

Ni–Al 合金中 Ni₃Al 相沉淀过程的微观相场模拟 *

卢艳丽¹⁾ 陈 铮^{1,2)} 李永胜¹⁾ 王永欣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 10072

摘 要 基于微观相场动力学模型和微观弹性理论, 对 Ni–Al 合金中沉淀相 Ni₃Al(γ') 形貌演化、早期沉淀机制和后期粗化过程进行了原子层面的计算机模拟. 结果表明: 沉淀过程中 γ' 相形貌由早期随机分布的圆形或不规则状逐渐向方形转变, 其排列的取向性也越来越明显, 最后形成周边圆滑的长方块状颗粒, 沿 [10] 和 [01] 弹性“软”方向规则排列. 弹性应变能作用下的粗化过程遵循优先选择的原则, 位于弹性“软”方向上的颗粒不断长大和粗化, 位于弹性“软”方向外的颗粒逐渐消失, 沉淀后期在基体中形成高度择优取向的微观组织. 低浓度 Ni–Al 合金中 γ' 相的早期沉淀机制为非经典形核长大机制, 其演化序列为: 过饱和固溶体 → 非化学计量比有序相 → 化学计量比平衡 γ' 相 → 长大.

关键词 Ni–Al 合金, Ni₃Al 相, 弹性应变能, 析出过程, 微观相场

中图法分类号 TG 111.5

文献标识码 A

文章编号 0412–1961(2007)03–0291–05

MICROSCOPIC PHASE–FIELD SIMULATION FOR Ni₃Al PRECIPITATION IN Ni–Al ALLOY

LU Yanli¹⁾, CHEN Zheng^{1,2)}, LI Yongsheng¹⁾, WANG Yongxin¹⁾

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: LU Yanli, Tel: (029)88474095, E-mail: luyanli@mail.nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.50671084), National High–Tech Research and Development Program of China (No.2002AA331050) and Natural Science Foundation of Shanxi Province

Manuscript received 2006–07–14, in revised form 2006–10–08

ABSTRACT Based on the microscopic phase–field dynamic model and the microelasticity theory, the morphology evolution of Ni₃Al (γ') phase and early precipitation mechanism in Ni–Al alloy were simulated. Simulation results show that γ' phase morphology changes from initial circular or irregular shape into the quadrate shape and their orientations become more obvious during precipitation process, in the later stage, the γ' precipitates present quadrate shape with round corner and regularly align along the [10] and [01] directions. Under the effect of elastic strain energy, the coarsening process follows the rule of preferential selection, the particles lying in the elastic soft directions grow and coarsen further; the particles lying out of the elastic soft direction shrink and dissolve, highly preferential selected microstructure is formed in the later precipitation process. The early precipitation mechanism is the non–classical nucleation and growth, the evolution of γ' phase is in the order: supersaturated solid solution → nonstoichiometric ordered phase → stoichiometric γ' phase → growth.

KEY WORDS Ni–Al alloy, Ni₃Al phase, elastic strain energy, precipitation process, microscopic phase–field

Ni₃X 型 (γ') 沉淀相是 Ni 基合金主要的强化相. 强化程度取决于沉淀颗粒的体积分数、尺寸、组织形态以及

空间分布, 虽然人们对该沉淀相进行了大量研究^[1–5], 但多集中在实验方面, 由于实验手段难以捕捉早期过程, 以往的研究主要为讨论沉淀后期的沉淀相调制结构形貌、异常粗化等现象. 然而仅依据后期形貌来判断沉淀机制是不充分的, 因为当第二组元与 Ni 原子的尺寸不同时, 由于沉淀相与母相的晶格参数不同, 要保持共格, 新相周围会产生弹性应变场, 导致长程弹性交互作用, 对沉淀过程、沉淀相颗粒形状和空间相关性有显著的影响^[6–8]. 与实

* 国家自然科学基金项目 50671084、国家高技术发展计划项目

2002AA331050 和陕西省自然科学基金项目资助

收到初稿日期: 2006–07–14, 收到修改稿日期: 2006–10–08

作者简介: 卢艳丽, 女, 1975 年生, 博士生

验手段相比, 计算机模拟可以较方便地再现 Ni 基金属沉淀动力学过程。

微观相场动力学^[9-12]模拟将非均匀系统置于原子层面上, 引入微观场描述原子在晶格跃迁引起的相变。Khachatryan^[9]创立的微观晶格扩散理论是基于 Onsager 和 Ginzburg-Landau 理论, 通过晶格占位几率的非平衡自由能函数联系组分和长程序参数, 能够同时处理有序化和分解的扩散动力学, 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时具有独特优势。

本文研究了弹性应变能对 Ni-Al 合金沉淀机制和形貌演化的影响, 主要研究了 Ni₃Al 相 (γ') 形成块状之前沉淀相的原子构形、浓度和长程序参数的演化规律, 并对后期的粗化过程做了分析, 从而预测了整个沉淀过程。

1 理论模型

微观相场动力学方程基于 Onsager 和 Ginzburg-Landau 理论^[13-15], 用一种原子占据晶格位置的几率描述原子组态和析出相形貌, 引入 $P(r, t)$ 表示溶质原子在 t 时刻, 占据晶格位置 r 的几率, 其变化率与热力学驱动力成正比, 即

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

式中, $L(r-r')$ 是与单位时间内由格点 r 跃迁到 r' 的几率有关的常数, F 为包括弹性应变能在内的系统总自由能。在平均场近似条件下可表达为

$$F = \frac{1}{2} \sum_r \sum_{r'} W(r-r') P(r) P(r') + k_B T \sum_r [P(r) \ln P(r) + (1-P(r)) \ln(1-P(r))] \quad (2)$$

式中, $W(r-r')$ 为原子间有效作用能。

$$W(r-r') = W(r-r')_{\text{ch}} + W(r-r')_{\text{el}} \quad (3)$$

其中, $W(r-r')_{\text{ch}}$ 为化学相互作用能, $W(r-r')_{\text{el}}$ 为弹性相互作用能。

将式 (2) 求微分后进行 Fourier 变换得到

$$\left\{ \frac{\delta F}{\delta P(r, t)} \right\}_{\vec{k}} = V(\vec{k}, t) P(\vec{k}, t) + k_B T \left\{ \ln \frac{P(r, t)}{1-P(r, t)} \right\}_{\vec{k}} \quad (4)$$

$$V(\vec{k}) = V(\vec{k})_{\text{ch}} + B(\vec{e}) \quad (5)$$

其中, $V(\vec{k})$ 是原子间有效作用能 $W(r-r')$ 的 Fourier 表达式, $B(\vec{e})$ 为弹性交互作用能 $W(r-r')_{\text{el}}$ 的 Fourier 表达式, $V(\vec{k})_{\text{ch}}$ 为化学交互作用能 $W(r-r')_{\text{ch}}$ 的 Fourier 表达式, 在二维模型中, 对 $V(\vec{k})_{\text{ch}}$ 采用 2-近邻相互作

用模型^[6](设超出第二层外其值为零), 则有

$$V(\vec{k})_{\text{ch}} = 2w_1 [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] + 4w_2 \cos(k_x a) \cos(k_y a) \quad (6)$$

其中, k_x, k_y 是 \vec{k} 矢量在倒易空间中沿 x 轴 ([01]) 方向和 y 轴 ([10]) 方向的分量, w_1 和 w_2 是最近邻原子和次近邻原子间相互作用能, 模拟中选择 $w_1=159.6$ meV 和 $w_2=-64$ meV^[16]。

$$B(\vec{e}) \approx B(e_x^2 e_y^2 - 0.125) \quad (7)$$

其中, e_x, e_y 为 \vec{e} 矢量在倒易空间中沿 x, y 轴的分量, B 是表征弹性性质和晶格失配的应变性参数。

$$B = -\frac{4(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})} \epsilon_0^2 \nabla \quad (8)$$

其中, $\nabla = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ 是弹性各向异性常数; c_{11}, c_{12}, c_{44} 为弹性常数, 本模拟中选用 Ni-Al 合金在 900 K 时的弹性常数^[17]: $c_{11}=21.2$ MPa, $c_{12}=149.7$ MPa, $c_{44}=100.0$ MPa; $\epsilon_0=da/ad_c$, 其中 a 为晶体的晶格参数, c 为溶质原子的浓度。

由于 $\vec{k} \rightarrow 0$ 时 $B(\vec{e})$ 呈奇异性, 情况复杂, 而 $\vec{e}_0 = \langle 01 \rangle$ 是 $B(\vec{e})$ 取最小值的方向, 故以 $V(\vec{k})_{\text{min}} = V(0)_{\text{ch}} + B(\vec{e}_0)$ 取代 $V(0)$ 。

将式 (8) 代入式 (7), 式 (7) 和式 (6) 代入式 (4), 式 (4) 代入式 (1), 得到包含弹性能的微观相场动力学方程在倒易空间下的表达式

$$\frac{dP(\vec{k}, t)}{dt} = \frac{c_0(1-c_0)}{k_B T} \tilde{L}_0(\vec{k}) \{ [V(\vec{k})_{\text{ch}} + B(\vec{e})] \tilde{P}(\vec{k}, t) + k_B T \left\{ \ln \frac{P(r, t)}{1-P(r, t)} \right\}_{\vec{k}} \} \quad (9)$$

用 Euler 方法求解方程 (9), 得到原子在不同格点上的占位几率。

2 模拟结果与分析

2.1 γ' 相形貌和早期沉淀机制

以 Ni-Al 合金中 L1₂ 结构的有序 Ni₃Al 相 (γ') 从无序基体中的共格沉淀为例, 通过对沉淀过程中原子图像、浓度曲线和序参数曲线等的模拟和计算分析, 对 γ' 相沉淀过程进行模拟。文中用灰度图显示原子配置和合金形貌, 可以观察到每一瞬时的原子图像细节, 具有直观性、瞬时性和原位性, 这与实验研究相比, 具有明显的优势。

模拟时选取 Ni-10.5%Al(原子分数, 下同) 合金与 Ni-9.3%Al 为研究对象, 时效温度为 900 K, 格点数为 128×128, 时间步长为 0.0001, 并在每个方向上应用周期性边界条件。初始状态为完全无序状态, 溶质 Al 原子在某一格点出现的几率由灰度表示, 黑色代表 Al 原子出现

的概率为 1, 白色代表为 0, 灰度越大表明 Al 原子出现的几率越大. 图像中黑白相间的形貌即为 γ' 相, 灰度反差越大说明有序程度越大.

图 1 为 Ni-10.5%Al 合金中 γ' 相沉淀过程的原子图像. 图 1a 为沉淀开始时合金处于无序状态, 各个格点处的灰度基本相同. 图 1b 为 $t=9000$ 时的情形, 此时基体中逐渐出现了 γ' 相, 随机分布, 形状为圆形, 可明显观察到有序-无序相界为弥散过渡界面, 而不是经典理论中描述的新相和母相被明锐界面隔开. 图 1c 为 $t=100000$ 时的原子图像, γ' 相逐渐长大. 图 1d 为 $t=270000$ 时的情形, γ' 相尺寸增大, Al 原子占位几率更高, 沉淀相形状逐渐

向块状转变, 并且排列越来越规则, 已经隐约表现出了方向性排列. 图 1e 为 $t=500000$ 时的原子图像, 此时沉淀相排列的方向性更加明显. 随着沉淀进行, 当 $t=600000$ 时, 如图 1f 所示, 颗粒仅沿 $\langle 10 \rangle$ 方向长大联结成长条状, 周边圆滑. 这与 Qiu^[18] 对 Ni 基合金的实验观察结果一致.

图 2 为 Ni-10.5%Al 合金中一个 γ' 相晶核内部浓度和长程序参数随时间的变化. 有序相内的浓度和长程序参数均可由溶质原子的占位几率计算得到, 对每个格点最近邻和次近邻的原子占位几率进行平均, 可得该位置的浓度; 同样可通过原子占位几率求得长程序参数, 其数学表

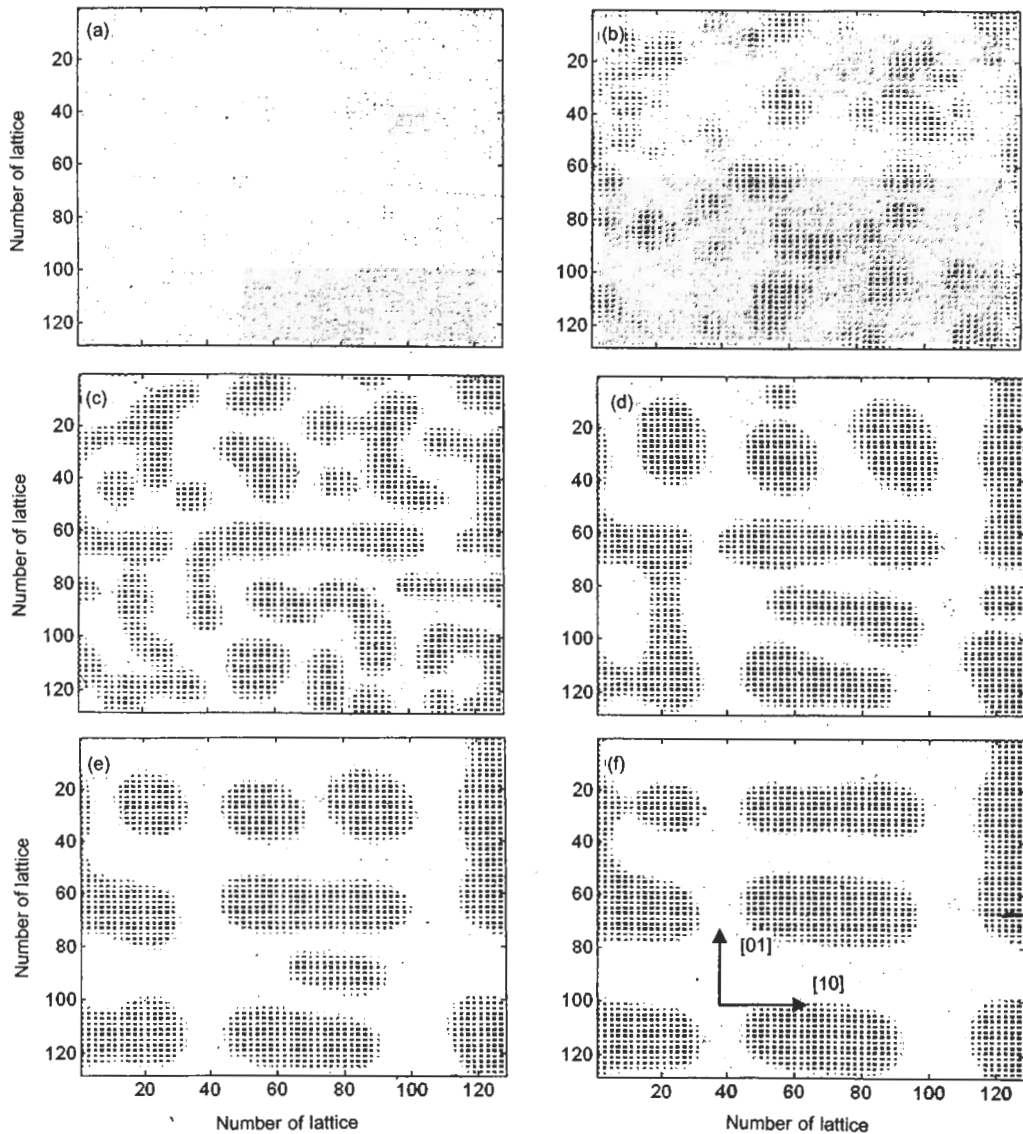


图 1 Ni-10.5%Al 合金中 γ' 有序相沉淀过程的原子图像

Fig.1 Atomic pictures of precipitating process of γ' phase in Ni-10.5%Al alloy aged at 900 K for different time steps with unit of 0.0001 (dark-occupied probability of Al atom is equal to 1, white-equal to 0) (a) $t=5000$, disorder state (b) $t=9000$, γ' phase appeared randomly and no obvious interface (c) $t=100000$, γ' phase growing (d) $t=270000$, directional arrangement of γ' phase (e) $t=500000$ and (f) $t=600000$, obviously directional arrangement of black-like γ' phase

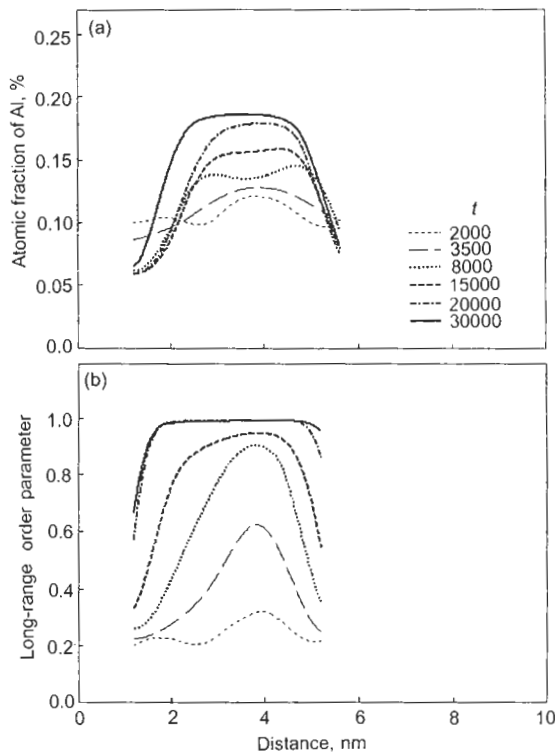


图 2 Ni-10.5%Al 合金 γ' 相内浓度和长程序参数在不同时刻的分布

Fig.2 Composition profiles (a) and long range order parameter profiles (b) across one γ' particle for Ni-10.5%Al alloy at different times

达式为^[19]

$$\eta(i, j) = \frac{P(i, j) - C(i, j)}{C(i, j) \times \cos((i + j)\pi)}$$

其中 $\eta(i, j)$ 为坐标为 (i, j) 处的长程序参数, $P(i, j)$ 为溶质原子占位几率, $C(i, j)$ 为局域浓度. 从图中可以看出, 浓度曲线和长程序参数值在晶核的核心处最高, 随距核心的距离加大而逐渐降低, 说明浓度和序参数在界面上存在一定的延展尺度, 是弥散界面. 在 2000, 3500, 8000 和 15000 步时, 有序相核心内部的浓度和长程序参数值都较低, 没有达到平衡值; 在 20000 步时, 长程序参数达到平衡值 1, 但浓度曲线仍未达到平衡值, 此前形成的是非化学计量比有序相; 在 30000 步时, 浓度和长程序参数最大值均达到平衡值, 形成化学计量比有序相.

从上面的分析可以看出, Ni-10.5%Al 合金中 γ' 相早期沉淀机制为非经典形核长大机制. 沉淀次序为: 过饱和固溶体 \rightarrow 非化学计量比有序相 \rightarrow 化学计量比平衡 γ' 相 \rightarrow 长大.

图 3 为 Ni-9.3%Al 合金沉淀过程中 γ' 相原子形貌演化图. 图 3a 为 $t=5000$ 时, 合金处于无序状态. 图 3b 为 $t=9000$ 时, 无序基体中开始出现随机分布的有序相.

有序相随后的演化过程与 Ni-9.3%Al 合金的基本相同, 如图 3c-f 所示, 不同之处是 γ' 相的数量少.

图 4 为 Ni-9.3%Al 合金中 γ' 相内浓度和长程序参数随时间的演化. 图中 $t=3000$ 时为临界状态, 浓度和长程序参数均没有达到平衡值, 因而也属非经典形核, 形成的是非化学计量比有序相; 随后浓度和长程序参数最大值都增加, 在 $t=30000$ 步时均达到平衡值, 形成化学计量比有序相.

Ni-9.3%Al 合金 γ' 相早期沉淀机制也为非经典形核长大机制. 沉淀次序与 Ni-10.5%Al 合金相同.

2.2 粗化过程

图 5a, b 分别为 Ni-9.3%Al 合金沉淀后期位于弹性“软”方向 ([10] 和 [01] 方向) 外的颗粒 A 中浓度分布和长程序参数的演化曲线, 从图中可以看出, 浓度分布的宽度和高度都在不断地减小. 其最大值先是保持在平衡值不变, 而后逐渐减小. 长程序参数的宽度也在不断地减小, 表明有序相颗粒尺寸在不断地减小. 从图中可以看出, $t=200000$ 时, 浓度和长程序参数均处于平衡值, 其宽度很大, 表明有序相在时效后期已经长大; 当 $t=280000$ 时, 浓度和序参数的最大值都保持平衡值不变, 只是宽度减小, 说明有序相的颗粒尺寸变小但其有序度没有发生变化, 在 $t=320000$, $t=450000$, $t=550000$ 时浓度和长程序参数的最大值都在不断的下降, 直到 $t=600000$ 时的最小值, 完全变为无序相.

结合颗粒 A 中的浓度和长程序参数的变化曲线来分析, 图 5 中的曲线皆为沉淀后期即粗化过程中的曲线. 在 $t=200000$ 时, 浓度和长程序参数的最大值均已达到平衡值, 形成化学计量比 γ' 相; 当 $t=280000$ 时, 浓度和序参数的最大值都保持平衡值不变, 只是宽度减小, 表明有序相的颗粒尺寸在逐渐减小; 在 $t=320000$ 时浓度和长程序参数的最大值都小于平衡值, 此时有序相已变为非化学计量比有序相; 在 $t=450000$, $t=550000$ 时浓度和长程序参数的最大值仍然不断下降, 此时仍为非化学计量比有序相, 只是有序相的浓度和有序程度都在不断的减小, 同时浓度和长程序参数的宽度也在不断变窄, 表明有序相颗粒在逐渐变小; 最后, $t=600000$ 时两者都达到最小值, 完全变为浓度均匀分布的无序相.

综上所述, 沉淀初期瞬时长大的颗粒 A, 在粗化过程中逐渐变小最后消失, 其消失的序列为: 化学计量比 γ' 相 \rightarrow 非化学计量比有序相 \rightarrow 无序基体. 此时 γ' 相的无序化和原子的扩散是同时进行的. 由于颗粒 A 位于不利于其长大的位向上 (弹性“软”方向 [10] 和 [01] 之外), 所以在粗化过程中逐渐消失, 表明弹性应力作用下的粗化过程是一个优先选择的过程, 在这个过程中, 瞬时长大的颗粒由于其处在不利于长大的位向上而最终溶解.

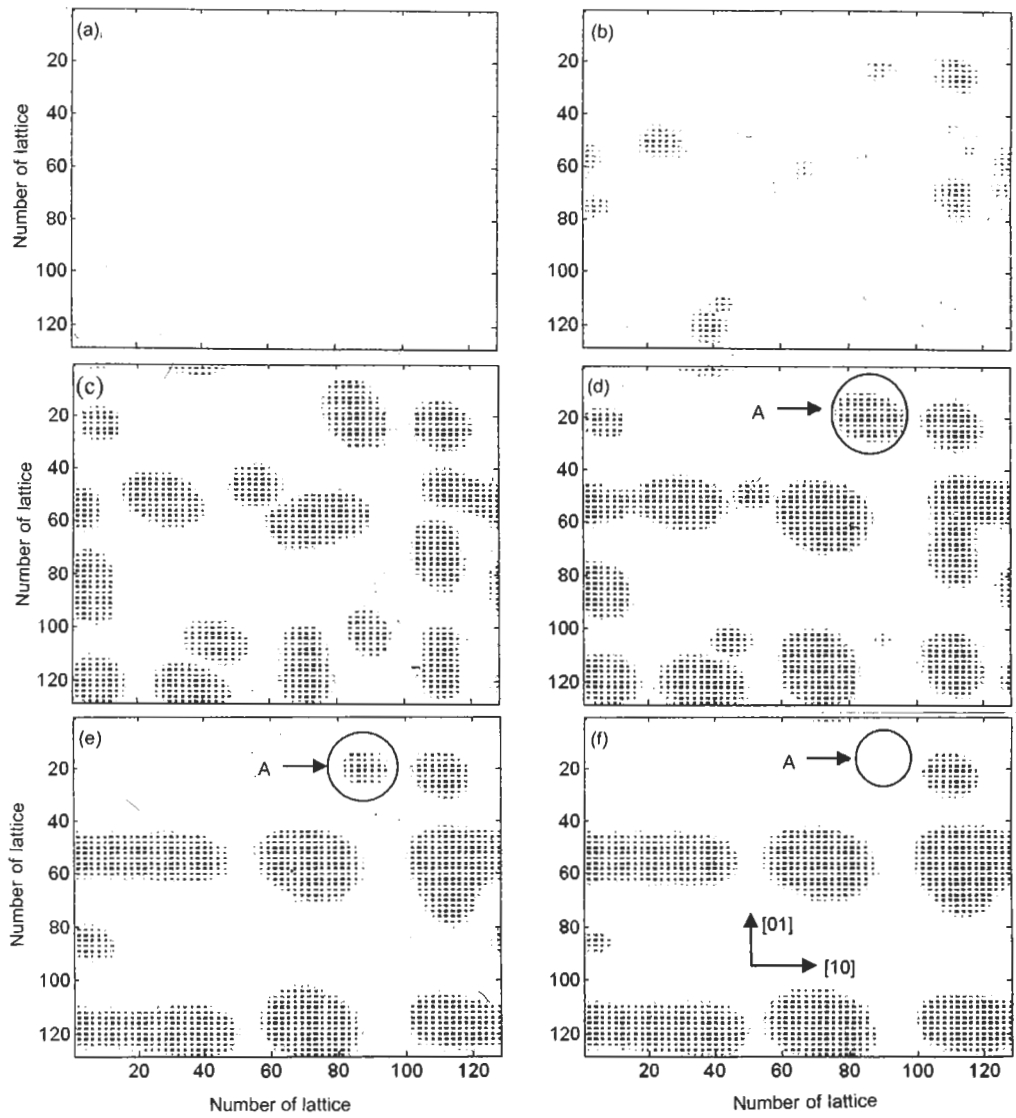


图 3 Ni-9.3%Al 合金中 γ' 相沉淀过程的原子图像

Fig.3 Atomic pictures of precipitating process in γ' phase in Ni-9.3%Al alloy aged at 900 K (zone A used in analyzing the evolutions of composition and order parameter)

(a) $t=5000$ (b) $t=9000$ (c) $t=100000$ (d) $t=270000$ (e) $t=500000$ (f) $t=600000$

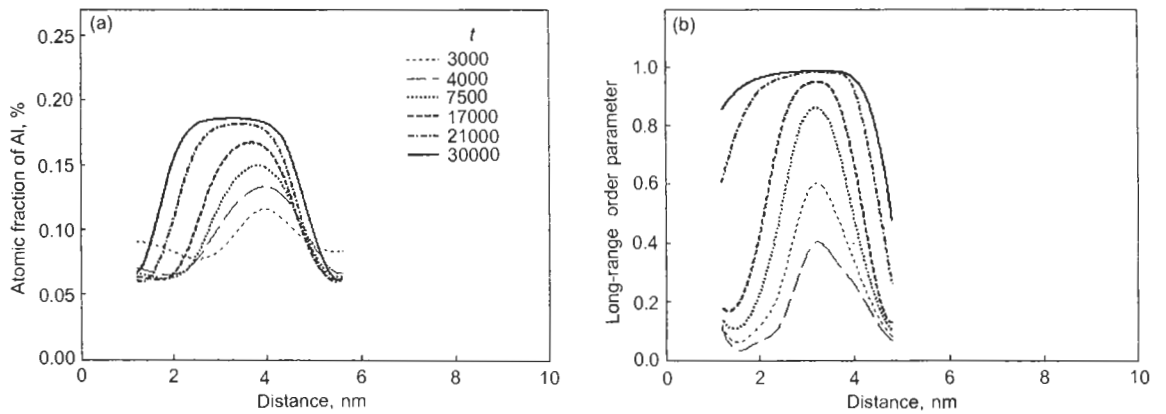


图 4 Ni-9.3%Al 合金 γ' 相内浓度和长程序参数在不同时刻的分布

Fig.4 Composition profiles (a) and long range order parameters profile (b) across one γ' particle for Ni-9.3%Al alloy aged at 900 K at different times

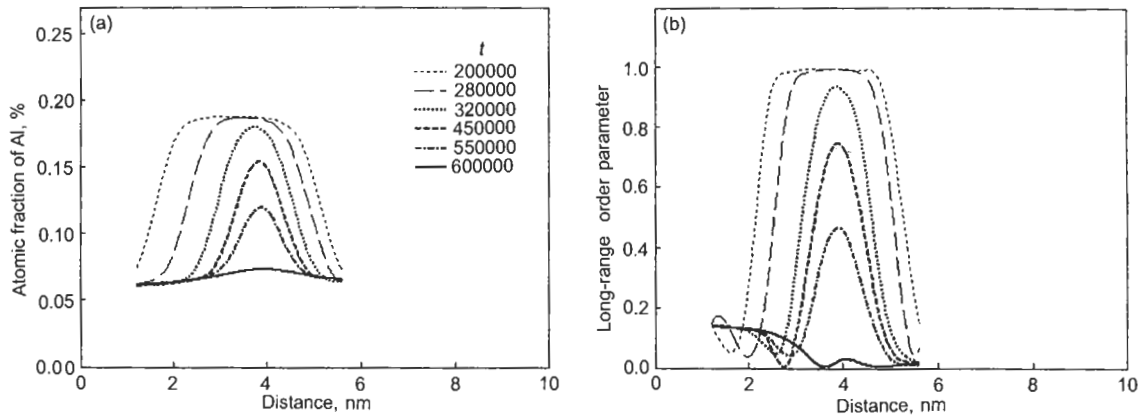


图5 沉淀后期位于弹性“软”方向外的图3d-f中颗粒A中的浓度和长程序参数在不同时刻的分布

Fig.5 Evolutions of concentration (a) and Long range order parameter (b) of particle A (in Fig.3d-f) lying out of the elastic soft directions at later precipitation process

3 结论

(1) Ni-9.3%Al 合金与 Ni-10.5%Al 合金在 900 K 进行时效. 沉淀早期 γ' 相形貌为随机分布的圆形或不规则状, 随沉淀过程逐步向方形转变, 颗粒排列的取向性越来越明显, 最后形成周边圆滑的长方块状颗粒, 且沿 [10] 和 [01] 弹性“软”方向规则排列.

(2) 低浓度 Ni-Al 合金中 γ' 相的早期沉淀机制为非经典形核长大机制, 沉淀序列为: 过饱和固溶体 \rightarrow 非化学计量比有序相 \rightarrow 化学计量比平衡 γ' 相 \rightarrow 长大.

(3) 在共格弹性应变作用下, 粗化过程遵循优先选择的原则, 位于弹性“软”方向外的颗粒逐渐消失, 位于弹性“软”方向上的颗粒逐渐长大, 沉淀后期在无序基体中形成高度择优取向的微观组织.

参考文献

- [1] Wendt H, Hassen P. *Acta Metall*, 1993; 31: 1649
- [2] Banerjee D, Banerjee R, Wang Y. *Scr Mater*, 1999; 41: 1023
- [3] Vaithyanathan V, Chen L Q. *Acta Mater*, 2002; 50: 4061
- [4] Soh J R, Lee H M. *Acta Mater*, 1997; 45: 4743
- [5] Ardell A J, Maheshwari A. *Acta Metall Mater*, 1995; 43: 1825
- [6] Miyazaki T. *Mater Trans*, 2002; 43: 1266
- [7] Vaithyanathan V, Chen L Q. *Acta Mater*, 2002; 50: 4061
- [8] Wen Y H, Chen L Q, Hazzledine P M, Wang Y. *Acta Mater*, 2001; 49: 2341
- [9] Khachatryan A G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley, 1983: 23
- [10] Jiang Z H, Wang Y X, Chen Z. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 616
(江志华, 王永欣, 陈 铮. 金属学报, 2004; 40: 616)
- [11] Miyazaki T, Koyama T, Kozakai T. *Mater Sci Eng*, 2001; A312: 8
- [12] Shen C, Simmons J P, Wu K, Wang Y. *Materials Design Approaches and Experiences*. Warrendale, PA: TMS, 2001: 57
- [13] Poduri R, Chen L Q. *Acta Mater*, 1997; 45: 245
- [14] Miyazaki T, Koyama T, Kozakai T. *Mater Sci Eng*, 2001; A312: 38
- [15] 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)
- [16] Pareige C, Blavette D. *Scr Mater*, 2001; 44: 243
- [17] Prikhodko S V, Carnes J D, Isaak D G, Ardell A J. *Scr Mater*, 1998; 38: 67
- [18] Qiu Y Y. *Acta Mater*, 1996; 44: 4969
- [19] Chen L Q, Khachatryan A G. *Scr Metall*, 1991; 25: 67