

热力耦合作用下镍基合金生长取向的微观相场研究

杨 坤^{1,2}, 吉 楠¹, 沙 婷³, 杨 放¹, 王海涛¹, 陈 铮²

(1. 石油管工程技术研究院, 陕西 西安 710077)

(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(3. 中国航天科技集团公司第九研究院第七七一研究所, 陕西 西安 710054)

摘 要: 基于耦合外应力及交变温度场的微观相场动力学模型, 以镍基合金为对象, 研究了在沉淀过程中结构相的生长取向及合金元素分配。结果表明: 交变温度场不能改变合金的生长取向及结构相的析出顺序。交变温度场条件下, 合金 Al 含量较高时, L₁₂相先析出; V 含量较高时, DO₂₂相先析出; 拉应力作用时, L₁₂及 DO₂₂结构相垂直于应力方向生长。[001]方向拉应力下、L₁₂相先析出时, DO₂₂相在[100]取向上的生长受到促进; 当在[100]方向拉应力下、DO₂₂相先析出时, L₁₂相在[001]取向上的生长受到促进。随着交变高温温度的降低, L₁₂相体积分数随温度的波动幅度显著降低而 DO₂₂相的变化则相对较小。

关键词: 生长取向; 交变温度场; 镍基合金; 微观相场

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1869-06

镍基合金以其优异高温性能, 作为重要的高温结构合金广泛应用于航空发动机、火箭发动机及燃气轮机等领域的关键部件。L₁₂结构相是镍基合金的主要强化相, 其生长取向选择取决于各种外加、内在要素及其耦合效应, 对力学性能有重要的影响, 探讨在不同要素作用下 L₁₂结构相生长取向选择的规律与机制, 是镍基合金的组织优化、性能提升的核心研究内容之一^[1-3]。

化学冶金通过改变镍基合金的化学成分, 以得到期望的显微结构和组织性能; 物理冶金是依靠加热、冷却等手段控制材料的相变, 形成新的显微结构, 提升合金性能; 力学冶金则是利用内外应力的综合作用来实现组织的变形, 从而获得所需的几何形状和力学性能。在实际条件下, 三者的关系往往是相互关联相互制约的, 综合作用改变合金内部的势能分布, 从而影响合金在沉淀过程中的生长行为, 改变其性能^[4,5]。

应力会诱发合金原子的定向扩散, 相界由于内部合金原子的定向扩散而发生定向迁移, 形成结构相的生长取向。多结构相共存时, 某一相的减少会为其他相的生长提供合金原子, 形成结构相间的竞争生长, 而这个过程受到原子扩展通道的制约^[6,7]。在实际的处理过程中, 沉淀时存在复杂的应力作用、不同的温度梯度变化以及复杂应力与变化温度场的共同作用。而

热、力耦合作用时, 沉淀相内原子的扩散行为、相界的迁移行为以及结构相的生长及取向行为会与单因素环境下的过程有较大的不同、更贴近于实际, 因此研究复杂温度环境及应力条件下结构相的形貌演化及生长取向具有重要的意义。

在合金的沉淀过程中, 沉淀环境的改变会显著影响结构相的形核、生长及粗化过程, 从而制约其生长取向行为。而在此阶段, 合金体系处于一个高浓度梯度非线性状态, 且伴随有原子簇聚、原子扩散、形核生长及结构相分解、结构相无序转变等一系列复杂过程。因此, 传统的实验手段较难对其进行研究和分析。微观相场动力学模型是利用原子在晶格上的跃迁几率 $x(r, t)$ (即原子在格点 r 和时刻 t 的占位几率) 作为变量, 来研究相的微观结构信息 (原子配位、组织结构、原子浓度、占位几率等)。模型的计算尺度达到原子级, 可获得不同时刻的系统信息, 进而描述整个过程, 包括原子簇聚、有序化、相界的迁移及相的生长粗化, 对合金沉淀这一复杂过程可以进行有效的分析和研究。利用模拟结果可对实验进行一定程度的理论指导、分析、验证及解释, 在原理上具有一定的优势^[8-12]。

1 原理和方法

微观相场方程以原子占据晶格位置的几率为场变

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51404294); 中国博士后科学基金 (2014M562449); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目 (2011JQ6017)

作者简介: 杨 坤, 男, 1985 年生, 博士, 石油管工程技术研究院, 陕西 西安 710077, 电话: 029-81887823, E-mail: yangkunlo@126.com

量来描述原子组态的几率和相形貌，是 Cahn-Hilliard 扩散方程的微观离散格点形式，由 Khachaturyan 创建，T. Migazaki^[13]等人做了发展。

$$\begin{cases} \frac{dP_A(r,t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{r'} \left[L_{AA}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_A(r',t)} + L_{AB}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_B(r',t)} \right] + \xi(r,t) \\ \frac{dP_B(r,t)}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{r'} \left[L_{BA}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_A(r',t)} + L_{BB}(r-r') \frac{\partial F}{\partial P_B(r',t)} \right] + \xi(r,t) \end{cases} \quad (1)$$

式 (1) 为微观 Langevin 方程， $L_{\alpha\beta}(r-r')$ 是与单位时间内 α 、 β 原子在格点位置 r 和 r' 上的交换几率有关的常数， $\alpha, \beta=A, B$ 或 C ， F 为体系的总自由能， $\xi(r, t)$ 为随机热噪声项， k_B 为波尔兹曼常数， t 为时间步数， T 为温度。用 $P_A(r, t)$ 、 $P_B(r, t)$ 、 $P_C(r, t)$ 分别代表 A、B 和 C 原子在 t 时刻、占据格点位置 r 的几率， $P_C(r, t) = 1 - P_A(r, t) - P_B(r, t)$ 。

在平均场理论下有：

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{r}'} W(\vec{r} - \vec{r}') P(\vec{r}) P(\vec{r}') + K_B T \sum_{\vec{r}} \left[\frac{P(\vec{r}) \ln P(\vec{r})}{P(\vec{r})} + \frac{(1-P(\vec{r})) \ln(1-P(\vec{r}))}{1-P(\vec{r})} \right] \quad (2)$$

$$W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}') = W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{ch} + W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{el}$$

式中， $W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')$ 为原子间有效作用能，其傅立叶空间下的表达式为 $V(\vec{k})$ ； $W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{el}$ 为弹性交互作用能，其傅里叶空间下的表达式为 $V(\vec{k})_{el}$ ； $W_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')_{ch}$ 为化学交互作用能，其傅里叶空间下的表达式为 $V(\vec{k})_{ch}$ ^[13,14]。

$$V(\vec{k})_{el} = B(\vec{e}) + E_p(\vec{e}) \quad (3)$$

式中， E_p 为外应力引起的弹性应变能， B 为错配引起的弹性能， V 为总弹性能。

对微观 Langevin 方程、自由能表达式进行傅立叶变化，并将自由能项带入微观 Langevin 方程，对其进行 Euler 法求解，可得到不同时刻原子的占位几率，进而获得原子图像及其他数据，如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 交变温度对合金生长取向的影响

图 2 为 $Ni_{75}Al_{6.3}V_{18.7}$ 合金在交变温度及拉应力作用下沉淀过程的原子组织形貌演化图，其中预热温度 $T=1000$ K，沉淀时间 $m=5.0 \times 10^4$ ；交变低温温度 $T_{11}=1000$ K，沉淀时间 $m_{m1}=5.0 \times 10^4$ ；交变高温温度 $T_{12}=1200$ K，沉淀时间 $m_{m2}=5.0 \times 10^4$ ；交变循环次数为 10。从图 2a 可以看出，在此成分下 L_{12} 结构相优先从无序基体中析出并占据大量的格点位置。随后 DO_{22} 结构相从 L_{12} 结构相的相界面处出现、生长、粗化（图 2b）。这一过程中， L_{12} 结构相尺寸逐渐增大、相数量逐渐减少；而 DO_{22} 结构相体积逐渐增大、相尺寸逐渐增大。 $t=1.05 \times 10^5$ ，相的演化基本达到稳定，结构相数量较少、尺寸较大，在 [100] 方向上有较为明显的生长取向，相的生长方向垂直于拉应力。

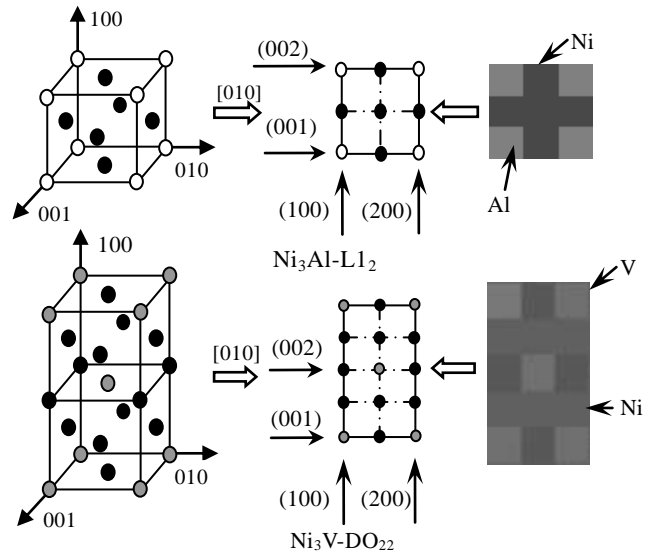


图 1 L_{12} 和 DO_{22} 结构相的空间结构及在 [010] 上的投影
Fig.1 Structures and their projection in [010] between lattice and simulation for γ' (L_{12}) and θ (DO_{22})

图 3 为 [001] 上拉应力及交变温度场作用时 $Ni_{75}Al_{6.3}V_{18.7}$ 合金沉淀过程中结构相体积分数及相内的原子占位曲线。图 3a 中可以看出，早期 L_{12} 结构相的体积分数几乎为 1，大量占据格点位置，随后 DO_{22} 的体积分数逐渐升高并超过 L_{12} 结构相；早期两相体积分数的在交变温度场的作用下波动幅度较大，而后体积分数的变化相对较小； DO_{22} 结构相体积分数随交变温度的交替波动幅度较小，而 L_{12} 结构相的波动幅度较大。随着沉淀过程的进行，当交变高温温度作用时， L_{12} 结构相的体积分数有所增大而 DO_{22} 结构相的体积分数有所减小；当交变低温温度作用时， L_{12} 结构相的体积分数减小而 DO_{22} 结构相的体积分数增大。可以看出，交变温度对不同结构相具有不同的作用。

图 3d 中，由于交变高温降低，两结构相体积分数的随温度变化的波动幅度降低，且 L_{12} 相的波动幅度降低更为明显。由图 3b、3c 可知，早期 L_{12} 结构相内 Al 原子的占位几率较晚达到稳定。与后期相比，早期 L_{12} 结构相内 Al 原子的占位几率随交变温度的交替波动较大，而 L_{12} 结构相内的 V 原子占位几率波动相对较小； DO_{22} 结构相内早期 V 原子的占位几率较早达到稳定，占位几率的波动幅度与后期相比变化不大，且稳定时 DO_{22} 结构相内 V 原子的占位几率高于 L_{12} 结构相内的 Al 原子的占位几率。

对比图 3b、3c、3e、3f，交变高温温度降低，两结构相内元素的占位几率随交变温度的交替波动幅度减小。综上所述，交变温度场的作用对 L_{12} 结构相内 Al 原子的扩散行为影响较大，而对 DO_{22} 结构相内

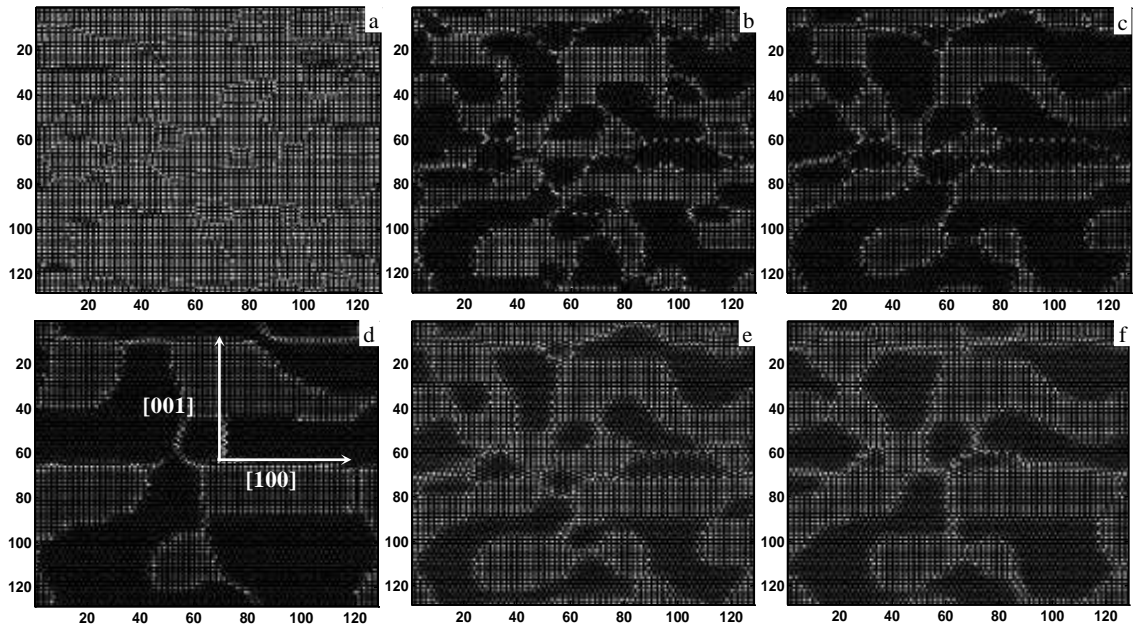


图 2 [001]上拉应力及交变温度场作用时 Ni₇₅Al_{6.3}V_{18.7} 合金沉淀过程的原子组织演化图

Fig.2 Evolution of phases during precipitation for Ni₇₅Al_{6.3}V_{18.7} alloy with tensile stress in [100] as $\sigma=120$ MPa: (a) $t=6.0 \times 10^3$, (b) $t=5.0 \times 10^4$, (c) $t=1.5 \times 10^5$, (d) $t=1.05 \times 10^5$ ($T=1000$ K); (e) $t=1.0 \times 10^6$, (f) $t=4.0 \times 10^6$ ($T=1200$ K)

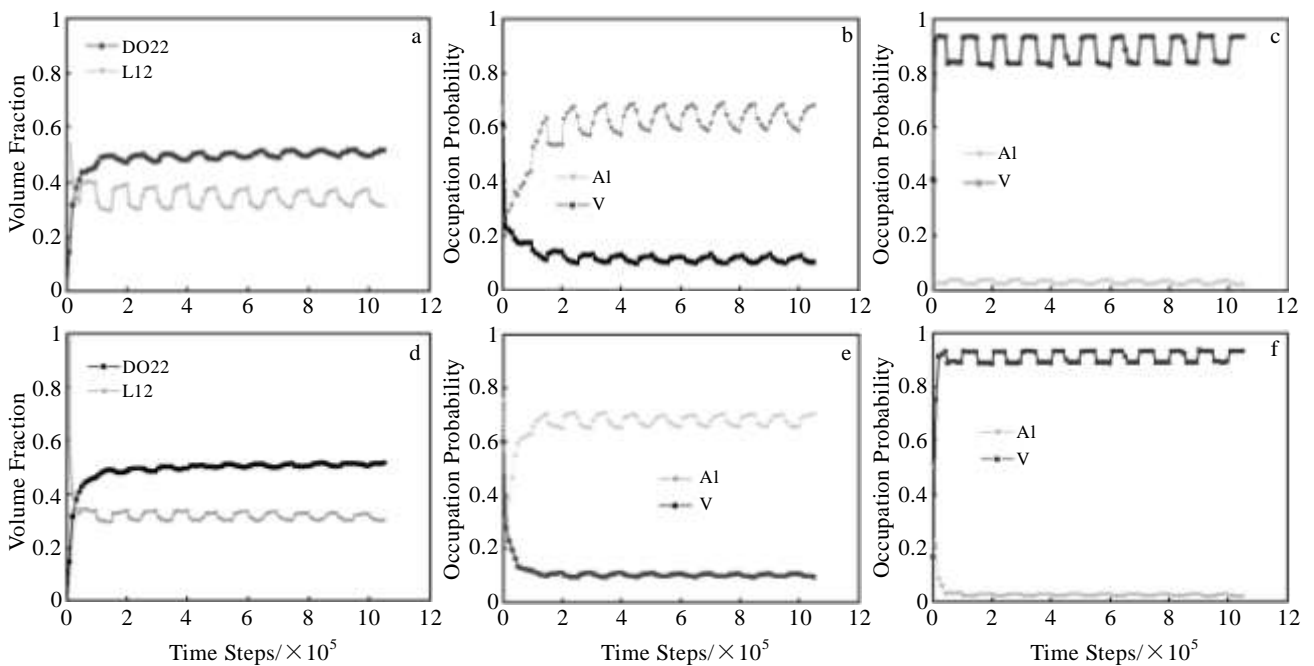


图 3 [001]上拉应力及交变温度场作用时 Ni₇₅Al_{6.3}V_{18.7} 合金沉淀过程中不同结构相体积分数及相内的原子占位曲线

Fig.3 Evolution of volume fraction and occupation probabilities for phases with tensile stress in [100] and cyclic temperature in Ni₇₅Al_{6.3}V_{18.7} alloy as $\sigma=120$ MPa in [001]: (a, d) the volume fraction of phases; (b, e) the occupation probability of atoms in L1₂; (c, f) the occupation probability of atoms in DO₂₂; (a, b, c) $T=1000$ K, $m=5.0 \times 10^4$, $T_2=1200$ K, $m_2=5.0 \times 10^4$, $T_1=1000$ K, $m_1=5.0 \times 10^4$, and $n=10$; (d, e, f) $T=1000$ K, $m=5.0 \times 10^4$, $T_2=1100$ K, $m_2=5.0 \times 10^4$, $T_1=1000$ K, $m_1=5.0 \times 10^4$, $n=10$

V 原子早期的扩散行为影响则相对较小；对 L1₂ 结构相的生长过程影响较大，而对 DO₂₂ 结构相的生长过程

影响较小。

图 4 为 Ni₇₅Al_{6.5}V_{18.5} 合金和 Ni₇₅Al_{3.5}V_{21.5} 合金在

交变、恒定温度及拉应力作用下的原子组织图。对比图 4a、4b 可以看出，交变温度循环次数的降低对合金的生长取向影响不大。恒定温度时，L1₂ 相的生长取向与拉应力方向相同（图 4c），与交变温度下的组织具有相同的生长取向。合金成分改变时，结构相的析出顺序发生改变，Ni₇₅Al_{3.5}V_{21.5} 合金在沉淀过程中，DO₂₂ 相优先析出（图 5）。从图 4d、4e 可以看出 DO₂₂ 相先析出时，循环次数对结构相的形貌及生长取向影响不大，拉应力为[100]方向时，L1₂ 相沿着[001]方向

生长粗化。恒定温度时，L1₂ 相垂直于拉应力方向生长（图 4f），与交变温度下的组织具有相同的生长取向。从图 5 可以看出，DO₂₂ 相先析出时，在合金中 L1₂ 相的体积分数较低，且 L1₂ 相内 Al 元素的占位几率要低于 DO₂₂ 相内 V 元素的占位几率。

2.2 交变温度及应力作用下相界的元素分配与定向迁移

图 6 为合金 L1₂/DO₂₂ 相界面的原子排列示意图。图 7 为图 4b 中异相相界晶格位置上原子的占位几率随

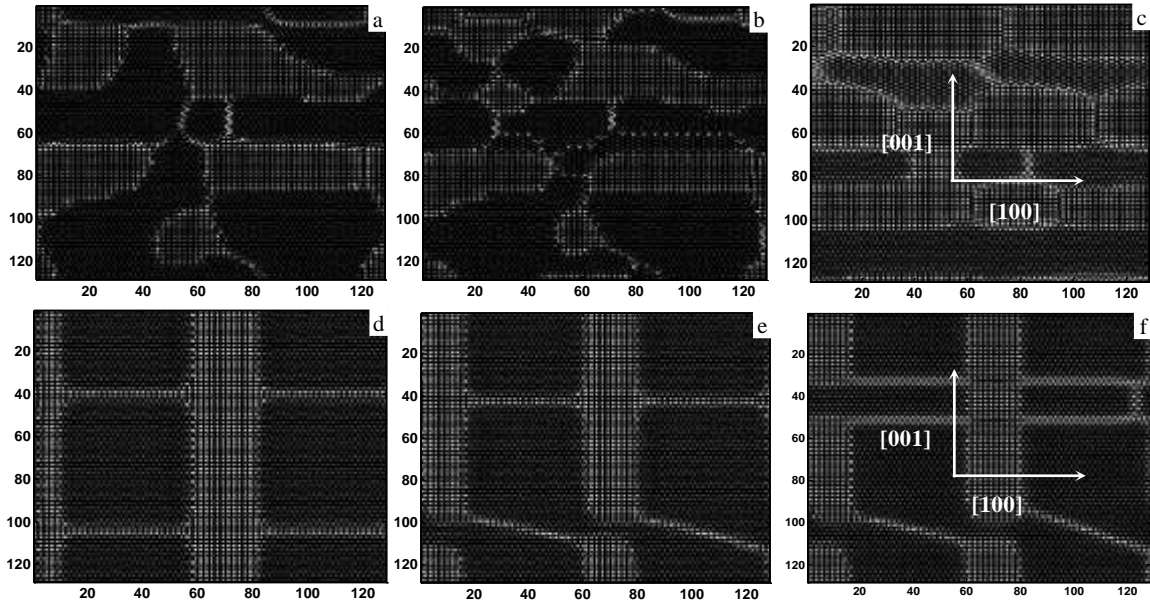


图 4 Ni₇₅Al_{6.3}V_{18.7} 和 Ni₇₅Al_{3.5}V_{21.5} 合金在交变、恒定温度场及拉应力作用下，沉淀时间 $t=1.05 \times 10^6$ 时的原子组织
 Fig4 Microstructure of phases for Ni₇₅Al_{6.3}V_{18.7} and Ni₇₅Al_{3.5}V_{21.5} in cyclical temperature and constant temperature field at $t=1.05 \times 10^6$ and $\sigma=120$ MPa: (a, d) $T=1000$ K, $m=5.0 \times 10^4$, $T_{i2}=1200$ K, $m_{m2}=5.0 \times 10^4$, $T_{i1}=1000$ K, $m_{m1}=5.0 \times 10^4$ and $n=10$; (b, e) $T=1000$ K, $m=5.0 \times 10^4$, $T_{i2}=1200$ K, $m_{m2}=1.0 \times 10^5$, $T_{i1}=1000$ K, $m_{m1}=1.0 \times 10^5$ and $n=5$; (c, f) $T=1000$ K; (a, b, c) tensile stress is along [001]; (d, e, f) tensile stress is along [100]

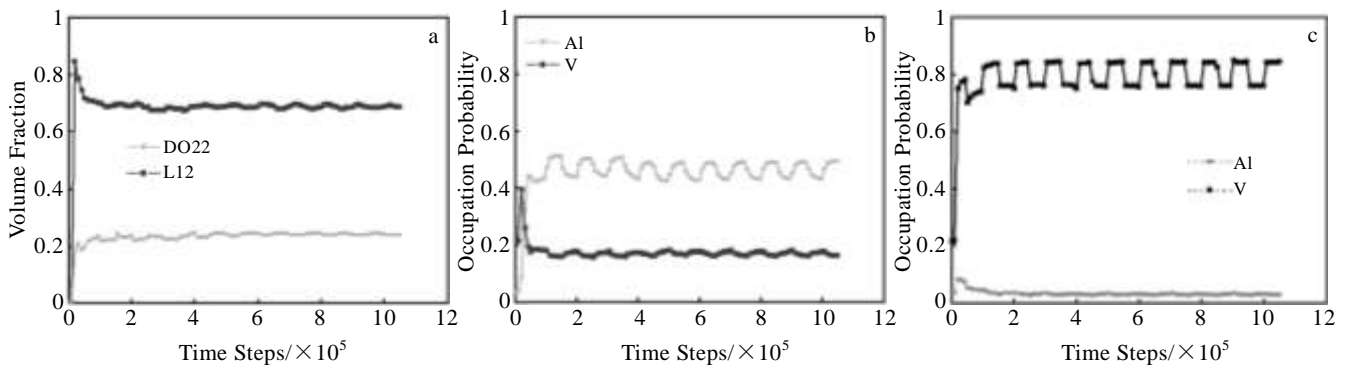


图 5 [100] 上拉应力及交变温度场作用时 Ni₇₅Al_{3.5}V_{21.5} 合金沉淀过程中不同结构相体积分数及相内原子平均占位几率随时间的演化曲线
 Fig.5 Evolution of volume fraction and occupation probabilities for phases with tensile stress in [100] and cyclic temperature in Ni₇₅Al_{3.5}V_{21.5} alloy as $\sigma=120$ MPa, $T=1000$ K, $m=5.0 \times 10^4$, $T_{i2}=1200$ K, $m_{m2}=5.0 \times 10^4$, $T_{i1}=1000$ K, $m_{m1}=5.0 \times 10^4$, $n=10$: (a) evolution of volume fraction for phases, (b) occupation probability for L1₂, and (c) occupation probability for DO₂₂

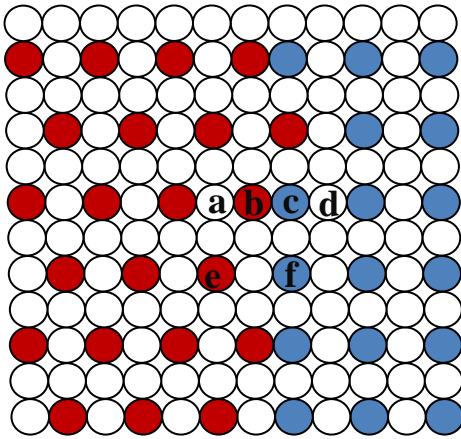


图 6 合金异相相界的原子排列示意图

Fig.6 Microstructures of interface between L1₂ and DO₂₂ with cyclic temperature (red-V, blue-Al, white-Ni)

时间的演化曲线。由图 7 可知，L₁₂ 先析出时，合金沉淀过程中 d 位置上的 Ni 与 V 原子、c 位置上的 Al 与 Ni 原子以及 f 位置上的 Al 与 V 原子发生交换，这

一过程引起 DO₂₂ 结构相数量的增加及 L₁₂ 结构相数量的减少。当在 DO₂₂ 结构相先析出 (图 8) 时，L₁₂ 结构相的生长及合金的形貌演化主要是通过相界位置上 b 位置上的 V 与 Ni 原子、a 位置上的 Ni 与 Al 原子以及 e 位置上的 V 与 Al 原子的相互交换来完成，而这一过程引起 L₁₂ 结构相数量的增加及 DO₂₂ 结构相数量的减少。

L₁₂ 结构相的生长取向选择与应力及应力的取向有密切的关系^[7,8]。外应力条件下，晶格错配在某一取向上得到了松弛，释放出的弹性能会促使溶质原子发生定向扩散，引起原子占位几率在晶格位置上的各相异性。而原子在不同取向上的聚集和贫化，会引起了相数量的增加与减少，引起结构相的生长取向。

当[001]方向拉应力作用下、L₁₂ 结构相先析出时，由于应力阻碍了 Al 原子在[001]取向上的扩散，相界处的原子交换过程受到影响，引起相界在这一取向上的迁移受到阻碍，相对的 DO₂₂ 结构相在[100]取向上的生长受到促进；当[100]方向上拉应力作用下、DO₂₂ 结构相先析出时，由于应力阻碍了 Al 原子在[100]取向上的扩散，相界处的原子交换过程受到影响，导致

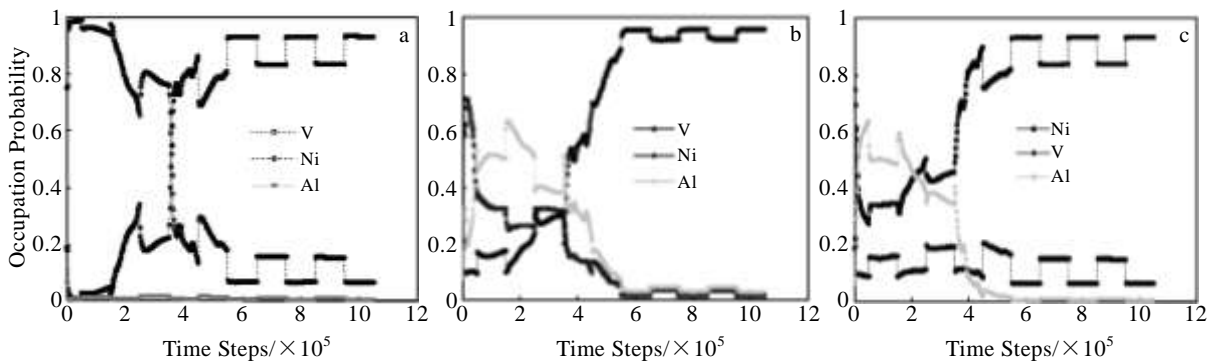


图 7 图 4b 中异相相界晶格位置上原子的占位几率随时间的演化曲线

Fig.7 Evolution of occupation probabilities of atoms for the interface of L₁₂ and DO₂₂: (a) position d in Fig.6, (b) position c in Fig.6, and (c) position f in Fig.6

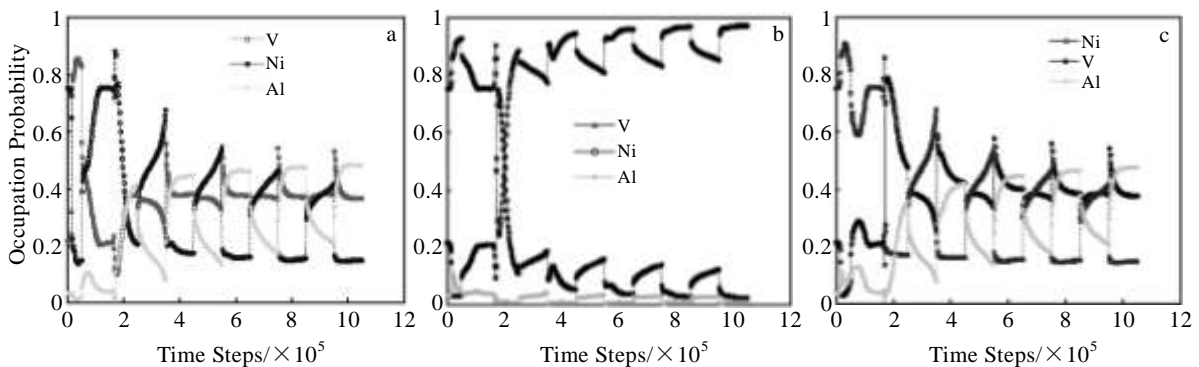


图 8 图 4e 中异相相界晶格位置上原子的占位几率演化曲线

Fig.8 Evolution of occupation probabilities of atoms for the interface of L₁₂ and DO₂₂: (a) position a in Fig.6, (b) position b in Fig.6, and (c) position e in Fig.6

DO₂₂ 与 L₁₂ 相界在这一取向上的迁移受到阻碍。因此, L₁₂ 结构相在[001]取向上的生长受到促进。

3 结 论

1) 交变温度场不能改变合金的生长取向及结构相的析出顺序。拉应力作用时, L₁₂ 及 DO₂₂ 结构相均垂直于应力方向生长。合金 Al 含量较高时, L₁₂ 相先析出; V 含量较高时, DO₂₂ 相先析出。

2) 交变温度场不能改变合金相界面的迁移方向。在[001]方向上拉应力作用下、L₁₂ 结构相先析出时, DO₂₂ 结构相在[100]取向上的生长受到促进, 相界向 L₁₂ 相减少及 DO₂₂ 相增多的方向迁移; 在[100]方向上拉应力作用下、DO₂₂ 结构相先析出时, L₁₂ 结构相在[001]取向上的生长受到促进, 相界向 DO₂₂ 相减少及 L₁₂ 相增多的方向迁移。

3) 交变温度场对不同结构相具有不同的作用。交变温度对 L₁₂ 结构相内 Al 原子的扩散行为影响较大, 而对 V 原子的扩散行为影响较小; 交变温度对 DO₂₂ 结构相内 V 原子的扩散行为影响较大, 而对 Al 原子的扩散行为影响较小; 随着交变高温温度的降低, L₁₂ 相体积分随温度的波动幅度显著降低而 DO₂₂ 相的变化则相对较小; 因此交变温度的变化对 L₁₂ 结构相的生长过程影响较大, 而对 DO₂₂ 结构相的生长过程影

响较小。

参考文献 References

- [1] Tomihisa K, Kanenoand Y *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12: 317
- [2] Stallybrass C, Schneider A, Sauthoff G. *Intermetallics*[J], 2005, 13: 1263
- [3] Lapin J. *Intermetallics*[J], 2006, 14: 1417
- [4] Fratzl P, Penrose O, Lebowitz J L. *Journal of Statistical Physics*[J], 1999, 95: 1429
- [5] Socrate S, Parks D M. *Acta Metall*[J], 1993, 41: 2185
- [6] Zheng Lei. *Scripta Materialia*[J], 2013, 68(10): 825
- [7] Zheng Lei, Chellali Reda, Schlesiger Ralf *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 65(5): 428
- [8] Nabarro F R N. *Metall Mater Trans A*[J], 1996, 27: 513
- [9] Johnson R A, Brown J R. *J Mater Res*[J], 1992, 12: 3213
- [10] Zhou N, Shen C, Mills M J *et al. Acta Mater*[J], 2007, 55: 5369
- [11] Warnken N, Ma D, Drevermann A *et al. Acta Mater*[J], 2009, 57: 5862
- [12] Zhang W, Jin Y M, Khachaturyan A G. *Acta Mater*[J], 2007, 55: 565
- [13] Miyazaki T, Imamura M, Kozati T. *Mater Sci Eng*[J], 1982, 54: 9
- [14] Singh J B, Sundararaman M, Banerjee S *et al. Acta Mater*[J], 2005, 53: 1135

Microscopic Phase-Field Study on Growth Orientation under the Effect of Thermal-Elastic Coupling in Nickel Based Alloy

Yang Kun^{1,2}, Ji Nan¹, Sha Ting³, Yang Fang¹, Wang Haitao¹, Chen Zheng²

(1. Tubular Goods Research Institute of CNPC, Xi'an 710077, China)

(2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(3. The No.771 Institute of Ninth Academy of China Aerospace Science and Technology Corporation, Xi'an 710054, China)

Abstract: Based on microscopic phase-field model which was coupling both exterior load and cyclical temperature, growth orientation for phases and distribution of elements during precipitation in nickel based alloy was studied. The results show that the effect of cyclical temperature cannot change the growth orientation and the precipitation order of phases. With the effect of cyclical temperature, L₁₂ precipitates first when the content of Al is higher, DO₂₂ precipitates first when the content of V is higher, and both L₁₂ and DO₂₂ grow perpendicular to the direction of tensile stress. When tensile stress exists in [001] and L₁₂ precipitates first, DO₂₂ prefers to grow along [100]. When tensile stress exists in [100] and DO₂₂ precipitates first, L₁₂ prefers to grow along [001]. With the reducing of higher temperature of cyclical temperature, the fluctuation range of volume fraction for L₁₂ in cyclical temperature field decreases obviously while the fluctuation range of volume fraction for DO₂₂ in cyclical temperature field changes slightly.

Key words: growth orientation; cyclical temperature field; Nickel based alloy; microscopic phase-field