

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24*71:539.25

КИНЕТИКА ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ПРОЦЕССОВ
ВЫДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ
ПО РАЗМЕРАМ ФАЗЫ Ni₃Al

© 2019 г. Ш. Р. Чжоу^а, Ю. С. Ли^а, *, Л. З. Ян^а, В. С. Лю^а, Л. Х. Чжу^а

^аШкола материаловедения и инженерных наук, Нанкинский университет науки и технологий,
210094 Нанкин, Китай

*e-mail: ysii@njust.edu.cn

Поступила в редакцию 27.02.2017 г.

После доработки 09.10.2018 г.

Принята к публикации 23.10.2018 г.

Количественно исследована кинетика выделения вторичных фаз перекрывающихся процессов от зарождения и роста до коагуляции фазы γ (Ni₃Al) в сплавах Ni–Al с использованием модели управляемого диффузией фазового поля. Обнаружено, что на стадии роста и коагуляции временной показатель среднего радиуса частиц γ -фазы составляет примерно 1/3, тогда как на более поздней стадии стационарной коагуляции он имеет меньшие значения. Скорость уменьшения плотности частиц γ -фазы при стационарной коагуляции выше, чем на стадии роста и коагуляции. На стадии роста и коагуляции распределение частиц по размерам имеет большую ширину, затем величина этого распределения уменьшается, и снова увеличивается на стадии стационарной коагуляции; ширина распределения частиц по размерам, полученная количественным расчетом, превышает значение равное 0.215, предполагаемое в теории Лифшица–Слезова–Вагнера. Более того, на стадии зарождения и роста положение пика распределения частиц по размерам от приведенного радиуса изменяется от 1.0 до значений менее 1.0 на стадии роста и коагуляции, а затем возвращается к значению 1.0 на стадии стационарной коагуляции. Немонотонное изменение кинетики γ -фазы в процессе выделения является обоснованным и теоретически значимым для эволюции кинетики.

Ключевые слова: кинетика, выделение вторичных фаз, распределение частиц по размерам, фазовое поле

DOI: 10.1134/S0015323019040041

ВВЕДЕНИЕ

Жаропрочные сплавы на основе никеля привлекают к себе особое внимание вследствие наличия таких физико-химических свойств как стойкость к окислению и высокотемпературная коррозионная стойкость, высокая длительная прочность, которые важны для практических применений при высоких температурах, особенно при создании газотурбинных двигателей и монокристаллических лопаток турбин реактивных двигателей [1–3]. Эти механические свойства сильно зависят от микроструктуры когерентной упорядоченной γ -Ni₃Al (L_2) фазы, которая выделяется в сплавах Ni–Al из гранцентрированной кубической (ГЦК), обогащенной никелем γ -матрицы [4–6]. Увеличивающийся средний размер γ -фазы и потеря когерентности между γ/γ' могут вызывать деградацию механических свойств сплава [7]. Поэтому все исследования сфокусированы главным образом на кинетике коагуляции γ -фазы, включая такие характеристики как объемная доля, средний радиус частиц, плотность распределения частиц по размерам, которые изучают как экспе-

риментально, так и методами компьютерного моделирования [8–11].

И.М. Лифшиц, В.В. Слезов [12] и С. Вагнер [13] впервые предложили теорию диффузионно-контролируемой коагуляции и сделали вывод, что средний размер частиц $\langle r \rangle$ в стационарном режиме коагуляции пропорционален $t^{1/3}$, а распределение частиц по размерам на стадии коагуляции остается неизменным при масштабировании по среднему размеру частиц. Арделл модифицировал теорию Лифшица–Слезова–Вагнера (ЛСВ), продемонстрировав, что временной показатель 1/3 сохраняется с изменением объемной доли γ -фазы при условии сохранения малой объемной доли этой фазы, а распределение частиц по размерам в γ -фазе становится шире, чем в классической теории ЛСВ [14, 15]. Экспериментальные исследования некоторых сплавов на основе Ni также продемонстрировали временной показатель 1/3 [16, 17]. Авторы работы [18] исследовали методами атомно-зондовой томографии фазовое разделение сплава Ni–6.5Al–9.5Cr ат. %, состаренного при 873 К, и систематически проанализировали кинетику выделения вторичных фаз. При этом они по-

казали, что средний радиус $\langle r \rangle$ приблизительно пропорционален $t^{1/3}$ в состоянии квазистационарной коагуляции. Недавно в [19] было предсказано, что нецелочисленный временной показатель экспоненты n является следствием зависящей от концентрации диффузии через межфазную границу γ/γ' и может быть получен из анализа распределения частиц по размерам. Также были проведены исследования коагуляции γ' -фазы методами моделирования, включая метод фазового поля, метод Монте-Карло и т.д. [20–23].

С другой стороны, в [24] обнаружено, что γ' -фаза изначально кубоидная и демонстрирует тенденцию к центрированию и формированию групп с более длительными временами старения без учета влияния внешнего напряжения. Кроме того, распределение частиц по размерам в γ' -фазе шире, чем предсказывается классической теорией ЛСВ, и затем еще уширяется при увеличении времени старения. П. Штрайттенбергер в [25] изучил влияние объемной доли на диффузионно-контролируемую фазовую коагуляцию и продемонстрировал, что стандартное распределение частиц по размерам становится более широким с увеличением объемной доли γ' -фазы, а амплитуды пиков уменьшаются.

Несмотря на то что проведено много исследований по объемной доле и распределению γ' -фазы в сплавах на основе Ni, в меньшей степени изучена стационарная коагуляция выделившейся фазы с равновесной объемной долей в процессе долговременного старения, а ограниченное число частиц уменьшает точность расчета размера частиц в металлографических экспериментах. Между тем перекрывающиеся кинетика выделения вторичных фаз, роста и коагуляции требует систематиче-

ского исследования сплавов Ni–Al. Поэтому использована диффузионно-контролируемая модель фазового поля (модель концентрационного поля) для изучения перекрывающейся кинетики кристаллизации γ' -фазы Ni₃Al от зарождения и роста до коагуляции с использованием согласованных изменений плотности, средних размеров частиц и распределения частиц по размерам от времени старения в сплавах Ni–Al.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Процесс развития микроструктуры и упорядочение выделившихся фаз в сплавах Ni–Al можно моделировать с помощью временного концентрационного поля $c(\mathbf{r}, t)$ и параметров дальнего порядка $\eta_i(\mathbf{r}, t)$ ($i = 1, 2, 3$), где \mathbf{r} – радиус-вектор, t – время. Исходный термодинамический параметр взят из базы данных CALPHAD [26, 27], а химическая свободная энергия сплава Ni–Al определяется формулой (1) [5, 28], где c представляет собой содержание алюминия, g_0^{Al} и g_0^{Ni} – стандартные химические потенциалы чистого Al и Ni соответственно, L_0, L_1, L_2 и L_3 – параметры взаимодействия избыточной энергии, U_1 и U_4 – параметры энергии связи, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Все указанные параметры являются функциями температуры [27, 29], ниже следующие данные использованы при $T = 873$ К: $g_0^{\text{Al}} = -34289$ Дж/моль, $g_0^{\text{Ni}} = -36611$ Дж/моль, $L_0 = 148254$, $L_1 = 42938$, $L_2 = 24883$, $L_3 = 21807$, $U_1 = 11598$ и $U_4 = 3870$

$$g(c, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = cg_0^{\text{Al}} + (1 - c)g_0^{\text{Ni}} + c(1 - c) \left[L_0 + L_1(2c - 1)^2 + L_3(2c - 1)^3 \right] + 4U_1c^2 \sum_{i=1}^3 \eta_i^2 + 12U_4(1 - 2c)c^2 \sum_{i=1}^3 \eta_i^2 - 48U_4c^3 \eta_1 \eta_2 \eta_3 + \frac{RT}{4} \times \left\{ \begin{aligned} & [c(1 + \eta_1 + \eta_2 + \eta_3)] \ln [c(1 + \eta_1 + \eta_2 + \eta_3)] + [1 - c(1 + \eta_1 + \eta_2 + \eta_3)] \ln [1 - c(1 + \eta_1 + \eta_2 + \eta_3)] + \\ & + [c(1 - \eta_1 - \eta_2 + \eta_3)] \ln [c(1 - \eta_1 - \eta_2 + \eta_3)] + [1 - c(1 - \eta_1 - \eta_2 + \eta_3)] \ln [1 - c(1 - \eta_1 - \eta_2 + \eta_3)] + \\ & + [c(1 - \eta_1 + \eta_2 - \eta_3)] \ln [c(1 - \eta_1 + \eta_2 - \eta_3)] + [c(1 + \eta_1 - \eta_2 - \eta_3)] \ln [c(1 + \eta_1 - \eta_2 - \eta_3)] + \\ & + [1 - c(1 + \eta_1 - \eta_2 - \eta_3)] \ln [1 - c(1 + \eta_1 - \eta_2 - \eta_3)] \end{aligned} \right\}. \quad (1)$$

Полная свободная энергия F системы определяется выражением

$$F = \int_V \left[f(c, \eta_i) + \frac{\alpha}{2} (\nabla c)^2 + \sum_{i=1}^3 \frac{\beta}{2} (\nabla \eta_i)^2 + E_{el} \right] dV, \quad (2)$$

где V – объем системы, $f(c, \eta_i)$ – объемная химическая плотность свободной энергии, которая определяет основные термодинамические свой-

ства системы, $f(c, \eta_i) = g(c, \eta_i)/V_m$, V_m – молярный объем, α и β – коэффициенты градиента энергии состава и параметров порядка соответственно, E_{el} представляет собой плотность упругой энергии и выражается формулой (3) [30]

$$E_{el} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij}^{el} \epsilon_{kl}^{el}, \quad (3)$$

где C_{ijkl} – тензор упругих модулей, $\epsilon_{ij}^{el} = \epsilon_{ij} - \epsilon_{ij}^0$ – упругая деформация, ϵ_{ij} – полная деформация,

связанная со смещением, подробное описание которой можно найти в литературе [31, 32], ε_{ij}^0 – собственные деформации, определяемые выражением $\varepsilon_{ij}^0 = \varepsilon_0 \delta_{ij} \delta_c$, $\varepsilon_0 = (1/a)(da/dc)$ – коэффициент расширения решетки, δ_{ij} – символ Кронекера, $\delta_c = c - c_0$, где c_0 – номинальный состав сплава. Средний модуль упругости рассчитывается по формуле $C_{ijkl} = \lambda C_{ijkl}^{\gamma'} + (1 - \lambda)C_{ijkl}^{\gamma}$, где λ – объемная доля γ' -фазы.

Температурная эволюция $c(\mathbf{r}, t)$ и $\eta_i(\mathbf{r}, t)$ ($i = 1, 2, 3$) может быть определена путем решения нелинейного диффузионного уравнения Кана–Хилларда и нестационарных уравнений Гинзбурга–Ландау [6]:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \left[M_c \nabla \frac{\delta F}{\delta c(\mathbf{r}, t)} \right] + \xi_c(\mathbf{r}, t); \quad (4)$$

$$\frac{\partial \eta_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -M_{\eta} \frac{\delta F}{\delta \eta_i(\mathbf{r}, t)} + \xi_i(\mathbf{r}, t) \quad (i = 1, 2, 3), \quad (5)$$

где M_c и M_{η} – химическая подвижность и подвижность межфазной границы, $M_c = c(1 - c)[cM_{Ni} + (1 - c)M_{Al}]$ [31, 32], а M_{Ni} и M_{Al} – атомная подвижность никеля и алюминия. $\xi_c(\mathbf{r}, t)$ и $\xi_i(\mathbf{r}, t)$ – величины случайных шумов, моделирующие флуктуации состава и параметров дальнего порядка соответственно. Величины значений шумов для параметров состава и порядка приняты, как $[-0.08, 0.08]$ и $[-0.01, 0.01]$ соответственно, которые добавляются к исходным параметрам состава и порядка для запуска процессов образования центров кристаллизации, чтобы преодолеть потенциальный барьер; величины шумов удовлетворяют флуктуационно-диссипативной теореме [33]. Значение шума добавляется на каждом временном шаге при начальном расчете до тех пор, пока система не сможет эволюционировать автоматически [5].

Уравнения (4) и (5) решаются численно путем подстановки в них уравнения (2) и преобразования в безразмерные уравнения:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}^*, t^*)}{\partial t^*} = \nabla^* \left[\chi c(1 - c) \nabla^* \left(\frac{\partial f^*(c, \eta_i)}{\delta c} - \alpha^* (\nabla^*)^2 c + \frac{\delta E_{el}^*}{\delta c} \right) \right] + \xi_c^*(\mathbf{r}^*, t^*); \quad (6)$$

$$\frac{\partial \eta_i(\mathbf{r}^*, t^*)}{\partial t^*} = - \left[\frac{\partial f^*(c, \eta_i)}{\delta \eta_i} - \beta^* (\nabla^*)^2 \eta_i \right] + \xi_i^*(\mathbf{r}^*, t^*) \quad (i = 1, 2, 3), \quad (7)$$

где $\nabla^* = \partial/\partial(\mathbf{r}/l)$, $f^*(c, \eta_i) = f(c, \eta_i)/|\Delta f|$, $E_{el}^* = E_{el}/|\Delta f|$, $\alpha^* = \alpha/|\Delta f|^2$, $\beta^* = \beta/|\Delta f|^2$, $\xi_c^*(\mathbf{r}^*, t^*)$ и $\xi_i^*(\mathbf{r}^*, t^*)$ представляют собой безразмерный вид величин $\xi_c(\mathbf{r}, t)$ и $\xi_i(\mathbf{r}, t)$ соответственно.

Для решения уравнений (6) и (7) используется метод полуявного спектрального анализа Фурье [34, 35]. Вычисления выполнены для безразмерной ячейки $1024\Delta x^* \times 1024\Delta y^*$, приведенное

время $t^* = tM_{\eta}V_m|\Delta f|$, где $|\Delta f|$ является положительной константой, введенной для нормализации свободной энергии и $|\Delta f| = 3.3 \times 10^7$ Дж/м³. Безразмерная длина $\mathbf{r}^* = \mathbf{r}/l$, где $l = 1.5$ нм. Безразмерный коэффициент диффузии $\chi = [cM_{Ni} + (1 - c)M_{Al}]/M_{\eta}l^2$ введен для безразмерной подвижности [28, 36], и его значение составляет 4×10^{-4} . В бинарном сплаве Ni–Al значение $cM_{Ni} + (1 - c)M_{Al}$ аппроксимировано как константа $D_0/k_B T$ [36], где коэффициент диффузии $D_0 = 0.0146$ м²/с, k_B – постоянная Больцмана. Безразмерная длина сетки и временной шаг составляют $\Delta x^* = \Delta y^* = 0.3$ and $\Delta t^* = 5 \times 10^{-3}$ соответственно. Безразмерные коэффициенты градиента концентрации и градиента параметра порядка равны $\alpha^* = 33.67$ и $\beta = 0.08$ соответственно. Несоответствие параметров кристаллической решетки между фазами γ - и γ' -фазами составляет 0.0039, упругие константы γ - и γ' -фаз при 873 К равны $C_{11}^{\gamma} = 214.27$ ГПа, $C_{12}^{\gamma} = 149.85$ ГПа, $C_{44}^{\gamma} = 100.8$ ГПа и $C_{11}^{\gamma'} = 211.53$ ГПа, $C_{12}^{\gamma'} = 149.34$ ГПа, $C_{44}^{\gamma'} = 106.45$ ГПа соответственно [37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция микроструктуры γ' -фазы в сплавах Ni–15.8 ат. % Al при температуре 873 К показана на рис. 1. Интенсивность черного цвета показывает содержание алюминия в составе сплава, то есть чем больше содержание, тем выше интенсивность. Таким образом, белые и черные области представляют собой γ' -фазу и γ -матрицу соответственно. На начальной стадии выделения объемная свободная энергия и свободная энергия границы раздела фаз контролируют рост γ' -фазы. При росте γ' -фазы основную роль играет энергия упругой деформации [5]. Микроскопическая структура γ' -фазы изменяется от сферической к кубической под влиянием упругой деформации, как показано на рис. 1а и 1б, морфология γ' -фазы подобна экспериментальным результатам [17]. Поскольку упругое взаимодействие бесконечно дальнего действия, это приводит к сильной пространственной корреляции между участками γ' -фазы, т.е. расположению γ' -фазы вдоль мягких упругих направлений [10] и [01] в двумерном пространстве [7, 38], как показано на рис. 1в и 1г. Как видно из рис. 1б–1г, во время коагуляции γ' -фазы в сплавах Ni–15.8 ат. % Al происходит Оствальдовское созревание и механизмы укрупнения за счет коалесценции.

На рис. 2 показано изменение объемной доли γ' -фазы в сплавах Ni–Al, состаренных при 873 К

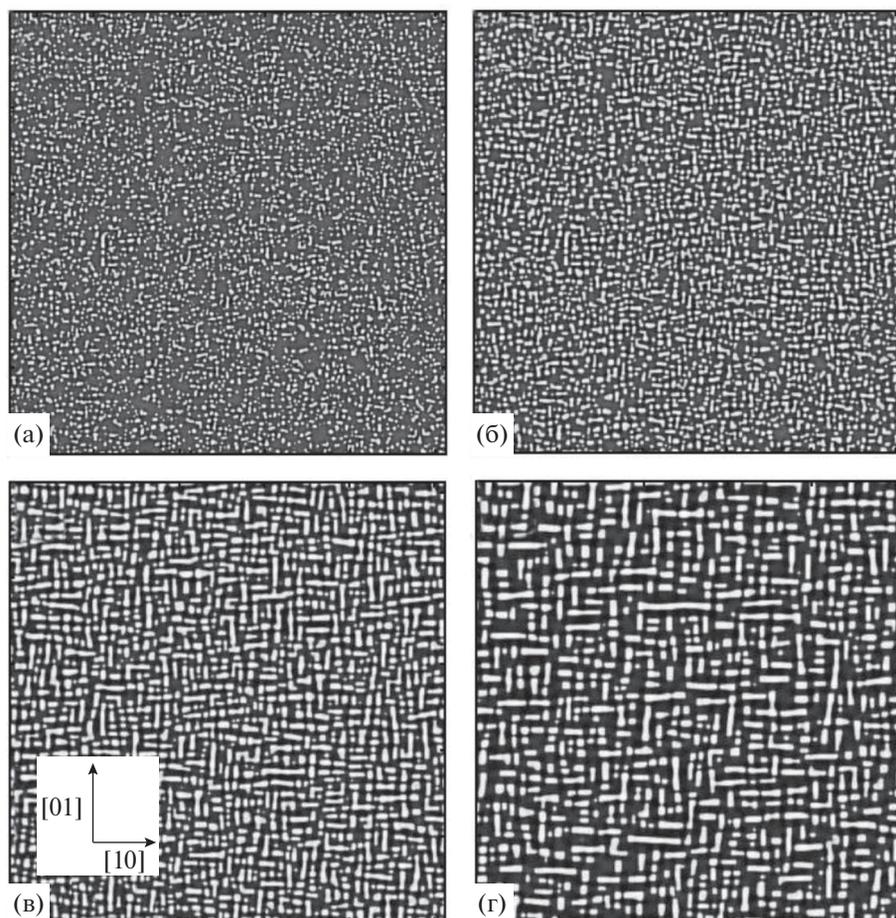


Рис. 1. Эволюция микроструктуры γ -фазы в сплавах Ni–15.8 ат. % Al при 873 К. $t^* = 20$ (а); $t^* = 50$ (б); $t^* = 200$ (в); $t^* = 500$ (г).

со значениями $c_{Al} = 15.4, 15.6$ и 15.8 ат. %. Объемная доля рассчитывается как отношение площади, занимаемой γ -фазой, к общей площади ячейки моделирования. Объемная доля быстро возрастает на начальной стадии выделения. Затем увеличение объемной доли γ -фазы замедляется и достигает равновесных значений и остается почти постоянной при значениях приведенного времени t^* более 300, 200 и 150 для $c_{Al} = 15.4, 15.6$ и 15.8 ат. %, соответственно, как указано пунктирной линией на рис. 2.

Исходя из этого, равновесные значения объемной доли можно рассматривать как 0.30, 0.34 и 0.37 при $t^* = 300, 200$ и 150 соответственно для сплавов с содержанием алюминия $c_{Al} = 15.4, 15.6$ и 15.8 ат. %, после чего выделение и рост закончены, и γ -фаза больше не поглощает растворенные атомы из γ -матрицы. Мы можем заключить, что объемная доля γ -фазы возрастает с увеличением содержания алюминия на стадии стационарной коагуляции.

На рис. 3а представлены временные показатели m , полученные путем подгонки логарифмических данных плотности N_s и безразмерного вре-

мени t^* ; скорректированные коэффициенты смешанной корреляции R^2 проведенной подгонки. Плотность N_s определяется как количество γ -фа-

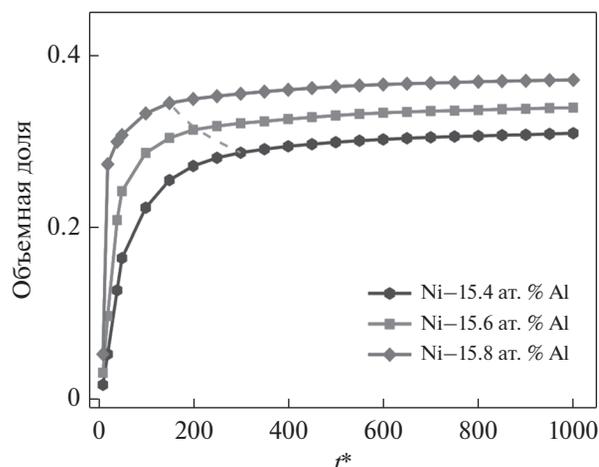


Рис. 2. Изменение объемной доли γ -фазы от времени старения в сплавах Ni–Al при 873 К с содержанием алюминия $c_{Al} = 15.4, 15.6$ и 15.8 ат. %. (По оси ординат отложены значения объемной доли.)

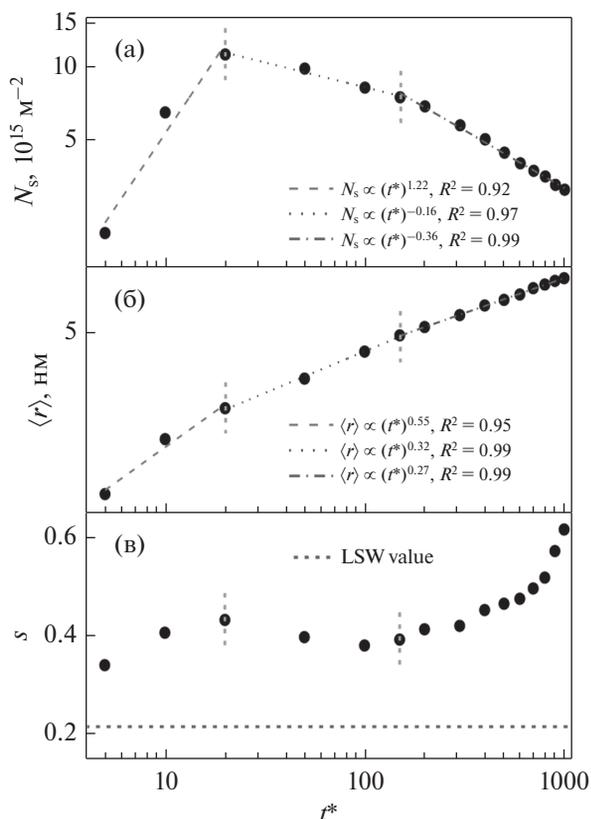


Рис. 3. Изменение плотности N_s , среднего радиуса $\langle r \rangle$ и стандартного отклонения s в зависимости от времени старения в сплаве Ni–15.8 ат. % Al при 873 К.

зы на единицу площади. Из рис. 3а видно, что плотность γ' -фазы быстрее увеличивается на начальной стадии выделения, когда безразмерное время меньше $t^* = 20$. Стадия быстрого увеличения N_s имеет место до значений $t^* = 50$ и 40 для сплавов с содержанием алюминия $c_{\text{Al}} = 15.4$ и 15.6 ат. % соответственно. В сочетании с изменением во времени объемной доли γ' -фазы на рис. 2 процесс выделения можно разделить на три ста-

дии: образование центров кристаллизации и рост, рост и коагуляция, стадия стационарной коагуляции, как обозначено вертикальными пунктирными линиями на рис. 3. Однако нет четкой границы между каждым последующим процессом, поэтому выделение γ' -фазы представляет собой совмещение или перекрывание процессов зарождения, роста и коагуляции. Стадии выделения γ' -фазы показывают хорошее согласие с экспериментальными результатами в сплавах Ni–Al–Cr при 873 К [39].

Временные показатели плотности составляют 0.64, 1.14 и 1.22 на стадии зарождения и роста для сплавов с содержанием алюминия $c_{\text{Al}} = 15.4$, 15.6 и 15.8 ат. % соответственно. Очевидно, что более высокое содержание алюминия приводит к большей плотности на начальной стадии выделения, что также показано на рисунке 2 как быстро увеличивающаяся объемная доля γ' -фазы.

Как продемонстрировано на рис. 3а, 3б, рост γ' -фазы сопровождается коагуляцией при значениях $t^* = 20$, а коагуляция приводит к уменьшению плотности. На стадии стационарной коагуляции Оствальдовское созревание и укрупнение за счет коалесценции γ' -фазы приводят к резкому снижению плотности при $t^* > 150$ для сплава Ni–15.8 ат. % Al; временной показатель плотности составляет -0.36 для сплава Ni–15.8 ат. % Al на стадии коагуляции в стационарном состоянии, тогда как его значение на стадии роста и коагуляции составляет -0.16 , т.е. плотность быстрее уменьшается на стадии стационарной коагуляции. В работе [40] продемонстрировано, что плотность γ' -фазы незначительно уменьшается на стадии роста и показывает более быстрое снижение на стадии коагуляции. Следует отметить, что в отличие от данных, приведенных в табл. 1, показатель времени для плотности увеличивается с увеличением содержания алюминия, то есть скорость уменьшения плотности увеличивается с увеличением содержания Al.

Таблица 1. Кинетические параметры сплавов Ni–Al с содержанием алюминия $c_{\text{Al}} = 15.4$, 15.6 и 15.8 ат. %, составленных при 873 К, для разных стадий

Сплав	Кинетические стадии	m	n	s
Ni–15.4 ат. % Al	Образование центров кристаллизации и рост	0.64	0.58	0.38
	Рост и коагуляция	–0.33	0.29	0.28
	Стационарная коагуляция	–0.39	0.22	0.46
Ni–15.6 ат. % Al	Образование центров кристаллизации и рост	1.14	0.45	0.36
	Рост и коагуляция	–0.27	0.3	0.33
	Стационарная коагуляция	–0.37	0.25	0.43
Ni–15.8 ат. % Al	Образование центров кристаллизации и рост	1.22	0.55	0.37
	Рост и коагуляция	–0.16	0.32	0.37
	Стационарная коагуляция	–0.36	0.27	0.49

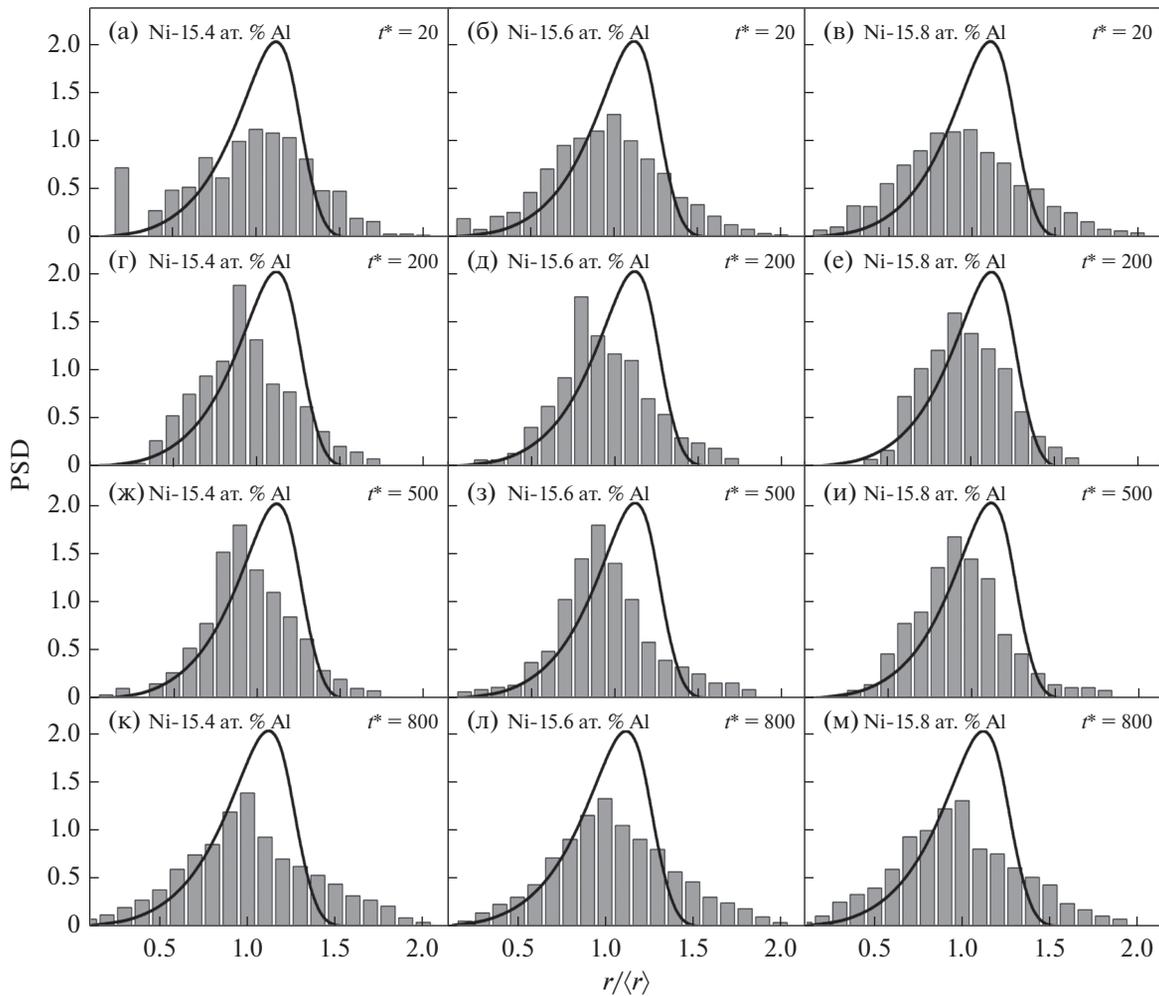


Рис. 4. Изменение распределения частиц по размерам γ' -фазы (гистограммы) и теории ЛСВ (линии) от времени старения в сплавах Ni–Al при 873 К с содержанием алюминия $c_{Al} = 15.4$ ат. % (а), (г), (ж) и (к); $c_{Al} = 15.6$ ат. % (б), (д), (з) и (л); $c_{Al} = 15.8$ ат. % (в), (е), (и) и (м). (По оси ординат представлено распределение частиц по размерам.)

Показатели n среднего радиуса частиц $\langle r \rangle$ выводятся из соотношения $\langle r \rangle \sim (t^*)^n$, как показано на рис. 3б, а их значения для разных этапов выделения фазы представлены в табл. 1. Видно, что средний радиус частиц γ' -фазы увеличивается с увеличением времени старения для всех трех сплавов Ni–Al. По мере роста и коагуляции γ' -фазы энергия упругой деформации возрастает [7], что может привести к различию в размере частиц γ' -фазы при различном содержании алюминия, но при одинаковых временах старения.

Временные показатели для среднего радиуса частицы получены путем линейной подгонки логарифмических данных каждой динамической стадии, и их значения представлены в табл. 1. Показано, что скорость увеличения среднего размера частиц снижается по мере роста и коагуляции γ' -фазы, а значения показателей n на стадии роста и коагуляции составляют 0.29, 0.3 и 0.32 для систем с содержанием алюминия $c_{Al} = 15.4$, 15.6 и

15.8 ат. % соответственно. Показатели степени n для стадии стационарной коагуляции также возрастают от 0.22 до 0.25 и 0.27 при увеличении содержания алюминия. Вследствие этого можно сделать вывод, что скорость коагуляции возрастает с увеличением содержания Al. Стоит отметить, что показатель степени n равен приблизительно $1/3$ в классической теории ЛСВ на стадии роста и коагуляции, тогда как на стадии стационарной коагуляции он имеет малые значения. В [17] были проведены исследования нанокристаллической структуры и композиционных путей в процессе выделения $\gamma'(L_2)$ -фазы в сплаве Ni–Al–Cr при 873 К с использованием атомно-зондовой томографии. Было показано, что величина $\langle r \rangle$ составляет 0.29 ± 0.05 , когда рост и коагуляция работают одновременно, а это значение намного меньше, чем предсказано в модели ЛСВ.

На рис. 4 продемонстрировано изменение распределения частиц γ' -фазы по размерам в зависимо-

сти от времени старения сплавов Ni–Al при 873 К с содержанием алюминия $c_{Al} = 15.4, 15.6$ и 15.8 ат. %. Данные представлены в нормированной форме и нанесены на график в зависимости от нормированного размера частиц $u = r/\langle r \rangle$, где $\langle r \rangle$ – средний радиус γ' -фазы, а сплошная линия построена с использованием классической теории ЛСВ [41]. На рис. 4а–4в показано, что на стадии зарождения и роста максимальные значения распределения частиц по размерам намного меньше, чем значения, полученные в теории ЛСВ. Затем максимальные значения распределения частиц по размерам увеличиваются со временем старения на стадии роста и коагуляции, а пики становятся почти равными значениям, полученным в классической теории ЛСВ при $t^* = 200$ (см. рисунок 4г). Тем не менее максимальные значения распределения частиц по размерам уменьшаются на стадии стационарной коагуляции, как показано на рис. 4ж–4м. При $t^* = 800$ максимальные значения распределения частиц по размерам составляют 1.38, 1.33 и 1.31 для содержания алюминия $c_{Al} = 15.4, 15.6$ и 15.8 ат. % соответственно. Можно сделать вывод, что пики распределения частиц по размерам несколько уменьшаются с увеличением содержания алюминия, а их значения меньше, чем предсказывается теорией ЛСВ на стадии стационарной коагуляции.

Результаты, полученные в работе [7], показали, что максимумы распределения частиц по размерам остаются примерно на уровне 1.2, когда объемная доля γ' -фазы составляет 0.35, а амплитуды пиков флуктуируют с изменением объемной доли γ' -фазы. В работах [25] и [42] был сделан вывод, что максимальная амплитуда распределения частиц по размерам уменьшается с увеличением доли частиц.

Стоит отметить, что с развитием процесса старения пики распределения частиц по размерам, соответствующие нормированному значению $u = r/\langle r \rangle$, постепенно переходили от значений $u = 1.0$ на стадии зарождения и роста ($t^* < 20$) до значений менее 1.0 на стадии роста и коагуляции ($20 < t^* < 150$), а затем снова переходили к значению 1.0 на стадии стационарной коагуляции ($150 < t^* < 800$) (см. рис. 4). Изменение положения пика показывает, что начальная равномерно распределенная γ' -фаза эволюционирует в частично коагулированную фазу, а затем происходит стационарная коагуляция. Кроме того, область распределения частиц по размерам становится узкой при $30 < t^* < 200$, а затем становится широкой с увеличением времени старения. Несмотря на то что ширина распределения частиц по размерам не имеет очевидных изменений с увеличением содержания алюминия, полученные данные хорошо согласуются с предыдущими результатами, полученными в работе [43].

Для количественного анализа ширины распределения частиц по размерам используется стандартное отклонение s , которое представляет собой ширину функции распределения [44]

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (u_i - 1)^2}, \quad (8)$$

где $u_i = r/\langle r \rangle$, N – общее количество частиц.

Можно также видеть, что ширина распределения частиц по размерам в сплаве Ni–15.8 ат. % Al изменяется с увеличением времени старения, как это показано на рис. 3в, где пунктирная линия представляет собой значение 0.215, полученное из теории ЛСВ [44]. На стадии зарождения и роста стандартное отклонение s увеличивается со временем старения из-за непрерывного выделения частиц вследствие зарождения, тогда как область становится узкой на стадии роста и коагуляции. По мере того как процесс выделения переходит в стадию стационарной коагуляции, ширина распределения частиц по размерам увеличивается со временем старения. Стоит отметить, что ширина распределения частиц по размерам, полученная путем количественного расчета, имеет большее значение, чем 0.215, предполагаемое теорией ЛСВ, и это хорошо согласуется с результатами предыдущих расчетов [24]. Настоящие результаты показывают, что ширина и пик распределений частиц по размерам флуктуируют на стадиях начального выделения и на стадии роста и коагуляции, в которых объемная доля увеличивается; ширина распределения возрастает, а амплитуда пика уменьшается, когда происходит стационарная коагуляция и объемная доля γ' -фазы остается постоянной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эволюция структуры и кинетика коагуляции γ' -фазы сплавов Ni–15.4, 15.6 и 15.8 ат. % Al, состаренных при 873 К, количественно исследованы с использованием модели управляемого диффузией фазового поля. Процесс выделения γ' -фазы является трехстадийным процессом, который представляет собой зарождение и рост, рост и коагуляцию, стадию стационарной коагуляции. На стадии стационарной коагуляции плотность числа частиц γ' -фазы демонстрирует большее снижение, чем на стадиях роста и коагуляции. Показатели среднего радиуса частиц n на стадии роста и коагуляции имеют значения, близкие к 1/3 для систем с содержанием алюминия 15.4, 15.6 и 15.8 ат. % соответственно, в то время как показатели n имеют значения меньшие, чем 1/3 при переходе в стадию стационарной коагуляции. Более того, амплитуды пиков распределения частиц по размерам несколько уменьшаются с увеличением содержания алюминия, и их значения меньше,

чем предсказывается теорией ЛСВ для стадии стационарной коагуляции. Ширина распределения частиц по размерам увеличивается на стадии зарождения и роста, а затем уменьшается на стадии роста и коагуляции, и снова увеличивается при непрерывном старении, тогда как эта величина не показывает очевидных изменений с увеличением содержания алюминия. Ширина распределений частиц по размерам, полученная количественным расчетом, имеет большие значения, чем предлагаемое значение 0.215, полученное из теории ЛСВ.

Эта работа была поддержана Национальным фондом естественных наук Китая [Грант № 51571122], Фондами фундаментальных исследований для центральных университетов [Грант № 30916015107] и Проектом инноваций выпускников провинции Цзянсу [Грант № SJZZ16_0078].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rai K., Trpathy H., Hajra R.N., Raju S., Sarojal S. Thermophysical properties of Ni based super alloy 617 // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 698. P. 442–450.
- Pang Y.X., Li Y.S., Wu X.C., Liu W., Hou Z.Y. Phase-field simulation of diffusion-controlled coarsening kinetics of γ phase in Ni–Al alloy // *Int. J. Mater. Res.* 2015. V. 106. № 2. P. 108–113.
- Tsukada Y., Murata Y., Koyama T., Miura N., Kondo Y. Creep deformation and rafting in nickel-based superalloys simulated by the phase-field method using classical flow and creep theories // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 6378–6386.
- Rubin G., Khachaturyan A.G. Three-dimensional model of precipitation of ordered intermetallics // *Acta Mater.* 1999. V. 47. № 7. P. 1995–2002.
- Wang J.C., Osawa M., Yokokawa T., Harada H., Enomoto M. Modeling the microstructural evolution of Ni-base superalloys by phase field method combined with CALPHAD and CVM // *Comput. Mater. Sci.* 2007. V. 39. № 4. P. 871–879.
- Lu Y.L., Zhang L.C., Chen Y.P., Chen Z., Wang Y.X. Phase-field study for the pre-precipitation process of $L1_2$ – Ni_3Al phase in Ni–Al–V alloy // *Intermetallics* 2013. V. 38. P. 144–149.
- Vaithyanathan V., Chen L.Q. Coarsening of ordered intermetallic precipitates with coherency stress // *Acta Mater.* 2002. V. 50. № 16. P. 4061–4073.
- Pollock T.M., Argon A.S. Directional coarsening in nickel-base single crystals with high volume fractions of coherent precipitates // *Acta metal. Mater.* 1994. V. 42. № 6. P. 1859–1874.
- Morrison C.B., Weninger J., Sudbrack C.K., Mao Z.G., Noebe R.D., Seidman D.N. Effects of solute concentrations on kinetic pathways in Ni–Al–Cr alloys // *Acta Mater.* 2008. V. 56. № 14. P. 3422–3438.
- Kundin J., Mushongera L., Goehler T., Emmerich H. Phase-field modeling of the γ -coarsening behavior in Ni-based superalloys // *Acta Mater.* 2012. V. 60. № 9. P. 3758–3772.
- Tsukada Y., Koyama T., Murata Y., Miura N., Kondo Y. Estimation of γ/γ' diffusion mobility and three-dimensional phase-field simulation of rafting in a commercial nickel-based superalloy // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 83. P. 371–374.
- Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // *J. Phys. Chem. Solids.* 1961. V. 19. P. 35–50.
- Wagner C. Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (ostwald-reifung) // *Z. Elektrochem* 1961. V. 65. P. 581–591.
- Ardell A.J. Isotropic fiber coarsening in unidirectionally solidified eutectic alloys // *Metall. Trans.* 1972. V. 3. P. 1395–1401.
- Ardell A.J. The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations // *Acta. Metall.* 1972. V. 20. P. 61–71.
- Schmuck C.P., Soisson F., Blavette D. Ordering and phase separation in low supersaturated Ni–Cr–Al alloys: 3D atom probe and Monte Carlo simulation // *Mater. Sci. Eng. A* 1998. V. 250. P. 99–103.
- Sudbrack C.K., Yoon K.E., Noebe R.D., Seidman D.N. Temporal evolution of the nanostructure and phase compositions in a model Ni–Al–Cr alloy // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 3199–3210.
- Booth-Morrison C., Zhou Y., Noebe R.D., Seidman D.N. On the nanometer scale phase separation of a low-super saturation Ni–Al–Cr alloy // *Philos. Mag.* 2010. V. 90(1–4). P. 7–28.
- Ardell A.J. Non-integer temporal exponents in trans-interface diffusion-controlled coarsening // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. № 13. P. 6133–6148.
- Sheng G., Wang T., Du Q., Chen L.Q. Coarsening Kinetics of a Two Phase Mixture with Highly Disparate Diffusion Mobility // *Commun. Comput. Phys.* 2010. V. 8. № 2. P. 249–264.
- Chandran M. Multiscale *ab initio* simulation of Ni-based alloys: Real-space distribution of atoms in $\gamma + \gamma'$ phase // *Comput. Mater. Sci.* 2015. V. 108. P. 192–204.
- Kitashima T., Harada H. A new phase-field method for simulating γ' precipitation in multicomponent nickel-base superalloys // *Acta Mater.* 2009. V. 57. № 6. P. 2020–2028.
- Lin H.K., Chen C.C., Lan C.W. A simple anisotropic surface free energy function for three-dimensional phase field modeling of multi-crystalline crystal growth // *J. Cryst. Growth* 2013. V. 362. № 1. P. 62–65.
- Qiu Y.Y. Coarsening kinetics of γ' precipitates in Ni–Al and Ni–Al–Mo alloys // *J. Materials Science // J. Mater. Sci.* 1996. V. 31. № 16. P. 4311–4319.
- Streitenberger P. Analytical description of phase coarsening at high volume fractions // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 5026–5035.
- Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // *Calphad* 1991. V. 15. P. 317–425.
- Absara I., Dupin N., Lukas H. L., Sundman B. Thermodynamic assessment of the Al–Ni system // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 247. P. 20–30.
- Zhu J.Z., Liu Z.K., Vaithyanathan V., Chen L.Q. Linking phase-field model to CALPHAD: application to pre-

- cipitate shape evolution in Ni–base alloys // *Scri. Mater.* 2002. V. 46. P. 401–406.
29. *Zhu J.Z., Wang T., Ardell A.J., Zhou S.H., Liu Z.K., Chen L.Q.* Three-dimensional phase-field simulations of coarsening kinetics of γ' particles in binary Ni–Al alloys // *Acta Mater.* 2004. V. 52. P. 2837–2845.
30. *Khachaturyan A.G.* Theory of Structural Transformations in Solids (Wiley & Sons, N.Y., 1983).
31. *Hu S.Y., Chen L.Q.* A phase-field model for evolving microstructures with strong elastic inhomogeneity // *Acta Mater.* 2001. V. 49. P. 1879–1890.
32. *Li Y.S., Zhu H., Zhang L., Cheng X.L.* Phase decomposition and morphology characteristic in thermal aging Fe–Cr alloys under applied strain: A phase-field simulation // *J. Nucl. Mater.* 2012. V. 429. P. 13–18.
33. *Kubo R.* The fluctuation–dissipation theorem // *Rep. Prog. Phys.* 2002. V. 29. № 1. P. 255–284.
34. *Chen L.Q., Shen J.* Application of semi-implicit fourier-spectral method to phase field equations // *Comp. Phys. Commun.* 1998. V. 108. P. 147–158.
35. *Zhu J.Z., Chen L.Q.* Coarsening kinetics from a variable-mobility Cahn–Hilliard equation: application of a semi-implicit fourierspectral method // *Phys. Rev. E* 1999. V. 60. P. 3564–3572.
36. *Mohanty R.R., Leon A., Sohn Y.H.* Phase-field simulation of interdiffusion microstructure containing fcc- γ and L1₂- γ' phases in Ni–Al diffusion couples // *Comp. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 301–308.
37. *Ardell A.J.* The effects of elastic interactions on precipitate microstructural evolution in elastically inhomogeneous nickel-base alloys // *Philos. Mag.* 2014. V. 94. P. 2101–2130.
38. *Boisse J., Lecoq N., Patte R., H. Zapolsky.* Phase-field simulation of coarsening of γ precipitates in an ordered γ' matrix // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 6151–6158.
39. *Plotnikov E.Y., Mao Z.G., Noebbe R.D., Seidman D.N.* Temporal evolution of the $\gamma(\text{fcc})/\gamma'$ (L1₂) interfacial width in binary Ni–Al alloys // *Scripta Mater.* 2014. V. 70. № 1. P. 51–54.
40. *Wen Y.H., Wang B., Simmons J.P., Wang Y.* A phase-field model for heat treatment applications in Ni–based alloys // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 2087–2099.
41. *Yoon K.E., Noebe R.D., Seidman D.N.* Effects of rhenium addition on the temporal evolution of the nanostructure and chemistry of a model Ni–Cr–Al superalloy. I: experimental observations // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 1145–1157.
42. *Kim S.G.* Large-scale three-dimensional simulation of Ostwald ripening // *Acta Mater.* 2007. V. 55. № 19. P. 6513–6525.
43. *Ma Y., Ardell A.J.* Coarsening of γ (Ni–Al solid solution) precipitates in a γ' (Ni₃Al) matrix; a striking contrast in behavior from normal γ/γ' alloys // *Scripta Mater.* 2005. V. 52. P. 1335–1340.
44. *Ma Y.* Coarsening kinetics and morphological evolution of nickel-*x* (solid solution) precipitates in ordered nickel alloys (*x* = aluminum, germanium). University of California–Los Angeles, Los Angeles, 2005.