

Fe-Cr 二元合金微观组织演化的质量密度场耦合动力学 Monte-Carlo 模拟研究*

史芳杰¹⁾ 李南^{2)†} 郭峻铭²⁾ 陈柏屹²⁾ 李飒腾²⁾ 刘浩良²⁾
郭建业³⁾ 李乾武¹⁾ 李焯飞^{3)‡} 肖冰^{2)††}

1) (苏州热工研究院有限公司, 苏州 215004)

2) (西安交通大学电气工程学院, 电力设备与电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

3) (西安交通大学, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2023 年 2 月 28 日收到; 2023 年 5 月 5 日收到修改稿)

本文建立了一种全新的将动力学 Monte-Carlo 粒子模拟与基于归一化 Gauss 函数基组的质量密度场空间粗粒化模型耦合的杂化模拟算法. 采用该杂化模拟算法, 系统对比研究了 4 种 Cr 原子含量分别为 12.8%, 20.0%, 30.0% 和 40.0% 的 Fe-Cr 合金中 Cr 相在温度为 673 K 下的时效析出动力学机制, 及其时效不同阶段微观组织形貌的演变规律. 研究得出 Fe-Cr (12.8%) 合金富 Cr 相时效组织形貌呈现孤立颗粒状空间分布形态, 时效机制属于形核-长大 (NG) 机制; 对于 Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%), 富 Cr 相时效形貌在形核-生长及熟化阶段均呈现为三维蠕虫状空间分布特征, 时效机制属于条幅分解 (SD) 机制; 对于 Fe-Cr (20.0%) 合金, 其富 Cr 相组织演化特征介于 NG 和 SD 机制之间. 研究进一步发现 Cr 原子短程序参量可用于分析富 Cr 相形核-生长阶段 Fe-Cr 合金原子尺度结构的演变, 但对于时效熟化阶段微观结构组织变化不敏感. 基于空间粗粒化后 Fe-Cr 合金微观组织形貌, 进一步分析了 4 种 Cr 原子含量下 Fe-Cr 合金相变动力学参数如富 Cr 相体积分数、平均粒径及相颗粒数密度随时效时间演变. 本文建立的质量密度场耦合动力学 Monte-Carlo 模拟方法, 为开发多尺度算法模拟合金时效动力学机制及微观组织形貌演变提供了新的思路和研究基础.

关键词: Fe-Cr 合金, 富 Cr 沉积, 动力学 Monte-Carlo 模拟, 粗粒化方法

PACS: 64.75.Op, 81.40.Cd, 05.70.Fh

DOI: 10.7498/aps.72.20230291

1 引言

以 Fe-Cr 二元系合金为基础的一系列铁素体-奥氏体混合相组织的不锈钢材料得益于其优异的力学性能、高温抗氧化性、耐辐照损伤特性及耐腐蚀性等综合性能, 广泛用于制造涡轮发动机引擎部件、核电站压水堆主回路管道及焊接件等^[1-4]. Fe-

Cr 二元合金铁素体相在 280—330 °C 长期服役环境下会缓慢析出富 Cr 铁素体相, 称为 α' 相, 最终产生 α - α' 双铁素体相微观组织. Fe-Cr 二元合金力学性质受 α - α' 双铁素体相分布形态的影响很大. 特别是由于富 Cr 铁素体相 (α') 力学模量高于富 Fe 铁素体 (α), 较多的 α' 相析出会导致 Fe-Cr 合金热老化脆性, 直接威胁到核电厂安全运行^[1,5]. 从 Fe-Cr 二元系的相图来看, Cr 原子在 Fe-铁素体晶

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFB1901500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ln906061119@stu.xjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liyefei@xjtu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: bingxiao84@xjtu.edu.cn

格中的固溶度原子含量不超过 10.0%。当 Fe-Cr 合金中 Cr 原子含量超过 10.0%，Cr 原子就会从 α 相晶格中析出和分离，最终产生 α - α' 双铁素体微观组织。针对 Cr 原子初始阶段的偏聚、 α' 相的形成及 α - α' 相分离过程和机制，目前有两种时效微观机制得到广泛的理论和试验研究^[5-9]。1) 形核-生长理论 (nucleation-growth, NG) 模型，该机制包含了 Cr 原子局部偏聚形成纳米尺度 α' 相初始晶核及后续晶核基于 Ostwald 熟化的过程，主要适用于 Cr 原子含量较低 (< 20.0%) 的 Fe-Cr 二元合金。2) 条幅分解机制 (spinodal decomposition, SD) 模型，SD 模型源自 Cr 和 Fe 原子集体性的反向扩散导致的富 Cr 相分离微观过程，主要用来解释 Cr 原子含量高 (> 20.0%) 的 Fe-Cr 合金 α - α' 相分离过程。

当前，国内外学者针对 Fe-Cr 系不锈钢合金 α - α' 在时效不同阶段微观组织形貌的演化和相分离物理机制开展了大量实验研究^[4,10]。实验方面主要是借助透射电子显微镜 (TEM)、扫描透射电子显微镜 (STEM)、低角度中子衍射 (SANS)、原子探针场离子显微镜 (APFIM)、原子探针三维重构分析 (APT) 和 Mossbauer 谱来研究富 Cr 相在不同时效阶段其化学成分和微观形貌演变，由此推测 α' 相的形成机制和相分离动力学参数。实验研究方法适合于研究 α' 相时效中后期演变过程，此时 α - α' 相组织形貌已经较为显著，其电子显微镜成像的衬度区分也足够明显。但目前实验方法对于时效初期 Cr 原子如何团聚形成纳米尺度晶核及其演化很难进行原位的捕捉和分析，因此关于 Fe-Cr 系不锈钢 α - α' 相在时效初期阶段起源物理机制难以直接进行实验验证。另外，实验研究方法要完整的表征 α - α' 相分离过程，需要对 Fe-Cr 合金进行长时间的热老化实验，该过程可能会持续上千乃至上万小时，其间接的人力和物力成本十分高昂。

鉴于实验研究存在的不足，通过计算机原子-分子尺度模拟来认识 Fe-Cr 二元合金 α - α' 时效机制称为一个可以与实验研究进行互补的有效方法。理论模拟研究富 Cr 相形成、生长以及 α - α' 相分离机制主要方法有基于离散粒子结构演化动力学 Monte-Carlo (kinetic Monte-Carlo, kMC) 模拟和基于连续有效介质场的相场 (phase field, PF) 模拟^[2,3,5]。PF 模拟 α - α' 相分离过程主要优势在于

可通过对 PF 模型经验物理参数的不断调整，完整和系统地复现 Fe-Cr 二元合金实验 α - α' 相分离过程以及不同时效阶段的微观组织形貌演变，有助于通过 PF 模型包含的热力学和动力学模型来解释实验现象和结果。PF 模拟最主要的近似是其初始阶段的 Fe-Cr 原子空间浓度分布场信息需要基于实验结果或其他分子-原子尺度模拟方法来确定，因此该方法目前还不能用来直接模拟时效初始阶段在原子-分子尺度 Cr 原子聚集和富 Cr 纳米团簇形核等关键问题的物理起源。显而易见，基于离散粒子结构演化的 kMC 模拟可以弥补 PF 模拟存在的不足之处。kMC 直接基于原子之间的相互作用模型来描述 Fe-Cr 合金原子尺度结构演化，可以定量捕捉和描述 Fe-Cr 合金时效初始阶段合金成分不同原子微观分布状态以及扩散动力学过程，从而实现 Cr 原子纳米尺度聚集和富 Cr 相晶核形成物理机制动态的表征^[7,8,11-14]。受限于计算硬件限制及 kMC 模拟软件大规模平行计算效率等因素，kMC 粒子模拟 Fe-Cr 二元合金体系文献已报道的最大只能达到 4 nm³，相应超晶胞包含 2×10⁶ 原子。由此可知，当前 kMC 能够模拟的 Fe-Cr 合金体系无法在更大的空间尺度来研究富 Cr 相的微观组织演变规律。

基于对 PF 和 kMC 模拟方法优劣及其互补性的认识，Mukherjee 等^[15] 提出将 kMC 与 PF 模拟相结合来研究 Fe-Cr 二元合金时效机制的全新模拟方法。该方法首先采用 kMC 模拟获得 Fe-Cr 时效初始阶段的 Fe 和 Cr 原子空间分布位置信息，然后建立有限元网格并按照有限元原胞与原子位置关系将离散粒子结构转换为空间连续分布的浓度场；基于 kMC 模拟得到的 Fe 和 Cr 浓度场分布可以直接用于后续的 PF 模拟 α - α' 相分离机制和微观形貌演变过程。kMC-PF 混合模拟方法解决了 PF 模拟初始阶段 Fe 和 Cr 原子浓度场分布合理性问题，但后续独立 PF 模拟结果依然高度依赖于经验热力学模型和扩散动力学参数。总体而言，虽然 kMC 模拟结果的可靠性对原子势函数精度、模拟体系原子个数、原子扩散动力学参数和模拟总步长依赖性很高，离散粒子模拟结果难以与实验时效不同阶段的微观组织演化过程直接进行比较，但 kMC 在理论上可以自洽地对 Fe-Cr 合金 α - α' 相分离过程全程演化进行模拟，无需借助其他有限元模拟算法作为补充。

本文提出了一种全新的混合合金微结构模拟和分析方法,该方法将 kMC 离散粒子模拟与基于空间归一化 Gauss 函数的空间粗粒化质量密度场连续介质模型结合而建立,并开发了相关算法来研究 4 种 Cr 原子含量分别为 12.8%, 20.0%, 30.0% 和 40.0% 的 Fe-Cr 合金 α - α' 相演化动力学参数、形貌演变过程及机制. 基于本文研究,提出采用空间粗粒化质量密度场分布来分析 kMC 离散模拟 Fe-Cr 合金时效原子结构,可以准确和直观地区分 NG 和 SD 两种相分离微观机制,并且空间粗粒化处理的 kMC 粒子模拟微观组织可以更方便地与实验或 PF 模拟的微观形貌进行比较. 采用空间归一化 Gauss 函数为基组的质量密度场空间粗粒化方法也可以为基于有限元的 PF 模拟提供具有空间任意解析度的初始 Fe-Cr 浓度场分布条件,为后续开展针对 Fe-Cr 合金时效过程的多尺度模拟算法奠定研究基础.

2 计算方法及参数

2.1 kMC 模拟

kMC 模拟的 Fe-Cr 二元合金体系晶胞模型为基于 BCC-Fe 惯用晶胞构建的 $40 \times 40 \times 40$ 超晶胞模型,模型包含 1.28×10^5 个原子. Fe-Cr 合金超晶胞模型中 Cr 原子含量分别设置为 12.8%, 20.0%, 30.0% 和 40.0%,在进行 kMC 模拟结构演化过程中 Cr 浓度保持不变,且模拟退火温度固定为 673 K. 基于上述模拟宏观物理约束参数, kMC 模拟 Fe-Cr 合金结构演化均采用正则系统. 对于所有 Fe-Cr 合金超晶胞模型, kMC 模拟的总步长均为 2.0×10^{10} 步. Fe-Cr 合金超晶胞模型中原子结构的演化是借助于向初始结构中引入单个空位,使得 Fe 和 Cr 原子扩散来实现的. 原子与空位交换位置后产生的新原子排列结构是否被 kMC 模拟接受,采用 Metropolis 算法计算接受新结构的概率. 该算法核心原理是对原子与空位交换位置前后两个结构对应的能量差值进行计算,从而可以直接判断空位交换后的结构是否比初始结构能量更低. 如果原子借助于空位交换后产生的新结构能量低于初始结构,则新结构直接被接受为新的初始结构;若这种交换产生的新结构能量高于初始结构,则交换后的结构以一定的概率被接受作为新的初始结构^[11-13]. Fe-Cr 二元合金原子之间的相互作用势函数选用嵌入原

子势 (embedded atomic method potentials, EAM 势),其中 Fe-Fe 及 Cr-Cr 的 EAM 势函数直接采用文献 [16, 17] 报道的势函数拟合形式; Cr-Fe 的 EAM 势函数形式则采用 Eich 等^[6] 报道的结果.

需要指出的是,本文采用的 Cr-Fe 的 EAM 势可以准确地描述 Fe-Cr 二元系相图,并复现 α - α' 相边界,这对采用 kMC 模拟来预测不同 Cr 原子含量下 Fe-Cr 合金在原子-分子尺度相分离至关重要. 在时效退火温度为 673 K 下,根据标准的 Fe-Cr 二元系相图,Fe-Cr (12.8%) 合金时效机制可能更倾向于 NG 机制; Fe-Cr (20.0%) 合金时效微观机制推测可能介于 NG 和 SD 之间;相同时效温度下,Fe-Cr (30.0%) 及 Fe-Cr (40.0%) 合金成分是位于 SD 时效相边界内^[7]. 初始的超晶胞结构中 Fe 和 Cr 原子的位置分布是完全随机的. 此外,超晶胞晶格常数和原子间距在 kMC 的模拟中固定不变,且数值采用的是体心立方-Fe (BCC-Fe) 第一性原理优化得到晶格常数和 Fe-Fe 原子间距,因此采用刚性晶格近似. 此前众多针对 Fe-Cr 二元系时效的 kMC 模拟中均采用刚性晶格近似模型,这种算法特点是不需要优化原子借助于空位交换前后晶体结构参数和原子位置,可以极大地提升 kMC 模拟的计算效率. 另外考虑到本研究的 Fe-Cr 二元系合金,Fe 和 Cr 晶体结构类型、晶格常数及原子半径都十分接近,因此刚性晶格近似不影响 kMC 模拟结果的可靠性. 本文 Fe-Cr 二元合金初始结构建模及其后续所有基于 Metropolis 算法的 kMC 模拟均采用课题组自主编写的程序和软件完成.

2.2 原子空位交换扩散动力学参数

采用 kMC 模拟时效结构演化对应的每个步长可以换算为真实时效退火时间,通过统计总的 kMC 的模拟步长时间累积最终可以得到总的时效时间. 要实现 kMC 步长与物理时效时间的换算,需要获得 Fe-Cr 二元合金中原子借助于空位进行交换扩散的动力学参数,如单个 Cr 和 Fe 原子空位 (V_{Cr} 和 V_{Fe}) 的形成能及其扩散能垒高度. 对于 Fe-Cr 二元合金体系,Nguyen-Manh 等^[13] 采用第一性原理方法计算获得了相关扩散动力学参数. 采用的参数如下: BCC-Fe 铁素体中单个 V_{Cr} 空位形成能为 2.18 eV; 单个 V_{Fe} 缺陷形成能在 1.92—2.25 eV 之间,取其平均值 2.0 eV; 在 BCC-Fe 铁素体结构中,Fe 原子通过空位交换的迁移能垒为

0.64 eV, 而 Cr 原子迁移能垒为 0.57 eV. 通过采用 (1) 式和 (2) 式来计算每个 kMC 模拟步长对应的物理时间:

$$\Gamma = \nu^0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{mig}}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{mig}} = \Delta E_V + \frac{E_i - E_f}{2}, \quad (2)$$

式中, ΔE_{mig} 表示 Fe 或 Cr 原子总迁移能, 原子迁移前后对应结构的总能量分别表示为 E_i 和 E_f ; ΔE_{mig} 代表 Fe 或 Cr 原子在 BCC-Fe 铁素体晶格中的空位形成能; Boltzmann 常数及温度分别为 k_B 和 T . (1) 式中指前因子 ν^0 物理意义为原子平均的跳跃频率, 其数值可以采用过渡态理论和 Vineyard 公式理论计算得到^[18]. 对于 Fe-Cr 二元系, 原子跳跃基频选取 $\nu^0 = 10^{13}$ Hz^[7,11,15], 采用该数值用于 (1) 式的计算. 进一步, 采用 (3) 式可将 (1) 式计算得到的 kMC 模拟步长时间转换为物理时间:

$$t = t_{\text{kMC}} \frac{c_V^{\text{MC}}(\text{Fe})}{c_V^{\text{eq}}(\text{Fe})}, \quad (3)$$

式中, kMC 模拟步长时间 $t_{\text{kMC}} = 1/\Gamma$; kMC 模拟超晶胞中 Fe 空位浓度为 $c_V^{\text{MC}}(\text{Fe}) = 1/N$, N 为超晶胞原子总个数 (1.28×10^5); 热平衡的 Fe 空位浓度 $c_V^{\text{eq}}(\text{Fe}) = \exp(-E_V^{\text{Fe}}/k_B T)$.

2.3 空间粗粒化质量密度场

空间粗粒化质量密度场是一种可以将原子-分子尺度的离散粒子模拟结构直接转换为连续介质的物理模型, 其主要原理是采用空间归一化的具有特定形式的分布函数将点状分布的粒子质量在整个模拟空间范围内进行弥散化处理, 空间任意位置的质量密度可以通过计算该位置所有点状粒子质量贡献求和, 及预先定义好的有限元体积来直接换算得到. 该物理模型最早由 Willard 和 Chandler^[19] 提出, 用来准确划分离散粒子模拟中气体-液体的相边界.

采用三维空间归一化的 Gauss 函数作为点状质量弥散分布函数, 其数学形式为

$$\phi(r; \xi) = (2\pi\xi^2)^{-d/2} \exp(-r^2/2\xi^2), \quad (4)$$

式中, 点状粒子质量空间粗粒化弥散度通过参数 ξ 调节, r 表示有限元格点位置与点状粒子之间距离, d 表示空间维度. 基于 (4) 式, kMC 模拟超晶胞结构中空间任意有限元格点位置的质量密度, 可通过

下式对所有点状粒子质量求和计算得到:

$$\rho(r, t) = \sum_i \phi(|r - r_i(t)|; \xi). \quad (5)$$

针对 Fe-Cr 二元合金体系, 空间粗粒化参数取值为 $\xi = 2.4 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), 该值可以保证质量密度分布场在空间连续且平滑, 而且确保 Cr 和 Fe 质量密度场分布的衬度可辨性. 由于归一化 Gauss 函数所描述的点状粒子质量在空间展宽的数值是随距离指数衰减的, 可采用如下方法进一步提高空间粗粒化在有限元网格上的计算效率. 以超晶胞内任意一个有限元网格节点坐标为中心, 选取一个截断半径, 超出截断半径范围的 Fe 和 Cr 原子对于该中心网格格点的质量密度贡献忽略不计; 经过测试, 选用的截断半径为 10 \AA ; 最后, 空间粗粒化计算中采用的有限元网格格点个数为 $100 \times 100 \times 100$, 共计 10^6 有限元格点.

2.4 短程序参量分析

Fe-Cr 二元合金时效不同阶段 Cr 原子聚集状态差异显著, 这导致 Fe 及 Cr 原子周围配位环境发生改变, 这种原子排列改变可通过定义短程序参量 (short-range order parameter, SRO) 来定量计算. 此前, SRO 已被广泛应用于研究 Fe-Cr 铁素体不锈钢时效过程中原子-分子尺度结构演化特征. 采用 Warren-Cowley SRO 定义来计算 Fe-Cr 合金原子尺度结构特征, 表达式为^[12,13]

$$\alpha_{\text{Cr}}^k = 1 - \frac{z_{\text{Fe}}^k}{z_{\text{tot}}^k (1 - c_{\text{Cr}})}, \quad (6)$$

式中, α_{Cr}^k 表示 Cr 原子第 k 个壳层的 SRO, z_{Fe}^k 代表 Cr 原子周围第 k 个壳层 Fe 原子的个数, z_{tot}^k 表示 Cr 原子周围第 k 个壳层所有原子 (Fe+Cr) 的总个数, Fe-Cr 二元合金中 Cr 的浓度为 c_{Cr} . 根据 (6) 式定义, 对于 Fe-Cr 原子完全分离聚集的结构, $\text{SRO} = 1$; 对于完全无序固溶晶体结构, $\text{SRO} = 0$. SRO 数值越大, 代表 Fe-Cr 晶体结构中 Cr 原子聚集的程度越显著.

2.5 富 Cr 团簇的识别与统计

采用 kMC 模拟得到的 Fe-Cr 合金不同时效阶段的离散粒子模型结构需要定义富 Cr 相与 Fe-铁素体相边界才能定量分析 α - α' 相分离动力学机制. 采用 Bonny 等^[11] 推出的算法实现对富 Cr 相的定

义和识别. 该方法基本原理如下: 基于 kMC 模拟采用的超晶胞模型, 将每个晶格原子位置定义为一个广义晶格格点; 以每个广义晶格格点为中心, 指定一个截断半径, 统计在该截断半径定义范围内所有的 Cr 和 Fe 原子个数, 由此计算得到该中心广义晶格格点位置平均 Cr 原子含量; 依次计算所有广义晶格格点 Cr 原子平均浓度, 定义富 Cr 相中晶格格点平均 Cr 原子含量阈值; 所有 Cr 原子含量高于临界阈值的广义晶格格点即被划分为富 Cr 团簇或者富 Cr 相, 其余格点划分为 Fe-铁素体相. 为了能够更可靠和准确地定义富 Cr 相内部及其与 Fe-铁素体相边界, 对于任何一个广义晶格格点, 只有当截断半径以内所有广义晶格格点 Cr 原子含量高于富 Cr 相定义的阈值含量时才被定义为富 Cr 相内部. 类似方法可以用于定义空间粗粒化质量密度场分布下富 Cr 相与 Fe-铁素体相边界. 本文采用的 Cr 原子含量阈值及截断半径参数将在第 3 节讨论并确定.

富 Cr 团簇或 α' 相平均粒径的估算是将其形

貌直接近似为球形颗粒, 采用 $d = \sqrt[3]{6V/\pi}$ 计算得到, 其中富 Cr 相体积 $V = NV_0$. 这里 N 代表富 Cr 相颗粒中原子总数, 数值上等价于富 Cr 相颗粒中广义晶格格点个数; V_0 表示原子体积, 即用 kMC 模拟中超晶胞体积除以晶胞中原子的总个数. 对于富 Cr 相以分散相形式分布在 Fe-Cr 二元合金的情况, 上述计算 α' 相粒径的方法是合理的; 但对于富 Cr 相含量较高, 且形成空间连续交叉网络结构的微观组织, 球形颗粒的近似只能定性地体现时效不同阶段富 Cr 相含量变化规律, 并不代表其真实的微观形貌.

3 kMC 模拟结果

首先采用 kMC 模拟研究 Fe-Cr (12.8%), Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 这 4 种不同 Cr 含量的 Fe-Cr 二元合金在 673 K 下富 Cr 相形成的动力学过程和机制. 图 1 为富 Cr 相颗粒平均粒径及颗粒数密度随着 kMC 模拟步长的演化变

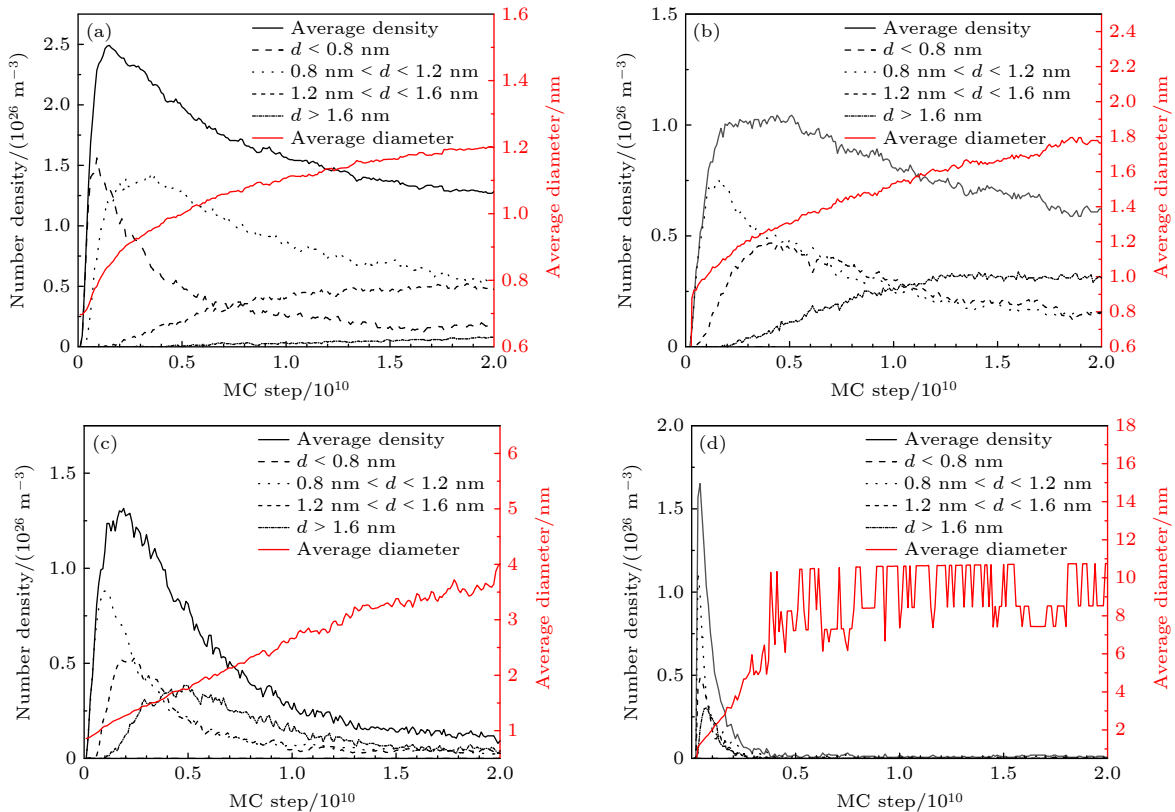


图 1 673 K 下 kMC 模拟 1.28×10^5 个原子超晶胞计算得到的二元合金富 Cr 相平均粒径、不同粒径分布范围对应颗粒数密度, 以及总颗粒数密度随模拟总步长演变趋势曲线 (a) Fe-Cr (12.8%); (b) Fe-Cr (20.0%); (c) Fe-Cr (30.0%); (d) Fe-Cr (40.0%)

Fig. 1. Predicted average diameter and number density of precipitates of Fe-Cr alloys obtained by kMC simulations using a supercell model containing 1.28×10^5 atoms, and the total number of density precipitates versus the kMC duration: (a) Fe-Cr (12.8%); (b) Fe-Cr (20.0%); (c) Fe-Cr (30.0%); (a) Fe-Cr (40.0%).

化曲线. 富 Cr 相识别算法中每个广义晶格格点 Cr 原子含量计算截断半径在 Fe-Cr (12.8%) 合金体系中设置为第 2 次临近 ($C_{th} = 2$), 而对于 Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 合金则经过测试后设置为第 3 次临近格点定义的半径 ($C_{th} = 3$). 此外, 富 Cr 纳米团簇或 α' 相定义的广义晶格格点 Cr 浓度阈值为 95.0%, 即浓度只有高于该临界阈值的广义晶格格点才被归属为富 Cr 相.

从图 1 可以看出, 对于模拟 Fe- x % Cr 合金 ($x = 12.8\%$, 20.0% 和 30.0%), 富 Cr 相纳米颗粒在 kMC 模拟的初始 3.0×10^9 步长内都出现了一个粒子数密度暴涨的过程, 而 Fe-Cr (40.0%) 合金富 Cr 相粒子数密度暴涨阶段发生在 kMC 模拟初始 1.0×10^9 步以内. 对于本文研究的 Fe-Cr 二元合金结构, kMC 模拟初期富 Cr 相纳米颗粒暴涨阶段称为富 Cr 团簇的形核-生长阶段. 富 Cr 相颗粒数密度达到峰值后开始减小, 但从图 1 可知, 对于本文研究的 4 种 Fe-Cr 合金其富 Cr 相平均粒径随着 kMC 模拟总步长的增加而增大, 这表明生长动力学机制已经由形核-生长阶段转变为熟化阶段^[1]. 针对 4 种成分的 Fe-Cr 二元合金 kMC 模拟结果分别进行描述.

对于 Fe-Cr (12.8%) 合金, 富 Cr 相颗粒可以划分为粒径 $d < 0.8$ nm, 0.8 nm $< d < 1.2$ nm, 1.2 nm $< d < 1.6$ nm 及 $d > 1.6$ nm 四个区间. 当 kMC 模拟总步长在 1.0×10^9 步以内, $d < 0.8$ nm 的富 Cr 团簇数量出现暴涨增加, 在大约 1.0×10^9 步 kMC 模拟总步长的阶段, 该粒径范围内的富 Cr 纳米团簇数量增加到峰值, 大约为 1.5×10^{26} m⁻³. 与此同时, 粒径在 0.8 nm $< d < 1.2$ nm 的富 Cr 相纳米颗粒数量也在快速增加, 但相较于 $d < 0.8$ nm 富 Cr 纳米团簇, 该粒径范围的富 Cr 相暴涨阶段持续到 kMC 模拟总步长约为 2.5×10^9 步时其数量密度达到峰值, 约为 1.25×10^{26} m⁻³. 对于 $d < 1.2$ nm 的富 Cr 纳米颗粒, 其颗粒数密度暴涨阶段在达到峰值后即进入快速减小阶段, 这个过程可直观地从图 1(a) 中看到. 在 $d < 1.2$ nm 富 Cr 相颗粒密度减小同时, $d > 1.2$ nm 的富 Cr 相颗粒密度数随着 kMC 总模拟步长的积累而缓慢的增大. 显然, 对于 Fe-Cr (12.8%) 合金, kMC 模拟总步长小于 2.5×10^9 步阶段, 主要是 $d < 1.2$ nm 富 Cr 相纳米颗粒形核和生长过程; 在 kMC 总步长大于 2.5×10^9 步之后, $d > 1.2$ nm 富 Cr 相颗粒数量持续增加, 而 $d < 1.2$ nm 颗粒数迅速减小, 这对应于富 Cr 相熟

化阶段, 其机制类似于 Ostwald 机制. Fe-Cr (12.8%) 合金中富 Cr 相纳米颗粒平均粒径会随着 kMC 模拟步长的累积不断增大, 在达到 2.0×10^{10} 步总模拟 kMC 步长时其平均粒径达到 1.2 nm.

对于 Fe-Cr (20.0%) 合金, 从图 1(b) 可以看到富 Cr 相形核阶段纳米颗粒尺寸分布在 $d < 0.8$ nm 的很少, 几乎不可见. 对于该成分的 Fe-Cr 合金, 典型的富 Cr 纳米相粒径在形核-生长阶段主要分布在 0.8—1.6 nm 内. 富 Cr 相纳米晶核密度数暴涨阶段在 kMC 模拟初始 2.0×10^9 步主要粒径分布范围是 0.8 nm $< d < 1.2$ nm, 这个粒径分布范围的富 Cr 纳米相在 kMC 总模拟步长为 2.0×10^9 步时达到 7.5×10^{25} m⁻³ 峰值. 粒径分布范围在 1.2 nm $< d < 1.6$ nm 的富 Cr 相在 kMC 模拟前 4.0×10^9 步总步长范围内呈现一个逐渐增加的趋势, 并在 kMC 总步长约为 4.0×10^9 步的时候达到峰值 (5.0×10^{25} m⁻³), 而粒径范围在 0.8 nm $< d < 1.2$ nm 富 Cr 纳米颗粒在超过 2.0×10^9 步的结构演化后其粒子数密度迅速减小; 粒径大于 1.6 nm 的富 Cr 相纳米颗粒数密度在前 1.2×10^{10} 步模拟中持续增大, 随后该粒径范围粒子数密度会保持一个相对稳定的状态. Fe-Cr (20.0%) 合金中富 Cr 相纳米颗粒在达到 2.0×10^{10} 步总模拟步长时其平均粒径达到约 1.8 nm.

对于 Fe-Cr (30.0%) 二元合金, 图 1(c) 为富 Cr 纳米颗粒平均粒径、不同尺寸范围粒子数密度及总粒子数密度随 kMC 总演化步长演变曲线. 由于 Fe-Cr (30.0%) 二元合金中 Cr 原子含量远高于 Fe-Cr (12.8%), 类似于 Fe-Cr (20.0%) 合金 kMC 模拟结果, $d < 0.8$ nm 的富 Cr 纳米相在形核-生长阶段粒子数密度极小, 在图 1(c) 中也是几乎不可见. 当 kMC 模拟总步长数少于 3.0×10^9 步阶段, 主要是粒径分布范围在 0.8—1.6 nm 的富 Cr 相纳米颗粒粒子数密度均随着模拟步长的累积出现暴涨、达到峰值及后续的数量迅速减少的形核-生长演化过程. 对于粒径在 0.8 nm $< d < 1.2$ nm 的富 Cr 纳米颗粒, 粒子数密度暴涨发生在 kMC 模拟前 1.0×10^9 步, 纳米相粒子数峰值为 8.25×10^{25} m⁻³. 与此同时, 粒径为 1.2 nm $< d < 1.6$ nm 的富 Cr 相纳米相粒子数密度暴涨持续到 kMC 模拟累积步长为 2.0×10^9 步达到峰值为 5.0×10^{25} m⁻³, 随后出现快速减小趋势. 粒径 $d > 1.6$ nm 的富 Cr 相纳米颗粒也表现为在前 5.0×10^9 步粒子密度数先增大,

随后逐渐减小的变化趋势. 值得注意的是, 所有粒径范围统计的富 Cr 相纳米颗粒在 kMC 模拟总步长大于 1.5×10^{10} 步之后, 其粒子数密度随模拟步长的变化变得十分缓慢, 基本趋于平稳. 对于 Fe-Cr (30.0%) 合金, 富 Cr 相在进行 2.0×10^{10} 步 kMC 模拟后, 其平均粒径达到 4.0 nm.

图 1(d) 为 Fe-Cr (40.0%) 合金富 Cr 相纳米颗粒粒径随 kMC 总步长的演化过程. 由于 Fe-Cr (40.0%) 合金 Cr 原子含量显著高于其他 3 个 Fe-Cr 合金成分, 其富 Cr 相形成动力学过程从图 1(d) 来看也显著不同于图 1(a)–(c). 首先, 从富 Cr 相不同粒径分布范围颗粒数密度随 kMC 总结构演化步长变化曲线可以看到, Fe-Cr (40.0%) 合金中富 Cr 相时效过程在 673 K 退火温度下进行得非常迅速, 所有统计的不同粒径分布范围的富 Cr 相纳米相粒子数密度暴涨阶段都发生在前 1.0×10^9 步, 随后即快速减小; 当 kMC 总步长超过 5.0×10^9 步之后, 富 Cr 相纳米颗粒数密度不再随着总模拟步长发生显著改变; 与此同时, 当 kMC 总模拟步长大于 5.0×10^9 步之后, 富 Cr 相平均粒径尺寸稳定在 9.0 nm. 对于 Fe-Cr (40.0%) 合金, 不同粒径范围内富 Cr 相颗粒数密度在暴涨阶段与 Fe-Cr (20.0%) 和 Fe-Cr (30.0%) 合金成分没有显著差异, 但与 Fe-Cr (12.8%) 合金有显著不同. 例如, Fe-Cr (12.8%) 合金富 Cr 相总粒子数密度达到 $2.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, 显著高于 Fe-Cr (40.0%) 合金 kMC 模拟给出的 $1.3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 结果.

Bonny 等^[11] 预测了 673 K 下 Fe-Cr (11.8%) 合金在初始富 Cr 相核阶段, 其粒子数密度峰值可以达到 $1.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. 本文预测的相同温度下 Fe-Cr (12.8%) 合金富 Cr 相总粒子数密度达到 $2.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, 显著高于文献预测数值, 其中可能的原因有 Cr 浓度的差异、磁性及 EAM 势函数不同. 作为参考, 文献 [20] 给出了 Fe-11Cr-0.7W 合金在 673 K 时效 10^4 h 后富 Cr 相粒子数密度为 $1.1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, 远远低于 Bonny 等^[11] 及本文预测的结果. kMC 理论模拟结果与实验的差异可能与模拟晶胞体积有限及计算能量采用的刚性晶格近似模型带来的误差有关. 针对模拟晶胞体积的影响, 测试了包含 1.024×10^6 个原子的 Fe-Cr (12.8%) 及 Fe-Cr (30.0%) 合金模型, 预测得到富 Cr 相粒子数密度达到峰值时均在 10^{26} m^{-3} , 与对应 1.28×10^5 个原子体系 kMC 模拟结果类似.

图 2 为 4 种 Fe-Cr 合金在 kMC 模拟 2.0×10^{10} 步后得到的微观结构, 可以看到富 Cr 纳米相形貌及分布状态随着 Cr 原子含量的增大发生显著的改变. 对于浓度较低的 Fe-Cr (12.8%) 合金, 富 Cr 相纳米颗粒在 α 相中分布状态基本是孤立分散状态, 图 2(a) 中基本没有观察到富 Cr 相颗粒相互粘连和团聚的形态; 对于中间浓度的 Fe-Cr (20.0%) 和 Fe-Cr (30.0%) 合金, 从图 2(b), (c) 可以看到, 富 Cr 相纳米颗粒逐渐呈现由孤立分布形态向粘连聚集形态过渡; 对于, 最高浓度的 Fe-Cr (40.0%) 合金, 从图 2(d) 可以看到富 Cr 相基本呈现条带状分布形态. 为了进一步分析不同 Cr 浓度的 Fe-Cr 二元合金中相分离形态和过程, 引入基于空间归一化 Gauss 函数作为基组的质量密度场空间粗粒化分析方法, 可将图 2 中空间离散粒子形貌直接转换为有限元连续介质模型, 更直观地定量或定性分析 kMC 粒子模拟结果得到的 Fe-Cr 合金时效不同阶段 α - α' 相微观形貌特征.

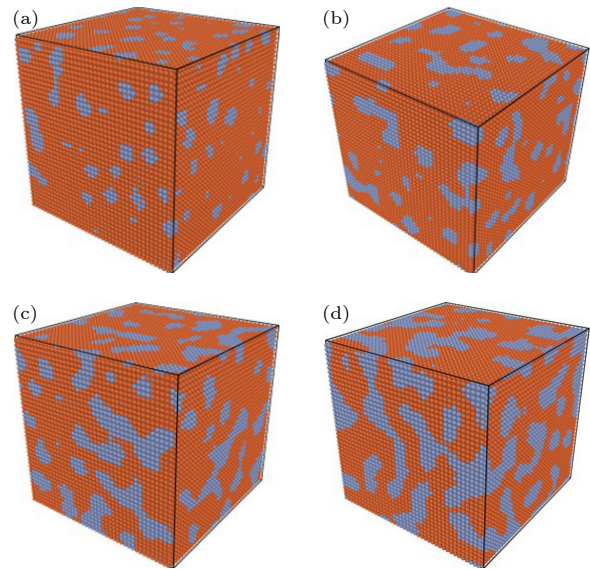


图 2 673 K 下 Fe-Cr 合金 kMC 模拟演化总步长为 2×10^{10} 步时其微观组织形貌 (a) Fe-Cr (12.8%); (b) Fe-Cr (20.0%); (c) Fe-Cr (30.0%); (d) Fe-Cr (40.0%). 图中 Fe 和 Cr 原子分别用黄色及蓝色表示

Fig. 2. Atomic structures are simulated by kMC in Fe-Cr alloys at 2×10^{10} steps at 673 K: (a) Fe-Cr (12.8%); (b) Fe-Cr (20.0%); (c) Fe-Cr (30.0%); (d) Fe-Cr (40.0%). Blue balls refer to Cr atoms and other yellow balls are Fe atoms.

3.1 质量密度场空间粗粒化模型参数测试

采用质量密度场空间粗粒化模型分析 Fe-Cr 合金时效结构演化前, 首先测试空间粗粒化模型中

最关键的计算参数,即有限元格点上 Cr 原子阈值浓度 (C_{th}) 收敛性及其对粗粒化微观组织形貌的影响. 将 kMC 离散粒子模型结果直接转换为连续介质模型 (类似于 PF 有限元模拟结果) 需要通过有限元格点 C_{th} 数值来定义其 α - α' 相的归属及相边界. 定义 $C_{th} = yC_{max}$, 其中 C_{max} 取值为 kMC 模拟晶胞进行有限元网格划分后 (计算采用 $100 \times 100 \times 100$ 网格), 基于 (4) 式和 (5) 式计算每个格点的总原子含量 ($C = C_{Fe} + C_{Cr}$) 后筛选出所有有限元格点原子含量最大值; y 取值在 0—1.0 范围. 由于本文研究的 4 种 Fe-Cr 二元合金 Cr 原子含量是全部低于 Fe 的浓度, 因此定义 $C_i < C_{th}$ 时, 有限元格点 i 归属于富 Cr 相 (α'), 其他有限元格点全部归属为铁素体 α 相.

以 Fe-Cr (12.8%) 合金为例, 选取 $y = 0.2, 0.4$ 和 0.6 三个数值来测试 C_{th} 取值对粗粒化 α - α' 双相微观形貌粗粒化计算结果的影响. 图 3 为采用 $C_{th} = 0.2C_{max}, 0.4C_{max}$ 及 $0.6C_{max}$ 后质量密度场空间粗粒化计算得到 Fe-Cr (12.8%) 微观组织形貌与 kMC 粒子模拟形貌的比较. 首先, 从 kMC 模拟得到的 Fe-Cr (12.8%) 合金形貌演化可以看到, 富 Cr 相形貌整体呈现颗粒状. 从图 3(a) 可以看到, 富 Cr 相纳米颗粒在 kMC 模拟初期, 形貌近似

可以用球形颗粒描述, 且在 Fe-铁素体基体中呈现孤立分散状态; kMC 累积 2.0×10^{10} 步结构演化后, 富 Cr 相颗粒尺寸显著增大, 但颗粒间分布形态很难准确直接从图 3(b) 观察得出. 在图 3(c), (d) 中, 绘制了选取 $C_{th} = 0.2C_{max}$ 后得到 α - α' 相空间分布形态, 可以得出选用该临界 Cr 浓度阈值, 空间粗粒化算法只能识别出 kMC 模拟演化结构中很少量的富 Cr 相纳米颗粒, 明显与图 3(a), (b) 结果不符; 进一步增大 $C_{th} = 0.4C_{max}$, 从图 3(e), (f) 可以看到, 空间粗粒化算法可以识别出更多的富 Cr 相颗粒及其空间分布形态; 最后, 采用 $C_{th} = 0.6C_{max}$, 在图 3(g), (h) 中可以看到大量的富 Cr 纳米相颗粒分布在 α 相中.

从图 3 可以得出, 当采用较大的 C_{th} 数值时, 富 Cr 相纳米颗粒密度和颗粒粒径都会显著增大. 针对 Fe-Cr (12.8%) 合金, 显然选用 $C_{th} = 0.2C_{max}$ 并不是合理的参数, 但单纯通过比较 kMC 模拟结果与 $C_{th} = 0.4C_{max}$ 和 $0.6C_{max}$ 的粗粒化结果也不能完全确定最佳的 C_{th} 取值. 为此, 进一步计算了富 Cr 相颗粒密度总数、颗粒平均粒径及相体积分数随着 kMC 演化步长的演变, 结果如图 4 所示. 图 4(a) 为富 Cr 相总颗粒数密度和平均粒径与 kMC 演化步长关系曲线, 并将结果与 kMC 计算曲线进

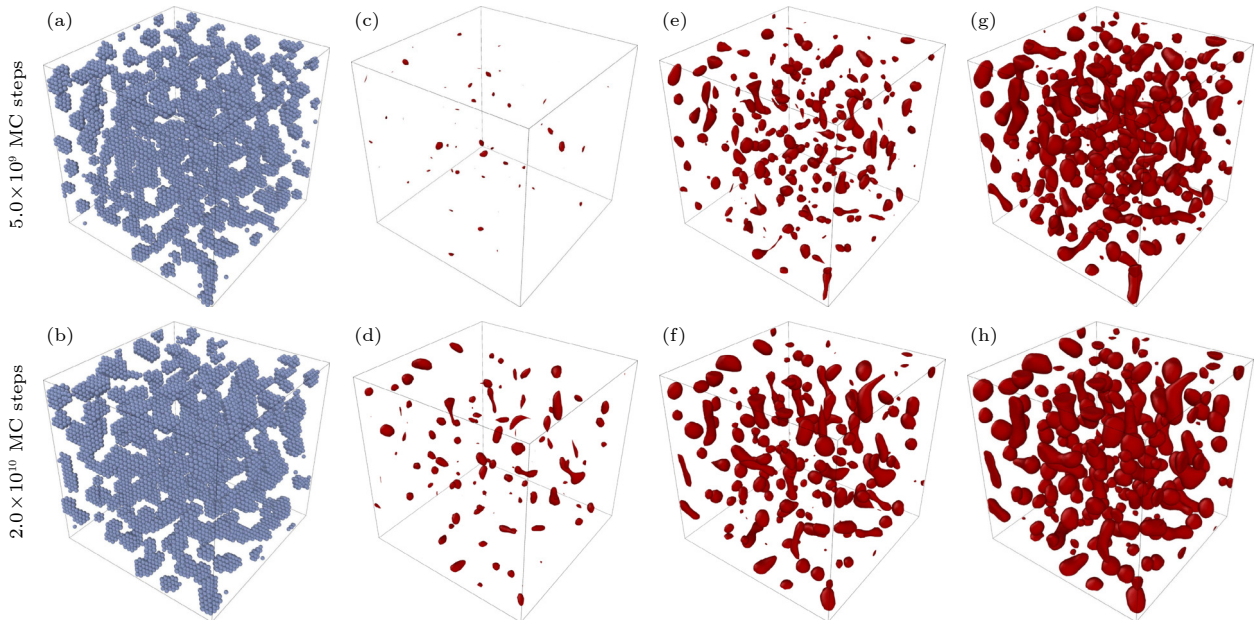


图 3 质量密度场空间粗粒化参数 C_{th} 数值测试及其对 Fe-Cr (12.8%) 合金中富 Cr 相微观形貌分析结果的影响 (a), (b) kMC 粒子模拟结果; (c), (d) $C_{th} = 0.2C_{max}$; (e), (f) $C_{th} = 0.4C_{max}$; (g), (h) $C_{th} = 0.6C_{max}$

Fig. 3. Testing the effect of threshold C_{th} values for extracting the Cr-rich precipitates on the phase morphologies in Fe-Cr (12.8%) alloy using the spatial coarse-graining method: (a), (b) Atomic obtained from kMC simulation results; (c), (d) $C_{th} = 0.2C_{max}$; (e), (f) $C_{th} = 0.4C_{max}$; (g), (h) $C_{th} = 0.6C_{max}$.

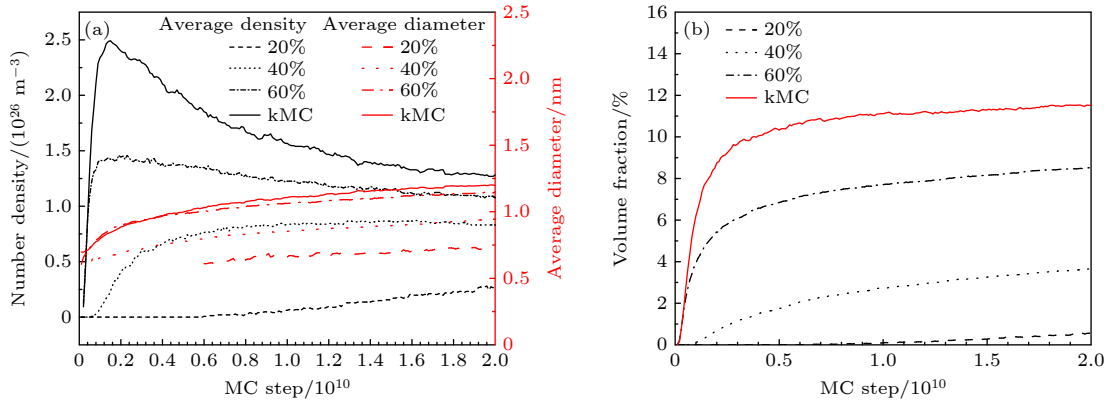


图 4 临界 C_{th} 取值不同时, Fe-Cr (12.8%) 合金粗粒化计算结果与 kMC 模拟结果的比较 (a) 富 Cr 相总粒子数密度和平均粒径; (b) 相体积分数

Fig. 4. Comparison of Cr rich phase calculated from coarsening of Fe-Cr (12.8%) alloy with kMC simulation results at different critical C_{th} values: (a) Total particle density, average particle size; (b) phase volume fraction.

行比较. 图 4(b) 为 kMC 和粗粒化计算得到的富 Cr 相体积分数随模拟步长的变化曲线. 综合图 4(a), (b) 的计算结果, 可以得出对于 Fe-Cr (12.8%) 合金, 当选用 $C_{th} = 0.6C_{max}$ 临界阈值进行粗粒化计算, 得到的富 Cr 相相关性质能够与 kMC 模拟结果符合较好, 因此对于该浓度的 Fe-Cr 二元合金, 后续空间粗粒化计算和分析均采用 $C_{th} = 0.6C_{max}$. 显然, 对于其他浓度的 Fe-Cr 二元合金, C_{th} 参数需要分别进行上述测试予以确定. 具体而言, 针对 Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 粗粒化模型计算, 均选用 $C_{th} = 0.4C_{max}$.

3.2 Fe-Cr 合金微观形貌空间粗粒化模型结果

基于 3.1 节对不同 Cr 浓度 Fe-Cr 二元合金空间粗粒化模型 C_{th} 阈值的测试与收敛性分析, 对 4 种合金在时效不同阶段的 $\alpha-\alpha'$ 相微观形态及其空间分布特征进行定性分析. 通过定性比较和分析粗粒化微观组织形貌与 Fe-Cr 合金中 Cr 原子含量及 kMC 模拟总步长的相关性, 本文建立的离散粒子模拟耦合连续质量密度场的杂化微结构演化算法, 能可靠地用于分析 Fe-Cr 合金时效微观组织结构演变过程和机制. 第 4 节将进一步针对 Fe-Cr 合金中富 Cr 相相体积分数、平均粒径及粒子数密度随 kMC 总步长变化进行定量的分析和比较.

图 5 为 Fe-Cr (12.8%) 合金时效 1.0×10^9 , 5.0×10^9 , 1.0×10^{10} 和 2.0×10^{10} 步后得到的 kMC 演化晶格原子结构及对应空间粗粒化得到的 $\alpha-\alpha'$ 相微观形态. 在图 5(a)–(d) 中, kMC 模拟得到的富 Cr

相形貌基本呈现颗粒状形态; 图 5(e)–(h) 空间粗粒化后的富 Cr 相形貌也基本呈现类似的颗粒状, 纳米相空间相对分布形态可以从图 5(i)–(l) 中定性观察得出为离散颗粒分布形式. 基于图 5 的空间粗粒化得到富 Cr 相形貌结果, Fe-Cr (12.8%) 合金中时效形核机制可以确定为形核-生长过程, 即 Cr 原子通过空位交换机制在原子尺度上发生聚集产生初始的富 Cr 纳米团簇; 富 Cr 的纳米团簇后续生长类似于 Ostwald 熟化过程.

图 6 为 Fe-Cr (20.0%) 合金不同时效阶段如 1.0×10^9 步、 5.0×10^9 步、 1.0×10^{10} 步和 2.0×10^{10} 步后得到的 kMC 演化晶格原子结构及对应空间粗粒化模型得到的 $\alpha-\alpha'$ 相微观形态. 显然, 从 kMC 模拟原子尺度得到结构来看 (图 6(a)–(d)), 时效初期仍然可以看到富 Cr 相纳米颗粒分散在铁素体基体中, 形态偏离简单球颗粒; 随着模拟步长总数增加, 富 Cr 相颗粒发生了交联, 但具体空间分布形态难以直接观察 kMC 模拟结果得到. 图 5(e)–(h) 为对应的空间粗粒化转换后的富 Cr 相在不同时效阶段的相貌及空间分布情况, 可以得出在 Fe-Cr (20.0%) 合金时效初期富 Cr 相的形核阶段具有类似于 Fe-Cr (12.8%) 结构中颗粒状分布形态, 但颗粒形状则偏离球形. 随着时效进程的增加, 富 Cr 相颗粒尺寸在增加的同时, 相互之间发生粘连, 形成空间联通的复杂网络结果, 这个与 Fe-Cr (12.8%) 模拟结果完全不同. 需要指出的是, 通过观察图 5(i)–(l) 中给出的富 Cr 相形态演化空间粗粒化模型二维截面图, 可以得出在 Fe-Cr (20.0%) 合金中富 Cr 相体积相对含量仍然是较少的. 富 Cr 相即使在 kMC

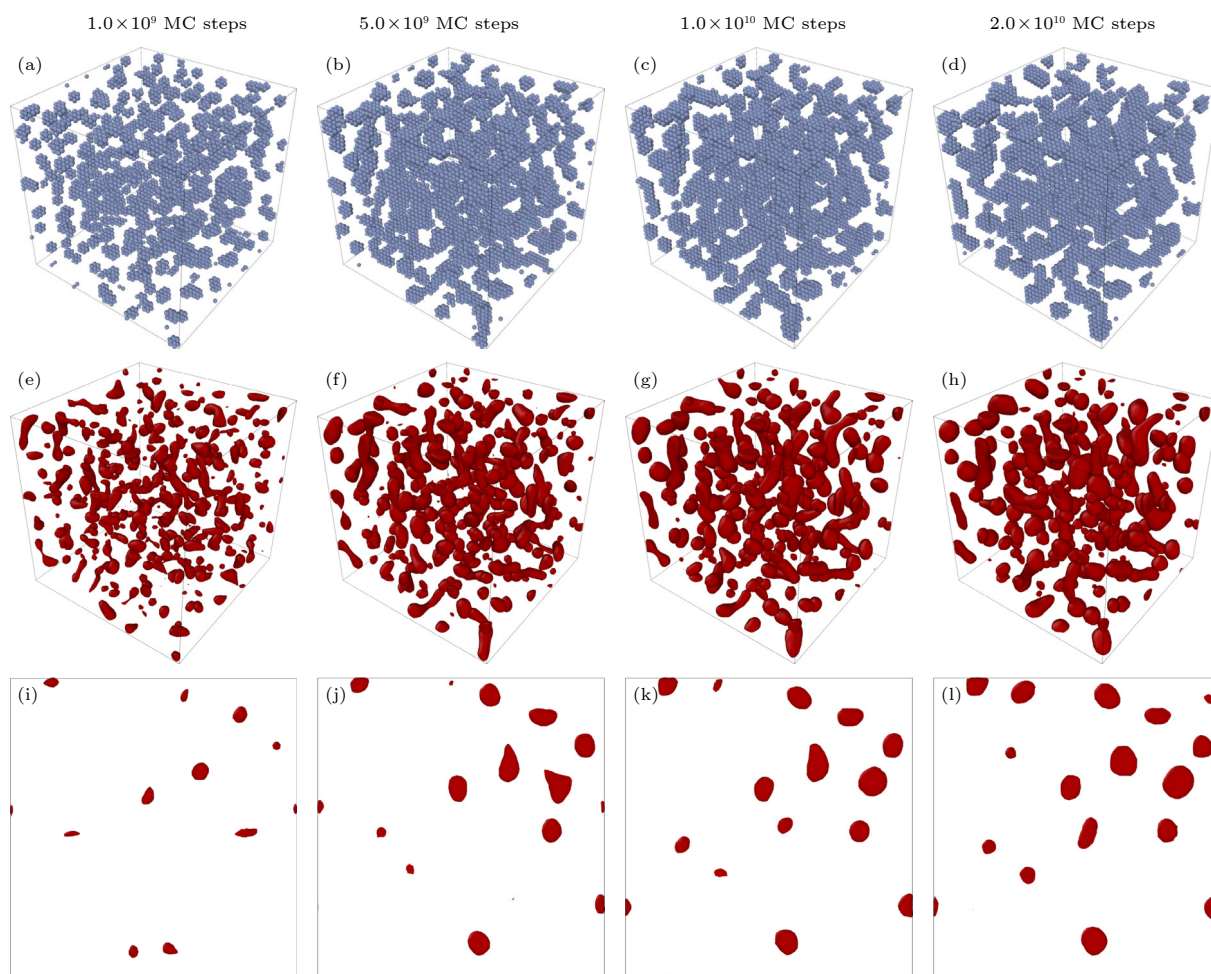


图 5 富 Cr 相在 Fe-Cr (12.8%) 合金中 kMC 模拟 1.28×10^5 个原子晶胞 (a)–(d) 不同时效阶段原子尺度晶体结构; (e)–(h) 对应质量密度场空间粗粒化形貌分析三维空间分布图; (i)–(l) 典型二维截面图

Fig. 5. Cr-rich phase is simulated by kMC in Fe-Cr (12.8%) alloy with 1.28×10^5 atoms: (a)–(d) Atomic structures obtained from kMC at different kMC steps; (e)–(h) 3D phase morphologies of Cr-rich precipitates in ferrite matrix; (i)–(l) phase morphologies illustrated on 2D slices.

模拟时效 2.0×10^{10} 步之后也没有形成连续且联通的蠕虫状分布形态. 综上, Fe-Cr (20.0%) 合金中富 Cr 相时效机制兼具 NG 和 SD 机制部分特征, 在形核阶段偏向于 NG 机制, 但在富 Cr 相熟化阶段形态更接近于 SD 分解形貌.

图 7 为 Fe-Cr (30.0%) 合金时效不同阶段富 Cr 相 kMC 及空间粗粒化模型给出的形貌演化过程. 图 7(a)–(d) 为 Fe-Cr (30.0%) 合金富 Cr 相 kMC 粒子模拟形貌演变特征, 类似于图 6(a)–(d) 给出的 Fe-Cr (20.0%) 合金模拟结果, 在 kMC 模拟初期形核阶段都存在富 Cr 纳米颗粒形貌. 在 kMC 模拟总步长大于 5.0×10^9 步之后, Fe-Cr (30.0%) 合金中富 Cr 相空间形貌已经呈现出空间交联网络结构特征, 而这个特征对于 Fe-Cr (20.0%) 合金则出现在 kMC 模拟总步长大于 1.0×10^{10} 步之后. 从

图 7(e)–(h) 的空间粗粒化结果可以看到, 富 Cr 相在时效不同阶段均呈现类似于条带状分布形貌特征; 随着时效模拟总步长的增加, 条带状的富 Cr 相不断变粗和变宽, 并且富 Cr 条带之间空间交联程度增大, 最终形成复杂的三维蠕虫状网络结构. 富 Cr 相蠕虫交联网络结构形态演化在图 7(i)–(l) 中也可以清楚观察到. 综合 kMC 及空间粗粒化富 Cr 相形貌分析, 可以得出 Fe-Cr (30.0%) 合金, 673 K 下时效机制基本为条幅分解过程, 即 SD 机制.

图 8 为最高 Cr 浓度的 Fe-Cr (40.0%) 合金时效结构演化 kMC 模拟结果及对应空间粗粒化模型. 从图 8(a)–(d) 可以看到, 该浓度下的 Fe-Cr 二元合金形核阶段富 Cr 相形貌显著不同于其他 3 个含量的合金. 对于 Fe-Cr (40.0%) 合金, kMC 模拟初始阶段, 富 Cr 相完全呈现条带状形貌特征,

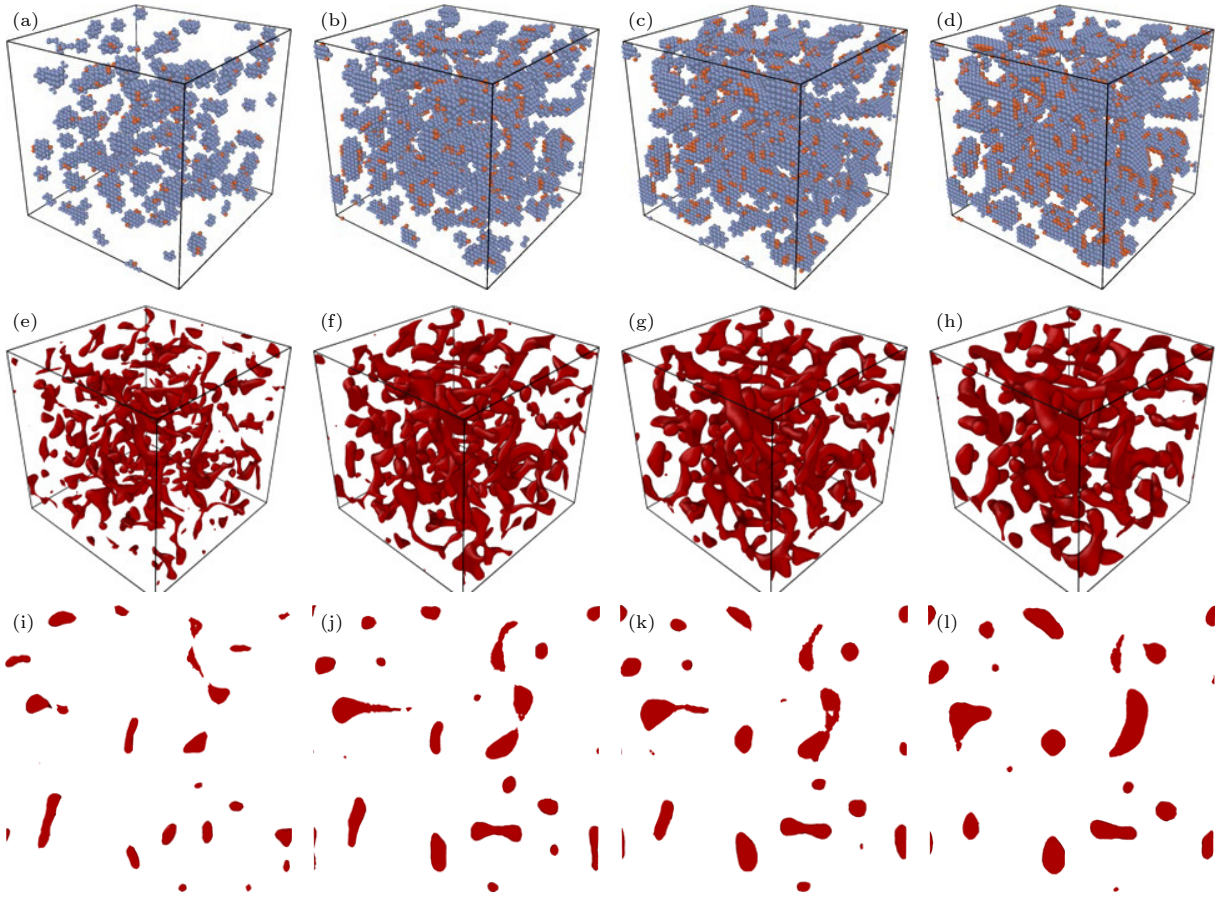


图6 富Cr相在Fe-Cr (20.0%)合金中kMC模拟 1.28×10^5 个原子晶胞 (a)–(d)在不同时效阶段原子尺度晶体结构; (e)–(h)对应质量密度场空间粗粒化形貌分析三维空间分布图; (i)–(l)典型二维截面图

Fig. 6. Cr-rich phase is simulated by kMC in Fe-Cr (20.0%) alloy with 1.28×10^5 atoms: (a)–(d) Atomic structures obtained from kMC at different kMC steps; (e)–(h) 3D phase morphologies of Cr-rich precipitates in ferrite matrix; (i)–(l) phase morphologies illustrated on 2D slices.

这种形貌特征在空间粗粒化模型中呈现的十分明显,如图8(e)–(h)所示.富Cr的条带随着kMC模拟步长的增大,条带变宽,但其空间交联蠕虫状网络结构并没有出现更复杂的演化.从图8(i)–(l)观察到,Fe-Cr (40.0%)合金富Cr相的三维交联蠕虫状网络结构在kMC模拟初期就已经基本形成,在后续时效模拟进程中只是条带的宽度发生变化,交联网络复杂程度基本保持不变.基于空间粗粒化模型,可以明确Fe-Cr (40.0%)合金时效为条幅分解过程,即SD机制.

值得指出的是, Martinez等^[7]此前采用更精确的原子间势函数模型结合kMC模拟研究了Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (35%)和Fe-Cr (50%)等3种Fe-Cr合金在773 K下时效微结构演化过程.对于Fe-Cr (20.0%)合金, kMC模拟结果表明富Cr相微观尺度形貌特征是以孤立的 α' 相为主,因此得出该成分的Fe-Cr合金时效机制是NG机理.针对另

外两个Cr含量更高成分的模拟则揭示了以三维联通蠕虫状管道结构为主的富Cr相空间分布结构特征,因此认为是SD机理.对于Cr原子含量高于30%的Fe-Cr合金,本文研究得出的时效机制与文献^[7]一致.但对于Fe-Cr (20.0%)合金,基于空间粗粒化微结构特征研究得出其时效机制可能是处于NG和SD过渡阶段,即时效初期富Cr相形核阶段机制更接近NG过程,而在富Cr相熟化阶段其结构形貌特征更符合SD过程.实验方面, Miller等^[21]采用原子探针分析观察到Fe-Cr (17.0%)合金富Cr相呈现孤立颗粒状空间分布特征,而在Fe-Cr (32.0%)和Fe-Cr (45.0%)合金中则呈现三维网络结构.对于介于上述成分之间的Fe-Cr (24.0%)合金,富Cr相分布处在临界浓度位置,即兼具孤立分布与三维连续分布两种特征组织.本文研究4种不同Cr原子含量Fe-Cr二元合金富Cr相微观组织形态特征基本与前人理论和实验研究结论一致.

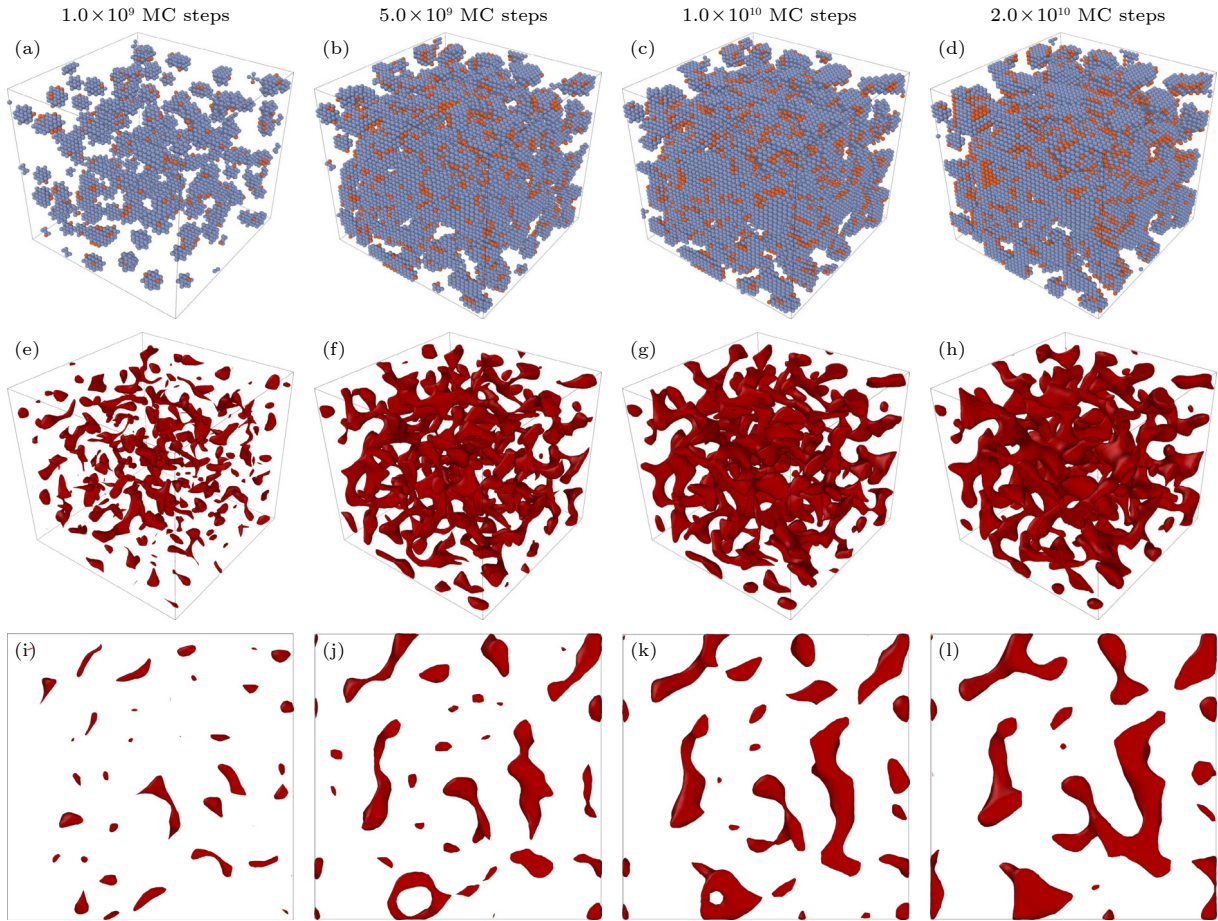


图 7 富 Cr 相在 Fe-Cr (20.0%) 合金中 kMC 模拟 1.28×10^5 个原子晶胞 (a)–(d) 在不同时效阶段原子尺度晶体结构; (e)–(h) 对应质量密度场空间粗粒化形貌分析三维空间分布图; (i)–(l) 典型二维截面图

Fig. 7. Cr-rich phase is simulated by kMC in Fe-Cr (20.0%) alloy with 1.28×10^5 atoms: (a)–(d) Atomic structures obtained from kMC at different kMC steps; (e)–(h) 3D phase morphologies of Cr-rich precipitates in ferrite matrix; (i)–(l) phase morphologies illustrated on 2D slices.

综合对 4 种 Fe-Cr 合金成分富 Cr 相在不同时效阶段 kMC 模拟原子结构模型实施空间粗粒化转换得到的形貌演化分析, 看到空间粗粒化模型可以方便地定性观察和分析富 Cr 相随着 Cr 浓度增大, 在时效不同阶段其微观形貌及空间分布形态变化特征, 有利于定性认识 Fe-Cr 合金时效对应的 NG 和 SD 机制是如何受到时效温度及溶质原子含量变化而改变的。

4 结果分析与讨论

4.1 时效结构微观形貌演变与原子序参量相关性

Fe-Cr 合金时效过程中无论富 Cr 相形核机制是 NG 或是 SD 机理, 其原子尺度上结构都存在 Cr 原子从 Fe-铁素体基体中偏聚的迁移过程, 因此

导致 Cr 原子周围 Fe 原子配位结构发生显著的改变, 这种结构变化在可以通过计算 Cr 原子的 SRO 参量来予以定量表征. 图 9 为本文研究的 4 种 Fe-Cr 合金体系 SRO 参数及总的富 Cr 纳米颗粒粒子数密度, 随着 kMC 演化总步长增加而变化的曲线. Cr 原子 SRO 参量变化呈现两个区域特征: 在 kMC 模拟初始阶段, SRO 参数存在随着 kMC 模拟步长增加而迅速增大, 并且 SRO 参数增大阶段与富 Cr 相粒子数密度暴涨阶段对应的 kMC 步长区间基本一致; 当 kMC 模拟总步长足够长的情况下, 本文涉及的 4 个 Fe-Cr 合金结构 Cr 原子 SRO 参数均趋于饱和值, 基本不随 kMC 步长的增加而显著变化. 从图 9 还可得出, 在 SRO 数值达到饱和后很长的一段 kMC 模拟步长范围内, 富 Cr 相粒子数密度仍然在持续减小. 就本文计算得到 Fe-Cr (12.8%), Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr

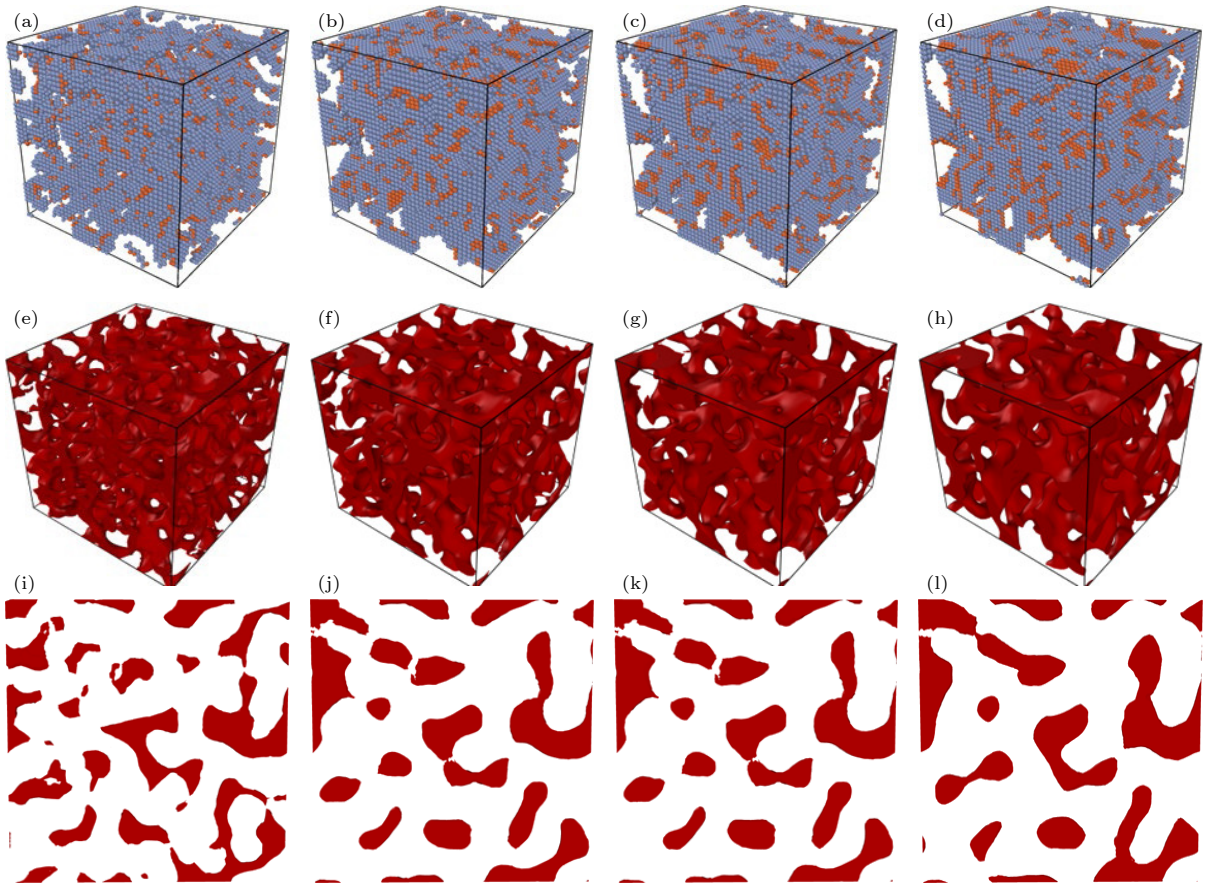


图 8 富 Cr 相在 Fe-Cr (40.0%) 合金中 kMC 模拟 1.28×10^5 个原子晶胞 (a)–(d) 不同时效阶段原子尺度晶体结构; (e)–(h) 质量密度场空间粗粒化形貌分析三维空间分布图; (i)–(l) 典型二维截面图

Fig. 8. Cr-rich phase is simulated by kMC in Fe-Cr (40.0%) alloy with 1.28×10^5 atoms: (a)–(d) Atomic structures obtained from kMC at different kMC steps; (e)–(h) 3D phase morphologies of Cr-rich precipitates in ferrite matrix; (i)–(l) phase morphologies illustrated on 2D slices.

(40.0%)这 4 个体系 SRO 参数饱和值而言, Cr 原子含量增大导致该参数增大, 表明 Cr 原子聚集的趋势是依次变强的. 此前, Bonny 等^[11]采用 kMC 模拟在 673 K 温度下研究了 Fe-Cr (11.8%) 合金时效过程, 计算了 Cr 原子 SRO 参数及富 Cr 相粒子数密度随着模拟总步长的演变曲线, 得到了与本文类似的变化关系, 即 SRO 参数在 Fe-Cr 合金富 Cr 相纳米结构形成的初期就会迅速增大并趋于饱和. 此后富 Cr 相虽然其微观组织形貌还会继续发生显著的演化, 如形成三维交联蠕虫状网络结构等过程, 但对应的 Cr 原子 SRO 参数基本不再发生显著增大. 综上, 可以得出 Cr 原子 SRO 参数比较适合于分析富 Cr 纳米相形核-生长阶段 Fe-Cr 二元合金原子尺度晶体原子排列由于 Cr 原子聚集引起的显著的改变, 但对于时效后期富 Cr 相熟化阶段的形态演变基本不再敏感, 不能用于时效熟化阶

段原子-分子尺度 Fe-Cr 合金微观组织形貌演变机制的分析.

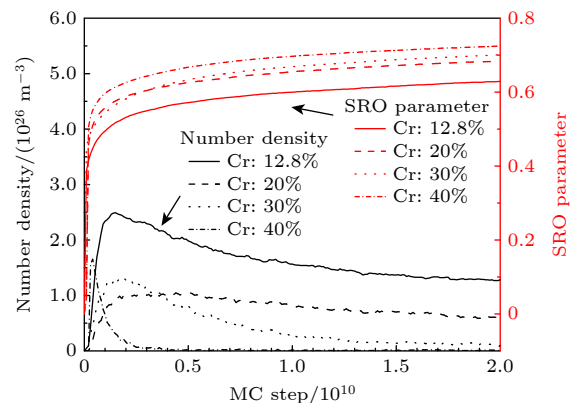


图 9 4 种 Fe-Cr 二元合金原子 SRO 与富 Cr 相粒子数密度随着 kMC 模拟总步长增加的变化

Fig. 9. Variations of SRO and Cr-rich precipitates versus total number of kMC steps for four different Fe-Cr binary alloys.

4.2 粗粒化模型中 Cr 原子含量空间自关联函数分析

3.2 节定性分析了 4 种 Fe-Cr 二元合金时效不同阶段富 Cr 相空间粗粒化模型形貌演变过程, 要定量对条幅分解产生的 α - α' 双相微观组织形貌进行表征, 计算了 Cr 空间原子含量分布自关联函数 (autocorrelation function, ACF), 如下所示 [8,9]:

$$R_k = \frac{\sum_{r=0}^{r_{\max}-k} (c_r - c_0)(c_{r+k} - c_0)}{\sum_{r=0}^{r_{\max}} (c_r - c_0)^2} \quad (7)$$

式中, c_r 表示半径为 r 且厚度为 k 的球壳内 Cr 原子含量, 球壳原点位置为粗粒化模型中任意有限元网格格点; c_0 表示 Fe-Cr 二元合金中 Cr 平均原子含量; r_{\max} 取值为 kMC 模拟晶胞最长边长, 但对于本文研究的 BCC 超晶胞, 取值为晶格常数一半, 这是由于计算采用了三维周期性边界条件.

图 10 为 4 种 Fe-Cr 合金成分对应的 Cr 原子含量空间分布 ACF 在不同时效阶段的曲线. 针对

Fe-Cr 时效结构, Cr 空间浓度分布 ACF 最重要的信息为第 1 个波谷位置及波谷右侧第 1 个波峰位置. ACF 曲线第一个波谷位置给出了相邻 α 与 α' 相平均距离; 而 ACF 曲线第 1 个波峰位置则给出了两个相邻 α 相或 α' 相之间的平均距离, 对于条幅分解产生的条带状组织而言, 这对应于条幅分解的特征波长. 从图 10(a) 可以看到, Fe-Cr (12.8%) 合金时效不同阶段 ACF 曲线变化不显著, 第 1 个波谷位置大约为 0.9 nm; 其右侧第 1 个波峰不显著, 位置随着 kMC 步长累积而发生右移, 即富 Cr 相颗粒间距逐渐增大, 并且在运行 2.0×10^{10} 步结构演化后数值为 2.0 nm. 对于 Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 合金, 从图 10(b) — (d) 可以得出, 这 3 组 Cr 含量的 Fe-Cr 合金富 Cr 相微观组织随 kMC 时效进行, ACF 曲线演化较为显著, 特别是在 2.0×10^{10} 步的 kMC 模拟总步长时 ACF 曲线上第 1 个波谷和其右侧第 1 个波峰位置都十分显著, 完全与 Fe-Cr (12.8%) 合金不同. 具体来讲, Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 合金 ACF 曲线第 1 个波谷位置在 2.0×10^{10}

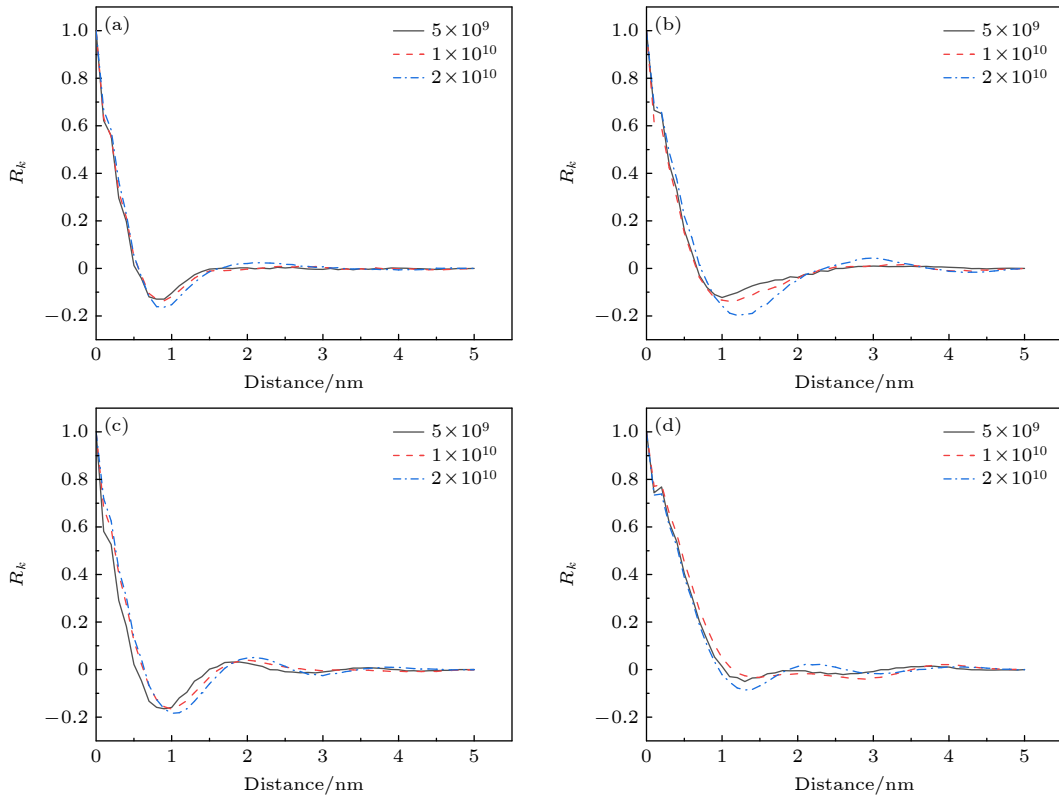


图 10 基于质量密度场空间粗粒化模型计算的 Fe-Cr 合金 Cr 原子含量空间分布 ACF 在 kMC 不同时效阶段曲线 (a) Fe-Cr (12.8%); (b) Fe-Cr (20.0%); (c) Fe-Cr (30.0%); (d) Fe-Cr (40.0%)

Fig. 10. Obtained Cr atomic concentration ACF profiles at different aging stages in kMC simulations for four Fe-Cr alloys: (a) Fe-Cr (12.8%); (b) Fe-Cr (20.0%); (c) Fe-Cr (30.0%); (d) Fe-Cr (40.0%).

步 kMC 步长时, 对应的距离分别是 1.25 nm, 1.0 nm 和 1.30 nm; 而右侧第 1 个波峰位置对应距离分别是 3.0 nm, 2.1 nm 和 2.25 nm. 由于对于不同 Cr 含量下 Fe-Cr 合金, 在相同 kMC 总演化步长下对应的时效真实物理时间尺度不同, 上述数值不能直接用于比较不同 Fe-Cr 体系微观组织特征. 总体而言, 从图 10 中的 ACF 曲线结果可以看到, Fe-Cr (12.8%) 合金富 Cr 相微观形貌空间分布特征的确不同于其他 3 组 Fe-Cr 合金成分, 这表明该组分的合金富 Cr 相析出机制与其余 3 组 Fe-Cr 合金不同. 上述结果与图 5—图 8 中给出的富 Cr 相微观形貌随着 kMC 模拟总步长及 Fe-Cr 合金成分相关性分析一致.

4.3 基于粗粒化模型分析 Fe-Cr 合金时效富 Cr 相时效动力学参数

本文将进一步采用空间粗粒化后得到的 4 种 Fe-Cr 二元合金微观形貌特征演变来进一步分析富 Cr 相时效动力学性质. 图 11(a) 为 4 种 Fe-Cr 合金富 Cr 相体积分数随着时间 kMC 总步长增加的变化曲线. 对于本文研究的所有 Fe-Cr 合金, 富 Cr 相体积分数随着时效时间增加呈现单调递增的变化曲线. 此外, 富 Cr 相体积分数随 Fe-Cr 二元合金 Cr 含量的增加而增多. 例如当 kMC 总模拟步长达到 2.0×10^{10} 步时, 富 Cr 相体积分数对于 Fe-Cr (12.8%), Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 分别为 8.0%, 9.5%, 14.0% 和 30.0%. Yan 等 [5] 采用 PF 方法模拟了 Fe-Cr (35%) 合金中富 Cr 相体积分数随时效时间的变化, 并预测了该 Fe-Cr 合金富 Cr 相体积分数在时效长时间后达到 22.5%. 由于 Fe-Cr (35%) 合金成分介于本文研究的 Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 合金成分之间, 文献 [5] 预测的 35% Cr 含量 Fe-Cr 合金富 Cr 相体积分数也介于后者之间. 因此, 本文 kMC 模拟结合质量密度场空间粗粒化模型预测的富 Cr 相体积分数随着 Fe-Cr 合金中 Cr 原子含量增大而增大的定量关系是可靠的.

图 11(b) 为富 Cr 相粒径随 kMC 演化步长或时效时间变化的曲线. 文献 [7] 提出, Fe-Cr 合金时效产生富 Cr 相平均粒径随时效时间的演变可以划分为 3 个阶段: 富 Cr 形核阶段、长大阶段和熟化阶段. 平均粒径随时效时间变化曲线在上述 3 个阶段对应的斜率是不同的, 但动力学机制都可以用

$r(t) = kt^n$ 关系来描述, 其中 n 代表取双对数坐标后曲线的斜率. 上述动力学关系称为 Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) 定律或 Huse 生长定律 [22–24]. 本

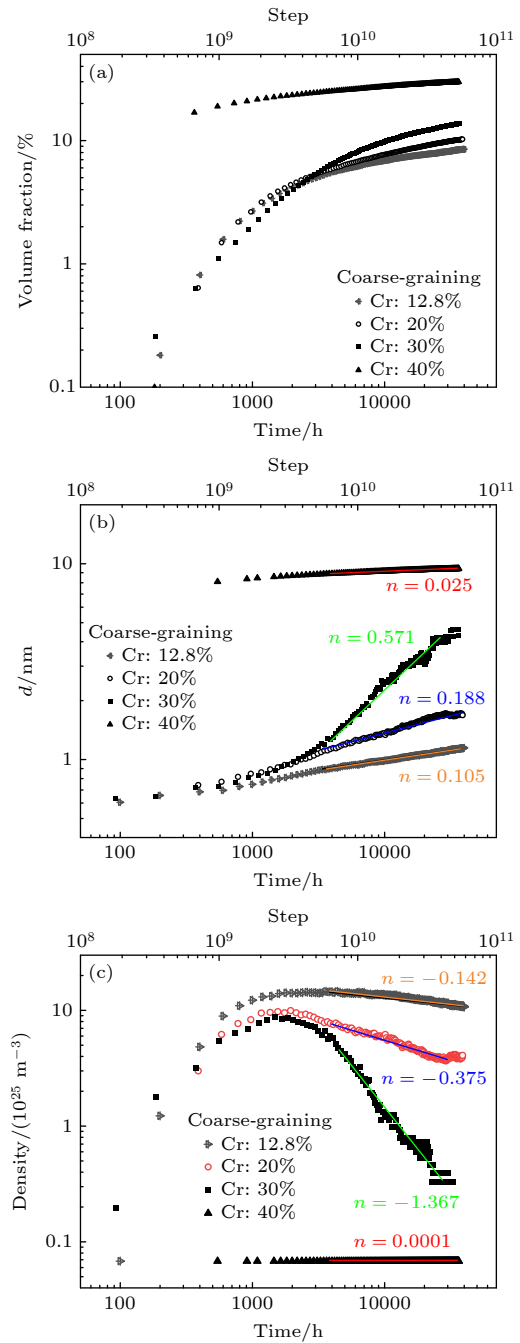


图 11 基于空间粗粒化模型分析 Fe-Cr 合金时效富 Cr 相形成动力学参数随 kMC 总步长及时效时间变化曲线 (a) 富 Cr 相体积分数; (b) 平均粒径; (c) 富 Cr 相颗粒数密度

Fig. 11. Variations of phase transformation kinetic parameters versus the total kMC simulation steps and physical aging time for the formation of Cr-rich precipitates in four different Fe-Cr binary alloys based on spatial coarse-grained mass density field description: (a) Volume fraction of Cr-rich phase; (b) average diameter of precipitates; (c) number of density of Cr-rich precipitates.

文针对时效后期熟化阶段的曲线进行了拟合, 并计算了 4 种 Fe-Cr 合金在该阶段对应 n 值, 如图 10(b) 所示. 对于满足理想的 LSW 定律的富 Cr 相生长动力学过程, 该斜率数值为 $1/3$. 本文研究的 Fe-Cr (12.8%), Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 对应 n 值分别为 0.105, 0.188, 0.571 和 0.025. 文献 [25] 研究了合金时效退火温度及成分对 n 值的影响, 发现 n 取值范围为 0.20—0.35. 由此可见, 本文研究的 Fe-Cr (20.0%) 时效熟化阶段生长动力学过程基本复合 LSW 定律, 其他 3 种成分的 Fe-Cr 二元合金时效熟化阶段机制与 LSW 理论预期偏离较显著. 本文给出的偏离理想 LSW 生长模型的结果可能和 kMC 模拟总步长有关系, 也与拟合曲线选取的数值范围有关. 总之, 图 11(b) 中针对 4 种合金熟化阶段线性部分的拟合仅作为定性参考, 揭示了 Fe-Cr 合金熟化阶段富 Cr 相平均粒径演变趋势随不同 Cr 浓度的变化规律.

图 11(c) 为富 Cr 相颗粒数密度随着时效时间的变化曲线. 对于时效后期熟化阶段的曲线部分可以在双对数坐标中进行线性拟合, 得到相关的斜率. 有研究发现熟化阶段富 Cr 相粒子数密度随时效时间递减曲线斜率与退火温度和合金成分密切相关. 例如 Yan 等 [5] 采用 PF 模拟方法研究了 Fe-Cr (35.0%) 合金分别在 70, 725 和 750 K 时效, 在熟化阶段拟合曲线得到的斜率分别是 -0.90 , -0.83 和 -0.67 . Novy 等 [26] 实验研究了 Fe-Cr (20.0%) 合金在 773 K 时效 1067 h 后计算得出的斜率是 -1.0 . 针对 Fe-Cr (12.8%), Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 合金, 得出斜率数值分别是 -0.142 , -0.375 , -1.367 和 0.0001 . 综合来看, 得到的富 Cr 相粒子数密度随时效时间演化曲线变化关系基本类似于文献 [5] 得到的相关结果, 但在熟化阶段曲线斜率存在比较大的差异. 特别是 Fe-Cr (40.0%) 合金, 熟化阶段粒子数密度基本可以认为是一个常数, 与时效时间无关. 需要指出的是, 基于球状颗粒形态假设在熟化阶段统计富 Cr 相颗粒密度数对于 Cr 含量高的 Fe-Cr 二元合金体系并不是一个十分合理的假设, 但从图 11(c) 仍然可以看到, 熟化阶段富 Cr 相颗粒密度数随 kMC 模拟总步长累积而呈现出对 Cr 浓度显著的依赖性. 显然, Fe-Cr (12.8%) 合金熟化阶段富 Cr 相粒子数密度随着 kMC 总步长的增加缓慢的减小. 这种减小的趋势在 Fe-Cr (20.0%) 和 Fe-Cr (30.0%) 合金中更

为迅速; 对于 Fe-Cr (40.0%) 合金, kMC 模拟中富 Cr 相形核-生长阶段经历的时间极短, 进入熟化阶段后微观条带状 α 与 α' 相基本不随 kMC 总模拟步长增加而发生显著改变 (图 8), 基于球形形貌近似计算出来的富 Cr 相粒子数密度基本不再随着模拟时间延长而改变.

采用 (1) 式—(3) 式, 可将 kMC 模拟步长直接换算为真实时效时间. 对于本文研究的 4 种 Fe-Cr 二元合金, 取 Fe 或 Cr 单个原子空位形成能为 2.18 eV, kMC 模拟总步长为 2×10^{10} 步时, 对应的时效时间约为 39800 h (12.8% Cr), 38917 h (20.0% Cr), 37067 h (30.0% Cr) 和 36333 h (40.0% Cr). 若取单个原子空位形成能为 1.60 eV, 则 kMC 总步长为 2×10^{10} 步时对应的时效时间迅速缩短到 1.78 h (12.8% Cr), 1.74 h (20.0% Cr), 1.65 h (30.0% Cr) 和 1.62 h (40.0% Cr) [7,11]. 正如 Bonny 等 [11] 此前指出的通过扩散动力学模型和参数将 kMC 模拟步长换算为实际物理时间存在很大的不确定性, 若采用不同文献提供的空位缺陷形成能或扩散迁移能垒等参数都导致换算得到的真实时效时间相差很大, 但这种换算提供了让 kMC 模拟步长能够与实验时效时间尺度进行定量直接比较可能性. 针对上述问题, Martínez 等 [7] 发展了更为复杂的扩散动力学和热力学物理模型, 并将其与 kMC 模拟结合起来研究 Fe-Cr 二元合金的富 Cr 相演化, 能够较好地复现实验时效微观组织演变过程. 总体而言, Cr 的含量增大加速 Fe-Cr 二元合金 α - α' 相分离动力学过程, 换算得到的 kMC 模拟真实时效时间也印证了该结论.

5 结 论

本文建立了一种将 kMC 离散粒子模拟算法与基于 Gauss 函数基组的质量密度场空间粗粒化模型耦合算法来模拟 Fe-Cr 二元合金富 Cr 相析出动力学机制及其微观组织形貌演变过程. 综合分析了 4 种 Fe-Cr 二元合金 kMC 模拟不同时效阶段得到的原子结构模型及其对应空间粗粒化模型演变过程, 得出对于 Cr 含量最低的 Fe-Cr (12.8%) 合金, 富 Cr 相析出在形核及熟化过程相微观形貌呈现孤立颗粒状分散空间分布状态, 属于形核-长大机制; 对于 Fe-Cr (30.0%) 和 Fe-Cr (40.0%) 合金, 富 Cr 相空间粗粒化形貌在初始形核阶段呈现分散

分布条带状特征, 在熟化阶段分散分布的条带发生粘连形成三维联通的蠕虫状微观组织, 因此可以断定时效机制为条幅分解. 对于 Fe-Cr (20.0%) 合金, 时效初始富 Cr 相呈现颗粒状离散分布特征, 但在随后熟化阶段则转变为三维蠕虫状分布形态, 因此该成分的 Fe-Cr 合金时效过程介于典型的 NG 和 SD 机制之间. 总之, 将质量密度场空间粗粒化模型与 kMC 模拟结合, 提供了一种分析合金时效不同阶段溶质相析出动力学参数和微观组织形貌演变的新思路和算法, 有助于未来开发多尺度理论模拟算法来进一步认识多元合金中溶质相时效物理机制.

参考文献

- [1] Terentyev D A, Bonny G, Malerba L 2008 *Acta Mater.* **56** 3229
- [2] Zhou J, Odqvist J, Höglund L, Thuvander M, Barkar T, Hedström P 2014 *Scr. Mater.* **75** 62
- [3] Shi J Q, Xue F, Peng Q J, Shen Y 2020 *Chin. J. Mater. Res.* **34** 328 (in Chinese) [史佳庆, 薛飞, 彭群家, 沈耀 2020 *材料研究学报* **34** 328]
- [4] Xu X, Westraadt J E, Odqvist J, Youngs T G A, King S M, Hedström P 2018 *Acta Mater.* **145** 347
- [5] Yan Z, Li Y, Zhou X, Zhang Y, Hu R 2017 *J. Alloys Compd.* **725** 1035
- [6] Eich S M, Beinke D, Schmitz G 2015 *Comput. Mater. Sci.* **104** 185
- [7] Martínez E, Senninger O, Fu C, Soisson F 2012 *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **86** 224109
- [8] Pareige C, Roussel M, Novy S, Kuksenko V, Olsson P, Domain C, Pareige P 2011 *Acta Mater.* **59** 2404
- [9] Guo W, Garfinkel D A, Tucker J D, Haley D, Young G A, Poplawsky J D 2016 *Nanotechnology* **27** 254004
- [10] Xu X, Odqvist J, Colliander M H, Thuvander M, Steuwer A, Westraadt J E, King S, Hedstrom P 2016 *Metall. Mater. Trans. A* **47** 5942
- [11] Bonny G, Terentyev D, Malerba L 2008 *Comput. Mater. Sci.* **42** 107
- [12] Erhart P, Caro A, Serrano De Caro M, Sadigh B 2008 *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **77** 134206
- [13] Nguyen-Manh D, Lavrentiev M Y, Dudarev S L 2008 *C. R. Phys.* **9** 379
- [14] Zhou J, Odqvist J, Ruban A, Thuvander M, Xiong W, Ågren J, Olson G B, Hedström P 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 326
- [15] Mukherjee D, Forslund A, Höglund L, Ruban A, Larsson H, Odqvist J 2022 *Comput. Mater. Sci.* **202** 110955
- [16] Olsson P, Wallenius J, Domain C, Nordlund K, Malerba L 2005 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **72** 214119
- [17] Ackland G J, Mendelev M I, Srolovitz D J, Han S, Barashev A V 2004 *J. Phys. Condens. Matter.* **16** S2629
- [18] Vineyard G H 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **3** 121
- [19] Willard A P, Chandler D 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 1954
- [20] Mathon M H, de Carlan Y, Geoffroy G, Averty X, Alamo A, de Novion C H 2003 *J. Nucl. Mater.* **312** 236
- [21] Miller M K, Hyde J M, Hetherington M G, Cerezo A, Smith G D W, Elliott C M 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 3385
- [22] Huse D A 1986 *Phys. Rev. B* **34** 7845
- [23] Lifshitz I M, Slyozov V V 1961 *J. Phys. Chem. Solids* **19** 35
- [24] Wagner C 1961 *Elektro. Chem.* **65** 581
- [25] Lebowitz J L, Marro J, Kalos M H 1982 *Acta Metall. Mater.* **30** 297
- [26] Novy S, Pareige P, Pareige C 2009 *J. Nucl. Mater.* **384** 96

Monte-Carlo simulation of mass density field coupled dynamics for microstructural evolution of Fe-Cr binary alloys*

Shi Fang-Jie¹⁾ Li Nan^{2)†} Guo Jun-Ming²⁾ Chen Bai-Yi²⁾ Li Sa-Teng²⁾
Liu Hao-Liang²⁾ Guo Jian-Ye³⁾ Li Qian-Wu¹⁾ Li Ye-Fei^{3)‡} Xiao Bing^{2)††}

1) (*Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China*)

2) (*State Key Lab of Power Equipment and Insulation, School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

3) (*State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 28 February 2023; revised manuscript received 5 May 2023)

Abstract

The phase transformation kinetics and micro-structure evolutions of four different Fe-Cr binary alloys, i.e. Fe-Cr (12.8%), Fe-Cr (20.0%), Fe-Cr (30.0%) and Fe-Cr (40.0%) at 673 K, are investigated by using the kinetic Monte-Carlo simulation combined with spatial coarse-grained mass density field description. For all studied Fe-Cr alloys, it is found that the number density of Cr-rich precipitate undergoes a rather rapid increasing at the nucleation stage and then gradually decreases with the simulation time increasing in the coarsening stage during aging. Increasing the Cr concentration in Fe-Cr alloy can significantly reduce the duration of nucleation and the time interval between nucleation and coarsening. From the coarse-grained mass density field models of Cr-rich precipitates at different aging stages for the four Fe-Cr alloys, we discover that the Cr-rich phase shows the isolated spherical particle-like morphology for the aged Fe-Cr (12.8%) alloy, revealing the nucleation and growth (NG) mechanism. Meanwhile, the Cr-rich precipitates possess a characteristic three-dimensional interconnected microstructure, a signature of spinodal decomposition mechanism. Otherwise, the Cr-rich phase morphology in Fe-Cr (20.0%) exhibits the characteristics of both NG mechanism and SD mechanism. It is also found that the short-range order parameter of Cr atoms in Fe-Cr alloy is indeed very sensitive to the change of atomic structure at the early stage of aging or nucleation stage, which, however, is almost independent of the changing of morphology of Cr-precipitates in the later coarsening process. Finally, the phase transformation kinetics of Cr-rich precipitates during aging are analyzed by calculating the phase volume fraction, average diameter and number density, concluding that the Cr-rich phase growth kinetics in Fe-Cr (20.0%) alloy can be described by the well-known Lifshitz-Slyozov-Wagner law in the coarsening stage. However, the coarsening kinetics of Fe-Cr (12.8%), Fe-Cr (30.0%) and Fe-Cr (40.0%) alloys are not caused by the LSW mechanism.

Keywords: Fe-Cr alloy, Cr-rich precipitate, kinetic Monte-Carlo simulation, coase-graining method

PACS: 64.75.Op, 81.40.Cd, 05.70.Fh

DOI: 10.7498/aps.72.20230291

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2020YFB1901500).

† Corresponding author. E-mail: ln906061119@stu.xjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liyefei@xjtu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: bingxiao84@xjtu.edu.cn

Fe–Cr二元合金微观组织演化的质量密度场耦合动力学Monte–Carlo模拟研究

史芳杰 李南 郭峻铭 陈柏屹 李飒腾 刘浩良 郭建业 李乾武 李辉飞 肖冰

Monte–Carlo simulation of mass density field coupled dynamics for microstructural evolution of Fe–Cr binary alloys

Shi Fang-Jie Li Nan Guo Jun-Ming Chen Bai-Yi Li Sa-Teng Liu Hao-Liang Guo Jian-Ye Li Qian-Wu Li Ye-Fei Xiao Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 136401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230291

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230291>

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

Fe–Cr合金晶界偏析及辐照加速晶界偏析的相场模拟

Phase field simulation of grain boundary segregation and radiation-enhanced segregation in Fe–Cr alloys

物理学报. 2021, 70(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201840>

Fe–Cr合金辐照空洞微结构演化的相场法模拟

Phase-field modeling of irradiated void microstructure evolution of Fe–Cr alloy

物理学报. 2021, 70(5): 054601 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201457>

孪晶界对 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金力学行为影响的分子动力学模拟

Effect of twin boundary on mechanical behavior of $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 186201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210324>

中子诱发 ^{232}Th 裂变初始碎片质量及动能分布Monte–Carlo研究

Monte–Carlo study of pre-neutron emission mass and energy for neutron-induced ^{232}Th fission

物理学报. 2022, 71(1): 012501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211333>

液态三元Fe–Cr–Ni合金中快速枝晶生长与溶质分布规律

Rapid dendrite growth mechanism and solute distribution in liquid ternary Fe–Cr–Ni alloys

物理学报. 2018, 67(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180062>

Cr含量对Ti–Nb–Cr合金抗腐蚀性影响的电子结构计算

Electronic structure calculation of Cr content effect on corrosion resistance of Ti–Nb–Cr alloy

物理学报. 2018, 67(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180956>