



## $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$ 中熵合金沉淀过程微扩散相场法模拟

杨一波 赵宇宏 田晓林 侯华

## Microscopic phase-field simulation for precipitation process of $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$ medium entropy alloy

Yang Yi-Bo Zhao Yu-Hong Tian Xiao-Lin Hou Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 140201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200154

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200154>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

原子间相互作用势对中Al浓度 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金沉淀序列的影响

Effects of interatomic potential on precipitation sequences of medium Al concentration in  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$  alloys

物理学报. 2018, 67(23): 230201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181366>

第一性原理研究Al-Cu-Li合金中T1相的腐蚀机理

Corrosion mechanism of T1 phase in Al-Cu-Li alloy: First-principles calculations

物理学报. 2020, 69(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191365>

W20058(010)表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study of absorption mechanism of hydrogen on W20058 (010) surface

物理学报. 2017, 66(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.246801>

低速 $\text{Xe}^{q+}(4q20)$ 离子与Ni表面碰撞中的光辐射

Visible light emission from surface of nickel bombarded by slow  $\text{Xe}^{q+}(4q20)$  ion

物理学报. 2018, 67(8): 083201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172570>

不同衬底条件下石墨烯结构形核过程的晶体相场法研究

Phase-field crystal modelling the nucleation processes of graphene structures on different substrates

物理学报. 2017, 66(21): 216101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216101>

非晶聚苯乙烯和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 玻璃化转变中比热变化的机理和定量研究

Mechanism and quantitative study of specific heat change during glass transition of amorphous polystyrene and  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$

物理学报. 2020, 69(12): 126401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200331>

# Ni<sub>60</sub>Al<sub>20</sub>V<sub>20</sub> 中熵合金沉淀过程微扩散相场法模拟\*

杨一波 赵宇宏† 田晓林 侯华

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

(2020年1月22日收到; 2020年4月21日收到修改稿)

纳米级  $L_{12}$  结构的  $\gamma'$  有序相形态、析出过程和原子排布等对镍基中熵合金强化具有重要作用. 本文采用微扩散相场动力学模型探究 Ni<sub>60</sub>Al<sub>20</sub>V<sub>20</sub> 中熵合金沉淀过程微观机理, 以原子占据晶格位置的几率为场变量描述微结构变化, 结合反演算法, 通过分析  $\gamma'$  相和  $\theta$  相原子图像演化, 序参数变化, 体积分数变化等, 探讨了  $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Al) 和  $\theta$ (DO<sub>22</sub>) 有序相的沉淀机制. 研究表明: Ni<sub>60</sub>Al<sub>20</sub>V<sub>20</sub> 中熵合金无序相有序化动力学过程中,  $L_{10}$  相和 DO<sub>22</sub> 相同时析出,  $L_{10}$  相逐渐转变为  $L_{12}$ - $\gamma'$  相, 而传统 Ni<sub>75</sub>Al<sub>7.5</sub>V<sub>17.5</sub> 合金沉淀序列是先析出  $L_{10}$  相,  $L_{10}$  转变为  $L_{12}$  相后, DO<sub>22</sub> 相在  $L_{12}$  相的反相畴界处析出.  $L_{10}$  向  $L_{12}$  转变时, 面心立方晶格  $\alpha$  位被 Ni 原子占据,  $\beta$  位被 Al 原子和 V 共同占据. 原子等成分有序化形成 DO<sub>22</sub> 结构  $\theta$  单相有序畴, 随后失稳分解;  $L_{10}$  结构非经典形核, 逐渐转化为  $L_{12}$ - $\gamma'$  相并失稳分解. Ni-Al 第一近邻原子间相互作用势随温度线性升高, 随长程序参数增加逐渐增加; Ni<sub>60</sub>Al<sub>20</sub>V<sub>20</sub> 中熵合金孕育期随温度升高而时间变长. 本文研究适用于 Ni-Al-V 中熵合金设计.

**关键词:** 微扩散相场法, Ni<sub>60</sub>Al<sub>20</sub>V<sub>20</sub> 中熵合金, 有序相沉淀机制, 第一近邻原子作用势

**PACS:** 02.30.Zz, 34.20.-b, 64.60.Cn

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200154

## 1 引言

高熵合金通常指由 5 个及以上元素等 (近) 量组成, 具有高强度、高硬度、良好热稳定性, 耐腐蚀及抗氧化性能好<sup>[1]</sup> 等优点. 中熵合金是基于高熵合金概念, 由 2—4 种元素近原子比融合而成, 其组态熵在  $0.69R$ — $1.61R$  ( $R$  为气体常数) 之间<sup>[2,3]</sup>. 文献<sup>[4]</sup> 研究表明中熵合金可同时具备多种优异的物理化学性能. 通常认为, 传统合金由于多种元素混合会形成复杂的金属间化合物, 而中高熵合金只形成固溶体相, 这是其力学性能优异的原因之一<sup>[5]</sup>. 同时中熵合金由于各元素原子尺寸差异产生晶格畸变而形成固溶体硬化, 所以其具备更高强度<sup>[6]</sup>.

Agustuaningum 等<sup>[7]</sup> 发现在 CoCrMnNi 中熵合金内随着添加 Fe 元素增多可使原子尺寸减小, 低温下固溶体相互作用与室温结果较吻合. Jodi 等<sup>[8]</sup> 发现在 CoCrNi 中熵合金中通过添加 N 元素形成的 CR<sub>2</sub>N 化合物具有阻碍晶粒粗化作用. Agustianingrum 等<sup>[9]</sup> 通过添加 Al 元素使 CoCrNi 中熵合金屈服强度增强. 沉淀强化可同时提高中熵合金强度和延展性, Zhao 等<sup>[10]</sup> 对 CoCrNi 中熵合金研究表明, 中熵合金经纳米  $L_{12}$  结构  $\gamma'$  相沉淀强化, 其屈服强度和抗拉强度分别提高 70% 和 45%. 目前对中熵合金研究主要集中在制备方法和力学性能方面, 通过控制元素含量达到对合金组织和性能 (如硬度, 屈服强度和延展性等) 调控目的. 镍基高温合金在涡轮叶片中有集中应用<sup>[11,12]</sup>, 合金性能

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51774254, 51774253, 51701187, 51674226, 51804279, 51801189)、山西省平台基地和人才专项 (批准号: 201805D211036)、中央引导地方科技发展专项 (批准号: YDZX20191400002796) 和山西省科技成果转化引导专项 (批准号: 201804D131039) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn

很大程度上取决于沉淀相显微组织, 因此, 揭示沉淀机制、控制结构转变研究具有重要理论与实践意义 [13].

相场模拟技术经过近三十年发展 [14,15], 目前主要有微扩散模型、晶体相场模型和连续相场模型, 广泛应用于凝固相变、固态相变、化学反应、电化学、增材制造等过程, 并适用于几乎所有材料体系, 包括金属与合金、铁电压电陶瓷等. Zhao 等 [16] 利用连续凝固相场模型对合金定向凝固过程中固液界面演化影响因素进行了研究, Mushongera 等 [17] 利用连续相场法研究了 Fe-C-Mn 钢非稳态珠光体, Xia 等 [18] 探讨了晶体相场的弹性相互作用和随机噪声效应二阶无条件稳定格式, Guo 等 [19] 用晶体相场模拟了小角度晶界结构和位错湮灭行为. 微扩散相场法 [20] 利用原子占据晶格位置几率为场变量描述微结构变化, 可描述原子簇聚、有序化、两相竞争, 界面迁移和粗化等问题 [21-23], 在研究合金动态沉淀过程方面有独特优越性. Hou 等 [24] 用微扩散相场模拟了二元和三元镍铝基合金中有序金属间化合物的析出过程. Wang 等 [25] 用微扩散相场模拟了双溶质在 B2 金属间化合物反相畴边界上的分配行为. 目前采用微扩散模型对传统 Ni 基合金沉淀组织的研究主要有: Zhao 等 [26]、Tian 等 [27] 和 Ma 等 [28] 研究了原子间相互作用势对中铝浓度镍基合金沉淀过程的影响, Zhang 等 [29] 研究了

$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{7.5}\text{V}_{17.5}$  相变过程中  $L_{12}$  相合金元素的位置占据演化, 张静等 [30] 基于微扩散相场模型研究了应力时效对  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{15}\text{V}_{10}$  合金中  $L_{12}$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  相间反相畴界成分的影响规律, Yang 等 [31] 研究了中铝浓度  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{6.3}\text{V}_{18.7}$  合金沉淀机制等.

但  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金沉淀机制目前尚不明确, 本文采用微扩散相场法, 在微观层次上探究  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金沉淀过程, 发现并非如通常所认为, 仅形成单相固溶体. 因此, 研究不同有序相析出对  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金的微结构演化和性能影响是关键.

## 2 微扩散相场控制方程

Cahn-Hilliard 提出了扩散界面模型 [32,33], Khachaturyan [34] 建立了微观晶格扩散理论和微观弹性力学理论, Chen [35,36] 基于上述理论创立发展了微扩散相场模型. 本文采用三元微观相场动力学模型, 在 Ni-Al-V 三元合金体系中,  $P_A(r, t)$ ,  $P_B(r, t)$ ,  $P_C(r, t)$  分别是 Ni, Al 和 V 原子在  $t$  时刻、占据格点位置  $r$  的几率, 有

$$P_A(r, t) + P_B(r, t) + P_C(r, t) = 1. \quad (1)$$

假设以 A 原子和 B 原子占位几率为两个独立变量, 微扩散方程为

$$\begin{cases} \frac{dP_A(r, t)}{dt} = \frac{C_0(1-C_0)}{k_B T} \sum_{r'} \left[ L_{AA}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_A(r', t)} + L_{AB}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_B(r', t)} \right], \\ \frac{dP_B(r, t)}{dt} = \frac{C_0(1-C_0)}{k_B T} \sum_{r'} \left[ L_{BA}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_A(r', t)} + L_{BB}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_B(r', t)} \right], \end{cases} \quad (2)$$

式中,  $L_{AA}(r-r')$  是指在单位时间内, 与一对 A 和 B 原子在格点位置  $r$  和  $r'$  上的交换几率有关的常数;  $F$  为体系总自由能;  $k_B$  是玻尔兹曼常数;  $T$  为热力学温度. (2) 式需添加热起伏项, 变为微观 Langevin 方程, 才能描述形核过程. 对 (2) 式进行傅里叶变换, 得到

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

其中  $\mathbf{k}$  为第一布里渊区定义的倒易格矢;  $\tilde{p}_A(\mathbf{k}, t)$ ,  $\tilde{p}_B(\mathbf{k}, t)$ ,  $\tilde{L}_{AA}(\mathbf{k})$ ,  $\tilde{L}_{BA}(\mathbf{k})$ ,  $\tilde{L}_{BB}(\mathbf{k})$ ,  $\xi(\mathbf{k}, t)$  分别为晶格位置坐标  $r$  有关函数的傅里叶变换. 体系总自由能表达式为

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

将 (4) 式代入 (3) 式, 然后在二维平面上投影, 将三维非线性方程转为二维线性微分方程, 采用欧拉方法求解, 可得决定合金微结构演化的原子占位几率等信息.

### 3 结果与分析

#### 3.1 $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$ 中熵合金沉淀机制

由于中熵合金具有高混合熵, 所以形成相总数低于根据 Gibbs 变换规则计算出的最大相数 [37]. 图 1 为 1050 K 温度时效  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金原子演化图像, 时间步长为 0.0002, 格点数为  $128 \times 128$ , 每个格点定义为红、绿、蓝混合色, 每种颜色所占

比例与 V, Al, Ni 原子在该格点占位概率比例相同. V 原子在某一格点占位几率为 1 时显示红色, Al 原子占位几率为 1 时该点为绿色, Ni 原子为深蓝色. 图 2 为  $L1_0$ ,  $L1_2$ ,  $DO_{22}$  二维投影示意图. 时间步长  $t = 1000$  时, 图像显示一片蓝色, 合金处于无序状态.  $t = 3000$  时, 体系内部出现有序亮点, 表示基体原子内部发生原子簇聚, 已开始有随机形核倾向, 无序基体内部开始析出有序结构. 时间步长  $t = 9000$  时, 大量有序结构出现, 两种有序相同时析出, 其中一种析出相结构与非化学计量比  $\gamma'$  有序相结构相同, 为  $L1_0$  结构. 另一种与平衡  $\theta$  相结构相同, 为  $DO_{22}$  结构. 这与  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{7.5}\text{V}_{17.5}$  等传统镍基合金先析出  $L1_0$  相,  $L1_0$  转变为  $L1_2$  相后

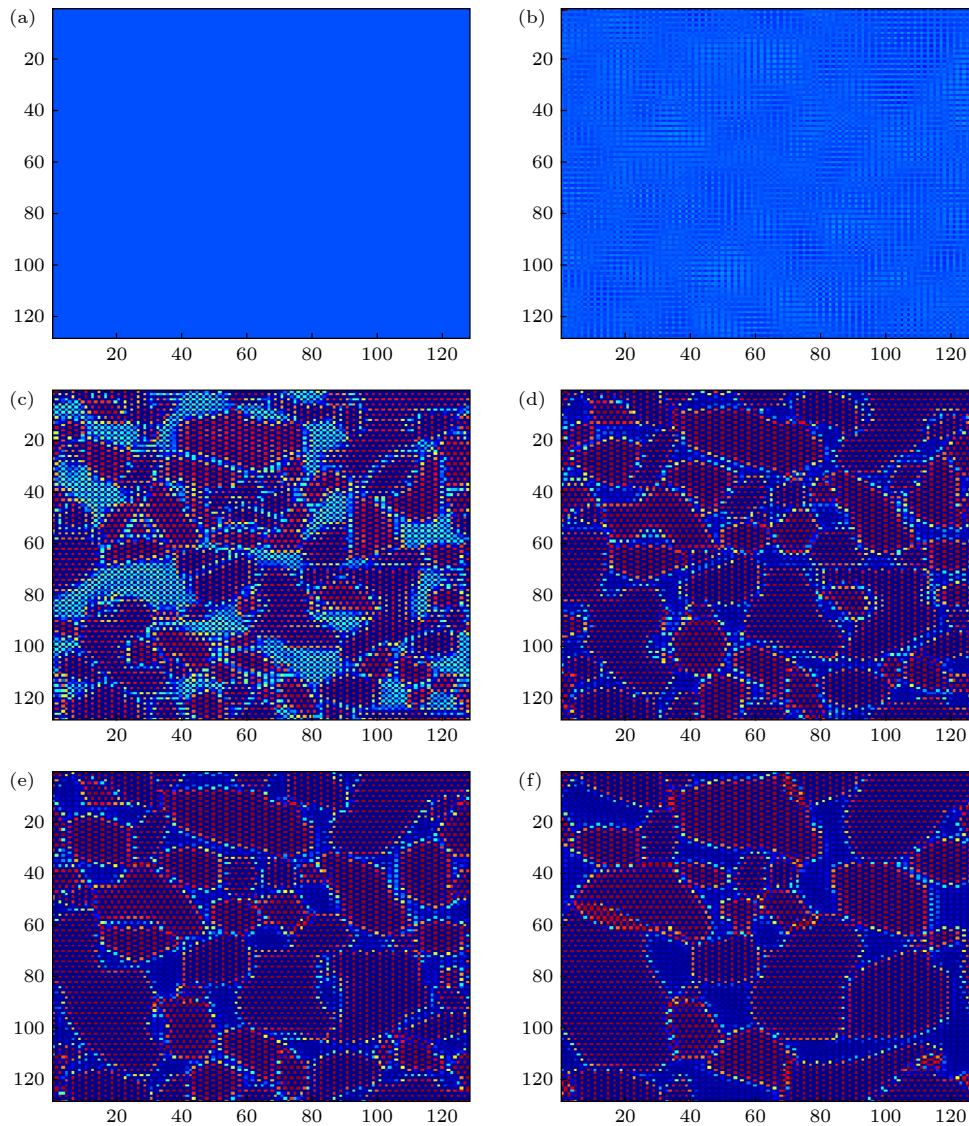


图 1 1050 K 时  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金沉淀过程中的原子演化形貌 (a)  $t = 1000$ ; (b)  $t = 3000$ ; (c)  $t = 9000$ ; (d)  $t = 40000$ ; (e)  $t = 80000$ ; (f)  $t = 500000$

Fig. 1. Atomic evolution morphology of  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  middle entropy alloy during precipitation at 1050 K: (a)  $t = 1000$ ; (b)  $t = 3000$ ; (c)  $t = 9000$ ; (d)  $t = 40000$ ; (e)  $t = 80000$ ; (f)  $t = 500000$ .



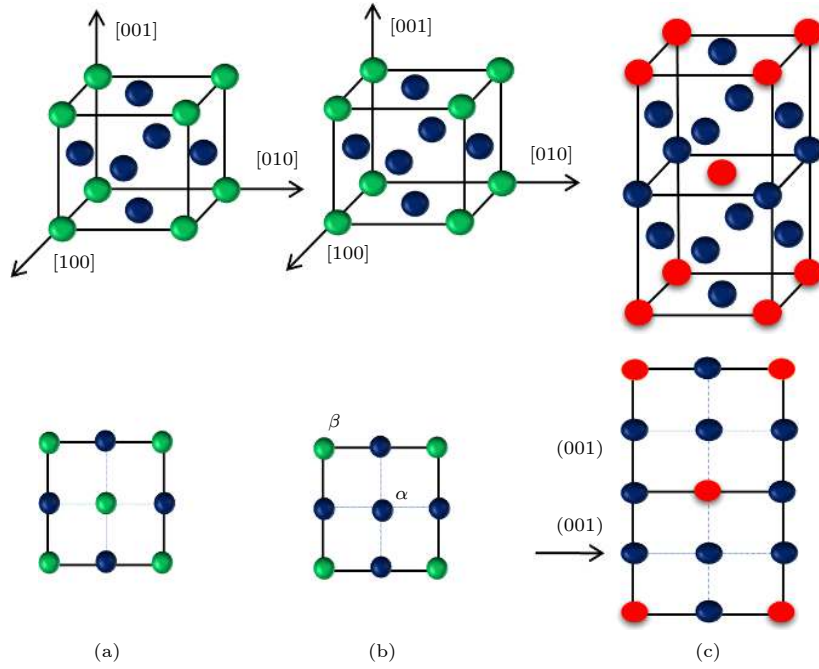


图 2  $L1_0$ 、 $L1_2$  和  $DO_{22}$  的三维和二维投影结构示意图 (a)  $L1_0$ ; (b)  $L1_2$ ; (c)  $DO_{22}$   
 Fig. 2. Structural sketches of  $L1_0$ ,  $L1_2$  and  $DO_{22}$ : (a)  $L1_0$ ; (b)  $L1_2$ ; (c)  $DO_{22}$ .

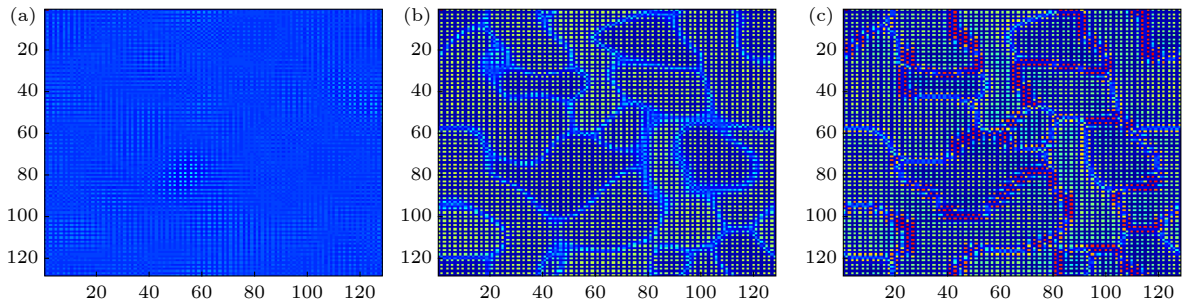


图 3 1050 K 下  $Ni_{75}Al_{7.5}V_{17.5}$  合金沉淀中原子演化形貌 (a)  $t = 6000$ ; (b)  $t = 8000$ ; (c)  $t = 16000$   
 Fig. 3. Atom evolution morphology in  $Ni_{75}Al_{7.5}V_{17.5}$  alloy precipitated at 1050 K: (a)  $t = 6000$ ; (b)  $t = 8000$ ; (c)  $t = 16000$ .

$DO_{22}$  相在其反相畴界处析出有很大不同, 其不同时刻原子演化图如图 3 所示.  $t = 40000$  时, 合金中  $L1_0$  结构有序相转变为  $L1_2$  结构  $\gamma'$  有序相, 此时合金中形成大量的  $DO_{22}$  结构  $\theta$  相, 畴与畴之间被反相畴界隔开. 在时间步数  $t = 80000$  时  $\theta$  相已明显粗化, 随界面迁移小畴消失而大畴长大, 表明沉淀早期已发生少量粗化.  $t = 80000$  之后  $\gamma'$  相和  $\theta$  相畴继续粗化.

模拟得到  $\gamma'$  相为等轴颗粒, 但实验观察到立方块形貌<sup>[38-40]</sup>, 这是因为在早期阶段, 相变热力学驱动中界面能发挥主要作用, 在降低界面能作用下  $\gamma'$  相有序颗粒为球状, 因此模型中主要考虑了界面能.

图 4(a) 和图 4(b) 分别为  $Ni_{60}Al_{20}V_{20}$  中合金中一个析出的  $L1_2$  结构  $\gamma'$  相成分序参数和长程

序参数分布随时间的变化曲线,  $t$  是模拟时间步数. 开始时, 成分序参数核心处成分值较低, 左侧成分值较高是与周围相邻  $\theta$  相或其  $90^\circ$  旋转畴有关. 在原子扩散迁移过程中, 发生簇聚、有序化等亚稳现象, 可观察到有序相的成分序参数和长程序参数在畴界处逐渐变宽, 反映出在新相长大过程中, 新相和母相的弥散相界面宽度增加, 表明原子扩散区域浓度梯度减小; 由菲克第一定律扩散通量公式  $J = -D(dc/dx)$ , ( $D$ , 扩散系数;  $J$ , 扩散通量; 负号表明扩散通量方向与浓度梯度方向相反) 可知, 随着其浓度梯度减小, 扩散通量减小, 因此表现为沉淀相的形态分布、体积分数 (图 6) 和平均序参数 (图 7) 等都逐渐趋于平衡. 序参数核心处成分值不断升高, 这是由于溶质 Al 原子不断向内部扩散从

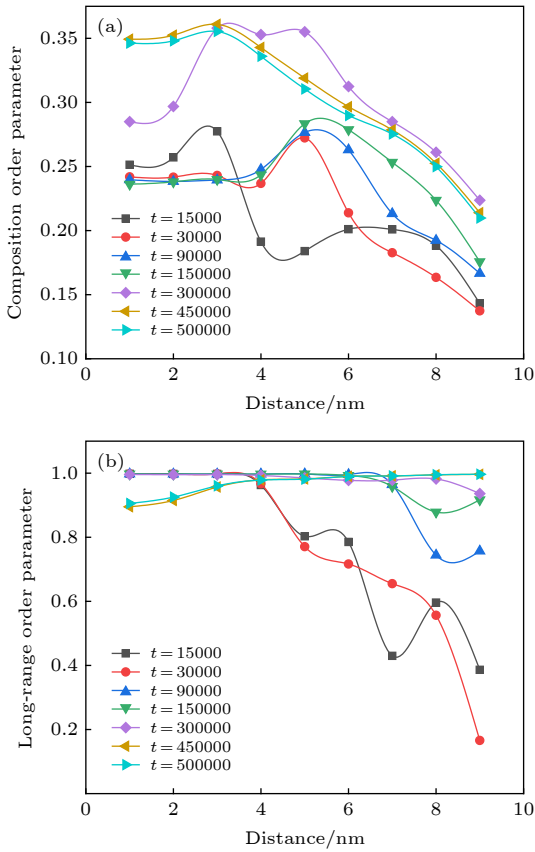


图 4  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金  $\gamma'$  有序相序参数在不同时刻分布 (a) 成分序参数; (b) 长程序参数  
 Fig. 4. Order parameter distribution of  $\gamma'$  ordered phase in  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  middle entropy alloy at different time: (a) Composition order parameter; (b) long-range order parameter.

而形成更多的  $L1_2$  相. 此时 V 原子从  $L1_2$  相内部逐渐向有序畴界处迁移. 其边界处长程序参数数值变大说明其边界处的有序度升高. 序参数分布呈现中间上凸两边下凹特点, 并具有一定扩展性, 因此沉淀相析出属于非经典形核机制.  $t = 300000$  时, 成分序参数在升高同时有中间变宽趋势, 而此时长程序参数已达平衡值, 随后序参数分布变窄, 为失稳分解所致. 所以  $\gamma'$  相沉淀机制比较复杂, 为非经典形核长大和失稳分解混合机制. Zhang 等<sup>[41]</sup> 在研究  $\text{AlCoCrCuFeNi}$  高熵合金沉淀过程时发现  $L1_2$  结构沉淀相形核析出, 并伴随失稳分解. 本文模拟发现,  $L1_2$  结构有序相沉淀机制为非经典形核机制之后进行失稳分解, 这可能是由于沉淀速度非常快, 仅通过实验观察难以捕捉到开始阶段的形核沉淀机制, 体现出相場模拟的优越性.

此处基体固溶体发生相分离, 符合热力学能量最低原理<sup>[34]</sup>, 体系中随  $\gamma'$  有序相同时分解析出的  $\theta$  相也在形成和演化. 图 5(a) 和图 5(b) 是该合金

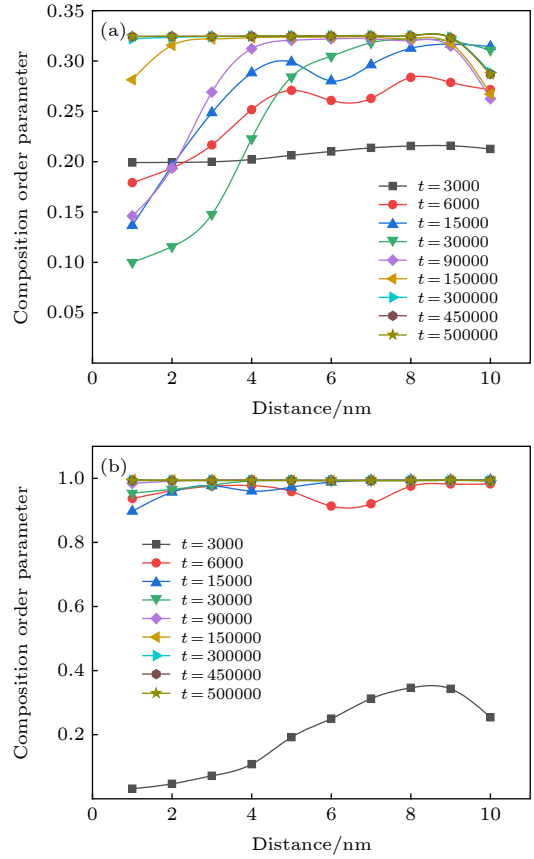


图 5  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金中  $\theta$  相内部成分序参数和长程序参数在不同时刻分布 (a) 成分序参数; (b) 长程序参数  
 Fig. 5. Order parameter distribution in a  $\theta$  particle of  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  medium entropy alloy at different time: (a) Composition order parameter; (b) long range-order parameter.

中一个  $\theta$  相内部成分序参数和长程序参数分布随时间的变化.  $t = 3000$  时, 成分序参数为初始值, 而长程序参数已有较大起伏, 说明有序化比原子簇聚更快, 为非典型等成分有序化过程, 先形成非化学计量比  $\theta$  有序相. 经过原子簇聚后基体逐渐出现有序结构相. 随后长程序参数很快升到平衡值, 成分序参数发生范围较大但增加小的特点, 逐渐变为化学计量比  $\theta$  有序相. 成分序参数上升具有中间凹两边凸并且在较大范围内较小起伏的特点, 序参数分布变窄, 为失稳分解所致. 失稳分解发生在原子尺度上, 根据 Cahn-Hilliard<sup>[34]</sup> 扩散理论可知, 位于稳定的混溶间隙曲线以下内部的合金发生失稳分解, 使体系更趋于均匀化. 在  $t = 15000$  时, 序参数变宽是发生相界迁移粗化导致,  $\theta$  相沉淀机制为等成分有序化失稳分解机制.

图 6 为  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金沉淀析出有序相体积分数随时间的变化, 有序相体积分数为该相所占格点数与所有格点数比值. 图 6(a) 为  $\gamma'$  有序相

的积分随时间变化曲线,  $\gamma'$ 相体积分数迅速增加并保持不变, 呈现失稳分解特点. 图 6(b) 中,  $\theta$ 相体积分数迅速上升, 对应单相  $\theta$  相内部成分有序化阶段, 然后开始缓慢下降, 对应于失稳分解阶段.

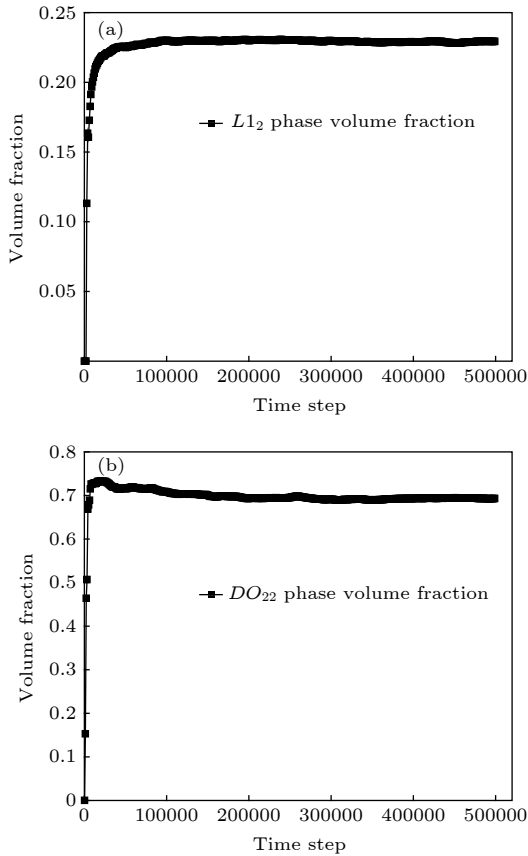


图 6  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金有序相体积分数随时间的变化 (a)  $L_{12}$  相体积分数; (b)  $DO_{22}$  相体积分数

Fig. 6. Variation of volume fraction of ordered phases in  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  alloy with time: (a)  $L_{12}$  phase; (b)  $DO_{22}$  phase.

综上所述,  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金沉淀机制为:  $\theta$  相发生等成分有序化过程形成非化学计量比  $\theta$  相单相组织, 有序相被反相畴界隔开, 之后  $\theta$  相开始发生失稳分解.  $\gamma'$  相经  $L_{10}$  非经典形核机制转变为  $L_{12}$  结构, 形成非化学计量比  $\gamma'$  相, 然后失稳分解得到化学计量比  $\gamma'$  相. 此后两者随着界面迁移发生粗化现象.

### 3.2 平均序参数变化

图 7 为 1050 K 时效  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金沉淀过程中有序相平均序参数变化曲线图. 根据该图可把合金相沉淀过程分为三个阶段: 1) 0—1500 步, 平均成分序参数值和平均长程序参数值都为 0, 对应合金孕育期, 沉淀相尚未形成; 2) 1500—9000 步,

平均长程序参数曲线快速增大并逐渐接近平衡值, 平均成分序参数在长程序参数达到一定之后开始上升. 认为  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金在此阶段为非经典形核长大过程; 3) 9000—30000 步, 平均长程序参数相对稳定, 中期有下降趋势, 后期保持平稳, 此时平均成分序参数继续增大, 最终趋近水平, 对应沉淀相分解和平衡过程.

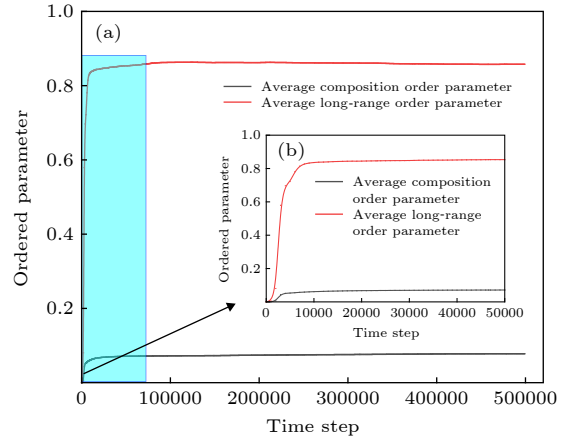


图 7 有序结构中平均序参数随时间的变化 (a) 整体变化; (b) 局部变化

Fig. 7. Average order parameter profiles in the ordered phase: (a) Overall change; (b) local change.

### 3.3 $\gamma'$ 相中原子占位演化

中熵合金屈服强度取决于局部原子排列 [42]. 因此, 本文计算了  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  沉淀过程原子占位情况. 如图 2 所示, 在二维投影中,  $\alpha$  为面心位置,  $\beta$  位为顶角位置. 合金 Ni, Al, V 原子在有序结构中的占位几率计算结果如图 8 所示. 可看出,  $\alpha$  位被 Ni 原子占据,  $\beta$  位被 Al 原子和 V 原子占据, V 原子替代顶角处 Al 原子,  $L_{12}$  结构为  $\text{Ni}_3(\text{AlV})$  复合相.

### 3.4 温度对合金孕育期的影响

合金相变温度变化可能导致过冷度发生变化, 从而会影响析出相成核速率、临界晶核半径等因素, 进而对沉淀过程产生影响. 本文利用平均长程序参数探究温度对  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金孕育期的影响. 图 9(a) 和图 9(b) 为  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金中  $\gamma'$  相及  $\theta$  相平均长程序参数随温度变化情况. 根据模拟结果不难发现, 随着合金温度升高,  $\gamma'$  相和  $\theta$  相的序参数曲线都有向右移动现象发生, 同时序参数为 0 的时间有所延长, 这说明合金温度升高对

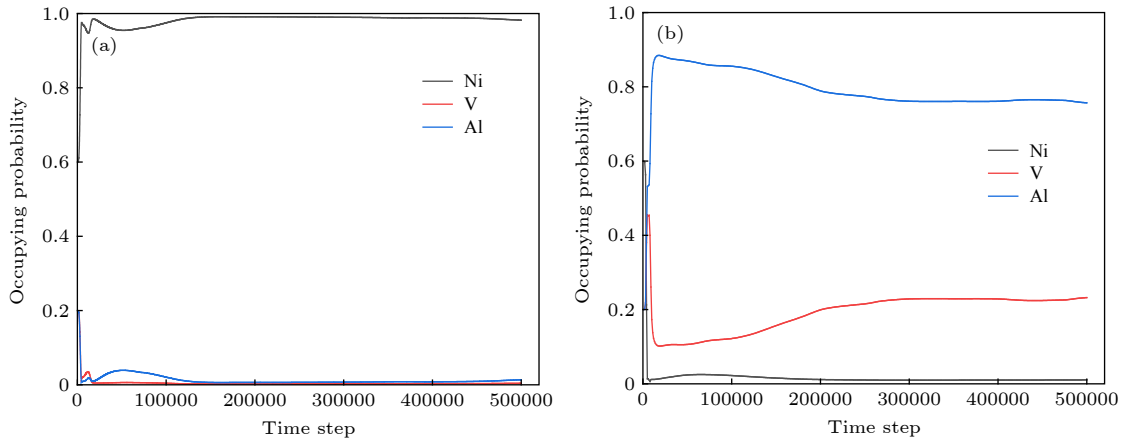


图 8  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金中不同原子位点占据演变 (a)  $\alpha$  位; (b)  $\beta$  位

Fig. 8. Evolutions of different atomic site occupation in  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  MEA: (a)  $\alpha$  site; (b)  $\beta$  site.

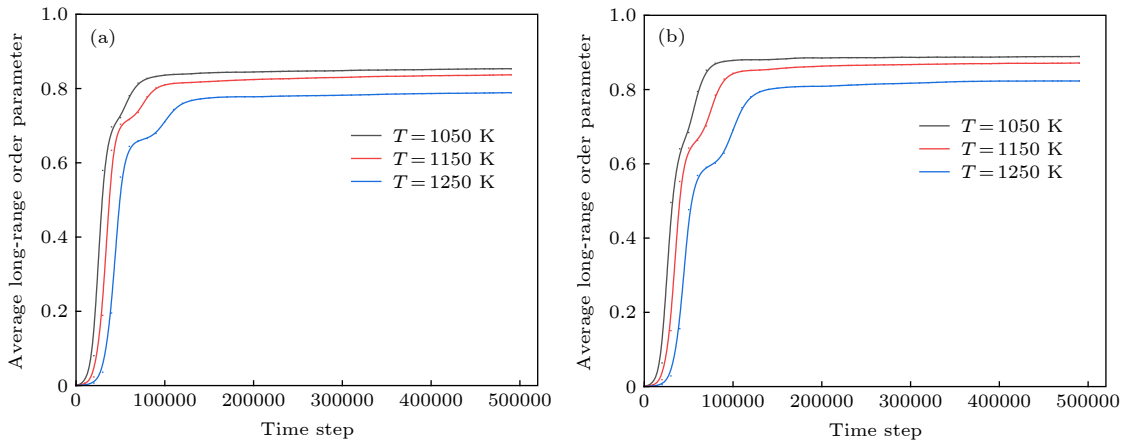


图 9  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金沉淀有序相平均长程序参数随时间变化 (a)  $\gamma'$  相; (b)  $\theta$  相

Fig. 9. Average long-range order parameter curves of  $\gamma'$  and  $\theta$  phases in  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  medium entropy alloy: (a)  $\gamma'$  phase; (b)  $\theta$  phase.

$\gamma'$  相和  $\theta$  相的形核孕育期具有“促进”作用. 这是因为温度较高导致过冷度较低, 因此造成核速率慢, 此时的临界晶核半径较大, 对相析出具有阻碍作用. 同时还发现随温度的不断升高, 平均长程序参数的平衡值却有所下降, 说明温度升高对有序向内部的有序度具有“抑制”作用.

### 3.5 原子间相互作用势随温度变化规律

原子间相互作用势为凝聚态物质中原子与原子间相互作用势能<sup>[36]</sup>. Jodi 和 Park<sup>[43]</sup> 研究发现中熵合金中原子间相互作用与机械性能有必然联系. 本文求解微扩散相场方程, 对  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金  $L1_2$  结构原子间相互作用势  $W_1$  随温度变化规律进行探究. 基于微观弹性理论, 可得 Ni-Al 第一近邻作用势  $W_1$  与序参数  $\eta$  间关系:

$$\frac{-4W_1\eta}{k_B T} = \ln \frac{(1-\eta)[1-c(1+3\eta)]}{(1+3\eta)[1-c(1-\eta)]}. \quad (5)$$

理论上完全有序相长程序参数值是 1, 因为存在反位原子等多种因素, 所以有序相不能形成理想完全有序结构, 即计算所得长程序参数值都小于 1. 当长程序参数在 0.95—1.00 之间时, 就认为  $L1_2$  和  $DO_{22}$  结构已完全析出并达稳定. 在实际中对 0.95—1.00 之间长程序参数进行平均处理作为  $W_{\text{Ni-Al}}^1$ . 图 10 为不同时效温度  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金第一近邻原子间相互作用势随长程序参数变化情况, 随长程序参数增大, 第一近邻原子间作用势逐渐升高. 对 0.95—1.00 区间长程序参数优化处理后得到原子间作用势随温度变化情况如图 11 所示. 结果发现, 原子间相互作用势随温度增加而增大, 原子间相互作用势随温度变化基本呈线性关系.



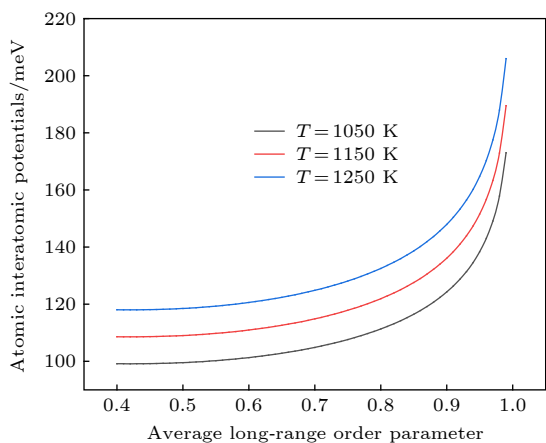


图 10  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金原子间相互作用势随长程序参数变化

Fig. 10. Variation of interatomic interaction potential in  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  medium entropy alloy with long-range ordered parameters.

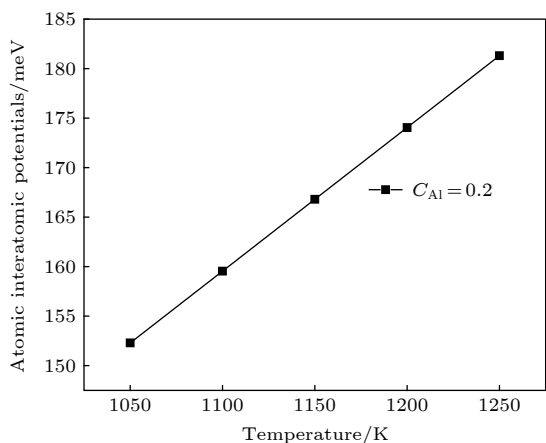


图 11  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金原子间相互作用势随温度的变化

Fig. 11. Temperature dependence of the interatomic interaction potential in  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  medium entropy alloy.

## 4 结 论

本文基于微扩散相场动力学模型, 模拟探究了  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金沉淀过程微观组织演化机理, 得到以下结果:

1)  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金无序相有序化动力学过程析出三种有序相:  $L1_0$  相、 $L1_2$ - $\gamma'$ 相和  $DO_{22}$ - $\theta$  相,  $L1_0$  相和  $DO_{22}$  相同时析出,  $L1_0$  相逐渐转变为  $L1_2$ - $\gamma'$ 相, 最终  $\gamma'$ 相和  $\theta$  相构成伪二元体系; 而传统  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{7.5}\text{V}_{17.5}$  合金沉淀序列是先析出  $L1_0$  相,  $L1_0$  转变为  $L1_2$  相后,  $DO_{22}$  相在  $L1_2$  相的反相畴界面处析出;

2) 原子等成分有序化形成  $DO_{22}$  结构  $\theta$  单相有序畴, 畴与畴被相界隔开, 随后失稳分解;  $L1_0$  结

构非经典形核, 逐渐转化为  $L1_2$  相- $\gamma'$ 相并失稳分解;

3)  $\text{Ni-Al}$  第一近邻原子间相互作用势随温度呈线性升高, 随长程序参数增加逐渐增加;  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  中熵合金孕育期随温度升高而时间变长; 在  $L1_0$  结构向  $L1_2$  结构转变过程中, 面心立方晶格  $\alpha$  位被  $\text{Ni}$  原子占据,  $\beta$  位被  $\text{Al}$  原子和  $\text{V}$  共同占据.

## 参考文献

- [1] Pickering E J, Jones N G 2016 *Int. Mater. Rev.* **61** 183
- [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299
- [3] Yeh J W, Chang S Y, Hong Y D, Chen S K, Lin S J 2007 *Mater. Chem. Phys.* **103** 41
- [4] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V, Bei H B, Wu Z G, George E P, Ritchie R O 2016 *Nat. Commun.* **7** 10602
- [5] Zhao Y H, Wang S, Zhang B, Yuan Y, Guo Q W, Hou H 2019 *J. Solid State Chem.* **276** 232
- [6] Chen J, Zhou X Y, Wang W L, Liu B, Lv Y K, Yang W, Xu D P, Liu Y 2018 *J. Alloys Compd.* **760** 15
- [7] Agustuaningum M P, Ondicho I, Jodi D E, Park N, Lee U 2019 *Mater. Sci. Eng., A* **759** 633
- [8] Jodi D E, Park J, Park N 2019 *Mater. Charact.* **157** 109888
- [9] Agustuaningum M P, Yoshid S, Tsuji N, Park N 2019 *J. Alloys Compd.* **781** 866
- [10] Zhao Y L, Yang T, Tong Y, Wang J, Luan J H, Jiao Z B, Chen D, Yang Y, Hu A, Liu C T, Kai J J 2017 *Acta. Mater.* **138** 72
- [11] Yang K, Wang Y X, Dong W Q, Chen Z, Zhang M Y 2011 *Rare Met. Mater. Eng.* **40** 1605
- [12] Wu J, Liu Y C, Li C, Wu Y T, Xia X C, Li H J 2020 *Acta Metall. Sin.* **56** 21 (in Chinese) [吴静, 刘永长, 李冲, 伍宇婷, 夏兴川, 李会军 2020 *金属学报* **56** 21]
- [13] Sun Y Y, Zhao Y H, Zhao B J, Yang W K, Li X L, Hou H 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 11263
- [14] Kuang W W, Wang H F, Li X, Zhang J B, Zhou Q, Zhao Y H 2018 *Acta. Mater.* **159** 16
- [15] Zhang J B, Wang H F, Kuang W W, Zhang Y C, Li S, Zhao Y H, Herlach D M 2018 *Acta. Mater.* **148** 86
- [16] Zhao Y H, Zhang B, Hou H, Chen W P, Wang M 2019 *J. mater. Sci. Technol.* **35** 1044
- [17] Mushongera L T, Amos P G K, School E, Kumar P 2020 *J. Mater. Sci.* **55** 5280
- [18] Xia B H, Mei C L, Yu Q, Li Y B 2020 *Comput. Method. Appl. Mech. Eng.* **363** 112795
- [19] Guo H J, Zhao Y H, Sun Y Y, Tian J Z, Hou H, Qi K W, Tian X L 2019 *Superlattices Microstruct.* **129** 163
- [20] Chen L Q 2002 *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 113
- [21] Zhao Y H, Tian X L, Zhao B J, Sun Y Y, Guo H J, Dong M, Liu H, Wang X, Guo Z, Umar A, Hou H 2018 *Sci. Adv. Mater.* **1012** 1793
- [22] Vogel F, Wanderka N, Balogh Z, Ibrahim M, Stender P, Schmitz G, Banhart J 2015 *Ultramicroscopy* **159** 278
- [23] Vogel F, Wanderka N, Balogh Z, Ibrahim M, Stender P, Schmitz G, Banhart J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2955
- [24] Hou H, Zhao Y H, Zhao Y H 2009 *Mat. Sci. Eng. A.* **499** 204
- [25] Wang K, Wang Y X 2020 *J. Alloys Compd.* **824** 153923
- [26] Zhao Y H, Hou H, Ren J N 2012 *J. Cent. South Univ.* **8** 81

- (in Chinese) [赵宇宏, 侯华, 任娟娜 2012 中南大学学报 **8** 81]
- [27] Tian X L, Zhao Y H, Tian J Z, Hou H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 230201 (in Chinese) [田晓林, 赵宇宏, 田晋忠, 侯华 2018 物理学报 **67** 230201]
- [28] Ma Q S, Jin Y C, Zhao Y H, Hou H, Wang X R, Wang K 2015 *Chin. J. Nonferrous Met.* **25** 1450 (in Chinese) [马庆爽, 靳玉春, 赵宇宏, 侯华, 王欣然, 王锐 2015 中国有色金属学报 **25** 1450]
- [29] Zhang M Y, Liu F, Chen Z, Guo H J, Yue G Q, Yang K 2012 *T. Nonferr. Metal. Soc.* **22** 2439
- [30] Zhang J, Chen Z, Wang Y X, Tong L J 2015 *China Sciencepaper* **10** 189 (in Chinese) [张静, 陈铮, 王永欣, 童立甲 2015 中国科技论文 **10** 189]
- [31] Yang K, Ji N, Sha T, Yang F, Wang H T, Chen Z 2017 *Rare Metal Mat. Eng.* **07** 125 (in Chinese) [杨坤, 吉楠, 沙婷, 杨放, 王海涛, 陈铮 2017 稀有金属材料与工程 **07** 125]
- [32] Cahn J W, Hilliard J E 1958 *Acta Mater.* **6** 772
- [33] Cahn J W, Hilliard J E 1959 *Acta Mater.* **7** 219
- [34] Khachaturyan A G 1983 *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: Wiley) pp131–156
- [35] Chen L Q, Khachaturyan A G 1991 *Scr. Metall. Mater.* **25** 67
- [36] Poduri R, Chen L Q 1998 *Acta Mater.* **44** 4253
- [37] Zhao Y, Zhou Y J, Lin J P, Chen G L, Liaw P K 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 534
- [38] Wendt H, Haasen P 1983 *Acta Metall.* **31** 1649
- [39] Jackson M P, Starink M J, Reed R C 1999 *Mater. Sci. Eng., A* **264** 26
- [40] Onaka S, Kobayashi N, Fujii T, Kato M 2002 *Int. J. Plast.* **10** 343
- [41] Zhang Y, Chen Z, Cao D D, Zhang J Y, Zhang P, Tao Q, Yang X Q 2019 *J. Mater. Res. Technol.* **8** 726
- [42] Wang Y W, Shang S L, Wang Y, Han F B, Darling K A, Wu Y D, Xie X, Senkov O N, Li J S, Hui X D, Dahmen K A, Liaw P K, Kecskes L J, Liu Z K 2017 *Npj. Comput. Mater.* **3** 23
- [43] Jodi A E, Park N 2019 *Mater. Lett.* **255** 126528

# Microscopic phase-field simulation for precipitation process of $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$ medium entropy alloy\*

Yang Yi-Bo   Zhao Yu-Hong<sup>†</sup>   Tian Xiao-Lin   Hou Hua

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

( Received 22 January 2020; revised manuscript received 21 April 2020 )

## Abstract

Medium entropy alloys have attracted much attention because of their excellent physical and chemical properties. Nano-scaled  $L1_2$  structure ordered phase plays an important role in strengthening the mechanical properties of medium entropy alloys, and its local atomic arrangement plays a decisive role in yield strength of medium entropy alloys. In this paper, the microscopic mechanism of the precipitation process of  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  medium entropy alloy is studied by using the micro diffusion phase field dynamics model, in which the probability of atoms to occupy the lattice position is taken as a field variable to describe the configuration of atoms and the morphology of precipitates. In this model, the shape and concentration of precipitate phase, the position and appearance of new phase cannot be set in advance. Combined with the inversion algorithm, the precipitation mechanism of ordered phases of  $\gamma'$  ( $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ ) and  $\theta$  ( $DO_{22}\text{-Ni}_3\text{V}$ ) is discussed by analyzing the evolution of atomic images, the change of order parameters and volume fraction. The result shows that two kinds of ordered phases are precipitated in the kinetical process of disordered phase ordering into  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  medium entropy alloys, which are of  $\gamma'$  phase with  $L1_2$  structure and of  $\theta$  phase with  $DO_{22}$  structure. The two ordered phases constitute a pseudo binary system. The  $L1_0$  phase precipitates at the same time as  $DO_{22}$ , and the  $L1_0$  phase gradually transforms into the  $L1_2\text{-}\gamma'$  phase, while the traditional  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{7.5}\text{V}_{17.5}$  alloy first precipitates  $L1_0$  phase, and then the  $DO_{22}$  phase precipitates at the boundary of anti-phase domain of  $L1_2$  phase. In the transition from  $L1_0$  to  $L1_2$ ,  $\alpha$  position of fcc lattice is occupied by Ni atom, and the  $\beta$  position is occupied by Al atom and V atom. The congruent ordering of atoms results in the formation of  $\theta$  single-phase ordered domain of  $DO_{22}$  structure, followed by spinodal decomposition; the non-classical nucleation of  $L1_0$  structure gradually transforms into  $L1_2\text{-}\gamma'$  phase and spinodal decomposition. The interaction potential between the first-nearest-neighbor atoms of Ni-Al increases linearly with temperature, and increases gradually with the increase of long range order parameters. The incubation period of  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  medium entropy alloy lengthens with temperature increasing. This study can be applied to the design of Ni-Al-V medium entropy alloy.

**Keywords:** microscopic phase-field model,  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$  medium entropy alloy, ordered phase precipitation mechanism, first neighbor interatomic potential

**PACS:** 02.30.Zz, 34.20.-b, 64.60.Cn

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200154

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51774254, 51774253, 51701187, 51674226, 51804279, 51801189), the Platform Foundation and Talent Project of Shanxi Province, China (Grant No. 201805D211036), the Special Funds Project for Guiding Local Science and Technology Development by the Central Government, China (Grant No. YDZX20191400002796), and the Special Project for Guiding the transformation of Scientific and Technological Achievements of Shanxi Province, China (Grant No. 201804D131039).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn