

# 相场法研究沉淀早期两相竞争随作用势的变化规律

董卫平, 王永欣, 杨坤, 陈铮, 卢艳丽

西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

E-mail: penny1688@gmail.com

2010-04-20 收稿, 2011-01-10 接受

国家自然科学基金(50875217, 51075335, 10902086)、西北工业大学基础研究基金(JC201005)和西北工业大学博士论文创新基金资助项目

**摘要** 基于微观相场法, 利用 Khachaturyan 所给原子间作用势与长程序参数关系方程得出  $L1_2$  相和  $DO_{22}$  相原子间作用势方程, 计算出  $Ni_3Al(L1_2)$  相、 $Ni_3V(DO_{22})$  相随温度和浓度变化的原子间作用势值. 计算结果表明: 随 Al 原子浓度增大, Ni-Al 间作用势近似呈线性增大, Ni-V 间作用势近似呈线性减小. 将作用势代入微观相场方程中表明: 当 Ni-V 间作用势大于 Ni-Al 间作用势时,  $DO_{22}$  相先于  $L1_2$  相析出; 当 Ni-V 间作用势等于 Ni-Al 间作用势时,  $DO_{22}$  相和  $L1_2$  相同时析出; 当 Ni-Al 间作用势大于 Ni-V 间作用势时,  $L1_2$  相先于  $DO_{22}$  相析出. 计算结果与实验值符合较好.

## 关键词

相场法

$L1_2$  相和  $DO_{22}$  相

原子间作用势

两相竞争

相变的本质是体系原子随外界影响因素的变化, 在势能作用下而发生原子扩散、偏聚等现象. 体系原子组成越复杂, 相变规律的研究也越困难. 固态相变中常见的现象是新相在母相的相界面上形核并长大. 对于多组分合金系来说, 其更容易形成两相或多相混合共存的状态, 多个沉淀相之间存在着先析或后析这样的不同沉淀序列问题<sup>[1]</sup>. Ni-Al-V 合金的沉淀过程就是典型的多相竞争沉淀的代表, 在不同的温度和浓度, 沉淀相以及两相共存系的有序相沉淀序列均不相同. 在 Ni-Al-V 合金中,  $L1_2$  相和  $DO_{22}$  相从基体中沉淀, 由于两相的原子间作用势不同, 其沉淀序列不同. 低 Al 浓度时,  $DO_{22}$  相为先析相,  $L1_2$  相为第二相; Al 浓度达到一定程度后,  $L1_2$  相为先析相,  $DO_{22}$  相第二相. 由于  $L1_2$  相和  $DO_{22}$  相界面上的点阵失配较小, 且原子排列相似, 所以二者可以通过共格界面共存.

Pareige 等人<sup>[2]</sup>采用蒙特卡洛方法对三元  $Ni_{78.3}Al_{6.6}V_{15.1}$  合金在 800℃ 等温时效的早期过程进行了研究, 发现存在面心立方(FCC)→FCC+ $L1_2$ + $DO_{22}$  动力学转变, 体系中  $L1_2$  相( $Ni_3Al$ )先于  $DO_{22}$  相( $Ni_3V$ )析出, 且两者共存. Poduri 等人<sup>[3]</sup>用计算机模拟了

$Ni_3Al-Ni_3V$  伪二元合金系统的有序化, Zapolsky 等人<sup>[4]</sup>利用三维原子探针分析(3DAP)和微观平均场数值计算对三元  $Ni_{78.5}Al_{7.5}V_{14.5}$  合金在 800℃ 等温时效时的转变路径进行了研究, 均发现该体系沉淀过程中  $DO_{22}$  相( $Ni_3V$ )和  $L1_2$  相( $Ni_3Al$ )共存. 李永胜等人<sup>[5,6]</sup>和侯华等人<sup>[7]</sup>利用微观相场方法研究了  $DO_{22}$  相( $Ni_3V$ )和  $L1_2$  相( $Ni_3Al$ )共存粗化长大过程, 发现两相沉淀序列与 Al 原子浓度有关.

金属间化合物的性质取决于原子间作用势和晶格结构, 选择适当的函数形式可以描述晶体中的原子间作用势, 反之亦然. 一般来说, 晶体中原子间作用势依赖于整个原子集合体系统的结构. 由于问题复杂, 其最简单的近似形式是分解为原子对势, 即一对原子的相互作用. 许多研究表明合金体系的沉淀相结构与成分密切相关<sup>[6]</sup>, 且原子间作用势与成分也是密切相关的, 金属间化合物性质的合金成分相关性很大部分通过原子间作用势的合金成分相关性体现. Hu 等人<sup>[8]</sup>用淬火和空冷的方法得到 TiAl 合金连续冷却相转变样本发现相变后的微结构和合金成分有关. Li 等人<sup>[9]</sup>用 X 射线和电子显微方法研究了合金相选择, 发现  $\gamma'$  相和  $\beta$  相的体积分数决定于两相之间

**英文版见:** Dong W P, Wang Y X, Yang K, et al. Phase field simulation of interatomic potentials for double phase competition during early stage precipitation. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-011-4407-1

的竞争,并用形核动力学和枝晶生长解释相竞争. Liu 等人<sup>[10]</sup>研究了多相形核和生长过程存在竞争,不同过冷度下得到不同的初始相,并用平衡相和亚稳相的生长竞争来解释第二相的形成. Kim 等人<sup>[11]</sup>用修正嵌入原子法(MEAM)势能研究了 Fe-Ti-C 和 Fe-Ti-N 三元系统的界面性质,界面能和错配能等,发现与相同条件下的第一性原理的结果一致. Pasianot 等人<sup>[12]</sup>在嵌入原子法(EAM)法的基础上研究了一种新的 Fe-Cu 系统的原子间势能,该方法用来研究 Fe-Cu 系统的微结构演化并解释了点缺陷. Liubich 等人<sup>[13]</sup>用浓度波(CW)方法研究了相竞争和浓度的关系,研究发现无序 A2 结构的相互作用参数和稳态的 B2 相的相互作用参数都依赖浓度. 本文利用微观相场方法,结合占位几率与能量方程,研究原子间作用势对浓度的依赖性,从而得到 Ni<sub>75</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>25-x</sub>合金的 L1<sub>2</sub>相和 DO<sub>22</sub>相的沉淀序列与合金成份关系规律.

## 1 模型

### 1.1 微观相场模型

微观相场模型基于 Onsager 和 Ginzburg-Landau 动力学方程,即

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

该方程通过晶格位置为  $\vec{r}$  处  $t$  时刻的几率  $P(\vec{r},t)$  为场变量来描述原子组态和相形貌,其变化率随自由能对原子占位几率的变化成正比,  $L(\vec{r}-\vec{r}')$  表示交换几率有关的常数,  $F$  为系统的总自由能. 对于三元系统占位几率满足

$$P_A(\vec{r},t) + P_B(\vec{r},t) + P_C(\vec{r},t) = 1, \quad (2)$$

其中  $P_A(\vec{r},t)$ ,  $P_B(\vec{r},t)$ ,  $P_C(\vec{r},t)$  表示 3 种原子的占位几率. 由(1)得到方程组:

$$\begin{cases} \frac{dP_A(\vec{r},t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{r}'} \left[ L_{AA}(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\partial F}{\partial P_A(\vec{r}',t)} + L_{AB}(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\partial F}{\partial P_B(\vec{r}',t)} \right] + \zeta_1(\vec{r},t), \\ \frac{dP_B(\vec{r},t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{r}'} \left[ L_{BB}(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\partial F}{\partial P_B(\vec{r}',t)} + L_{AB}(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\partial F}{\partial P_A(\vec{r}',t)} \right] + \zeta_2(\vec{r},t), \end{cases} \quad (3)$$

$k_B$  是玻尔兹曼常数;  $T$  为绝对温度;  $\zeta(r,t)$  为热起伏

项,服从高斯分布;在平均场近似中,三元体系的自由能表达式为

$$\begin{aligned} F = & -\frac{1}{2} \sum_r \sum_{r'} \left[ (-V_{AB}(\vec{r}-\vec{r}') + V_{BC}(\vec{r}-\vec{r}')) \right. \\ & + V_{AC}(\vec{r}-\vec{r}') P_A(\vec{r}) P_B(\vec{r}') + V_{AC}(\vec{r}-\vec{r}') P_A(\vec{r}') P_A(\vec{r}) \\ & + V_{BC}(\vec{r}-\vec{r}') P_B(\vec{r}) P_B(\vec{r}') \\ & + k_B T \sum_{r'} \left[ P_A(\vec{r}) \ln(P_A(\vec{r})) + P_B(\vec{r}) \ln(P_B(\vec{r})) \right. \\ & \left. + (1-P_A(\vec{r})-P_B(\vec{r})) \ln(1-P_A(\vec{r})-P_B(\vec{r})) \right], \quad (4) \end{aligned}$$

其中前一项求和为原子间的化学作用项,后一项为系统统计热力学表达,  $V_{ab}(\vec{r}-\vec{r}')$  是  $a$  和  $b(=A, B$  或  $C)$  原子之间在位置  $r$  和  $r'$  的有序化能,表达式为

$$V_{ab}(r-r') = W_{aa}(r-r') + W_{bb}(r-r') - 2W_{ab}(r-r'), \quad (5)$$

其中  $W_{aa}$ ,  $W_{bb}$  和  $W_{ab}$  分别为  $a$  与  $a$  原子,  $b$  与  $b$  原子, 和  $a$  与  $b$  原子的原子间相互作用势. 为了更精确地描述自由能,采用四近邻原子对相互作用,  $V_{ab}^1$ ,  $V_{ab}^2$ ,  $V_{ab}^3$  与  $V_{ab}^4$  分别表示第 1-4 近邻原子间相互作用,在倒易空间中表达式为

$$\begin{aligned} V_{ab}(\vec{k}) = & 4V_{ab}^1 (\cos \pi h \cdot \cos \pi k + \cos \pi h \cdot \cos \pi l \\ & + \cos \pi k \cdot \cos \pi l) \\ & + 2V_{ab}^2 (\cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi l) \\ & + 8V_{ab}^3 (\cos 2\pi h \cdot \cos \pi k \cdot \cos \pi l + \cos \pi h \\ & \times \cos 2\pi k \cdot \cos \pi l + \cos \pi h \cdot \cos \pi k \cdot \cos 2\pi l \\ & + 4V_{ab}^4 (\cos 2\pi h \cdot \cos 2\pi k + \cos 2\pi h \cdot \cos 2\pi l \\ & + \cos 2\pi k \cdot \cos 2\pi l), \quad (6) \end{aligned}$$

式中,

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*. \quad (7)$$

$k$ ,  $h$  和  $l$  是倒易矢量指数,  $\vec{a}_1^*$ ,  $\vec{a}_2^*$ ,  $\vec{a}_3^*$  为 FCC 结构沿 [100], [010] 和 [001] 方向的倒易空间单位矢量,解方程(3)得到占位几率的结果.

### 1.2 原子间作用势公式推导

本文原子间作用势求值方程的推导最早是由 Khachatryan 所创建<sup>[14]</sup>. 基于该方程, Khachatryan 进一步得出了溶质原子( $B$  原子)占位几率和自由能之间关系的方程:

$$\begin{aligned} & c \left( 1 + \sum_{s=1}^{t-1} \eta_s E_s(r) \right) \\ = & \left[ \exp \left( \frac{-\mu + c \cdot V(0) - c \cdot V(k_s) \cdot \eta_s E_s(r)}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (8) \end{aligned}$$

式中,  $c$  为溶质原子 ( $B$  原子) 的原子浓度,  $\eta_s$  是长程序参数,  $E_s(r)$  是与晶格对称性有关的函数,  $\mu$  是  $A, B$  原子之间的化学势,  $t-1$  是超晶格结构非零向量  $k_s$  的数目,  $V(0)$  是无序时原子间作用势能,  $V(k_s)$  为有序时原子间作用势能.

根据式(8)进一步得出了  $L1_2$  相的占位几率和能量之间关系方程:

$$c(1-\eta) = \left[ \exp\left(\frac{-\mu + c \cdot V(0) - c \cdot V(k_0) \cdot \eta}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (9)$$

$$c(1+3 \cdot \eta) = \left[ \exp\left(\frac{-\mu + c \cdot V(0) + 3 \cdot c \cdot V(k_0) \cdot \eta}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (10)$$

由式(9)和(10), 并进一步化简, 这样就得到第一近邻原子间作用势  $V_{ab}^1$  和长程序参数之间的关系方程:

$$\frac{-4V_{ab}^1 \cdot \eta}{k_B T} = \ln \frac{(1-\eta)[1-c(1+3 \cdot \eta)]}{(1+3 \cdot \eta)[1-c(1-\eta)]}, \quad (11)$$

通过式(11), 可从变化的长程序参数入手求得  $L1_2$  相不同温度、不同原子浓度下的第一近邻原子间作用势  $V_{ab}^1$ .

同样, 根据式(8)进一步得出了  $DO_{22}$  相的占位几率和能量之间关系方程:

$$c(1-\eta_1) = \left[ \exp\left(\frac{-u + c \cdot (V(0) - V(k_0) \cdot \eta_1)}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (12)$$

$$c(1+\eta_1+2\eta_2) = \left[ \exp\left(\frac{-u + c \cdot (V(0) + V(k_0) \cdot \eta_1 + 2V(k_1) \cdot \eta_2)}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (13)$$

$$c(1+\eta_1-2\eta_2) = \left[ \exp\left(\frac{-u + c \cdot (V(0) + V(k_0) \cdot \eta_1 - 2V(k_1) \cdot \eta_2)}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (14)$$

由式(12)~(14), 进一步化简得到第一近邻原子间作用势  $V_{ab}^1$  和长程序参数之间的关系方程:

$$\frac{-2V_{ab}^1}{k_B T} (\eta_1 + \eta_2) = \ln \frac{[1-c(1+\eta_1+2\eta_2)](1-\eta_1)}{[1-c(1-\eta_1)](1+\eta_1+2\eta_2)}. \quad (15)$$

通过式(15), 我们可以从变化的长程序参数入手求得  $DO_{22}$  相不同温度、不同原子浓度下的第一近邻原子间作用势  $V_{ab}^1$ .

基于以上模型, 以  $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$  合金为例, 计算了时空相关的原子组态. 该模型突破了以往忽略温度和浓度影响, 用固定原子间作用势值进行计算的局限, 更加精确的求解不同温度、不同浓度时的微观

扩散方程, 其结果也更加可信.

## 2 计算结果

### 2.1 合金成分相关的原子间作用势

由式(11)可以得到  $L1_2$  相中  $Ni-Al$  间在不同温度、不同原子浓度下的第一近邻原子间作用势  $V_{ab}^1$ . 温度为 1000 K,  $Al$  原子浓度变化时的原子间作用势随长程序参数变化曲线如图 1(a)所示.  $Ni-Al$  原子间作用势在长程序参数较低时缓慢上升, 在长程序参数接近 1 时急剧上升. 这种现象一个可能解释是因为计算模型是建立在已形成  $L1_2$  相的基础上, 即文中取长程序参数为 0.95~0.99 段的作用势做优化平均处理得到  $L1_2$  相的原子间作用势. 此外, 随  $Al$  原子浓度的增大, 原子间作用势也随之增大. 这点从图 1(a)可以看出, 当  $Al$  原子浓度由 3 at.% 增大到 9 at.% 时,  $Ni-Al$  的原子间作用势曲线不断上升. 由式(15)可以得到  $DO_{22}$  相中  $Ni-V$  原子间作用势, 温度为 1000 K、不同浓度下的作用势  $V_{ab}^1$  随长程序参数变化的曲面如图 1(b). 图中曲面从上而下依次表示  $V$  原子浓度为 22 at.%, 19 at.% 和 16 at.%, 原子间作用势随长程序参数的变化. 可以看出,  $Ni-V$  原子间作用势随长程序参数的增加以及  $V$  浓度的增加呈上升趋势. 同样, 本例取长程序参数为 0.95~0.99 间的原子间作用势做平均优化处理后作为  $DO_{22}$  相的第一近邻原子间作用势.

优化平均处理后得到的作用势如表 1 所示, 其中温度为 1000 K,  $c_{Al}$  依次为 2 at.%, 6 at.%, 10 at.%, 14 at.%. 由该表我们可以看出:  $Al$  原子浓度由 2 at.% 至 14 at.% 逐渐增大时, 对应的  $V_{abL1_2}^1$  值由 112.89 meV 逐渐增大至 128.60 meV, 而  $V_{abDO_{22}}^1$  值由 132.20 meV 逐渐减小至 100.51 meV; 由于  $Al$  浓度的增加, 相应的随着  $V$  原子浓度由 23 at.% 减少至 11 at.% 时,  $V_{abL1_2}^1$  值由 112.89 meV 逐渐增加至 128.60 meV, 而  $V_{abDO_{22}}^1$  值由 132.20 meV 逐渐减小至 100.51 meV. 由此可以说明  $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$  合金中,  $L1_2$  相( $Ni-Al$ )作用势随  $Al$  原子浓度的增大而增大, 随  $V$  原子浓度的增大而减小; 反之  $DO_{22}$  相( $Ni-V$ )作用势随  $Al$  原子浓度增大而减小, 随  $V$  原子浓度增大而增大. 以本文计算结果和其他学者的结果相比, 在  $Al$  原子浓度为 10 at.% 时与 Chen 等<sup>[3,4]</sup>用到的值  $V_{abL1_2}^1 = 122.30$  meV,  $V_{abDO_{22}}^1 = 107.2$  meV 接近, 从而证明本文计算结果的可信度. 故用此

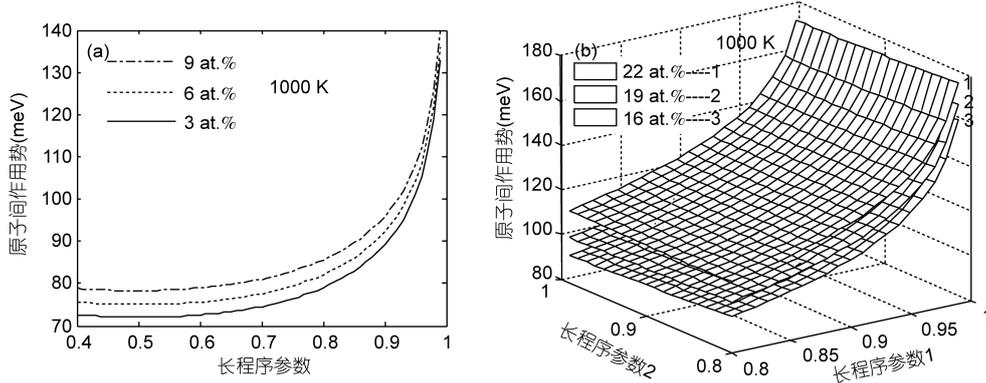


图1 原子间作用势随长程序参数变化曲线  
(a) Ni-Al; (b) Ni-V

表1 不同浓度下 L1<sub>2</sub> 和 DO<sub>22</sub> 相原子间作用势

$c_{Al}(at.%)$	$c_V(at.%)$	$V_{abL1_2}^1 (meV)$	$V_{abDO_{22}}^1 (meV)$
2	23	112.89	132.20
6	19	116.99	116.52
10	15	122.04	107.19
14	11	128.60	100.51

计算的原子间作用势代入微观相场方程是合理的。

### 2.2 微结构形貌演化图与体积分数

合金的沉淀序列与原子间作用势有关，在此用微结构形貌演化图和体积分数曲线来研究其关系。得到温度为 1000 K 时的 Ni<sub>75</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>25-x</sub> 合金微结构形貌图，如图 2 所示，其中 L<sub>12</sub> 相、DO<sub>22</sub> 相第一近邻原子间作用势  $V_{ab}^1$  值随浓度变化，其他条件均完全相同。图 2(a), (d) 表示 Al 原子浓度为 4 at.% 时的微结构形貌图，4 at.% Al 合金首先析出的是 DO<sub>22</sub> 相，即图中已标注为 DO<sub>22</sub>；图 2(b), (e) 表示 Al 原子浓度为 6 at.% 时的微结构形貌图，此成分合金同时析出 L<sub>12</sub> 相和 DO<sub>22</sub> 相，即图中分别标注为 L<sub>12</sub> 和 DO<sub>22</sub>；图 2(c), (f) 表示 Al 原子浓度为 8 at.% 时的微结构形貌图，(c) 图中可见该合金在此浓度下首先析出的是 L<sub>12</sub> 相，即图中标注为 L<sub>12</sub>。随时间步数增大至 50000 时间步，图 2(d) 中在 DO<sub>22</sub> 相界面处，有 L<sub>12</sub> 第二相析出并逐渐长大。DO<sub>22</sub> 相和 L<sub>12</sub> 相同时析出的合金也随时间步数的增大竞争长大，见图 2(e)。L<sub>12</sub> 相为先析相的合金，第二相 DO<sub>22</sub> 相在 L<sub>12</sub> 相相界面处析出，并逐渐长大，见图 2(f)。

Ni<sub>75</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>25-x</sub> 合金在 1000 K 时效时，用随温度和浓度变化的原子间作用势得到的体积分数随时间步数的演化曲线如图 3(a), (b) 和 (c) 所示，其合金成分分别对应图 2 中的 (a), (b) 和 (c)。当 Al 浓度为 4 at.% 时，

从图 3(a) 体积分数随时间步数的变化曲线看：体系处于无序状态(即孕育期)时，L<sub>12</sub> 和 DO<sub>22</sub> 体积分数较小。随时间步数延长，DO<sub>22</sub> 相体积分数快速增长(即图中的曲线迅速上升)，最后趋于平衡值；L<sub>12</sub> 相的体积分数则比 DO<sub>22</sub> 相体积分数后上升且速度缓慢，即 L<sub>12</sub> 相的孕育期比 DO<sub>22</sub> 相的孕育期长增幅也较小，这与图 2(a) 微结构形貌图中 DO<sub>22</sub> 相为先析出相符合。最后的平衡值 DO<sub>22</sub> 相大于 L<sub>12</sub> 相，即 DO<sub>22</sub> 相多于 L<sub>12</sub> 相，与微结构形貌图 2(d) 一致。当 Al 浓度为 6 at.%，从图 3(b) 体积分数随时间步数的变化曲线看：体系从处于无序状态(即孕育期)开始，DO<sub>22</sub> 相的体积分数和 L<sub>12</sub> 相的体积分数同时迅速上升，到 DO<sub>22</sub> 相和 L<sub>12</sub> 相有序化快速增长阶段(即图中的曲线迅速上升)，最后体积分数趋于平衡，这与微结构形貌图 2(b) 和 (e) 一致。当 Al 浓度为 8 at.%，图 3(c) 体积分数随时间步数的变化曲线与 3(a) 刚好相反：L<sub>12</sub> 相的体积分数先迅速上升，到 L<sub>12</sub> 相有序化快速增长阶段，最后体积分数趋于平衡值；DO<sub>22</sub> 相的体积分数则在 L<sub>12</sub> 相体积分数后才缓慢上升，即 DO<sub>22</sub> 相的孕育期比 L<sub>12</sub> 相的孕育期长，这与图 2(c) 微结构形貌图中 L<sub>12</sub> 相为先析出相符合。最后的平衡值 DO<sub>22</sub> 相几乎等于 L<sub>12</sub> 相，与微结构形貌图 2(f) 一致。

### 3 分析与讨论

为了更清楚地表述原子间作用势随 Al 原子浓度的关系以及微结构的两相竞争沉淀序列与原子间作用势的关系，由公式(11)和(15)得到原子间作用势随 Al 原子浓度变化曲线如图 4 所示。图 4(a) 的浓度范围为 1 at.% 至 21 at.%，实线为 Ni-Al 间作用势在温度为 1000 K 时随 Al 原子浓度的变化，随 Al 原子浓度增大

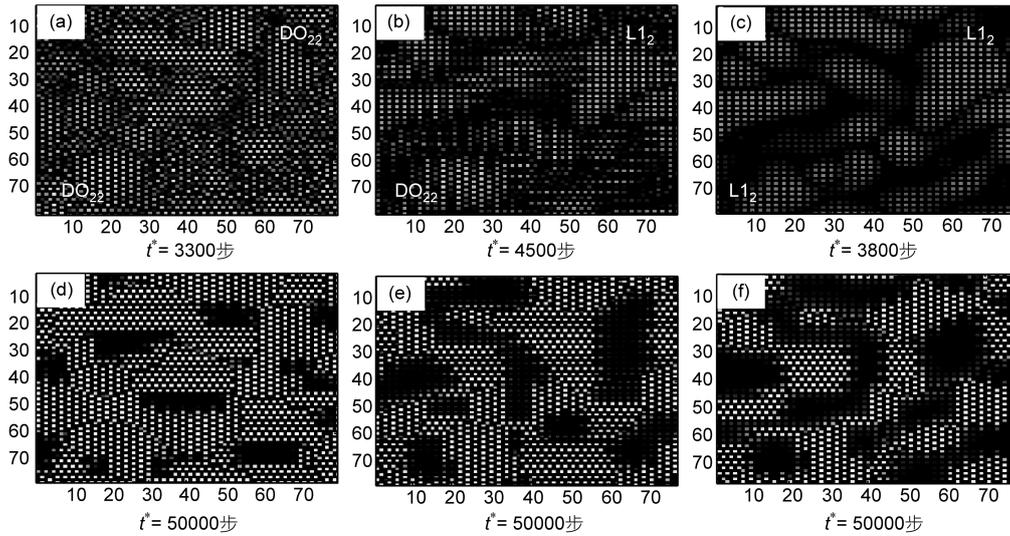


图2  $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$  合金在不同原子间作用势下微结构形貌图  
(a)和(d)  $c_{Al}=4$  at.%; (b)和(e)  $c_{Al}=6$  at.%; (c)和(f)  $c_{Al}=8$  at.%

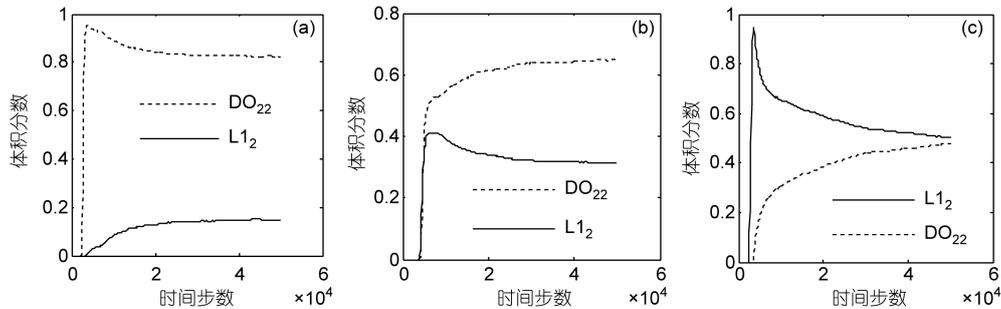


图3 不同浓度的  $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$  合金体积分数的演化曲线  
(a) 4 at.%; (b) 6 at.%; (c) 8 at.%

近似线性上升; 虚线表示 Ni-V 间作用势随 Al 原子浓度的变化, 原子间作用势曲线随 Al 原子浓度增大近似线性下降, 两原子间作用势有个交点, 交点位于 Al 原子浓度为 6 at.% 处, 即此合金成份 Ni-Al 间作用势等于 Ni-V 间作用势. 在交点的左边, Ni-V 原子间作用势大于 Ni-Al 原子间作用势; 在交点的右边, Ni-Al 原子间作用势大于 Ni-V 原子间作用势. 图 4(b) 浓度范围为 1 at.% 至 21 at.%, 温度为 1100 K, 变化与温度为 1000 K 时大致相同. 只是交点在 Al 原子浓度为 5 at.% 处, 即此温度下 Al 原子浓度为 5 at.% 时, Ni-Al 间作用势等于 Ni-V 间作用势. 原子作用势随浓度的变化近似呈线性变化(见图 4(a)和(b)); 且在相同温度下, 随 Al 原子浓度增大, Ni-Al 间作用势增大, Ni-V 间作用势减小, 不同温度下 Ni-Al 间作用势与 Ni-V 间作用势出现交点的合金成分也不同.

图 2(a) Al 原子浓度为 4 at.% 时, 首先析出  $DO_{22}$  相, 这是因为图 4(a) 中所示 Ni-Al 间作用势小于 Ni-V 间作用势; 图 2(b) Al 原子浓度为 6 at.% 时,  $L1_2$  相和  $DO_{22}$  相同时析出, 这是因为图 4(a) 中所示 Ni-Al 间作用势等于 Ni-V 间作用势; 图 2(c) Al 原子浓度为 8 at.% 时, 首先析出  $L1_2$  相, 这是因为图 4(a) 中所示 Ni-Al 间作用势大于 Ni-V 间作用势. 可见沉淀早期的两相沉淀序列与原子间作用势大小有不可分割的关系: Ni-V 间作用势大, 则首先析出  $DO_{22}$  相; Ni-Al 间作用势大, 则首先析出  $L1_2$  相; 若两者相等, 则  $DO_{22}$  相和  $L1_2$  相同时析出.

#### 4 结论

(1) 根据 Khachaturyan 所给的占位几率和能量方程进一步推导出  $L1_2$  相和  $DO_{22}$  相原子间作用势方程分

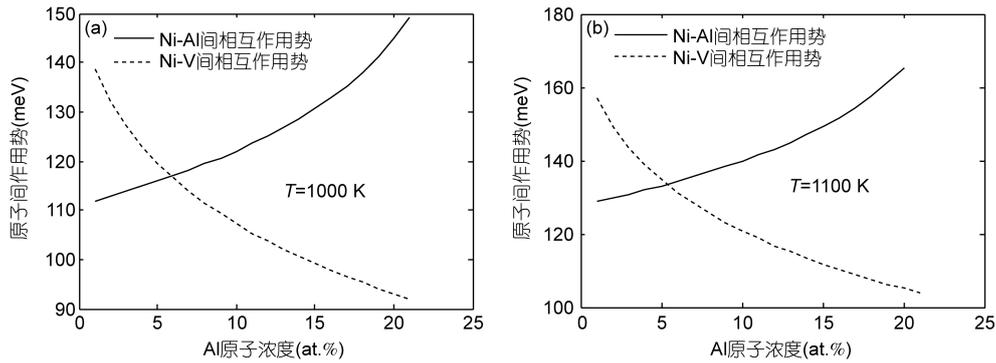


图4 L<sub>12</sub>和DO<sub>22</sub>相原子间作用势随浓度的变化曲线

(a) 1000 K; (b) 1100 K

别为：
$$\frac{-4V_{ab}^1 \cdot \eta}{k_B T} = \ln \frac{(1-\eta)[1-c(1+3\cdot\eta)]}{(1+3\cdot\eta)[1-c(1-\eta)]}$$
 和 
$$\frac{-2V_{ab}^1}{k_B T} (\eta_1$$

$$+\eta_2) = \ln \frac{[1-c(1+\eta_1+2\eta_2)](1-\eta_1)}{[1-c(1-\eta_1)](1+\eta_1+2\eta_2)}$$

该方程可以得到随温度和原子浓度变化的原子间作用势。

(2) 根据公式计算出 Ni<sub>3</sub>Al(L<sub>12</sub>相)、Ni<sub>3</sub>V(DO<sub>22</sub>相)随温度和原子浓度变化的原子间作用势值，与之前的实验值符合较好。并发现 Ni-Al 间作用势随 Al 原子浓度增大而增大，Ni-V 间作用势随 Al 原子浓度

增大反而减小。且均近似呈线性变化。

(3) 将计算得到的原子间作用势代入微观相场中，得到微结构形貌图和体积分数曲线，表明沉淀早期的两相竞争与原子间作用势有关。温度为 1000 K 时，当 Al 原子浓度小于 6 at.%，Ni-V 间作用势大，DO<sub>22</sub> 相先析出，DO<sub>22</sub> 相的孕育期短；当 Al 原子浓度大于 6 at.% 时，Ni-Al 间作用势大，L<sub>12</sub> 相先析出，L<sub>12</sub> 相的孕育期短；当 Al 原子浓度等于 6 at.% 时，Ni-V 间作用势和 Ni-Al 间作用势相等，DO<sub>22</sub> 相和 L<sub>12</sub> 相同时析出，两相的孕育期相同。

### 参考文献

- 李丽, 鲁晓宇, 曹崇德, 等. Fe-7.5%Mo-16.5%Si 三元包共晶合金的凝固组织与相组成. 科学通报, 2009, 54: 2108-2112
- Pareige C, Blavette D. Simulation of the FCC→FCC+L<sub>12</sub>+DO<sub>22</sub> kinetic reaction. Scrip Mater, 2001, 44: 243-247
- Poduri R, Chen L Q. Computer simulation of atomic ordering and compositional clustering in the Pseudobinary Ni<sub>3</sub>Al-Ni<sub>3</sub>V system. Acta Mater, 1998, 46: 1719-1729
- Zapolsky H, Pareige C, Marteau L, et al. Atom probe analyses and numerical calculation of ternary phase diagram in Ni-Al-V system. Calphad, 2001, 25: 125-134
- 李永胜, 陈铮, 卢艳丽, 等. Ni<sub>75</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>25-x</sub> 合金沉淀相粗化行为的微观相场模拟. 金属学报, 2006, 42: 239-244
- Li Y S, Chen Z, Lu Y L, et al. Microscopic phase-field simulation for nucleation incubation time of Ni<sub>75</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>25-x</sub> alloy. J Cent South Univ Technol, 2005, 12: 635-640
- 侯华, 赵宇宏, 陈铮, 等. 相场法预测低铝合金 Ni<sub>75</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>25-x</sub> 的早期沉淀过程. 金属学报, 2005, 41: 695-702
- Hu D, Huang A J, Wu X. On the massive phase transformation regime in TiAl alloys: The alloying effect on massive/lamellar competition. Intermetallics, 2007, 15: 327-332
- Li J Q, Tang Y L, Shen N F, et al. Effects of solidification kinetics on phase selection of Ni-Al alloys. J Alloy Compd, 2001, 329: 157-161
- Liu Y C, Yang G, Zhou Y H. Phase competition in the undercooled hypoperitectic Ti<sub>47</sub>Al<sub>53</sub> alloy. Mater Lett, 2002, 57: 315-324
- Kim H K, Jung W S, Lee B J. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Fe-Ti-C and Fe-Ti-N ternary systems. Acta Mater, 2009, 57: 3140-3147
- Pasianot R C, Malerba L. Interatomic potentials consistent with thermodynamics: The Fe-Cu system. J Nucl Mater, 2007, 360: 118-127
- Liubich V, Dorfman S, Fuks D. Non-empirical study of phase competition in A2-B2 mixture in Fe-Al alloy. Comput Mater Sci, 2002, 24: 268-272
- Khachaturyan A G. Theory of Structural Transformation in Solids. New York: Wiley, 1983