

相场法研究 $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$ 合金富Cu相析出的内磁能作用机理

蒋新安 赵宇宏 杨文奎 田晓林 侯华

**Mechanism of internal magnetic energy of Cu-rich phase precipitation in  $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$  alloy by phase field method**

Jiang Xin-An Zhao Yu-Hong Yang Wen-Kui Tian Xiao-Lin Hou Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 080201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212087

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212087>

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

相场法研究Fe-Cu-Mn-Al合金富Cu相析出机制

Phase field study of effect of Al on Cu-rich precipitates in Fe-Cu-Mn-Al alloys

物理学报. 2021, 70(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201843>

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>

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

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

物理学报. 2020, 69(14): 140201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200154>

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>

浓度相关的扩散系数对定向凝固枝晶生长的影响

Effect of concentration-dependent diffusion coefficient on dendrite growth in directional solidification

物理学报. 2019, 68(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190603>

Heusler合金 $\text{Mn}_{50x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 的相变、磁性与交换偏置效应

Phase transformation, magnetic properties, and exchange bias of Heusler alloy  $\text{Mn}_{50x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$

物理学报. 2020, 69(5): 058102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191551>

# 相场法研究 $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$ 合金富 Cu 相析出的内磁能作用机理\*

蒋新安 赵宇宏<sup>†</sup> 杨文奎 田晓林 侯华

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

(2021 年 11 月 11 日收到; 2021 年 12 月 22 日收到修改稿)

本文基于连续相场模型, 对内磁能作用下 Fe-Cu-Mn 合金中富 Cu 相析出行为进行了研究, 得到不同温度、不同 Mn, Cu 含量条件下的内磁能对富 Cu 相的平均颗粒半径、体积分数、吉布斯自由能的影响. 模拟结果表明, Mn 含量越低, 居里温度越高, 内磁能对自由能的贡献越大, 且内磁能的贡献随温度升高而减小; 内磁能降低了相结构转变势垒, 促进了相结构转变. 沉淀相体积分数随 Cu 含量增加而增加, 通过对比有无内磁能对沉淀相体积分数的影响, 内磁能作用导致沉淀相拥有更大的体积分数. 因此在内磁能作用下, 富 Cu 相具有较大的平均粒径、体积分数和较小的矫顽力, 同时预测了合金硬度的变化趋势.

**关键词:** Fe-Cu-Mn 合金, 相场法, 内磁能, 沉淀析出, 组织性能

**PACS:** 02.70.-c, 05.70.Ce, 64.60.-i, 75.30.Hx

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212087

## 1 引言

反应堆压力容器 (reactor pressure vessel, RPV) 作为核电站的核心设备, 其安全使用年限决定了核电站的寿命<sup>[1]</sup>, 有研究表明时效或辐射诱导 Cu/Mn/Ni 沉淀会导致 RPV 钢硬化造成脆裂<sup>[2-4]</sup>, 将严重影响核电站的安全使用寿命. 一般外界因素如辐照或弹性效应往往掩盖了磁能对沉淀析出的贡献<sup>[5-9]</sup>. 但是, Gorbatorov 等<sup>[10,11]</sup>研究发现, 铁磁性状态在 Fe-Cu 合金的分解中起着至关重要的作用, 并且为了正确地对 Fe-Cu-X 合金中的析出现象进行理论上的描述与分析, 应正确考虑磁性及其与温度有关的贡献, 并从基于密度泛函理论的第一性原理有效对相互作用 (effective pair interactions, EPI) 统计热力学模型研究了 Fe-Cu-X ( $X = \text{Ni}, \text{Mn}$ ) 合金体系中的分解, 结果表明 EPI 表现出对磁性的强烈依赖性, 影响不同温度下的相分离. 文

献<sup>[12]</sup>指出吉布斯自由能 (Gibbs free energy, GFE) 作为沉淀析出的主要驱动力可以表示为磁性贡献和非磁性贡献的叠加.

磁性作为材料的物理性能, 实验手段无法将材料的物理性质脱离材料本体进行单独研究. 但是, 以热力学和动力学为基础的相场法能够定量描述固态相变过程中组织及结构、化学、热力学参数随时间的演化过程<sup>[13-20]</sup>. 因此, 采用相场法可以定量的从微观角度模拟、预测 RPV 钢中富 Cu 相的沉淀演化过程.

Wang 等<sup>[21]</sup>研究指出, 剩磁 (remanence)  $B_r$  和饱和磁感应强度 (saturation magnetic induction)  $B_s$  的一致变化反映了材料磁化强度的整体变化, 磁性的变化往往会导致内部磁场发生变化. 内磁能 (internal magnetic energy, IME) 即内部磁场变化所产生的能量, 本工作将 IME 耦合到自由能项中, 分别研究了不同温度、不同 Mn, Cu 含量条件

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52074246) 和山西省研究生创新项目 (批准号: 2021Y592) 资助的课题.

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

下的 IME 对富 Cu 相的平均颗粒半径、体积分、吉布斯自由能的影响. 本文研究 IME 对 Fe-Cu-Mn 合金富 Cu 沉淀过程的演化机理, 将对 RPV 钢的合金设计和沉淀相析出机理有重要指导意义.

## 2 相场模型

对于 Fe-Cu(原子含量为 15%)-Mn(原子含量为 1%) 三元合金沉淀演化, 引入 3 个浓度场  $c_i(\mathbf{r}, t)$  (其中  $i = 1, 2, 3$  分别代表 Fe, Cu, Mn) 和一个结构序参数  $\eta(\mathbf{r}, t)$ , 这些场的时间以及微观结构演化是通过 Cahn-Hilliard (C-H) 方程和 Allen-Cahn (A-C) 方程 [22,23] 的数值解获得:

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_i \nabla \frac{\delta F}{\delta c_i(\mathbf{r}, t)} \right\} + \xi_{c_i}(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta(\mathbf{r}, t)} + \xi_\eta(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

其中,  $\xi_{c_i}(\mathbf{r}, t)$  和  $\xi_\eta(\mathbf{r}, t)$  是随机热波动项, 以促进相分离的发生;  $M_i$  ( $i = \text{Cu, Mn}$ ) 是合金成分的化学迁移率;  $L$  是表征相变演化的动力学迁移率.  $M_i$  与组成元素的原子迁移率有关 [24–26]:

$$M_i = c_{0i}(1 - c_{0i}) \times \{(1 - \eta) M_i^\alpha + M_i^\gamma\}, \quad (3)$$

其中,  $c_{0i}$  表示合金元素的标称成分  $i$ ,  $M_i^\alpha$  和  $M_i^\gamma$  分别表示  $\alpha$ (BCC) 和  $\gamma$ (FCC) 相的原子迁移率 [27–29]:

$$M_i^\phi = \frac{D_i^\phi}{RT}, \quad (4)$$

其中,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度, 扩散系数可分为频率因子  $D_i^{\phi 0}$  和扩散激活能  $Q_i^\phi$ , 可以写为 [30,31] (具体参数见附录 A)

$$D_i^\phi = D_i^{\phi 0} \exp\left(\frac{-Q_i^\phi}{RT}\right). \quad (5)$$

### 2.1 系统总自由能

为了定量模拟微观结构变化, 需要精确计算微观结构的总自由能泛函 [32], 非均匀系统的总自由能  $F$  为 [33]

$$F = \int \left[ G(c_i(\mathbf{r}, t), T) + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} k_c (\nabla c_i)^2 + \frac{1}{2} k_\eta (\nabla \eta)^2 \right] dV, \quad (6)$$

式中,  $G(c_i(\mathbf{r}, t), T)$  代表系统的体积自由能,  $c_i(\mathbf{r}, t)$

表示在空间位置  $\mathbf{r}$  和时间  $t$  下成分  $i$  的局部成分场, 两项中  $k_c$  和  $k_\eta$  分别为成分梯度能系数以及序参数梯度能系数.

系统的体积自由能可以表示为

$$F(c_i(\mathbf{r}, t), T) = [1 - h(\eta)] (G^\alpha(c_i, T) + h(\eta) G^\gamma(c_i, T) + W g^2(\eta)), \quad (7)$$

其中, 函数  $h(\eta)$  被定义为  $h(\eta) = \eta^2(3 - 2\eta)$  [34,35], 是 0—1 之间的单调函数;  $G^\alpha(c_i, T)$  和  $G^\gamma(c_i, T)$  为  $c_i$  和  $T$  的函数分别表示  $\alpha$  相和  $\gamma$  相的吉布斯自由能;  $W g^2(\eta)$  表示 BCC 相和 FCC 相之间的相变能垒,  $W$  是双势阱的高度, 通常取一个很大的正数,  $g(\eta) = \eta(1 - \eta)$ .

用亚正则溶液近似描述了 Fe-Cu-Mn 三元合金体系中相的化学自由能 [36], 本模拟所使用的吉布斯自由能函数  $G^\phi(c_i, T)$  ( $\phi = \alpha, \gamma$ ) 为

$$G^\phi(c_i, T) = \sum_i G_i^{0,\phi} c_i + G^{E,\phi} + RT \sum_i c_i \ln c_i + G^{mg,\phi}, \quad (8)$$

其中,  $G_i^{0,\phi}$  是纯元素  $i$  对应的相的 GFE, 其 GFE 表达式采用了 Dinsdale [37] 评估的数据来自于 SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) 纯组元晶格稳定性参数数据库,  $R$  为理想气体常数,  $T$  为绝对温度,  $G^{mg,\phi}$  表示内磁能,  $G^{E,\phi}$  为过剩 GFE, 可表示为

$$G^{E,\phi} = \sum_i \sum_{j>i} L_{i,j}^\phi c_i c_j + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} L_{i,j,k}^\phi c_i c_j c_k, \quad (9)$$

式中,  $L_{i,j}^\phi$  以及  $L_{i,j,k}^\phi$  分别为溶体相的二元和三元相互作用参数, 以及纯组元吉布斯自由能都是作为温度和合金元素浓度的函数, 具体数值见附录 A.

由 (3) 式可知, 吉布斯自由能包括以下几项: 纯元素的 GFE、混合 GFE、过剩 GFE 和磁能. 当前, 大部分研究在用相场法计算合金的自由能时, 为了简化处理都不考虑 IME 的影响 [6,7,38–40]. 但是 IME 对合金中析出相也会有影响, 尤其对于含有铁磁性元素 Fe, Mn 的合金非常有必要研究.

$G^{mg,\phi}$  是内磁能对 GFE 的贡献, 可以表示为

$$G^{mg,\phi} = RT \ln(B_0^\phi + 1) g(\tau), \quad (10)$$

其中,  $B_0^\phi$  指每个原子的平均磁矩;  $\tau = T/T^*$ ,  $T$  表示热力学温度,  $T^*$  是临界温度. 其各个元素对应的  $B_0$ ,  $T^*$  均可根据文献 [37] 查询得:

$$g(\tau) = 1 - \left[ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \right. \\ \left. \times \left( \frac{\tau^3}{6} + \frac{79\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / D, \quad \tau \leq 1, \quad (11)$$

$$g(\tau) = - \left[ \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / D, \quad \tau \geq 1, \quad (12)$$

其中,  $D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{p} - 1 \right)$ ,  $p$ 是在居里温度  $T_C^\phi$  以上吸收磁焓的比例, 其值取决于晶体结构. 对于 BCC 结构,  $p = 0.40$ ; 对于其他结构,  $p = 0.28$ .

$$B_0^\alpha = 2.22c_{\text{Fe}} - 0.27c_{\text{Mn}}, \quad (13)$$

$$B_0^\gamma = -2.1c_{\text{Fe}} - 1.86c_{\text{Mn}}, \quad (14)$$

$$T_C^\alpha = 1043c_{\text{Fe}} - 580c_{\text{Mn}} + 123c_{\text{Fe}}c_{\text{Mn}}, \quad (15)$$

$$T_C^\gamma = -201c_{\text{Fe}} - 1620c_{\text{Mn}} + [-2282 \\ -2068(c_{\text{Fe}} - c_{\text{Mn}})]c_{\text{Fe}}c_{\text{Mn}}. \quad (16)$$

如果  $B_0^\phi$  和  $T_C^\phi$  ( $\phi = \alpha, \gamma$ ) 的值是负数, 则对于  $\alpha$  相 (BCC) 结构而言,  $B_0^\alpha$  和  $T_C^\alpha$  取相反数即可; 对于  $\gamma$  相 (FCC) 结构而言,  $B_0^\gamma$  和  $T_C^\gamma$  分别修正为  $-B_0^\gamma/3$  和  $-T_C^\gamma/3$ .

### 3 模拟结果与分析

在给定的热力学条件下, 亚稳相将转化为具有最小吉布斯自由能的稳定相<sup>[41]</sup>, 图 1 所示为不同温度条件下, 有无 IME 作用 GFE 随 Cu 含量的变化情况. 可以发现, 无论有无 IME 作用的影响, GFE 随 Cu 含量增大都会呈现出先升高再降低的变化趋势, 文献 [42] 指出 Cu 颗粒的沉淀过程可以看作伪失稳分解, 富 Cu 析出相除了早期 Cu 元素的积累外, 还经历了 BCC-FCC 的相结构转变, 符合伪失稳分解的特征: 1) 物质的一种或多种组分通过扩散过程重新分布, 形成富集区和枯竭区; 2) 富集或枯竭区域发生结构转变, 产生与母相 (即基质) 不同的晶格结构的新相. 如图 1(a) 所示, 不考虑 IME 作用影响时, 无论温度高低, FCC 结构相的 GFE 总是低于 BCC 结构相, 说明此时的沉淀相总是具有最小 GFE 的稳定 FCC 相, 这与相图结果不符<sup>[43,44]</sup>. 因此, 又考虑了 IME 对双相 GFE 的影响, 如图 1(b) 所示. 在 IME 作用影响下两相自由能存在交点, 当 Cu 含量分别小于 0.72, 0.69, 0.62, 0.49 时, BCC 固溶体 GFE 要明显小于 FCC 固溶体, 并且 BCC 相结构要比 FCC 更稳定; 当 Cu

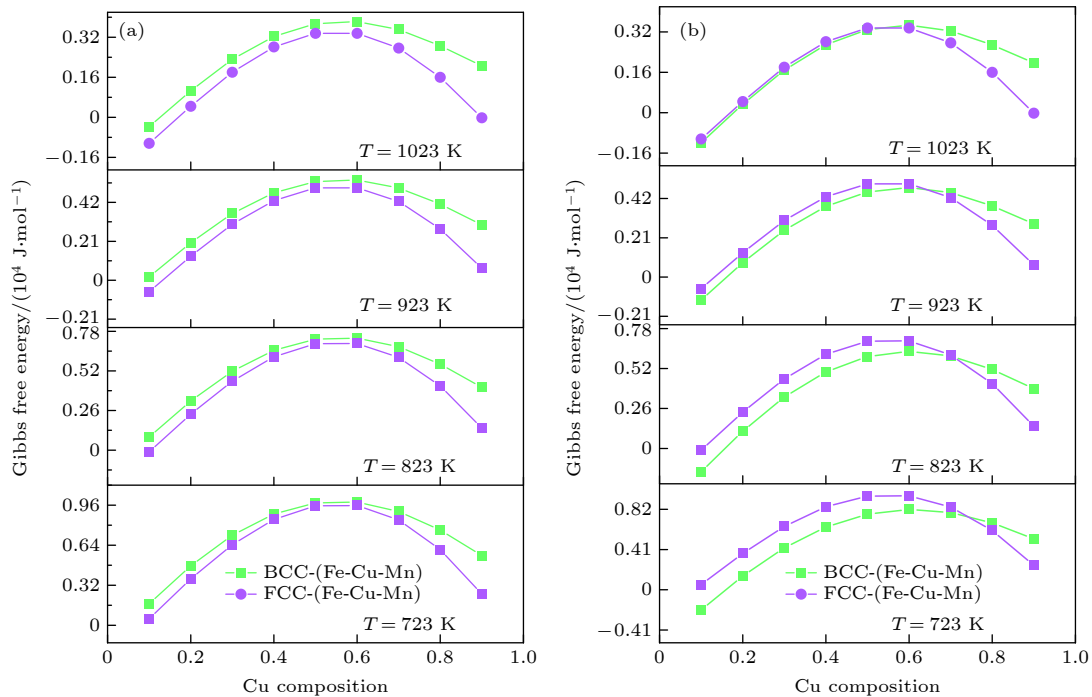


图 1 不同温度下 GFE 随 Cu 浓度变化情况 (a) 不考虑 IME 作用; (b) 考虑 IME 作用

Fig. 1. Gibbs free energy versus Cu concentration at different temperatures: (a) The effect of internal magnetic energy is not considered; (b) the effect of internal magnetic energy is considered.

含量分别大于上述浓度值时, FCC 结构相能量要小于 BCC, 这说明在此实验温度条件下, 随着 Cu 浓度升高, BCC 结构逐渐向 FCC 结构发生转变; 同时由高温到低温对比了 4 组不同温度条件下的曲线, 临界点有明显左移现象, 说明相结构转变对温度的变化存在依赖性. 在温度为 823 K 时, FCC 向 BCC 转变的 Cu 含量临界值为 0.69, 从理论上讲, 当体系某点的 Cu 浓度超过 0.69 时就已经发生了由 BCC 向 FCC 的转变, 与伪失稳分解的特征相吻合, 并且随着 Cu 含量的增加, FCC 结构的能量会更低, 形成稳定的 FCC 沉淀相, 这种现象在文献 [45] 中也被证实过. 由此可见, IME 对体系自由能和相结构转变的贡献不可忽略.

IME 不仅影响相结构转变的 GFE, 还对沉淀相长大阶段形貌有影响. 图 2(a)–(f), (j), (k) 分别为无 IME、有 IME 作用下的沉淀演化过程以及晶粒尺寸对应不同时间步数的曲线. 时效初期 ( $t^* < 7500$ ), Cu 原子随机分布在 Fe 基体中, 随着演化的进行, 溶质的过饱和和为成核和结晶提供了化学驱动力, Cu 原子聚集形核, 并以吸收基体中 Cu 原子的

方式不断析出. 富 Cu 相不断长大并达到稳定的晶粒尺寸. 如图 2 所示, 相同时间步数下, 无 IME 作用下的成分起伏点更多, 并且优先析出沉淀相 (如图 2(b) 红色标注). 当析出相长大到一定尺寸时, 有 IME 作用下才出现个别沉淀相 (如图 2(c), (h) 黄色标注). 当无 IME 作用下的沉淀相数量和尺寸趋于稳定时, 有 IME 下的沉淀相还处于长大阶段. 对比可以发现 IME 对沉淀相的形核演化过程有一定的阻碍作用. 图 2(k) 为演化过程中的颗粒半径变化图, 其中 No-IME 表示没有 IME 作用, With-IME 表示有 IME 作用, 斜率大小代表了尺寸变化率的大小. 对比两个状态下的平均颗粒半径, IME 作用下的平均半径大于无磁能作用下的平均颗粒尺寸. 并且在长大阶段, 无 IME 状态下尺寸变化率更高. 当沉淀相的平均半径达到 2.69 nm 时, 尺寸变化率又趋于平缓, 有 IME 作用下的平均颗粒半径以稳定的变化率呈线性增长, 达到稳定时尺寸将不再变化. 说明 IME 对颗粒的长大过程和颗粒尺寸也有较大的影响, 并且在 IME 的影响下颗粒长大过程更加平稳.

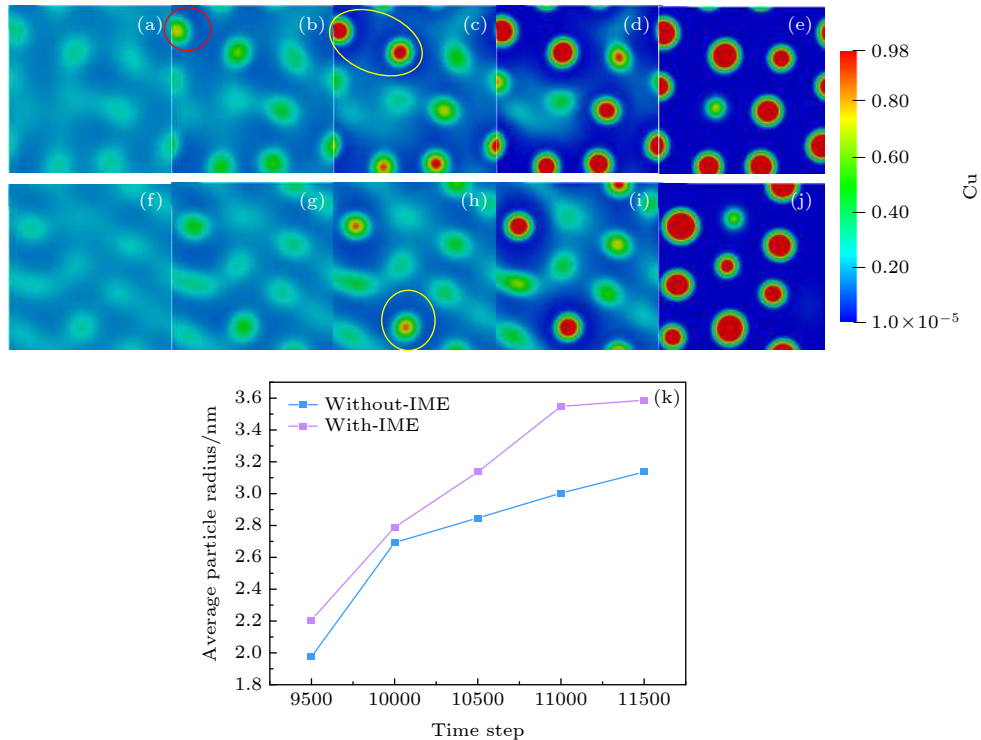


图 2 (a)–(e) 823 K 时无 IME 作用下的演化过程 (a)  $t^* = 7500$ , (b)  $t^* = 8500$ , (c)  $t^* = 9000$ , (d)  $t^* = 9500$ , (e)  $t^* = 11000$ ; (f)–(j) 有 IME 作用下的演化过程 (f)  $t^* = 7500$ , (g)  $t^* = 8500$ , (h)  $t^* = 9000$ , (i)  $t^* = 9500$ , (j)  $t^* = 11000$ ; (k) 有 IME 与无 IME 作用下的平均颗粒半径变化

Fig. 2. (a)–(e) The evolution process without internal magnetism at 823 K: (a)  $t^* = 7500$ , (b)  $t^* = 8500$ , (c)  $t^* = 9000$ , (d)  $t^* = 9500$ , (e)  $t^* = 11000$ ; (f)–(j) the evolution process with internal magnetism: (f)  $t^* = 7500$ , (g)  $t^* = 8500$ , (h)  $t^* = 9000$ , (i)  $t^* = 9500$ , (j)  $t^* = 11000$ ; (k) the change of average particle radius with and without internal magnetism.

合金元素取代 Fe 原子会导致局部磁态以及晶体结构的转变 [46], 而作为顺磁性元素 Mn 还会加速沉淀动力学 [11,47,48]. 由于 Cu 在 Fe 中的溶解度不高, 并在 Fe 基体中快速扩散 [49], 因此最初富含 Cu 的沉淀相, 通常与 Mn 形成合金. 并且最初 Mn 偏析导致界面能的降低, 因此会迅速形成高密度的富铜析出相 [50]. 如图 3(a) 所示, 演化初期, Cu 和 Mn 元素在相同的位置出现了成分起伏, 磁化强烈影响最邻近原子的相互作用, 特别是在 Mn-Mn 和 Cu-Cu 对的情况下, 它们表现出不同的有序趋势. 虽然 Mn 原子在铁磁性 (ferromagnetic, FM) 状态下相互排斥, 但 Cu 原子之间却相互强烈吸引, 且 Mn 对 Cu 原子也有强烈的吸引力, 这是 Cu 原子在原子团簇中的原因 [11,51]. Mn 和 Cu 相互作用处

的浓度略高于基体中浓度, 并且此处的浓度不断增大, 但不同的是, Cu 的浓度从最初的成分起伏一直聚集, 核心 Cu 的浓度远高于基体中 Cu 的浓度, 最终达到了 99%, 如图 3(b) 所示.

观察 Mn 的成分曲线可以发现, Mn 元素先出现了成分起伏, 核心处 Mn 的浓度略高于基体其他区域, 浓度达到最大值时, 曲线顶点有凹陷趋势, 说明在演化过程中, Mn 则从核心不断被“排挤”到核心周围形成环形富集区, 如图 3(c) 所示. Cu 位于沉淀相的中心, 而 Mn 则偏析在沉淀相与基体之间的界面形成壳层结构, 上述过程如图 4(a)—(c) 所示, 最终形成以富 Cu 相为核心, Mn 元素在外层形成环状的元素分布, 如图 4(d) 所示, 这种富 Cu 沉淀相具有核-壳结构的现象也在

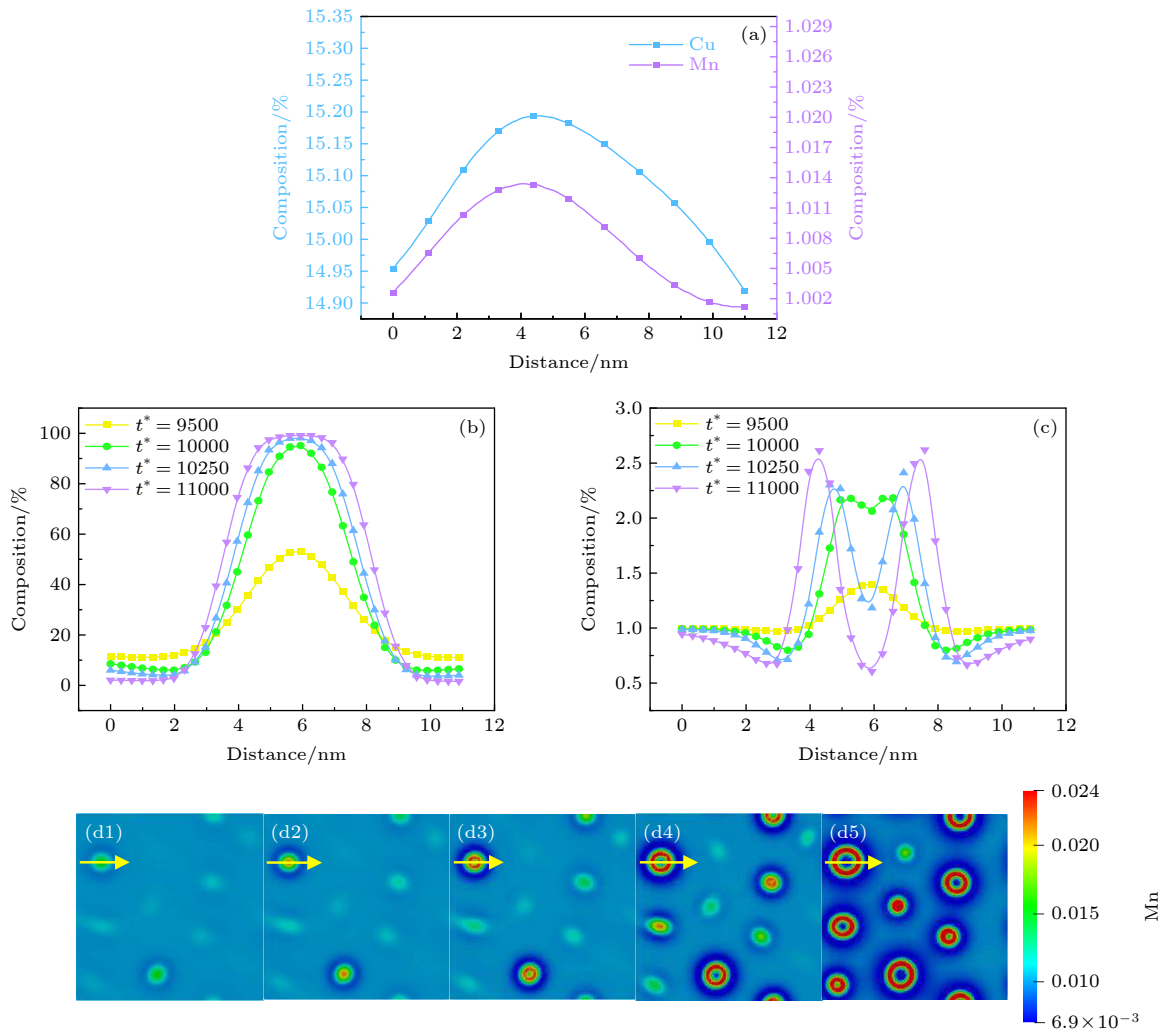


图 3 温度为 823 K 时 IME 作用下 Mn 与 Cu 沉淀析出的成分曲线 (原子含量) (a) 早期 ( $t^* = 2500$ ) 时 Cu 与 Mn 的成分曲线; (b) 不同时间步数 Cu 的成分曲线; (c) 不同时间步数 Mn 的成分曲线; (d) Mn 环在不同时间步数的演化过程

Fig. 3. The composition curve of precipitation of Mn and Cu under the action of magnetic energy in 823 K (atomic percent): (a) The composition curve of Cu and Mn in early ( $t^* = 2500$ ); (b) composition curve of Cu with different time steps; (c) composition curve with different time step size of Mn; (d) evolution process of Mn ring with different time steps.

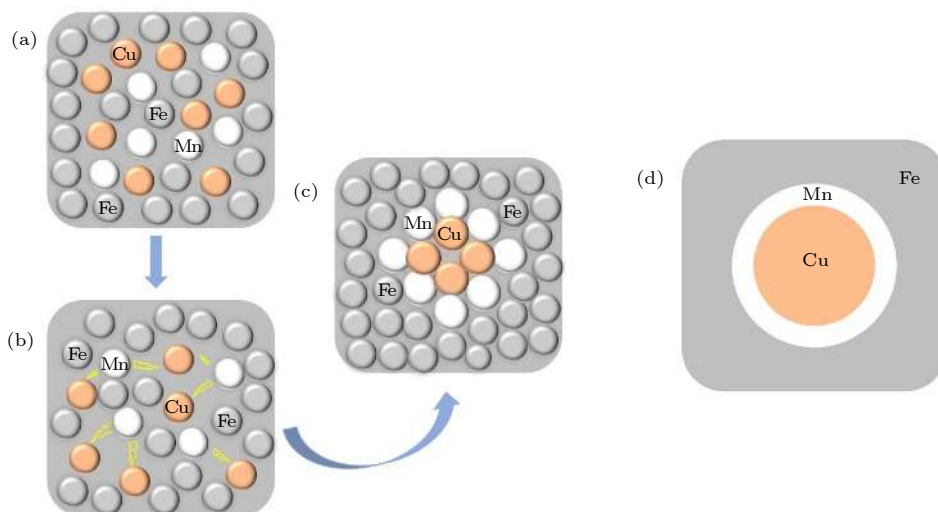


图 4 Cu 原子和 Mn 原子相互作用和局部元素分布示意图 (a)—(c) Cu, Mn 原子相互作用示意图; (d) Fe, Cu, Mn 局部元素分布示意图

Fig. 4. Schematic diagram of Cu atom and Mn atom interaction and local element distribution: (a)–(c) Schematic diagrams of Cu and Mn atom interaction; (d) schematic diagram of local element distribution of Fe, Cu and Mn.

文献 [8, 11, 52–54] 中被证实, 这也与伪失稳分解特征相吻合, 并且随着 Cu 的富集长大, Mn 环尺寸随之变化, 如图 3(d) 所示.

## 4 讨论

### 4.1 影响 IME 的因素

为什么图 1(b) 中  $\alpha$  相与  $\gamma$  相的 GFE 差值随温度升高而减小? IME 是如何作用于总 GFE? 图 5(a) 是  $\alpha$  相和  $\gamma$  相居里温度与 Mn 含量的关系, 根据 (10) 式和 (11) 式所得,  $\alpha$  相的居里温度随 Mn 含量升高而降低, 且 Mn 含量为 0.01 时的居里温度为 1027 K, 高于实验温度. 图 5(b) 为  $\alpha$  相和  $\gamma$  相的内磁能随温度以及 Mn 含量的变化, 可以发现  $\alpha$  相的内磁能随温度升高而逐渐趋于 0, 且初始值随 Mn 含量升高而降低. 根据图 5(a) 所示, Mn 含量降低了居里点, 当温度接近并超过居里点时内磁能将逐渐减小且由铁磁性向顺磁性发生转变 [55], 故内磁能逐渐趋于 0, 对总自由能的贡献也随之减小. 而  $\gamma$  相的居里温度变化趋势则与  $\alpha$  相相反. 在该实验温度条件下 (Mn 含量 0.01–0.03 区间, 实验温度 723–1123 K) 远高于  $\gamma$  相的居里点, 故  $\gamma$  的内磁能均近似于 0, 对总自由能的贡献可以忽略不计, 这也解释了图 1(b) 中  $\alpha$  相和  $\gamma$  相自由能在初始值的差值随温度不断增大而减小. 结合图 5(b) 和图 5(c) 发现, 随着 Mn 含量升高, 总自由能的最高值反而降

低, 说明在演化后期 IME 对总 GFE 的影响远低于纯组元 GFE 的贡献. 综上所述, IME 对成核阶段的影响作用最大, 随着演化的进行, 作用效果逐渐减小.

### 4.2 IME 影响沉淀相形貌的原因

研究表明, 决定合金元素间相互作用特性的重要因素是基体的磁性状态 [46,56]. 为了减少铁磁性元素含量对结果的影响, 选取了非铁磁性元素 Cu 含量为变量. 如图 6 所示, 体积分数随 Cu 含量的增大而增大, 但值得注意的是, 无论 Cu 含量为多少, 在 IME 作用的影响下, 总拥有更高的体积分数. 并且在 Cu 含量为 0.15–0.35 范围内, 有 IME 作用下的体积分数均大于无 IME 作用. 因为磁性对 Mn 的溶解过程都有重要的作用 [46], Mn 在 FM 状态下对 Cu 原子也表现出明显的吸引力 [11], 如图 3(a) 所示, 并且在演化过程中 Cu 会在 Cu-Mn 沉淀相的核心长大, 而 Mn 则偏析在沉淀相与基体之间, 降低了沉淀相与基体相之间的界面能, 减少了 Cu 迁移的阻碍, 进一步促进富 Cu 相的析出 [57]. Mn 原子作为非常稳定的混合哑铃溶质 [58], 混合哑铃旋转不需要太多能量, 因此 Mn 溶质通过平移和旋转的机制进行迁移并进行团簇, 而这些团簇又成为其他哑铃的缺陷 [57], Mn 不断以这种机制在界面处富集, 从而影响富 Cu 沉淀相的演化过程. Mn 在低含量时 (<0.05) 低温时 IME 对总自由能的贡

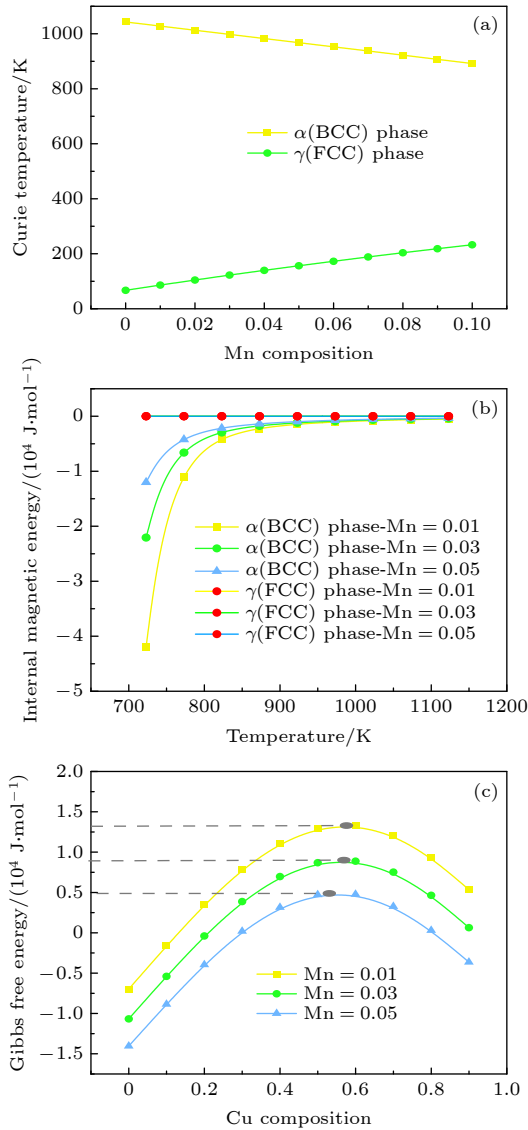


图 5 温度为 823 K (a) Mn 含量与居里温度的关系; (b) 温度与 IME 的关系; (c) 不同 Mn 含量下吉布斯自由能  
Fig. 5. At 823 K (a) Relationship between Mn content and Curie temperature; (b) relationship between temperature and internal magnetic energy; (c) Gibbs free energy with different Mn content.

献最大, 也就是说在演化早期的长大阶段, IME 对体系的贡献最大, 影响了后期粗化阶段, 故在 IME 作用下拥有更大的体积分数, 也说明 IME 对沉淀相的体积分数也有积极作用. 故 IME 对体系的体积分数的贡献也是不可忽视的.

### 4.3 IME 对材料硬度的影响

文献 [21] 研究发现, 与拉伸性能相比, 硬度和磁性对 RPV 钢的时效变化更为敏感, 然而相结构的转变会给磁畴壁的移动带来额外的障碍 [59], 从而影响合金的 IME, 这种障碍也会随着沉淀相的

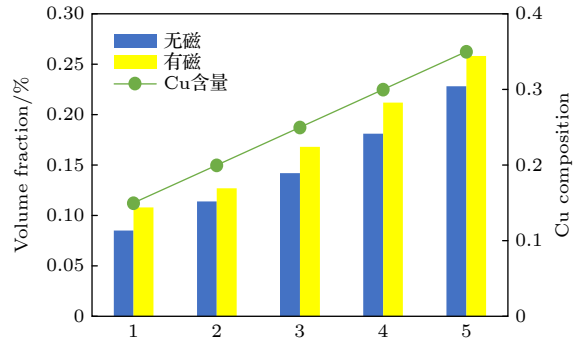


图 6 在有 IME 作用下体积分数随 Cu 含量的变化  
Fig. 6. Variation of volume fraction with Cu content with or without internal magnetic energy.

增大而导致矫顽力达到最大值 [60–62], 富 Cu 相会成为畴壁位移的障碍, 并且在富 Cu 相附近, 磁矩会向磁晶各向异性的方向偏转, 这种偏转畴壁的位移是富 Cu 相导致矫顽力 (coercivity)  $H_c$  增大的主要机制 [63]. 根据上文, IME 会影响富 Cu 相的析出, 而由于富 Cu 相的析出, 基体中组成也发生了变化, 从而导致  $B_s$  的变化, 可见 IME 通过影响富 Cu 的析出而影响整个体系的磁性状态. 其中, 矫顽力  $H_c$  与平均颗粒尺寸  $D$  的关系为 [64]

$$H_c = C/D, \quad (17)$$

其中,  $C$  为材料有关的常数 (居里常数),  $D$  为沉淀相颗粒的平均半径. 值得注意的是, 如图 7(b) 所示矫顽力与硬度近似线性的关系, 可以估计材料硬度变化 [21]. 相场模拟发现, 在 IME 作用下富 Cu 相具有更大的平均颗粒半径, 如图 2 所示. 根据 (17) 式,  $H_c$  与  $D$  的关系如图 7(a) 所示, 相同实验条件下, 考虑  $C$  为常数,  $D_1 < D_2$  导致矫顽力  $H_{c1} > H_{c2}$ , 由此

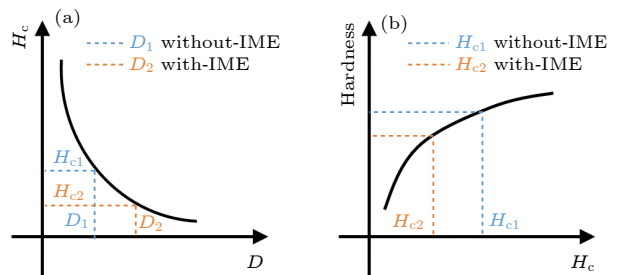


图 7 矫顽力 ( $H_c$ ) 与颗粒半径以及硬度的关系示意图 (a)  $H_c$  与平均颗粒半径的关系示意图; (b)  $H_c$  与硬度关系示意图

Fig. 7. The relationship between coercivity ( $H_c$ ) and particle radius and hardness: (a) Schematic diagram of relationship between  $H_c$  and average particle radius; (b) schematic diagram of relationship between  $H_c$  and hardness.



可得, 具有较小平均颗粒半径的富 Cu 沉淀相, 拥有更大的矫顽力, 又如图 7(b) 所示, 硬度值随矫顽力而增大. 因此 IME 作用下 Fe-Cu-Mn 合金的硬度值更小.

## 5 结 论

IME 可降低相结构转变势垒, 使得相结构转变所需要的能量较低, 相较于无 IME 作用下的 Fe-Cu-Mn 合金更容易发生相结构转变.

Mn 含量与  $\alpha$  相的居里温度呈反比, 当 Mn 含量从 0.01 增至 0.05 时, 该合金  $\alpha$  相居里温度从 1027 K 降为 967 K. 在相同的居里温度下, IME 对总自由能的贡献随实验温度升高而减小.

在 IME 作用下, 富 Cu 沉淀相拥有更大的平均颗粒半径以及平衡态时的体积分数和较小的矫顽力, 根据矫顽力与硬度的线性关系, IME 作用下 Fe-Cu-Mn 合金的硬度值更小.

## 附录 A

纯组元  $i$  吉布斯自由能  $G_i^\phi$  和二元和三元的相互作用参数  $L_{ij}^\phi$  和  $L_{i,j,k}^\phi$  相关参数来源于文献 [65, 66]. 对于 Fe-Cu-Mn 三元合金体系而言, 有 3 个二元系 Fe-Cu, Fe-Mn, Cu-Mn 和 1 个三元系 Fe-Cu-Mn. 因此二元和三元系的相互作用参数具体值为 [37,65,66]:

$$\begin{aligned}
 G_{\text{Fe}}^\alpha &= 0, \\
 G_{\text{Cu}}^\alpha &= 4017 - 1.255 \times T, \\
 G_{\text{Mn}}^\alpha &= -3235.3 + 127.85 \times T - 23.7 \times T \times \ln T - \\
 &\quad 0.0074271 \times T^2 + 60000/T \\
 G_{\text{Fe}}^\gamma &= -1462.4 + 8.282 \times T - 1.15 \times T \times \ln T + 6.4 \times 10^{-4} \times T^2, \\
 G_{\text{Cu}}^\gamma &= 0, \\
 G_{\text{Mn}}^\gamma &= -3439.3 + 131.884 \times T - 24.5177 \times T \times \ln T \\
 &\quad - 0.006 \times T^2 + 69600/T, \\
 L_{1,2}^\alpha &= 41033 - 6.022 \times T, \\
 L_{1,3}^\alpha &= -2759 + 1.237 \times T, \\
 L_{2,3}^\alpha &= 11190 - 6 \times T - 9865 \times (c_2 - c_3), \\
 L_{1,2,3}^\alpha &= 30000, \\
 L_{1,2}^\gamma &= 53360 - 12.626 \times T + (11512 - 7.095 \times T) \times (c_2 - c_1), \\
 L_{1,3}^\gamma &= (-7762 + 3.865 \times T) - 259 \times (c_1 - c_3),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L_{2,3}^\gamma &= 11820 - 2.3 \times T + (-10600 + 3 \times T) \times (c_2 - c_3) \\
 &\quad + (-4850 + 3.5 \times T) \times (c_2 - c_3)^2, \\
 L_{1,2,3}^\gamma &= -68000 + 50 \times T, \\
 D_{\text{Cu}}^{0,\alpha} &= 4.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}, D_{\text{Cu}}^{0,\gamma} = 4.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}, \\
 D_{\text{Mn}}^{0,\alpha} &= 1.49 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}, D_{\text{Mn}}^{0,\gamma} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}, \\
 Q_{\text{Cu}}^{0,\alpha} &= 2.44 \times 10^5 \text{ J/mol}, Q_{\text{Cu}}^{0,\gamma} = 2.88 \times 10^5 \text{ J/mol}, \\
 Q_{\text{Mn}}^{0,\alpha} &= 2.33 \times 10^{-5} \text{ J/mol}, Q_{\text{Mn}}^{0,\gamma} = 2.64 \times 10^5 \text{ J/mol}.
 \end{aligned}$$

## 参考文献

- [1] Que Z, Heczko M, Kuběna I, Seifert H P, Spaetig P 2020 *Mater. Charact.* **165** 110405
- [2] Deschamps A, Militzer M, Poole W 2001 *ISIJ. INT.* **41** 196
- [3] Bousquet A, Marie S, Bompard P 2012 *Comp. Mater. Sci.* **64** 17
- [4] Ling M D, Zhu J J, Wang W, Zhou B X, Liu W Q, Xu G, 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1163 (in Chinese) [林民东, 朱娟娟, 王伟, 周邦新, 刘文庆, 徐刚 2010 *物理学报* **59** 1163]
- [5] Miodownik A 1982 *J. Phase. Equil.* **2** 406
- [6] Zhao Y, Zhang B, Hou H, Chen W, Wang M 2018 *J. Mater. Sci. Technol.* **35** 1044
- [7] Qi K W, Zhao Y H, Tian X L, Peng D W, Sun Y Y, Hou H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 140504 (in Chinese) [祁科武, 赵宇宏, 田晓林, 彭敦维, 孙远洋, 侯华 2020 *物理学报* **69** 140504]
- [8] Cui S, Mamivand M, Morgan D 2020 *Mater. Des.* **191** 108574
- [9] Sun Y Y, Zhao Y H, Zhao B J, Yang W K, Tian X L, H Hua 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 11263
- [10] Gorbatov O, Razumov I, Gornostyrev Y, Razumovskiy V I, Korzhavnyi P, Ruban A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 174113
- [11] Korzhavnyi P A, Ruban A V, Gorbatov O I, Gornostyrev 2015 *Scr. Mater.* **102** 11
- [12] Inden G 1981 *Physica B+C* **103** 82
- [13] Koyama T 2008 *Sci. Technol. Adv. Mat.* **9** 013006
- [14] Xin T, Zhao Y, Mahjoub R, Jiang J, Yadav A, Nomoto K, Niu R, Tang S, Ji F, Quadir M, Miskovic D, Daniels J, Xu W, Liao X, Chen L Q, Hagihara K, Li X, Ringer S, Ferry M 2021 *Sci. Adv.* **7** 3039
- [15] Chen L Q, Zhao Y 2022 *Prog. Mater. Sci.* **124** 100868
- [16] Chen W, Zhao Y, Yang S, Zhang D, Hou H 2021 *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **4** 371
- [17] Zhu N Y, Sun C, Li Y L, Lingyun Q, Hu S, Cai Y, Feng Y H 2021 *Comput. Mater. Sci.* **200** 110858
- [18] Zhao Y H, Jing J H, Chen L W, Xu F H, Hou H 2021 *Acta Metall. Sin.* **57** 19 (in Chinese) [赵宇宏, 景舰辉, 陈利文, 徐芳泓, 侯华 2021 *金属学报* **57** 19]
- [19] Zhang J, Wang H, Kuang W, Zhang Y, Li S, Zhao Y, Herlach D M 2018 *Acta Mater.* **148** 86
- [20] Kuang W, Wang H, Li X, Zhang J, Zhou Q, Zhao Y 2018 *Acta Mater.* **159** 16
- [21] Wang X, Qiang W 2016 *J. Nucl. Mater.* **482** 135
- [22] Cahn J, Hilliard J 1958 *J. Chem. Phys.* **28** 258
- [23] Allen S, Cahn J W 1992 *Acta Metall.* **20** 423
- [24] Kitashima T, Harada H 2009 *Acta Mater.* **57** 2020
- [25] Tsukada Y, Koyama T, Murata Y, Miura N, Kondo Y 2014 *Comput. Mater. Sci.* **83** 371
- [26] Segawa M, Yamanaka A, Nomoto S 2017 *Comput. Mater. Sci.* **136** 67

- [27] Wrobel J S, Nguyen-Manh D, Lavrentiev M Y, Muzyk M, Dudarev S L 2015 *Phys. Rev. B* **91** 024108
- [28] Liu D, Zhang L, Du Y, Jin Z 2015 *J. Alloys. Compd.* **634** 148
- [29] Deng S, Chen W, Zhong J, Zhang L, Du Y, Chen L 2017 *Calphad* **56** 230
- [30] Biner B, Rao W, Zhang Y 2016 *J. Nucl. Mater.* **468** 9
- [31] Hu Y, Wang G, Ji Y, Wang L, Rong Y, Chen L Q 2019 *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **746** 105
- [32] Yang Y B, Zhao Y H, Tian X L, Hou H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 140201 (in Chinese) [杨一波, 赵宇宏, 田晓林, 侯华 2020 物理学报 **69** 140201]
- [33] Koyama T, Onodera H 2004 *Met. Mater. Int.* **10** 321
- [34] Koyama T, Onodera H 2005 *Mater. Trans.* **46** 1187
- [35] Koyama T 2005 *Defect. Diffus. Forum.* **593** 237
- [36] Saunders N, Miodownik A 1992 *Pergamon*
- [37] Dinsdale A T 1991 *Calphad* **15** 317
- [38] Liu K, Hu L J, Zhang Q F, Xie Y P, Gao C, Dong H Y, Liang W Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 83601
- [39] Zhao B J, Zhao Y H, Sun Y Y, Yang W K, Hou H 2019 *Acta Metall. Sin.* **55** 8 (in Chinese) [赵宝军, 赵宇宏, 孙远洋, 杨文奎, 侯华 2019 金属学报 **55** 8]
- [40] Tian X L, Zhao Y H, Peng D W, Guo Q W, Guo Z, Hou H 2021 *T. Nonferr. Metal. Soc.* **31** 1175
- [41] Xiong S, Qi W, Huang B, Yang W, Li Y J 2010 *Mater. Chem. Phys.* **120** 446
- [42] Zhu J, Tianlong Z, Yang Y, Liu C T 2019 *Acta Mater.* **166** 560
- [43] Waseda A, Kimura K, Ino H 1994 *Mat. Sci. Eng. A-struct.* **181** 762
- [44] Wang L, Darvishi Kamachali R 2021 *Acta Mater.* **207** 116668
- [45] Sun Y, Zhao Y, Zhao B, Guo Z, Tian X, Yang W, Hou H 2020 *Calphad* **69** 101759
- [46] Gorbатов O, Okatov S, Gornostyrev Y, Korzhavyi P, Ruban A 2013 *Phys. Met. Metallogr.* **114** 642
- [47] Deschamps A, Militzer M, Poole W 2003 *ISIJ. INT.* **43** 1826
- [48] Osamura K, Okuda H, Shojiro O, Takashima M, Asano K, Furusaka M, Kishida K, Kurosawa F 1994 *ISIJ. INT.* **34** 359
- [49] Guo H, Enomoto M, Shang C J 2018 *Comp. Mater. Sci.* **141** 101
- [50] Shu S, Wells P B, Almirall N, Odette G R, Morgan D D 2018 *Acta Mater.* **157** 298
- [51] 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]
- [52] Shu S, Wirth B, Wells P, Morgan D, Odette G R 2018 *Acta Mater.* **146** 237
- [53] Isheim D, Gagliano M, Fine M, Seidman D 2006 *Acta Mater.* **54** 841
- [54] Xie Y P, Zhao S J 2012 *Comp. Mater. Sci.* **63** 329
- [55] Zheng Z, Lei L, Zhou Q, Wang W H, Zeng D C, Qiu Z, Hong Y 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **484** 105
- [56] Xie Y P, Zhao S J 2011 *Comp. Mater. Sci.* **50** 2586
- [57] Ngayam-Happy R, Becquart C S, Domain C, Malerba L 2012 *J. Nucl. Mater.* **426** 198
- [58] Vincent E, Becquart C S, Domain C 2006 *J. Nucl. Mater.* **359** 227
- [59] Wang X, Qiang W, Shu G, Qiao J, Wu Y 2021 *J. Magn. Magn. Mater.* **527** 167698
- [60] Vandenbossche L P, Konstantinović M J, Almazouzi A, Dupré L R 2007 *J. Phys. D* **40** 4114
- [61] Kamada Y, Park D G, Takahashi S, Kikuchi H, Kobayashi S, Ara K, Hong J H, Park I G 2007 *IEEE. T. Magn.* **43** 2701
- [62] Lo C 2012 *AIP Conf. Proc.* **1430** 1351
- [63] Takahashi S, Kubota A, Kobayashi S, Kamada Y, Kikuchi H, Ara K 2007 *J. Mater. Process. Technol.* **181** 199
- [64] Gao Y 2008 *The Fundamental of Advanced Measuring Instruments for Materials* (Vol. 1) (Beijing: Tsinghua University Press) (in Chinese) [高阳 2008 先进材料测试仪器基础教程(上册) (北京: 清华大学出版社)]
- [65] Cui S, Jung I H 2017 *Calphad* **56** 241
- [66] Miettinen J 2001 *Calphad* **25** 43

# Mechanism of internal magnetic energy of Cu-rich phase precipitation in $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$ alloy by phase field method\*

Jiang Xin-An   Zhao Yu-Hong<sup>†</sup>   Yang Wen-Kui   Tian Xiao-Lin   Hou Hua

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

( Received 11 November 2021; revised manuscript received 22 December 2021 )

## Abstract

Based on the continuous phase field model, the precipitation behavior of Cu rich phase in Fe-Cu-Mn alloy under the action of internal magnetic energy is studied. The effects of internal magnetic energy on the average particle radius, volume fraction and Gibbs free energy of Cu rich phase at different temperatures and different Mn content and Cu content are investigated. The simulation results show that the lower the Mn content and the higher the Curie temperature, the greater the contribution of internal magnetic energy to free energy is, and the contribution of internal magnetic energy decreases with temperature increasing. The internal magnetic energy reduces the phase structure transition barrier and promotes the phase structure transition. The volume fraction of precipitated phase increases with Cu content increasing. Compared with the effect of internal magnetic energy on the volume fraction of precipitated phase, the effect of internal magnetic energy leads to a large volume fraction of precipitated phase. Therefore, under the action of internal magnetic energy, the Cu rich phase has larger average particle size, volume fraction and smaller coercivity. Finally, the change trend of alloy hardness is predicted.

**Keywords:** Fe-Cu-Mn alloy, phase field method, internal magnetic energy, precipitation, microstructure and properties

**PACS:** 02.70.-c, 05.70.Ce, 64.60.-i, 75.30.Hx

**DOI:** [10.7498/aps.71.20212087](https://doi.org/10.7498/aps.71.20212087)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52074246) and the Shanxi Graduate Innovation Project, China (Grant No. 2021Y592).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhaoyuhong@nuc.edu.cn](mailto:zhaoyuhong@nuc.edu.cn)