

四近邻对势对 Ni₇₅Al₅V₂₀ 合金沉淀机制影响的 微观相场模拟

甄辉辉, 王永欣, 陈 铮, 张 静, 张明义, 霍进良

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 利用微观相场动力学模型, 研究了 4 近邻对势对 Ni₇₅Al₅V₂₀ 合金沉淀机制的影响。结果表明, 不改变 4 近邻对势, DO₂₂ 相和 LI₂ 相沉淀机制均为失稳分解与非经典形核混合型机制。随 Ni-Al 4 近邻对势 V^A_{Ni-Al} 向负值方向绝对值增大, LI₂ 相沉淀机制转变为失稳分解。随 Ni-V 4 近邻对势 V^A_{Ni-V} 增大, DO₂₂ 相沉淀机制转变为失稳分解, LI₂ 相转变为非经典形核机制, LI₂ 相中的 Al 浓度平衡值增大。随 Al-V 4 近邻对势 V^A_{Al-V} 向负值方向绝对值增大, 对沉淀机制的影响趋势与 V^A_{Ni-V} 增大类似; 随 V^A_{Al-V} 向正值方向增大, 与 V^A_{Ni-V} 减小的影响类似。

关键词: 对势; Ni₇₅Al₅V₂₀ 合金; 沉淀机制; 微观相场

中图法分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0286-05

原子之间的结合力决定着材料的结构及其内禀力学和电磁特性。自休姆-罗瑟里(Hume-Rothery)和柯特雷尔(Cottrell)的开创性工作以来, 以原子间作用力为基础, 定量预测结合键以及实际材料的结构一直是材料科学家们追求的目标。

Y. Mishin 和 A. Y. Lozovoi 利用 First-principle 构造了用原子模拟体心立方 Ta 在塑性变形、断裂及相关过程中与角度有关的半经验原子间相互作用势, 并用来计算螺形位错的核心结构及临界解析切应力, 取得比较理想的结果^[1], Emmanuel Clouet 等人在 Al-Zr 及 Al-Sc 原子间相互作用势基础上利用 Monte Carlo 方法和经典理论对 Al₃Zr 和 Al₃Sc 的形核机制进行了模拟^[2], C. Vailhe, D. Farkas 等利用嵌入原子模型模拟 B₂ 结构 Ni-35Al-12Fe 合金的原子间相互作用势及位错^[3]。国内陈铮等人利用微观相场法模拟二元 Al-Li 合金在不同原子间相互作用势下的沉淀行为^[4]。本实验利用微观相场动力学模型, 研究不同 4 近邻对势对 Ni₇₅Al₅V₂₀ 合金 DO₂₂ 相与 LI₂ 相沉淀机制的影响。

1 微观相场动力学模型

本实验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, 由 Khachatryan(1968)创建^[5,6]。三元合金微观相场动力学方程由 L. Q. Chen 等人发展而来。用 P_A(r, t)、P_B(r,

t)、P_C(r, t)分别表示 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, 所以只需要 2 个方程便可描述沉淀过程。为了描述形核等热起伏过程, 在方程右边添加一随机起伏项, 得到三元体系微观 Langevin 方程^[7]:

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

式中: L(r-r')为与单位时间内由格点r跃迁至r'的几率有关的常数; T为温度; k_B为玻尔兹曼常数; ξ(r, t)为均值等于零的高斯分布, 与时间、空间无关, 遵循所谓的涨落-耗散定理; F为系统的总自由能, 是晶格被占几率的函数。

方程最终在 Fourier 空间进行求解, 在求解过程中, 唯一需输入的变量是原子间相互作用势。由于三元体系中考虑 3 种原子的跃迁以及可能的排布, 采用 4 近邻原子间相互作用近似, 可更为准确地描述自由能。V¹_{αβ}, V²_{αβ}, V³_{αβ}, V⁴_{αβ} 分别是第 1、2、3、4 近邻原子间相互作用势, 相互作用势的表达如下:

收到初稿日期: 2008-01-26; 收到修改稿日期: 2008-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(50671084); 陕西省自然科学基金资助项目

作者简介: 甄辉辉, 女, 1981 年生, 硕士生, 西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88474095, E-mail: zhenhhy@163.com

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

据文献[8], Ni-Al-V 合金在 1046.5 K 下 4 近邻对势(meV/atom)分别为: $V_{Ni-Al}^4 = -6.82$; $V_{Ni-V}^4 = 12.8$; $V_{Al-V}^4 = 0$ 。在其它值不变下,对某一组 4 近邻对势每增加(减少) 10% (1 个单位)取一点。体系初始状态为无序过饱和 f. c. c 固溶体,模拟开始给系统加上一定的随机热力学起伏,待稳定晶核形成后,去掉热噪声项,系统自动选择演化路径。模拟迭代计算 100 000 步,时间步长为 $\Delta t = 0.0001$ 。

2 模拟结果与分析

2.1 不同 V_{Ni-Al}^4 作用下 DO_{22} 相与 LI_2 相的沉淀机制

图 1c~图 1d 所示为不改变 4 近邻对势时 DO_{22} 相中的 V 浓度与 LI_2 相中的 Al 浓度分布。在图 1c 中,当 $t = 11\ 200$ 时, V 浓度在较大范围内保持水平约为 0.2,在 $t = 11\ 200 \sim 30\ 000$ 的过程中, V 浓度宽度不变,高度上升,基本达到平衡值,满足吉布斯第 2 类涨落的特征即涨落程度甚小而空间范围甚大。在 $t = 30\ 000 \sim 100\ 000$ 过程中, V 浓度宽度明显增大,高度变化不大,平衡值约为 0.24。吉布斯第 1 类涨落为程度甚大而空间范围甚

小的涨落,即通过行核生长实现相转变。经典形核理论认为: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。非经典形核具有的特点为:核心开始成分值较低,远小于平衡值;成分分布在相界面处有一定的空间延展尺度。综上可知 DO_{22} 相沉淀机制为失稳分解与非经典形核的混合机制。图 1d 中,在 $t = 12\ 000$ 时, Al 浓度中心偏右处出现一范围较小的峰值,浓度约为 0.08,直到 $t = 14\ 000$ 的过程中,该峰值宽度基本不变而高度迅速上升至 0.12;在 $t = 20\ 000 \sim 100\ 000$ 过程中,虽然时效时间较前一阶段长,但 Al 浓度上升高度却不大,最终平衡值约为 0.14,宽度明显增大。综上可知, LI_2 相沉淀机制也为失稳分解与非经典形核的混合机制。图 1a, 1b 所示为 V_{Ni-Al}^4 向正值方向绝对值减小时 DO_{22} 相中的 V 浓度与 LI_2 相中的 Al 浓度分布。图 1a 中, V 浓度变化与不改变 4 近邻对势时的图 1c 类似,不同的是在上升过程中宽度始终保持不变,具有明显的大范围小起伏的特点,所以 DO_{22} 相沉淀机制为失稳分解。图 1b 中, Al 浓度变化与不改变 4 近邻对势时的图 1d 类似,所以 LI_2 相沉淀机制仍为非经典形核与失稳分解混合机制。图 1e, 1f 所示为 V_{Ni-Al}^4 向负值方向绝对值增大时 V 浓度与 Al 浓度分布。采用上述分析方法可知, DO_{22} 相沉淀机制为非经典形核与失稳分解的混合机制, LI_2 相沉淀机制为失稳分解。与不改变 4 近邻对势时相比, V_{Ni-Al}^4 变化不改变 V 浓度与 Al 浓度的平衡值。

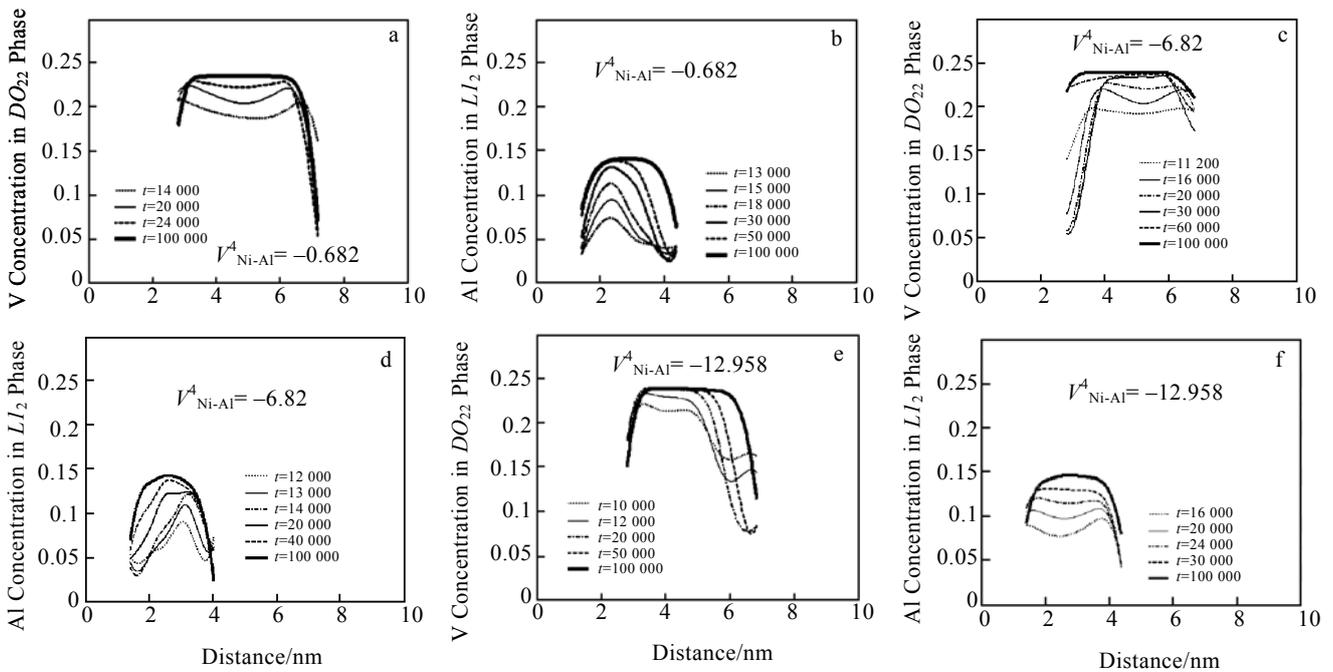


图 1 不同 V_{Ni-Al}^4 作用下 DO_{22} 相中的 V 浓度与 LI_2 相中的 Al 浓度分布

Fig.1 Distribution of V concentration in DO_{22} phase and Al concentration in LI_2 phase at different V_{Ni-Al}^4 : (a)(c)(e) V concentration in DO_{22} phase and (b)(d)(f) Al concentration in LI_2 phase

2.2 不同 V_{Ni-V}^4 作用下 DO_{22} 相与 LI_2 相的沉淀机制

图 2a, b 所示为 V_{Ni-V}^4 减小时 DO_{22} 相中的 V 浓度与 LI_2 相中的 Al 浓度分布。初始阶段, DO_{22} 相中的 V 浓度在较大的范围内发生程度很小的起伏, LI_2 相中的 Al 浓度在较大范围内保持水平, 在整个时效过程中, 两者浓度宽度保持不变, 高度逐渐上升, 满足吉布斯第 2 类涨落条件, 即大范围小起伏的涨落, 所以 DO_{22} 相与 LI_2 相的沉淀机制均为失稳分解。与不改变 4 近邻对势时的图 1c, 1d 相比, V 浓度平衡值不变, Al 浓度平衡值由 0.14 降至 0.06。图 2c, 2d 所示为 V_{Ni-V}^4 增

大时 DO_{22} 相中的 V 浓度与 LI_2 相中的 Al 浓度分布。图 2c 中, V 浓度变化特点与图 2a 相同, 所以 DO_{22} 相沉淀机制仍然为失稳分解。图 2d 中, $t=10\ 000$ 时, Al 浓度中心处出现一个范围很小的峰值, 在 $t=10\ 000\sim 20\ 000$ 的过程中, 该峰值宽度不变, 高度迅速上升至平衡值, 随时效进行, 高度不变而宽度增加, 满足吉布斯第 1 类涨落条件, 即小范围大起伏的涨落, 所以 LI_2 相沉淀机制为非经典形核。与不改变 4 近邻对势时的图 1c, 1d 相比, V 浓度平衡值不变, Al 浓度平衡值由 0.14 升至 0.19。

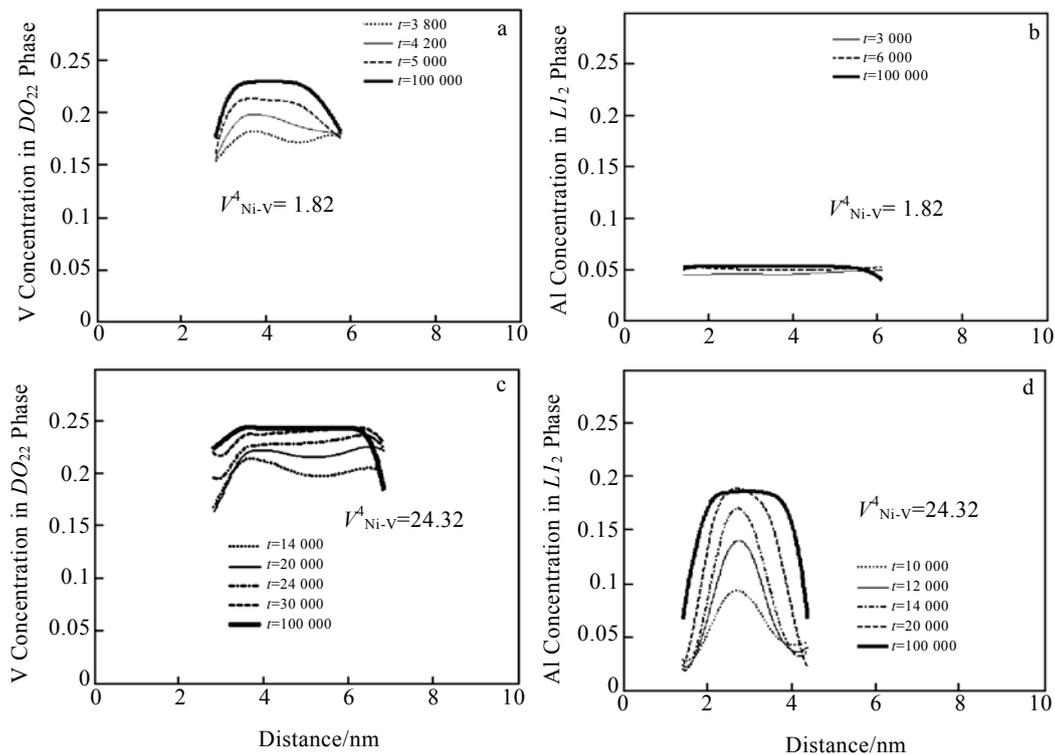


图 2 不同 V_{Ni-V}^4 作用下 DO_{22} 相中的 V 浓度与 LI_2 相中的 Al 浓度分布

Fig.2 Distribution of V concentration in DO_{22} phase and Al concentration in LI_2 Phase at different V_{Ni-V}^4 : (a)(c) V concentration in DO_{22} phase and (b)(d) Al concentration in LI_2 phase

2.3 不同 V_{Al-V}^4 作用下 DO_{22} 相与 LI_2 相的沉淀机制

图 3a, 3b 所示为 V_{Al-V}^4 向负值方向绝对值增大时 DO_{22} 相中的 V 浓度与 LI_2 相中的 Al 浓度分布。图 3a 中, V 浓度变化具有大范围小起伏的特征。图 3b 中, Al 浓度变化具有小范围大起伏的特征。所以 DO_{22} 相与 LI_2 相的沉淀机制分别为失稳分解和非经典形核。与不改变 4 近邻对势时的图 1c, d 相比, V 浓度平衡值不变, Al 浓度平衡值由 0.14 升至 0.19。图 3c, 3d 所示为 V_{Al-V}^4 向正值方向绝对值增大时 DO_{22} 相中的 V 浓度与 LI_2 相中的 Al 浓度分布。图 3c 中, V 浓度变化具有小范围大起伏的特征。图 3d 中, Al 浓度变化则具有大范围小起伏特

征。所以 DO_{22} 相与 LI_2 相的沉淀机制分别为非经典形核和失稳分解。与不改变 4 近邻对势时的图 1c, 1d 相比, V 浓度平衡值不变, Al 浓度平衡值由 0.14 降至 0.10。

由于当前仍然没有恰当的手段在现实条件下改变原子间的相互作用势, 因而, 尚未见到用实验手段研究原子间相互作用势对合金微观组织形貌和沉淀机制影响的相关报道, 当前主要研究手段为计算机模拟方法。Li^[9]和 Lu^[10]等人在利用微观相场法研究 Ni-Al-V 和 Ni-Al 合金沉淀过程中发现, 模拟所得结果和试验结果符合得相当好, 微观相场法是一种可以模拟合金真实情况的方法。王永欣^[11]等人利用微观相场法研究

Al-Li 合金在不同原子间相互作用势下的沉淀过程发现, Al, Li 之间第 1 近邻作用势的增加会促使 Al₃Li 相有序化程度升高, 而其沉淀机制则从形核长大失稳分解的混合机制过渡到失稳分解机制。因此, 原子

间相互作用势对合金沉淀机制具有很大的影响。沉淀机制对合金的微观组织形貌具有决定作用, 探明合金在不同条件影响下的沉淀机制具有重要的理论和实际意义。

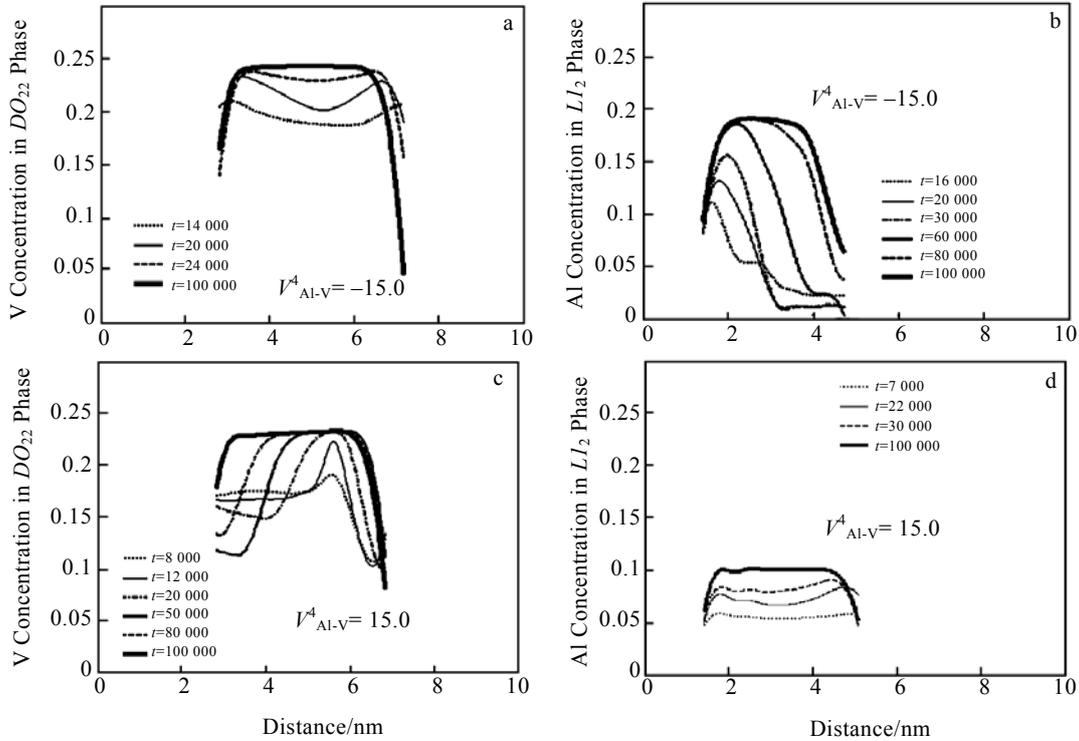


图 3 不同 V^4_{Al-V} 作用下 DO_{22} 相中的 V 浓度与 LI_2 相中的 Al 浓度分布

Fig.3 Distribution of V concentration in DO_{22} phase and Al concentration in LI_2 Phase at different V^4_{Al-V} : (a)(c) V concentration in DO_{22} phase and (b) (d) Al concentration in LI_2 phase

3 结 论

1) 不改变 4 近邻对势, DO_{22} 相和 LI_2 相沉淀均为失稳分解与非经典形核混合型机制。随 Ni-Al 4 近邻对势 V^4_{Ni-Al} 向正值方向绝对值减小, DO_{22} 相沉淀机制转变为失稳分解, LI_2 相沉淀机制不变。随 V^4_{Ni-Al} 向负值方向绝对值增大, DO_{22} 相沉淀机制不变, LI_2 相转变为失稳分解机制。

2) 随 Ni-V 4 近邻对势 V^4_{Ni-V} 减小, DO_{22} 相与 LI_2 相沉淀机制均转变为失稳分解, LI_2 相中的 Al 浓度平衡值减小。随 V^4_{Ni-V} 增大, DO_{22} 相沉淀机制转变为失稳分解, LI_2 相转变为非经典形核机制, LI_2 相中的 Al 浓度平衡值增大。

3) 随 Al-V 4 近邻对势 V^4_{Al-V} 由零向负值方向绝对值增大, 对沉淀机制的影响趋势与 V^4_{Ni-V} 增大类似。随 V^4_{Al-V} 由零向正值方向增大, DO_{22} 相沉淀机制转变

为非经典形核, LI_2 相转变为失稳分解机制, LI_2 相中的 Al 浓度平衡值减小。4 近邻对势变化, 对 DO_{22} 相中的 V 浓度平衡值影响不大。

参考文献 References

[1] Ishin Y, Lozovoi A Y. *Acta Materialia*[J], 2006, 54: 5013
 [2] Emmanuel Clouet, Maylise Nastar, Christophe Sigli. *Physical Review*[J], 2004, 69: 064 109
 [3] Vailhe C, Farkas D. *Materials Science and Engineering*[J], 1998, 258: 26
 [4] Wang Yongxin(王永欣) et al. *Rare Metals Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 46
 [5] Thornton K, Norio Akaiwa, Voorhees P W. *Acta Materialia*[J], 2004, 52: 1353
 [6] Norio Akaiwa, Voorhees P W. *Materials Science and Engineering*[J], 2000, 285: 8

- [7] Chen L Q. *Acta Mater*[J], 1994, 42(10): 3503
- [8] Poduri R, Chen L Q. *Acta Mater*[J], 1998, 46: 1719
- [9] Li Y S, Chen Z, Lu Y L *et al. Materials Letter*[J], 2007, 61: 974
- [10] Lu Y L, Chen Z, Wang Y X. *Materials Letter*[J], 2008, 62: 1385
- [11] Wang Yongxin(王永欣) *et al. Progress in Natural Science(自然科学进展)*[J], 2003, 13(2): 179

Microscopic Phase-Field Simulation for the Effect of the Fourth-Nearest Pair Potentials on Precipitation Mechanism of Ni₇₅Al₅V₂₀ Alloy

Zhen Huihui, Wang Yongxin, Chen Zheng, Zhang Jing, Zhang Mingyi, Huo Jinliang
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The effect of the fourth-nearest pair potentials on the precipitation mechanism of Ni₇₅Al₅V₂₀ alloy is studied using a microscopic phase-field kinetic equation. Our simulations demonstrate that both DO₂₂ phase and LI₂ phase have a mixed precipitation mechanism of non-classical nucleation growth and spinodal decomposition without changing the fourth-nearest pair potentials. When the absolute value of the fourth-nearest pair potential between Ni and Al (namely V_{Ni-Al}^4 , negative) increases, the precipitation mechanism of LI₂ phase becomes spinodal decomposition. And when the fourth-nearest pair potential between Ni and V (namely V_{Ni-V}^4) increases, the precipitation mechanism of DO₂₂ phase is spinodal decomposition, the LI₂ phase is non-classical nucleation and the Al concentration in LI₂ phase gains. When the absolute value of the negative V_{Al-V}^4 increases, the mechanism is similar to the increase of V_{Ni-V}^4 ; when the positive V_{Al-V}^4 increases, the mechanism is similar to the decrease of V_{Ni-V}^4 .

Key words: pair potential; Ni₇₅Al₅V₂₀ alloy; precipitation mechanism; microscopic phase-field

Biography: Zhen Huihui, Candidate for Master, Department of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88474095; E-mail: zhenhhy@163.com