

Al-Zr 中间合金热处理过程的微观相场模拟

张利鹏, 陈 铮, 王永欣, 卢艳丽, 赵 彦, 霍进良

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 利用微观相场方法对 3 种不同成分的 Al-Zr 合金的时效过程进行计算机模拟。结果显示: Al-3at%Zr、Al-6at%Zr 和 Al-15at%Zr 3 种合金时效过程中形成的 $L1_2$ 结构的 Al_3Zr 有序相的沉淀机制分别为失稳分解机制、失稳分解加非经典形核混合机制、非经典形核机制; 有序相形成经历的过程为过饱和固溶体→G.P.区→非化学计量比有序相→化学计量比有序相, 开始阶段形成的 G.P.区中, 一些尺寸和浓度较小的区域随着演化的进行逐渐溶解消失, 一些尺寸和浓度较大的则进一步长大有序化并最终形成化学计量比有序相。

关键词: Al-Zr 合金; 热处理; 微观相场; 序参数

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0242-05

含微量 Zr 的 Al 合金由于具有多项优异的性能, 诸如高的韧性和强度, 良好的耐蚀性等, 被作为新型 Al 合金结构材料而应用于航空航天、汽车及舰船等领域。当 Al 合金中加入微量 Zr 时, Zr 产生细小弥散的 Al_3Zr 颗粒, 该相粒子强烈钉扎亚晶界和位错, 阻碍晶界的迁移和亚晶粒的长大, 显著抑制合金的再结晶形核和长大, 使合金的再结晶程度急剧降低, 从而大大提高合金的性能^[1]。因此对 Al-Zr 中间合金的形成过程及性能研究具有重大的实际意义^[2]。目前 Al-Li、Ni-Al 合金热处理过程中, 新相沉淀过程的计算机模拟已有相关报道^[3,4], 但 Al-Zr 合金的相关报道还很少, 本研究拟利用微观 Langevin 方程对 Al-Zr 二元合金热处理过程中, Al_3Zr 的沉淀过程进行计算机模拟, 并对其沉淀机制进行分析。

1 理论模型

微观 Langevin 方程, 又称微观随机方程, 是在微观扩散方程基础上, 添加一随机热噪声项得到的。微观扩散方程实际为 Cahn—Hilliard 方程的微观形式, 由 Khachaturyan^[5,6]等人作了发展。它用一种原子占据晶格位置的几率描述原子组态和相形貌。对于 Al-Zr 二元合金, 用 $P(\bar{r}, t)$ 表示 Zr 原子在 t 时刻占据晶格位置 \bar{r} 的几率。据 Onsager 扩散方程可知, 几率的变化率与热力学驱动力成正比, 即:

$$\frac{dP(\bar{r}, t)}{dt} = \frac{C_0(1-C_0)}{k_B T} \sum_{\bar{r}'} L(\bar{r}-\bar{r}') \frac{\partial F}{\partial P(\bar{r}', t)} \quad (1)$$

式中: $L(\bar{r}-\bar{r}')$ 为与单位时间内由格点 \bar{r} 跃迁至 \bar{r}' 的几率有关的常数; T 为温度; k_B 为玻尔兹曼常数; C_0 为基体平均浓度; F 为体系的总自由能。

式(1)为一确定方程, 不能描述形核等需热起伏的过程, 为使方程可同时模拟经典形核和失稳分解过程, 需添加一随机噪声项 $\zeta(\bar{r}, t)$, 对其进行傅里叶变换后在倒易空间中求解, 从而得到一定波矢浓度调制波的振幅变化率, 即:

$$\frac{d\tilde{P}(\bar{k}, t)}{dt} = \frac{C_0(1-C_0)}{k_B T} \tilde{L}(\bar{k}) \left\{ \frac{\partial F}{\partial P(\bar{r}, t)} \right\}_{\bar{k}} + \zeta(\bar{k}, t) \quad (2)$$

式中: \bar{k} 为第一布里渊区定义的倒易格矢; $\tilde{P}(\bar{k}, t)$, $\tilde{L}(\bar{k})$, $\left\{ \frac{\partial F}{\partial P(\bar{r}, t)} \right\}_{\bar{k}}$, $\zeta(\bar{k}, t)$ 为晶格位置坐标 \bar{r} 的有关函数的傅里叶变换。

将三维空间在二维平面上投影, 动力学方程变为^[2]:

$$\frac{d\tilde{P}(\bar{k}', t)}{dt} = \frac{C_0(1-C_0)}{k_B T} \tilde{L}(\bar{k}') \left\{ \begin{array}{l} \tilde{V}(\bar{k}') \tilde{P}(\bar{k}', t) \\ + k_B T \\ \left[\ln \left(\frac{P(\bar{r}, t)}{1-P(\bar{r}, t)} \right) \right]_{\bar{k}'} \end{array} \right\} + \zeta(\bar{k}', t) \quad (3)$$

其中:

$$\tilde{V}(\bar{k}') = 4W_1(\cos 2\pi h' \cdot \cos 2\pi k' + \cos 2\pi h' + \cos 2\pi k') + 2W_2(\cos 4\pi h' + \cos 4\pi k') + \dots \quad (4)$$

$$L(\bar{k}') = -4L_1 \begin{bmatrix} 3 - \cos 2\pi h' \cdot \cos 2\pi k' - \cos 2\pi k' \\ -\cos 2\pi h' \end{bmatrix} \quad (5)$$

收稿日期: 2008-01-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(50671084); 陕西省自然科学基金项目资助

作者简介: 张利鹏, 男, 1983 年生, 博士生, 西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88474095, E-mail: zhanglp1983@126.com

式中: \vec{k}' 为二维倒易空间的矢量; W_1 , W_2 分别为第 1 近邻、次近邻原子间有效交互作用能, 对于 Al-Zr 二元合金 W_1 和 W_2 的取值分别为 36.5, -46.8 meV/atom^[7]。

随机噪声项的产生遵循涨落耗散定理, 其表达式为:

$$\zeta(\vec{k}', t) = p_f \sqrt{2k_B T L(\vec{k}') \Delta t} \mu(\vec{r}, t) \quad (6)$$

其中随机数 μ 为正态分布, 均值为 0, 标准差为 1.0。对随机数乘上因子, 即可以得到热起伏项的傅里叶变换。式中 Δt 为时间步长, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, $L(\vec{k}')$ 如式(5)定义。因相关方程源于对动力学方程进行线性处理, 其严格使用条件为无限高温, 故对傅里叶变换乘上常数 p_f , 以保持数值稳定性。

2 模拟结果与分析

本研究利用 128*128 格点对 Al-3at%Zr、Al-6at%Zr 和 Al-15at%Zr 3 种合金在 500 °C 时效的形貌演化进行模拟, 在每个方向上应用周期性边界条件。初始状态为完全无序状态, 每个格点上 Zr 原子出现的概率为平均浓度值, 并加一微小的扰动。采用龙格-库塔方法对微分方程(3)进行求解, 得到不同波矢的浓度振幅, 对其进行逆傅里叶变换后, 得到真实空间中不同位置上 Zr 原子出现的概率, 由灰度图显示出来, 白色对应概率值为 0, 黑色对应概率值为 1。在模拟过程中使用约化时间 t^* , 即 Zr 原子在最近邻格点跃迁一次的时间为 1, 其与真实时间的换算关系为:

$$t = t^* / L l \quad (7)$$

时间步长为 0.001 时, 模拟结果如图 1~图 3 所示。在开始阶段基体处于无序状态, 基体中出现无限小的成分涨落, 但不能形成有序相, 只有热起伏项加到一定步数时才出现有序相结构。Al-3at%Zr、Al-6at%Zr 和 Al-15at%Zr 时效过程开始出现有序相时所加的热起伏步数分别为 30 000(图 1b)、15 000(图 2b)、3500(图 3b)。有序相在基体中随机分布, 并无一定的方向取向, 这

种现象一直保持到模拟结束。这是因为在沉淀形成过程中有序相与基体基本上保持共格关系, 没有考虑共格畸变能的影响。随着所加热起伏项步数的加大, 有序相的数目和体积分数也在逐渐增大, 为了使形成的有序相最终长大, 3 种合金所加热起伏步数分别为 40 000, 30 000, 20 000。当去掉热起伏项后, 随着时间步数加大, 所形成有序相数目基本保持不变, 只是个别体积较小的有序相消失, 而体积较大的相则逐渐长大, 并且一些相邻的体积较小的独立有序相相连形成一个体积较大的有序相, 这些有序相的形状由不规则状向球状慢慢演化, 这些变化都是为了降低整个系统的自由能。到模拟结束, 形成的 $L1_2$ 结构的 Al_3Zr 有序相则稳定存在于基体中。从图 1、图 2 和图 3 的比较中可以看出, 随着合金中 Zr 原子百分含量的增大, 开始形成有序相结构所需要的热起伏步数逐渐减少, 这是由于在同一时效温度下合金的过冷度相同, 但 Zr 原子的过饱和度随原子百分含量的增大而增大, 使有序相的形成也变得容易些, 随着 Zr 原子百分含量的增大, 最终形成有序相所需要加的热起伏步数逐渐减小也说明这一问题。从图 1 到图 3 可以明显看出, 随着 Zr 原子百分含量的增大, 最终所形成的有序相的体积分数也在增大。图 1、图 2 和图 3 中从 a 到 c 的演化过程中, 无序基体中先出现 Zr 原子的聚集区即 G.P.区, 然后其逐渐有序化形成 $L1_2$ 结构有序相, 并且随着 Zr 原子百分含量的增大, G.P.区存在的时间越来越短, 这是因为从 G.P.区向有序相转变需要一定的驱动力, 合金中随着 Zr 原子含量的增大驱动力变大, 这种转变过程也就变得越来越容易。有序相周围的灰度从图 1 到图 3 逐加大, 对应有有序相周围 Zr 原子的浓度逐渐加大, 这说明这 3 种合金中有序相形成时, Zr 原子从基体向有序相扩散的方式由负扩散(即爬坡扩散)向正扩散逐渐转变, 从这一侧面说明, 在这一浓度范围内, 有序相的沉淀机制由失稳分解向成核生长机制逐渐转变。

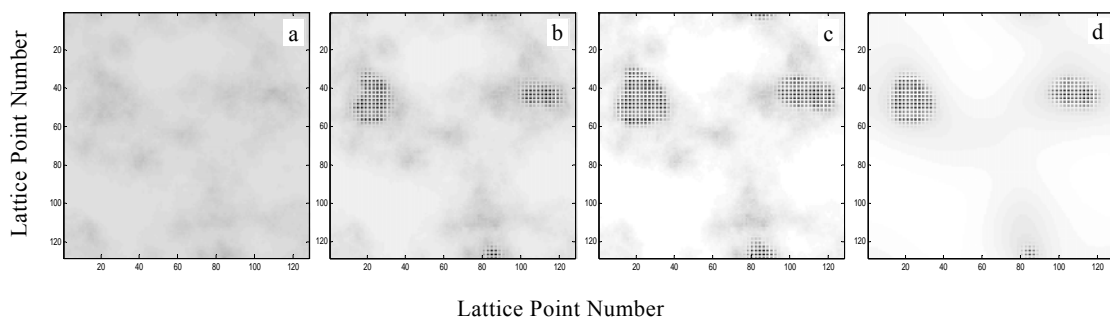


图 1 Al-3at%Zr 不同阶段的组织模拟

Fig.1 Computed microstructure for Al-3at%Zr at various stages: (a) $t^*=4\ 000$; (b) $t^*=30\ 000$; (c) $t^*=40\ 000$; and (d) $t^*=50\ 000$

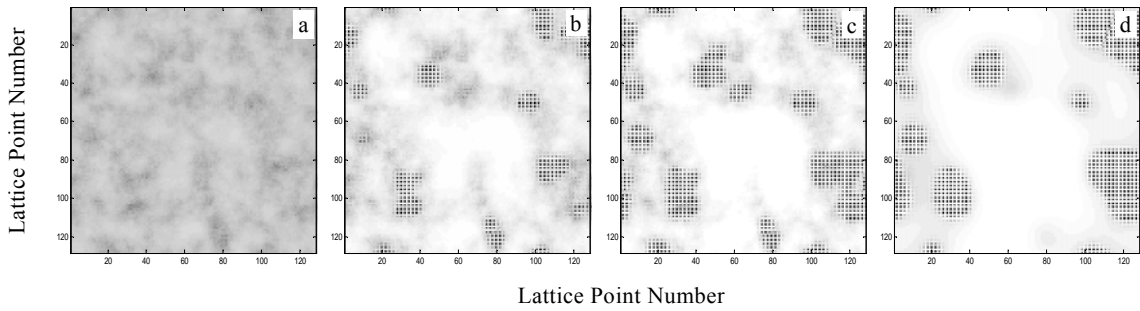


图 2 Al-6at%Zr 不同阶段的组织模拟

Fig.2 Computed microstructure for Al-6at%Zr at various stages: (a) $t^*=4\ 000$; (b) $t^*=15\ 000$; (c) $t^*=30\ 000$, and (d) $t^*=50\ 000$

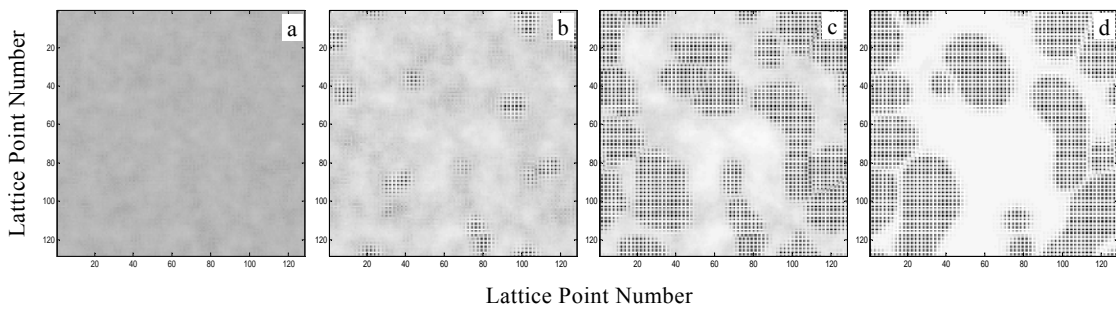


图 3 Al-15at%Zr 不同阶段的组织模拟

Fig.3 Computed microstructure for Al-15at%Zr at various stages: (a) $t^*=1\ 000$; (b) $t^*=3\ 500$; (c) $t^*=20\ 000$; and (d) $t^*=50\ 000$

为了进一步明晰有序相的沉淀机制，本研究引入 2 个序参数——成分序参数和长程序参数，用来分别描述体系的原子簇聚过程和有序化过程，通过计算有序相内的成分和长程序参数分布，便可以对有序相的沉淀机制做精确研究，从而充分发挥计算机模拟的优势。

有序相的成分和长程序参数均可由溶质原子占位几率计算得到，对每个格点及近邻的原子占位几率进行平均，可得该位置的浓度，本文中称为成分序参数；同样可通过原子占位几率求得长程序参数，其数学表达式为^[8]：

$$\eta(i, j) = \frac{P(i, j) - C(i, j)}{C(i, j) \times \cos((i + j)\pi)} \quad (8)$$

式中： $\eta(i, j)$ 是坐标为 (i, j) 处的长程序参数； $P(i, j)$ 为溶质原子占位几率； $C(i, j)$ 为成分序参数即局部浓度。图 4、图 5 和图 6 分别为 Al-3at%Zr、Al-6at%Zr 和 Al-15at%Zr 在 500 °C 时效过程中，成分序参数(a)和长程序参数(b)随时间步数变化情况。

图 4a 中，在整个原子演化过程中，有序相内成分序参数的变化表现为：开始阶段成分序参数在较大范围内具有小程度的起伏， $t^*=1\ 000 \sim 10\ 000$ 过程中，整个距离范围内成分序参数值由大约 0.05 上升到大约

0.08，在中间偏左处有一较小的峰值，随着时间步数的增大其值继续增大，当 $t^*=40\ 000$ 时，峰值处达到最大值，此时去掉所加的热起伏项，随后在整个范围内其值均达到最大值，但其宽度保持不变。从成分曲线的特点说明，相分离是由吉布斯第 2 类涨落所引起的。成分序参数在较大范围内逐步增大最终达到平衡值。这符合失稳分解相变机制的规律。图 4b 中，长程序参数最初阶段在大范围内有小的波动，且出现数个小的峰值，当 $t^*=35\ 000$ 时达到最大值，其数值接近于 1，接着随着时间步数的增大，曲线高度不变，宽度逐渐变宽。这说明有序相内部在最初阶段只是发生原子局部临近区域的偏聚化，达到短程有序化，随着时间步数的增大，在热起伏项的作用下进一步有序化，到形成长程有序结构相，当去掉热起伏项后形成的有序相结构进一步长大。对照图 4a 和 4b 并结合图 1 中的原子演化过程可以看出， $t^*=35\ 000$ 时，成分序参数并未达到平衡值，而此时长程序参数已经达到最大值，这说明合金时效经历的过程为：过饱和固溶体→Zr 原子偏聚区即 G.P.区→非化学计量比有序相→化学计量比有序相。

图 5a 中成分序参数最初阶段($t^* < 10\ 000$)表现为在

较大范围内有小的起伏, 当 $t^*=10\ 000$ 时, 曲线中心较小范围内出现一峰值, 在 $t^*=10\ 000\sim 15\ 000$ 之间这

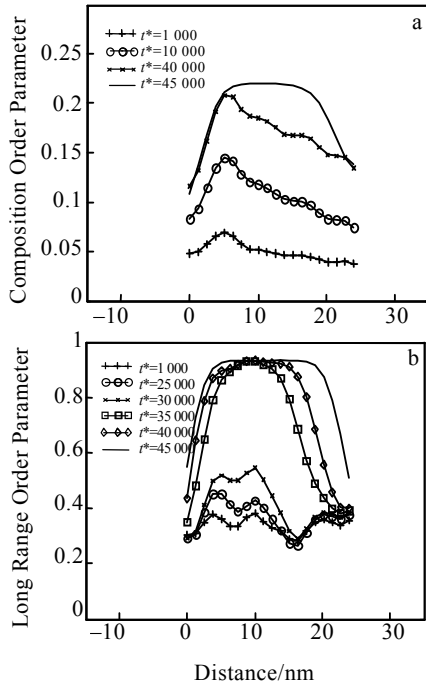


图 4 Al-3at%Zr 中 Ll_2 结构有序相成分序参数和长程序参数随时间变化

Fig.4 The variation of composition order parameter (a) and long range order parameter (b) of Ll_2 for Al-3at%Zr at different moments

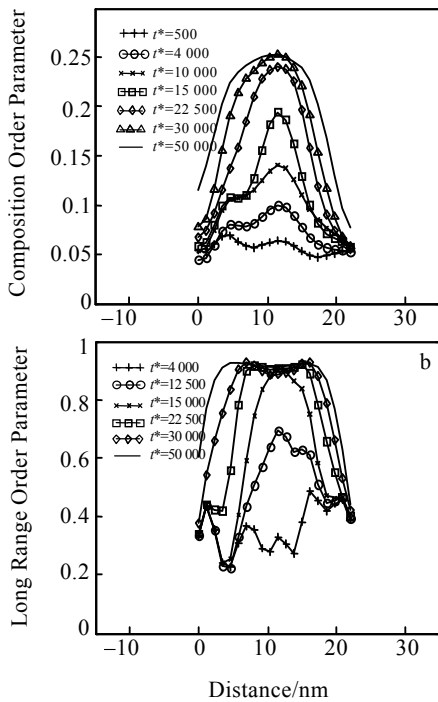


图 5 Al-6at%Zr 中 Ll_2 结构有序相成分序参数和长程序参数随时间变化

Fig.5 The variation of composition order parameter (a) and long

range order parameter (b) of Ll_2 for Al-6at%Zr at different moments

一峰值迅速上升, 大约从 0.1 上升到 0.2, 但宽度没有发生太大变化, 直到 $t^*=22\ 500$ 时, 曲线开始在升高的同时变宽, 当 $t^*=30\ 000$ 时, 其峰值达到最大值, 其后高度不变, 宽度逐渐变宽, 对应有有序相的长大过程。成分序参数的这一变化过程说明, 沉淀过程为失稳分解和非经典形核的混合机制。经典形核理论认为: 新相晶核一开始就具有平衡相的成分值, 相界处的成分值突然下降为零, 为明锐界面; 非经典形核具有的特点为: 核心开始成分值较低, 远小于平衡值; 成分分布在相界面处有一定空间延展尺度。在图 6a 中, $t^*=2\ 000$ 时, 由于所加的热起伏项, 成分有一定起伏, $t^*=5\ 000$ 时, 在有序相的核心位置出现一明显的峰值, 这一峰值的出现导致它两边成分序参数值的下降, 再由图 6b 中的曲线可以看出, 此时长程序参数已经达到最大值, 说明这一阶段有序相已经形成而且是通过周围原子的正扩散形成的, 非经典形核机制的特征表现得更为显著。从图 4~图 6 可以看出, 随着 Zr 原子百分含量的增加有序相的沉淀机制由失稳分解机制到失稳分解加非经典形核混合机制再到非经典形核机制逐渐转变。对比图 5a 和图 5b、图 6a 和图 6b 可以看出, 当成分序参数还没有达到最大值时, 长程序参数已经达到最大值, 而且从图 4b 到图 6b 中可以看出, 长程

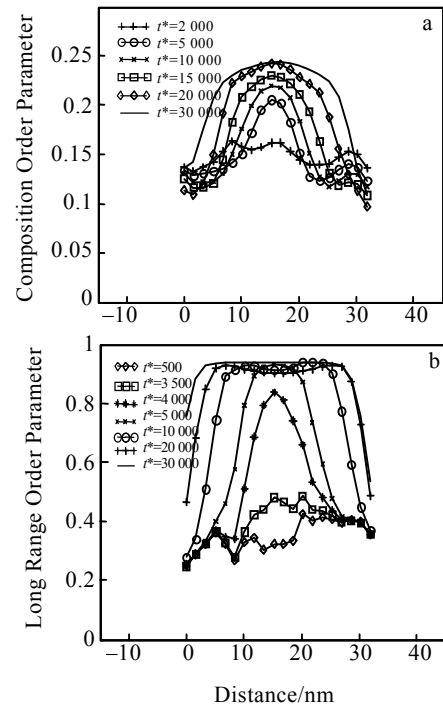


图 6 Al-6at%Zr 中 Ll_2 结构有序相成分序参数和长程序参数随时间变化

Fig.6 The variation of composition order parameter (a) and long

range order parameter (b) of $L1_2$ for Al-6at%Zr at different moments

序参数达到最大值所需要的时间步数越来越少。以上分析说明,合金时效经历的过程为:过饱和固溶体→G.P.区→非化学计量比有序相→化学计量比有序相,并且随着 Zr 原子百分含量的增大最初形成的 G.P.区存在的时间也逐渐缩短。

3 结 论

1) Al-3at%Zr、Al-6at%Zr 和 Al-15at%Zr 3 种合金在 500 °C 时效过程中,过饱和基体中先形成富含 Zr 的原子聚集区即 G.P.区,接着这些 G.P.区中尺寸、浓度较小的区域溶解消失,尺寸、浓度较大的区域不断长大并进行有序化形成非化学计量比有序相而最终形成化学计量比有序相。有序相的形状也由不规则状向球状逐渐演化。

2) Al-Zr 合金在 500 °C 时效过程中,Al-3at%Zr 中有序相的沉淀为失稳分解机制、Al-6at%Zr 中有序相的沉淀为失稳分解加非经典形核混合机制、Al-15at%Zr 中有序相的沉淀则表现为更为显著的非经

典形核机制;原子百分数在 3%~15%之间逐渐增大时,合金中有序相的沉淀机制由失稳分解向非经典形核过渡。

参考文献 References

- [1] Neubert V, Smola B, Bakkar A *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2007, A464: 358
- [2] Nayak S S, Pabi S K, Murty B S. *Intermetallics*[J], 2007, 15(1): 26
- [3] Poduri R, Chen L Q. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(11): 3915
- [4] Wang J C, Osawa M, Yokokawa T *et al. Computational Materials Science*[J], 2007, 39(4): 871
- [5] Khachaturyan A G. *Theory of Structural Transformations in the Solids*[M]. New York: Wiley, 1983: 139
- [6] Chen Longqing, Khachaturyan A G. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1991, 25(1): 61
- [7] Emmanuel Clouet *et al. Physical Review*[J], 2004, B69: 064 109
- [8] Poduri R, Chen L Q. *Acta Mater*[J], 1997, 45: 245

Microscopic Phase-Field Simulation of the Heat Treatment Process for Al-Zr Intermetallic Compound

Zhang Lipeng, Chen Zheng, Wang Yongxin, Lu Yanli, Zhao Yan, Huo Jinliang

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The aging processes of three different component Al-Zr alloys of Al-3at% Zr, Al-6at%Zr and Al-15at%Zr were simulated through the microscopic phase-field dynamic model. The results indicate that the precipitation mechanisms of the Al_3Zr ordered phase of $L1_2$ structure are the spinodal decomposition, the mixed mechanism of spinodal decomposition and non-classical nucleation, and the non-classical nucleation for the Al-3at% Zr, Al-6at%Zr and Al-15at%Zr alloys, respectively. The ordered phase is in the order of supersaturated solid solution, G.P. zone, nonstoichiometric ordered phase, and stoichiometric ordered phase. At the initial stage of evolution, the smaller G.P. zone of lower concentration dissolved but the larger G.P. zone of higher concentration grew up to form an ordered phase at last.

Key word: Al-Zr alloy; heat treatment; microscopic phase-field; order parameter

Biography: Zhang Lipeng, Candidate for Ph.D., Department of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88474095, E-mail: zhanglp1983@126.com