

## Ni-Al-V 合金 $L_{12}$ 相间有序畴界面的微观相场模拟 \*

张明义<sup>1)</sup> 王永欣<sup>1)</sup> 陈铮<sup>1,2)</sup> 张静<sup>1)</sup> 赵彦<sup>1)</sup> 甄辉辉<sup>1)</sup>

1) 西北工业大学材料学院, 西安 710072

2) 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

**摘要** 利用微观相场动力学模型模拟 Ni-Al-V 合金沉淀过程中  $L_{12}$  ( $Ni_3Al$ ) 相间有序畴界面, 对界面结构及其界面处原子的行为进行了研究. 结果表明:  $L_{12}$  相间存在 3 种稳定的平移界面以及 2 种过渡界面; 界面的迁移性与界面结构有关, 一个  $L_{12}$  相的 (100) 和另一个  $L_{12}$  相的 (200) 对应且有两个 Ni 原子面的界面以及 (100) 和 (100) 对应且有两个 Ni 原子面的稳定界面可以迁移, 迁移前后界面结构保持不变, 迁移的过程中形成过渡界面; 而 (100) 和 (200) 对应且有一个 Ni 原子面的稳定界面则不可迁移. 合金元素在不同的界面处有不同的偏聚和贫化倾向, Al 原子在所有界面处贫化, V 原子在所有界面处偏聚, Ni 原子在可迁移界面处贫化, 而在不可迁移界面处偏聚, 且各元素在不同的界面处偏聚以及贫化程度不同.

**关键词** Ni-Al-V 合金,  $L_{12}$ ( $Ni_3Al$ ) 相, 有序畴界, 成分偏聚, 界面迁移, 微观相场

中图分类号 TG111.5

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)10-1101-06

## SIMULATION OF ORDERED DOMAIN INTERFACES FORMED BETWEEN $L_{12}$ PHASES IN Ni-Al-V ALLOY USING MICROSCOPIC PHASE-FIELD MODEL

ZHANG Mingyi<sup>1)</sup>, WANG Yongxin<sup>1)</sup>, CHEN Zheng<sup>1,2)</sup>, ZHANG Jing<sup>1)</sup>, ZHAO Yan<sup>1)</sup>, ZHEN Huihui<sup>1)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

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

Correspondent: ZHANG Mingyi, Tel: (029)88474095, E-mail: zmy1688@gmail.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50671084) and Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No.2003E106)

Manuscript received 2007-01-10, in revised form 2007-05-21

**ABSTRACT** Microscopic phase-field model was used to simulate the ordered domain interfaces formed between  $L_{12}$  phases ( $Ni_3Al$ ) in Ni-Al-V alloy. The interface structure and the behavior of atoms at the interfaces were investigated using the occupation probability of atoms. The results show that there are three kinds of stable translation domain interfaces and two kinds of transition interfaces formed between  $L_{12}$  phases. The migration ability of interface is related to its structure: as the interface consisted of two Ni atom planes and (100) of a  $L_{12}$  phase and (200) of another  $L_{12}$  phase are in alignment or (100) and (100) in alignment the interface can migrate and formed a transition interface during the process of migration, but the structure of interface is invariant before and after the migration; as the interface consisted of one Ni atom plane and (100) and (200) are in alignment the interface can not migrate. The elements of alloy have different preferences of segregation or depletion at different interfaces, Al is depleted at all interfaces but V segregated, Ni is depleted at the migratory interfaces but segregated at the immovable interface. The degrees of segregation and depletion are also different at different interfaces.

**KEY WORDS** Ni-Al-V alloy,  $L_{12}$ ( $Ni_3Al$ ) phase, ordered domain interface, composition segregation, interface migration, microscopic phase-field

用实验手段研究材料的晶界和相界面法线方向上尺

度小到纳米甚至单层原子结构时, 要求设备具有极高的分辨能力, 且多数只能对界面进行静态观察, 对界面处原子动态行为的研究极其困难. 与传统实验手段相比较, 通过计算机模拟研究材料的界面问题具有独特的优势, 而计算材料学可以揭示发生在材料界面上的各种现象及其物理内涵, 补充并阐明实验上不能直接测量的现象. 近年来,

\* 国家自然科学基金项目 50671084 及陕西省自然科学基金项目 2003E106 资助

收到初稿日期: 2007-01-10, 收到修改稿日期: 2007-05-21

作者简介: 张明义, 男, 1982 年生, 硕士生

First Principle, Monte Carlo, Molecular Dynamic 和 Phase Field 等模拟方法在界面研究方面均有应用, 并取得很多进展<sup>[1-4]</sup>. Chen<sup>[5]</sup>认为微观相场法在研究微结构及其演化方面具有独特的优势. 李晓玲等<sup>[6]</sup>以及李永胜等<sup>[7]</sup>则利用微观相场模型研究了二元和三元合金沉淀过程中的界面问题, 获得一些有特色的结果. 利用 Microscopic Phase Field 法可以显示界面处原子的变化, 实现对界面处原子动态行为进行研究.

材料中的界面结构及其迁移机制对材料的性能有很大的影响, Gong 等<sup>[8,9]</sup>在用 Molecular Dynamic 方法研究 Cu-Ta 合金非晶化过程中就发现不同的界面结构对非晶化及非晶的生长有很大的影响. 因此, 探明合金在沉淀过程中的界面微结构及其行为, 对于改善合金的性能以及优化设计合金系统具有重要的理论和实际意义<sup>[10]</sup>. 本文利用微观相场法模拟研究了三元合金 Ni-Al-V 沉淀过程中 L1<sub>2</sub> 相间形成的有序畴界面的结构及其界面处原子的交换和偏聚行为.

## 1 微观相场动力学模型

基于微观扩散方程, Khachaturyan<sup>[11]</sup>创建了微观相场模型, Chen 等人<sup>[12,13]</sup>做了发展并成功将微观相场模型应用于二元和三元立方系合金体系沉淀过程的模拟. 用  $P_A(r, t)$ ,  $P_B(r, t)$ ,  $P_C(r, t)$  分别表示 A, B, C 原子  $t$  时刻在晶格位置  $r$  处的占位几率, 由于  $P_A(r, t) + P_B(r, t) + P_C(r, t) = 1$ , 所以三元合金的微观相场模型只有如下两个独立的方程:

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

式中,  $L_{\alpha\beta}(r - r')$  是与单位时间内, 一对  $\alpha$  和  $\beta$  原子在格点位置  $r$  和  $r'$  上的交换几率有关的常数 ( $\alpha, \beta = A, B$  或  $C$ ),  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为温度,  $F$  为体系总自由能, 可采用如下平均场自由能表述:

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

式中,  $V_{\alpha\beta}(r - r')$  为  $\alpha$  与  $\beta$  原子之间的有效相互作用势能.

添加随机项来模拟热起伏, 方程 (1) 即成为微观 Langevin 方程

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

方程最终在 Fourier 空间进行求解, 随机项的产生遵循涨落-耗散理论, 其 Fourier 空间表达式为

$$\xi(k, t) = p_f \sqrt{2k_B T L(k) \Delta t} \mu(r, t) \quad (4)$$

式中,  $\mu(r, t)$  为正态分布, 均值为 0、标准差为 1.0 的随机数.  $\Delta t$  为时间步长, 是没有单位的约化时间,  $p_f$  为保持数值稳定的修正因子,  $L(k)$  是与交换几率有关的常数.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 界面结构与界面迁移

Ni-Al-V 合金在沉淀过程中析出 L1<sub>2</sub> (Ni<sub>3</sub>Al) 相, 图 1 为 L1<sub>2</sub> 晶胞结构示意图及其沿 [010] 方向的投影.

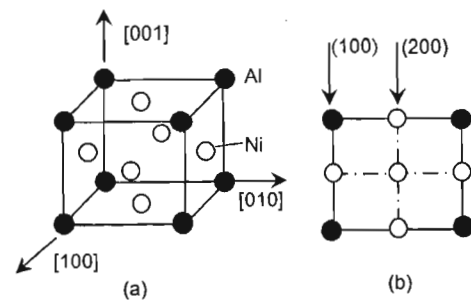


图 1 L1<sub>2</sub> 结构及其投影示意图

Fig.1 Crystal structure of L1<sub>2</sub> (a) and its projection along [010] direction

图 2 为模拟 Ni<sub>75</sub>Al<sub>15</sub>V<sub>10</sub> 合金在温度  $T=1185$  K 时沉淀过程中析出 L1<sub>2</sub> 相形成的原子图像, 本文只截取了模拟中所获图像的一部分. L1<sub>2</sub> 有序畴相互接触形成有序的平移界面, 图 2 中包含了 L1<sub>2</sub> 相有序畴之间可能存在的所有界面类型, 从界面处原子几何排列来看, L1<sub>2</sub> 之间有 3 种稳定界面结构. 图 2a 箭头 A 所指界面是 (100) 和 (200) 对应且有两个 Ni 原子面的稳定界面; 箭头 B、D、E 所指界面为同一类型界面, 是 (100) 和 (100) 对应且有两个 Ni 原子面的稳定界面; 箭头 C 所指界面是 (100) 和 (200) 对应且有一个 Ni 原子面的稳定界面. 图 3a, b, c 分别是这 3 类界面的界面原子排列示意图. 此外, 在界面的迁移处还形成 2 种过渡界面, 分别如图 2b 箭头 A' 和图 2d 箭头 B' 所指界面, 其界面原子排列示

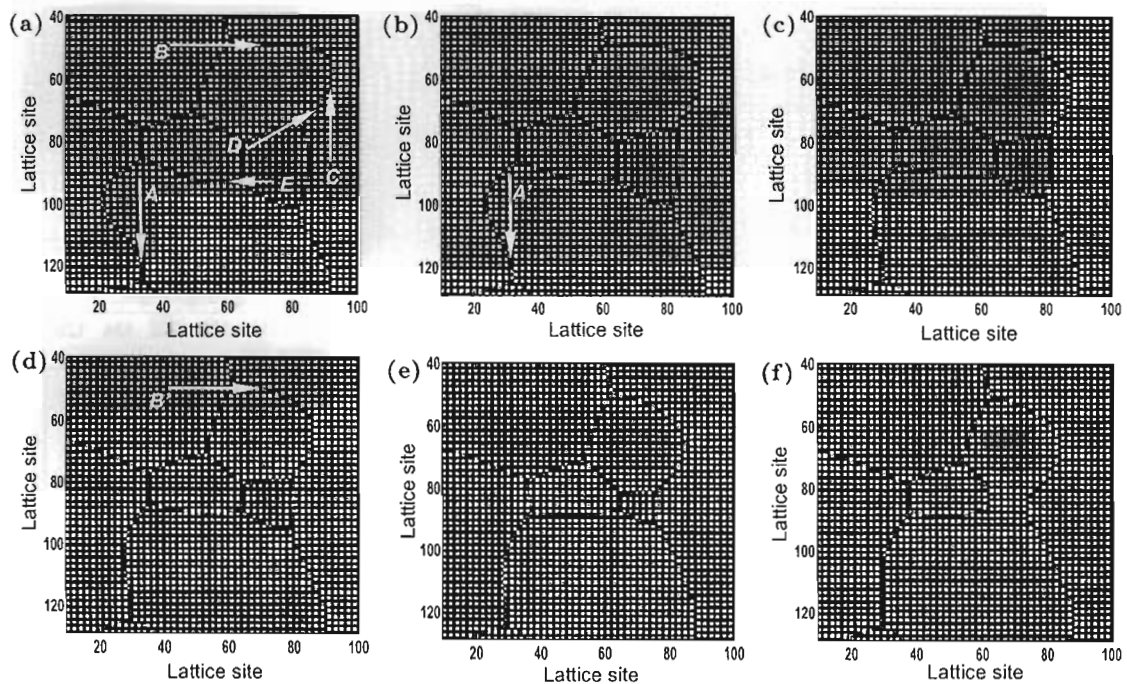


图 2 模拟 Ni<sub>75</sub>Al<sub>15</sub>V<sub>10</sub> 合金在 1185 K 下沉淀过程的原子图像演化

Fig.2 Simulated atomic evolution pictures of L<sub>12</sub> phases precipitated in Ni<sub>75</sub>Al<sub>15</sub>V<sub>10</sub> alloy at 1185 K

(a)  $t=4 \times 10^4$ , interface A—Fig.3a, interfaces B, D and E—Fig.3b, interface C—Fig.3c  
 (b)  $t=5 \times 10^4$ , interface A'—Fig.3d (c)  $t=7 \times 10^4$  (d)  $t=8 \times 10^4$ , interface B'—Fig.3e (e)  $t=10 \times 10^4$  (f)  $t=11 \times 10^4$

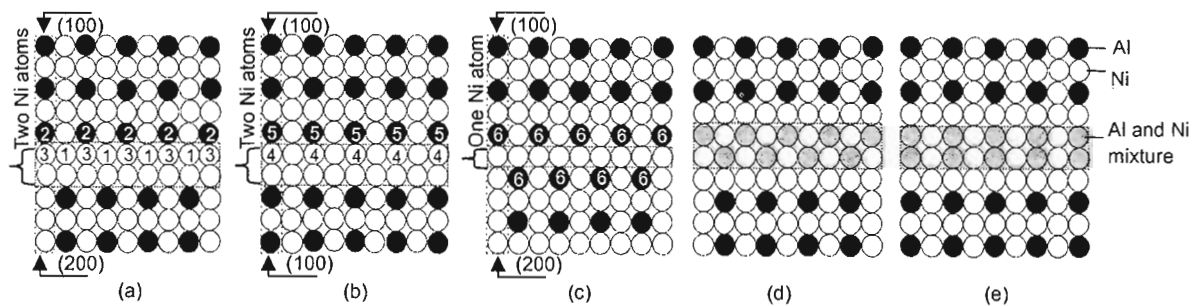


图 3 L<sub>12</sub> 相间有序畴界面的原子排列示意图

Fig.3 Schematic diagrams of atom arrangement of ordered domain interfaces formed between L<sub>12</sub> phases

(a) stable interface with two Ni atom planes and (100) vs (200)  
 (b) stable interface with two Ni atom plane and (100) vs (100)  
 (c) stable interface with one Ni atom plane and (100) vs (200)  
 (d), (e) transition interfaces formed in the process of migration of interfaces in Fig.3a and Fig.3b, respectively  
 (For discussing conveniently, numbers 1—6 are labeled on the atoms at interfaces)

意图分别为图 3d 和图 3e。从图 2 可以看出 L<sub>12</sub> 之间所形成的界面随时间的进行位置都发生变化, 但是并非所有界面位置的变化都是由于其自身的迁移发生的 (为方便讨论和研究界面处原子的迁移行为, 在图 3a, b 和 c 界面原子排列示意图中对界面处的原子进行了标号), 本文用 Ni、Al 原子占位几率在标号位置上的变化来研究界面的迁移性和迁移过程中界面处原子的交换行为。

图 4 是 (100) 和 (200) 对应且有两个 Ni 原子面的

界面 (图 2a 中箭头 A 所指界面即图 3a) 上 1、2 位置处 Al、Ni 原子占位几率在不同时刻的分布曲线 (图中横坐标对应图 2 原子图像中界面处原子的格点位置, 纵坐标表示原子的占位几率)。从图可以看出, 随时间进行, 位置 1 上 Al 原子的占位几率不断上升, 位置 2 上 Al 原子占位几率则不断下降; 位置 1 处的 Ni 原子占位几率随时间进行从最大值降到最低值, 位置 2 上的 Ni 原子占位几率变化则与之恰好相反; 位置 1 上 Al 原子占位几率的增

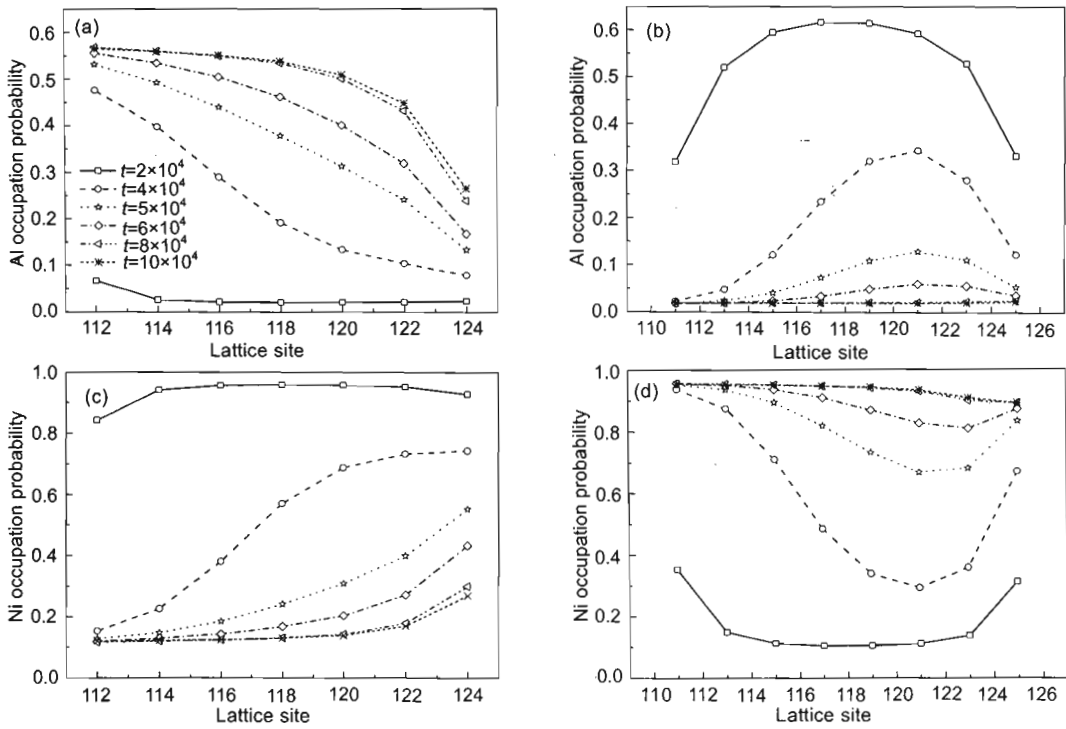


图 4 (100) 和 (200) 对应且有两个 Ni 原子的界面处 Al、Ni 原子占位几率变化

Fig.4 Temporal evolutions of occupation probabilities of Al (a, b) and Ni (c, d) atoms at the interface in Fig.3a

(a), (c) position 1 (b),(d) position 2

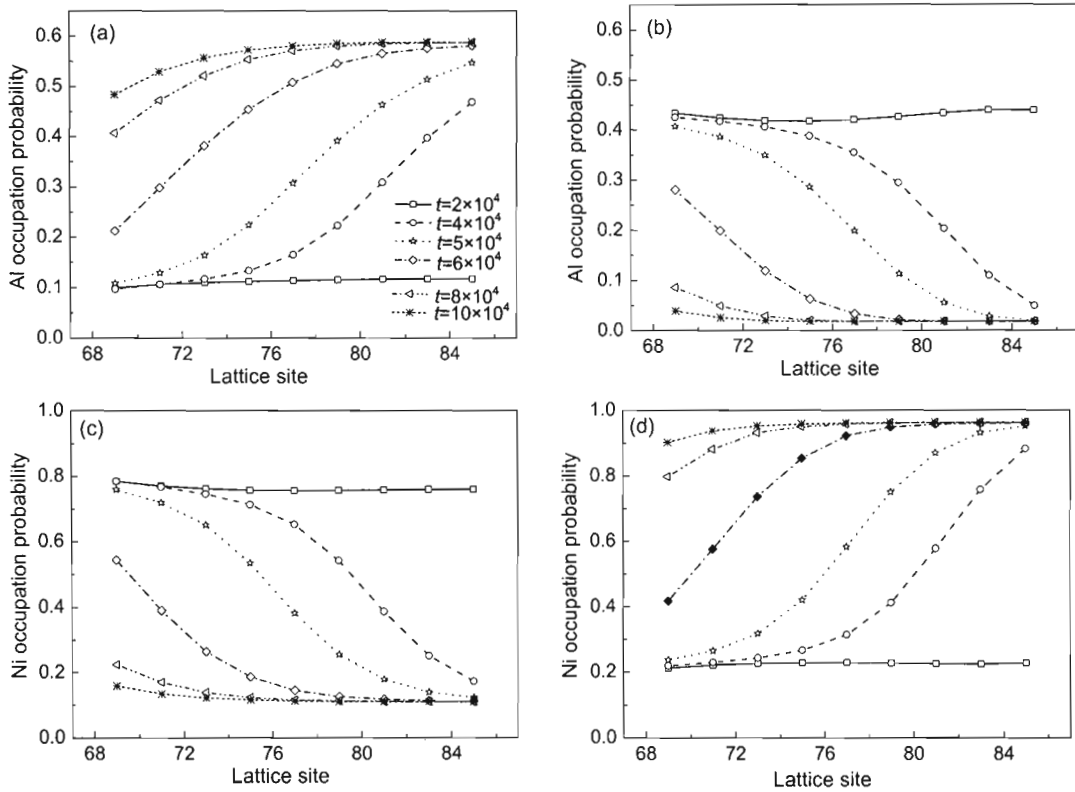


图 5 (100) 和 (100) 对应且有两个 Ni 原子的界面出 Ni、Al 原子占位几率变化

Fig.5 Temporal evolutions of occupation probabilities of Al (a, b) and Ni (c, d) atoms at the interface in Fig.3b

(a), (c) position 4 (b), (d) position 5

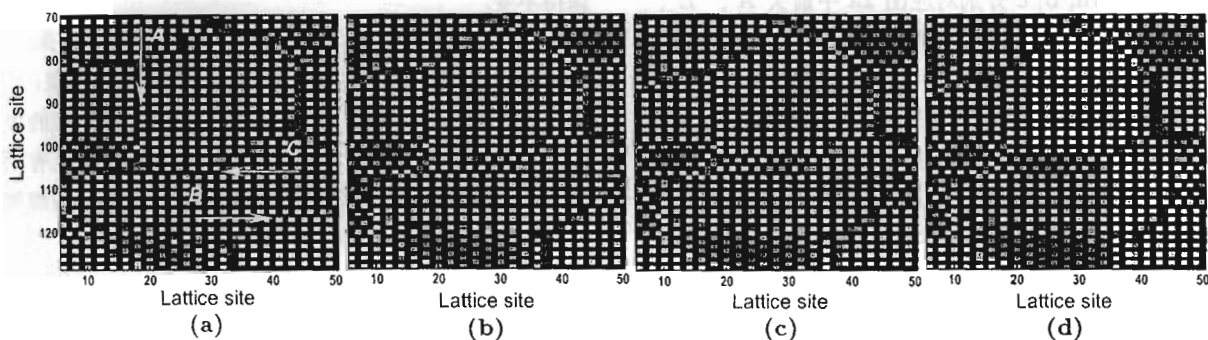


图 6 模拟  $Ni_{75}Al_{7.5}V_{17.5}$  合金在 1185 K 下沉淀过程的原子图像演化

Fig.6 Simulated atomic evolution pictures of  $L_{12}$  phases precipitated in  $Ni_{75}Al_{7.5}V_{17.5}$  alloy at 1185 K  
 (a)  $t=3 \times 10^4$ , the types of interfaces A, B and C are the same as interface C in Fig.2a  
 (b)  $t=6 \times 10^4$  (c)  $t=7 \times 10^4$  (d)  $t=9 \times 10^4$

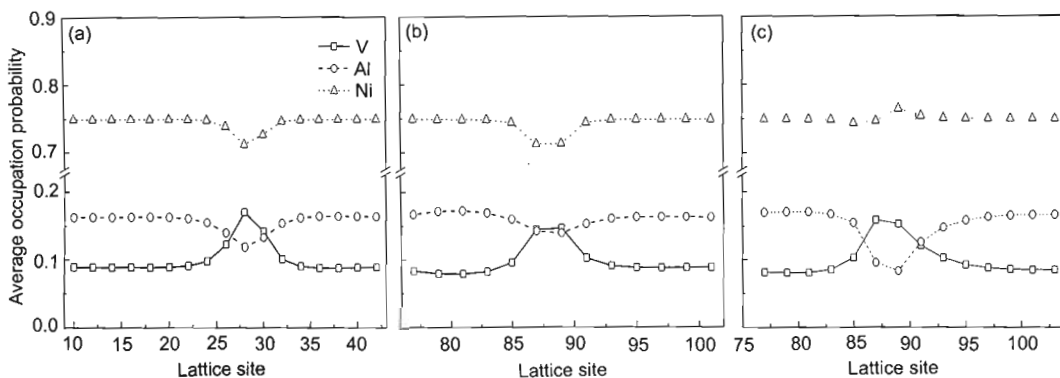


图 7 合金元素沿垂直于界面方向上的平均占位几率分布

Fig.7 Average occupation probability distributions of alloying elements along the direction perpendicular to interfaces for the time steps of  $10 \times 10^4$   
 (a) interface in Fig.3a i.e. interface A in Fig.2a (b) interface in Fig.3b or interface E in Fig.2a  
 (c) interface in Fig.3c or interface C in Fig.2a

加量与位置 2 上 Al 原子占位几率的减少量相当,且变化趋势相反, Ni 原子也有同样的规律.同时,模拟中还计算了位置 3 上 Ni、Al 原子占位几率的变化,发现并未发生变化. Ni、Al 在相同位置上的增加量和减少量不完全相等是因为界面迁移的过程中 V 原子也发生迁移并存在择优占位现象(此问题将另行讨论).因此综合考虑认为,是位置 1 处的 Ni 原子与位置 2 处的 Al 原子相互交换导致界面的迁移,且迁移前后界面结构不发生变化.在时间步数为  $5 \times 10^4$  时,界面处的位置 1、2 上 Al 原子和 Ni 原子占位几率相当,此时形成过渡界面,对应为图 2b 箭头 A' 所指界面,其界面原子排列示意图如图 3d 所示.

图 5 为 (100) 和 (100) 对应且有两个 Ni 原子的界面(图 2a 中箭头 B 所指界面)位置 4、5 处 Al、Ni 原子的占位几率在不同时刻的分布曲线.曲线的变化规律与图 4 的变化规律相似.因此认为此类界面是通过位置 4Ni 原子与位置 5 Al 原子的相互交换而进行迁移,迁移前后界面的结构亦未发生变化.在时间步数为  $6 \times 10^4$  时,界

面处位置 4、5 上 Al 原子和 Ni 原子的占位几率都没有达到平衡值,此时形成一种过渡型界面,如图 2d 箭头 B' 所指界面,其界面原子排列示意图如图 3e 所示.

图 2a 中箭头 C 所指界面是 (100) 和 (200) 对应且只有一个 Ni 原子的界面,此类界面位置的变化是由于箭头 B、D 所指界面的迁移而发生的.图 6 为模拟  $Ni_{75}Al_{7.5}V_{17.5}$  合金在 1185 K 时沉淀过程中的原子图像演化(图 6a 中箭头 A、B、C 所指界面与图 2a 中箭头 C 所指界面是同一类型界面).随着时间进行,箭头 B 所指界面由于其两端其它类型界面的迁移而消失;而箭头 A 所指界面位置始终没有发生变化;箭头 C 所指界面位置没有发生变化.由于此类界面具有  $D0_{22}$  ( $Ni_3V$ ) 结构的局部特征, V 原子在界面处的位置 6 上析出,最后形成  $D0_{22}$  相.因此认为 (100) 和 (200) 对应且只有一个 Ni 原子面的界面本身并不可迁移.

### 2.2 界面处的原子偏聚和贫化

图 7 为合金元素在垂直于界面方向上的平均占位几率分布曲线(其中横坐标为沿垂直于界面方向排列的原子的

格点位置), 图 7a, b, c 分别对应图 2a 中箭头 A、E、C 所指界面在时间步数为  $10 \times 10^4$  时的平均占位几率分布. 从图中可以看出, Al 原子在 3 类界面处的平均占位几率都要小于  $L1_2$  畴内部平均占位几率, 即 Al 在所有界面处贫化; V 原子则在所有界面处偏聚; 在有两个 Ni 原子的界面上, Ni 原子平均占位几率都比  $L1_2$  畴内部的要低, 而在只有一个 Ni 原子的界面处则偏聚. 同种元素在不同的界面处偏离  $L1_2$  畴内部平均占位几率的程度也不一样. Al 原子在 (100) 和 (200) 对应且只有一个 Ni 原子的界面处平均占位几率最低, 在 (100) 和 (100) 对应且有两个 Ni 原子的界面处平均占位几率最高; V 原子则在 (100) 和 (200) 对应且只有一个 Ni 原子的界面处平均占位几率最高, 而在 (100) 和 (100) 对应且有两个 Ni 原子的界面处平均占位几率则相对较低.

### 3 结论

(1)  $L1_2$  相之间存在 3 种稳定界面以及 2 种过渡型界面. 3 种稳定界面分别是: (100) 和 (200) 对应且有两个 Ni 原子面的界面; (100) 和 (100) 对应且有两个 Ni 原子面的界面以及 (100) 和 (200) 对应且有一个 Ni 原子面的界面. 界面的迁移性与界面结构有关: 界面处有两个 Ni 原子面的稳定界面可以进行迁移, 在迁移的过程中形成过渡界面; 而界面处只有一个 Ni 原子面的稳定界面不可迁移.

(2) (100) 和 (200) 对应且有两个 Ni 原子面的界面, 通过界面处 (100) 面上的 Al 原子与 (200) 面上的 Ni 原子相互交换发生迁移; (100) 和 (100) 对应且有两个 Ni 原子面的界面, 通过界面处 (100) 上的 Al 原子与 (100) 面上的 Ni 原子相互交换发生迁移. 迁移前后界面的结构

保持不变.

(3) 在所有界面处, Al 原子贫化和 V 原子偏聚; Ni 原子在可迁移界面处贫化, 在不可迁移界面处偏聚. Al 原子在 (100) 和 (200) 对应且只有一个 Ni 原子面的界面处平均占位几率最低, 在 (100) 和 (100) 对应且有两个 Ni 原子面的界面处平均占位几率最高; V 原子的规律则与 Al 完全相反.

### 参考文献

- [1] Siegel D J, Hector L G, Adams J B. *Phys Rev*, 2002; 65B: 085415
- [2] Wang S Q, Ye H Q. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2006; 10(6): 26
- [3] Howe J M, Aaronson H I, Hirth J P. *Acta Mater*, 2000; 48: 3397
- [4] Cahn J W, Mishin Y, Suzuki A. *Acta Mater*, 2006; 54: 4953
- [5] Chen L Q. *Annu Rev Mater Res*, 2002; 32: 113
- [6] Li X L, Chen Z, Liu X G, Liu B. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 458  
(李晓玲, 陈 铮, 刘晓光, 刘 兵. 金属学报, 2002; 38: 458)
- [7] Li Y S, Chen Z, Lu Y L, Wang Y X, Chu Z. *Rare Met Mater Eng*, 2006; 35: 200  
(李永胜, 陈 铮, 卢艳丽, 王永欣, 褚 忠. 稀有金属材料与工程, 2006; 35: 200)
- [8] Gong H R, Liu B X. *Phys Rev*, 2004; 70B: 134202
- [9] Gong H R, Kong L T, Lai W S, Liu B X. *Phys Rev*, 2002; 66B: 104204
- [10] Cao G H, Shen G J, Liu J M, Liu Z G, Skrotzki W. *Scr Mater*, 2003; 49: 797
- [11] Khachaturyan A G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley, 1983
- [12] Poduri R, Chen L Q. *Acta Mater*, 1998; 46: 3915
- [13] Poduri R, Chen L Q. *Acta Mater*, 1998; 46: 1719