。图中白色格点区域代表 DO_{22} 结构的 Ni_3V , 灰色区域代表 LI_2 结构的 Ni_3Al 。从图中可以看出随 Al 浓度升高, Ni_3V 逐渐减少至无, 而 Ni_3Al 相却越来越多。本研究旨在通过增加 Al 浓度, 减少 Ni_3V 相、增加 Ni_3Al 相这一过程来研究 Ni_3V 的析出与否对 Ni_3Al 相反位缺陷及 V 择优占位的影响。

图 2 是 $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ 合金在 1150 K 时效时 Ni_3Al 和 Ni_3V 体积分随时间和浓度的演化曲线。图中带数字的箭头代表相应浓度下各相的体积分数。图 2a 代表 Ni_3Al 体积分数, 图 2b 代表 Ni_3V 体积分数, Ni_3Al 体积分数增大, Ni_3V 体积分数减小, 在约 $C_{Al} = 14.5 at\%$ 时, Ni_3V 体积分数基本达最小值, 即基本没有 Ni_3V 从基体中析出, 与图 1 的组织演化图相对应。研究随 Al 浓度增大时的 Ni_3Al 反位缺陷演化特征, 可根据是否有 Ni_3V 从基体中析出分两部分来讨论。

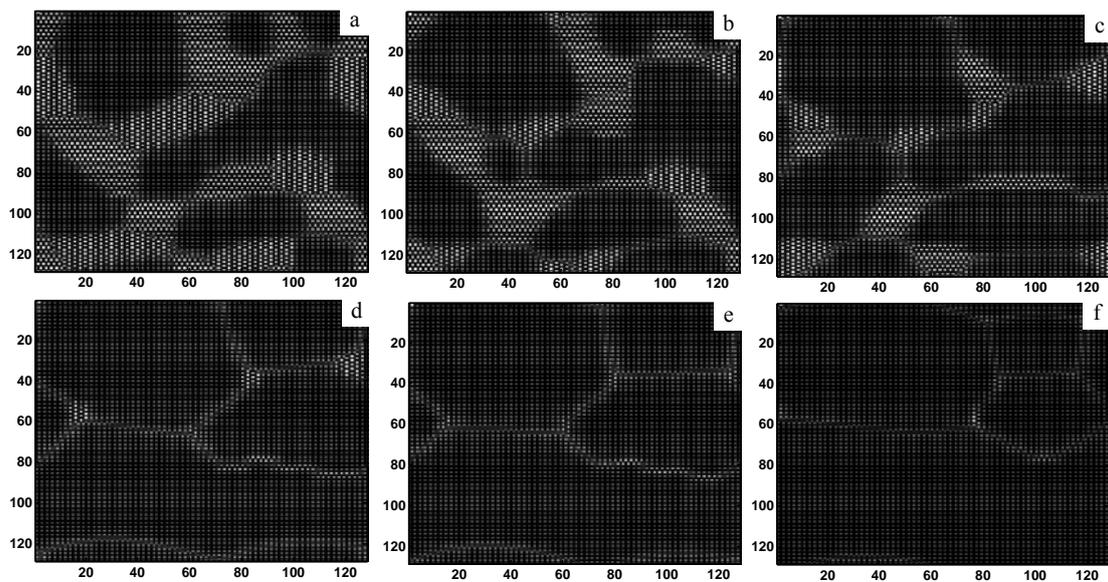


图 1 $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ 合金在 1150 K 时效时不同浓度合金平衡时的组织图

Fig.1 The equilibrium morphologies of $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ alloys aging at 1150 K: (a) $x=8$, (b) $x=10$, (c) $x=12$, (d) $x=14$, (e) $x=15$, and (f) $x=17$

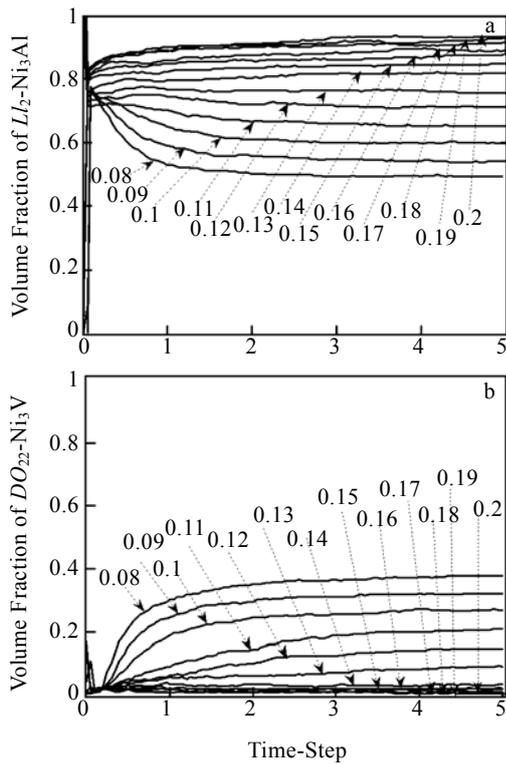


图 2 $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ 合金在 1150 K 时效时 Ni_3Al 和 Ni_3V 体积分数随时间和浓度的演化曲线(图中带数字箭头代表相应浓度下的各相的体积分数)

Fig.2 The temporal evolution curves of volume fraction of Ni_3Al and Ni_3V for different $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ alloys aging at 1150 K(marked arrows stand for the relevant volume fraction): (a) Ni_3Al and (b) Ni_3V

图 3 是 $Ni_{75}Al_{13}V_{12}$ 合金中各原子在 $L1_2$ 结构的 Ni 位和 Al 位占位几率随时间的演化曲线。本实验计算步数均为 50 万步,图 3 截取前 1 万步时的原子占位几率演化曲线。从图 3 可清楚的看出, Ni、Al、V 3 种原子在 Ni 位和 Al 位占位几率随时间延长的变化规律: 图 3 中细线型代表在 Ni 位各原子占位几率值, Ni 在该位占位几率在初始阶段即迅速升高至接近平衡, 而 Al 和 V 在此处同一时间均降低至接近平衡, Ni 在此处占位几率值很高, 其反位缺陷 Al_{Ni} 、 V_{Ni} 的值相对较低, 且平衡时 V_{Ni} 的值稍高于 Al_{Ni} ; 图 3 中粗线型代表 Ni_3Al 相 Al 位各原子占位几率值, 在此位置, Al 和 V 占位几率随时间延长而增高, Ni 在此位置占位几率随时间延长而减小, 平衡时尽管 Al 的占位几率值较高, 但同时也存在着大量的反位缺陷 V_{Al} 、 Ni_{Al} , 并且 V_{Al} 的值远远高于 Ni_{Al} 。通过上述分析和图 3 可看出, 此合金主要反位缺陷类型是 Al 位的 V_{Al} , 其次是 Ni_{Al} 也较高, 而 Ni 位的反位缺陷 Al_{Ni} 、 V_{Ni} 的值相对较低。

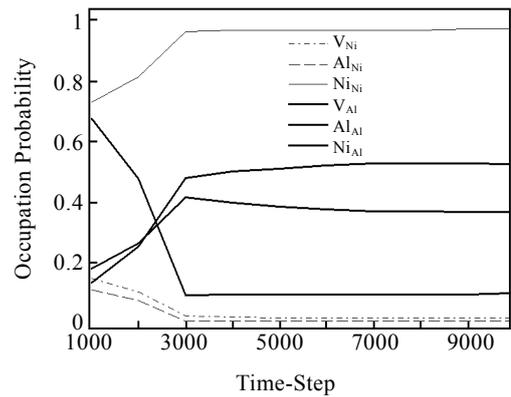


图 3 $Ni_{75}Al_{13}V_{12}$ 合金在 1150 K 时效时, Ni_3Al 中 Ni, Al, V 3 种原子在 Ni_3Al 相 α 和 β 位占位几率随时间的演化曲线

Fig.3 The temporal evolution curves of Ni, Al, V atom at the α site and β site of Ni_3Al phase for $Ni_{75}Al_{13}V_{12}$ alloy aging at 1150 K

2.1 有 Ni_3V 析出时 Ni_3Al 反位缺陷随 Al 增高的规律

图 4 是 $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ 合金在 1150 K 时效、Al 浓度在 8at%至 14at%范围内变化时, 正位原子和反位原子占位几率随 Al 浓度增高的变化曲线, 因为各种原子在不同的晶格位置占位几率值差别很大, 很难用相同刻度的纵坐标表示清楚反位原子随 Al 浓度增高的变化规律, 为便于观察和分析各种反位缺陷的演化特征, 本研究选择纵坐标的原则重在反映各种原子随 Al 增高的变化规律。

图 4a 是正位置的 Ni 和 Al 占位几率变化曲线。 Ni_{Ni} 降低, Al_{Al} 升高; 图 4b 是 Ni_3Al 相 Al 位置反位原子 Ni 和 V 占位几率随 Al 增高的变化曲线。 Ni_{Al} 降低, V_{Al} 基本不变。图 4c 是 Ni_3Al 相 Ni 位反位原子 Al 和 V 占位几率。表示为 Al_{Ni} 、 V_{Ni} 。观察图 4c 可知, 二者占位几率均随 Al 浓度增大而增大。

本研究选择合金的一个原则是: $Ni:(Al+V)$ 恒为 3:1, 即 Ni 浓度恒定不变, Al 浓度增高, 对应的 V 浓度减小。上述分析发现, 无论 Al 作为正位置原子还是反位置原子, 其占位几率的值均随 Al 浓度增高而增高; 对应的 V 原子在 Ni_3Al 相 Ni 位占位几率值却随着 V 浓度的减小而增高; 尽管初始 Ni 浓度始终保持一定比例不变, 从上述分析可看出, Ni 原子无论作为正位置原子还是作为反位置原子, 其占位几率值均随 Al 浓度增高而降低。

2.2 无 Ni_3V 析出时 Ni_3Al 反位缺陷随 Al 增高的规律

图 5 是没有 Ni_3V 从基体中析出时 Ni_3Al 反位缺陷随 Al 原子浓度升高的变化规律。图 5a 是 Ni_3Al 正位

原子 Ni_{Ni} 、 Al_{Al} 随 Al 增高的变化规律。从图中可以看出, 随 Al 浓度增高, Ni 原子占位几率稍有升高, 对应的 Al 原子占位几率升高幅度很大。图 5b 表示的是 Ni_3Al 相 Al 位置反位缺陷的变化曲线。随 Al 原子浓度增高, 此位置 V 原子占位几率大幅度下降, 而此位置的 Ni 原子占位几率则稍有下降。图 5c 是 Ni_3Al 相 Ni 位置反位缺陷随 Al 浓度增高的变化曲线。在此位置, 反位缺陷 V_{Ni} 下降, Al_{Ni} 升高。

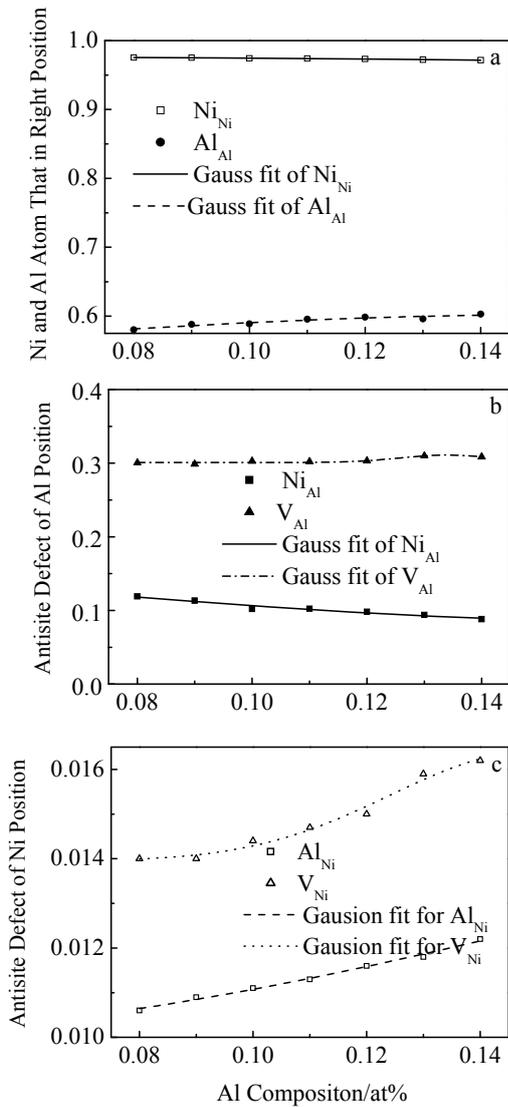


图 4 有 Ni_3V 析出时 Ni_3Al 反位缺陷随 Al 浓度增高的变化规律

Fig.4 Change law of antisite defect in Ni_3Al phase with elevated Al concentration when there is Ni_3V phase: (a) the right position atom, (b) the antisite defect at Al position, and (c) the antisite defect at Ni position

从平均场计算的相图和图 1 的平衡组织演化图及图 2 的各相体积分数来看, 本节所研究的温度范围在

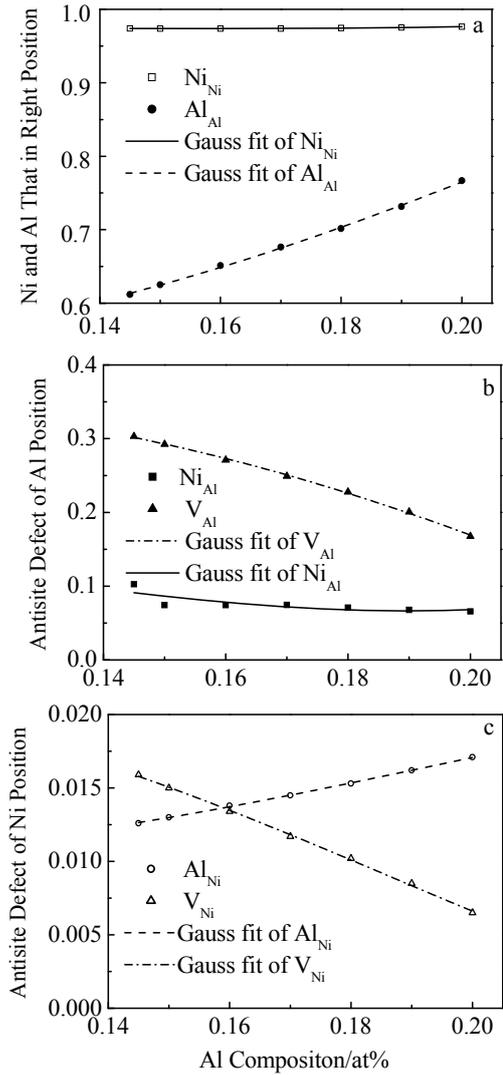


图 5 无 Ni_3V 析出时 Ni_3Al 反位缺陷随 Al 浓度增高的变化规律

Fig.5 Change law of antisite defect at Ni_3Al phase with elevated Al concentration when there is no Ni_3V phase: (a) the right position atom, (b) the antisite atom at Al site, and (c) the antisite defect at Ni site

Ni_3Al 单相区, 由于 Al 浓度的增高和对应的 V 浓度的降低, Ni_3V 相慢慢减少至无。从上述两节的分析可知, Ni_3V 的析出与否对 Ni_3Al 反位缺陷有较大影响。在有 Ni_3V 相析出时, V 在 Ni_3Al 的 Ni 亚晶格位置占位几率会随着 Al 的增高和 V 的降低而增加, 而在 Al 位置则基本保持不变, 这是一个奇怪的现象, 一种可能的解释是 Ni_3V 和 Ni_3Al 竞争形核长大, 在此竞争过程中 Ni_3Al 占据优势地位优先析出, 而 V 原子则在 Ni_3Al 晶界处偏聚, 随时间延长逐渐在 Ni_3Al 边界处析出, 而在此过程中, V 原子因为 Ni_3V 的迟迟不能形核, 会

更多的跑到 Ni_3Al 相中占据 Ni 和 Al 的位置, 形成 V_{Ni} 、 V_{Al} 反位置缺陷; V 占据 Ni_3Al 相亚晶格位置会导致 Ni_3V 析出滞后, 数量减少, 而相应更多的 V 会占据 Ni_3Al 相亚晶格位置。Al 浓度越高, Ni_3V 析出越晚, V 在 Ni_3Al 中占位几率越高。

无 Ni_3V 相析出时, 从图 2 的 Ni_3Al 体积分数可知 Ni_3Al 相体积分数相当高, 仅 Ni_3Al 一相, 此时 Ni_3Al 反位缺陷的变化较好理解, 随 Al 原子升高, Al_{Ni} 反位缺陷升高; V 原子均匀地分布在 Ni_3Al 相中, Al 增高, V 减少, 必然对应 V 在 Ni_3Al 中的占位几率减少。

在此高 Al 浓度 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 三元系合金中, 因为仅有少量或没有 Ni_3V 相析出, V 原子作为第三组元被添加到合金中, 从图 4, 图 5 可以看出, V 原子在 Ni 位置占位几率相当小, 其数量级在 10^{-2} 至 10^{-3} , 而在 Al 位置占位几率值相当大, 其数量级始终保持在 10^{-1} , V 原子优先占据 Ni_3Al 的 Al 亚晶格位置。

3 结 论

1) 研究三元系合金析出相 $L1_2$ 结构的 Ni_3Al 反位缺陷发现: 反位缺陷在此 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金中占较大分量, Al 位置反位缺陷 V_{Al} 、 Ni_{Al} 是此合金结构反位缺陷的主要类型。

2) Al 浓度升高, 对反位缺陷影响较大, 特别是对 Al_{Ni} 、 V_{Al} 。随 Al 含量加大, 反位缺陷 Al_{Ni} 明显增大。

3) 对于高 Al 浓度 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金来说, Ni_3V 的析出与否对反位缺陷有较大影响。在 Al 浓度增高的情况下, 有 Ni_3V 析出时, V_{Ni} 升高, V_{Al} 基本不变; 无 Ni_3V 析出时, 反位缺陷 V_{Ni} 和 V_{Al} 明显降低。

4) V 在 Ni_3Al 的 Al 位置占位几率远远高于其在 Ni 位置占位几率值, V 优先占据 Al 位置。

参考文献 References

- [1] Foiles S M, Daw M S. *J Mater Res*[J], 1986, 2(1): 5
- [2] Johnson R A, Brown J R. *J Mater Res*[J], 1992, 7(12): 3213
- [3] Fu C L, Painter G S. *Acta Mater*[J], 1997, 45(2):481
- [4] Meyer B, Fähnle M. *Phys Rev B*[J], 1999, 59(9): 6072
- [5] Brown J A, Mishin Y. *Phys Rev B*[J], 2003, 67: 19 5414
- [6] Mishin Y. *Acta Mater*[J], 2004, 52: 1451
- [7] Mekhrabov A O, Akdeniz M V, Arer M M. *Acta Mater*[J], 1997, 45(3): 1077
- [8] Sluiter Marcel H F, Kawazoe Y. *Phys Rev B*[J], 1995, 51(7): 4062
- [9] Ruban A V, Skriver H L. *Phys Rev B*[J], 1997, 55(2):856
- [10] Chen Lü (陈 律), Peng Ping (彭 平), Li Guifa(李贵发) *et al. Rare Metal Mat Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1065
- [11] Hu S Y, Chen L Q. *Acta Mater*[J], 2001, 49:1879
- [12] Li Yongsheng(李永胜), Chen Zheng(陈 铮), Wang Yongxin (王永欣) *et al. Rare Metal Mat Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1030
- [13] Chu Zhong (褚 忠), Chen Zheng(陈 铮), Wang Yongxin(王永欣) *et al. Rare Metal Mat Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1461
- [14] Chen L Q, Khachaturyan A G. *Acta Metal Mater*[J], 1991, 39(11): 2533
- [15] Chen L Q. *Acta Metall Mater*[J], 1994, 42(10): 3503

Microscopic Phase-Field Study of Antisite Defect of Ni_3Al in High Al Concentration $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ Alloy

Zhang Jing, Chen Zheng, Zhang Lipeng, Lai Qingbo, Xu Cong

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

Abstract: The microscopic phase-field method was employed to study the antisite defect of Ni_3Al which precipitated from high Al concentration $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ alloy. Result shows that the main antisite defect type of this alloy are V_{Al} , Ni_{Al} ; with the increasing of Al concentration, the Al_{Ni} antisite defect also increases; while changes of the other three types antisite defect Ni_{Al} , V_{Al} , and V_{Ni} are slightly complex for its dependence on the precipitation or not of Ni_3V phase; at comparatively lower Al concentration, when there is Ni_3V phase, Ni_{Al} decrease with elevated Al concentration, while V_{Ni} increase and V_{Al} keeps unconverted; at comparatively higher Al concentration, when there is no Ni_3V phase precipitated from the matrix, Ni_{Al} slightly decreases with elevated Al concentration while V_{Ni} and V_{Al} decrease sharply.

Key words: antisite defect; $L1_2$ structure Ni_3Al ; microscopic phase-field method

Biography: Zhang Jing, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88474095, E-mail: czlovejingjing@yahoo.com.cn