

L1₀ 相和 L1₂ 相结构原位转变的微观相场法模拟 *

苗树芳¹⁾ 陈 铮^{1,2)} 王永欣¹⁾ 徐 聪¹⁾ 马 锐¹⁾ 张明义¹⁾

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 以 Ni₈₀Al₁₃Cr₇ 合金为研究对象, 采用描述单个格点位置原子占位的时间和空间演化为特征的微观相场法, 研究了 Al 和 Cr 原子在 (100) 和 (200) 面上的原子占位变化与时效早期 Ni₃(Al, Cr) 结构演化之间的关系. 研究表明, 在时效最初阶段, Al 和 Cr 原子在 (100) 和 (200) 面上的成分序参数并不发生变化, 然而在两面上的长程序参数相等并随时间逐渐增大, 以等成分有序化的形式发生第一次原位转变, 形成低有序度的 L1₀ 结构预析出相. 当有序度增大到一定值时, Al 和 Cr 原子的成分序参数和长程序参数在 (100) 面上迅速增大, 而在 (200) 面上则迅速降低, 相结构发生第二次原位转变, L1₀ 结构逐渐向 L1₂ 结构转化.

关键词 微观相场法, 原位转变, Ni₈₀Al₁₃Cr₇ 合金, 预析出相

中图法分类号 TG111

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)05-0630-05

MICROSCOPIC PHASE-FIELD METHOD SIMULATION FOR THE IN SITU TRANSFORMATION OF L1₀ PHASE AND L1₂ PHASE STRUCTURE

MIAO Shufang¹⁾, CHEN Zheng^{1,2)}, WANG Yongxin¹⁾, XU Cong¹⁾, MA Rui¹⁾, ZHANG Mingyi¹⁾

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: MIAO Shufang, Tel: (029)88474095, E-mail: msf1983@yahoo.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50671084 and 50875217)

and China Postdoctoral Science Foundation (No.20070420218)

Manuscript received 2008-09-25, in revised form 2009-02-16

ABSTRACT As a Ni₃Al precipitation strengthening alloy, Ni-Cr-Al alloy is one of typical structural materials applied in high temperatures. Much work has been done concerning its structure transformation from fcc to L1₂ during the process of ordering and phase separation. However, the study so far we know on the phase transformation in very early precipitation stage, especially on the phase transformation of unstable pre-precipitation phase, was not yet sufficient. Microscopic phase-field method is used for describing the temporal and spatial evolution of atomic site in lattice. This method is employed to study the pre-precipitation during the structure transformation from fcc to L1₂ in Ni₈₀Al₁₃Cr₇ alloy in this paper. The relationship between the occupation probability changes in Al and Cr atoms on (100) and (200) planes respectively and structure evolution of Ni₃(Al, Cr) will be investigated. The simulation results demonstrate that at in very early aging stage, the composition order parameters of Al and Cr atoms keep unchange on both (100) and (200) planes. However their long range order parameters are equal in these two planes and gradually increase with aging time until the first in situ transformation by congruent ordering at that time the L1₀ pre-precipitation phase with low long range order is formed. By prolonging aging time, their long range order parameters continue increase once they attain to the respective certain values, the composition order parameters and the long range order parameters of Al and Cr atoms on (100) plane become increasing rapidly but those on (200) plane decreasing quickly, The second in situ transformation occurs and the L1₀ is gradually transformed into L1₂.

KEY WORDS microscopic phase-field method, in situ transformation, Ni₈₀Al₁₃Cr₇ alloy, pre-precipitation phase

* 国家自然科学基金项目 50671084 和 50875217 以及博士后科学基金项目 20070420218 资助

收到初稿日期: 2008-09-25, 收到修改稿日期: 2009-02-16

作者简介: 苗树芳, 女, 1983 年生, 硕士

合金相变早期处于非线性、非平衡的复杂系统，在相变过程中，母相往往不能直接转变为自由能最低的稳定析出相，而是先转变为晶体结构和化学成分与母相比较接近，自由能比母相稍低但比稳定相又略高的亚稳析出相（又叫做亚稳相、过渡相）。金属材料中的许多亚稳的析出相都具有稳定相所没有的微观结构和性能^[1-3]，因此其形成及转变在一定程度上影响着材料的组织及性能。随着材料科学的不断发展，析出相的形成、转变及性能的研究越来越受到人们的关注^[4-6]。

Ni-Al-Cr 合金是一种典型的镍基合金体系，它的微观结构以 Ni₃Al 型沉淀的出现为特征，目前针对该类合金有序化及相分离过程中 fcc 到 L1₂ 的转变已进行了大量的研究^[7-10]，但是对 Ni-Cr-Al 合金初期相变，尤其是对其中亚稳析出相转变尚需进一步研究。

在相变的研究中，原位转变指的是在原来亚稳相或过渡相的基础上发生成分变化和点阵重构，形成更加稳定的相，是用来描述二次碳化物的一种转变方式^[11]。二次碳化物的转变方式可以分为原位转变和离位转变，其中原位转变是指在原碳化物基础上发生成分变化和点阵重构，形成更稳定的碳化物；离位转变是指原碳化物回溶到母相中，而新的、更稳定的碳化物在其它部位重新形核长大。

微观相场法是一种确定性相场方法，在处理合金沉淀过程中的高度非线性、高度非平衡状态动力学方面具有独特优势，可获得合金沉淀过程中原子的动态信息，具有瞬时性和直观性，在研究相结构的原位转变方面可以与实验相互印证。本文采用微观相场法，通过模拟 Ni₈₀Al₁₃Cr₇ 合金时效过程中 Al 和 Cr 原子在 (100) 和 (200) 面上的占位情况来进一步研究 Ni₃(Al,Cr) 相结构的演化过程。

1 微观相场模型

离散格点形式的微观相场模型由 Khachaturyan^[12] 创建，Poduri 和 Chen^[13,14] 作了发展。它是以原子占据晶格位置的几率为场变量，以原子跳跃引起原子占位几率变化为信息，来描述原子簇聚、有序化等原子扩散过程。为简化计算，将三维空间投影在二维空间，这时原子占位几率与 z 坐标无关。对三元合金系统，设 $p_A(\vec{r}, t)$, $p_B(\vec{r}, t)$ 和 $p_C(\vec{r}, t)$ 分别为 A, B 和 C 原子在 t 时刻占据 r 位置的几率，由于 $p_A(\vec{r}, t) + p_B(\vec{r}, t) + p_C(\vec{r}, t) = 1$ ，所以每个格点上只有 2 个独立方程。为描述形核过程，需要添加随机噪声项 $\xi(\vec{r}, t)$ 来模拟热起伏。假设以 A 和 B 原子的占位几率为 2 个独立变量，得到微观 Langevin 方程^[14]：

$$\begin{cases} \frac{dp_A(\vec{r}, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{r}'} [L_{AA}(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\partial F}{\partial p_A(\vec{r}', t)} + L_{AB}(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\partial F}{\partial p_B(\vec{r}', t)}] + \xi(\vec{r}, t) \\ \frac{dp_B(\vec{r}, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{r}'} [L_{BA}(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\partial F}{\partial p_A(\vec{r}', t)} + L_{BB}(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\partial F}{\partial p_B(\vec{r}', t)}] + \xi(\vec{r}, t) \end{cases} \quad (1)$$

式中， k_B 为 Boltzmann 常数； $L_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')$ 是与单位时间内，一对 α 和 β 原子在格点位置 \vec{r} 和 \vec{r}' 上的交换几率有关的常数^[13]， $\alpha, \beta = A, B$ 或 C ； F 为体系的总自由能，在平均场近似下由下式确定^[12]：

$$F = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{r}'} [V_{AB}(\vec{r} - \vec{r}') p_A(\vec{r}) p_B(\vec{r}') + V_{BC}(\vec{r} - \vec{r}') p_B(\vec{r}) p_C(\vec{r}') + V_{AC}(\vec{r} - \vec{r}') p_A(\vec{r}) p_C(\vec{r}')] + k_B T \sum_{\vec{r}} [p_A(\vec{r}) \ln(p_A(\vec{r})) + p_B(\vec{r}) \ln(p_B(\vec{r})) + p_C(\vec{r}) \ln(p_C(\vec{r}))] \quad (2)$$

式中，

$$V_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}') = V_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{ch} + V_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{el} \quad (3)$$

$$V_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{ch} = W_{\alpha\alpha}(\vec{r} - \vec{r}') + W_{\beta\beta}(\vec{r} - \vec{r}') - 2W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4)$$

式中， $V_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')$ 为原子间有效作用能， $V_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{ch}$ 为化学相互作用能， $V_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{el}$ 为弹性相互作用能， $W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')$ 为原子间相互作用能。

考虑三元体系中 3 种原子的跃迁以及可能的排布，采用四近邻原子间相互作用近似。设 $V_{\alpha\beta}^1, V_{\alpha\beta}^2, V_{\alpha\beta}^3, V_{\alpha\beta}^4$ 分别是第 1, 2, 3, 4 近邻原子间相互作用能，计算机中输入的原子作用能采用文献 [13, 15] 中的数据。

根据微观弹性相互作用，包含原子分布的与组态有关的弹性相互作用 E_{el} 为^[16]

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}\vec{r}'} V_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{ch} + V_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{el} \quad (5)$$

Fourier 变换后为

$$E_{el} = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k}} V(\vec{k})_{el} |p(\vec{k})|^2 \quad (6)$$

式中， N 为格点总数；由于畸变能在点 $k=0$ 处呈奇异性，求和符号右上角的撇号表示在求和过程中要排除该点； $V(\vec{k})_{el}$ 为弹性能密度函数，是 $V(\vec{r})_{el}$ 的 Fourier 变换，在长波近似下表示为

$$V_{\alpha\beta}(\vec{k})_{el} \approx M(\vec{n}) = M_{el} n_x^2 n_y^2 \varepsilon_0^2 \quad (7)$$

式中， $\vec{n} = \vec{k}/k$ ，为倒易空间中 \vec{k} 方向的单位矢量； n_x 和 n_y 分别为 \vec{n} 沿 x 和 y 轴的分量； $\varepsilon_0 = da_c/(a_0dc)$ ，为由成分改变引起的晶格膨胀系数（其中， a_c 为溶质的晶格常数， a_0 为基体的晶格常数， c 为溶质的原子分数）。

表征弹性性质和晶格失配的应变能参数为

$$M_{el} = -\frac{4(C_{11} + 2C_{12})^2}{C_{11}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})} \zeta \quad (8)$$

式中， $\zeta = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$ ，是表示系统为弹性各向异性的常数； $C_{i,j}$ 是基体的弹性常数，计算时使用文献 [17] 中的数值。

将式 (4) 和 (5) 带入式 (2), 然后将得到的式 (2) 带入式 (1) 并进行 Fourier 变换, 然后在二维平面上投影后采用 Euler 方程求解, 得到不同时刻的原子占位几率, 从而得出时效过程微观组织的演化图像.

为了研究稳定相形成的形核机制问题, 引入按照 $L1_2$ 结构计算的有序相内的长程序参数. 为清晰地描述 $L1_2$ 结构有序相形成过程中相结构的转变过程, 引入面长程序参数来表征在特定的面内原子有序分布的情况. 2 种长程序参数的表达式形式一致, 但其意义不同, 其表达式为

$$\eta(i, j) = \frac{p(i, j) - C(i, j)}{C(i, j)\cos[(i + j)\pi]} \quad (9)$$

对于有序相内的长程序参数, $\eta(i, j)$ 表示在某一个有序相内 (i, j) 处的有序度, $p(i, j)$ 为在有序相内溶质原子在其正位的占位几率, $C(i, j)$ 为有序相内的平均浓度. 对于面内长程序参数, $\eta(i, j)$ 表示有序相内某特定面内 (i, j) 处的有序度, $p(i, j)$ 为在特定面内溶质原子在其正位的占位几率, $C(i, j)$ 为溶质原子在特定的面内的平均浓度. 根据面长程序参数的计算方法, 只要在有序相的某一行或某一列上异类原子交错出现, 就可以基本反映该面内的有序度.

在本文中发现, 在稳定的析出相形成之前先出现的有序相具有 $L1_0$ 结构的特征, 但其有序度很低, 对此尚未见报道, 本文中将其称为低有序度的 $L1_0$ 预析出相.

2 模拟结果及分析

图 1 是对 $Ni_{80}Al_{13}Cr_7$ 合金在 873 K 下进行时效过程模拟得到的原子演化图. 图像采用 128×128 格点, 时间步长 Δt 为 0.001, 模拟过程所加的热起伏为 200 步, 原子占位几率以灰度表示, 根据各自的浓度不同, 黑色格点代表 Ni 原子, 灰色格点代表 Cr 原子, 白色格点代表 Al 原子. 为了能更清楚地显现出预析出相的形成过程, 增大了图像的对对比度.

由图 1 可见, 在 $t=1200$ 步时, 初始无序的 $Ni_{80}Al_{13}Cr_7$ 合金体系的局部区域发生一次原位转变, 开始出现如图 1a 中所圈示的有序相, 但此时其有序度还很低. 根据有序相的二维投影图, 可以判断这种预析出相具有 $L1_0$ 结构, 即形成了一种低有序度的 $L1_0$ 结构预析出相. 随着时间步数的增大, 这种预析出相的数目逐渐增多, 尺寸逐渐增大, 几乎布满了整个体系 (图 1b), 同时有序相的有序度也逐渐增大. 增大时间步数, 从原子演化图可以看出 (图 1b, c), 在预析出相中再次发生结构重构, 即发生了二次原位转变, $L1_0$ 结构预析出相逐渐向 $L1_2$ 结构转变, 大约在 $t=3000$ 步左右, 体系中开始出现非化学计量比的 $L1_2$ 结构, 如图 1c 中所圈示. 随着时间步数的增大, 非化学计量比的 $L1_2$ 有序相逐渐向化学计量比转化, 最终形成了大量的化学计量比的 $L1_2$ 有序相, 如图 1d 所示.

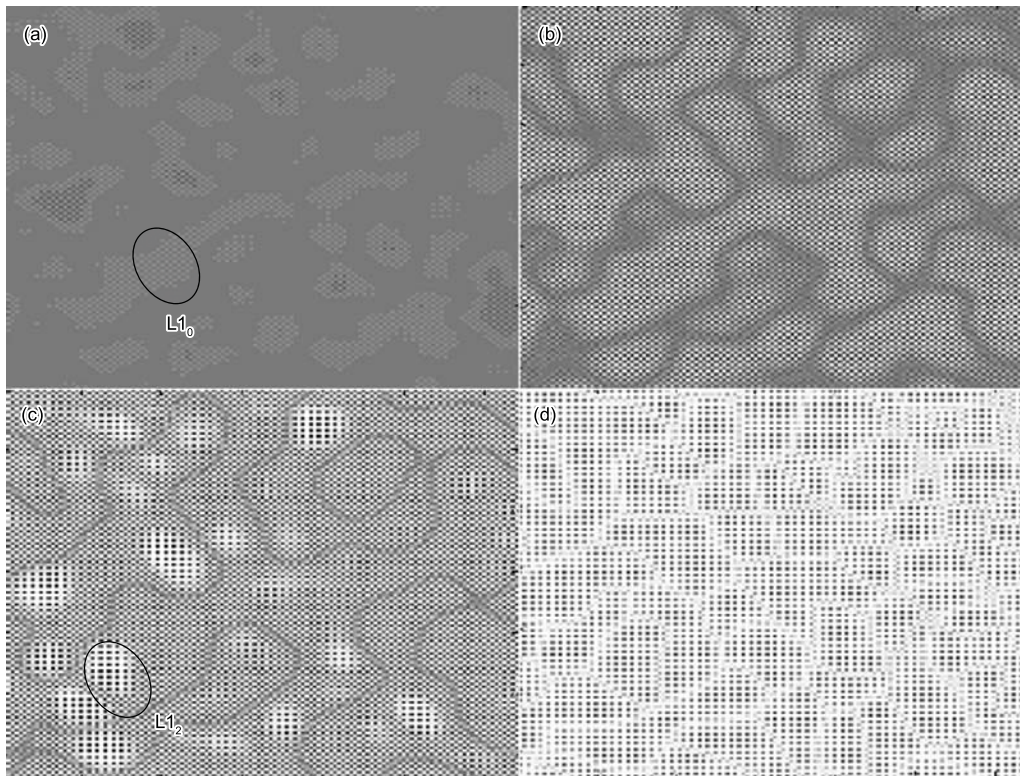


图 1 $Ni_{80}Al_{13}Cr_7$ 合金在 873 K 时效过程的组织结构演化图

Fig.1 Temporal evolution of the microstructure of $Ni_{80}Al_{13}Cr_7$ alloy at 873 K aging for $t=1200$ step (a), $t=2000$ step (b), $t=3000$ step (c) and $t=4000$ step (d)

下面将从形核机制方面进一步分析合金时效过程中相结构的转变. 图 2 为 Ni₈₀Al₁₃Cr₇ 合金在时效过程中 Ni₃(Al, Cr) 相内成分序参数及长程序参数径向分布随时间的变化. 由图可见, 在 $t=1200$ 步之前, 成分序参数并未发生变化, 而长程序参数则出现了起伏, 此阶段对应于等成分有序化阶段. 由图 1 可知, 此时发生第一次原位转变, 由无序的 fcc 结构转变为 L₁₀ 结构, 形成了低有序度的 L₁₀ 结构预析出相. 在此之后, 随着时间步数的增大, 成分序参数出现大的波动, 而长程序参数逐渐增大, 且增大的速率很快. 大约在 $t=3000$ 步时, 有序相中心处的长程序参数已经接近最高值, 而成分序参数还在初始成分上下波动, 并未达到平衡值, 这说明有序化的速度快于原子簇聚的速度, 并且在原有亚稳预析出相的位置发生了成分的波动和点阵的重构, 此阶段对应于相结构的第二次原位转变. 增大时间步数, 成分序参数继续增大, 逐渐形成化学计量比的 L₁₂ 结构有序相, 长程序参数也逐渐由中心向两边扩展, 最后在整个有序相颗粒内达到平衡.

图 3 为 Ni₈₀Al₁₃Cr₇ 合金时效过程 Ni₃(Al, Cr) 相中 Al 原子在 (100) 和 (200) 面上的成分序参数和长程序参数随时间的变化. 由图可见, 大约在 $t=1200$ 步之前, Ni₃(Al, Cr) 相中 Al 原子在 (100) 和 (200) 面上的成分序

参数为初始成分, 长程序参数为 0(即原子并未在晶面上交错出现), 此时系统处于初始的无序状态. 在此之后, 大约在 $t=2500$ 步之前, 成分序参数保持不变, 两个面内的长程序参数随时间增大逐渐增大(即原子在晶面上出现交错排列的现象, 并且越来越明显), 即通过等成分有序化发生相结构的第一次原位转变, 由图 1a—c 可知在此阶段形成低有序度的 L₁₀ 结构预析出相. 当 (100) 和 (200) 面内的长程序参数大约同时增大到 0.8 后, (200) 面上的长程序参数开始迅速降低(原子交错排列的现象逐渐弱化), (100) 面上的长程序参数则继续增大发生第二次原位转变, 最终两个面内的序参数达到一平衡值, 形成稳定的 L₁₂ 有序相.

图 4 为 Ni₈₀Al₁₃Cr₇ 合金时效过程 Ni₃(Al, Cr) 相中 Cr 原子在 (100) 和 (200) 面上的成分序参数和长程序参数随时间的变化. 与图 3 相比, Cr 原子成分及有序度的变化趋势与 Al 原子基本一致, 但是变化的幅度明显小于 Al 原子(本文作者还研究了 Ni₈₀Al₁₀Cr₁₀ 合金, 得到同样的结果), 说明在稳定的 L₁₂ 结构的 Ni₃(Al, Cr) 相中 β 位置主要由 Al 原子占据, Cr 原子只是作为一种替代原子.

图 5 示意了 Ni₈₀Al₁₃Cr₇ 合金时效过程相结构的演

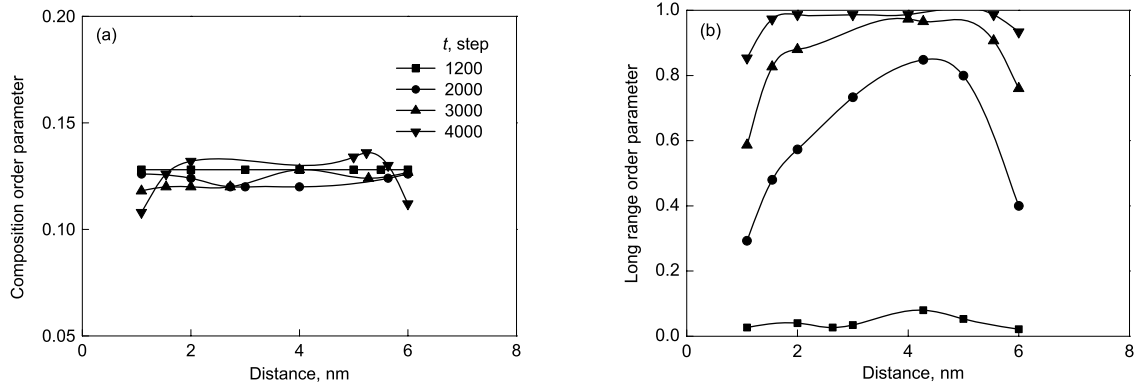


图 2 不同时间步数时 Ni₈₀Al₁₃Cr₇ 合金在 873 K 时效过程中 Ni₃(Al,Cr) 相内序参数的径向分布
Fig.2 Radial distribution of the composition order parameter (a) and long range order parameter (b) in Ni₃(Al,Cr) phase of Ni₈₀Al₁₃Cr₇ alloy at 873 K aging for different time steps (t)

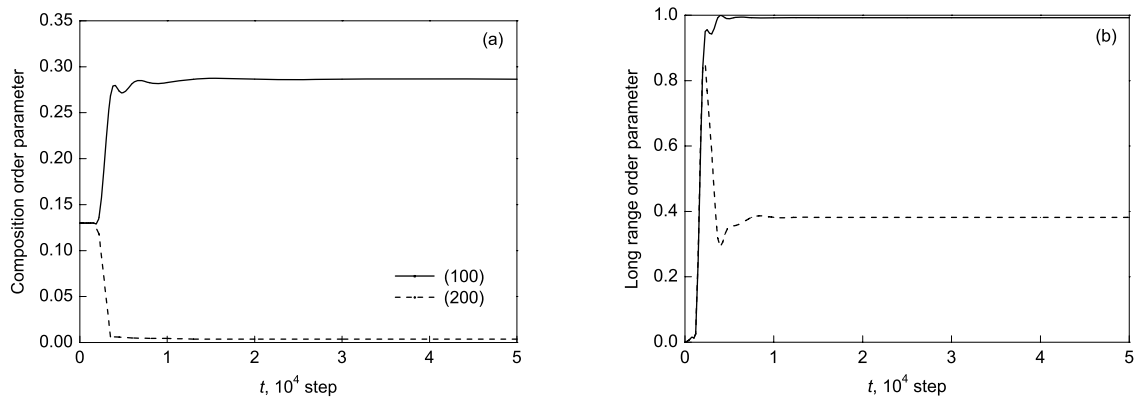


图 3 Ni₈₀Al₁₃Cr₇ 合金在 873 K 时效过程中 Ni₃(Al,Cr) 相内 Al 原子在 (100) 和 (200) 面上的序参数的变化
Fig.3 Temporal evolution of the composition order parameter (a) and long range order parameter (b) of Al in (100) and (200) of Ni₃(Al, Cr) phase of Ni₈₀Al₁₃Cr₇ alloy with time steps at 873 K aging

化过程. 首先由 fcc 无序相 (图 5a) 通过等成分有序化发生第一次原位转变, 转变为亚稳的 $L1_0$ 结构析出相 (图

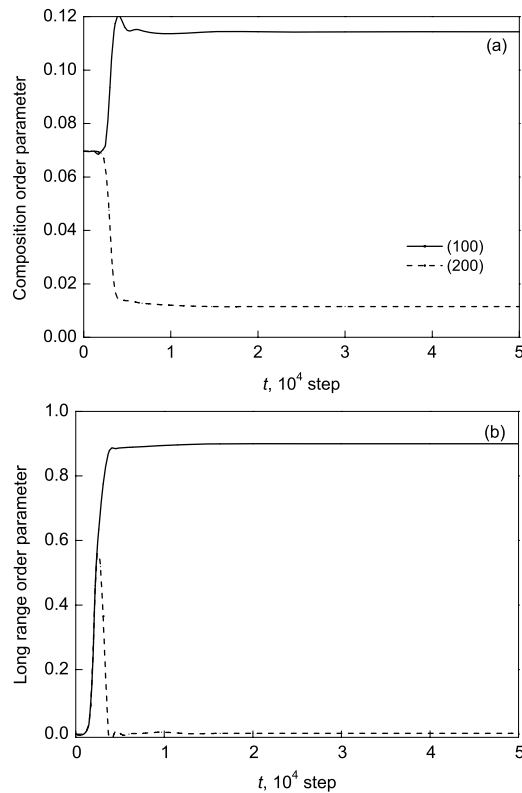


图 4 $Ni_{80}Al_{13}Cr_7$ 合金在 873 K 时效过程中 $Ni_3(Al, Cr)$ 相内 Cr 原子在 (100) 和 (200) 面上的序参数随时间的变化

Fig.4 Temporal evolution of the composition order parameter (a) and long range order parameter (b) of Cr in (100) and (200) of $Ni_3(Al, Cr)$ phase of $Ni_{80}Al_{13}Cr_7$ alloy with time step at 873 K aging

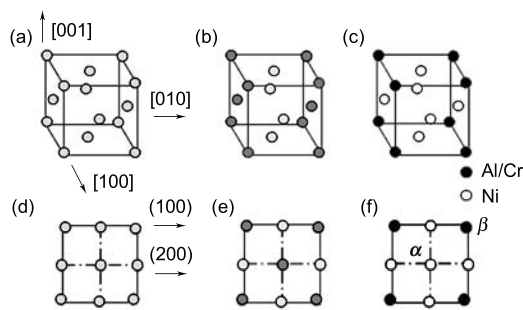


图 5 fcc 结构向 $L1_2$ 结构转化的示意图

Fig.5 Structure evolution scheme from fcc to $L1_2$ (a) 3D lattice of the fcc disorder phase (b) 3D lattice of the $L1_0$ structure order phase (c) 3D lattice of the $L1_2$ structure order phase (d-f) the projection of the fcc disorder, $L1_0$ and $L1_2$ structure order phase on [010], respectively

5b), 然后再经进一步弛豫, 发生第二次原位转变, 转变为稳定的 $L1_2$ 结构 (图 5c). 图 5d-f 分别为以上 3 个结构在 [010] 方向上的二维投影图.

3 结论

(1) 在 $Ni_3(Al, Cr)$ 相由 fcc 结构向 $L1_2$ 结构转化的过程中, 发生 2 次原位转变.

(2) 在时效的最初阶段, (100) 和 (200) 面上的有序度相等并随时间逐渐增大, 但成分不变, 并以等成分有序化的形式发生第一次原位转变, 形成有序度低的 $L1_0$ 结构析出相. 当有序度增大到一定值时, Al 和 Cr 原子的成分序参数和长程序参数在 (100) 面上均迅速增大, 而在 (200) 面上则均迅速降低, 发生第二次原位转变, $L1_0$ 结构逐渐向 $L1_2$ 结构转化.

(3) 在整个时效过程中, Cr 原子的序参数始终小于 Al 原子的变化幅度, 说明具有稳定 $L1_2$ 结构的 $Ni_3(Al, Cr)$ 相中 β 位置主要由 Al 原子占据, Cr 原子只是作为一种替代原子.

参考文献

- [1] Chen L Q, Khachaturyan A G. *Phys Rev*, 1991; 44B: 4681
- [2] Reinhard L, Turchi P E A. *Phys Rev Lett*, 1994; 72: 120
- [3] Shi Z L, Liu J Y, Gu M Y, Zhang D, Wu R J. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 430
(施忠良, 刘俊友, 顾明元, 张 荻, 吴人洁. 金属学报, 1999; 35: 430)
- [4] Shi H T, Ni J. *Phys Rev*, 2002; 65B: 115422
- [5] Ni J, Gu B L. *J Chem Phys*, 2000; 113: 10272
- [6] Ni J, Gu B L, Ashino T, Iwata S. *Phys Rev Lett*, 1997; 79: 3922
- [7] Pareige C, Soisson F, Martin G, Blavette D. *Acta Mater*, 1999; 47: 1889
- [8] Saito Y, Harada H. *Mater Sci Eng*, 1997; A223: 1
- [9] Menand A, Cadel E, Pareige C, Blavette D. *Ultramicroscopy*, 1999; 78: 63
- [10] Lu Y L, Chen Z, Li Y S, Wang Y X. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 291
(卢艳丽, 陈 铮, 李永胜, 王永欣. 金属学报, 2007; 43: 291)
- [11] Ling B, Zhong P, Zhong B W, Gu B Z. *Acta Metall Sin*, 1995; 31: 209
(凌 斌, 钟 平, 钟炳文, 古宝珠. 金属学报, 1995; 31: 209)
- [12] Khachaturyan A G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley, 1983: 129
- [13] Poduri R, Chen L Q. *Acta Mater*, 1998; 46: 1719
- [14] Chen L Q. *Scr Metall Mater*, 1993; 29: 683
- [15] Caudron R, Barrachin M, Finel Y. *Physica*, 1992; 180B: 822
- [16] Li Y C, Chen Z, Lu Y L, Wang Y X. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 239
(李永胜, 陈 铮, 卢艳丽, 王永欣. 金属学报, 2006; 42: 239)
- [17] Prikhodko S V, Carnes J D, Isaak D G, Ardell A J. *Scr Mater*, 1998; 38: 67