

# 微观相场法模拟 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$ 中 $L_{1_2}$ 和 $DO_{22}$ 结构反位缺陷的演化\*

张 静<sup>†</sup> 陈 铮 王永欣 卢艳丽 霍进良 甄辉辉 赵 彦

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

(2007 年 6 月 7 日收到, 2008 年 4 月 14 日收到修改稿)

运用微观相场法研究  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$  合金沉淀过程中  $L_{1_2}$  结构和  $DO_{22}$  结构反位缺陷发现: 在沉淀初期,  $L_{1_2}$  结构反位缺陷  $\text{Al}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{V}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{Al}}$ ,  $DO_{22}$  结构反位缺陷  $\text{V}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{Al}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{V}}$ ,  $\text{Al}_{\text{V}}$  的浓度均从初始高度反位状态随沉淀过程的进行逐渐减小并趋于一平衡值; 沉淀中后期,  $L_{1_2}$  结构和  $DO_{22}$  结构长大, 反位缺陷浓度始终保持平衡, 平衡时  $L_{1_2}$  结构的  $\alpha$  格点反位缺陷  $\text{Al}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{V}_{\text{Ni}}$ ,  $DO_{22}$  结构的  $\alpha$  格点反位缺陷  $\text{V}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{Al}_{\text{Ni}}$  的浓度均在  $10^{-2}$  数量级,  $L_{1_2}$  结构和  $DO_{22}$  结构的  $\beta$  格点的反位缺陷  $\text{Ni}_{\text{Al}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{V}}$  的浓度在  $10^{-1}$  数量级,  $\text{Ni}_{\text{Al}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{V}}$  反位缺陷分别是这两种结构的主要反位缺陷类型; 第三组元在有序相中有择优占位倾向, V 原子优先占据  $L_{1_2}$  结构的  $\beta$  格点, Al 原子优先占据  $DO_{22}$  结构的  $\alpha$  格点.

关键词: 微观相场, 反位缺陷,  $L_{1_2}$  结构,  $DO_{22}$  结构

PACC: 8130M, 8220W, 6170E, 6155

## 1. 引 言

反位缺陷是有序金属间化合物中的一种本征点缺陷, 其反位效应可使反相畴界能、层错能降低, 从而改变位错、孪晶的行为, 对塑性、强度、抗蠕变性等产生重要的影响. 反位缺陷简单的可理解为对于  $A_3B$  型金属间化合物, 定义  $A$  原子位置为  $\alpha$  格点,  $B$  原子位置为  $\beta$  格点, 部分  $A$  原子占据  $\beta$  格点, 形成  $\beta$  位反位置缺陷, 表示为  $A_\beta$ ; 或部分  $B$  原子占据  $\alpha$  格点, 形成  $\alpha$  位反位置缺陷, 表示为  $B_\alpha$ .

Foiles 和 Daw<sup>[1]</sup> 利用热力学方法研究  $L_{1_2}$  结构金属间化合物的空位和反位缺陷发现:  $L_{1_2}$  结构中空位形成能很大, 反位缺陷形成能较小, 反位缺陷浓度远远高于空位浓度, Johnson 和 Brown<sup>[2]</sup>, Numakura<sup>[3]</sup>, Kim<sup>[4]</sup> 和 Fu 等<sup>[5]</sup> 研究  $L_{1_2}$  结构的点缺陷发现 Al 空位和 Ni 空位浓度较低, 反位缺陷浓度较高, Badura-Gergen 等<sup>[6]</sup> 通过空位和缺陷形成能研究  $L_{1_2}$  结构点缺陷, 同样发现反位缺陷浓度相当高, 而空位浓度较低. 关于第三组元择优占位的研究也

较多, Mekhrabov 等人<sup>[7]</sup> 研究  $L_{1_2}$  结构  $\text{Ni}_3\text{Al}$  添加第三组元的有序化特征, 系统地说明不同元素择优占位倾向并指出 V 优先占据 Al 格点, Sluiter Marcel 等<sup>[8]</sup> 和 Ruban 等<sup>[9]</sup> 致力于理论计算第三组元在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中的择优占位, 同样发现第三组元在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  会优先占据一特定亚晶格位置. V 作为第三组元添加到 Ni-Al 合金, 形成  $DO_{22}$  结构的  $\text{Ni}_3\text{V}$ , 可作为 Ni 基高温合金的强化相, 李永胜等<sup>[10]</sup> 利用微观相场法讨论了  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$  合金沉淀后期  $L_{1_2}$  结构和  $DO_{22}$  结构相分离, 但未涉及这两种结构的缺陷. 褚忠等<sup>[11]</sup> 利用微观相场法模拟了 Ni-Cr-Al 合金的原子替代行为, 分析了 Cr 原子的替代行为及  $L_{1_2}$  结构和  $DO_{22}$  结构的相形成, 第一次用微观相场法讨论了 Cr 原子在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中的择优占位, 但对具体的  $L_{1_2}$  结构和  $DO_{22}$  结构的反位缺陷未做探讨.

微观相场法研究反位缺陷尚未见文献报道, 本文利用此方法研究  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$  合金在 1125 K 沉淀过程中  $L_{1_2}$  结构和  $DO_{22}$  结构的反位缺陷随时间的演化这一动态过程, 同时探讨 V 原子在  $L_{1_2}$  结构和 Al 在  $DO_{22}$  结构的择优占位规律.

\* 国家自然科学基金(批准号 50671084)和陕西省自然科学基金资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: czlovejingjing@yahoo.com.cn

## 2. 理论模型

模型用自由能在平均场近似下由下式确定：

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

其中,  $P_A(r), P_B(r), P_C(r)$  分别为格点  $r$  处  $A, B, C$  原子占位概率,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $V_{\alpha\beta}(r-r')$  是在格点  $r$  和  $r'$  处  $A, B$  和  $C$  的两两交互作用能, 三元体系中考考虑三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描述自由能<sup>[12]</sup>. 设  $V_{\alpha\beta}^1, V_{\alpha\beta}^2, V_{\alpha\beta}^3, V_{\alpha\beta}^4$  分别是第一、二、三、四近邻原子间相互作用能, 格点间的交互作用能可表示为

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

微观相场方程实际为 Cahn-Hilliard 扩散方程的微观离散格点形式, 由 Khachaturyan 创建, Chen 等人做了发展, 它以原子占据晶格位置的概率为场变量来描述原子组态和相形貌. 为简化计算, 将三维空间投影在二维空间, 问题简化为原子占位概率与  $z$  坐标无关, 并且鉴于引言文献所述  $L1_2$  结构和  $DO_{22}$  结构中位浓度较低, 相场模型假设原子扩散是直接交换而不是通过空位机理, 不考虑空位等晶格缺陷的影响, 不考虑空位的计算模型对形核和长大速度稍有影响, 但是对于形核、长大机理、原子占位概率等并无影响, 不考虑空位, 则在格点  $r$  处  $A, B, C$  原子占位概率满足  $P_C(r, t) = 1 - P_A(r, t) - P_B(r, t)$ . 给确定性扩散方程添加一满足涨落-耗散理论随机热噪声项  $\xi(k, t)$  来促进形核, 此项的添加使扩散方程变为随机方程, 即微观 Langevin 方程, 耦合方

程(1)中的自由能, 并在倒易空间中求解方程, 则微扩散方程在倒易空间中表示为

$$\begin{aligned}
 \frac{d\tilde{P}_A(k, t)}{dt} = & \frac{1}{k_B T} \sum_{r'} [\tilde{L}_{AA}(k) \left\{ \frac{\partial F}{\partial P_A(r', t)} \right\}_k \\
 & + \tilde{L}_{AB}(k) \left\{ \frac{\partial F}{\partial P_B(r', t)} \right\}_k] + \xi(k, t), \\
 \frac{d\tilde{P}_B(k, t)}{dt} = & \frac{1}{k_B T} \sum_{r'} [\tilde{L}_{BA}(k) \left\{ \frac{\partial F}{\partial P_A(r', t)} \right\}_k \\
 & + \tilde{L}_{BB}(k) \left\{ \frac{\partial F}{\partial P_B(r', t)} \right\}_k] + \xi(k, t). \quad (3)
 \end{aligned}$$

$k$  为第一布里渊区定义的倒易格矢.  $L_{AA}(k), L_{AB}(k), L_{BA}(k), L_{BB}(k)$  是和原子跃迁有关的常数;  $\tilde{P}_A(k, t), \tilde{P}_B(k, t), \tilde{L}_{AA}(k), \tilde{L}_{AB}(k), \tilde{L}_{BA}(k), \tilde{L}_{BB}(k)$  为与晶格位置坐标  $r$  有关函数的傅里叶变换.

用该模型模拟时效过饱和固溶体共析转变这一过程, 不预先设定沉淀相的结构, 仅通过唯一的输入变量——原子间的相互作用势, 自动得出可能存在的不同有序相的晶体结构和形貌. 欧拉迭代法求解方程(3), 再快速逆傅里叶变换到真实空间, 得到各组分在各晶格格点处占位概率数值, 根据所求得 Ni, Al, V 三种原子在  $L1_2$  结构  $Ni_3Al$  相和  $DO_{22}$  结构的  $Ni_3V$  相中的  $\alpha$  格点和  $\beta$  格点的占位概率值研究两种结构的反位缺陷.

## 3. 结果与分析

$Ni_{75}Al_{5.3}V_{19.7}$  合金在 1125 K 温度下时效时发生共析转变, 从 FCC 结构的过饱和固溶基体中析出  $L1_2$  结构的  $Ni_3Al$  相和  $DO_{22}$  结构的  $Ni_3V$  相, 在这一过程中除了  $Ni_3Al$  相和  $Ni_3V$  相组织形貌发生变化, 各晶粒晶格位置的原子占位概率会随之变化, 依据计算机计算的 Ni, Al, V 原子占位概率值, 研究  $L1_2$  结构和  $DO_{22}$  结构的各原子占位概率这一动态变化过程.

### 3.1. $L1_2$ 结构反位缺陷的研究

对于化学计量比有序相  $Ni_3Al$  或  $Ni_3V$ , Ni 在  $\alpha$  格点占位概率为 1, Al 或 V 在  $\beta$  格点占位概率为 1, 本文利用微观相场模拟  $L1_2$  结构和  $DO_{22}$  结构形成及演化过程发现, 无论是 Ni 还是 Al, V 在其各自位置占位概率都不能达到 1,  $\alpha$  格点的 Ni 原子会占据  $L1_2$  结构  $\beta$  格点上的 Al 位置或  $DO_{22}$  结构  $\beta$  格点上 V

位置, 反之  $L_{12}$  结构  $\beta$  格点的 Al 原子或  $\text{D}0_{22}$  结构上  $\beta$  格点的 V 原子也会占据对应结构上  $\alpha$  格点的 Ni 位置, 反位缺陷在这两种结构中占据相当大比重。

长程序参数 (LRO) 可描述相变过程中的有序化过程, 当长程序参数为 0 时对应完全无序状态, 当长程序参数为 1 时, 对应完全有序状态, 长程序参数逐渐增大的过程可表征有序度逐渐增高, 由各格点原子占位概率可求出长程序参数, 其数学表达式为<sup>[13]</sup>

$$\gamma(i, j) = \frac{P(i, j) - C(i, j)}{C(i, j) \times \cos((i + j)\pi)} \quad (4)$$

其中  $\gamma(i, j)$  为坐标为  $(i, j)$  处的长程序参数,  $P(i, j)$  为溶质原子占位概率,  $C(i, j)$  为所计算结构  $A_3B$  中  $B$  原子的平均浓度。

图 1 是该合金在 1125 K 沉淀过程中  $L_{12}$  结构晶核内部的长程序参数随时间的演化曲线,  $t$  是计算时间步数, 为约化时间。从图 1 中可以看出, 沉淀初期,  $L_{12}$  结构长程序参数随时间延长均匀迅速增大, 至  $t = 10000$  步时, 长程序参数基本达最大值 0.97, 随后长程序参数横向延伸, 对应晶粒长大, 时间步数至 150000 步时, 已完全达到平衡, 此时的长程序参数没有达到 1。

对每个格点最近邻和次近邻的原子占位概率进行平均, 得到溶质原子平均浓度, 平均浓度可描述相变过程中原子簇聚过程, 初始的平均浓度对应的是程序设定的浓度值, 随时间延长, 原子浓度在某相中会依据所发生的具体相变而升高或降低。图 2 是该合金在 1125 K 沉淀过程中不同时刻  $L_{12}$  结构晶核内部 Al 和 V 平均浓度随时间的演化曲线, 观察图 2 (a) 和 (b), Al 浓度随时间延长而升高, V 浓度随时间延长而降低, 并且 Al 和 V 原子平均浓度呈此起彼

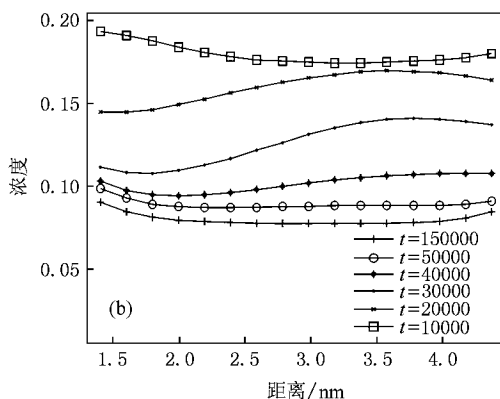
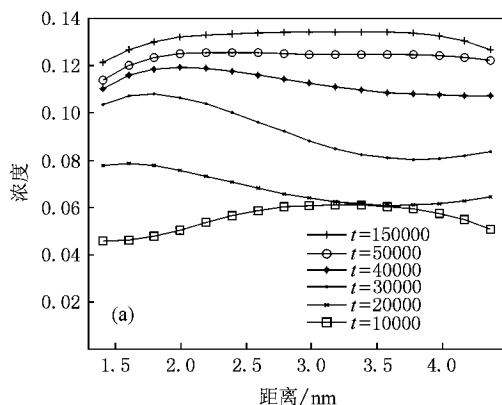


图 2  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$  合金在 1125 K 沉淀过程中  $L_{12}$  结构中 Al 和 V 平均浓度随时间的演化曲线 (a) Al 平均浓度; (b) V 平均浓度

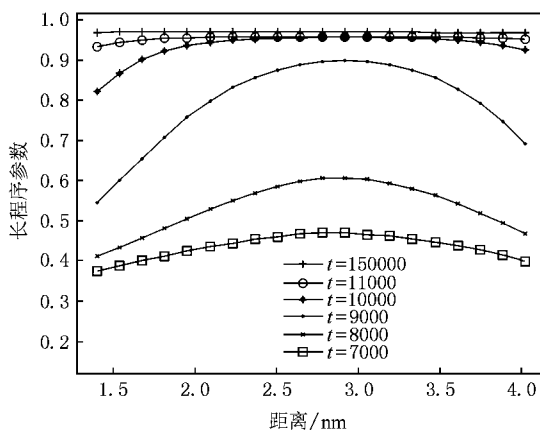


图 1  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$  合金在 1125 K 沉淀过程中  $L_{12}$  结构长程序参数随时间的演化曲线

伏的关系, 二者几乎同时在  $t = 50000$  步时, 基本达到其各自的平衡值 0.134 和 0.078。

对比图 1 和图 2, 在  $L_{12}$  结构长程序参数基本达到平衡值时, Al 和 V 的平均浓度尚且很低, 至沉淀中期阶段, 二者浓度达平衡, 随后逐渐变宽, 对应晶粒长大, 该合金形核机理是典型的非经典形核。  $L_{12}$  结构长程序参数没有达到 1, Al 和 V 的平均浓度之和约为 0.212, 远远低于其化学计量比浓度 0.25, 由此初步断定,  $L_{12}$  结构反位缺陷存在,  $\beta$  格点位置除被 Al 原子占据外, 也必然有相当数量的 V 原子和 Ni 原子。

为详尽研究  $L_{12}$  结构反位缺陷, 根据 Ni, Al, V 在各格点的占位概率, 绘制图 3, Ni, Al, V 三种原子在  $L_{12}$  结构的  $\alpha$  格点和  $\beta$  格点占位概率随时间的演化曲线, 图 3(a) 是整个沉淀过程中各原子在  $\alpha$  格点

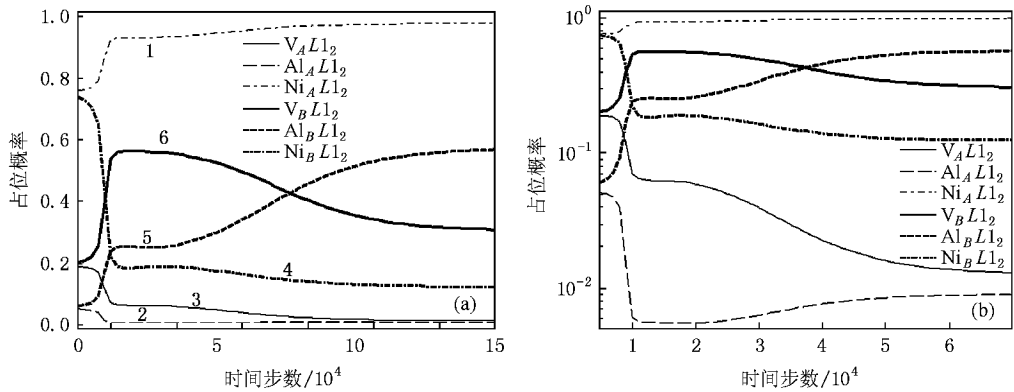


图3 Ni, Al, V 在  $L_{12}$  结构的  $\alpha$  和  $\beta$  格点占位概率随时间的演化曲线 (a) 整体演化曲线,  $y$  轴为线性坐标; (b) (a) 初始阶段放大图,  $y$  轴为对数坐标

和  $\beta$  格点占位概率随时间演化曲线, 图 3(b) 是图 3(a) 的初始阶段, 并且  $y$  轴选用对数坐标以直观地观察原子的演化规律.

图 3 中  $\alpha$  格点的 Ni, Al, V 原子占位概率用细线型表示. 箭头 1 所示为  $\alpha$  格点 Ni 原子占位概率, 沉淀初期 Ni 原子占位概率基本不变, 随时间延长, Ni 原子占位概率迅速上升, 至 10000 步基本达平衡值 0.978. 箭头 2, 3 所示分别为 Al, V 原子占位概率, 沉淀初期 Al 和 V 原子在  $\alpha$  格点占位概率基本不变, 在 8000 步时 Al 和 V 占位概率迅速下降, 50000 步时 Al 和 V 基本达平衡值 0.009 和 0.013, Al 和 V 占据  $\alpha$  格点, 形成  $\alpha$  格点反位缺陷, 分别用  $Al_{Ni}$ ,  $V_{Ni}$  表示. 上述分析知, 若把沉淀的初始状态看做一种高度反位状态, 随沉淀过程的进行, 反位缺陷  $Al_{Ni}$ ,  $V_{Ni}$  的浓度均下降, 约至 50000 步时, 基本达到各自的平衡值.

图 3 中  $\beta$  格点的 Ni, Al, V 原子占位概率用粗线型表示. 箭头 5 所示为  $\beta$  格点的 Al, Al 原子占位概率在沉淀初期缓慢升高, 后迅速上升, 50000 步时基本达平衡值 0.574. 箭头 6 所示为  $\beta$  格点 V 原子, V 原子占位概率在沉淀初期迅速上升到最大值后开始缓慢下降, 时间步数至 50000 时 V 基本达平衡值 0.302. 在 38000 步以前 V 原子浓度始终高于 Al 原子浓度, 此后的 V 原子浓度始终低于 Al 原子浓度; 箭头 4 所示为  $\beta$  格点 Ni 原子占位概率, Ni 的占位概率在 8000 步时迅速下降, 后缓降至平衡值 0.124.  $\beta$  格点反位缺陷  $Ni_{Al}$  浓度同样随沉淀过程的进行而降低, 约 50000 步时达一相对于  $\alpha$  格点反位缺陷较高平衡值,  $V_{Al}$  浓度相对于初始值有所增高.  $\beta$  格点的 V 占位概率高达 0.302, 其择优占位不可忽视, Al 连

同 V, Ni 一同占据  $\beta$  格点, 本文认为对于  $Ni_{75}Al_{5.3}V_{19.7}$  合金析出相  $Ni_3Al$  来说, 对于  $L_{12}$  结构的化学式写成  $Ni_3(AlVNi)$  复合式更为合理.

上述分析与图 2 的 Al, V 平均浓度曲线相对应,  $L_{12}$  结构反位缺陷  $Al_{Ni}$ ,  $V_{Ni}$ ,  $Ni_{Al}$ ,  $V_{Al}$  平衡时, Al 和 V 平均浓度也基本达到平衡值. 沉淀中后期, 长程序参数和平衡浓度均横向延展, 对应晶粒长大, 但此时  $L_{12}$  反位缺陷  $Al_{Ni}$ ,  $V_{Ni}$ ,  $Ni_{Al}$ ,  $V_{Al}$  浓度保持其平衡值不再变化, 反位缺陷浓度不受晶粒长大影响.

$L_{12}$  结构中存在  $Al_{Ni}$ ,  $V_{Ni}$ ,  $Ni_{Al}$ ,  $V_{Al}$  四种反位缺陷, 以  $Ni_{Al}$  为主.  $Al_{Ni}$ ,  $V_{Ni}$ ,  $Ni_{Al}$  均随沉淀过程的进行而降低,  $V_{Al}$  升高, 四者几乎在同一时间达到平衡. V 在  $L_{12}$  结构中兼占  $\alpha$  和  $\beta$  格点位置, 并且其在  $\beta$  格点占位概率远远高于在  $\alpha$  格点的占位概率, V 优先占据  $\beta$  格点.

### 3.2. $D0_{22}$ 结构反位缺陷的研究

Ni-Al-V 系合金中, 虽然  $L_{12}$  结构和  $D0_{22}$  结构均为  $A_3B$  型金属间化合物, 因其原子排列方式不同, 两者性质差异较大, 其中  $D0_{22}$  结构  $Ni_3V$  作为 Ni 基高温合金的强化相, 文献 [10, 11] 有关于其结构、形貌、稳定性的研究, 但关于  $D0_{22}$  结构反位缺陷的研究从未见文献报道, 本文初次探讨  $D0_{22}$  结构的反位缺陷.

图 4 是该合金在 1125 K 沉淀过程不同时刻  $D0_{22}$  结构晶核内部的长程序参数分布曲线. 沉淀初期长程序参数的值随时间延长而增大, 至 13000 步时基本达最大值. 如图 5 是  $D0_{22}$  结构晶核内的 Al 和 V 的平均浓度随时间的演化曲线, Al 在  $D0_{22}$  结构

中占位概率随沉淀过程的进行逐渐减小,至一平衡值 0.008,  $N$  在  $DO_{22}$  结构中占位概率随沉淀过程的进行逐渐增大,至一平衡值 0.239. 随时间延长,长程序参数和平均浓度均达最值后,曲线横向延伸,对应晶粒长大.

$DO_{22}$  结构长程序参数稍低于  $L1_2$  结构,仍未达到 1,  $Al$  和  $V$  平均浓度之和仍然低于化学计量比浓度 0.25, 据此推断  $Ni$  必然占据  $DO_{22}$  结构  $Ni_3V$  中  $\beta$  格点, 存在  $NiV$  反位缺陷, 并且晶核内  $Al$  平均浓度较低,  $Al$  在  $DO_{22}$  中的择优占位将在下面探讨.

图 6 为  $Ni, Al, V$  三种原子在  $DO_{22}$  结构的  $\alpha$  格点和  $\beta$  格点占位概率随时间的演化曲线. 图 6(a) 是 150000 步的原子占位概率演化曲线, 图 6(b) 是图 6(a) 的初期阶段, 并且图 6(b) 的  $y$  轴选用对数坐标以直观地表达占位概率随时间的演化.  $DO_{22}$  结构  $\alpha$  格点上各原子占位概率随时间的演化用细线型表示, 箭头 1 为  $\alpha$  格点  $Ni$  原子占位概率, 从图中可以

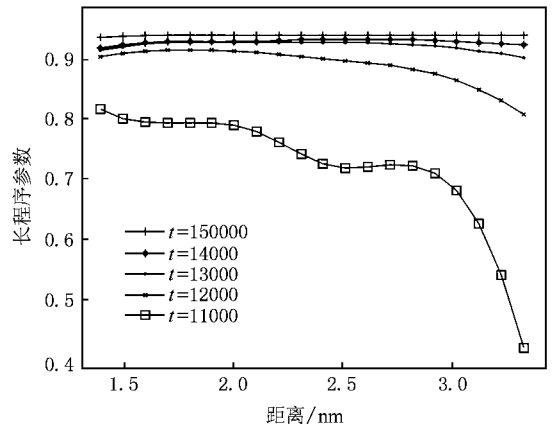


图 4  $Ni_{75}Al_{5.3}V_{19.7}$  在 1125 K 沉淀过程中  $DO_{22}$  结构长程序参数随时间的演化曲线

看出  $Ni$  的占位概率在沉淀初始阶段基本维持其初始浓度 0.75 不变, 随时间延长, 占位概率快速增大, 14000 步时基本达到平衡值 0.934, 箭头 2 所示为  $\alpha$  格点  $Al$  占位概率,  $Al$  在此处随时间变化稍复杂,  $Al$

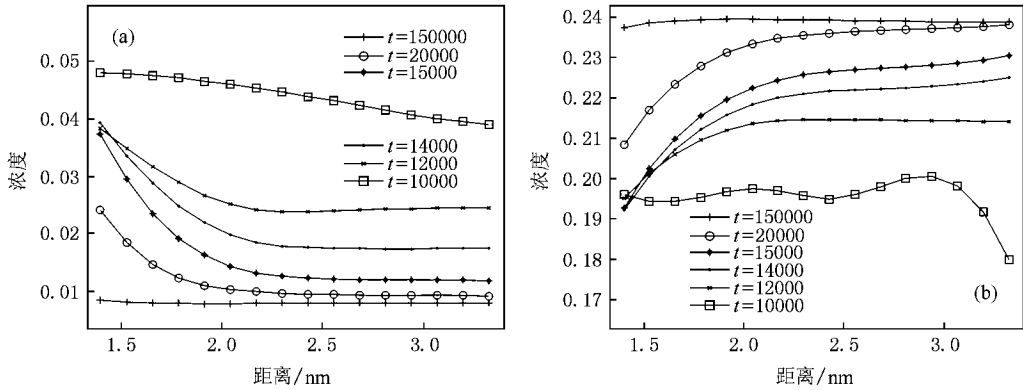


图 5  $Ni_{75}Al_{5.3}V_{19.7}$  在 1125 K 沉淀过程中  $DO_{22}$  结构  $Al$  和  $V$  平均浓度随时间的演化曲线 (a)  $Al$  平均浓度; (b)  $V$  平均浓度

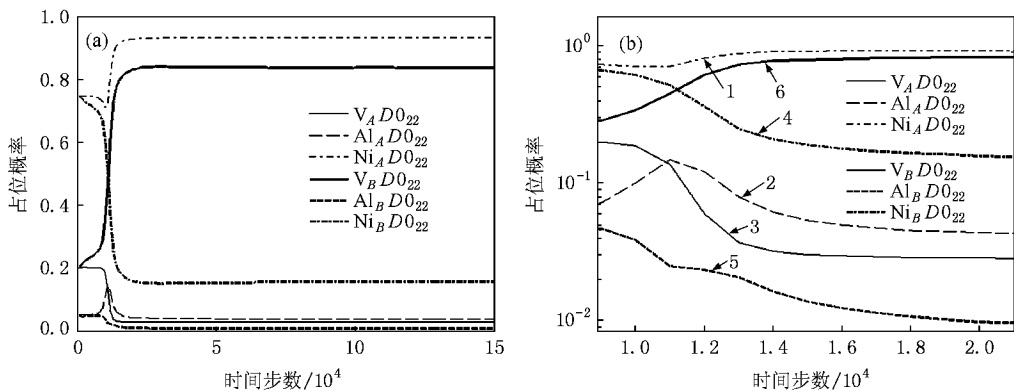


图 6  $DO_{22}$  结构  $Ni, Al, V$  在各格点占位概率随时间的演化曲线 (a) 整体演化曲线,  $y$  轴为线性坐标; (b) (a) 初始阶段放大图,  $y$  轴为对数坐标

是在沉淀初期先经历一个短暂的快速上升阶段,随后降低,到 20000 步基本达平衡值 0.038,箭头 3 所示为 V 原子占位概率从 V 一开始就迅速下降,随后缓降,约至 20000 步基本达平衡值 0.028. 平衡时,Al 在  $\alpha$  格点占位概率稍高于 V. Al, V 占据  $\alpha$  格点,形成  $DO_{22}$  结构的  $\alpha$  格点反位缺陷  $V_{Ni}, Al_{Ni}$ .

粗线型表示  $\beta$  格点中各种原子占位概率随时间的变化曲线,箭头 6 所示为  $\beta$  格点 V 原子占位概率, V 原子随沉淀过程的进行快速升高,约至 13000 步, V 占位概率达平衡值 0.836,箭头 4 所示为  $\beta$  格点 Ni 原子占位概率,  $Ni_{\beta}$  在沉淀初始阶段基本保持初始浓度不变,随时间延长而下降,约至 20000 步基本达平衡值 0.155,箭头 4 所示为  $\beta$  格点 Al 原子占位概率, Al 同  $Ni_{\beta}$  变化规律相似,平衡时其值约是 0.009. Ni 占据  $DO_{22}$  结构  $\beta$  格点位置,即形成  $Ni_V$  反位缺陷,从图中可以看出  $Ni_V$  的值相当高.

上述结果与图 4 和图 5 的长程序参数和平均浓度曲线对照,长程序参数和平均浓度基本达最值时,  $DO_{22}$  结构  $\beta$  格点反位缺陷  $Ni_V$  也几乎达平衡,但  $DO_{22}$  结构  $\alpha$  格点反位缺陷  $V_{Ni}, Al_{Ni}$  尚未平衡. 长程序参数和平均浓度基本达最值后,曲线横向延伸,对应晶粒长大,此时  $Ni_V$  反位缺陷不受晶粒长大影响,而  $V_{Ni}, Al_{Ni}$  反位缺陷随晶粒长大而降低,约至 20000 步  $V_{Ni}, Al_{Ni}$  平衡,  $V_{Ni}, Al_{Ni}$  反位缺陷不再受晶粒长大的影响.

$DO_{22}$  结构中存在着  $V_{Ni}, Al_{Ni}, Ni_V, Al_V$  四种反位缺陷,并且以  $Ni_V$  为主要反位缺陷类型;四种缺陷均随沉淀时间的延长而降低,三者达平衡值的时间稍有不同;Al 在此结构中兼占  $\alpha$  和  $\beta$  格点位置,但是在  $\alpha$  格点的占位概率高于在  $\beta$  格点的占位概率, Al 优先占据  $\alpha$  格点.

总结平衡时  $L1_2$  结构和  $DO_{22}$  结构中  $\alpha$  和  $\beta$  格点中各原子占位概率平衡值列于表 1,对比  $L1_2$  结构和  $DO_{22}$  结构反位缺陷,虽然二者同为  $A_3B$  型金属间化合物,其反位缺陷随沉淀过程的进行有相同处,也有许多不同处. 相同处有:反位缺陷随时间延长而从高度反位状态下降,均存在四种反位缺陷,并且均在  $\beta$  格点反位大,在  $\alpha$  格点处反位很小;不同之处是无论是在  $\alpha$  格点还是  $\beta$  格点,  $DO_{22}$  结构中反位缺陷的

浓度均高于  $L1_2$  结构中反位缺陷浓度; V 原子在  $L1_2$  结构的  $\beta$  格点有明显的择优占位,而 Al 原子虽然在  $DO_{22}$  结构的  $\alpha$  格点占位概率远远大于在  $\beta$  格点的占位概率,优先占据  $DO_{22}$  结构  $\alpha$  位置,但其在  $DO_{22}$  结构  $\alpha$  位置的值远远小于 V 原子在  $L1_2$  结构中  $\beta$  格点的占位概率值,对于 V 原子为什么会大量占据  $L1_2$  结构的  $\beta$  格点作者并未找到文献记载,一个可能的解释是 Al 原子半径稍大于 V 原子半径,导致 V 较容易占据  $L1_2$  结构的 Al 原子位置而不致引起大的晶格畸变.

表 1 平衡时  $L1_2$  结构和  $DO_{22}$  结构中  $\alpha$  和  $\beta$  格点中各原子占位概率平衡值(粗斜体为反位原子)

	$\alpha$ 格点			$\beta$ 格点		
	Ni	Al	V	Ni	Al	V
$L1_2$ 结构	0.978	<b>0.009</b>	<b>0.013</b>	<b>0.124</b>	<b>0.574</b>	<b>0.302</b>
$DO_{22}$ 结构	0.934	<b>0.038</b>	<b>0.028</b>	<b>0.155</b>	<b>0.009</b>	0.836

## 4. 结 论

研究  $Ni_{75}Al_{5.3}V_{19.7}$  合金在 1125 K 时沉淀过程中  $L1_2$  结构和  $DO_{22}$  结构反位缺陷的演化特征,及第三组元择优占位发现:

1.  $L1_2$  结构和  $DO_{22}$  结构均存在四种反位缺陷,均以  $\beta$  位反位缺陷  $Ni_{Al}, Ni_V$  为主,  $L1_2$  结构和  $DO_{22}$  结构的  $\alpha$  位反位缺陷  $Al_{Ni}, V_{Ni}$  和  $L1_2$  结构  $\beta$  位反位缺陷  $Ni_{Al}$ ,  $DO_{22}$  结构的  $\beta$  位反位缺陷  $Ni_V, Al_V$  均随沉淀时间的延长而逐渐减小至一平衡值,随时间延长,晶粒长大,反位缺陷平衡浓度恒定.

2. 平衡时,  $DO_{22}$  结构  $\alpha$  位反位缺陷浓度均高于  $L1_2$  结构的  $\alpha$  位反位缺陷浓度;  $DO_{22}$  结构  $\beta$  位反位缺陷  $Ni_V$  高于  $L1_2$  结构的  $\beta$  位反位缺陷浓度  $Ni_{Al}$ , 但  $Al_V$  小于  $V_{Al}$ .

3. V 优先占据  $L1_2$  结构  $\beta$  格点,且浓度较大, V 连同此处的反位原子 Ni 一起,形成  $Ni_3(AlVNi)$  复合物. Al 在  $DO_{22}$  结构中的占位概率很小,在  $\alpha$  格点处占位概率稍高于在  $\beta$  格点处占位概率, Al 优先占据  $DO_{22}$  结构  $\alpha$  格点.

- [ 1 ] Foiles S M , Daw M S 1987 *J. Mater. Res.* **2** 5
- [ 2 ] Johnson R A , Brown J R 1992 *J. Mater. Res.* **7** 3213
- [ 3 ] Numakura H , Ikeda T , Nakajima H , Koiwa M 2001 *MAT SCI ENG A* **312** 109
- [ 4 ] Kim S M 1991 *J. Mater. Res.* **6** 1455
- [ 5 ] Fu C L , Painter G S 1997 *Acta Mater* **45** 481
- [ 6 ] Badura-Gergen K , Schaefer H E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 3032
- [ 7 ] Mekhrabov A O , Akdeniz M V , Arer M M 1997 *Acta Mater* **45** 1077
- [ 8 ] Sluiter Marcel H F , Kawazoe Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4062
- [ 9 ] Ruban A V , Skriver H L 1997 *Phys. Rev. B* **55** 856
- [ 10 ] Li Y S , Chen Z , Lu Y L , Xu G D 2007 *Chin. Phys.* **16** 0854
- [ 11 ] Chu Z , Chen Z , Wang Y X , Lu Y L , Zhang J J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1841
- [ 12 ] Pareige C , Blavetter D 2001 *Scripta Mater* **44** 243
- [ 13 ] Chen L Q , Simmons J A 1994 *Acta Metall Mater* **42** 2943

## Microscopic phase field simulation for the evolution of antisite defect of $L1_2$ structure and $DO_{22}$ structure in $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$ alloy \*

Zhang Jing<sup>†</sup> Chen Zheng Wang Yong-Xin Lu Yan-Li Huo Jin-Liang Zhen Hui-Hui Zhao Yan  
( School of Materials Science and Engineering , Northwestern Polytechnical University , Xi 'an 710072 , Chian )

( Received 7 June 2007 ; revised manuscript received 14 April 2008 )

### Abstract

The antisite defect for  $L1_2$ -structure  $\text{Ni}_3\text{Al}$  and  $DO_{22}$ -structure  $\text{Ni}_3\text{V}$  of  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$  alloy is studied by microscopic phase field method in this paper. The results show that the concentration of antisite defects  $\text{Al}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{V}_{\text{Ni}}$  and  $\text{Ni}_{\text{Al}}$  for  $L1_2$  structure,  $\text{V}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{Al}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{V}}$  and  $\text{Al}_{\text{V}}$  for  $DO_{22}$  structure all decrease with precipitate process and reach to equilibrium values at the early stage of precipitation respectively. With the elapse of time, the two structures grow up while the concentrations of antisite defects always keep unchanged. The concentrations of equilibrium state antisite defects  $\text{Al}_{\text{Ni}}$  and  $\text{V}_{\text{Ni}}$  for  $L1_2$  structure  $\alpha$  site,  $\text{V}_{\text{Ni}}$  and  $\text{Al}_{\text{Ni}}$  for  $DO_{22}$  structure  $\alpha$  site are of the  $10^{-2}$  order, and antisite defect  $\text{Ni}_{\text{Al}}$  for  $L1_2$  structure  $\beta$  site,  $\text{Ni}_{\text{V}}$  for  $DO_{22}$  structure  $\beta$  site are of  $10^{-1}$  order, the two defects being the main antisite defects for the  $L1_2$  and  $DO_{22}$  structures. The addition element has a great site-preference for a certain ordered phase, V atom prefers to occupy  $L1_2$  structure  $\beta$  site while Al atom prefers to occupy  $DO_{22}$  structure  $\alpha$  site.

**Keywords** : microscopic phase field , antisite defect ,  $L1_2$  structure ,  $DO_{22}$  structure

**PACC** : 8130M , 8220W , 6170E , 6155

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50671084 ) and Natural Science Foundation of Shaanxi Province.

<sup>†</sup> E-mail : czlovejingjing@yahoo.com.cn