

# L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al 亚晶格第三合金化元素原子占位研究

王锬<sup>1</sup>, 张静<sup>2</sup>, 马文来<sup>1</sup>

(1.山东航空学院 飞行学院, 山东 滨州 256600; 2.西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072)

**摘要:** L1<sub>2</sub> 晶格结构 Ni<sub>3</sub>Al 相为航空发动机镍基高温合金最重要的强化相, 其亚晶格上合金体系组成元素的原子占位配置对热-力环境下服役性能起决定性作用。针对 L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al 内不同亚晶格上原子占位的时-空信息追踪与第三合金化元素的占位能力评估, 通过求解微观扩散动力学方程, 构建三元合金体系相场模型, 得到单晶格格点原子密度分布, 研究了经 FCC→L1<sub>2</sub>+D0<sub>22</sub> 相变路径后的 Ni-Al-Cr 与 Ni-Al-V 沉淀相 L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al 中的原子占位。结果表明, 平衡期占位通过与时间相关的有序化过程消除相变早期的同相/异相竞争生长, 以及界面迁移对亚晶格上原子占位带来的随机波动性影响; Ni-Al-Cr 与 Ni-Al-V 中 Ni<sub>3</sub>Al 相均为复合金属间化合物相, Ni、Al 亚晶格上反位、替位为双溶质比的函数; Cr、V 添加对 Ni<sub>3</sub>Al 中不同亚晶格的反位、替位的影响具有明显差异性, 与晶格类型、缺陷类型以及组元类型相关。

**关键词:** L1<sub>2</sub> 结构; Ni<sub>3</sub>Al; 亚晶格原子占位; 固态相变

**中图分类号:** TG111.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-2758(2025)02-0285-10

镍基高温合金是军/民用涡扇/涡喷发动机燃气涡轮叶片关键材料, 对化学能-机械能转换起主要作用<sup>[1]</sup>, 承受极端超高温-超重力工作环境。其优异的高温力学性能主要源于此类材料中面心立方固溶体中镶嵌弥散沉淀的共格 L1<sub>2</sub> 晶体结构的 Ni<sub>3</sub>Al 相<sup>[2-4]</sup>。对于 L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al 的研究一直是材料科学与工程中的热点问题, 研究角度涉及凝聚态性质、力学等, 研究方法涉及理论计算、实验等, 研究尺度涉及原子、微观、介观以及宏观等。当前, 针对 L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al 的各种研究切入点呈现出多样性特点, 但不同方面的研究均指向一个共性的目的: 提高 L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al 的高温力学性能。

材料科学与工程领域中, 镍基高温合金通常以 Ni-Al 二元系统为基础合金, 通过添加多种合金化元素构成形成 Ni-Al-X<sub>i</sub> (i 为不同合金元素) 多元合金系统来调控相变后材料整体性能已成为共识, 是一

种常用的工程技术手段。合金元素的添加一方面在原子尺度上改善了工程材料组成相(基体相、强化相等)的基本物理性质, 另一方面, 在微观尺度上, 新组元的引入在基础合金系统中产生其他种类的强化相, 对工程材料的整体宏观性能进行调控, 使其满足不同的服役环境。从介观尺度出发, 工程材料宏观性能是其不同性能的组成相之间微观尺度协同作用的结果; 从微观尺度出发, 决定组成相的物理、力学性能等凝聚物理参数(如弹性模量、晶胞参数等), 是其组成元素之间原子有序化堆垛(如原子占位、反位、空位、替位等)协同作用的结果<sup>[5]</sup>。但是, 目前现有材料表征技术难以实现三维块体材料内部的原子尺度行为时-空演化信息追踪, 大部分检测表征为基于静态实验结果进行的信息提取。

对于 L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al, Wu 等<sup>[6]</sup>利用第一性原理计算研究了 Zr 掺杂在 Ni<sub>3</sub>Al 中的亚晶格占位, 发现 Zr 占位与其本身掺杂后引起的晶格畸变有关: 在不超过畸变临界值时, Zr 优先占位 Al 亚晶格。Liu 等<sup>[7]</sup>计算了 Mn 在 Ni<sub>3</sub>Al 相中的择优占位, 发现在 L1<sub>2</sub> 晶粒边界处 Mn 倾向于占据 Ni 亚晶格而非 Al 亚晶格。Ivanovski 等<sup>[8]</sup>利用穆斯堡尔谱结合从头算起法研究了贫 Fe 型 (Ni, Al)<sub>3</sub>Al 中的 Fe 掺杂, 发现 Fe 原子

收稿日期: 2024-03-24

基金项目: 山东省自然科学基金面上项目(ZR2022ME130)、国家自然科学基金(U2267253, 51704243)与山东航空学院博士启动基金(801002021073)资助

作者简介: 王锬(1986—), 讲师

通信作者: 张静(1982—), 副教授 e-mail: jingzhang@nwpu.edu.cn

在 Ni 亚晶格产生替位现象。Ali 等<sup>[9]</sup>通过建立双亚晶格模型,研究了 Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Re、Ta、Ti、V、W 在 Ni<sub>3</sub>Al 中的择位倾向,发现第三合金组元在 Ni<sub>3</sub>Al 中的占位与  $c_{Ni} : c_{Al}$  存在相关性,Co、Mn、Ti 总是优先占位 Ni 亚晶格,而 Cr、Cu、Fe 等的占位还与温度存在一定关系。Zhu 等<sup>[10]</sup>通过在 Ni-FCC 无序固溶体中掺杂 Re、Ta、W,构建 Ni-FCC-Ni<sub>3</sub>Al-L1<sub>2</sub> 界面,计算得出 3 种元素均倾向于占据 Ni<sub>3</sub>Al 的 Al 亚晶格。通过构建超胞结构,Eris 等<sup>[5]</sup>计算了 Nb、Ti、Cr、Co 在 Ni<sub>3</sub>Al 中的占位,发现 Nb、Ti、Cr 倾向于占据 Al 亚晶格而 Co 在 Al、Ni 亚晶格择位性不明显。目前,国内外对 Ni<sub>3</sub>Al 中亚晶格上原子占位的研究主要集中于计算材料学方面,在实验学上研究较少,且由于技术限制,理论计算侧重于静态搭建晶体结构后的计算,具有预设性的特点。

基于金属间化合物晶格上原子占位对镍基单晶/多晶高温合金性能影响的本源性,以及时-空演化追踪的困难性,展开基于相变过程的原子占位演化分析,进一步评价不同合金元素在相同亚晶格上的占位具有重要意义。本文以在 Ni-Al 二元合金系统中添加 Cr、V 元素作为研究对象,进行以下研究:

- 1) 基于工程热处理实际过程,建立能够表征以相变过程/路径为出发点的 L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al 内原子占位配置的预测方法;
- 2) 针对单体系三元合金,明确相变后双溶质比对 L1<sub>2</sub> 不同亚晶格上原子占位的影响规律;
- 3) 基于获取的与相变过程关联的原子占位信息,尝试将其用于评价第三合金化元素在 L1<sub>2</sub> 相同亚晶格格点上的占位能力差异,为通过添加合金化元素调控合金宏观性质提供原子层面的相场学

信息。

## 1 相场模型

### 1.1 动力学方程及模型建立

微观相场模型的动力学方程由 Khachaturyan<sup>[11]</sup>创建,是连续相场的离散晶格格点模式,将连续相场处理的纳米尺度空间尺度扩展到原子级别的晶格格点尺度。Poduri 和 Chen<sup>[12]</sup>首先将此相场模型应用于模型合金及工程合金,用于研究合金固态相变过程中的各种凝聚态现象<sup>[13-16]</sup>。

微观相场模型以计算刚性晶格点阵上每一格点处不同合金元素原子的占位几率(occupation probability, OP)为数学核心。

$$\frac{dn(\mathbf{r}, t)}{dt} = \frac{C_0(1 - C_0)}{k_B T} \sum_{\mathbf{r}'} L_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \quad (1)$$

式中:  $n(\mathbf{r}, t)$  为原子占位几率;  $C_0$  为溶质浓度;  $L_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  为原子跃位的几率系数;  $F$  为自由能。

对于 A-B 二元合金系统,任意一晶格格点处需要求解 A、B 2 种原子的占位几率  $n_A, n_B$ ; 对于 A-B-C 三元合金系统,则需要求解任意一晶格格点处 A、B、C 3 种原子的占位几率  $n_A, n_B, n_C$ 。

对于三元合金系统,由于任意晶格格点处只能被 A、B、C 3 种原子占据,存在  $n_A + n_B + n_C = 1$  恒成立。因此,只需求解任意晶格格点上 2 种原子占位几率即可得到第三组元的原子占位几率。在三维正空间中,由(1)式可得 A-B-C 系统中任意晶格格点位置  $\mathbf{r}$  处的微观动力学方程为

$$\begin{cases} \frac{dn_A(\mathbf{r}, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{r}'} \left[ L_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial F}{\partial n_A(\mathbf{r}', t)} + \sum_{\mathbf{r}'} L_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial F}{\partial n_B(\mathbf{r}', t)} \right] + \xi(\mathbf{r}, t) \\ \frac{dn_B(\mathbf{r}, t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{r}'} \left[ L_{BA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial F}{\partial n_A(\mathbf{r}', t)} + \sum_{\mathbf{r}'} L_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial F}{\partial n_B(\mathbf{r}', t)} \right] + \xi(\mathbf{r}, t) \end{cases} \quad (2)$$

式中:  $t$  为时间;  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $L_{\alpha\beta}(\alpha, \beta = A, B)$  为单位时间  $\alpha$  与  $\beta$  原子在晶格位置  $\mathbf{r}$  与  $\mathbf{r}'$  上进行跃位的几率系数;  $T$  为绝对温度;  $\xi(\mathbf{r}, t)$  为噪声项,主要起到引发结构-能量起伏作用。

对于 A-B-C 系统,在平均场自由能近似下,其自由能  $F$  为  $n, T$  以及三元素原子间相互作用势  $V_{\alpha\beta}(\alpha,$

$\beta = A, B)$  的函数,如(3)式所示。

$$F = - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} [V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_{\alpha}(\mathbf{r}) n_{\beta}(\mathbf{r}')] + k_B T \sum_{\mathbf{r}} n_{\alpha}(\mathbf{r}) \ln n_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

式中:  $V_{\alpha\beta}$  为  $\alpha$  与  $\beta$  原子之间相互作用势。

(2) 式与(3) 式分别为正空间下 A-B-C 系统的

扩散动力学方程、体系自由能表达式, 求解正空间中  $n_A, n_B, n_C$  数值, 需对 (2) 式在傅里叶空间进行求解。傅里叶空间中, 将 (3) 式代入 (2) 式可得

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{n}_A(\mathbf{k}, t)}{dt} &= \frac{\bar{L}_{AA}(\mathbf{k})V_{AC}(\mathbf{k})\bar{n}_A(\mathbf{k}, t)}{k_B T} + \frac{\bar{L}_{AA}(\mathbf{k})\bar{n}_B(\mathbf{k}, t)}{2k_B T} [-V_{AB}(\mathbf{k}) + V_{AC}(\mathbf{k}) + V_{BC}(\mathbf{k})] + \\ &\bar{L}_{AA}(\mathbf{k}) \left[ \ln \frac{n_A(\mathbf{r}, t)}{1 - n_A(\mathbf{r}, t) - n_B(\mathbf{r}, t)} \right]_k + \frac{\bar{L}_{AB}(\mathbf{k})V_{BC}(\mathbf{k})\bar{n}_B(\mathbf{k}, t)}{k_B T} + \\ &\frac{\bar{L}_{AB}(\mathbf{k})\bar{n}_A(\mathbf{k}, t)}{2k_B T} [-V_{AB}(\mathbf{k}) + V_{AC}(\mathbf{k}) + V_{BC}(\mathbf{k})] + \bar{L}_{AB}(\mathbf{k}) \left[ \ln \frac{n_B(\mathbf{r}, t)}{1 - n_A(\mathbf{r}, t) - n_B(\mathbf{r}, t)} \right]_k + \xi(\mathbf{k}, t) \\ \frac{d\bar{n}_B(\mathbf{k}, t)}{dt} &= \frac{\bar{L}_{BA}(\mathbf{k})V_{AC}(\mathbf{k})\bar{n}_A(\mathbf{k}, t)}{k_B T} + \frac{\bar{L}_{BA}(\mathbf{k})\bar{n}_B(\mathbf{k}, t)}{2k_B T} [-V_{AB}(\mathbf{k}) + V_{AC}(\mathbf{k}) + V_{BC}(\mathbf{k})] + \\ &\bar{L}_{BA}(\mathbf{k}) \left[ \ln \frac{n_A(\mathbf{r}, t)}{1 - n_A(\mathbf{r}, t) - n_B(\mathbf{r}, t)} \right]_k + \frac{\bar{L}_{BB}(\mathbf{k})V_{BC}(\mathbf{k})\bar{n}_B(\mathbf{k}, t)}{k_B T} + \\ &\frac{\bar{L}_{BB}(\mathbf{k})\bar{n}_A(\mathbf{k}, t)}{2k_B T} [-V_{AB}(\mathbf{k}) + V_{AC}(\mathbf{k}) + V_{BC}(\mathbf{k})] + \bar{L}_{BB}(\mathbf{k}) \left[ \ln \frac{n_B(\mathbf{r}, t)}{1 - n_A(\mathbf{r}, t) - n_B(\mathbf{r}, t)} \right]_k + \xi(\mathbf{k}, t) \quad (4) \end{aligned}$$

式中:  $\bar{n}_\alpha(\mathbf{k}, t), \bar{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), \xi(\mathbf{k}, t)$  分别为  $n_\alpha(\mathbf{k}, t), L_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \xi(\mathbf{r}, t)$  的傅里叶空间变形式;  $\left[ \ln \frac{n_A(\mathbf{r}, t)}{1 - n_A(\mathbf{r}, t) - n_B(\mathbf{r}, t)} \right]_k$  为  $\ln$

$\frac{n_A(\mathbf{r}, t)}{1 - n_A(\mathbf{r}, t) - n_B(\mathbf{r}, t)}$  的傅里叶空间变换形式。二元、三元系统的微观扩散模型详细求解过程可参阅文献[12, 17-21], 本文不再详细展开。

### 1.2 材料与实验参数

本模拟实验研究对象为 Ni-Al-V、Ni-Al-Cr 双三元系统, 模拟时三元系统初始状态均为理想无序固溶体, 具体参数选择列于表 1~2。

表 1 三元系统实验参数选择

合金系	晶格矩阵	单位步长	总步长
Ni-Al-V	128×128	0.000 1	500 000
Ni-Al-Cr	128×128	0.000 1	500 000

表 2 三元系统相互作用势

合金系		第 1	第 2	第 3	第 4
		紧邻	紧邻	紧邻	紧邻
Ni-Al-V	Ni-Al <sup>[13, 22]</sup>	122.3	6.0	16.58	-6.82
	Ni-V <sup>[13]</sup>	107.2	32.0	-9.6	12.8
	Al-V <sup>[13]</sup>	40.0	-30.0	-80.0	0.0
Ni-Al-Cr	Ni-Al <sup>[13, 22]</sup>	122.3	6.0	16.58	-6.82
	Ni-Cr <sup>[22]</sup>	-84.8	46.8	10.4	-33.2
	Al-Cr <sup>[22]</sup>	-140.0	-40.0	74.5	0.0

### 1.3 $L_{12}$ 晶格结构的相场原子尺度表达

图 1 为无序固溶体及  $L_{12}$  晶体结构三维正空间晶胞图及其在相场中的晶格表达形式。

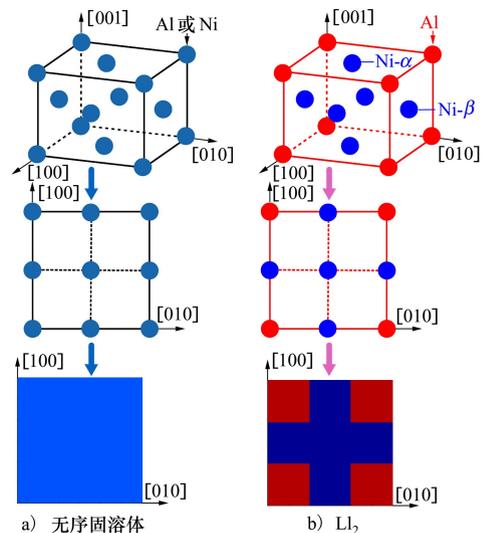


图 1 无序固溶体及  $L_{12}$  的晶胞结构及其投影

图 1a) 为无序固溶体, 面心立方结构, 其 8 个顶角及 6 个面心位置被 Ni、Al 原子随机占据。图 1b) 为  $L_{12}$  结构的  $Ni_3Al$ , 其 8 个顶角位置被 Al 原子 (红球) 占据而 6 个面心位置被 Ni 原子 (蓝球) 所占据。仿真模拟实验时, 采用相场法的通用处理手段: 三维问题在二维尺度内处理。无序固溶体、 $L_{12}$  晶格结构的相场表达基于其三维正空间晶胞的二维投影,

即图 1 中以彩色正方格点代替二维晶胞投影中的原子。图 1 中无序固溶体、 $L1_2$  均为  $3 \times 3$  的方格格点图。对于图 1b) 所示  $L1_2$  结构, 8 个顶角为等价的 Al 亚晶格, 6 个蓝色面心位置为 Ni 亚晶格。由于 Ni 亚晶格沿  $[100]$  方向进行堆垛时, 属于非等价层, 因此将 Ni 亚晶格进一步细分为 Ni- $\alpha$  位与 Ni- $\beta$  位。

## 2 结果与讨论

图 2 为相场对三元 A-B-C 系统相变模拟结束后得到微观形貌图。

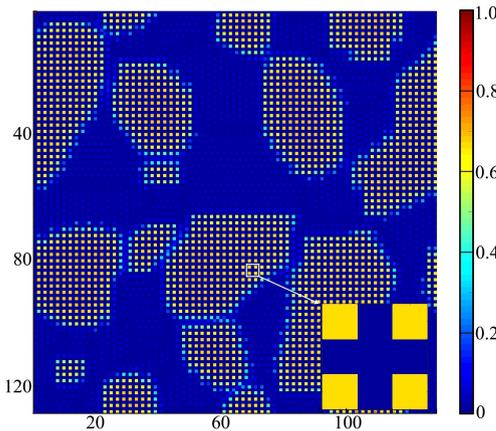


图 2 三元 A-B-C 系统相变完成后  $L1_2$ - $Ni_3Al$  微观形貌图

图 2 中呈现颗粒分布态为  $L1_2$  沉淀析出相, 其基本结构放大图见右下角, 其中黄色格点为 Al 亚晶格格点, 十字蓝色格点为 Ni 亚晶格。本模拟中, Ni-Al-V、Ni-Al-Cr 相变过程类似, 且均属于  $FCC \rightarrow L1_2 + DO_{22}$  结构相分离类型。相变后微观形貌上的差异主要表现在  $L1_2$ 、 $DO_{22}$  两相各自单体形貌及体积分数比例。

### 2.1 Al 亚晶格占位分析

图 3 为不同  $c_{Al} : c_V$  下基于相变过程的 Ni 原子、V 原子在 Al 亚晶格 (见图 1b) 红色点阵) 上的原子占位演化全程图。

图 3a) 和图 3c) 分别为 Ni、V 在 Al 亚晶格相变全过程原子占位演化, 不同  $c_{Al} : c_V$  下, Ni 在 Al 亚晶格的反位占位  $Ni_{Al}$  均经历一个较高的峰值期, 该峰值的出现与相变过程有关, 促使峰值出现的原因是此处存在  $L1_2 \rightarrow L1_2$  之间的结构转变。以图 3a) 中  $c_{Al} = 0.15$  时为例,  $t < 25\ 000$  之前形成的  $L1_2$  结构的 Ni、Al 亚晶格, 当其紧邻区域存在不同点阵周期的  $L1_2$  有序畴时, 由于同相竞争生长, 会被其紧邻的  $L1_2$  有序畴通过类似 Ostwald Ripening 效应吞噬, 造成  $Ni \rightarrow Al$ 、 $Al \rightarrow Ni$  亚晶格的转变。图 2 中横坐标为 80, 纵坐标为  $[75, 100]$  的位置中有 3 个有序区域, 当中间较小沉淀相被两侧任一较大沉淀相吞噬, 则该区域内 Ni、Al 亚晶格产生一次点阵互换, 会引起

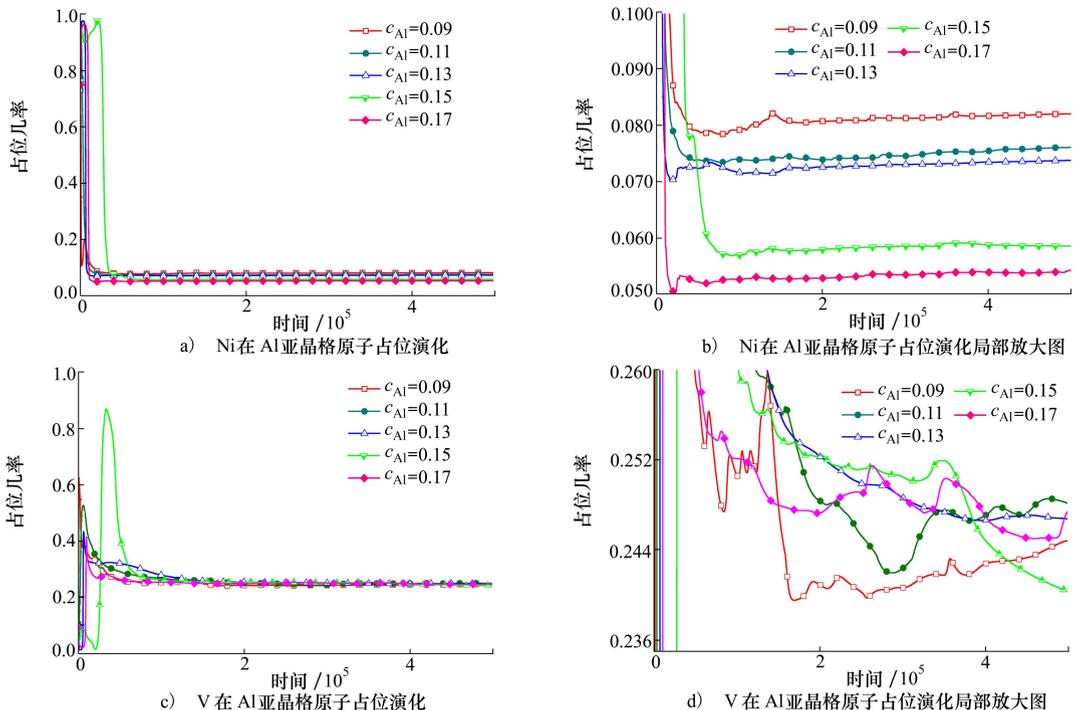


图 3 不同 Al 浓度  $c_{Al}$  下 Ni-Al-V 相变过程中 Ni、V 在 Al 亚晶格占位演化

峰值的转变。当不存在竞争性生长时,有序界面的迁移也会引起晶格点阵周期的改变,例如,在体心立方合金中,B2反相畴界迁移时,该界面扫过的区域均会改变一次晶体点阵<sup>[23-24]</sup>。但对于  $L_{12}$  型点阵,颗粒/有序区域边缘会产生有序退化现象,即完全有序化的阵点产生逆向无序化,此时也会引起曲线上的峰值现象。图 3b) 为图 3a) 的放大图: Ni 在 Al 亚晶格上占位约在时间  $t = 100\ 000$  之后达到平衡数值,不同  $c_{Al} : c_V$  下 Ni 原子在此亚晶格上占位仅呈现出微小的波动。图 3 中显示  $c_{Al} : c_V$  变化时, Ni 在 Al 亚晶格占位分级明显且具有规律性: 随着 Al 浓度的增加 (V 浓度的减小), Ni 在 Al 亚晶格上的占位逐渐减弱。

图 3c) 为 V 原子在 Al 亚晶格相变全过程原子占位演化图。不同  $c_{Al} : c_V$  下, V 在 Al 亚晶格相上的替位演化  $V_{Al}$  与  $Ni_{Al}$  占位演化相似, 同样出现峰值, 但峰值之间存在较大差异,  $c_{Al} = 0.15$  时峰值最大,  $c_{Al} = 0.17$  时峰值最小。图 3c) 显示  $t = 100\ 000$  之后  $V_{Al}$  替位演化趋于平衡, 其放大图见图 3d)。图 3d) 显示不同  $c_{Al} : c_V$  下, 占位数值波动较大, 但波动区间在  $[0.238, 0.252]$ , 且  $V_{Al}$  占位未像  $Ni_{Al}$  占位一样表现出明显的  $c_{Al} : c_V$  依赖特征, 即  $V_{Al}$  占位具有无规律性特点。

## 2.2 Ni- $\alpha$ 亚晶格占位分析

图 4 为不同  $c_{Al} : c_V$  下基于相变过程的 Al 原子、V 原子在 Ni- $\alpha$  亚晶格 (见图 1b) 蓝色点阵 (001) 面心处) 上的原子占位演化全程图。

图 4a) 为 Al 在 Ni 亚晶格的反位占位  $Al_{Ni}$  随相变过程演化。  $Al_{Ni}$  占位约在  $t = 50\ 000$  之后达到一均衡数值, 在此之前, 不同  $c_{Al} : c_V$  下均经历一个峰值与谷值期, 其中, 峰值期以  $c_{Al} = 0.13$  时最大, 约为 0.73, 谷值期出现在占位平衡期之前, 不同  $c_{Al} : c_V$  下谷值变化剧烈, 与峰值特征相同, 谷值不具备随  $c_{Al} : c_V$  变化而规律性变化的特征。例如, 谷值最低点出现在  $c_{Al} = 0.15$  时, 约为 0.4。图 4b) 为  $Al_{Ni}$  占位演化局部放大图, 不同  $c_{Al} : c_V$  下,  $Al_{Ni}$  经过谷值期后迅速到达平衡值。在随后的相变过程中波动较小。图 4b) 中数值结果显示: 随着  $c_{Al}$  的逐渐升高 (V 浓度逐渐减小),  $Al_{Ni}$  反位占位逐渐增强。这种反位行为随溶质增强的变化特征与 B2 型金属间化合物中出现的溶质浓度增多反位缺陷变小不同<sup>[25]</sup>。主要是由于 B2 型金属间化合物析出为等成分有序化, 溶质与溶剂元素比愈接近 1 : 1, 则沉淀相愈接近理想结构。而  $L_{12}$  沉淀相析出机理为形核-长大机制, 在相变早期, Al 浓度处于过饱和状态, 因此析出的  $L_{12}$  新相处于 Al 过饱和态。基于相变遗传效应, A-B-C 系统内初始 Al 浓度越高, 则  $Al_{Ni}$  反位愈强烈。

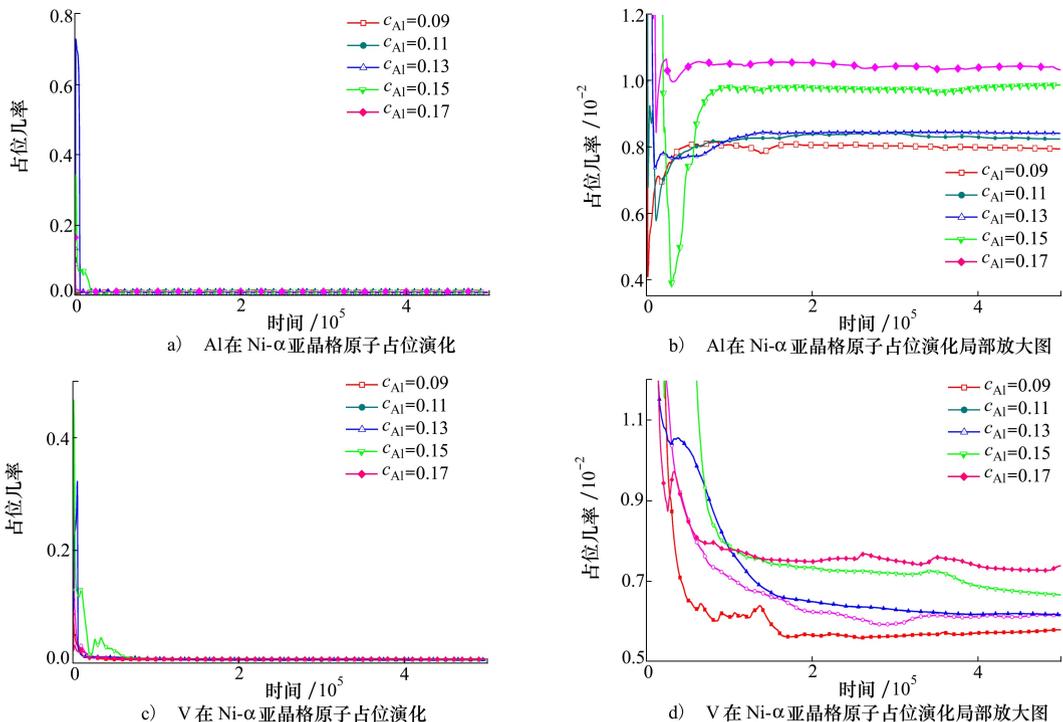


图 4 不同 Al 浓度  $c_{Al}$  下 Ni-Al-V 相变过程中 Al、V 在 Ni- $\alpha$  亚晶格占位演化

图 4c) 为 V 在 Ni 亚晶格相变全过程中替位占位  $V_{Ni}$  演化图, 其放大图为图 4d)。图 4d) 显示,  $V_{Ni}$  替位演化约在  $t=200\ 000$  进入平衡期, 此后不同浓度下  $V_{Ni}$  替位数值存在一定波动, 但总体上波动幅度较小且梯度分级明显。相变结束后, 最终平衡期数值结果显示随着  $c_{Al} : c_V$  的逐渐增加,  $V_{Ni}$  替位逐渐增强。

### 2.3 第三溶质对 $L1_2$ 亚晶格占位影响

为进一步研究三元合金系统中第三溶质元素、双溶质比下 A-B-C 合金相变后  $L1_2$  有序相中原子占位, 分别对 Ni-Al-V、Ni-Al-Cr 相变后  $L1_2$ -Ni<sub>3</sub>Al 中亚晶格原子占位进行研究。

图 5 为不同双溶质比  $c_{Al} : c_M (M = V, Cr)$  下

Ni<sub>3</sub>Al 中 Ni 在 Al 亚晶格  $Ni_{Al}$  占位随相变演化全程图。其中, 不同双溶质比下 Ni-Al-V、Ni-Al-Cr 系统演化曲线均呈现出下降-平衡特点, 主要原因为 Ni 在 Al 亚晶格为反位占位。不同  $c_{Al} : c_{Cr}$  下  $Ni_{Al}$  演化曲线会出现不同变化特点, 例如: 图 5b) 与图 5c) 中  $Ni_{Al}$  占位出现短暂的平台期, 主要原因为此处存在短暂的过渡相或恰好属于其他结构相(如  $DO_{22}$ ) 的 Ni 亚晶格。图 5 中平衡期结果对比表明: 第三组元浓度相同情况下, Cr 元素对  $Ni_{Al}$  的反位促进作用明显更强。此外, Ni-Al-Cr 系统中平衡期  $Ni_{Al}$  数值显示, 随  $c_{Al} : c_{Cr}$  逐渐增加,  $Ni_{Al}$  占位逐渐降低, 这与 Ni-Al-V 系统中  $Ni_{Al}$  反位占位(见图 3b)) 变化趋势一致。

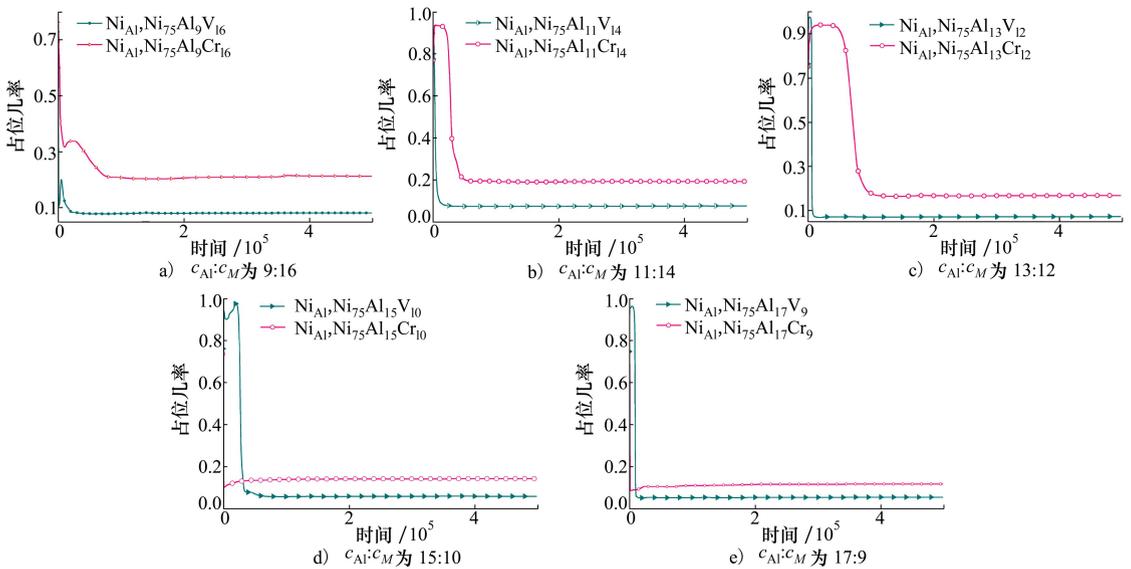


图 5 Ni-Al-V 与 Ni-Al-Cr 系统不同双溶质比下  $L1_2$ -Ni<sub>3</sub>Al 中 Ni 在 Al 亚晶格占位

图 3~4 的全程演化图表明, 不同亚晶格上原子占位演化前期易受具体相变路径的影响, 相变过程中各种凝聚态现象的短暂性影响可以通过时间的延长得以消除。为更清晰地对比双溶质占位, 图 6 给出了不同双溶质比  $c_{Al} : c_M (M = V, Cr)$  下 Ni<sub>3</sub>Al 中 Cr、V 在 Al 亚晶格上的替位占位结果。图 6 中数值结果显示: Cr 在 Al 亚晶格的替位呈现出函数特征,  $Cr_{Al}$  替位随  $c_{Al} : c_{Cr}$  的增加 (Cr 浓度降低) 呈单调下降趋势。此外, 当  $c_{Al} : c_M$  小于或等于 15 : 10 时,  $Cr_{Al}$  替位能力远远高于  $V_{Al}$  替位, 即  $V_{Al}$  小于  $Cr_{Al}$ 。然而, 图 6 中结果进一步表明, 当  $c_{Al} : c_M$  大于 15 : 10 时,  $Cr_{Al}$  与  $V_{Al}$  替位对比会产生跳跃性逆转, V 在 Al 亚晶格的占位超过 Cr, 出现  $V_{Al}$  大于  $Cr_{Al}$ 。这表明,

Al 亚晶格上替位结构的控制可以通过改变第三组元合金成分来实现, 对于多组元合金点缺陷控制具有积极意义。

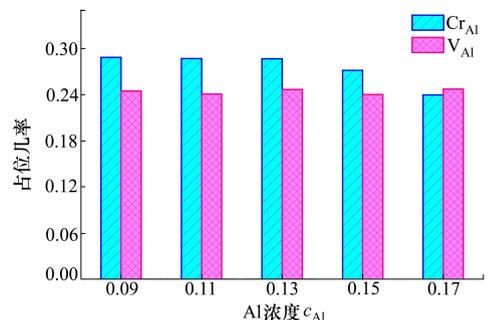


图 6 双溶质比下  $L1_2$ -Ni<sub>3</sub>Al 中 Cr、V 在 Al 亚晶格占位

### 2.4 Ni-β 亚晶格占位分析

图 7 为同双溶质比  $c_{Al} : c_M (M = V, Cr)$  下  $Ni_3Al$  中 Cr, V 添加对 Al 在 Ni-β 亚晶格 (见图 1b) 蓝色点阵 (010) 面心处) 上的原子占位影响的演化全程图。图 7 中结果显示随  $c_{Al} : c_M$  的增加, Al 在 Ni-β 亚晶

格上的占位区别逐渐变小, 但  $c_{Al} : c_M$  的变化不改变 Ni-Al-Cr 系统相变后其  $L_{12}$  结构中  $Al_{Ni}$  反位强于 Ni-Al-V 的特征。图 7 中 Ni-Al-V、Ni-Al-Cr 系统 Ni-β 亚晶格第三组元占位趋势对比分析见图 8。

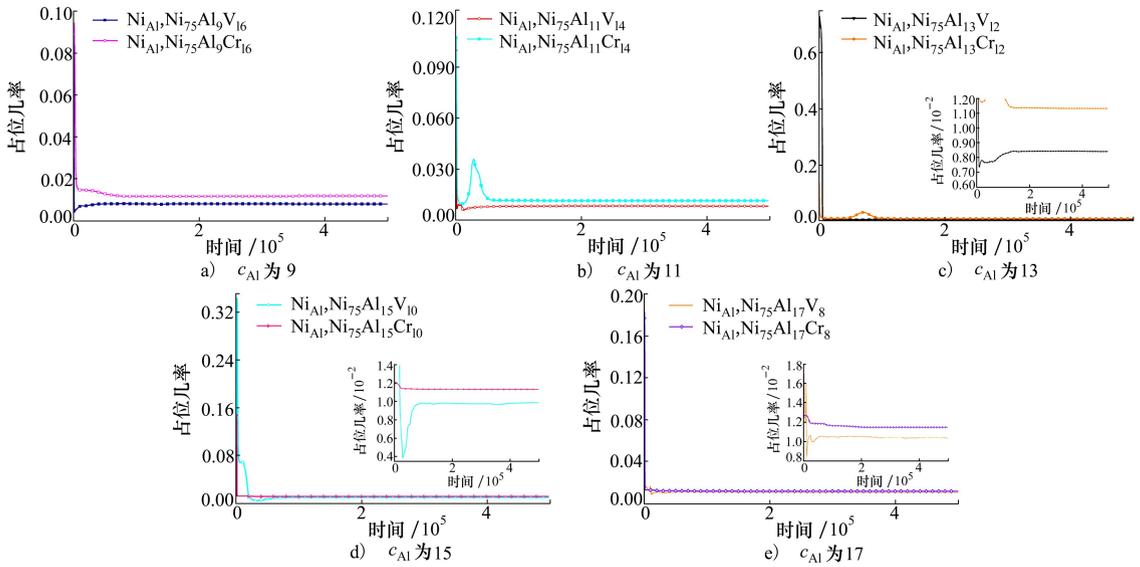


图 7 不同 Al 浓度  $c_{Al}$  下 Ni-Al- $M (M = V, Cr)$  相变过程中 Al 在 Ni 亚晶格占位演化

图 8 中数值结果显示, Ni-β 亚晶格上, Ni-Al-Cr 系统中  $Cr_{Al}$  整体呈现出弱的降低趋势; 但 Ni-Al-V 系统中,  $V_{Ni}$  整体呈现出明显的单调上升趋势。

沉淀平衡杠杆线逐渐右移,  $L_{12}$  相体积分数逐渐增多。在经典形核-长大机制下,  $L_{12}$  相为先析相, 其形核之前早期的过饱和原子聚集区中可以大量溶解 V 原子, 在随后的形核-长大、有序化过程中,  $DO_{22}$  有序相需克服更大的相变阻力才能析出。因此, 在逐渐变小的 V 浓度下, 却存在更多的 V 原子溶解在  $L_{12}$  相中。

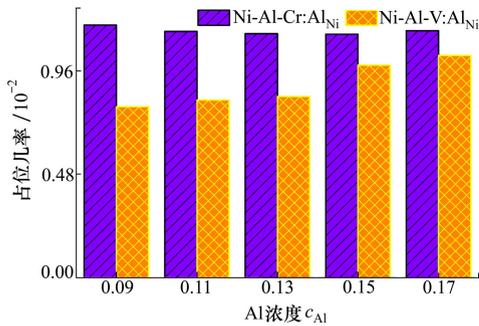


图 8 双溶质比下  $L_{12}$ - $Ni_3Al$  中 Al 在 Ni-β 亚晶格占位

图 9 为不同双溶质比下  $L_{12}$ - $Ni_3Al$  中 Cr, V 在 Ni-β 亚晶格占位。图 9 中数值结果显示, Ni-Al-Cr 与 Ni-Al-V 系统中第三溶质替位占位具有完全相反的变化趋势: Cr 在 Ni-β 亚晶格占位随  $c_{Al} : c_{Cr}$  的升高 (Cr 浓度降低) 呈现单调降低状态, V 在 Ni-β 亚晶格占位随  $c_{Al} : c_V$  的升高 (V 浓度降低) 呈现出单调上升状态。  $Ni_3V$ - $Ni_3Al$  伪二元系统中, 随着 V 浓度的降低 (Al 浓度的增加), 在  $DO_{22} + L_{12}$  双相区中

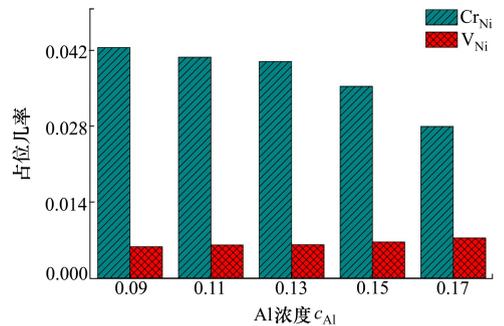


图 9 双溶质比下  $L_{12}$ - $Ni_3Al$  中 Cr, V 在 Ni-β 亚晶格占位

此外, 图 9 中结果显示, 第三溶质组元相同情况下, Cr 占据 Ni-β 亚晶格能力要远超 V, 例如, 在  $c_{Al} : c_M = 17 : 9$  时,  $Cr_{Ni} : V_{Ni}$  约为 4 : 1。在 Ni-Al-Cr 系统中,  $Ni_3Cr$  在双相竞争生长中析出能力弱于

$\text{Ni}_3\text{V}$  在双相竞争生长中析出力,因此较多的 Cr 原子占据  $\beta$  亚晶格。

### 3 结 论

本文基于微观晶格扩散理论,通过构建包含双溶质的 Ni-Al-V 与 Ni-Al-Cr 2 种三元合金系统,研究了基于  $\text{FCC} \rightarrow \text{L1}_2 + \text{D0}_{22}$  相变路径的  $\text{L1}_2\text{-Ni}_3\text{Al}$  相内亚晶格原子占位,主要结论如下:

1) 相变早期过程中界面迁移、同相/异相竞争生长对  $\text{L1}_2$  不同亚晶格上的不同元素占位存在短暂的波动性影响,表现形式为占位曲线的峰值或谷值,随后依赖时间的有序化将消除此种波动对原子占位的影响;

2) 对于 Ni-Al-V 系统,随着双溶质比  $c_{\text{Al}} : c_{\text{V}}$  的增加, Ni 在 Al 亚晶格上的  $\text{Ni}_{\text{Al}}$  占位逐渐减弱,与此相反,  $\text{Al}_{\text{Ni}}$  反位占位亦随双溶质比的增加而逐渐增强;  $\text{V}_{\text{Al}}$  占位与  $c_{\text{Al}} : c_{\text{V}}$  双溶质比无关,不具有溶质浓度依赖性,但  $\text{V}_{\text{Ni}}$  替位占位随溶质比的增加逐渐

增强。

3) 对于  $\text{L1}_2$  内 Al 亚晶格,第三组元浓度  $M$  ( $M = \text{Cr}, \text{V}$ ) 相同情况下, Cr 元素对  $\text{Ni}_{\text{Al}}$  的反位促进作用总是优于 V 元素;当增加  $c_{\text{Al}} : c_{\text{M}}$  时, Al 在 Ni-Al-V 与 Ni-Al-Cr 系统中  $\text{L1}_2$  内 Ni- $\beta$  亚晶格上的反位占位区别逐渐缩小,但  $c_{\text{Al}} : c_{\text{M}}$  的变化不改变 Ni-Al-Cr 系统相变后其  $\text{L1}_2$  结构中  $\text{Al}_{\text{Ni}}$  反位强于 Ni-Al-V 系统的特征。

4) 对于 Ni-Al-Cr 系统,相变后  $\text{L1}_2$  结构中  $\text{Cr}_{\text{Ni}}$  替位占位随着  $c_{\text{Al}} : c_{\text{Cr}}$  的增加,整体呈现降低趋势,而平衡期  $\text{Ni}_{\text{Al}}$  数值表明  $\text{Ni}_{\text{Al}}$  占位随双溶质比的增加呈现出单调降低趋势。

5) Ni-Al-Cr 与 Ni-Al-V 系统中第三溶质替位占位具有完全相反的变化趋势, Cr 在 Ni- $\beta$  亚晶格占位随  $c_{\text{Al}} : c_{\text{Cr}}$  的升高呈现出单调下降,而 V 在 Ni- $\beta$  亚晶格占位随  $c_{\text{Al}} : c_{\text{V}}$  的升高呈现出单调上升状态;第三溶质组元相同情况下, Cr 占据 Ni- $\beta$  亚晶格能力要远超 V。

### 参考文献:

- [1] 靳淇超, 曹帅帅, 汪文虎, 等. DD5 镍基单晶高温合金缓进磨削表面完整性研究[J]. 西北工业大学学报, 2022, 40(1): 189-198  
JIN Qichao, CAO Shuashuai, WANG Wenhui, et al. Study on surface integrity of DD5 nickel-based single crystal super-alloy in creep-feed grinding[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2022, 40(1): 189-198 (in Chinese)
- [2] HU H, DONG W, ZHANG M, et al. Microscopic phase-field study on  $\text{L1}_2$  interface properties of  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{18}\text{Cr}_7$  superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 894: 162420
- [3] CHENG M, LIANG M, LIAO H. Investigation on tensile properties and failure mechanism of  $\text{Ni}_3\text{Al}(001)/\text{Ni}_3\text{Ta}(001)$  interface using the first-principles method[J]. Vacuum, 2023, 214: 112212
- [4] YI Z, HU J, WEN D D, et al. Effects of alloying elements on the super-lattice intrinsic stacking fault energy and ideal shear strength of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  crystals[J]. Computational Materials Science, 2023, 226: 112203
- [5] ERIS R, AKDENIZ M V, MEKHRABOV A O. Atomic size effect of alloying elements on the formation, evolution and strengthening of  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  precipitates in Ni-based superalloys[J]. Intermetallics, 2019, 109: 37-47
- [6] WU Y, ZHANG W, GUOI J, et al. The first-principles study on the occupation behavior and the ductility mechanism of zr in Ni- $\text{Ni}_3\text{Al}$  system with lattice misfit[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30: 517-522
- [7] LIU Y, HUANG Y, GAO T, et al. Synergistic effect of Mn and B on the cohesive properties of grain boundaries in  $\text{Ni}_3\text{Al}$ : a first-principles study[J]. Materials Today Communications, 2024, 38: 108055
- [8] IVANOVSKI V N, UMICEVIC A, BELOŠEVIC-CAVOR J, et al. Local structure study of Fe dopants in Ni-deficit  $\text{Ni}_3\text{Al}$  alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 651: 705-711
- [9] ALI H, CHEN R, WU B, et al. The site preference and doping effect on mechanical properties of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -based  $\gamma'$  phase in superalloys by combing first-principles calculations and thermodynamic model[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15: 104278
- [10] ZHU C, YU T, WANG C, et al. First-principles study of Ni/ $\text{Ni}_3\text{Al}$  interface doped with Re, Ta and W[J]. Computational Materials Science, 2020, 175: 109586

- [11] KHACHATURYAN A G. Theory of structural transformations in solids[M]. New York: Wiley, 1983
- [12] PODURI R, CHEN L Q. Computer simulation of morphological evolution and coarsening kinetics of  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) precipitates in Al-Li alloys[J]. Acta Materialia, 1998, 46: 3915-3928
- [13] ZHANG J, CHEN Z, WANG Y, et al. The temporal evolution of microstructures during structural transition of  $\text{D0}_{22}$  and  $\text{L1}_2$  involved with transient phases[J]. Superlattices and Microstructures, 2013, 64: 251-264
- [14] ZHAO Y, QI L, JIN Y, et al. The structural, elastic, electronic properties and Debye temperature of  $\text{D0}_{22}$ -Ni<sub>3</sub>V under pressure from first-principles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 1104-1110
- [15] YANG K, CHEN Z, WANG Y, et al. Microscopic phase-field study on directional coarsening mechanism caused by interaction between precipitates in Ni-Al-V alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 193-200
- [16] DONG W, LEE B J, CHEN Z. Atomistic modeling for interfacial properties of Ni-Al-V ternary system[J]. Metals and Materials International, 2014, 20: 423-429
- [17] LU Y L, CHEN Z, WANG Y X, et al. Phase-field study the effect of elastic strain energy on the incubation period of Ni-Cr-Al alloys[J]. Computational Materials Science, 2011, 50: 1925-1931
- [18] LU Y, CHEN Z, LI X, et al. Microscopic phase-field study of the effect of temperature on the pre-precipitates of Ni-Al-Cr alloy[J]. Computational Materials Science, 2015, 99: 247-252
- [19] DONG W, WANG L, CHEN Z. Effects of vanadium intergranular segregation at FCC/ $\text{L1}_2$  interfaces in Ni-Al-V Alloys[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2017, 38: 102-109
- [20] HOU H, ZHAO Y, ZHAO Y. Simulation of the precipitation process of ordered intermetallic compounds in binary and ternary Ni-Al-based alloys by the phase-field model[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 499: 204-207
- [21] PODURI R, CHEN L Q. Computer simulation of atomic ordering and compositional clustering in the pseudobinary Ni<sub>3</sub>Al-Ni<sub>3</sub>V system[J]. Acta Materialia, 1998, 46: 1719-1729
- [22] LU Y, CHEN Z, LI X, et al. Microscopic phase-field study of the effect of temperature on the pre-precipitates of Ni-Al-Cr alloy[J]. Computational Materials Science, 2015, 99: 247-252
- [23] WANG K, WANG Y, CHENG Y. The formation and dynamic evolution of antiphase domain boundary in FeAl alloy: computational simulation in atomic scale[J]. Materials Research, 2018, 21: e20171048
- [24] WANG K, HU S, WANG Y. The annihilation kinetics of the nanoscale antiphase domain boundary in B2 alloys: phase field characterization at the atomistic level[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54: 14440-14455
- [25] KUN W, YONGXIN W, SHI H, et al. Effects of composition and temperature on site occupancies and antisite defects in B2-FeAl ordered phase: a phase field study[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48: 2112-2117

# Exploring atomic occupation of ternary alloy elements at $L1_2$ -Ni<sub>3</sub>Al sub-lattice

WANG Kun<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>2</sup>, MA Wenlai<sup>1</sup>

(1. Flying College, Shandong University of Aeronautics, Binzhou 256600, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The Ni<sub>3</sub>Al phase of L1<sub>2</sub> crystal lattice is the most important strengthening phase for nickel-base super-alloy of an aero-engine. The configuration of atomic occupation of alloy elements at the L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al sub-lattice plays a key role in its serving properties in the thermal-mechanic condition. Through establishing the phase-field model of a ternary alloy system and solving the micro-diffusion dynamic functions, the spatial-temporal information on the atomic occupation of different L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al sub-lattices is tracked, the occupation capability of ternary alloy elements is assessed and the atomic density distribution at single-lattice points is obtained. The atomic occupation of Ni-Al-V and Ni-Al-Cr precipitation phases in the L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al sub-lattice after the phase transformation path of FCC→L1<sub>2</sub>+D0<sub>22</sub> is studied. The results show that through the time-related order process, the atomic occupation removes the competitive growth in the homogeneous or heterogeneous phase in the early phase transformation and the random fluctuation that interface migration causes to the sub-lattices. The Ni<sub>3</sub>Al phase is in fact a compound metal alloy phase. The antisite and substitution site are the functions of the binary solute ratio. The addition of Cr and V has an obvious difference in affecting the antisite and substitution site in different sub-lattices, which is related to sub-lattice type, defect type and alloy element type.

**Keywords:** L1<sub>2</sub> structure; L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al sub-lattice; atomic occupation; solid-state phase transformation

**引用格式:**王锴, 张静, 马文来.  $L1_2$ -Ni<sub>3</sub>Al 亚晶格第三合金化元素原子占位研究[J]. 西北工业大学学报, 2025, 43(2): 285-294

WANG Kun, ZHANG Jing, MA Wenlai. Exploring atomic occupation of ternary alloy elements at  $L1_2$ -Ni<sub>3</sub>Al sub-lattice[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2025, 43(2): 285-294 (in Chinese)