

用双粒子模型研究微量元素与 Ni 在 Ni₃Al 晶界 共富集现象*

郑里平^{1)B)} 李斗星²⁾ 许子健¹⁾ 朱志远¹⁾

1) 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

2) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

3) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2005 年 7 月 5 日收到, 2005 年 12 月 29 日收到修改稿)

双粒子模型的基础是描述原子之间相互作用势为 EAM(embedded atom method) 势的 Monte Carlo 模拟. 模型建议在 Ni₃Al 晶界弛豫时, 微量元素原子既被看作为偏析子又被看作为诱发子. 作为偏析子它在晶界偏析(或富集), 作为诱发子它诱发 Ni 原子在晶界偏析(或富集). 可见本模型能解析共偏析(或共富集) 现象. 根据正(或诱发子) 效应与负(或偏析子) 效应的联合影响, 模型解释了 Ni 在 Ni₃Al 晶界最明显富集现象.

关键词: 偏析子与诱发子, 基体效应, 在晶界共富集, 晶界内聚性

PACC: 6170, 6475

1. 引 言

L1₂ 有序晶体结构的金属间化合物 Ni₃Al 具有优良的高温性能^[1-3]. Ni₃Al 较差的延性(ductility) 限制它的高温应用, 因此对它进行改性是必要的. 实验研究了 Ni₃Al 的延性(或它的晶界内聚性(cohesion)) 与微量元素掺入量相关性. 实验显示了通过微量元素(B, Mg, Zr) 掺入(或注入) Ni₃Al, 它的延性得到了明显的改良; 实验又显示了微量元素与 Ni 在 Ni₃Al 晶界共富集现象^[4-6]. 这些实验结果的物理机理至今还不清楚, 深入研究其物理机理是本文的目的.

Ni₃Al 合金的 L1₂ 结构与 fcc 结构拓朴等效(topologically equivalent), 近年来它还是被作为研究晶体和晶界结构形成物理机理的典型系统^[1-19]. 上述 Ni₃Al 晶界内聚性与微量元素掺入量相关性的实验研究, 属于微量元素基体(浓度) 效应的研究. 微量元素的基体效应(本质) 是什么? 本文认为: 能正确地分析在 Ni₃Al 晶界弛豫(relaxation) 期间微量元素原子的物理行为(behavior), 就能给出微量元素的基体效应(本质); 也就能解释在 Ni₃Al 晶界微量元

素与 Ni 共富集的现象, 从而能定量地计算 Ni₃Al 晶界内聚性与微量元素掺入量相关性. 在 Ni₃Al 晶界弛豫期间, 从前人们把微量元素原子仅看作为偏析子, 这种观点不能给出微量元素的基体效应, 也就不能解析共富集现象. 如果把微量元素原子既看作为偏析子又看作为诱发子, 就能给出微量元素的基体效应, 从而就能解析共富集现象, 能定量地计算 Ni₃Al 晶界内聚性与微量元素掺入量的相关性. 把微量元素原子既看作为偏析子又看作为诱发子是双粒子模型^[8] 的基本观点. 继续文献 [8] 的观点, 本文作进一步阐明.

2. 双粒子模型

2.1. 模型的基础

双粒子模型的基础是 Monte Carlo 模拟. 描述原子之间相互作用势是 EAM(embedded atom method) 势. 文献 [7, 8, 10-14] 详细述说了 Monte Carlo 模拟和 EAM 势, 本文仅简单说明.

依据 EAM 势, n 个原子组成的系统的总能量可表示为

* 国家自然科学基金(批准号 50271074, 90206044) 资助的课题.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \phi(r_{ij}) + \sum_i^n F(\bar{\rho}_i), \quad (1)$$

式中 E 是系统总能量, r_{ij} 是原子 i 和原子 j 之间的距离, $\phi(r)$ 是采用 Morse 函数形式的核相互作用势 $F(\rho)$ 是 embedding 能量, $\bar{\rho}_i$ 是背景电子密度. Ni₃Al-B, Ni₃Al-Mg, Ni₃Al-Zr 系统的最佳势参数分别来自文献 [8, 10—14].

Monte Carlo 模拟在室温 (25°C) 时, 系统 (Ni₃Al 晶界) 的弛豫状态. 在初始态时系统总能量最高, 在稳定 (热平衡) 态时此系统总能量变得最低. Ni₃Al 的 (100% Ni \ 100% Ni) [001] Σ 29 (520) Δ 6.40° 对称倾斜晶界结构被选为未弛豫的初始结构^[16]. (100% Ni \ 100% Ni) 表示两个 100% Ni 晶面合成的晶界面 (grain boundary plane), 因此未弛豫的初始结构是一个 Ni 富集样品. 计算单元 (computational cell (文献 8 的图 1)) 包含 82620 个原子, 晶体的边界是周期性的, 在热平衡后平均每一个原子行进了 ($\sim 1.1 \rightarrow \sim 1.5$) $\times 10^6$ 步长 (MC steps), 因此计算统计性得到了保证^[8, 10—14].

2.2. 模型的建议

以往的模拟显示^[7, 14], 在 Ni₃Al 晶界弛豫时, 微量元素原子随机占有 Ni (或 Al) 原子空位 (vacancy) 或随机占有空隙 (interstice). 本模型把有上述物理行为的微量元素原子定义为偏析子. 以往的模拟又显示, 如果 Ni₃Al 晶界的初始结构是一个 Ni 富集样品, 那么在 Ni₃Al 晶界弛豫时, Ni 原子有可能占有 Al 原子空位^[7]. 本模型认定这是由于微量元素原子的诱发, 由此本模型把能诱发 Ni 原子的微量元素原子定义为诱发子. 实验显示在 Ni₃Al 晶界的稳定 (热平衡) 态, 微量元素与 Ni 共富集^[4—6].

根据以上模拟与实验证据, 本模型建议在 Ni₃Al 晶界弛豫时, 微量元素原子既被看作为偏析子又被看作为诱发子, 作为偏析子它趋向于在晶界富集, 作为诱发子它可能随机诱发 Ni 原子占有 Al 原子空位, 而使 Ni 趋向于在晶界富集^[10—14]. 可见本模型能解析共富集现象.

2.3. 微量元素的基体效应

有了模型的建议, 微量元素的基体效应 (本质) 才有明确的概念. 本模型描述 Ni₃Al-B 晶界全弛豫过程 (从初始态到稳定 (热平衡) 态) 如下: 从初始弛豫起, B 原子从基体向晶界扩散时, 作为偏析子它随

机占有 Ni 原子空位或占有空隙, 同时, 作为诱发子它随机诱发 Ni 原子占有 Al 原子空位. 这种 B 原子的物理行为一直持续到系统总能量变得最低为止. 由此 B 原子的基体效应定义如下: 使 Ni 在晶界富集的正效应 (它随机诱发 Ni 原子占有 Al 原子空位), 负效应 (它随机占有 Ni 原子空位) 和中性效应 (它随机占有空隙). 显然作为偏析子, 对 Ni 富集 B 原子仅有负效应和中性效应, 作为诱发子, 对 Ni 富集 B 原子才有正效应.

本模型描述 Ni₃Al-Mg (或 Ni₃Al-Zr) 晶界全弛豫过程 (从初始态到稳定 (热平衡) 态) 如下: 从初始弛豫起, Mg (或 Zr) 原子从基体向晶界扩散时, 作为偏析子它随机占有 Ni 原子空位或 Al 原子空位, 同时, 作为诱发子它随机诱发 Ni 原子占有 Al 原子空位. 这种 Mg (或 Zr) 原子的物理行为一直持续到系统总能量变得最低为止. 由此 Mg (或 Zr) 原子的基体效应定义如下: 使 Ni 在晶界富集的正效应 (它随机诱发 Ni 原子占有 Al 原子空位), 次级正效应 (它随机占有 Al 原子空位), 负效应 (它随机占有 Ni 原子空位).

3. 结果和讨论

3.1. 微量元素的基体效应对 Ni 在晶界富集的影响

文献 [8, 10—14] 已分别给出 Ni₃Al- x at. % B (或 Mg, Zr) 晶界的浓度分布图, 并且分析了在晶界微量元素 (B, Mg, Zr) 和 Ni 共富集程度与微量元素基体浓度 x 的关系. 为了简便也为了进一步研究, 本文引入峰 (或谷) 浓度的定义, 对于共富集程度进行数值分析.

如果元素在晶界富集 (或贫乏), 那么它在晶界面 (grain boundary plane 或 0-th layer) 的浓度为浓度分布中的最高 (或低) 值, 即在浓度分布中在晶界面形成了峰 (或谷); 所以它在晶界面的浓度是一个表明元素在晶界富集 (或贫乏) 程度的标志性数值. 为此作如下定义: 如果元素在晶界富集 (或贫乏), 那么它在晶界面的浓度定义为峰 (或谷) 浓度. 微量元素 (B, Mg, Zr) 与 Ni 在晶界富集但是 Al 在晶界贫乏, 由此可把在晶界面 (0-th layer) 微量元素的浓度定义为微量元素的峰浓度, 把在晶界面 (0-th layer) Ni 浓度定义为 Ni 的峰浓度, 把在晶界面 (0-th layer) Al 浓度定义为 Al 的谷浓度. 显然, 峰 (或谷) 浓度能用数值来表明元素在晶界富集 (或贫乏) 程度.

图 1(a)–(c) 分别显示: 对于 $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % B (或 Mg, Zr) 系统, Ni 的峰浓度与 B (或 Mg, Zr) 的基体浓度 (x at. %) 的关系. 在微量元素 (B, Mg, Zr) 等于低基体浓度 (例如 $x = 0.1$ for $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % B) 时, Ni 的峰浓度随着 x 增大而越来越高; 但是在微量元素等于高基体浓度 (例如 $x = 0.9$ for $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % B) 时, Ni 的峰浓度随着 x 增大而越来越低. 这样一来在微量元素的低与高基体浓度之间, 有一个微量元素基体浓度的中间值 x ($x = 0.5$ for $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % B 图 1(a)), $x = 0.2$ for $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % Mg (图 1(b)), $x = 0.3$ for $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % Zr (图 1(c))), 在此值时形成了最高的 Ni 的峰浓度.

本模型解释图 1 显示的现象如下: 微量元素原子作为诱发子的正效应 (它随机诱发 Ni 原子占有 Al 原子空位) 是产生 Ni 的峰浓度的主要因素. 在微量

元素 (B, Mg, Zr) 的低基体浓度时, 正效应随着 x 增大而越来越强, 随之 Ni 的峰浓度越来越高; 然而在微量元素 (B, Mg, Zr) 的高基体浓度时, 正效应将被微量元素原子作为偏析子的负效应 (它随机占有 Ni 原子空位) 强烈抵消, 因此正效应影响随着 x 增大而越来越弱, 随之 Ni 的峰浓度越来越低. 这样一来在微量元素的低与高基体浓度之间, 有一个微量元素基体浓度的中间值 x , 在此值时形成了最高 Ni 的峰浓度.

图 1(a)–(c) 还显示: 对于 $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % B 系统, 最高 Ni 的峰浓度 (表明在晶界最明显 Ni 富集) 为 98.1 at. % ($x = 0.5$ (图 1(a))); 对于 $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % Mg 系统, 最高 Ni 的峰浓度为 84.3 at. % ($x = 0.2$ (图 1(b))); 对于 $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % Zr 系统, 最高 Ni 的峰浓度为 85.1 at. % ($x = 0.3$ (图 1(c))).

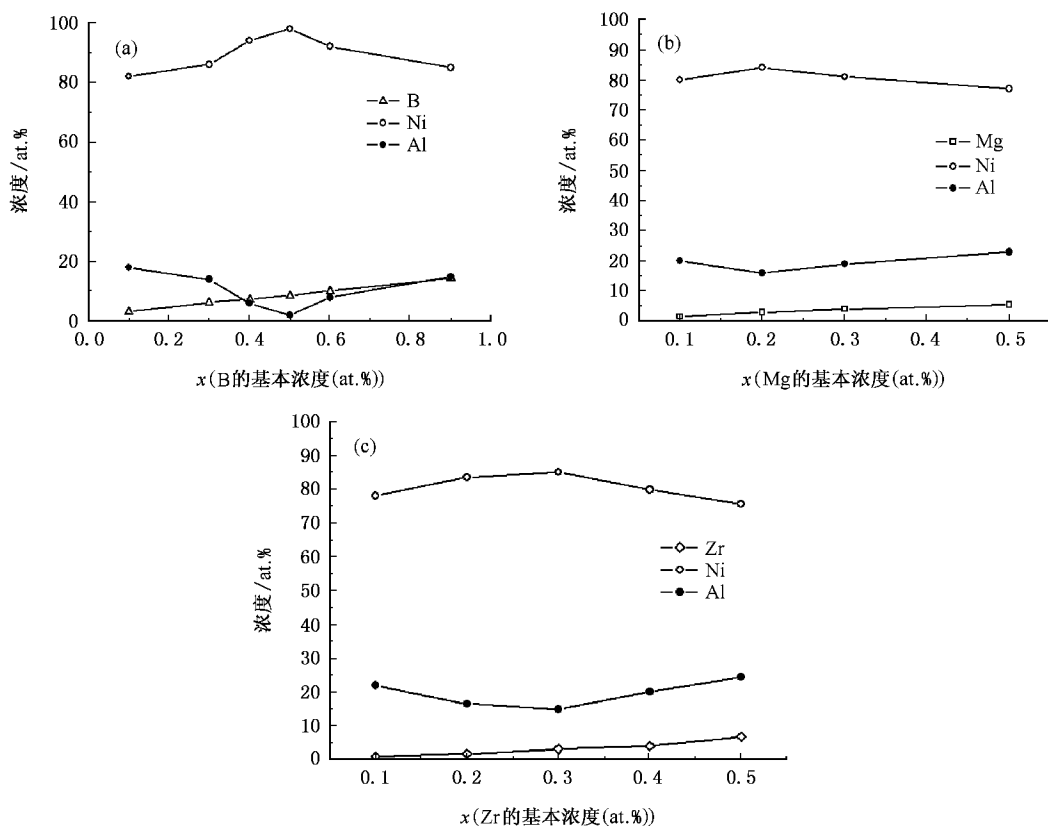


图 1 对于 $\text{Ni}_3\text{Al}-x$ at. % B (或 Mg, Zr) 晶界, B (或 Mg, Zr, Cr) 的峰浓度, Ni 的峰浓度和 Al 的谷浓度, 与 B (或 Mg, Zr) 的基体浓度 (x at. %) 的关系

3.2. 微量元素的基体效应对晶界内聚性的影响

图 1 表明三个系统中 $\text{Ni}_3\text{Al}-0.5$ at. % B 晶界有最高 Ni 的峰浓度. 此晶界是不是具有最佳内聚性?

回答这一问题必须研究晶界与基体的 Griffith 内聚能. Griffith 内聚能定义为在没有塑性形变下劈开脆性材料的能量. 当沿晶界面劈开材料时, 产生了两个自由表面, 同时晶界也随之消失了. 由此晶界的

Griffith 内聚能定义为^[8]

$$\gamma_{\text{coh, for GB}} = \gamma_{s1} + \gamma_{s2} - \gamma_{\text{gb}}, \quad (2)$$

(2) 式中 γ_{s1} 是一个表面能, γ_{s2} 是另一个表面能. 晶界能 γ_{gb} 定义为

$$\gamma_{\text{gb}} = \frac{1}{A} \sum_i \Delta E_i, \quad (3)$$

(3) 式中 A 是计算单元 (computational cell) 的横截面积, 它平行于晶界面; ΔE_i 是原子 i 在晶界的能量与在基体的能量之差, 也就是说,

$$\Delta E_i = E_i - E_{i_i}^{\text{bulk}}, \quad (4)$$

例如对于 Ni₃Al-B 系统 (4) 式中 i_i 分别表示 Ni, Al 和 B.

因为基体的晶界能 $\gamma_{\text{gb}} = 0$, 所以基体的 Griffith 内聚能为

$$\gamma_{\text{coh, for bulk}} = \gamma_{s1} + \gamma_{s2}. \quad (5)$$

对于对称晶界, 一个表面能通常等于另一个表面能, 也就是说 $\gamma_{s1} = \gamma_{s2} = \gamma_s$, 所以 (2) 式的晶界的 Griffith 内聚能为

$$\gamma_{\text{coh, for GB}} = 2\gamma_s - \gamma_{\text{gb}}. \quad (6)$$

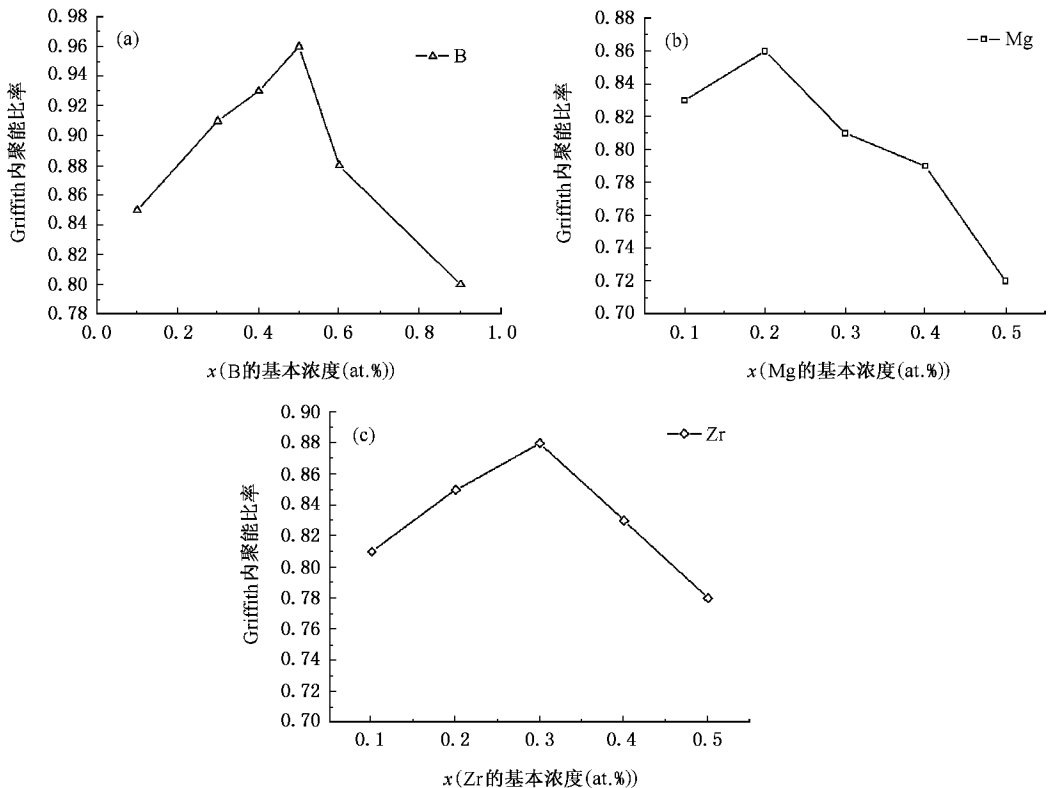


图2 对于 Ni₃Al-x at.% B (或 Mg, Zr) 晶界, 晶界与基体的 Griffith 内聚能比率 ($\gamma_{\text{coh, for GB}(210)} / \gamma_{\text{coh, for bulk}(210)}$) 与 B 或 Mg, Zr 的基体浓度 (x at.%) 的关系

文献 [8, 10—14] 分别显示, Ni₃Al-x at.% B (或 Mg, Zr) 的基体的 Griffith 内聚能与 Ni₃Al 基体的 Griffith 内聚能都近似为 4327 mJ/m², 因此可以计算晶界与基体的 Griffith 内聚能比率 ($\gamma_{\text{coh, for GB}(210)} / \gamma_{\text{coh, for bulk}(210)}$) 来判断它们是不是本系统内具有最佳晶界内聚性.

图 2 (a) — (c) 分别显示: 对于 Ni₃Al-x at.% B (或 Mg, Zr) 系统, 晶界与基体的 Griffith 内聚能比率 ($\gamma_{\text{coh, for GB}(210)} / \gamma_{\text{coh, for bulk}(210)}$) 与 B (或 Mg, Zr) 的基体浓度 (x at.%) 的关系. 对于 Ni₃Al-x at.% B 系统 (图 2 (a)), $\gamma_{\text{coh, for GB}(210)} / \gamma_{\text{coh, for bulk}(210)}$ 的最大值为 0.96 ($x = 0.5$), 对于 Ni₃Al-x at.% Mg 系统 (图 2 (b)), $\gamma_{\text{coh, for GB}(210)} / \gamma_{\text{coh, for bulk}(210)}$ 的最大值为 0.86 ($x = 0.2$), 对于 Ni₃Al-x at.% Zr 系统 (图 2 (c)), $\gamma_{\text{coh, for GB}(210)} / \gamma_{\text{coh, for bulk}(210)}$ 的最大值为 0.88 ($x = 0.3$). 由此可见, Ni₃Al-0.5 at.% B 系统是晶界内聚性为最佳的系统. 注意: 对于 Ni₃Al 系统, $\gamma_{\text{coh, for GB}(210)} / \gamma_{\text{coh, for bulk}(210)}$ 值为 0.73.

4. 结 论

以 Monte Carlo 模拟为基础的双粒子模型被用来研究微量元素(B, Mg, Zr)与 Ni 在 Ni₃Al 晶界共富集现象. 模型的建议(在 Ni₃Al 晶界弛豫时, 微量元素原子既被看作为偏析子又被看作为诱发子.)解释了微量元素与 Ni 在 Ni₃Al 晶界共富集现象. 有了模型的建议, 微量元素的基体效应(本质)才有明确的概念.

微量元素原子作为诱发子的正效应(它随机诱发 Ni 原子占有 Al 原子空位)是产生 Ni 的峰浓度(或 Ni 在 Ni₃Al 晶界富集)的主要因素. 在微量元素(B, Mg, Zr)的低基体浓度时, 正效应随着 x 增大而

越来越强, 随之 Ni 的峰浓度越来越高; 然而在微量元素(B, Mg, Zr)的高基体浓度时, 正效应将被微量元素原子作为偏析子的负效应(它随机占有 Ni 原子空位)强烈抵消, 因此正效应随着 x 增大而越来越弱, 随之 Ni 的峰浓度越来越低. 这样一来在微量元素的低与高基体浓度之间, 有一个微量元素基体浓度的中间值 x , 在此值时形成了最高 Ni 的峰浓度. 与此值相应也形成了晶界与基体的 Griffith 内聚能之比的最大值.

研究结果表明, 在晶界微量元素与 Ni 共富集是改良晶界内聚性的必需条件, Ni₃Al-0.5 at. % B 系统是使 Ni 在晶界高度富集的最佳系统, 也是晶界内聚性为最佳的系统.

-
- [1] Liu C T, Stiegler J O 1984 *Science* **226** 636
- [2] Wen Y H, Zhu T, Cao L X, Wang C Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2520 (in Chinese) [文玉华, 朱 、曹立霞、王崇愚 2003 物理学报 **52** 2520]
- [3] Geng C Y, Wang C Y, Zhu T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1320 (in Chinese) [耿翠玉、王崇愚、朱 2005 物理学报 **54** 1320]
- [4] Zhu J, Cheng Z Y, Ye H Q 1989 *Scripta Metall.* **23** 1537
- [5] Liu X H, Jiang B Y, Wang X *et al* 1993 *Nucl. Instr. and Meth. B* **80/81** 221
- [6] White C T, Padgett R A 1984 *Scripta Metall.* **18** 1417
- [7] Chen S P, Voter A F, Albers R C *et al* 1990 *J. Mater. Res.* **5** 955
- [8] Zheng L P, Ma Y G, Han J G, Li D X, Zhang X R 2004 *Phys. Lett. A* **324** 211
- [9] Swygenhoven H V, Derlet P M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 224105
- [10] Zheng L P, Li D X, Qiu S, Zhou W J, Jiang B Y 2001 *Nucl. Instr. and Meth. B* **184** 354
- [11] Jiang B Y, Liu X H, Wang X *et al* 1998 *J. Mater. Res.* **13** 1741
- [12] Zheng L P, Zhu D Z, Jiang B Y, Liu X H, Li D X 2001 *Nucl. Instr. and Meth. B* **173** 441
- [13] Zheng L P, Zhang H Y, Li D X, Cui F Z 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1490
- [14] Zheng L P, Li D X, Qiu S *et al* 2001 *J. Mater. Sci. Technol.* **17** s13
- [15] Rose J H, Smith J R 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [16] Chen S P, Srolovitz D J, Voter A F 1989 *J. Mater. Res.* **4** 76
- [17] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [18] Wang Y X, Wang B Y, Rong Z W, Wang T M 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1325 (in Chinese) [王月霞、王宝义、荣周文、王天民 1998 物理学报 **47** 1325]
- [19] Zhang J M, Wu X J, Huang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 397 (in Chinese) [张建民、吴喜军、黄育红 2006 物理学报 **55** 397]

The dual-species model study of co-enrichment of trace elements and Ni at Ni_3Al grain boundary^{*}

Zheng Li-Ping^{1,3)} Li Dou-Xing²⁾ Xu Zi-Jian¹⁾ Zhu Zhi-Yuan¹⁾

¹⁾ *Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

²⁾ *Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*

³⁾ *International Centre for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*

(Received 5 July 2005 ; revised manuscript received 29 December 2005)

Abstract

The dual-species model is based on the Monte Carlo simulation conjoined with the embedded atom method (EAM) potentials. The model suggests that during relaxation of Ni_3Al grain boundary, the trace element atoms can be seen not only as segregating species but also as inducing species. As segregating species the trace element atoms segregate (or enrich) to the grain boundary, but as inducing species they induce Ni atoms to segregate (or enrich) to the grain boundary. Evidently, the model can explain why the trace element atoms and Ni atoms co-segregate (or co-enrich) to the grain boundary. According to combination of positive (as inducing species) and negative (as segregating species) effects, the model explains the most obvious Ni-enrichment phenomenon at Ni_3Al grain boundaries.

Keywords : segregating and inducing species, bulk effects, co-enrichment at grain boundary, grain boundary cohesion

PACC : 6170, 6475

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50271074 and 90206044).