

超晶格相变的逾渗机制

郑茂盛 刘云鹏

西安电子科技大学物理系, 西安 710071

1991 年 2 月 25 日收到

把超晶格相变的哈密顿量写成 Ising 形式, 由 Ising 模型与键逾渗间的对应关系, 得到超晶格相变的短程序参量为 $P' = 1 - e^{-1J/KT}$; 由 Monte-Carlo 模拟定出 $L1_0$ 结构的相变点为 $P'_{bc} = 0.3436$, $L1_2$ 结构的相变点为 $P'_{bc} = 0.4924$; 建立了 P'_{bc} 与相应结构上普通键逾渗调值 P_{bc} 间的关系 $P'_{bc}x = P_{bc}$; 从理论上阐明了组分变量 x 对金属有序化合物的相变点, 有序性和脆性等的影响, 为金属有序化合物的增韧提供了理论依据. 丰富了逾渗理论.

PACC: 6470K; 6540; 7145; 6470

一、引 言

尽管金属有序化合物具有非常优异的高温强度特性, 但它表现出的沿晶脆性断裂行为却限制了它的广泛使用^[1]. 近来许多研究工作表明, 通过元素掺杂可以提高金属有序化合物的韧性, 但机制尚不明^[2]. 一些研究表明, 元素掺杂对金属有序化合物韧性的影响与组成原子的有序化能、超晶格相变温度等因素可能有关^[3]. 因此系统地、全面地研究金属有序化合物的超晶格相变问题对于充分发挥 $L1_0$ 型和 $L1_2$ 型材料的潜力具有十分重要的意义.

超晶格相变问题虽然已研究了五六十年, 但有关问题尚未得到较为满意的解决. 这主要表现在: 1) 物理学家所建立的模型过于粗糙, 对体系的微结构考虑不周, 且短程序选择不当, 使得其模型只能定性地与部分实验结果相比较, 尚有许多实验事实得不到完满的解释(如非化学计量比材料的塑性、加工硬化能力等与化学计量比材料的有关性能的差别等)^[4]; 2) 冶金学家则总是乐于对晶界、位错等具体问题进行深入探讨, 而不太注重把物理学家所提出的简化模型发展和改造成一种有效的方法, 以处理实际的金属学问题^[5]. 也就是说超晶格相变的理论与实验之间尚存在许多有待探讨的问题.

逾渗模型作为一种处理相变问题的有效方法, 已在玻璃化转变^[6]、铁磁相变^[7]、安德森转变^[8]、稀磁相变^[9]、高 T_c 超导^[10]以及弹性失效^[11]等方面获得了成功. 但对于超晶格相变这种典型的相变问题则未见报道. 本文旨在建立超晶格相变的逾渗机制, 并在此基础上讨论 $L1_0$ 和 $L1_2$ 型金属间有序化合物的掺杂增韧等问题. 为超晶格相变理论和材料改性提供新的理论和方法.

二、逾 渗 机 制

对于 $L1_0$ 和 $L1_2$ 型有序金属化合物其通式可以写成 A_xB_{1-x} , A, B 表示两种原子,

z 为组分变量。以 ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} 分别表示最近邻 AA 对, BB 对, AB 对间的相互作用; N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} 表示最近邻 AA 对, BB 对, AB 对的数目, 则体系的哈密顿量为^[1,12]

$$H = N_{AA}\varepsilon_{AA} + N_{BB}\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB}. \quad (1)$$

以 N_A , N_B 分别表示 A , B 原子总数, z 表示最近邻对数(称配位数), 则有^[11]

$$\begin{cases} 2N_{AA} + N_{AB} = zN_A \\ 2N_{BB} + N_{AB} = zN_B \end{cases} \rightarrow \begin{cases} N_{AA} = \frac{1}{2}(zN_A - N_{AB}) \\ N_{BB} = \frac{1}{2}(zN_B - N_{AB}), \end{cases} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式, 得

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2}(zN_A - N_{AB})\varepsilon_{AA} + \frac{1}{2}(zN_B - N_{AB})\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB} \\ &= \frac{1}{2}zN_A\varepsilon_{AA} + \frac{1}{2}zN_B\varepsilon_{BB} + N_{AB}\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right]. \end{aligned} \quad (3)$$

由(3)式所具有的特殊形式, 可以取 $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = -\varepsilon_{AB} = J > 0$, 略去哈密顿量中的常数项, 则(3)式可以写成 Ising 形式

$$H = \frac{J}{2} \sum_{i,j} s_i \cdot s_j, \quad s_i = \begin{cases} 1, & i \text{ 为 } A \text{ 原子} \\ -1, & i \text{ 为 } B \text{ 原子}. \end{cases} \quad (4)$$

由 Ising 模型与键逾渗间的对应关系, 可以得到相应的键逾渗的键概率(或短程序)为^[13]

$$P'_b = 1 - e^{-2J/kT}, \quad (5)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度。

至此, 已把超晶格相变与键逾渗联系起来。超晶格相变中原子间相互作用能参数 J 以及温度 T 与键逾渗中键概率 P'_b 之间的关系就是(5)式。

按照逾渗模型, 当(5)式中的 P'_b (短程序)达到其临界值 P'_{b0} (逾渗阈值)时, 体系将发生超晶格相变, 且 P'_{b0} 依赖于体系的微结构和组分。

三、超晶格相变的逾渗阈值

由于超晶格相变是不同原子的一种有序化现象, 所以其相变的临界点(键阈值)将与普通的键逾渗有所不同(普通的键逾渗是在同一种点阵上发生的)。本节通过 Monte-Carlo 模拟来计算超晶格相变的临界点(键阈值)。

采用 Metropolis 抽样方法^[14], 对(4)式的哈密顿量所描述的系统, 求出其比热跳变点, 从而得到相变的临界点(键阈值)。

对 $L1_0$ 型结构取 2×20^3 阵列, 周期性边界条件, $L1_2$ 型结构取 4×14^3 阵列, 周期性边界条件。所算出的结果分别绘于图 1 和图 2 中。从图中可以看出, $L1_0$ 型结构的相变点为 $kT_c = 4.75J$, $L1_2$ 型结构的相变点为 $kT_c = 2.95J$ 。显然, 相变点与体系的微结构有关。

把模拟得到的 $L1_0$ 和 $L1_2$ 结构的临界点代入(5)式,得到 $L1_0$ 型结构和 $L1_2$ 型结构发生超晶格相变的键阈值分别为

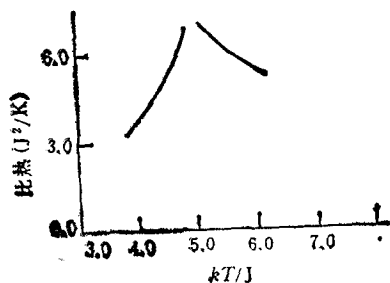


图1 $L1_0$ 结构比热跳变行为

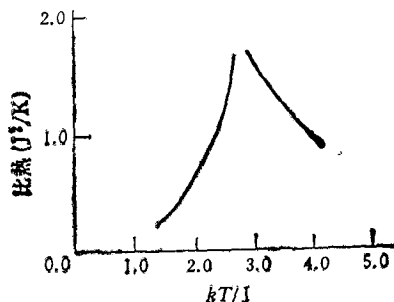


图2 $L1_2$ 结构比热跳变行为

$$P'_{b,c} = 0.3436 \text{ (} L1_0 \text{ 结构); } P'_{b,c} = 0.4924 \text{ (} L1_2 \text{ 结构).} \quad (6)$$

(6)式所给出的键阈值与相应结构(体心立方结构和面心立方结构)的普通键逾渗阈值^[9], $P_{b,c} = 0.179$ (体心立方结构)和 $P_{b,c} = 0.119$ (面心立方结构)有所不同,因此,超晶格相变逾渗是一类新型的逾渗过程。

四、理论分析

从上面的讨论可以看出,超晶格相变的逾渗阈值与相应结构上普通键逾渗阈值不同,这是由于超晶格结构中包含两种原子,其逾渗相变与两种原子的有序化有关,但普通键逾渗中只有一种点阵原子,也就是说差别是由点阵原子种类的增加引起的。但是超晶格相变逾渗阈值应与相应结构上的普通逾渗的阈值之间有一定的关系,这是因为它们具有共同的名义结构。对于通式为 A_xB_{1-x} 金属有序化合物,组分变量 x 为一个特征量,该二元化合物的性质与之密切相关,因此,可以期望通过组分变量 x 把超晶格相变的逾渗阈值 $P'_{b,c}$ 与相应结构上普通逾渗的阈值 $P_{b,c}$ 联系起来。对上一节所得的结果进行分析,可以得到下述近似的经验关系:

$$P'_{b,c}x = P_{b,c}, \quad (7)$$

式中 x 取值范围为 $P_{b,c} \leq x \leq 0.5$ 。对于 $L1_0$ 型结构 $x = 0.5$, 对 $L1_2$ 型结构 $x = 0.25$ 。

为了检验(7)式的正确性,用 Monte-Carlo 模拟了 $L1_0$ 和 $L1_2$ 两种结构的非化学计量比材料的比热跳变点,模拟过程和所用阵列与上节中所用过的完全相同。模拟结果表明,随 x 减少,临界点 T_c 也将减小,这与(7)式的预言是一致的。由(7)式预言的不同组分下超晶格相变的临界点 T_c 与模拟的结果列在表1和表2中。从表中可以看出二者相当符合。

由于(7)式中 $P'_{b,c}$ 只能小于1,故二元合金 A_xB_{1-x} 发生超晶格相变的必要条件为

$$x > P_{b,c}, \quad (8)$$

即发生超晶格相变的必要条件是组分 x 大于相应结构上键逾渗的阈值。

表 1 $L1_0$ 结构的 A_xB_{1-x} 化合物临界点(带*者为化学计量化合物)

组分 x	0.50*	0.45	0.40	0.35	0.30	0.25
kT_c/J (7)式	4.51	3.94	3.37	2.79	2.20	1.59
kT_c/J 模拟	4.75	4.20	3.50	2.90	2.20	1.55

表 2 $L1_2$ 结构的 A_xB_{1-x} 化合物临界点(带*者为化学计量化合物)

组分 x	0.50	0.45	0.40	0.35	0.30	0.25*	0.225	0.20	0.175	0.15
kT_c/J (7)式	7.36	6.51	5.66	4.81	3.96	3.09	2.66	2.21	1.76	1.27
kT_c/J 模拟	7.55	6.10	5.30	4.90	4.00	2.95	2.80	2.22	1.70	1.25

五、金属有序化合物的增韧

从上节的讨论可以看出,随组分变量 x 的减小,超晶格相变的逾渗阈值将增大,相变的临界点 T_c 随之减小。按照逾渗理论^[6],在某一给定的温度 T ,临界温度 T_c 。不同的体系将具有不同的长程序参量, T_c 越低,则体系的长程序参量就越小,即长程有序性就越小。晶体的生长往往是从许多不同的地方同时成核和长大的,因此固体中总是有大量的晶界,晶界的性能往往对材料的性能有很大的影响。对于 $L1_0$ 和 $L1_2$ 型金属有序化合物,其中的每一个晶粒就是一个有序畴,晶界就是畴界。如果晶界(畴界)两侧的有序畴是反相的,则称之为反相畴,相应的畴界称为反相畴界。反相畴界有很大的界面能,因此其稳定性就很差,沿晶断裂也就很容易在这里发生。畴的长程有序性越强,出现反相畴界的可能性越大,发生沿晶脆断的可能性就越大。如果通过元素替代(或掺杂)使化合物的组分变量减小,则临界温度 T_c 将减小,从而在某一给定温度下,畴的长程有序性就越小,出现反相畴和反相畴界的可能性就越小,因而出现沿晶脆性断裂的可能性就减小,这就是掺杂使金属有序化合物增韧的逾渗机制。这一结果已被大量的实验事实所证实^[1-5,15]。有关掺杂增韧问题的进一步研究工作仍正在进行,将另文发表。

六、总 结

通过本文的讨论可以看出,超晶格相变是一种新的逾渗过程,其逾渗阈值与相应结构上普通逾渗的阈值可以通过组分变量联系起来;金属有序化合物掺杂增韧的本质是降低了发生超晶格相变的临界温度,从而降低了有序畴的有序性,减小了出现反相畴界的可能性,这就大大地减小了出现沿晶脆性断裂的概率,增加了金属有序化合物的韧性。这一工作不仅丰富了逾渗理论,而且对金属有序化合物的增韧提供新的思想和研究方法。

[1] R. W. Cahn, P. A. Siemers, J. E. Geiger *et al.*, *Acta Metall.*, **35** (1987), 2735.

[2] A. Chiba, S. Hanada, S. Watanabe, *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 1799.

[3] A. I. Taub, C. L. Briant, *Acta Metall.*, **35** (1987), 1597.

[4] A. Chiba, S. Hanada, S. Watanabe, *Mater. Trans.*, **31** (1990), 824.

[5] E. P. Geoge, C. T. Liu, *Proc. of C-MRS' 90*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, North-

- Holland, 2 (1991), 621.
- [6] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids* (A Wiley-Inter Science Publication USA, 1983).
 - [7] A. Coniglio, F. Peruggi, *J. Phys. A*, 15 (1982), 1873.
 - [8] 郑茂盛、刘云鹏、罗恩泽, *中国科学(A 辑)*(34)(1991), 609.
 - [9] M. Zheng, X. Liu, E. Luo, T. Zhu, *Proc. of C-MRS'90*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, North-Holland, 1 (1991), 331.
 - [10] M. Zheng, X. Zheng, *Metal. Trans., A22*(1991), 507.
 - [11] 李政道, *统计力学* (北京师范大学出版社出版, 北京, 1984).
 - [12] 赵向荣、朱静, *物理学报*, 40(1991), 161.
 - [13] 伍法岳、杨展如, *物理学进展*, 1(1981), 511.
 - [14] 裴鹿成、张孝泽, *蒙特-卡罗方法及其在粒子输运问题中的应用* (科学出版社出版, 北京, 1980).
 - [15] R. W. Cahn, *Proc. of C-MRS'90*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, North-Holland, 1 (1991), 57.

PERCOLATION MECHANISM OF SUPERLATTICE PHASE TRANSITION OF INTERMETALLIC COMPOUNDS

ZHENG MAO-SHENG LIU YUN-PENG

Department of Physics, Xidian University, Xi'an 710071

(Received 25 February 1992)

ABSTRACT

In the present paper, superlattice phase transition and toughening of intermetallic compounds are studied. By writing the Hamiltonian of superlattice phase transition as the Ising's one, the expression of short-range-order parameter in superlattice phase transition $P' = 1 - \exp(-2J/kT)$ is derived based on the correspondence of Ising model and bond percolation. The phase transition points of superlattice phase transition for systems with $L1_0$ and $L1_2$ structures are then obtained by Monte-Carlo simulation, which is $P'_{bc} = 0.3436$ (for $L1_0$ structure), $P'_{bc} = 0.4924$ (for $L1_2$ structure). Furthermore, the relationship between P'_{bc} and the corresponding values P_{bc} of general percolation process with the same nominal structure $P'_{bc} x = P_{bc}$ is formulated. Finally, the influence of composition variable x to the phase transition point, the ordering and the brittleness of intermetallic compounds is expounded theoretically. It provides the theoretical basis for the toughening of intermetallic alloys, and also enriches percolation theory.

PACC: 6470K; 6540; 7145; 6470