

合金沉淀颗粒劈裂的模拟研究 (I): 分裂机制*

刘磊^{1)†} 陈铮¹⁾²⁾ 王永欣²⁾

1) (西北工业大学材料学院, 西安 710072)

2) (西北工业大学凝固国家重点实验室, 西安 710072)

(2011 年 10 月 22 日收到; 2012 年 3 月 5 日收到修改稿)

以相场方法模拟模型合金时效过程中沉淀颗粒的劈裂现象. 模拟计算表明, 模型合金溶质原子浓度为 $c = 0.1$ 溶质原子分数、初始晶核尺寸在 $80l$ 到 $90l$ ($l = 12.18 \text{ \AA}$) 之间单一颗粒会发生劈裂, 颗粒劈裂是系统弹性能和系统界面能通过扩散交互作用的结果. 在时效初期, 初始球形颗粒在弹性能占绝对优势作用下, 界面沿 $\langle 110 \rangle$ 方向尖锐化, 导致溶质浓度在沉淀的四角富集而在心部贫化, 为颗粒劈裂创造了成分条件, 此为颗粒劈裂的孕育期, 表现为系统总界面能在此期间为一水平台阶. 经过成分孕育的沉淀颗粒在 300τ ($\tau = 4.65 \text{ s}$) 时开始劈裂, 时效 1000τ 劈裂结束时系统总界面能达到极大值点而总弹性能达到极小值点. 计算发现, 颗粒劈裂孕育期系统总界面能的水平台阶和劈裂结束时的能量极值点是颗粒劈裂为 4 块的典型特征. 初始晶核尺寸大于 $90l$ 的颗粒时效期间只有界面能孕育期水平台阶而没有能量的极值点, 而初始晶核尺寸小于 $80l$ 的颗粒界面能单调递增.

关键词: 劈裂, 界面能, 弹性能, 劈裂孕育期

PACS: 64.10.+h

1 引言

Miyazaki 等^[1]观察到有些合金在粗化过程中单个立方体 γ 型沉淀相颗粒会分裂成两个小立方体沉淀组成的团, 如 Ni-Ti, Ni-Al 和 Ni-Cu-Si 合金; 有些甚至分裂为 8 个小立方体团, 如 Ni-Si, Ni-Al 和 Ni-Al-Ti 合金. 这种沉淀粗化、分裂现象目前还不能用现有的粗化理论来解释. 很多理论重新考虑弹性交互作用对粗化过程中沉淀相显微结构的稳定性^[1-4]和对颗粒分布的影响^[3]. 在沉淀过程中, 共格引起弹性应变的情况下, 粗化过程的驱动力已经不仅仅是界面能的弛豫, 而应该是包含弹性能、界面能以及沉淀颗粒间的交互作用能的系统总能量的耗散过程. Miyazaki 等^[1]的研究表明, 颗粒间的弹性能交互作用随颗粒中心间距的增加或体积分数的减少而迅速下降, 在两颗粒尺寸相同时下降幅度最大, 即相同尺寸的两颗粒相互作用能最低, 或者说有一定间距的等体积的两个颗粒

才是最稳定的, 由此推断单一颗粒分裂为等尺寸的颗粒对无需克服能垒. 将两相颗粒粗化问题推广到实际合金的粗化问题, 最终可以获得单一弥散的颗粒尺寸分布, 在随后的进一步时效过程中会相当稳定.

本文的目的是利用相场方法建立沉淀劈裂的理论模型, 模拟合金沉淀颗粒的劈裂行为, 同时给出沉淀颗粒劈裂的时效时间及颗粒劈裂过程中弹性能、界面能的影响. 对多颗粒系统的劈裂, 研究了颗粒尺寸相同时, 不同颗粒间距对劈裂行为的影响.

2 计算模型

本工作重点在于利用合金沉淀粗化的相场理论模型模拟沉淀颗粒的劈裂行为. 合金沉淀粗化动力学可以由 Cahn-Hilliard 方程描述

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot M \nabla \frac{\delta F}{\delta c}, \quad (1)$$

* 国家自然科学基金 (批准号: 51075335, 10902086, 51174168) 资助的课题.

† E-mail: superware@163.com

其中 F 是浓度非均匀合金自由能密度泛函, c 为合金溶质浓度, M 为原子净迁移率. 在不考虑结构场变量的情况下, 非均匀合金自由能密度泛函 F 表达为

$$F = \int_V \left[f(c, \phi_i) + \frac{\beta}{2} |\nabla \{c\}|^2 \right] dV + E^{\text{el}}, \quad (2)$$

其中 β 是浓度场变量的梯度能系数, E^{el} 为系统总弹性能, $f(c)$ 是与局域浓度场变量相关的系统局域自由能密度. 以下的讨论中为了方便将无序母相称为 γ 相, 时效过程析出的与母相共格的有序沉淀相称为 γ' 相, 由于只是对沉淀劈裂行为做一般性探讨, 因此这里的 γ 相和 γ' 相不与任何实际合金相联系. 沉淀 γ' 相颗粒形态演化和粗化动力学总的弹性性能贡献可以用微观弹性理论^[5] 得到. 影响弹性性能的因素有三个: 不同相间的晶格失配、弹性常数的不均匀性、外加应力或应变. 假设系统的弹性常数也是场变量的函数, 即

$$C_{ijkl}(\mathbf{r}) = C_{ijkl}^0 + \frac{\partial C_{ijkl}(\mathbf{r})}{\partial c} \Big|_{c=c_0} \Delta c(\mathbf{r}) + \dots, \quad (3)$$

其中 C_{ijkl} 表示合金平均浓度下的弹性常数, c_0 表示合金平均浓度, $\Delta c = c(\mathbf{r}) - c_0$ 为合金局域浓度不均匀部分. 在一级近似下, 上式可以写为

$$C_{ijkl}(\mathbf{r}) = C_{ijkl}^0 + \Delta C_{ijkl} \Delta c(\mathbf{r}), \quad (4)$$

其中 $\Delta C_{ijkl} = (C_{ijkl}^p - C_{ijkl}^m)/(c^p - c^m)$ 是系统弹性常数对浓度的变化率. 为描述沉淀相颗粒与母相颗粒的晶格常数的变化与溶质浓度的关系, 假设晶格常数 a 也依赖于场变量 c

$$a(\mathbf{r}) = a_0 + \frac{\partial a(\mathbf{r})}{\partial c} \Big|_{c=c_0} \Delta c(\mathbf{r}) + \dots, \quad (5)$$

其中 a_0 是平均浓度合金的晶格常数, 如果假设晶格常数满足 Vegard 定律, 也就是晶格常数随浓度变化呈线性关系, 那么 (5) 式可以写为

$$a(\mathbf{r}) = a_0 + \varepsilon^0 a_0 \Delta c(\mathbf{r}), \quad (6)$$

其中 $\varepsilon^0 = (a^p - a^m)/[a_0(c^p - c^m)]$ 是沉淀晶格膨胀系数, 由 Vegard 假设, ε^0 是常数. 由方程 (6), 当浓度分别取 c^m 或 c^p 时, 方程 (5) 就分别表达了沉淀和母相的晶格常数. 局域无应力应变 $\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r})$ 为沉淀与母相晶格失配应变, 表示为

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) = \frac{a(\mathbf{r}) - a_0}{a_0} = \varepsilon^0 \delta_{ij} \Delta c(\mathbf{r}), \quad (7)$$

其中 δ_{ij} 为 Kronecker- δ 函数, ε^0 为晶格的浓度膨胀系数, 则弹性应变为

$$\varepsilon_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ij}^a + \delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}), \quad (8)$$

其中 ε_{ij}^a 为外加宏观应变, $\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ 为非均匀应变.

$$\delta \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right), \quad (9)$$

且 $\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ 定义为

$$\int_V \delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = 0, \quad (10)$$

其中 $u(\mathbf{r})$ 是局域位移场. 由胡克定律可以写出应力张量和应变张量的关系

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}^0 [\varepsilon_{kl}^a + \delta \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r})]. \quad (11)$$

由局域力学平衡条件

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} = 0, \quad (12)$$

省略变化的高阶无穷小量, 可以求得

$$C_{ijkl}^0 \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l} = \sigma_{ij}^* \frac{\partial \Delta c(\mathbf{r})}{\partial r_j}, \quad (13)$$

其中 $\sigma_{ij}^* = c_{ijkl}^0 \varepsilon_{kl}^0 - \Delta C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^a$ 为有效应力. 系统的弹性性能表达为

$$\begin{aligned} E^{\text{el}} = & \frac{V}{2} C_{ijkl}^0 \varepsilon_{ij}^a \varepsilon_{kl}^a - \Delta C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^a \varepsilon_{kl}^0 \int_V \Delta c^2(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} C_{ijkl}^0 \varepsilon_{ij}^0 \varepsilon_{kl}^0 \int_V (\Delta c)^2(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \\ & - \frac{1}{2} \int n_i \sigma_{ij}^* \Omega_{jk} \sigma_{kl}^* n_l |\Delta c(\mathbf{g})|^2 \frac{d^3 q}{(2\pi)^3}, \end{aligned} \quad (14)$$

其中 $\Delta c(\mathbf{g})$ 是 $\Delta c(\mathbf{r})$ 的 Fourier 变换, $\Delta c^*(\mathbf{g})$ 为 $\Delta c(\mathbf{g})$ 的共轭. 在系统无外加应力作用且系统弹性均匀的假设下, 即 $\varepsilon_{ij}^a = 0$ 且 $\Delta C_{ijkl} = 0$, 系统的总弹性能表示为^[5]

$$E^{\text{el}} = \frac{1}{2} \int B(\mathbf{n}) |\Delta c(\mathbf{g})|^2 \frac{d^3 g}{(2\pi)^3}, \quad (15)$$

其中 $B(\mathbf{n}) = C_{ijkl}^0 \varepsilon_{ij}^0 \varepsilon_{kl}^0 - n_i \sigma_{ij}^* \Omega_{jk} \sigma_{kl}^* n_l$, 且 $(\Omega^{-1})_{jk} = n_i C_{ijkl}^0 n_l$. 对二维情况, 在忽略高阶无穷小量后, $B(\mathbf{n})$ 中与沉淀颗粒形态有关的项为^[6,7]

$$B(\mathbf{n}) \approx B^{\text{el}} n_x^2 n_y^2, \quad (16)$$

其中 $\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y$ 是界面外法向量. 对于各向异性系数 $\xi = (C_{11}^0 - C_{12}^0)/(2C_{44}) < 1$ 的合金, 如 Ni 基合金 B^{el} 是正数^[5], 由于本文主要研究在何种情况下沉淀颗粒会劈裂, 因此认为 B^{el} 是可调的正数, 其可调范围由 Ni 基合金的物理性质大致确定^[8]. 再次强调, 本模型只是个理论模型, 不是针对 Ni 基合金的模拟, 利用 Ni 基合金的物理性质只是用来大致确定唯象参数, 事实是上述方程中的各唯象参数

在计算过程中是可调的. 对实际合金劈裂过程的模拟将另外论述. 假设系统局域自由能为

$$f(c) = 2H \left[\left(c - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right]^2, \quad (17)$$

其中 $H = G(\varepsilon^0)^2$, G 为系统的剪切模量. 同时认为动力学系数 M 是各向同性的常数. 由于只是进行理论计算, 这里假定母相浓度 $c_\gamma = 0$ 而沉淀相浓度 $c_{\gamma'} = 1$, 这样构造局域自由能的目的是为了便于计算, 对实际的合金这样的要求是很苛刻的. 将 (15), (16) 式代入 (1) 式得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \left(\frac{\partial f}{\partial c} - \beta \nabla^2 c + e^{\text{el}} \right), \quad (18)$$

其中

$$e^{\text{el}} = \frac{\delta E^{\text{el}}}{\delta c} = \{B(\mathbf{n}) \Delta c(\mathbf{g})\}_r. \quad (19)$$

为了方便求解, 需要对方程进行无量纲化, 无量纲化的结果为

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t^*} = \nabla^{*2} & \left[\frac{\partial f^*}{\partial c} - \beta^* \nabla^{*2} c \right. \\ & \left. + \{B^*(\mathbf{n}) \Delta c(\mathbf{g})\}_r \right], \end{aligned} \quad (20)$$

其中 $\nabla^* = l \nabla$, $t^* = tMH/l^2$, $\beta^* = \beta/Hl^2$, $B^{\text{el}*} = B^{\text{el}}/H$, 为无量纲算符, 其中 l 为母相和沉淀间界面宽度.

3 沉淀粗化动力学方程求解

方程 (20) 可以用稳定 Fourier 谱方法 [9] 求解. 由文献 [9] 可以得到

$$\begin{cases} \tilde{c}_{\text{pre}}^{m+1}(k) = A(k) \tilde{c}^m(k) - B(k) \{\tilde{\phi}(c_N^m)\}_k, \\ \tilde{c}^{m+1}(k) = A(k) \tilde{c}^m(k) - B(k) \\ \quad \{\tilde{\phi}_0(c_{N,\text{pre}}^m, c_N^m, \alpha)\}_k, \end{cases} \quad (21)$$

其中

$$\phi(c) = 8c \left(c^2 - \frac{1}{4} \right), \quad (22)$$

而

$$\phi_0(u, v) = 4(u + v) \left[\alpha u^2 + (1 - \alpha)v^2 - \frac{1}{4} \right], \quad (23)$$

其中 $v = c_{N,\text{pre}}^m - \frac{1}{2}$, $u = c_{N,\alpha}^m - \frac{1}{2}$, 根据文献 [9], $A(\mathbf{k})$, $B(\mathbf{k})$ 可以表示如下

$$\begin{cases} A(\mathbf{k}) = \left(1 - \frac{1}{2} \tau B(\mathbf{n}) k^2 \right. \\ \quad \left. - \frac{1}{2} \beta \tau k^4 + \beta \tau^2 k^2 \right) / D(\mathbf{k}), \\ B(\mathbf{k}) = \tau k^2 / D(\mathbf{k}), \end{cases} \quad (24)$$

其中

$$D(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{2} \tau B(\mathbf{n}) k^2 + \frac{1}{2} \beta \tau k^4 + \beta \tau^2 k^2. \quad (25)$$

对二维情况, 上述方程中 $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$, $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$, 且 $-\frac{N}{2} \leq k_x, k_y \leq \frac{N}{2} - 1$.

方程 (21) 算法描述如下:

1) 初始化

计算 $\tilde{u}^0(\mathbf{k})$ 和 $\{\tilde{\phi}(u_N^0)\}_k$;

计算并存储 $A(\mathbf{k})$ 和 $B(\mathbf{k})$;

2) 内部迭代, 用显式迭代只需计算

$$\begin{cases} \tilde{u}^{n+1,[0]}(k) = A(k) \tilde{u}^n(k) - B(k) \{\tilde{\phi}(u_N^n)\}_k \\ \tilde{u}^{n+1,[j]}(k) = A(k) \tilde{u}^n(k) - B(k) \\ \quad \{\tilde{\phi}_0(u_N^{n+1,[j-1]}, u_N^n, \alpha)\}_k, \end{cases} \quad (26)$$

其中 $j = 1, 2, 3, \dots, m$.

参数 α 的选择决定着时间离散精度, 有以下结论 [9]:

1) 如果 $\alpha = 0.5$, 方程 (21) 是二阶时间精度;

2) 如果 $\alpha = 1.0$, 方程 (21) 是一阶时间精度.

在以下的计算中如无特别说明, α 的值皆取 0.5.

4 唯象参数的确定

为了确定模型中的唯象参数, 参考了 Ni-Al 合金 [10-12] 的物理参数, 所选择的物理参数如下表 1. 值得指出的是, 由于 (20) 式只是个理论模型, 参考实际合金的物理参数只是为选择唯象参数提供参考, 并不说明该模型是 Ni 基合金的沉淀粗化模型.

表 1 Ni-Al 合金中各相的物理参数

参数	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	$a^0/\text{\AA}$	$\sigma_s/(\text{erg}/\text{cm}^2)$ (1 erg = 10^{-7} J)	$D/(\text{cm}^2/\text{s})$
Ni	246.4	153.6	121.6	3.524	24.3	65.1×10^{-15}
Ni ₃ Al	212.6	145.5	120.8	3.566	24.3	65.1×10^{-15}

由于弹性均匀性假设, 下面的计算以稀溶液无序基体的弹性常数作为均匀弹性常数进行计算. 由 Ni-Al 合金物理参数, 可以计算方程 (20) 中的各参数大致范围, 作为参数测试的参考. 其中 $\varepsilon^0 = (a_{\gamma'}^0 - a_{\gamma}^0)/a_{\gamma}^0 = 0.0118$.

$$B^{\text{el}*} = -\frac{4(C_{11} + 2C_{12})^2 \Delta}{C_{11}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})C_{44}}, \quad (27)$$

其中 $\Delta = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$. 可以由 γ' 和 γ 相间界面能 σ_s 计算出梯度能系数 $\beta = 1.256 \times 10^{-12} \text{ J/cm}$, 界面宽度为 $l = 12.18 \text{ \AA}$, 由此计算出 $\beta^* = 0.5$. 为了确定计算时间与真实时间的关系^[13], 可以利用方程 (1) 在一维情况下将方程 (1) 线性化得到动力学系数与扩散系数的关系^[6]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \bigg|_{c=c_0} \nabla^2 c = D \nabla^2 c, \quad (28)$$

取 $c_0 = 0.1$ 得 $D = 1.96 \text{ MH}$, 由此得到 $\tau = t/t^* = 4.64 \text{ s}$.

5 单一颗粒的劈裂

图 1 是模拟单一颗粒的劈裂, 计算中选取 $\Delta = 0.2\tau$, $\Delta x = 1.0l$, 计算区域为 $256l \times 256l$. 初始时在区域中心预设一个半径为 $r = 80l$ 的圆作为晶核, 晶核内浓度为 $c_{\gamma'} = 1.0$, 晶核外浓度

为 $c_0 = 0.10$. 图 1(a) 是颗粒的初始形态, 此时沉淀为圆形. 图 1(b) 是时效 200τ 时沉淀的形态, 此时沉淀的四角开始突出, 这是由于沉淀弹性能最小化的要求导致的. 由 (16) 式可知, 假定界面法向量与 $[100]$ 方向的夹角为 θ 则

$$B(\mathbf{n}) \approx \frac{1}{4} B^{\text{el}} \sin^2(2\theta), \quad (29)$$

当 $\theta = n\pi/2$ 时, $B(\mathbf{n})$ 取最小值; $\theta = (2n+1)\pi/4$ 时, $B(\mathbf{n})$ 取最大值. 由此可知, 为了保持系统能量最小化, 系统有尽可能增加 $\langle 100 \rangle$ 方向的界面面积而尽可能减小 $\langle 110 \rangle$ 方向的界面面积的趋势. 同时由于沉淀浓度高于母相浓度, 净扩散使得界面有向外生长的趋势. 综合以上两个驱动界面推移的驱动力因素, 界面在 $\langle 110 \rangle$ 方向的外法线方向突出、尖锐化, 而在 $\langle 100 \rangle$ 方向平滑化. 界面在 $\langle 110 \rangle$ 方向尖锐化的结果, 使得圆形颗粒生长成四角突出的正方形.

弹性能导致沉淀与母相界面在 $\langle 110 \rangle$ 方向尖锐化的同时, 系统中浓度发生重新分布. 浓度重新分布导致两个结果: 沉淀与母相界面外附近溶质浓度升高, 而沉淀心部浓度降低, 上述两个结果导致沉淀颗粒内部溶质向 $\langle 110 \rangle$ 方向的四个角集中, 而沉淀内部 $\langle 100 \rangle$ 方向溶质贫化.

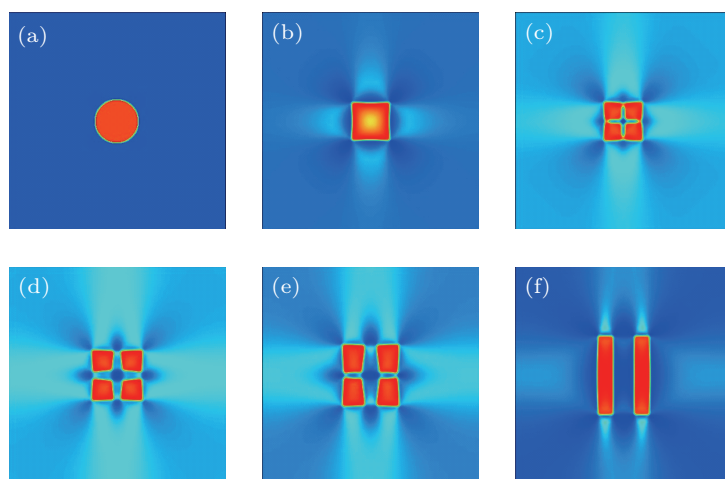


图 1 计算区域为 $256l \times 256l$, 直径为 $80l$ 的单一颗粒时效过程中, 颗粒形态随时效时间的演化 (a) 0τ ; (b) 200τ ; (c) 500τ ; (d) 3000τ ; (e) 6300τ ; (f) 7000τ

图 1(c) 是时效 500τ 时的沉淀形态, 沉淀颗粒心部溶质继续贫化的结果使得心部出现 γ 相溶质浓度, 甚至比 γ 相溶质浓度更低的 γ 岛, 如图 2 (c).

γ 岛的出现使 γ' 沉淀劈裂为大小和形状几乎完全相同的 4 块. 后面还要指出, γ' 心部出现 γ 岛只是沉淀劈裂为 4 块的必要条件而非充分条件. 时效

到 6300τ , 劈裂后的 4 块沉淀被分为两组, 每组中的两块相互靠近并融合, 形成相互平行的沿 $\langle 100 \rangle$ 方向对齐的两条 γ' 沉淀, 如图 1(e), (f), 两块相互融合可能的原因是它们之间没有反相畴界. 单一颗粒的劈裂与否与晶核的大小有关, 计算发现, 利用上述所选择的参数, 直径在 $80l$ — $90l$ 之间的颗粒会发生 4 块型劈裂, 直径小于该区间的颗粒不发生劈裂, 而直径大于 $90l$ 的颗粒甚至会劈裂为大于 4 的多块, 由于大于 4 块的劈裂在实验中没有被发现, 在本文中不做详述.

图 3(a) 是直径为 $60l$ 的颗粒时效 8000τ 时的形态, 其演化的最终形态是形成一个稳定的 γ 岛

而不是劈裂, 该形态在实验中较常见, 如图 3(b) 是实验中发现的这种形态^[14], 图 3(c) 是实验发现 Ni 基合金时效过程中 γ' 沉淀颗粒劈裂为 4 块和平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的双条状沉淀.

由上面的分析可知沉淀颗粒劈裂原因是应变能最小化导致界面失稳, 四角尖锐化, 致使溶质原子重新分布, 从而促进溶质原子扩散的各向异性, 进而导致沉淀与母相界面的稳定性分叉. 如果界面能、弹性能以扩散为媒介交互作用形成正反馈, 将使颗粒界面非线性失稳而劈裂; 如果形成负反馈, 则沉淀界面失稳但不劈裂.

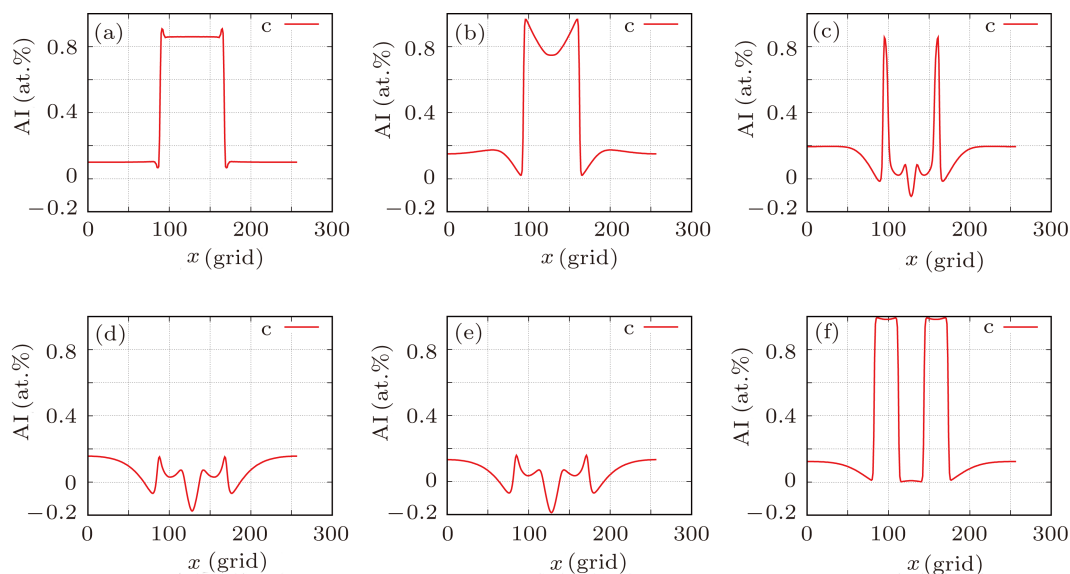


图 2 计算区域为 $256l \times 256l$, 直径为 $80l$ 的单一颗粒时效过程中, 沉淀和母相溶质重新分布 (a) 0τ ; (b) 200τ ; (c) 500τ ; (d) 3000τ ; (e) 6300τ ; (f) 7000τ

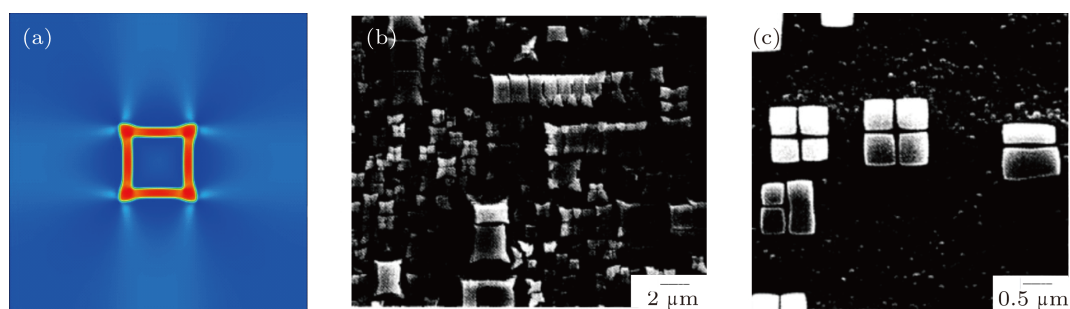


图 3 发生劈裂的晶核尺寸条件及计算结果与实验比较 (a) 半径为 $60l$ 的晶核 4000τ 时的形态; (b) Yoo^[14] 在实验中发现的 Ni 基合金 γ' 相颗粒的 (a) 图形态; (c) Yoo^[14] 发现的 Ni 基合金沉淀劈裂形态

为了研究沉淀颗粒的劈裂与界面能和弹性能的定量关系, 现计算体系的总界面能和总弹性能随时间变化. 由系统的总自由能泛函表达式 (2) 得到无量纲化的自由能泛函表达式

$$F^* = \int_V \left[f^*(c) + \frac{\beta^*}{2} |\nabla^* c|^2 \right] dV + E^{\text{el}*} \quad (30)$$

得到系统无量纲的总界面能 $E^{\sigma*}$ [13]

$$E^{\sigma*} = \int_V [f^*(c) - f^*(c_0)] \frac{\beta^*}{2} |\nabla^* c|^2 dV \quad (31)$$

和系统总弹性能 (15) 式的无量纲形式 $E^{\text{el}*}$

$$E^{\text{el}*} = \frac{1}{2} \int B^*(n) |\Delta c^*(g)|^2 \frac{d^3 g}{(2\pi)^3}, \quad (32)$$

利用 (31) 和 (32) 式可以计算出不同初始直径的沉淀颗粒时效过程中系统的总界面能 $E^{\sigma*}$ 和总弹性能 $E^{\text{el}*}$ 与时间的关系. 图 4 是系统界面能和弹性能随时效时间变化的关系曲线, 其中 $R = 80l, 85l, 80l$ 三种颗粒在时效过程中劈裂为 4 块, $R = 60l$ 的颗粒不劈裂, 只是在沉淀心部出现溶质贫化区, 而 $R = 100l$ 的颗粒可以劈裂成多块 (大于 4).

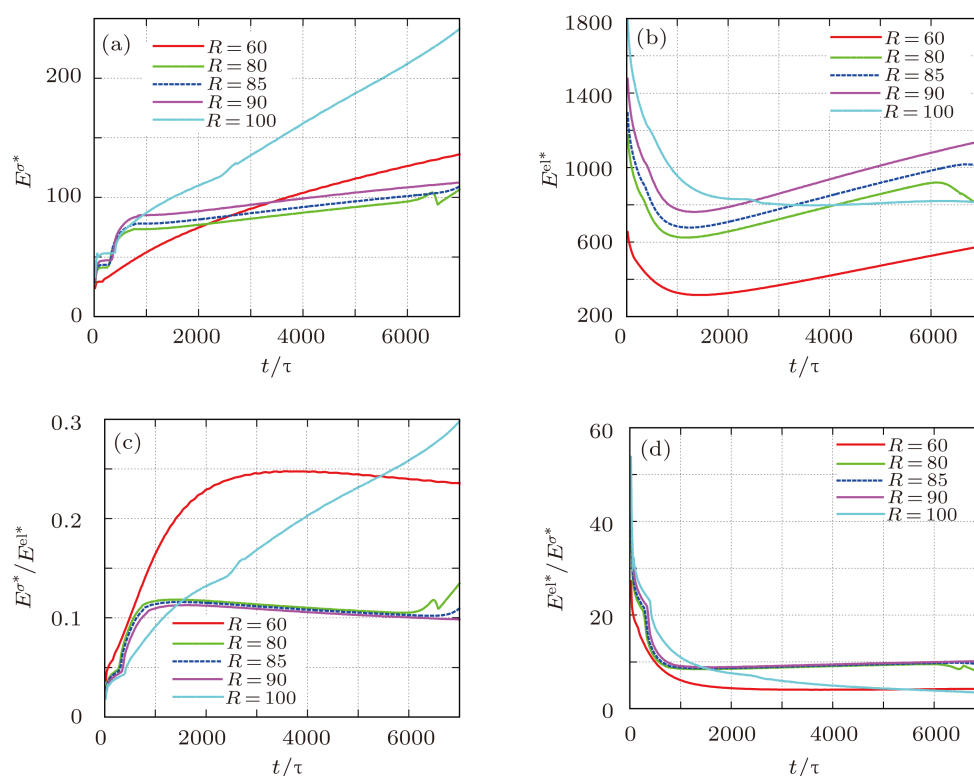


图 4 不同直径的单一沉淀颗粒时效过程中, 无量纲的界面能 $E^{\sigma*}$ 、无量纲的弹性能 $E^{\text{el}*}$ 、界面能与弹性能之比 $E^{\sigma*}/E^{\text{el}*}$ 、弹性能与界面能之比 $E^{\text{el}*}/E^{\sigma*}$ 随时间变化曲线 (a) $E^{\sigma*}$; (b) $E^{\text{el}*}$; (c) $E^{\sigma*}/E^{\text{el}*}$; (d) $E^{\text{el}*}/E^{\sigma*}$

对劈裂为 4 块的情况, 从晶核开始生长到 100τ 期间, 晶核的界面能单调升高而弹性能单调递减, 晶核形态从球形 (圆形) 过渡到立方体 (正方形) 并四角突出、尖锐化; 由于没有发生界面的突变, 所以界面能和弹性能都是连续变化的. 从约 100τ 时到 300τ 期间界面能出现一个台阶, 对应于图 1(b) 到图 1(c) 的变化过程, 此期间为晶核劈裂的孕育期. 在孕育期间, 方形沉淀几乎不向外扩张, 界面面积没有变化, 而沉淀心部溶质贫化, 为沉淀的劈裂作

准备, 可见沉淀心部溶质贫化是沉淀劈裂的必要条件. 当时效时间大于 300τ , 由于颗粒的劈裂, 界面面积迅速增加, 界面能也迅速增加, 同时弹性能也相应降低. 时效到 1000τ 左右, 界面能达到极大值而弹性能达到极小值点, 此时沉淀颗粒劈裂过程完毕, 沉淀完全分裂为体积几乎完全相同的 4 块, 可以认为弹性能和界面能在时效到 1000τ , 也就是劈裂结束时都有极值点是单一颗粒 4 块型劈裂的充分条件.

4 块型劈裂完成后的很长一段时间内, 沉淀形态几乎不发生变化, 同时界面能和弹性能也变化平缓, 这个过程可以看作是下一个形态突变的孕育期. 由图 4(c), (d) 可知, 在此期间, 弹性能和界面能的比值变化缓慢升高, 说明在该过程中弹性能占优. 界面能上升的原因是分裂的 4 块在生长, 而弹性能升高的原因是由于各自生长且相互靠近且每块的体积都在增加所致. 对于 $R = 80l$ 的颗粒, 当时效到 6300τ 时, 分裂为 4 块分两组重新融合为平行的两块, 此时界面能出现非连续变化, 而弹性的变化却是连续的. 对于 $R = 85l$ 和 $R = 90l$ 的单一颗粒, 分别在大于 6300τ 的某个时刻也出现与 $R = 80l$ 相似的现象. 界面能不连续变化是沉淀劈裂后的融合过程的反映, 与之相应的是颗粒融合为平行的两条. 值得指出的是, 对于 $R < 80l$ 的晶核, 沉淀不劈裂而只是生长为图 3(a) 的形态, 由如图 4 所示的 $R = 60l$ 的曲线可知, 时效过程中单一颗粒系

统的界面能单调递增而弹性能在 1200τ 处有一最小值, 可以认为该曲线的走向是判断出现图 3(a) 形态的判据. 对于 $R > 90l$ 的单一颗粒来说, 界面能在 100τ 到 200τ 区间会出现颗粒的劈裂, 但不是劈裂为 4 块, 而是大于 4 块, 由于在实验中没有发现类似的现象此处不进行讨论.

6 多颗粒的劈裂

多颗粒的劈裂行为由于颗粒之间的相互弹性交互作用的影响与单一颗粒的劈裂行为有所不同, 图 5 是多颗粒的形态演化和劈裂过程. 图 5 的计算区域为 $1024l \times 1024l$, 沉淀颗粒的初始直径为 $R = 80l$ 、颗粒在 $\langle 100 \rangle$ 方向间距为 $D = 250l$. 图 5(a) 是初始晶核的布局, 为了简单起见, 颗粒被设定为规则分布而不是随机分布.

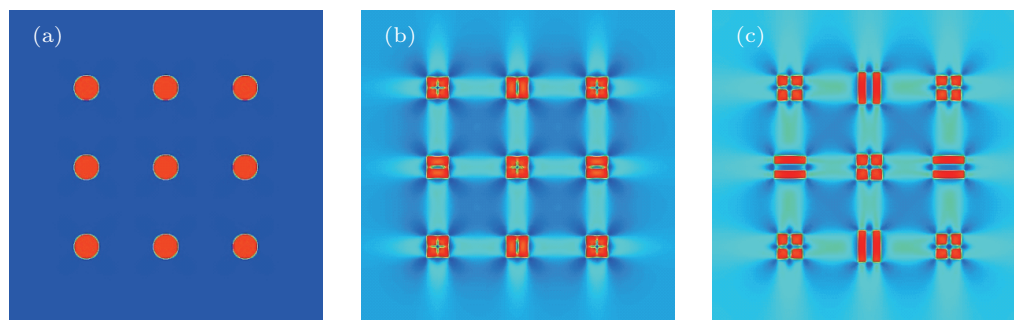


图 5 直径为 $R = 80l$, $D = 250l$ 的多颗粒沉淀的时效过程形态演化 (a) $t = 0\tau$ 的初始晶核; (b) $t = 400\tau$ 时 4 块型劈裂与 2 块型劈裂共存; (c) $t = 1200\tau$ 时 4 块型劈裂沿 $\langle 110 \rangle$ 方向分布而两块型劈裂沿 $\langle 100 \rangle$ 方向分布

由图 5(b) 和 (c) 可以看出, 多颗粒在演化过程中四块型劈裂和两块型劈裂几乎同时出现, 这与单一颗粒先进行四块型劈裂然后融合为两块明显不同; 另外分布在 $\langle 110 \rangle$ 方向的颗粒进行四块型劈裂而在 $\langle 100 \rangle$ 方向进行两块型劈裂, 不同劈裂形态有方向性是必然还是偶然有待进一步证实, 但两种劈裂同时进行在图 3(c) 所示的实验中得到证实.

图 6 是直径为 $R = 80l$ 而间距不同的颗粒在时效过程中, 系统总界面能和总弹性能随时间变化的关系曲线. 由图 6(a) 可以看出, 界面能在大约 50τ 到 300τ 时间段内几乎不随时间变化, 这是颗粒劈裂前的孕育期. 在孕育期间界面能不发生变化, 这是总界面面积大小不变的结果, 但溶质扩散

仍在进行, 扩散的结果不是沉淀与母相的界面向外扩展, 而是沉淀心部的溶质贫化, 界面剩余的溶质向界面外扩散, 从而形成一个溶质扩散的平衡状态, 直到沉淀心部溶质达到或低于母相溶质浓度导致沉淀劈裂. 不同间距的颗粒在时效过程中, 沉淀形态演化以及界面能和弹性能随时间变化规律不同. 由图 6(a) 可知, 当沉淀颗粒间距较大时, 比如 $D = 300l$ 的情况, 多颗粒沉淀的演化几乎是独立沉淀颗粒时效行为的叠加, 所以图中出现了界面能变化的台阶, 这是由于不同颗粒在不同时期出现劈裂导致界面增加的结果.

对于颗粒间距比较小的情况, 沉淀一旦发生劈裂, 由于没有考虑反相畴界的影响, 多颗粒的沉淀粗化过程中相互接触融合, 从而界面面积不

再迅速增大, 界面能只是缓慢增加. 由图 6(c) 中的 $D = 180l$ 和 $D = 200l$ 知, 当时效到 600τ , 界面

能与弹性能之比有一个峰值, 此后界面能增加的速率小于弹性能增加的速率.

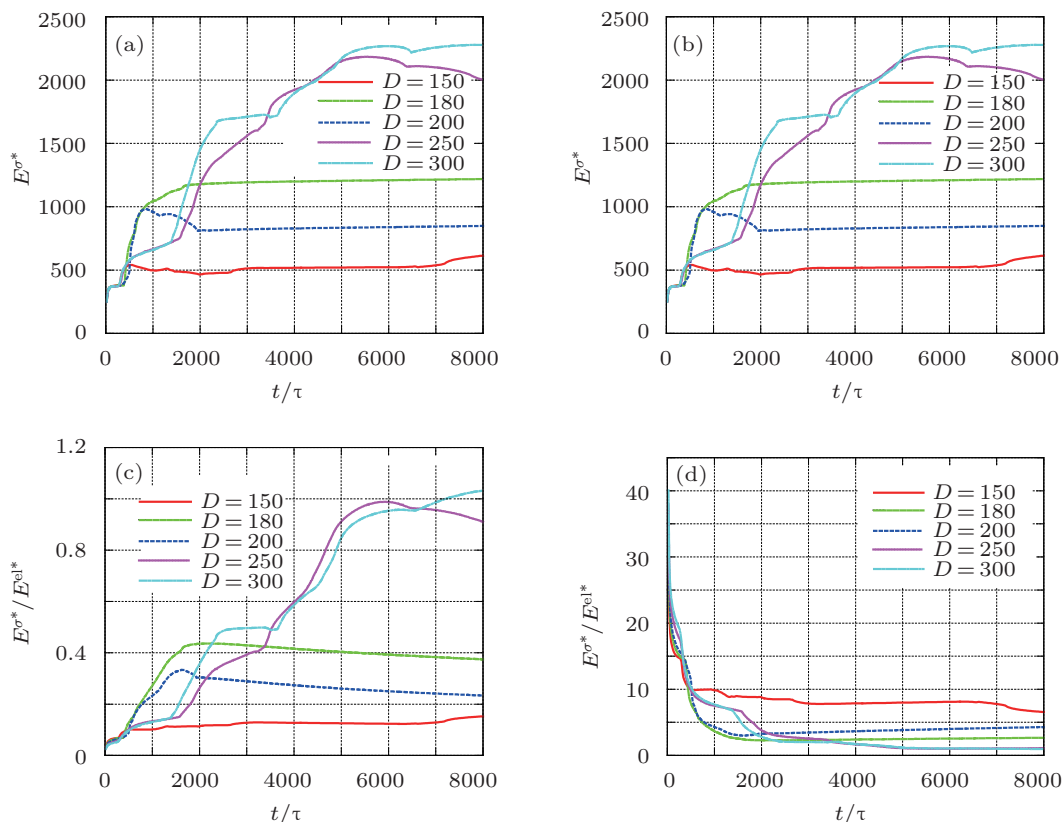


图 6 初始晶核直径为 $80l$ 而颗粒间离不同的沉淀时效过程中, 无量纲的界面能 $E^{\sigma*}$ 、无量纲的弹性能 E^{el*} 、界面能与弹性能之比 $E^{\sigma*}/E^{el*}$ 、弹性能与界面能之比 $E^{el*}/E^{\sigma*}$ 随时间变化曲线 (a) $E^{\sigma*}$; (b) E^{el*} ; (c) $E^{\sigma*}/E^{el*}$; (d) $E^{el*}/E^{\sigma*}$

7 结 论

合金时效过程中, 初始晶核尺寸在 $80l$ 到 $90l$ 之间的单一颗粒会发生劈裂, 颗粒劈裂的原因是系统弹性能和系统界面能通过扩散相互作用的结果. 在时效初期, 初始球形颗粒在弹性能占据绝对优势作用下, 界面沿 $\langle 110 \rangle$ 方向尖锐化, 导致溶质浓度在沉淀的四角富集而在心部贫化, 为颗粒劈裂创造了成分条件, 此为颗粒劈裂的孕育期, 表现为系统总界面能在此期间为一水平台阶. 经过成分孕育的沉淀颗粒在 300τ 时开始劈裂, 在劈裂完成时系统总界面能达到极大值点而弹性能达到极小值点. 计算发

现, 颗粒劈裂孕育期水平台阶和劈裂结束时的能量极值点是颗粒劈裂为 4 块的典型特征. 初始晶核尺寸大于 $90l$ 的颗粒只有孕育期水平平台而没有能量的极值点, 而初始晶核尺寸小于 $80l$ 的颗粒界面能单调递增.

对多颗粒沉淀的劈裂, 颗粒的劈裂行为除了与初始晶核直径有关外, 还与颗粒间的距离有关. 在初始晶核直径一定的情况下, 颗粒间距离越大, 颗粒间的相互作用越小, 各颗粒的劈裂行为越接近独立颗粒劈裂的叠加; 颗粒间距离越小, 由于颗粒间相互作用越大, 越接近于单一颗粒劈裂行为.

- [1] Miyazaki T, Seki K, Doi M, Kozakai T 1986 *J. Mater. Sci. Eng.* **77** 125
- [2] Johnson W C 1984 *Acta Metall.* **32** 465
- [3] Johnson W C, Voorhees P W, Zupon D E 1988 *Met. Trans.* **20A** 1175
- [4] Ardell A J, Nicholson R B, Eshelby J D 1966 *Acta Metall.* **14** 1295
- [5] Khachaturyan A G 1983 *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons. Inc.) pp278–314
- [6] Li D Y, Chen L Q 1999 *Acta Mater.* **47** 247
- [7] Khachaturyan A G, Semenovskaya S, Tsakalakos T 1995 *Phys. Rev. B* **52** 22
- [8] Wang Y, Khachaturyan A G 1995 *Acta Metal. Mater.* **43** 837
- [9] He L P, Liu Y X 2009 *J. Comput. Phys.* **228** 5101
- [10] Wang Y, Liu Z K, Chen L Q 2004 *Acta Mater.* **52** 2665
- [11] Yu S, Wang C Y, Yu T, Cai J 2007 *Physica B* **396** 138
- [12] Huang W, Chang Y A 1999 *Intermetallics* **7** 625
- [13] Samuel M, John A, Cahn W 1979 *Acta Metal.* **27** 1085
- [14] Yoo Y S, Yoon D Y, Henry M F 1995 *Metal. Mater.* **1** 47

The simulation of precipitate splitting in alloy (I): segmentation mechanism*

Liu Lei^{1)†} Chen Zheng¹⁾²⁾ Wang Yong-Xing¹⁾

¹⁾ (School of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

²⁾ (State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 22 October 2011; revised manuscript received 5 March 2012)

Abstract

The splitting of particles precipitating from solid solutions, e.g. Ni-based alloy, is studied with the phase field method. The simulation results show that in the single particle system, the nucleuses of crystal with the sizes of $80l$ to $90l$ ($l = 12.18 \text{ \AA}$) split during ageing. The splitting is the result of the interaction between elastic energy and interface energy. During the earlier stage of ageing, the sharpening along $\langle 110 \rangle$ of the interface of the initial spheric shape particle will lead to the solute beneficiation at the corner but impoverishment in the center of the particle, it is the splitting incubation stage (SIS). The total interface energy (TIE) appears as being of horizontal step during SIS. The particles split at 300τ ($\tau = 4.65 \text{ s}$) after the SIS and at the end of splitting the TIEs reach their maxima and the total elastic energy (TEE) reaches minimum at 1000τ . The horizontal step during SIS and the extreme points of TIE and TEE are the representative features of splitting. The TIE has SIS but no extreme point lying on TIE and TEE when the particle sizes are bigger than $90l$. For the particles with sizes smaller than $80l$, the TIE increases up monotonically.

Keywords: splitting, interface energy, elastic energy, incubation stage

PACS: 64.10.+h

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51075335, 10902086, 51174168).

† E-mail: superware@163.com