

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

田晓林 赵宇宏 田晋忠 侯华

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

Tian Xiao-Lin Zhao Yu-Hong Tian Jin-Zhong Hou Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 230201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181366

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181366>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I23>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[关于 Birkhoff 逆问题中 Santilli 方法的研究](#)

On Santilli's methods in Birkhoffian inverse problem

物理学报.2018, 67(5): 050202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172091>

[分块稀疏信号 1-bit 压缩感知重建方法](#)

One-bit compressed sensing reconstruction for block sparse signals

物理学报.2017, 66(18): 180202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.180202>

[基于 Kramers-Kronig 关系建立金属太赫兹色散模型](#)

Establishment of THz dispersion model of metals based on Kramers-Kronig relation

物理学报.2017, 66(12): 120202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.120202>

[一种求解 Birkhoff 动力学函数和 Lagrange 函数的简化方法](#)

A simplified method of solving Birkhoffian function and Lagrangian

物理学报.2016, 65(18): 180201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.180201>

[基于块稀疏贝叶斯学习的多任务压缩感知重构算法](#)

A recovery algorithm for multitask compressive sensing based on block sparse Bayesian learning

物理学报.2015, 64(7): 070201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.070201>

# 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\*

田晓林 赵宇宏<sup>†</sup> 田晋忠 侯华

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

(2018 年 7 月 15 日收到; 2018 年 9 月 8 日收到修改稿)

基于微观相场模型与反演算法, 研究了中 Al 浓度及温度对  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$  合金沉淀过程的影响: 在相同浓度下,  $\text{L}_{12}$  与  $\text{DO}_{22}$  结构的第一近邻原子间相互作用势随温度升高呈线性增加, 两者呈正比的关系; 但在同一温度下,  $\text{L}_{12}(\text{DO}_{22})$  结构的第一近邻原子间相互作用势随 Al 原子浓度的增加而增加(减少). 同时将反演得出的原子作用势代入微观相场模拟中, 探讨中 Al 浓度合金沉淀序列与原子作用势的关系, 即当  $\text{L}_{12}$  的第一近邻原子间相互作用势大于(小于)  $\text{DO}_{22}$  时,  $\text{L}_{12}(\text{DO}_{22})$  优先析出; 当  $\text{L}_{12}$  和  $\text{DO}_{22}$  的第一近邻原子间相互作用势相等时, 两者同时析出. 特别地, 当 Al 原子的浓度等于 0.0589 时, 发现  $\text{L}_{12}$  和  $\text{DO}_{22}$  同时析出. 利用微观相场法反演原子间相互作用势, 为判断中 Al 浓度合金的沉淀序列增加了可信度.

**关键词:** 第一近邻原子间相互作用势, 中 Al 浓度, 反演算法, 沉淀序列

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

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181366

## 1 引言

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的势能, 它是在原子水平上进行计算模拟的重要影响因素之一, 直接决定着模拟结果的准确性, 即在原子水平进行微观组织的研究, 研究结果与原子间相互作用势有着密不可分的关系<sup>[1,2]</sup>. 原子作用势的研究始于 1920 年, 计算机的诞生为其精确模拟提供了更加有利的平台. 随后, 学者们通过各种方法预测了合金的原子间相互作用势<sup>[3-7]</sup>, 为微观相场模拟提供了基本参数. Poduri 和 Chen 等<sup>[8]</sup> 利用第一原理方法计算了  $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{L}_{12})$  和  $\text{Ni}_3\text{V}(\text{DO}_{22})$  相在 1046.5 K 时的原子间相互作用势, 并已被广泛用于研究 Ni-Al-V 合金的析出机制<sup>[9-12]</sup>. 但是, 微观相场模型中所涉及

的原子间相互作用势是一个固定值, 不随温度与浓度变化. 赵宇宏等<sup>[13]</sup> 发现 Ni-Mo 第四近原子间相互作用势的变化对  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{14}\text{Mo}_{11}$  合金的形成机制有很大影响, 说明原子间相互作用势的变化可能影响合金的析出机制. 因此, 基于固定的原子间相互作用势可能会影响微观相场模拟计算结果的准确性.

反演法的引入很好地解决了这个问题, 为微观相场模拟提供了数值基础. 文献<sup>[14, 15]</sup> 通过第一性原理并耦合陈氏晶格理论反演出 FeAl,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , NiAl,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , FeCr,  $\text{Al}_3\text{Cr}$ , AlLi,  $\text{Al}_3\text{Li}$  和  $\text{AlLi}_3$  等异类原子间相互作用势, 并应用于各种复杂体系. 董卫平等<sup>[16]</sup> 和徐聪等<sup>[17]</sup> 基于微观相场原理, 根据 Khachaturyan 占位概率和能量关系方程, 推导出  $\text{DO}_{22}$  和  $\text{L}_{12}$  结构第一近邻原子间相互作用势计算模型. 特别地, 董卫平等<sup>[18]</sup> 与 Ma 等<sup>[19]</sup> 发现合金

\* 国家自然科学基金(批准号: 51774254, 51774253, 51701187, U1610123, 51674226, 51574207, 51574206)和山西省科技重大专项(批准号: MC2016-06)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn

的原子间相互作用势随温度和原子浓度而变化. 利用微观相场法反演得出高铝浓度下的原子间相互作用势, 能很好地反映合金沉淀过程中的微观组织与形貌, 且与实验结果符合. 然而, 由于中 Al 浓度合金的沉淀机制是既具有非经典形核特征又具有失稳分解特征的混合机制<sup>[20]</sup>, 较为复杂, 且中 Al 浓度 Ni<sub>75</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>25-x</sub> 合金的沉淀序列大多是基于固定的原子间相互作用势进行研究, 这使得研究的结果可能存在一定的误差.

本文基于微观相场原理, 结合 Khachaturyan 占位概率与能量关系方程<sup>[21]</sup>, 研究原子间相互作用势随温度以及中 Al 浓度变化规律. 同时利用相场反演法研究原子间相互作用势, 探讨中 Al 浓度 Ni<sub>75</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>25-x</sub> ( $x = 5 \text{ at.}\% - 6 \text{ at.}\%$ ) 合金中 L1<sub>2</sub> 与 DO<sub>22</sub> 的沉淀序列. 为了简单起见, 忽略弹性应变能对两相形核的影响, 目的是为了深入了解作用势的规律, 对以后精确模拟研究合金有着非常重要的意义.

## 2 相场及反演算法的推导

### 2.1 微观相场模型

本文基于微观相场方程, 即 Cahn-Hilliard 扩散方程<sup>[22,23]</sup> 的微观离散格点形式, 最早由 Khachaturyan<sup>[24]</sup> 创建, Chen 和 Khachaturyan<sup>[23]</sup> 做了发展. 该方程以原子在格点处的占位概率作为序参量来描述原子间结构与形貌. 对于 Ni-Al-V 合金体系, 用  $P_A(r, t)$ ,  $P_B(r, t)$  和  $P_C(r, t)$  分别代表 Ni, Al 和 V 的占位概率, 每个格点只有两个是独立的.

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

由于 (1) 式为定值, 如果假定自变量是  $P_A(r, t)$  和  $P_B(r, t)$ , 则在每个格点处将分别存在两个独立的动力学方程.

为了较好地描述形核过程, 添加满足涨落-耗散理论的噪声相  $\xi(r, t)$ , 其服从高斯分布, 即可得到微观 Langevin 随机方程:

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

方程中  $L(r-r')$  为单位时间内一对原子在格点  $r$  和  $r'$  处的交换概率, 一般为常数;  $t$  为时效时间;  $k_B$  为玻尔兹曼常数, 数值为  $1.3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ;  $T$  为绝对温度;  $F$  为平均场总自由能, 可表达为

$$\begin{aligned} F = & -\frac{1}{2} \sum_r \sum_{r'} [V_{AB}(r-r') P_A(r) P_B(r')] \\ & + V_{BC}(r-r') P_B(r) P_C(r') \\ & + V_{AC}(r-r') P_A(r) P_C(r')] \\ & + k_B T \sum_r [P_A(r) \ln(P_A(r)) \\ & + P_B(r) \ln(P_B(r)) + P_C(r) \ln(P_C(r))], \quad (3) \end{aligned}$$

其中  $V_{AB}$  表示原子的有效作用能, 其值为

$$\begin{aligned} V_{AB}(k) = & 4V_{AB}^1 [\cos(\pi h) \cos(\pi k) + \cos(\pi h) \cos(\pi l) \\ & + \cos(\pi k) \cos(\pi l)] + 2V_{AB}^2 [\cos(2\pi h) \\ & + \cos(2\pi k) + \cos(2\pi l)] \\ & + 8V_{AB}^3 [\cos(2\pi h) \cos(\pi k) \cos(\pi l) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \cos(\pi h) \cos(2\pi k) \cos(\pi l) \\ & + \cos(\pi h) \cos(\pi k) \cos(2\pi l)] \\ & + 4V_{AB}^4 [\cos(2\pi h) \cos(2\pi k) \\ & + \cos(2\pi h) \cos(2\pi l) + \cos(2\pi k) \cos(2\pi l)], \quad (4) \end{aligned}$$

$W_{AB}(r-r')$  为原子间的作用能. 为了计算简便, 采用四近邻原子间相互作用的近似, 定义  $V_{AB}^1, V_{AB}^2, V_{AB}^3$  和  $V_{AB}^4$  依次代表第 1—4 近邻原子间相互作用能; 其中  $h, k, l$  为整数.

### 2.2 反演方程的推导

Khachaturyan 创建了原子间相互作用势方程, 得出溶质原子 (B 原子) 占位概率和能量之间的关系方程:

$$\begin{aligned} & c \left( 1 + \sum_{s=1}^{t-1} \eta_s E_s(r) \right) \\ & = \left[ \exp \left( \frac{-\mu + cV(0) - cV(k_s) \eta_s E_s(r)}{k_B T} \right) \right]^{-1}, \quad (5) \end{aligned}$$

其中,  $c$  为溶质原子的浓度,  $\eta_s$  为溶质原子的长程序参数,  $E(r)$  是与晶格对称性有关的函数,  $\mu$  为原子间化学势,  $V(0)$  为无序原子间相互作用势能,  $V(k_s)$  为有序原子间相互作用势能,  $t-1$  是超晶格结构非零向量  $k_s$  的数目.

根据 (5) 式可以得出在  $L1_2$  结构中占位概率和能量之间的关系方程为:

$$c(1-\eta) = \left[ \exp\left(\frac{-u + cV(0) - cV(0)\eta}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

$$c(1+3\eta) = \left[ \exp\left(\frac{-\mu + cV(0) + 3cV(k_0)\eta}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (7)$$

联合 (6) 式与 (7) 式, 消去公共部分, 即可得

$$\frac{V(k_0)\eta}{k_B T} = \ln \frac{(1-\eta)[1-c(1+3\eta)]}{(1+3\eta)[1-c(1-\eta)]}, \quad (8)$$

其中

$$V(k_0) = -4V_{AB}^1 = -4W_1. \quad (9)$$

进一步简化可得到  $L1_2$  结构中第一近邻原子间相互作用势随长程序参数变化规律:

$$\frac{-4W_1\eta}{k_B T} = \ln \frac{(1-\eta)[1-c(1+3\eta)]}{(1+3\eta)[1-c(1-\eta)]}. \quad (10)$$

同理可求得  $DO_{22}$  结构中第一近邻原子间相互作用势随长程序参数变化规律:

$$\frac{-2W_1}{k_B T}(\eta_1 + \eta_2) = \ln \frac{[1-c(1+\eta_1+2\eta_2)](1-\eta_1)}{[1-c(1-\eta_1)](1+\eta_1+2\eta_2)}. \quad (11)$$

在 (11) 式中可以看出, 从长程序参数入手即可求得在不同温度或浓度下的第一近邻原子间相互作用势  $W_1$ .

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 第一近邻原子间相互作用势随温度、浓度的变化规律

通过反演计算模型可获得不同浓度和温度下 Ni-Al-V 合金中  $DO_{22}$  ( $Ni_3V$ ) 和  $L1_2$  ( $Ni_3Al$ ) 结构的第一近邻原子间相互作用势. 图 1 为  $Ni_{75}Al_5V_{20}$  合金中  $DO_{22}$  结构的第一近邻原子间相互作用势随温度的变化规律. 可以看出, 随着温度升高,  $DO_{22}$  原子间相互作用势呈递增的趋势, 并且是等比例增加, 在  $T = 1200$  K 时,  $DO_{22}$  原子间相互

作用势最大. 在同一温度下, 当长程序参数较小时, 曲面变化相对平缓, 当接近于 1 时, 曲面会急剧上升, 作用势的变化比较大, 可近似认为已达到稳定状态.

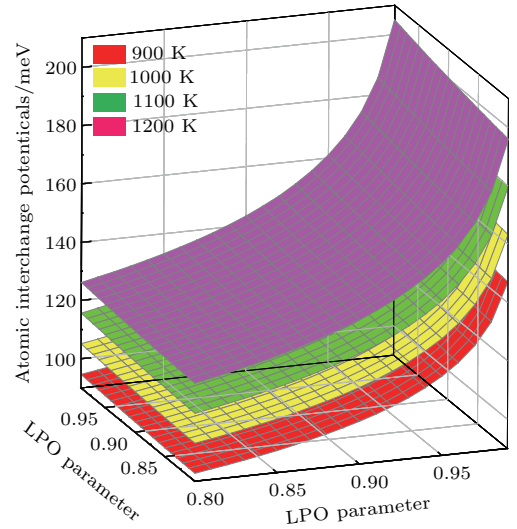


图 1  $Ni_3V$  在不同温度的第一近邻原子间相互作用势  $W_1$  随长程序参数的变化

Fig. 1. First nearest neighbor effective interchange interaction potential  $W_1$  curved surfaces of  $Ni_3V$  with long order parameter (LOR) at different temperatures.

图 2 为  $Ni_{75}Al_5V_{20.0}$  中  $Ni_3Al$  相的第一近邻原子间相互作用势随温度和长程序参数变化的情况. 在图中可以直观地看到: 在恒定温度下, 长程序参数在 0—0.8 时, 第一近邻原子间相互作用势上升速度缓慢, 几乎相当于一块直线; 在大约接近 1 时, 呈急剧上升趋势, 这是由于原子间相互作用势在此

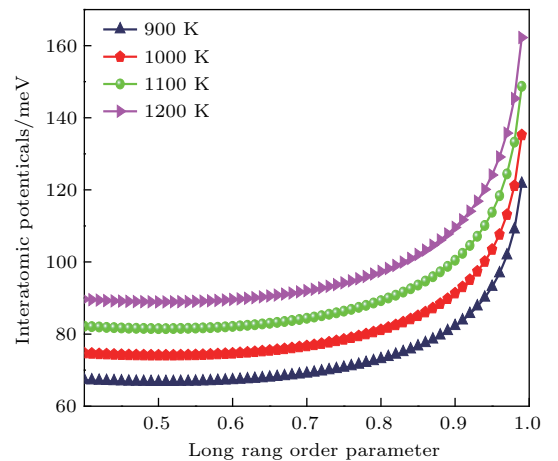


图 2  $Ni_3Al$  在不同温度的第一近邻原子间相互作用势  $W_1$  随长程序参数的变化

Fig. 2. First nearest neighbor effective interchange interaction potential  $W_1$  curved graph of  $Ni_3Al$  with long order parameter at different temperatures.

阶段起伏变化的程度较大. 在不同温度下, 曲线整体变化趋势是一致的, 说明温度的改变并不影响第一近邻原子间相互作用势随长程序参数整体变化的规律. 随着温度的升高,  $L1_2$  结构的原子间相互作用势在逐渐增大, 当温度从 900 K 升高到 1200 K 时,  $L1_2$  结构的第一近邻原子间相互作用势大概提高了 32%. 结合图 1 可知,  $L1_2$  与  $DO_{22}$  在不同温度下原子间相互作用势随长程序参数的变化是一致的, 即温度正比于第一近邻原子间相互作用势.

在理想状态下, 完全有序(long range order)的长程序参数为 1, 而在实际模拟中, 由于受到弹性畸变能、晶体缺陷等因素影响, 长程序参数很难达到 1. 当长程序参数在 0.95—1.00 区间时, 近似认为此范围内  $L1_2$  和  $DO_{22}$  结构已经完全析出并达到稳定阶段. 因此, 选取 0.95—1.00 区间内的第一近邻原子间相互作用势进行平均优化处理, 从而获得  $L1_2$  和  $DO_{22}$  结构的第一近邻原子间相互作用势  $W_1$ .

图 3 和表 1 为温度是 1000 K 时,  $L1_2$  与  $DO_{22}$  的第一近邻原子间相互作用势随中 Al 浓度的变化规律. 在图 3 中可以看到, 中 Al 浓度内,  $L1_2$  结构的原子间相互作用势在 116—117 meV 的范围内变化,  $DO_{22}$  结构的原子间相互作用势的变化范围为 120—116 meV. 随着中 Al 浓度的增加,  $L1_2$  结构的第一近邻原子间相互作用势随之增加, 而  $DO_{22}$  结构的原子间相互作用势呈下降趋势, 这是由于在  $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$  合金中, Al 原子与 V 原子的浓度之和为 0.25. 当中 Al 原子浓度从 0.05 升高到 0.06 时,  $L1_2$  的作用势增加了 0.95%,  $DO_{22}$  的作用势减少了 3.25%, 从而说明 Al 浓度对  $L1_2$  和  $DO_{22}$  结构的原子间相互作用势的影响是相反的. 此外, 在图 3 中可以发现, 当 Al 浓度为 0.0589 时,  $L1_2$  和  $DO_{22}$  结构的第一近邻原子间相互作用势几乎是相等的. 当 Al 的浓度小于 0.0589 时, Ni-V 第一近邻原子间相互作用势大于 Ni-Al; 当 Al 的浓度大于 0.0589 时, Ni-V 第一近邻原子间相互作用势小于 Ni-Al. 为验证计算模型的可靠性, 本文特别计算了温度为 1046.5 K, Al 原子浓度为 0.06 时  $L1_2$  结构的原子间相互作用势 ( $W_1 = 122.54$  meV), 与 Poduri 和 Chen<sup>[8]</sup> 的计算结果 ( $W_1 = 122.30$  meV) 相差 0.24 meV, 差距不大, 从而证实了本文方法的正确性. 因此, 将反演法计算的第一近邻原子间作用势代入微观相场方程进行计算是合理的.

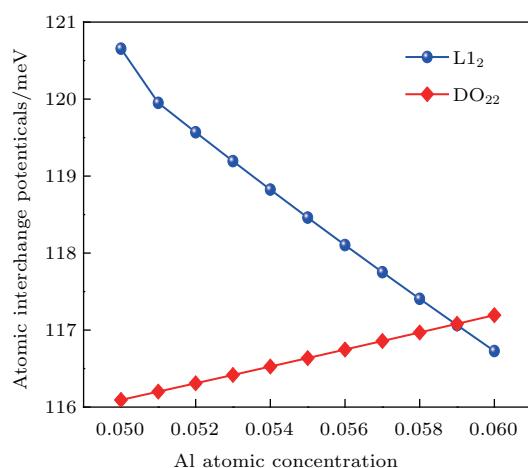


图 3  $L1_2$  与  $DO_{22}$  的第一近邻原子间相互作用势随中 Al 浓度的变化

Fig. 3. First nearest neighbor effective interchange interaction potential curved graph of  $L1_2$  and  $DO_{22}$  with Al atomic concentrations.

表 1 不同浓度下  $L1_2$  与  $DO_{22}$  的第一近邻原子间的作用势  
Table 1. First nearest neighbor effective interchange interaction potential of  $L1_2$  and  $DO_{22}$  at different concentrations.

$C_{Al}/at.\%$	$W_1 (L1_2) /meV$	$W_1 (DO_{22}) /meV$
5.000000	116.09306	120.65498
5.100000	116.30896	119.95091
5.200000	116.30897	119.56919
5.300000	116.41771	119.19382
5.400000	116.52700	118.82460
5.500000	116.63685	118.46133
5.600000	116.74724	118.10381
5.700000	116.85818	117.75188
5.800000	116.96970	117.40352
5.900000	117.08178	117.06407
6.000000	117.19443	116.72788

### 3.2 合金沉淀序列与原子间相互作用势的关系

合金沉淀序列与原子间相互作用势有着密不可分的关系, 具体的热力学讨论在 3.3 节给出. 传统的微观相场模拟方法只是用经验得到的恒定原子间相互作用势来模拟不同浓度下合金的沉淀过程, 但是在实际计算中, 不同温度或浓度条件下原子间相互作用势是存在差异的. 本文基于反演算法, 可获得不同浓度或不同温度下  $L1_2$  与  $DO_{22}$  的

第一近邻原子间相互作用势, 并将其应用于微观相场计算中, 使得到的结果更加精确.

$\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$  合金在沉淀过程会析出  $\text{Ni}_3\text{Al}$

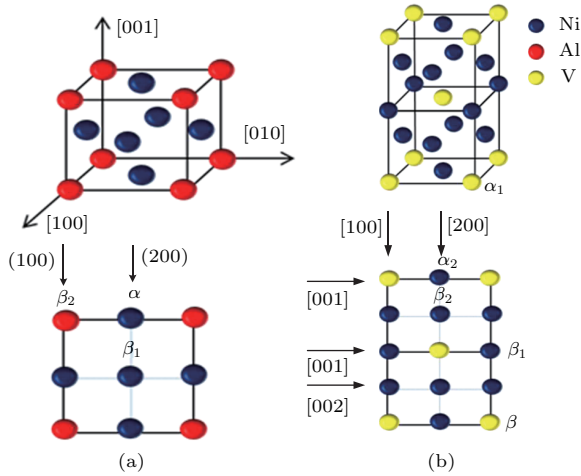


图4  $\text{L1}_2$  与  $\text{DO}_{22}$  结构的二维投影示意图 (a)  $\text{L1}_2$ ; (b)  $\text{DO}_{22}$

Fig. 4. Two-dimensional projection of  $\text{L1}_2$  and  $\text{DO}_{22}$  structures: (a)  $\text{L1}_2$ ; (b)  $\text{DO}_{22}$ .

与  $\text{Ni}_3\text{V}$  相, 在本次模拟中采用  $128 \times 128$  的格点, 模拟的步数为 100000 步, 以模拟的时间步数  $t$  来代替实际时间. 利用周期性边界条件, 每个格点上定义的颜色为红色、黄色、蓝色以及它们之间的混合色. 图 4 为  $\text{L1}_2$  与  $\text{DO}_{22}$  的二维投影的结构示意图, 其中蓝色原子代表 Ni 原子, 红色原子代表 Al 原子, 黄色原子代表 V 原子.

把表 1 得到的第一近邻原子间相互作用势作为输入参数代入模拟程序中得到不同 Al 浓度下的原子演化图, 如图 5 所示. 温度为 1000 K, 图 5(a)—图 5(c)、图 5(d)—图 5(f) 和图 5(g)—图 5(i) 对应的 Al 浓度分别为 5.3 at.%, 5.89 at.% 和 6 at.%. 从图 5(a), 图 5(d) 和图 5(g) 中可以看出: 在  $t = 6300$  时, 体系成一片蓝色, 表明基体成无序状态. 当  $t = 30000$  时,  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{5.3}\text{V}_{19.7}$  中无序基体开始发生有序化转变 (如图 5(b) 所示), 在无序基体中析出有序结构. 对比图 5(i) 中  $\text{L1}_2$  与  $\text{DO}_{22}$  的形态, 可以确定发生转变的为  $\text{DO}_{22}$  结构, 随着时效时间的延长,

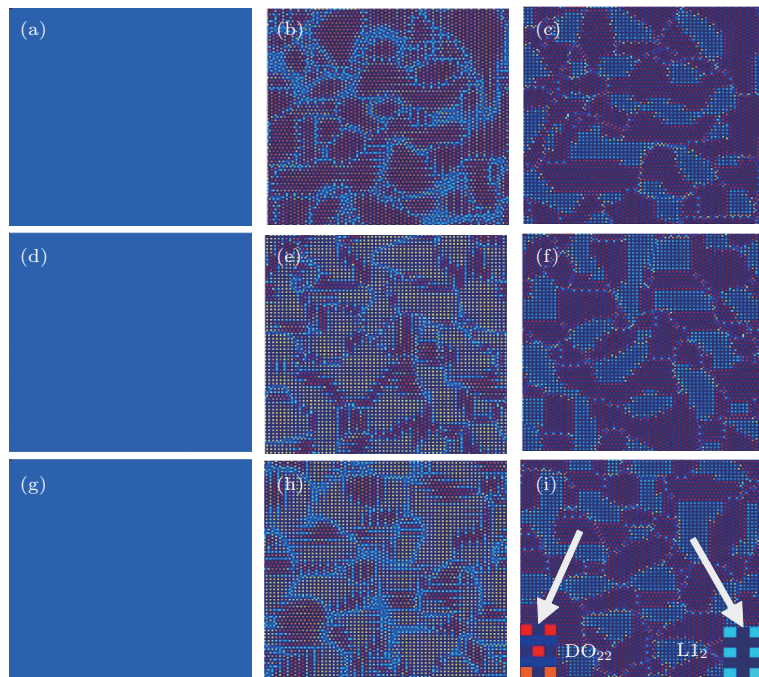


图 5 温度为 1000 K 时  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$  合金在不同浓度下的原子演化图 (a)  $C_{\text{Al}} = 5.3$  at.%,  $t = 6300$ ; (b)  $C_{\text{Al}} = 5.3$  at.%,  $t = 30000$ ; (c)  $C_{\text{Al}} = 5.3$  at.%,  $t = 100000$ ; (d)  $C_{\text{Al}} = 5.89$  at.%,  $t = 6300$ ; (e)  $C_{\text{Al}} = 5.89$  at.%,  $t = 30000$ ; (f)  $C_{\text{Al}} = 5.89$  at.%,  $t = 100000$ ; (g)  $C_{\text{Al}} = 6$  at.%,  $t = 6300$ ; (h)  $C_{\text{Al}} = 6$  at.%,  $t = 30000$ ; (i)  $C_{\text{Al}} = 6$  at.%,  $t = 100000$

Fig. 5. Microstructure evolution of  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$  alloy under different concentrations at  $T = 1000$  K: (a)  $C_{\text{Al}} = 5.3$  at.%,  $t = 6300$ ; (b)  $C_{\text{Al}} = 5.3$  at.%,  $t = 30000$ ; (c)  $C_{\text{Al}} = 5.3$  at.%,  $t = 100000$ ; (d)  $C_{\text{Al}} = 5.89$  at.%,  $t = 6300$ ; (e)  $C_{\text{Al}} = 5.89$  at.%,  $t = 30000$ ; (f)  $C_{\text{Al}} = 5.89$  at.%,  $t = 100000$ ; (g)  $C_{\text{Al}} = 6$  at.%,  $t = 6300$ ; (h)  $C_{\text{Al}} = 6$  at.%,  $t = 30000$ ; (i)  $C_{\text{Al}} = 6$  at.%,  $t = 100000$ .

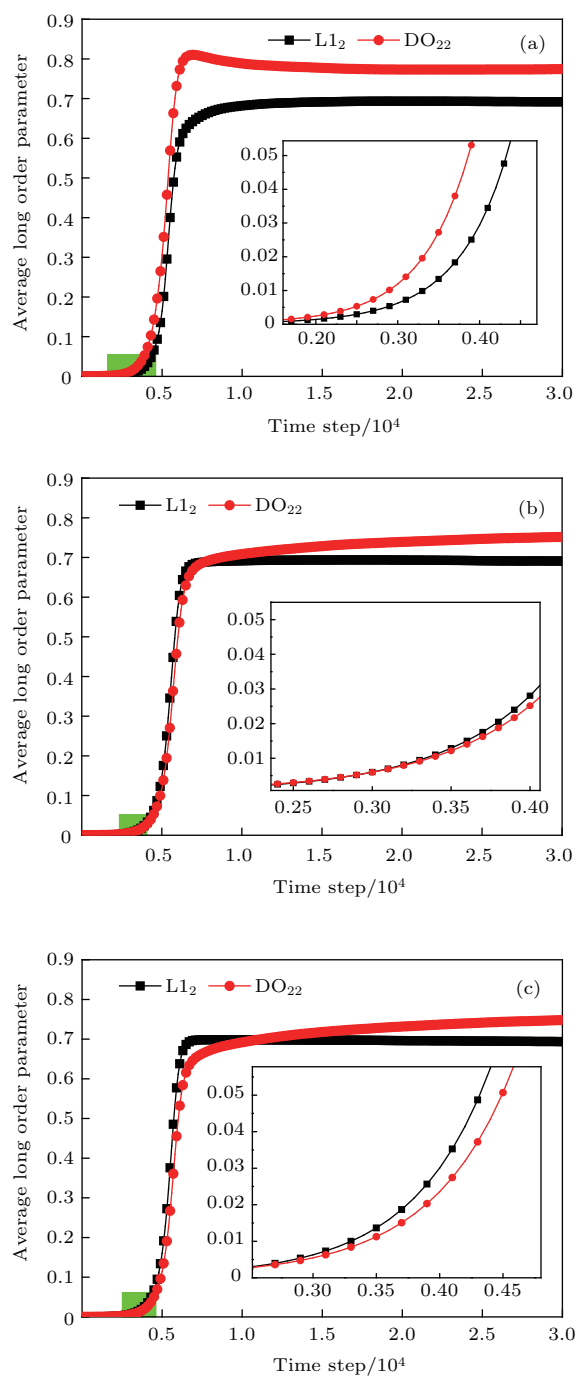


图6  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$  合金在不同浓度下的平均长程序参数的变化曲线 (a)  $C_{\text{Al}} = 5.3 \text{ at.}\%$ ; (b)  $C_{\text{Al}} = 5.89 \text{ at.}\%$ ; (c)  $C_{\text{Al}} = 6 \text{ at.}\%$

Fig. 6. Average long order parameter curves for  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$  alloy under different concentrations: (a)  $C_{\text{Al}} = 5.3 \text{ at.}\%$ ; (b)  $C_{\text{Al}} = 5.89 \text{ at.}\%$ ; (c)  $C_{\text{Al}} = 6 \text{ at.}\%$ .

在 $\text{DO}_{22}$ 界面处会析出第二相 $\text{L}_{12}$ (如图5(c)所示), 最终两者一起粗化长大. 图5(e)的步数为30000, 可观察到 $\text{DO}_{22}$ 与 $\text{L}_{12}$ 同时析出但都未达到平衡状态, 这从有序相尚处在较浅的颜色可以看出. 从图5(g)—图5(h)中可以观察到先出现了 $\text{L}_{12}$ 有序

畴, 然后在 $\text{L}_{12}$ 边界上会析出少量 $\text{DO}_{22}$ 相, 两者随时效时间的增加一起长大. 对比图5(c)、图5(f)和图5(i)可以看出, 随着Al含量增加,  $\text{DO}_{22}$ 逐渐减少, 而 $\text{L}_{12}$ 呈增加的趋势. 所以, 当Al的浓度为5.3 at.%时,  $\text{DO}_{22}$ 先于 $\text{L}_{12}$ 出现; 当Al浓度为5.89 at.%时, 两析出相的先后顺序无法确定; 当Al的浓度为6 at.%时,  $\text{L}_{12}$ 比 $\text{DO}_{22}$ 先析出.

形核孕育期的意义在于等待临界晶核的形成, 需要一定的能量起伏和浓度起伏来满足形成一定尺寸晶核的要求<sup>[25]</sup>. 孕育期可以通过平均序参数来得到, 本文主要采用平均长程序参数, 它代表整个区域内原子有序化的程度, 是对局部长程序参数取绝对平均得到的. 平均长程序参数等于0表示沉淀的孕育期, 此时基体中并没有新相的形成, 因此可以通过孕育期长短来判定析出相的先后顺序. 图6为1000 K下 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ 合金( $x = 5.3 \text{ at.}\%$ ,  $5.89 \text{ at.}\%$ 和 $6.0 \text{ at.}\%$ )的平均长程序参数随时效时间的变化. 特别地, 为了更加清晰地比较两相孕育期的长短, 分别对图中绿色区域进行了局部放大, 放大图在图中右侧区域. 从补充的小图中可以清晰地看到: 当 $C_{\text{Al}} = 5.3 \text{ at.}\%$ 时,  $\text{L}_{12}$ 的孕育期要比 $\text{DO}_{22}$ 的孕育期长, 即 $\text{L}_{12}$ 比 $\text{DO}_{22}$ 后析出; 当 $C_{\text{Al}} = 5.89 \text{ at.}\%$ 时, 两者的孕育期几乎重合在一起, 无法区分先后, 结合演化图5(d)和图5(e)即可认为, 两者同时析出; 当 $C_{\text{Al}} = 6.0 \text{ at.}\%$ 时,  $\text{DO}_{22}$ 的孕育期要比 $\text{L}_{12}$ 的长, 说明 $\text{L}_{12}$ 相优先析出. 无论从原子演化图还是平均长程序参数图中均可以得出相同结论:  $C_{\text{Al}} = 5.3 \text{ at.}\%$ 时, Ni-V第一近邻原子间相互作用势大于Ni-Al,  $\text{DO}_{22}$ 相先出现;  $C_{\text{Al}} = 5.89 \text{ at.}\%$ 时, Ni-V第一近邻原子间相互作用势等于Ni-Al,  $\text{DO}_{22}$ 与 $\text{L}_{12}$ 同时析出;  $C_{\text{Al}} = 6 \text{ at.}\%$ 时, Ni-V第一近邻原子间相互作用势小于Ni-Al,  $\text{L}_{12}$ 相优先析出.

### 3.3 热力学讨论

Poduri和Chen<sup>[8]</sup>发现,  $\text{L}_{12}$ 与 $\text{DO}_{22}$ 有序化的速率主要是由局部长程序的热力学驱动力决定的, 这与两相有序化时失稳线的过冷度有关, 具体可以表示为

$$\begin{aligned} \Delta f &\rightarrow \int \left( \frac{\partial_f^2}{\partial \eta^2} \right)_{\eta \rightarrow 0} (\delta \eta)^2 d^3 r \\ &\rightarrow k(T - T_-) \int (\delta \eta)^2 d^3 r, \end{aligned} \quad (12)$$

$\delta\eta(r)$ 为引入的第二个自由能参量,与相应的局部长程有序参数有关; $\frac{\partial_f^2}{\partial\eta^2}$ 表示局部长程有序波动的驱动力; $k$ 为常数; $T_-$ 是有序相对应的失稳线温度, $T - T_-$ 为过冷度,表示局部长程有序波动的驱动力,它与失稳线以下的过冷度成正比.当 $T$ 低于 $T_-$ 时, $\frac{\partial_f^2}{\partial\eta^2}$ 为负,即当 $T_-$ 值越大,有序化驱动力越大.

同时Khachaturyan<sup>[24]</sup>推导出:

$$T_- = \frac{\phi(c)}{k_B} V_{AB}(k_0), \quad (13)$$

其中, $\phi(c)$ 是与原子浓度 $c$ 有关的函数, $k_B$ 为玻尔兹曼常数, $V_{AB}(k_0)$ 是A与B原子间的相互作用能,对于 $L1_2$ 为 $V_{Ni-Al}$ , $DO_{22}$ 为 $V_{Ni-V}$ .

在一定成分下, $T_-$ 决定于 $V_{AB}(k_0)$ 的大小:当 $V_{Ni-Al}(V_{Ni-V}) > V_{Ni-V}(V_{Ni-Al})$ 时, $L1_2(DO_{22})$ 的 $T_-$ 大于 $DO_{22}(L1_2)$ 的 $T_-$ ,则形成 $L1_2(DO_{22})$ 的有序化驱动力大, $L1_2(DO_{22})$ 容易先形成.这从热力学的角度证明了文章的可靠性,与本文的结论相符合.

## 4 结 论

本文基于微观相场,结合Khachaturyan占位概率与能量作用方程通过反演算法计算Ni-Al与Ni-V第一近邻原子间相互作用势的变化规律,主要结论如下.

1)当 $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ 合金位于中Al浓度(5 at.%—6 at.%)时, $L1_2$ 结构中Ni-Al间的第一近邻原子间相互作用势( $W_1$ )随着温度的升高逐渐增大,当温度从900 K升高到1200 K时,第一近邻原子间相互作用势提高了32%;当Al浓度从5 at.%升到6 at.%时, $L1_2$ 结构中的 $W_1$ 逐渐增大, $DO_{22}$ 结构中的 $W_1$ 却呈减小的趋势. $DO_{22}$ 结构中Ni-V间的 $W_1$ 随温度变化规律同 $L1_2$ 是一致的,但 $W_1$ 随着Al浓度增加而增加,随着V浓度的增加而增加.当温度为1046.5 K,Al原子浓度为0.06时, $L1_2$ 结构的原子间相互作用势与文献<sup>[8]</sup>运用第一性原理计算结果是一致的,证明了反演算法的可靠性.

2)中Al浓度 $Ni_{75}Al_xV_{25-x}$ 合金中有序相的析出顺序与其第一近邻原子间相互作用势的大小有关.当 $L1_2$ 相的第一近邻原子间相互作用势大于(小于) $DO_{22}$ 相时, $L1_2(DO_{22})$ 相优先析出;当 $L1_2$ 和 $DO_{22}$ 相的第一近邻原子间相互作用势相等时,

两者同时析出.因此,当Al原子的浓度等于0.0589时发现, $L1_2$ 和 $DO_{22}$ 相同时析出.

## 参考文献

- [1] Chen L Q, Khachaturyan A G 1991 *Scr. Metall. Mater.* **25** 67
- [2] Asta M, Foiles S M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 2389
- [3] Lee B J, Shim J H, Baskes M I 2003 *Phys. Rev. B* **68** 399
- [4] Wang T, Chen L Q, Liu Z K 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **431** 196
- [5] Oluwajobi A, Chen X 2013 *Key Eng. Mater.* **535** 330
- [6] Purja Pun G P, Darling K A, Kecskes L J, Mishin Y 2015 *Acta Mater.* **100** 377
- [7] Choi W M, Kim Y, Seol D, Lee B J 2017 *Comput. Mater. Sci.* **130** 121
- [8] Poduri R, Chen L Q 1998 *Acta Mater.* **46** 1719
- [9] Lu Y L, Zhang L C, Chen Y P, Wang Y X 2013 *Intermetallics* **38** 144
- [10] Zhang M Y, Li Z G, Zhang J L, Zhang H Z, Chen Z, Zhang J Z 2015 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25** 1599
- [11] Zeng X, Yang X P, Liu L 2015 *Mater. Sci. Technol.* **23** 58 (in Chinese) [曾霞, 杨晓平, 刘磊 2015 材料科学与工艺 **23** 58]
- [12] Czepe T, Korznikova G F, Korznikov A W, Lityns K L, Swiatek Z 2013 *Arch. Metall. Mater.* **58** 447
- [13] Zhao Y H, Hou H, Ren J N 2012 *J. Cent. South Univ.* **43** 2964 (in Chinese) [赵宇宏, 侯华, 任娟娜 2012 中南大学学报 **43** 2964]
- [14] Zhang W Q, Xie Q, Ge X J, Chen N X 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 578
- [15] Cai J, Hu X Y, Chen N X 2005 *Phys. Chem. Solids* **66** 1256
- [16] Dong W P, Chen Z, Wang Y X, Xu C, Lu Y L 2010 *Rare Meta. Mat. Eng.* **39** 1970 (in Chinese) [董卫平, 陈铮, 王永欣, 徐聪, 卢艳丽 2010 稀有金属材料与工程 **39** 1970]
- [17] Xu C, Chen Z, Lu Y L, Zhong H W, Zhang J, Miao H C 2010 *Rare Meta. Mat. Eng.* **39** 1027 (in Chinese) [徐聪, 陈铮, 卢艳丽, 钟汉文, 张静, 苗海川 2010 稀有金属材料与工程 **39** 1027]
- [18] Dong W P, Wang L L, Chen Z 2018 *Rare Meta. Mat. Eng.* **47** 201 (in Chinese) [董卫平, 王琳琳, 陈铮 2018 稀有金属材料与工程 **47** 201]
- [19] Ma Q S, Ma Z P, Zhao Y H, Yu L M, Liu C X, Guo Q Y, Li H J A, Hossain M S, Alshehri A A, Yamauchi Y, Liu Y C 2018 *Sci. Adv. Mater.* **10** 904
- [20] Yang K, Ji N, Sha T, Yang F, Wang H T, Chen Z 2017 *Rare Meta. Mat. Eng.* **46** 1869 (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 **46** 1869]
- [21] Kostorz G 1985 *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **41** 208
- [22] Chen L Q 1993 *Scr. Metall. Mater.* **29** 683

- [23] Chen L Q, Khachaturyan A G 1991 *Acta Metall. Mater.* **39** 2533  
 [24] Khachaturyan A G 1983 *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: Wiley) p66

- [25] Lu Y L, Chen Z, Lai Q B, Zhang J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 319 (in Chinese) [卢艳丽, 陈铮, 来庆波, 张静 2009 物理学报 **58** 319]

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

Tian Xiao-Lin Zhao Yu-Hong<sup>†</sup> Tian Jin-Zhong Hou Hua

(Material Science and Engineering Institute, North University of China, Taiyuan 030051, China)

( Received 15 July 2018; revised manuscript received 8 September 2018 )

## Abstract

The study of material properties show that there is a large space and time span from the electronic level, atomic level, to molecules, clusters, mesoscopic to macroscopic continuous medium. Different levels are dealt with by using different research methods. The interatomic potential function method is an important intermediary bridging from atomic level to cluster and mesoscopic physics research. Therefore, it is not only for a research field of condensed matter physics, but also for an interdisciplinary research. The interatomic potential, as the basis of all computer simulations at an atomic level, directly affects the accuracy of simulation results. That is to say, it is a greatly significant to study the interatomic potential at the atomic level. This article is based on the inversion algorithm and microscopic phase field, and the influence of medium Al concentration and temperature on the precipitation process of  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$  alloy are studied. At the same concentration, the first nearest neighbor interatomic potential of  $\text{L1}_2$  and  $\text{DO}_{22}$  phase increase linearly with increasing temperature, which is proportional to each other. However, the first nearest neighbor interatomic potential for  $\text{L1}_2$  ( $\text{DO}_{22}$ ) phase increases (decreases) with the increase of Al atom concentration at a constant temperature. When the temperature is 1046.5 K and the concentration of Al is 0.06, the interatomic potential of  $\text{L1}_2$  phase is consistent with the first principles calculation by Chen, indicating the reliability of the inversion algorithm. At the same time, the inverse interatomic potentials are taken into consideration in the microscopic phase field simulation to investigate the relationship between the precipitation sequence of the medium Al alloy and the interaction potential between atoms. That is to say, when the first neighbor interatomic potential of  $\text{L1}_2$  is greater than (less than  $\text{DO}_{22}$ )  $\text{L1}_2$  ( $\text{DO}_{22}$ ) precipitated preferentially. The first nearest neighbor interatomic potential for  $\text{L1}_2$  and  $\text{DO}_{22}$  are equal, both of which are precipitated at the same time. In particular, when the concentration of Al atoms is equal to 0.0589, it is found that  $\text{L1}_2$  and  $\text{DO}_{22}$  are simultaneously precipitated. The precipitation mechanism of the alloy with medium Al concentration is a hybrid mechanism with both non-classical nucleation and instability decomposition characteristics. Since the precipitation mechanism of the medium-concentrated alloy is a hybrid mechanism with both non-classical nucleation and spinodal decomposition, the microscopic phase field method is used to invert the interatomic potential, which increases the reliability of the precipitation sequence of medium the Al alloy.

**Keywords:** the first nearest neighbor interatomic potentials, medium Al concentration, inversion algorithm, precipitation sequence

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

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181366

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51774254, 51774253, 51701187, U1610123, 51674226, 51574207, 51574206) and the Science and Technology Major Project of Shanxi Province, China (Grant No. MC2016-06).

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