

# 三元调幅分解型合金扩散偶中界面片层组织的相场模拟

卢 勇\*, 崔媛媛, 王翠萍, 刘兴军

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:**采用相场动力学方法,研究了三元调幅分解型合金扩散偶中的浓度起伏、界面初始浓度差和组元原子迁移率对界面组织演化的影响.研究表明,由于扩散偶界面处浓度的突变引起化学势在扩散偶界面处的不连续变化,从而在扩散偶界面附近形成了两相交替排列的周期性片层组织,这种周期性片层组织的片层数随着初始浓度起伏的减小而增加.界面初始浓度差和组元原子迁移率对周期性片层组织的片层数影响较小,但对片层组织的形成时间和粗化过程影响较大.

**关键词:**调幅分解;浓度起伏;片层组织;界面;原子迁移率

**中图分类号:**TG 113.12

**文献标志码:**A

**文章编号:**0438-0479(2018)04-0477-07

调幅分解是通过自发的浓度起伏,使一个在溶解度间隙内成分均匀的单一相分离成组分不同的两个相的过程,它广泛存在于金属、半导体和高分子材料中,在材料硬磁性的转变、屈服强度的提高等方面有着重要应用<sup>[1-4]</sup>.由于材料界面处的浓度梯度和微观结构对其物理性能有着重要影响<sup>[5-9]</sup>,所以通常会用电镀或焊接的方法把几种不同成分的合金连接在一起,使材料中出现成分梯度界面<sup>[10]</sup>.调幅分解过程会在界面上形成多种类型的组织,如球形、联通形、片层以及它们的混合组织<sup>[11]</sup>,而界面组织形态的差异对材料界面结合力、物理性质等有很大的影响<sup>[12]</sup>.在合金、半导体化合物、聚合物等材料的调幅分解过程中形成的片层组织具有特殊的物理和化学性质<sup>[13-16]</sup>,如:金属材料中发现的纳米级厚度并具有小角晶界的片层组织兼具超高硬度和热稳定性<sup>[17]</sup>;锂离子电池中经过合理设计的电极片层组织可以提高其电化学性能等<sup>[18]</sup>.

在调幅分解过程中,浓度起伏对相分离动力学机制有重要的影响<sup>[19]</sup>.目前已经有很多关于合金和聚合物共混体系调幅分解早期浓度起伏的生长动力学研究<sup>[19-21]</sup>.然而在三元合金扩散偶中,关于初始浓度起伏对调幅分解影响的研究很少.浓度起伏与温度及元素之间的相互作用力相关<sup>[22-23]</sup>.扩散偶界面中的浓度梯

度引起化学势在界面处产生突变,使界面附近的显微组织有方向性地生长<sup>[24]</sup>.因此,通过控制外部工艺条件及选择合适的组元,可以获得具有优异性能的片层组织材料.现代器件的高密度和小型化封装导致其使用过程中需要承受更高的温度,合金化元素和掺杂元素的扩散现象就会更加明显.当这些元素在片层组织之间扩散时,片层组织排列的周期性受到破坏,从而改变材料的电阻率.因此,器件内部元素的扩散行为对其性能(如导电性和黏接强度等)有着重要影响<sup>[25-27]</sup>.对于三元体系的调幅分解,组元原子迁移率对相分离动力学机制有重要的影响<sup>[28]</sup>.因此,研究初始浓度起伏和组元原子迁移率对扩散偶界面组织演化的影响是非常必要的.

针对调幅分解型材料在界面处形成定向片层组织这一现象,本研究采用相场动力学方法,通过模拟三元合金扩散偶中界面组织的演化过程,讨论不同强度的浓度起伏、界面初始浓度差和组元原子迁移率对调幅分解型三元合金扩散偶界面组织演化的影响.

## 1 相场模型

对于一个 A-B-C 三元合金体系,其摩尔吉布斯自

收稿日期:2018-02-13 录用日期:2018-04-25

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0702401);中央高校基本科研业务费专项(20720170038,20720170048)

\*通信作者:luyong@xmu.edu.cn

引文格式:卢勇,崔媛媛,王翠萍,等.三元调幅分解型合金扩散偶中界面片层组织的相场模拟[J].厦门大学学报(自然科学版),2018,57(4):477-483.

Citation:LU Y, CUI Y Y, WANG C P, et al. Phase-field simulation of interfacial layered structures of diffusion couples with spinodal decomposition in ternary alloys[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2018, 57(4): 477-483. (in Chinese)



<http://jxmu.xmu.edu.cn>

由能可以用正规溶剂模型来描述:

$$G = \sum_i x_i {}^0G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j L_{ij}, \quad (1)$$

$(i, j = A, B, C),$

其中,  ${}^0G_i$  为纯组元  $i$  的摩尔吉布斯自由能,  $R$  为气体常数,  $T$  为温度,  $x_i$  和  $x_j$  分别为组元  $i$  和  $j$  的摩尔分数,  $L_{ij}$  为  $i$  和  $j$  两组元间的相互作用参数.

在相场方法<sup>[29-30]</sup>中,三元体系调幅分解的组织演化可以用二元浓度场(即  $x_A$  和  $x_B$ )来表征,二元浓度场具有空间连续性和时间依赖性<sup>[31]</sup>,浓度场的空间演化可以在假设合金的摩尔体积  $V_m$  不变的条件下通过求解广义 Cahn-Hilliard 扩散方程来得到<sup>[32]</sup>:

$$\frac{1}{V_m} \frac{\partial x_A}{\partial t} = -\nabla J_A + \xi, \quad (2)$$

$$\frac{1}{V_m} \frac{\partial x_B}{\partial t} = -\nabla J_B + \xi. \quad (3)$$

其中  $J_i (i = A, B)$  为组元  $i$  的扩散通量,可以用化学迁移率和化学势梯度方程来描述:

$$J_A = -M_{11} \nabla(\mu_A^a - \mu_C^c) - M_{12} \nabla(\mu_B^b - \mu_C^c), \quad (4)$$

$$J_B = -M_{21} \nabla(\mu_A^a - \mu_C^c) - M_{22} \nabla(\mu_B^b - \mu_C^c). \quad (5)$$

其中  $\mu_i^a (i = A, B, C)$  为组元  $i$  在矩阵相  $\alpha$  中的化学势,可以表示为:

$$\mu_A^a - \mu_C^c = \mu_A - \mu_C - 2\kappa_{11} \nabla^2 x_A - 2\kappa_{12} \nabla^2 x_B, \quad (6)$$

$$\mu_B^b - \mu_C^c = \mu_B - \mu_C - 2\kappa_{12} \nabla^2 x_A - 2\kappa_{22} \nabla^2 x_B. \quad (7)$$

则式(2)和(3)可写成下列形式<sup>[33]</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_A}{\partial t} = & V_m \{ \nabla [M_{11} \nabla(\mu_A - \mu_C - 2\kappa_{11} \nabla^2 x_A - \\ & 2\kappa_{12} \nabla^2 x_B)] + \nabla [M_{12} \nabla(\mu_B - \mu_C - \\ & 2\kappa_{12} \nabla^2 x_A - 2\kappa_{22} \nabla^2 x_B)] + \xi \}, \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_B}{\partial t} = & V_m \{ \nabla [M_{21} \nabla(\mu_A - \mu_C - 2\kappa_{11} \nabla^2 x_A - \\ & 2\kappa_{12} \nabla^2 x_B)] + \nabla [M_{22} \nabla(\mu_B - \mu_C - \\ & 2\kappa_{12} \nabla^2 x_A - 2\kappa_{22} \nabla^2 x_B)] + \xi \}. \quad (9) \end{aligned}$$

其中:  $t$  为时间;  $\mu_A, \mu_B, \mu_C$  分别为组元 A、B、C 的化学势;  $\kappa_{11}, \kappa_{12}, \kappa_{22}$  分别为 A、B、C 之间的界面梯度能系数;  $\xi$  为热噪声项,它满足波动耗散关系<sup>[34]</sup>,即  $\langle \xi(r, t) \xi(r', t') \rangle = -2k_B TM_{ij} \nabla^2 \delta(r - r') \delta(t - t')$ , 在本研究中代表位置  $r$  在  $t$  时刻浓度起伏的大小,其中  $r'$  和  $t'$  为离散化空间位置和时间,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $\delta$  为克罗内克函数.本文中  $\xi$  的值可以用  $\xi^2 = \langle (\delta x)^2 \rangle$  来描述<sup>[35]</sup>,  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  为成分的均方差.化学迁移率  $M_{11}, M_{12}, M_{21}$  和  $M_{22}$  与原子迁移率  $\beta_A, \beta_B$  和  $\beta_C$  相关,关系式如下<sup>[33]</sup>:

$$M_{11} = \frac{1}{V_m} x_A [(1 - x_A)^2 \beta_A + x_A x_B \beta_B + x_A x_C \beta_C], \quad (10)$$

$$M_{12} = M_{21} = \frac{1}{V_m} x_A x_B [-(1 - x_A) \beta_A - (1 - x_B) \beta_B + x_C \beta_C], \quad (11)$$

$$M_{22} = \frac{1}{V_m} x_B [x_A x_B \beta_A + (1 - x_B)^2 \beta_B + x_B x_C \beta_C]. \quad (12)$$

对式(8)和(9)进行无量纲化得:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_A}{\partial \tau} = & \nabla^* [M_{11}^* \nabla^* (\mu_A^* - \mu_C^* - 2\kappa_{11}^* \nabla^{*2} x_A - \\ & 2\kappa_{12}^* \nabla^{*2} x_B)] + \nabla^* [M_{12}^* \nabla^* (\mu_B^* - \mu_C^* - \\ & 2\kappa_{12}^* \nabla^{*2} x_A - 2\kappa_{22}^* \nabla^{*2} x_B)] + \xi^*, \quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_B}{\partial \tau} = & \nabla^* [M_{21}^* \nabla^* (\mu_A^* - \mu_C^* - 2\kappa_{11}^* \nabla^{*2} x_A - \\ & 2\kappa_{12}^* \nabla^{*2} x_B)] + \nabla^* [M_{22}^* \nabla^* (\mu_B^* - \mu_C^* - \\ & 2\kappa_{12}^* \nabla^{*2} x_A - 2\kappa_{22}^* \nabla^{*2} x_B)] + \xi^*. \quad (14) \end{aligned}$$

其中无量纲化参数:

$$\nabla^* = \left[ \frac{\partial}{\partial \left(\frac{x}{l}\right)}, \frac{\partial}{\partial \left(\frac{y}{l}\right)} \right], \kappa_{ij}^* = \frac{\kappa_{ij}}{\Delta f l^2} (i, j = 1, 2),$$

$$M_{ij}^* = \frac{V_m M_{ij}}{\beta} (i, j = 1, 2), \tau = \frac{\beta \Delta f}{l^2} t \text{ 和 } \mu_i^* = \frac{\mu_i}{\Delta f} (i = A,$$

B, C);  $(x, y)$  为二维模拟平面中的坐标,  $\beta$  为单位原子迁移率,  $\Delta f$  为能量标准化因子,  $l$  为体系的长度单位.

## 2 结果与讨论

本研究采用有限差分法对式(13)和(14)进行数值求解.模拟所用的离散格点为  $512 \times 64$ , 模拟区域大小为  $1792 \text{ nm} \times 224 \text{ nm}$ , 两个维度上均使用周期性边界条件.空间步长  $\Delta x = \Delta y = 1$ , 时间步长  $\Delta \tau = 10^{-3}$ .模拟所用参数:  $\kappa_{11}^* = \kappa_{12}^* = \kappa_{22}^* = 5, {}^0G_i = 0 (i = A, B, C), L_{AB} = L_{AC} = 0, L_{BC} = 15 \text{ kJ/mol}$ .假设该体系中 A、B、C 原子在原子对中的大小相同,则由晶格失配引起的弹性应力场被忽略.本研究中组元 C 的原子迁移率  $\beta_C = 0.2$ .为了有针对性地研究因浓度起伏引起的界面片层组织的演化机制,本研究选择温度为  $400 \text{ K}$  下的等温截面相图进行模拟分析.三元相图和扩散偶成分点如图 1 所示.其中 S0 的成分(A25B50C)为  $x_A = 0.25, x_B = 0.50, x_C = 0.25$ ; Sn ( $n = 1, 2, \dots, 11$ ) 的成分依此类推.

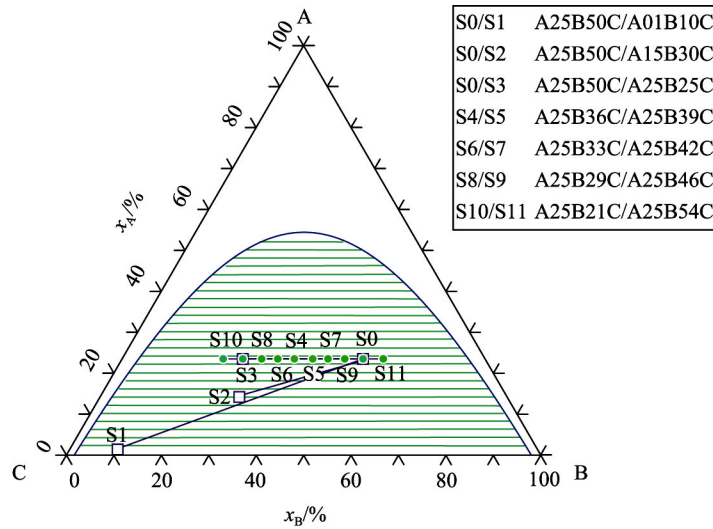


图 1 A-B-C 三元系相图及扩散偶成分点

Fig. 1 The phase diagram of A-B-C ternary system and the components of diffusion couples

### 2.1 初始浓度起伏对片层组织的影响

为了研究初始浓度起伏对三元调幅分解型合金扩散偶中界面组织演化规律的影响,本研究在一开始施加不同的初始浓度起伏进行模拟.图 2 是扩散偶 S0/S1、S0/S2 和 S0/S3 在  $\xi^*$  分别取  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  和  $10^{-6}$  时,组元 B 在  $\tau=600$  时的微观组织演化图,图中红色表示富 B 相,蓝色表示富 C 相.由于本研究使用了周期性边界条件,所以扩散偶左右两端的连接界面与扩散偶中间的界面等效.从图中可以看出:扩散偶 S0/S1 的左侧界面附近形成了周期性的、富 B 和富 C 相交替排列的片层组织,在扩散偶远离界面的区域形成了球形和联通形组织,扩散偶的右侧组织则不发生变化;而扩散偶 S0/S2 和 S0/S3 的两侧组织均发生了相分离现象,形成了与扩散偶 S0/S1 左侧类似的组织.随着初始浓度起伏的减小,3 种扩散偶界面处的周期性片层组织的片层数逐渐增加,而远离界

面区域的组织相分离程度则逐渐减弱.3 种扩散偶左侧的成分均相同,且左侧周期性片层组织的形成未受到右侧组织的影响.3 种扩散偶左侧的红色片层宽度均宽于蓝色片层,扩散偶 S0/S2 和 S0/S3 右侧的蓝色片层则较红色片层更宽.

图 3 是 3 种不同扩散偶中片层数与初始浓度起伏对数值的关系曲线.在  $\tau=600$  时,当  $\xi^*$  取值在  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  范围内,片层数随着浓度起伏的减小增加较快,而当  $\xi^*$  取值范围为  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  时,片层数随着浓度起伏的减小增加较慢(图 3(a)).最大片层数与初始浓度起伏的对数值接近线性关系(图 3(b)).此外,参考其他时刻的微观组织图可知,随着时间的增加,片层数均先增加后减少到一个稳定值.

本研究中的 Tieline 平行于 BC 边,发生相分离的组元为 B 和 C,组元 A 几乎不参与调幅分解,因此演化过程中,组元 A 的变化非常小.图 2 中扩散偶 S0/S1

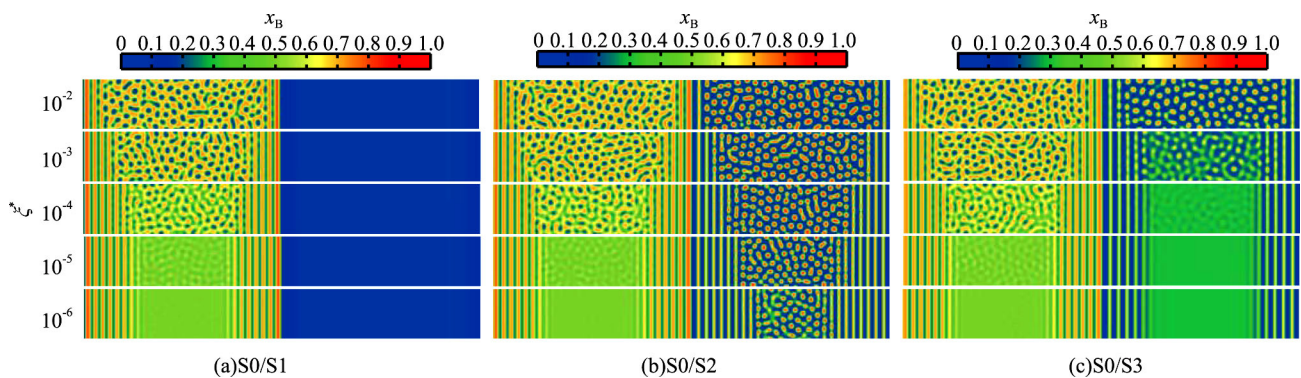


图 2 在不同的初始浓度起伏下扩散偶中组元 B 在  $\tau=600$  时的微观组织模拟图

Fig. 2 The simulated microstructures of component B in diffusion couples at  $\tau=600$  with different initial concentration fluctuations

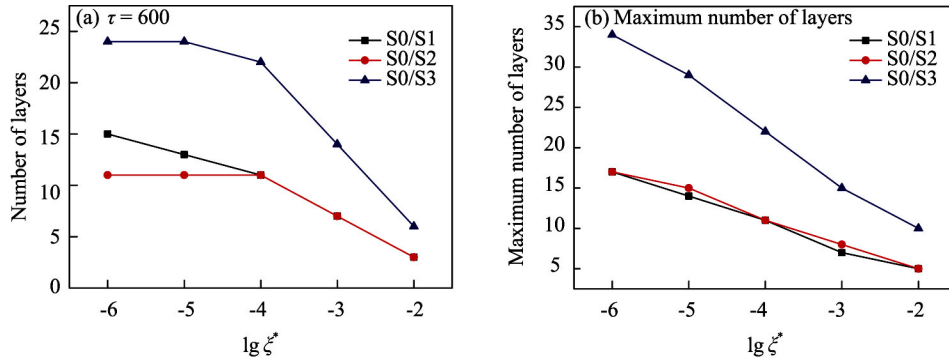


图 3 不同扩散偶中层数与初始浓度起伏对数值的关系曲线

Fig. 3 The relationships between the number of layers and the logarithms of initial concentration fluctuations in different diffusion couples

右侧成分接近调幅分解平衡成分,相分离宽度很窄,因此几乎不演化.调幅分解的典型组织,即球形和联通形组织,是由退火期间连续的温度调制所引起的,而本研究获得的周期性片层组织是由于两个扩散偶之间界面处的浓度突变引起的.在扩散偶 S0/S1 中,基于表面定向机理的界面能量减少原则,富 B 层首先在焊接界面处形成<sup>[22]</sup>.一旦富 B 层在界面附近生长,C 原子难以通过富 B 层扩散到界面另一侧,导致在富 B 层内侧形成 B 贫化层<sup>[29]</sup>.由于二者的生长机制相同,在新界面不断形成富 C 层或富 B 层,从而形成富 C 和富 B 的交替层.这一结果与 Matsukura 等<sup>[14]</sup>在 Fe<sub>3</sub>Si/Ge 扩散偶中报道的实验结果一致,该扩散偶经过低温分子束外延法处理,沉积后进行退火,在焊接界面处发现了自组装的 FeSi 相和 FeGe 相交替的片层组织,且片层组织的宽度与本研究的模拟结果接近,这种组织被认为是由于不均匀的相互扩散和调幅分解诱导形成的.扩散偶中远离界面区域的调幅分解从一开始就不断地进行相分离过程,该区域的组织粗化过程会破坏界面附近形成的片层组织.当  $\xi^*$  足够大时,周期性片层组织将被局部快速的调幅分解破坏,尤其在粗化过程中;而较小的初始浓度起伏使扩散偶中远离界面区域的调幅分解过程变得缓慢,因此能够形成更多的片层组织.图 2 中显示红色片层和蓝色片层宽度的差异来源于富 B 相和富 C 相体积分数的不同.富 B 相的体积分数较大时,红色片层的宽度大于蓝色片层的宽度;富 C 相的体积分数较大时,结果恰好相反.在扩散偶远离界面的区域,体积分数较大的相形成联通形组织,体积分数较小的相形成球形组织.

### 2.2 界面初始浓度差对片层组织的影响

为了更好地揭示界面附近片层组织的形成动力学及其稳定性,进一步研究了扩散偶界面初始浓度差

导致的定向扩散与初始浓度起伏导致的上坡扩散的竞争关系与变化规律.图 4 是初始浓度起伏  $\xi^* = 10^{-4}$  时,不同界面初始浓度差的扩散偶中层数与时间的关系曲线.可以看出,在不同的界面初始浓度差扩散偶中,片层数均随时间增加而增加,且最终都形成了相同层数的周期性片层组织.这说明扩散偶界面初始浓度差的大小对片层数影响不大,但是会影响片层组织形成的时间.

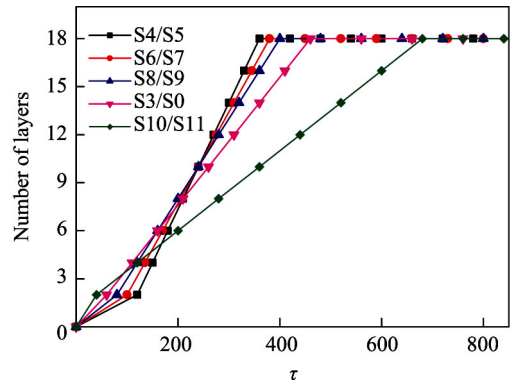


图 4 不同界面初始浓度差的扩散偶中层数与时间的关系曲线(初始浓度起伏  $\xi^* = 10^{-4}$ )

Fig. 4 The relationships between the number of layers and time in diffusion couples with different initial concentration differences at the interface (the initial concentration fluctuation  $\xi^* = 10^{-4}$ )

在初始阶段,界面初始浓度差越大,周期性片层组织形成越快,这说明在初始阶段界面浓度差所造成的定向扩散加速了片层组织的形成.随着片层数的增加,界面定向扩散的影响减弱,扩散偶两侧的成分越靠近相边界,相变驱动力越小,形成片层组织需要的原子长程扩散距离也越长,因此在后期,片层数增加的速率随着界面初始浓度差的增加而减小.

### 2.3 原子迁移率对片层组织的影响

为了研究原子迁移率对三元调幅分解型合金扩散偶中界面组织演化规律的影响,本研究选取 A、B 组元不同的原子迁移率进行模拟.图 5 是扩散偶 S<sub>0</sub>/S<sub>2</sub> 在  $\beta_A$  分别取 0.01, 0.1, 0.2, 0.4 和 0.8,  $\beta_B$  取 0.2 时,组元 B 在  $\tau=400$  和  $\tau=1\ 400$  时的微观组织模拟图;图 6 是扩散偶 S<sub>0</sub>/S<sub>2</sub> 在  $\beta_B$  分别取 0.01, 0.1, 0.2, 0.4 和 0.8,  $\beta_A$  取 0.2 时,组元 B 在  $\tau=400$  和  $\tau=1\ 400$  时的微观组织模拟图.图 5 和 6 中扩散偶两侧在  $\tau=400$  时均形成了球形、联通形以及周期性片层组织,且球形和联通形组织在扩散偶远离界面的区域形成,周期性片层组织在界面附近形成. $\tau=400$  时,周期性片层数随着  $\beta_A$  和  $\beta_B$  的增大而增加,且随着  $\beta_B$  的增大其增加的趋势较明显; $\tau=1\ 400$  时,片层数相对于  $\tau=400$  时减少,片层的减少过程从远离界面的区域向界面扩展,且周期性片层数随着  $\beta_A$  和  $\beta_B$  的增大而减少,这种减少趋势同样是随着  $\beta_B$  的增大更为明显.参照其他时刻的微观组织模拟图可知, $\beta_A$  和  $\beta_B$  的大小对周期性片层组织的最大片层数影响不大,但是会影响片层组织的形成时间以及粗化过程,尤其是参与相分离过程

的组元 B.

从上述模拟结果可以看出,改变不同组元原子迁移率的大小,扩散偶中均会形成球形、联通形以及周期性片层组织,且球形和联通形组织在扩散偶远离界面的区域形成,周期性片层组织在界面附近形成.调幅分解通常是过饱和固溶体在一定温度下分解成结构相同、成分不同的两个相的过程,是按扩散-偏聚机制进行的无需成核而由浓度起伏直接形成新相的固态相变,是一种与原子迁移率相关的相变方式.本研究中发生相分离的元素是 B 和 C,而相分离的进行除了主要依赖这两个组元外,还与添加第 3 组元所导致的化学势变化有一定关系.对于成分不平行于 Tieline 的合金扩散偶,相分离的进行通常伴随着第 3 组元扩散带来的影响.如图 5 所示,在片层形成和片层消失阶段,随着  $\beta_A$  增大,周期性片层组织的变化趋势均不明显.这是因为组元 A 不参与调幅分解,所以对演化的进程影响较小.本研究通过改变  $\beta_A$ ,并未对组元 B 和 C 的化学势造成较大影响,可见  $\beta_A$  对周期性片层组织的影响较小.而扩散偶中的相分离过程会受到  $\beta_B$  的强烈影响(图 6): $\beta_B$  较大时,调幅分解进程较快,片层形成

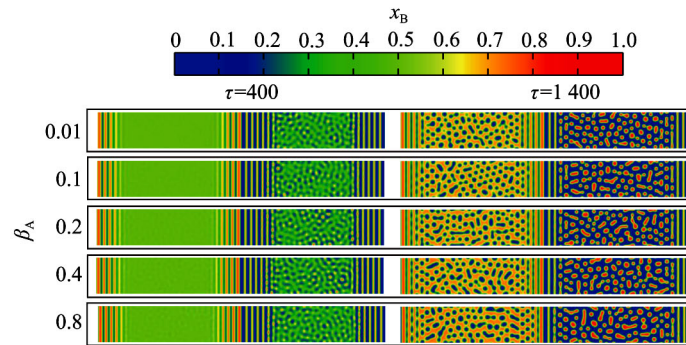


图 5 在不同 A 原子迁移率的条件下,扩散偶 S<sub>0</sub>/S<sub>2</sub> 中组元 B 在  $\tau=400$  和  $\tau=1\ 400$  时的微观组织模拟图

Fig. 5 The simulated microstructures of component B in diffusion couple S<sub>0</sub>/S<sub>2</sub> at  $\tau=400$  and  $\tau=1\ 400$  with different atomic mobilities of element A

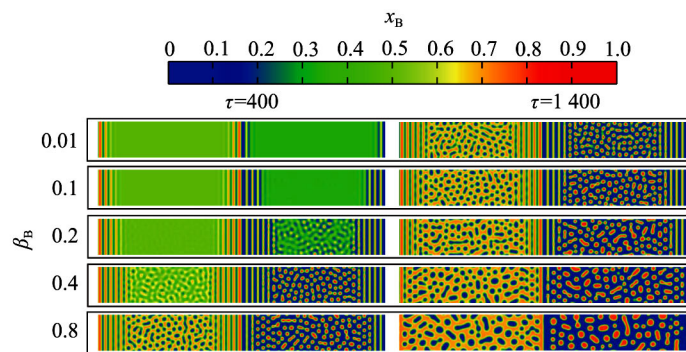


图 6 在不同 B 原子迁移率的条件下,扩散偶 S<sub>0</sub>/S<sub>2</sub> 中组元 B 在  $\tau=400$  和  $\tau=1\ 400$  时的微观组织模拟图

Fig. 6 The simulated microstructures of component B in diffusion couple S<sub>0</sub>/S<sub>2</sub> at  $\tau=400$  and  $\tau=1\ 400$  with different atomic mobilities of element B

和粗化时间都较短; $\beta_B$ 较小时,调幅分解进程较慢,从而延长了片层组织的形成和粗化时间。

### 3 结 论

本研究采用相场动力学方法研究了受浓度起伏、界面初始浓度差和组元原子迁移率影响的三元合金扩散偶的调幅分解过程,系统地分析了扩散偶焊接界面附近片层组织的形成机制。研究结果表明,随着初始浓度起伏的减小,片层数量增加。界面初始浓度差和组元原子迁移率对周期性片层数的影响较小,但对片层组织的形成时间和粗化过程影响较大:在初始阶段,界面初始浓度差越大,周期性片层组织形成越快;在后期,片层数的增加速率则随着界面初始浓度差的增加而减小。原子迁移率越大,片层组织的形成和消失越快。

#### 参考文献:

- [1] 张石勇,徐应强,任志伟,等.快速热退火对 MBE 生长的 InGaNaAs 材料结构的影响[J].半导体学报,2005,26(增1):36-38.
- [2] 方红霞,武利民.PDMS 基聚氨酯嵌段共聚物涂层微相分离的研究进展[J].涂料工业,2008,38(10):60-63.
- [3] 王静,曹崇德,曾祥,等.深过冷  $\text{Cu}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ti}_{20}$  合金的亚稳相分离与快速凝固[J].铸造技术,2011,32(7):943-946.
- [4] 荣春兰,刘宁,章晓波,等.硬质材料中调幅分解的研究展望[J].硬质合金,2006,23(1):42-46.
- [5] HODAJ F, DESRÉ P J. Effect of a sharp gradient of concentration on nucleation of intermetallics at interfaces between polycrystalline layers[J]. Acta Materialia, 1996, 44(11):4485-4490.
- [6] WANG X Q, PEI Y L, MA Y. The effect of microstructure at interface between coating and substrate on damping capacity of coating systems [J]. Applied Surface Science, 2013, 282: 60-66.
- [7] FU S C, MA Y, GONG S K. Effect of microstructure of interface between MCrAlY coating and substrate on damping property [J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 1024-1032.
- [8] OLCHOWIK J M. Effect of interface on the spinodal decomposition of GaInPAs solid solutions during liquid phase heteroepitaxy[J]. Acta Physica Polonica A, 1993, 84(4):812-816.
- [9] 文娇,刘畅,俞文杰,等.热处理中 Si/SiGe/Si 界面互扩散[J].功能材料与器件学报,2014(6):205-208.
- [10] 金展鹏.三元扩散偶及其在相图研究中的应用[J].中南

大学学报(自然科学版),1984(1):31-39.

- [11] BALL R C, ESSERY R L H. Spinodal decomposition and pattern formation near surfaces[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1990, 2(51):10303-10320.
- [12] HOWE J M. Bonding, structure and properties of metal/ceramic interfaces: Part 1 Chemical bonding, chemical reaction, and interfacial structure[J]. International Materials Reviews, 1993, 38(5):233-256.
- [13] 杨春秀,汤玉琼,郭富安,等.Zr 对  $\text{Cu-4Ti-0.05RE}$  合金组织和性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2010,39(增1):266-270.
- [14] MATSUKURA B, HIRAIWA Y, NAKAJIMA T, et al. Self organization of FeGe/FeSi/FeGe layered structures on Ge and their electrical conduction properties [J]. Physics Procedia, 2012, 23: 21-24.
- [15] PURI S, OONO Y. Effect of noise on spinodal decomposition [J]. Journal of Physics A: Mathematical and General, 1988, 21(15):L755-L762.
- [16] BASTEA S, PURI S, LEBOWITZ J L. Surface-directed spinodal decomposition in binary fluid mixtures [J]. Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics, 2001, 63: 041513.
- [17] 金属研究所.我国在金属中发现超硬超高稳定性新型纳米层片结构[J].硅酸盐通报,2013(10):2132.
- [18] TAN H, HUANG K, BAO Y X, et al. Rationally designed layer-by-layer structure of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanospheres @ MWCNTs/Graphene as electrode for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 699: 812-817.
- [19] SIMMICH O, LOFFLER H. Calculation of the main wavelength of the concentration fluctuations of spinodally decomposing Al Zn alloys[J]. Physica Status Solidi(a), 1980, 59(2):K207-K210.
- [20] KUMAR S K, COLBY R H. Concentration fluctuation induced dynamic heterogeneities in polymer blends[J]. Journal of Chemical Physics, 1996, 105(9):3777-3788.
- [21] KAWASAKI K, KOGA T, ANASTASIADIS S H, et al. Relaxation and growth of concentration fluctuations in binary fluids and polymer blends [J]. Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications, 1993, 201(1/2/3):115-128.
- [22] COOK H E. Brownian motion in spinodal decomposition [J]. Acta Metallurgica, 1970, 18(3):297-306.
- [23] BHATIA A B, THORNTON E. Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys[J]. Physical Review B, 1970, 2(8):3004-3012.
- [24] JOU H J, LEO P H, LOWENGRUB J S. Microstructural

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

- evolution in inhomogeneous elastic media[J]. *Journal of Computational Physics*, 1997, 131(1): 109-148.
- [25] ZENG K, TU K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology[J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2002, 38(2): 55-105.
- [26] WU C M L, YU D Q, LAW C M T, et al. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions[J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2004, 44(1): 1-44.
- [27] LAURILA T, VUORINEN V, KIVILAHTI J K. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials[J]. *ChemInform*, 2006, 37(30): 1-60.
- [28] VLADIMIROVA N, MALAGOLI A, MAURI R. Diffusion-driven phase separation of deeply quenched mixtures [J]. *Physical Review E, Statistical Physics, Plasmas, Fluids & Related Interdisciplinary Topics*, 1998, 58(6): 7691-7699.
- [29] HOHENBERG P C, HALPERIN B I. Theory of dynamic critical phenomena[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1977, 49(3): 435-479.
- [30] LANDAUD P. Phase transitions and critical phenomena [J]. *Computing in Science & Engineering*, 1999, 1(5): 10-11.
- [31] CHEN L Q. Computer simulation of spinodal decomposition in ternary systems[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, 42(10): 3503-3513.
- [32] WU K S, MORRAL J E, WANG Y Z. Movement of Kirkendall markers, second phase particles and the type 0 boundary in two-phase diffusion couple simulations [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(7): 1917-1925.
- [33] WU K S, MORRAL J E, WANG Y Z. A phase field study of microstructural changes due to the Kirkendall effect in two-phase diffusion couples[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(17): 3401-3408.
- [34] SHEN C, SIMMONS J P, WANG Y Z. Effect of elastic interaction on nucleation: II. Implementation of strain energy of nucleus formation in the phase field method [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(4): 1457-1466.
- [35] ABE T. Thermal equilibrium concentration fluctuations above the critical temperature in a Ni-Cu alloy[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, 40(8): 1951-1959.

## Phase-field Simulation of Interfacial Layered Structures of Diffusion Couples with Spinodal Decomposition in Ternary Alloys

LU Yong\*, CUI Yuanyuan, WANG Cuiping, LIU Xingjun

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The phase-field kinetic method was used to study the periodical layered structures formed at the interface of the diffusion couples with spinodal decomposition in ternary alloys. The effects of initial concentration fluctuations, initial concentration difference at the interface and atomic mobilities on the evolution of interfacial structure were systematically investigated. The results indicated that the discontinuity of the chemical potential at the interface, caused by the sharp change in the concentration at the interface, lead to periodical layered structures with alternating phases formed near the interface of the diffusion couple. The number of the periodical layered structures increased with a decrease in the initial concentration fluctuations. The initial concentration difference at the interface and atomic mobilities of the elements had little effect on the number of the periodical layered structures, but had great influence on the formation time and coarsening process of the periodical layered structures.

**Key words:** spinodal decomposition; concentration fluctuations; layered structure; interface; atomic mobility