

# 时效温度对 Al-9.0at%Li 合金反位原子缺陷的影响

张建军<sup>1</sup>, 张东博<sup>1</sup>, 薛志勇<sup>1</sup>, 张静<sup>2</sup>, 陈铮<sup>2</sup>

(1. 华北电力大学, 北京 102206)

(2. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 应用微观相场法, 计算 Al-9.0at%Li 合金沉淀相中的反位缺陷  $Al_{Li}$  和  $Li_{Al}$  随时效温度及时间变化的规律。结果表明, 在相同的时效温度下, L12 结构的  $Al_3Li$  相中反位缺陷  $Al_{Li}$  和  $Li_{Al}$  随时效时间的增加逐渐减小, 且在富 Al 环境下  $Al_{Li}$  反位缺陷的浓度高于  $Li_{Al}$ , 在  $Al_3Li$  相中以  $Al_{Li}$  为主, 同时存在少量的  $Li_{Al}$ 。当时效温度发生变化时, 时效温度越高, 在  $Al_3Li$  相稳定形核后  $Li_{Al}$ 、 $Al_{Li}$  反位缺陷的浓度越高。在达到平衡浓度前也具有这个特点, 但是规律性并不显著。

**关键词:** Al-Li 合金; 反位缺陷; 时效温度

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1220-05

反位缺陷是一种结构缺陷, 用传统的扫描电镜, 透射电镜很难观测。目前研究反位缺陷的常见实验方法有正电子湮没法、电子辐照、电子探针等。反位缺陷实验研究的结构灵敏性要求必须能够区分出晶格的不同晶位, 化学灵敏性要求必须准确判断晶格上的原子种类和比率, 而对反位缺陷演化的动态信息的获取尤为困难, 因此难以确定。反位缺陷计算研究却弥补了实验的不足。基于第一性原理、嵌入原子势、从头算起(Ab initio)和分子动力学理论的各种计算方法<sup>[1-8]</sup>在有序金属间化合物晶格缺陷的研究中得到广泛应用。理论计算和实验验证为更好地理解金属间化合物反位缺陷提供了宝贵的理论依据, 但是关于反位缺陷的研究依然有待进一步深入。微观相场法以原子占据晶格位置的几率为场变量来描述原子组态和相相貌, 应用到缺陷研究就可以描述传输时间尺度的缺陷和缺陷形成过程的平均原子组态。

铝锂合金是一种综合性能好, 具有巨大的开发潜力的轻质合金, 用其取代普通 Al 合金可使构件的质量减轻而刚度提高, 因此被认为是 21 世纪航空航天飞行器理想的结构材料, 在舰船以及兵器工业中也具有很广的应用前景。在 Al-Li 合金中, 通过采用合适的热处理工艺可以析出与铝基体共格的立方结构 L12 型  $Al_3Li$  相即  $\delta'$  相。其与基体晶格错配小, 且细小、均匀、弥散分布于铝基体中, 能有效改善铝合金的强度和高温抗蠕变性能。近年来的研究证明, Al 基金属间

化合物中反位缺陷占据主导地位<sup>[4-6]</sup>, 对于 Al-Li 合金中点缺陷的研究主要集中在 L12 结构中点缺陷的形成机制——空位, 原子的长程、短程跃迁占位问题<sup>[9-11]</sup>。L. Q. Chen 等<sup>[12]</sup>应用微观相场法模拟了合金沉淀过程中发生的相分离及组织演化过程<sup>[12,13]</sup>。国内陈铮等<sup>[14-16]</sup>运用微观相场理论主要研究了 Al 基和 Ni 基金属间化合物的沉淀机理及其演化规律并对 Ni 基金属间化合物中反位缺陷的变化规律展开了一定的研究。对于 Al-Li 合金中的反位缺陷的研究主要应用第一性原理和从头算起等方法<sup>[9,11,17-19]</sup>进行, 研究内容主要是点缺陷的形成机制和影响因素。空位以及反位原子的跃迁规律, 均为瞬态过程。而实验法目前只能测得某一固定态下的参数, 微观相场法能够模拟金属间化合物的沉淀过程, 因此应用该方法可以研究反位原子缺陷在不同时效温度下随时间演化的规律。本文应用微观相场法模拟时效温度为 473 K 时 Al-9.0 at%Li 合金的沉淀过程, 以及不同的时效温度对  $Al_3Li$  相中不同原子反位缺陷随时间演化的影响。选择浓度的依据为由平均场模型作出的只考虑最近邻和次近邻原子间相互作用能时的铝锂合金相图的低温部分<sup>[20]</sup>, 并在亚稳区选择合金的浓度。

## 1 理论模型

离散格点形式的微观相场动力学方程, 即 Cahn-Hilliard 扩散方程的微观离散格点形式, 由 Khachatur-

收稿日期: 2015-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(51301067); 中央高校基本科研业务费专项资金(2015MS46)

作者简介: 张建军, 女, 1978 年生, 博士, 讲师, 华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206, 电话: 010-61772646, E-mail: zhangjianjun@ncepu.edu.cn

yan (1968)创建, L. Q. Chen 等人做了发展。该方程以溶质原子占据晶格位置的几率函数来描述原子结构和相形貌。

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,  $P(\bar{r}, t)$  表示  $t$  时刻溶质原子在晶格位置  $\bar{r}$  被观察到的几率,  $L(\bar{r}-\bar{r}')$  为动力学系数, 与单位时间内由格点  $\bar{r}$  跃迁至  $\bar{r}'$  的几率有关,  $T$  为温度,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $C_0$  为母相平均浓度,  $F$  为系统的总自由能, 是  $P(\bar{r}, t)$  的函数。

式(1)为一确定方程, 不能描述形核等热起伏的过程, 因此模拟热起伏需添加一随机起伏项  $\xi(\bar{r}, t)$ , 这样方程就可以表述几率分布函数在真实空间的演化, 式(1)转变为:

$$\frac{dP(\bar{r}, t)}{dt} = \frac{C_0(1-C_0)}{k_B T} \sum_{\bar{r}'} L(\bar{r}-\bar{r}') \frac{\partial F}{\partial P(\bar{r}', t)} + \xi(\bar{r}, t) \quad (2)$$

式中,  $\xi(\bar{r}, t)$  为均值为零的高斯分布, 与时间、空间无关, 遵循所谓的涨落-耗散定理。在此基础上进行傅里叶变换。由于面心立方结构的对称性, 将三维空间在二维平面上投影, 不会影响模拟结果, 却可使问题简化, 实际上等价于原子在格点的占位几率与沿[001]方向的  $z$  坐标无关; 同时与三维空间模拟相比, 原子组态及相形貌更为直观, 计算量也大为减少。

因此在三维倒易空间的平面投影中, 动力学方程为:

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

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

$W_1$ 、 $W_2$  分别为第一近邻、次近邻原子间有效交互作用能。且  $L(\bar{k}') = -4L_1[3 - \cos 2\pi h' \cdot \cos 2\pi k' - \cos 2\pi k' - \cos 2\pi h']$  根据倒易点阵:

$$\bar{k} = (k_x, k_y, k_z) = 2\pi(h\bar{a}_1^* + k\bar{a}_2^* + l\bar{a}_3^*)$$

$\bar{a}_1^*$ 、 $\bar{a}_2^*$ 、 $\bar{a}_3^*$  分别为面心立方单位倒易晶胞中沿[100], [010], [001]方向的倒易矢量。

为产生满足涨落-耗散理论的随机项, 首先在时刻  $t$ 、特定格点  $r$  处产生正态分布的随机数  $\mu$ , 其均值为 0, 标准差为 1.0。对随机数乘上因子, 即可得到热起伏项的傅里叶变换:  $\xi(\bar{k}, t) = p_f \sqrt{2k_B T L(\bar{k})} \Delta t \mu \bar{v}(\bar{k}, t)$ 。

对于二元合金来说, 因为占位几率满足  $P_A(r, t) + P_B(r, t) = 1$ , 若已知 A 原子在  $\alpha$  亚晶格占位几率就能求出该位置出现 B 原子反位缺陷的几率。本文在亚稳

区选择 9.0at%Li 浓度进行计算, 时效温度从低到高分别为 453、473、503 和 553 K。

## 2 模拟结果与分析

图 1 为 Al-9.0at%Li 合金在 473 K 时效时  $Al_3Li$  相沉淀过程的原子图像(彩色图见数字版)。图中用红色表示 Li 原子在该处的占位几率(即浓度), 颜色越红, 表示 Li 原子在该处的浓度越高, 蓝色表示 Al 原子在该处出现的几率。红、蓝原子的有序排列, 表示形成了有序相— $Al_3Li$  相, 无序排列的表示的是无序基体。模拟过程是从无序基体开始, 没有明显的成分起伏。图 1a 为时效时间步长  $t=2000$  时合金形貌。沉淀合金从最开始的无序状态发展, 随着时间的变化, 在某些格点位置出现浓度的起伏, 但是没有形成明确的有序相。图 1b 为  $t=5000$  时的情形。此时基体中逐渐出现小的不太明晰的  $Al_3Li$  相, 且随机分布。从沉淀相颗粒内部可以发现, Al 原子与 Li 原子分别占据各自格点位置, 在有序相格点位置上的原子占位几率高于基体相。从各格点呈现的颜色可以了解到  $Li_{Al}$  和  $Al_{Li}$  反位的大致情况, 红色点位体现 Li 原子的占位, 该点位越红, 出现  $Al_{Li}$  反位的几率越小; 蓝色点位为 Al 原子的占位, 该点位越蓝, 出现  $Li_{Al}$  反位的几率越小。图 1c 为  $t=10\ 000$  时的原子形貌图。不太明确的  $Al_3Li$  相明晰起来, 并且逐渐长大, 部分小颗粒被吸收, 颗粒形状体现为圆型, 可以明显地观察到有序-无序相界为弥散过渡界面, 而不是非经典形核理论的明锐界面。从反位缺陷的几率角度考虑, 会发现随着  $Al_3Li$  相增大, 在相内部中心原子区域出现反位缺陷的几率减小, 而在相边界处反位原子出现的概率较大。从图 1d 和 1e 能够看到  $Al_3Li$  相的逐渐长大形核过程, 距离较近的大颗粒有合并长大的趋势, 小颗粒或者弱势位置的大颗粒有逐渐消失的趋势, 这满足 Ostwald 熟化理论<sup>[1]</sup>, 小尺寸有序相溶解, 大尺寸有序相增大; 单独的颗粒或者溶解, 或者长大, 或者不变, 沉淀相颗粒数目减少。同时, 颗粒内部 Li 原子浓度上升, 红、蓝反差增大, 有序程度提高, 也即 Li 原子的占位几率增加, 相邻的蓝色部分即 Al 原子的占位几率也在增加, 有序沉淀相越来越明晰。图 1f 为  $t=100\ 000$  时合金的沉淀形貌。这时沉淀相颗粒完全呈现为圆型无序颗粒, 尺寸不均匀性减小,  $Al_3Li$  相稳定长大, 周边圆滑。颗粒内部原子有序排列, Al 原子和 Li 原子的占位几率稳定。针对不同的时间步长下沉淀相颗粒的演化过程, 可以清晰地看到  $Al_3Li$  相的形核长大过程。从沉淀相颗粒原子的颜色可以判断反位缺陷随时效时间的延长的变化, 但关于时效时间对反位缺陷影响的大小及变

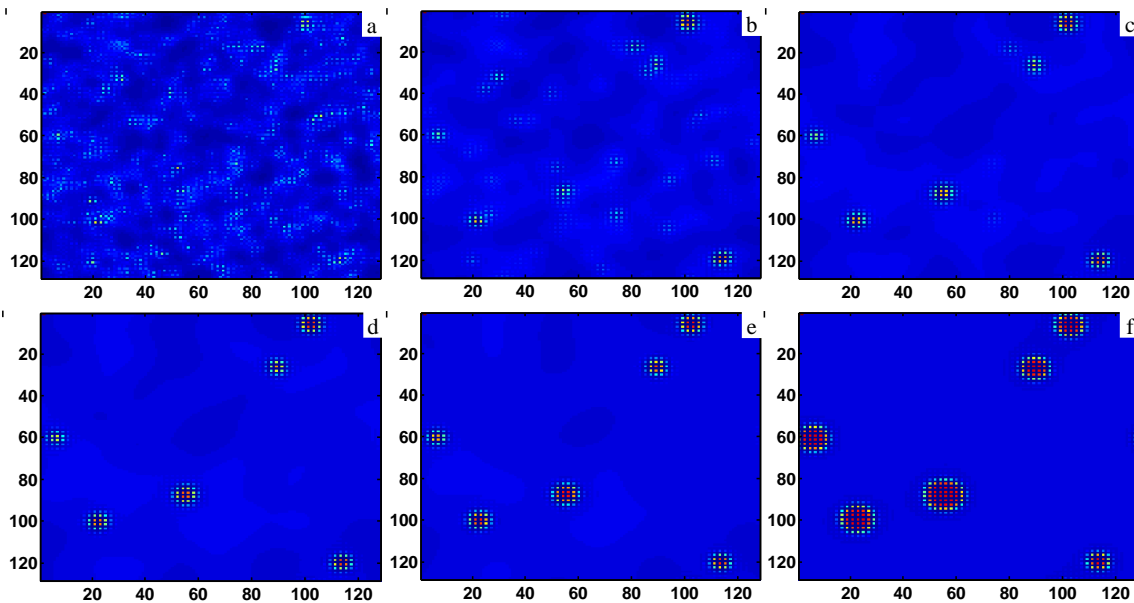


图 1 Al-9.0at%Li 合金 473 K 时效沉淀相形貌 (彩色图见数字版)

Fig.1 Atomic pictures of the Al-9.0at%Li alloy aged at 473 K: (a)  $t=2000$ , (b)  $t=5000$ , (c)  $t=10\ 000$ , (d)  $t=15\ 000$ , (e)  $t=25\ 000$ , and (f)  $t=100\ 000$  (the color images are in the digital version)

化规律并不能从图中直观地得到。更具体的反位缺陷随时间演化的规律以及时效温度对反位缺陷的影响将在下面详细讨论。

图 2 是时效温度 473 K 时 9.0 at%Li 合金中  $Al_3Li$  相的 Al 原子和 Li 原子在本位和反位的占位几率随时间的演化曲线。在图 2 中用不同曲线表示不同原子在不同点位的占位几率,图 2 中的曲线 1 表示 Li 原子在 Li 原子本位的占位几率,曲线 2 表示 Al 原子在 Al 原子本位的占位几率随时间的演化过程,曲线 3 表示的是 Al 原子在 Li 原子位置的反位缺陷几率,曲线 4 表

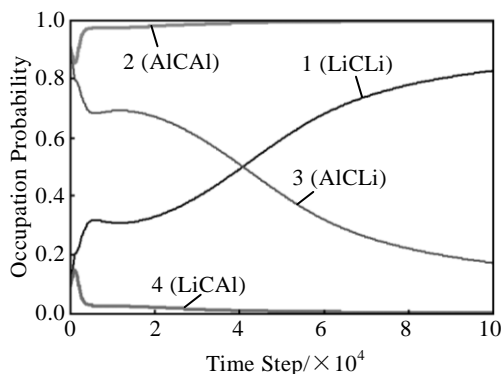


图 2 473 K 时效时 Al-9.0at% Li 合金中  $Al_3Li$  相 Al、Li 原子的占位几率的演化

Fig.2 Occupation probability evolution of Al、Li atoms in  $Al_3Li$  phase for Al-9.0at%Li alloy aged at 473 K

示的是 Li 原子占据 Al 原子位置的反位缺陷几率。系统初始处于无序状态,此时每个点位 Al 原子的占位几率和 Li 原子的占位几率均等于该原子的浓度原子分数。在沉淀初期,Al 本位原子的占位几率有一个先减小后增大最后趋于稳定极限的过程。经分析,Al 原子占位几率降低后增大的拐点与热起伏项的施加步长相当。因此沉淀初期在占位几率曲线中出现的转折点以前与以后稳定阶段非一致规律的过程为热起伏项影响。由于施加步长非常少,不会影响最后整体的变化规律,因此对这部分不进行分析讨论,只分析热起伏项停止施加后,原子占位几率的变化规律。从图 2 中可以发现,Al 原子在本位的占位几率从初始态迅速增加,逐渐地趋近于 1,但是达不到 1,即 Al 位上始终有一定的机率出现 Li 原子。Li 的本位原子从初始的占位几率逐渐增加,增加的速度比 Al 原子要慢,而且其平衡占位几率远达不到 1。说明达到平衡时 Li 原子本位上出现 Al 反位原子的几率比较大。图 2 中 AlCLi(Al 原子占据 Li 位置,即  $Al_{Li}$ (Al 原子反位 Li 原子))曲线也说明了这点。 $Al_{Li}$  随着  $Al_3Li$  相逐渐形核长大其反位几率逐渐降低,在整个形核长大的过程中  $Al_{Li}$  出现的几率远高于  $Li_{Al}$  出现的几率,说明在富 Al 环境下,出现  $Al_{Li}$  的几率要比  $Li_{Al}$  的几率大得多。尽管如此,反位原子出现的几率仍然小于本位原子的占位几率,特别是稳定形核的后期。

图 3 是 453、473、503、553 K 4 种时效温度下

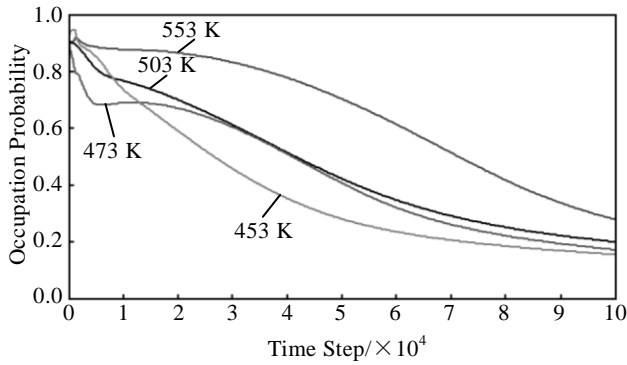


图3 不同温度时效时 Al-9.0at% Li 合金  $\text{Al}_3\text{Li}$  相中  $\text{Al}_{\text{Li}}$  的占位几率的演化

Fig.3 Occupation probability evolution curves of  $\text{Al}_{\text{Li}}$  atoms in  $\text{Al}_3\text{Li}$  phase for Al-9.0at%Li alloy aged at different temperatures

$\text{Al}_{\text{Li}}$  的反位缺陷原子占位几率的对比图。在时效开始初期, 形貌上为无序相, Al 原子在各个点位的占位几率均为其平衡浓度。随着时效的进行, 某些点位上开始有小的晶核形成, 引起该位置上原子的占位几率放生变化, 即 Al 原子和 Li 原子发生有序排列形成  $\text{Al}_3\text{Li}$  相。整体上, 随着时效时间的增加,  $\text{Al}_3\text{Li}$  相不断稳定长大,  $\text{Al}_{\text{Li}}$  的反位缺陷几率不断降低, 降低的过程均是非线性的。553 K 时的反位几率曲线前期降低较慢, 后期降低较快, 而 503 和 473 K 的曲线在中段时随温度变化的规律不太明显, 在时效后期, 温度越低,  $\text{Al}_{\text{Li}}$  的反位几率越低。453 K 的  $\text{Al}_{\text{Li}}$  反位缺陷几率迅速降低, 后期渐趋平稳。形核长大的后期, 不同温度的  $\text{Al}_{\text{Li}}$  的反位缺陷几率比较高, 在 20% 左右。从 4 条曲线最终对应的  $\text{Al}_3\text{Li}$  相稳定形貌来看, 温度越高,  $\text{Al}_{\text{Li}}$  的反位缺陷几率越高。

图 4 是 4 种时效温度下  $\text{Li}_{\text{Al}}$  的反位缺陷几率随时间步长的演化规律。从图 4 中可以发现, 前期热起伏项的施加对反位原子几率影响较激烈, 热起伏项刺激形核的过程结束后, 反位缺陷几率达到一个峰值, 然后随着时间的延长迅速降低。不同温度降低的速率不同, 时效温度为 553 K 时降低速率较缓慢, 而时效温度为 473 K 时前期陡然降低, 后期缓慢降低。各时效温度对  $\text{Li}_{\text{Al}}$  几率影响的规律并不太明显。在沉淀相稳定形核长大后,  $\text{Li}_{\text{Al}}$  的反位几率在整体演化图中渐趋一极限值小于 0.001。显著低于  $\text{Al}_{\text{Li}}$  的反位缺陷几率。为便于观察时效温度对反位缺陷的影响, 将最后阶段进行放大处理 (图 4b), 能够发现不同温度下反位缺陷的几率曲线并没有重合, 而是体现出了温度的影响作用, 能够明显地观察到温度越高,  $\text{Li}_{\text{Al}}$  的反位缺陷几率越高。

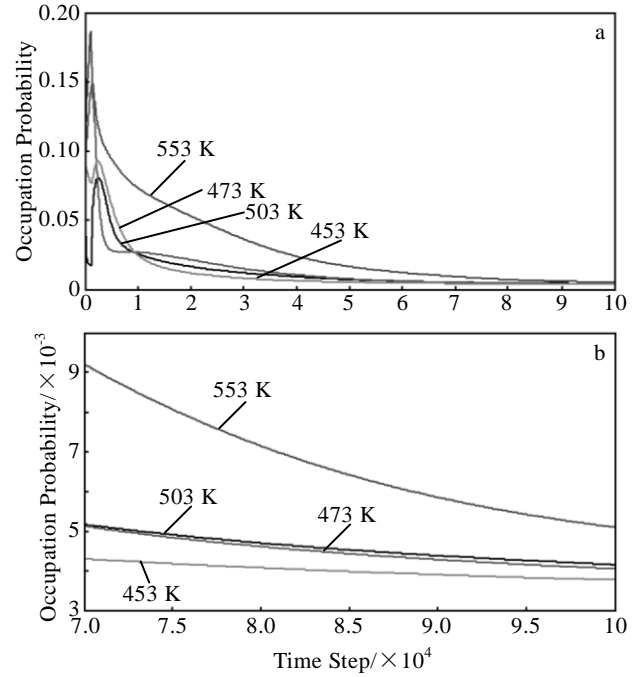


图4 不同温度时效时 Al-9.0at% Li 合金  $\text{Al}_3\text{Li}$  相中  $\text{Li}_{\text{Al}}$  的占位几率演化

Fig.4 Occupation probability evolution of  $\text{Li}_{\text{Al}}$  atoms in  $\text{Al}_3\text{Li}$  phase for Al-9.0at%Li alloy aged at different temperatures: (a) whole evolution curves and (b) partial enlarged detail curves

### 3 结 论

1) 相同的时效温度下, L12 结构的  $\text{Al}_3\text{Li}$  相中反位缺陷  $\text{Al}_{\text{Li}}$  和  $\text{Li}_{\text{Al}}$  随时效时间的增加逐渐减小, 在富 Al 环境下  $\text{Al}_{\text{Li}}$  反位缺陷的浓度高于  $\text{Li}_{\text{Al}}$ , 因此在  $\text{Al}_3\text{Li}$  相中以  $\text{Al}_{\text{Li}}$  为主, 同时存在少量的  $\text{Li}_{\text{Al}}$ 。  $\text{Li}_{\text{Al}}$  的浓度有趋于某一极限的趋势, 而  $\text{Al}_{\text{Li}}$  远没有达到极限。

2) 随着时效温度的降低,  $\text{Li}_{\text{Al}}$ 、 $\text{Al}_{\text{Li}}$  反位缺陷的浓度逐渐降低。在  $\text{Al}_3\text{Li}$  相稳定形核后, 时效温度越高, 反位缺陷浓度越高, 但在达到平衡浓度前, 时效温度的影响并不明显。

#### 参考文献 References

- [1] Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev B*[J], 1984, 29: 6443
- [2] Besson R, Legris A. *Phys Rev Lett*[J], 2002, 89: 225 502
- [3] Yunzhi W, Ju L. *Acta Mater*[J], 2010, 58: 1212
- [4] Mishin Y. *Acta Mater*[J], 2004, 52: 1451
- [5] Duan J S. *J Phys: Condens Mater*[J], 2007, 19: 86 217
- [6] Yu Song(于松), Wang Chongyu(王崇愚), Yu Tao(于涛). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56(6): 3212
- [7] Yu S, Wang C Y, Yu T. *Physica B*[J], 2007, 396: 138

- [8] Li Y S, Chen Z, Lu Y L *et al.* *J Mater Res*[J], 2007, 22: 61
- [9] Van der Ven A, Ceder G. *Physical Review Letters*[J], 2005, 94: 45 901
- [10] Sherman Susman, Torben O Brun. *Solid State Ionics*[J], 2002, 5: 413
- [11] Clotilde S Cucinotta, Giacomo Miceli, Paolo Raiteri *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 2009, 103: 125 901
- [12] Zhang J X, Chen L Q. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 2845
- [13] Krill III C E, Chen L Q. *Acta Materialia*[J], 2002, 50: 3057
- [14] Zhang Jing(张 静), Chen Zheng(陈 铮), Wang Yongxin(王永欣) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2009, 58(1): 631
- [15] Zhang Jing, Chen Zheng, Lu Yanli *et al.* *China Physical Letter*[J], 2009, 26(6): 66 101
- [16] Zhang Jing(张 静), Chen Zheng(陈 铮), Zhang Lipeng(张利鹏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 416
- [17] Sun Liyan(孙立岩), Chen Zheng(陈 铮), Wang Yongxin(王永欣) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(1): 86
- [18] Woodward C, Asta M, Kresse G Hafner. *Physical Review B*[J], 2001, 63(9): 94 103
- [19] Sun Shunping(孙顺平), Li Xiaoping(李小平), Yu Yun(于 贇) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(2): 370
- [20] Khachaturyan A G. *Metall Trans*[J], 1988, 19A: 249

## Influence of Aging Temperature on Antisite Defects in Al-9.0at%Li Alloy

Zhang Jianjun<sup>1</sup>, Zhang Dongbo<sup>1</sup>, Xue Zhiyong<sup>1</sup>, Zhang Jing<sup>2</sup>, Chen Zheng<sup>2</sup>

(1. North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

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

**Abstract:** The antisite defects  $Al_{Li}$  and  $Li_{Al}$  in Al-9.0at%Li alloys with change of aging time and temperature were investigated by a microscopic phase-field method. Results show that at the same aging temperature, the antisite defects  $Al_{Li}$  and  $Li_{Al}$  in  $Al_3Li$  phase, which are L12 structure, reduce gradually with longer aging time. Under the Al-rich condition, the concentration of  $Al_{Li}$  antisite defect is higher than that of  $Li_{Al}$  antisite defect. In  $Al_3Li$  phase, the antisite defect is mainly  $Al_{Li}$  with a few  $Li_{Al}$ . When the aging temperature is changed, the higher the temperature is, the higher the concentration of  $Al_{Li}$  and  $Li_{Al}$  antisite defects after stable nucleation of  $Al_3Li$  phase. Though there are the characteristics before the stable nucleation, the regularity is not remarkable.

**Key words:** Al-Li alloy; antisite defect; aging temperature

---

Corresponding author: Zhang Jianjun, Ph. D., Lecturer, School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, P. R. China, Tel: 0086-10-61772646, E-mail: zhangjianjun@ncepu.edu.cn