

Research Paper

On the spinodal decomposition phenomena in a Ni-Al alloy system aided by thermodynamic calculation

Farsad Forghani¹, *Mahmoud Nili-Ahmadabadi², Reza Abbaschian³, Hamid Assadi⁴

1- Ph.D. student, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

3- Professor, Department of Mechanical Engineering, University of California Riverside, Riverside, CA, USA.

4- Professor, Department of Materials Engineering, TarbiatModares University, Tehran, Iran.

Citation: Forghani F, Nili-Ahmadabadi M, Abbaschian R, Assadi H. On the spinodal decomposition phenomena in a Ni-Al alloy system aided by thermodynamic calculation. Metallurgical Engineering 2017; 20(2) 72-82 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.67570.1140>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.67570.1140>

ABSTRACT

Formation and evolution of order-disorder microstructure of γ/γ' phases plays an important role in high temperature strength of cast nickel-based superalloys. Accordingly, the characterization of formation mechanism, as well as morphology and interface of γ and γ' phases, are very important to control the mechanical properties of nickel-based superalloys. Formation of γ' precipitates inside the γ phase matrix often occurs by classical nucleation and growth mechanism. Recently, some researches have reported the formation of γ' precipitates by spinodal decomposition mechanism in some Ni-based superalloys. In the present study, the spinodal decomposition phenomena in a Ni-Al binary system (as a simple model alloy for Ni-based superalloys) has been studied. For this purpose, the Ni-rich region of Ni-Al alloy system was assessed thermodynamically using CALPHAD method. The Gibbs free energy of γ and γ' phases for this alloy system was calculated employing two sublattice model. Then, the possibility of spinodal decomposition was investigated from the thermodynamic point of view by the study of the Gibbs energy curves in different ranges of temperature. Due to the thermodynamic modeling results, a proper heat treatment procedure was designed for Ni-18Al (at.%) alloy and characterized by means of 3D atom probe tomography (APT) analysis. According to the modeling and experimental results, it was found that γ' precipitates were formed by spinodal decomposition under higher supersaturation conditions.

Keywords: Ni-Al alloy system, Order and disorder phases, Thermodynamic calculation, CALPHAD method.

■ ■

* **Corresponding Author:**

Mahmoud Nili-Ahmadabadi, PhD

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 82084163

E-mail: nili@ut.ac.ir

پدیده تجزیه اسپینودال در سیستم آلیاژی Ni-Al به کمک محاسبات ترمودینامیک

فرساد فرقانی^۱، * محمود نیلی احمدآبادی^۲، رضا عباسچیان^۳ و حمید اسدی^۴

- ۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
 ۲- استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
 ۳- استاد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه کالیفرنیا ریورساید، ریورساید، کالیفرنیا، ایالات متحده آمریکا.
 ۴- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

چکیده

بخش قابل توجهی از استحکام دمای بالای سوپرآلیاژهای پایه نیکل ریختگی به تشکیل و توسعه ریزساختار منظم-نامنظم فازهای γ/γ' مربوط می‌شود. از این رو شناسایی مکانیزم تشکیل، مورفولوژی و فصل مشترک فازهای γ و γ' برای کنترل خواص مکانیکی سوپرآلیاژهای پایه نیکل بسیار حائز اهمیت می‌باشد. تشکیل رسوبات γ' درون زمینه فاز γ عمدتاً با مکانیزم جوانه‌زنی و رشد صورت می‌گیرد. اخیراً مواردی از تشکیل رسوبات فاز γ' با مکانیزم تجزیه اسپینودال در برخی از سوپرآلیاژهای پایه نیکل ریختگی گزارش شده است. در پژوهش حاضر وقوع پدیده تجزیه اسپینودال از نقطه نظر ترمودینامیکی در سیستم دوتایی Ni-Al (به عنوان یک مدل آلیاژی ساده برای سوپرآلیاژهای پایه نیکل) مورد مطالعه قرار گرفته است. برای این منظور سیستم آلیاژی Ni-Al در قسمت غنی از نیکل به وسیله روش CALPHAD مورد ارزیابی قرار گرفته و انرژی آزاد گیبس فازهای γ و γ' در این سیستم آلیاژی به کمک به کارگیری مدل دو زیرشبکه محاسبه شده است. با بررسی منحنی انرژی آزاد گیبس در دماهای مختلف احتمال وقوع پدیده تجزیه اسپینودال، از نقطه نظر ترمودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس با توجه به نتایج مدلسازی ترمودینامیک، عملیات حرارتی مناسب برای آلیاژ Ni-18Al (درصد اتمی) طراحی شده و به کمک آنالیز سه‌بعدی توموگرافی اتمی مورد مشخصه‌یابی قرار گرفته است. با توجه به نتایج مدلسازی و بررسی‌های تجربی مشخص شد که تشکیل رسوبات γ' با مکانیزم تجزیه اسپینودال در شرایط فوق اشباع بالا در این سیستم آلیاژی امکان‌پذیر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سیستم آلیاژی Ni-Al، فازهای منظم و نامنظم، محاسبات ترمودینامیک، روش CALPHAD.

۱. مقدمه

سوپرآلیاژهای پایه نیکل دسته پراهمیتی از آلیاژهای دمای بالا هستند که مقاومت مناسبی در مقابل تخریب‌های مکانیکی دمای بالا از خود نشان می‌دهند. فازهای γ و γ' از اجزای اصلی ریزساختار این سوپرآلیاژها محسوب می‌شوند. فاز γ فازی نامنظم با ساختار مکعبی مرکز سطحی^۲ (FCC) و فاز γ' فازی منظم با همان ساختار کریستالی می‌باشد. رسوبات فاز γ' به عنوان عامل اصلی استحکام‌دهی در سوپرآلیاژ پایه نیکل شناخته می‌شوند [۱]، [۲].

رسوبگذاری فاز γ' در آلیاژهای پایه نیکل در پژوهش‌های بسیاری مورد توجه قرار گرفته است. در اکثر این پژوهش‌ها که عمدتاً در سیستم‌هایی با میزان فوق اشباع کم بوده‌اند، مکانیزم تشکیل رسوبات γ' اولیه را جوانه‌زنی کلاسیک

1. High temperature materials
2. Face centered cubic

گزارش کرده‌اند [۳]. با این وجود، هیل^۳ و رالف^۴ پیش‌تر در پژوهشی با بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک بالا^۵ (HRTEM) و همچنین میکروسکوپ میدان یونی اتم پروبی^۶ (APFIM) در آلیاژ Ni-14.1Al (درصد اتمی)، مکانیزم تجزیه اسپینودال را برای تشکیل ذرات γ' پیشنهاد نمودند.

در سال ۲۰۱۱، ویس‌واناتان^۷ و همکارانش [۵] با بهره‌گیری از آنالیز توموگرافی پروبی اتم^۸ (APT) تشکیل رسوبات فاز γ' در سوپرآلیاژ تجاری Rene 88DT را مطالعه نمودند و به بسیاری از ابهام‌ها در این حوزه پاسخ دادند. مطالعات این پژوهشگران مشخص کرد که تشکیل رسوبات فاز γ' در این

3. Hill
4. Rahph
5. High Resolution Transmission Electron Microscope
6. Atom Probe Field-ion Microscope
7. Viswanathan
8. Atom Probe Tomography

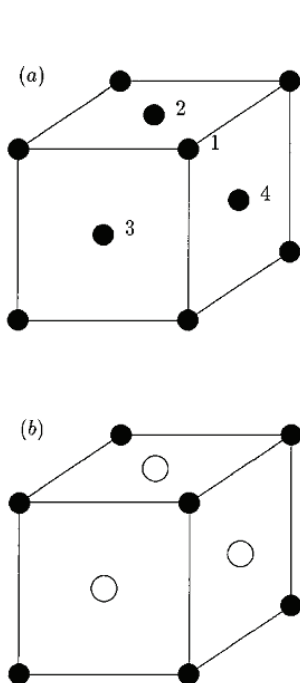
* نویسنده مسئول:

دکتر محمود نیلی احمدآبادی

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد.

تلفن: ۸۲۰۸۴۱۶۳ (۲۱) ۹۸+

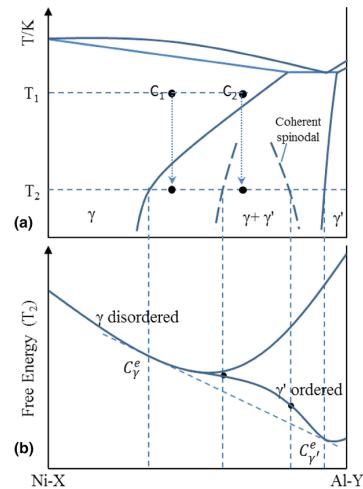
پست الکترونیکی: nili@ut.ac.ir



شکل ۲. نمایش شماتیک ساختار کریستالی فازهای γ (L12) و γ' (A1): (a) در فاز γ تمام موقعیت‌های کریستالی یکسان هستند. (b) در فاز γ' اتم‌های Al تمایل به قرارگیری در موقعیت‌های ۱ و اتم‌های Ni تمایل به قرارگیری در موقعیت‌های ۲، ۳ و ۴ را دارند [۸].

نشان داده شده است. هر دو فاز دارای ساختار کریستالی مکعبی مرکز سطحی (FCC) می‌باشند. در فاز نامنظم γ (شکل ۲-۱) تمام موقعیت‌های کریستالی ۱ تا ۴ معادل یکدیگر بوده و شانس قرارگیری اتم‌های نیکل و آلومینیم در هر یک از موقعیت‌های شبکه کریستالی یکسان می‌باشد. در فاز γ' (شکل ۲-۲) موقعیت‌های گوشه‌ی کریستال واحد (موقعیت ۱) عمدتاً با عنصر آلومینیم و موقعیت‌های مرکز وجوه (موقعیت‌های ۲، ۳ و ۴) عمدتاً با عنصر نیکل اشغال می‌شوند.

آنسارا^[۹] در سال ۱۹۸۸، برای اولین بار از مدل ترمودینامیکی زیرشبکه^{۱۴} برای مدلسازی هر دو فاز γ و γ' استفاده نمود. مدل زیرشبکه در سال ۱۹۷۱، توسط هیلرت^{۱۵} و استفنسون^[۱۰] برای محلول‌های یونی و فازهای استکیومتری ارائه شده و در سال ۱۹۸۱ توسط ساندمن^{۱۷} و آگرن^{۱۸} توسعه داده شده است. در مدل زیرشبکه از یک منحنی انرژی آزاد یکسان برای هر دو فاز γ و γ' که وابسته به کسر اتم‌های عناصر مختلف در هر یک از موقعیت‌های کریستالی می‌باشد، استفاده می‌شود. استفاده از مدل زیرشبکه هم به خوبی رفتار ترمودینامیکی فازهای منظم و نامنظم موجود



شکل ۱. نمایش شماتیک دیاگرام فازی (قسمت غنی از نیکل) یک سوپرآلیاژ پایه نیکل و منحنی انرژی آزاد فرضی این سیستم در دمای T_2 (تشکیل فاز γ' برای ترکیب C_1 با مکانیزم جوانه‌زنی کلاسیک و برای ترکیب C_2 با مکانیزم توام تجزیه اسپینودال و منظم شدن صورت می‌گیرد) [۳].

سوپرآلیاژ و در فوق‌اشباع‌های زیاد به وسیله مکانیزم‌های توام و همکاری کننده‌ی تجزیه اسپینودال و منظم شدن^۹ صورت می‌گیرد. در سال ۲۰۱۴، تان^{۱۰} و همکارانش [۳] نیز وقوع پدیده‌ی تجزیه اسپینودال را در سوپرآلیاژ تک کریستال AM1 گزارش نمودند. آن‌ها این پدیده را از لحاظ ترمودینامیک، به وسیله منحنی انرژی آزاد فرضی و دیاگرام فازی شماتیک شکل ۱ توضیح دادند. بنابر نظریه این پژوهشگران، در صورت انجام عملیات آنیل حرارتی در دمای T_1 و سپس کوئنچ سریع نمونه تا دمای T_2 ، تشکیل رسوبات γ' در سوپرآلیاژهای پایه نیکل با ترکیب مشابه C_1 با مکانیزم جوانه‌زنی کلاسیک و در سوپرآلیاژهای پایه نیکل با ترکیب مشابه C_2 با مکانیزم تجزیه اسپینودال صورت می‌گیرد [۳]، [۶]، [۷].

هدف از پژوهش حاضر، مطالعه ترمودینامیکی پدیده‌ی تجزیه اسپینودال در سیستم آلیاژی Ni-Al و رسم منطقه وقوع پدیده‌ی اسپینودال شیمیایی در دیاگرام فازی این سیستم آلیاژی به وسیله برنامه‌نویسی در زبان فرترن^{۱۱} (مبتنی بر روش CALPHAD)^{۱۲} می‌باشد. همچنین تاثیر انرژی کرنشی ناشی از وقوع این پدیده نیز در این دگرگونی فازی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعه برای طراحی آزمایش‌های جدید و شناخت بهتر این پدیده مورد استفاده خواهد بود.

مدلسازی ترمودینامیک

در شکل ۲ ساختار کریستالی فازهای γ و γ' به صورت شماتیک

13. Ansara

14. Sub-lattice model

15. Hillert

16. Staffanson

17. Sundman

18. Agren

9. Concomitant spinodal decomposition and chemical ordering

10. Tan

11. Fortran

12. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry or "CALCulation of PHase Diagrams"

$$-0.25(y''_{Al} \ln y''_{Al} + y''_{Ni} \ln y''_{Ni})]$$

معادله ۷.

$$G^{ex} = y'_{Al} y'_{Ni} y''_{Al} L(Al, Ni; Al) + y'_{Al} y'_{Ni} y''_{Ni} L(Al, Ni; Ni) + y''_{Al} y''_{Ni} y'_{Al} L(Al; Al, Ni) + y''_{Al} y''_{Ni} y'_{Ni} L(Ni; Al, Ni)$$

که در رابطه ۷ مقادیر ثوابت برهم کنش^{۲۰} به صورت زیر محاسبه می‌شود:

معادله ۸.

$$L(i, j; k) = {}^0L(i, j; k) + (y'_i - y'_j) L(i, j; k) \\ L(k; i, j) = {}^0L(k; i, j) + (y'_i - y'_j) L(k; i, j)$$

تمام پارامترهای موجود در روابط ۵ تا ۸ با ارزیابی دیگرگرام‌های فازی محاسبه شده و به وسیله مقایسه با نتایج تجربی تعیین می‌شوند. پارامترهای ترمودینامیکی استفاده شده در پژوهش حاضر در جدول ۱ گردآوری شده است [۹]. [۱۵]، [۱۶].

همچنین به منظور محاسبه مقادیر انرژی آزاد گیبس عناصر خالص نیکل و آلومینیم از داده‌های موجود در بانک اطلاعات [۱۷] SGTE^{۲۱} بهره برده شد. از آنجا که مقدار واقعی انرژی آزاد گیبس برای عناصر قابل تعیین نمی‌باشد، انرژی آزاد گیبس عناصر خالص نسبت به آنتالپی پایدارترین حالت آن عنصر در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ bar سنجیده شده و به شکل تابعی از دما (مطابق رابطه ۹) ارائه می‌شود.

معادله ۹.

$${}^0G(T) - {}^0H^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_i dT^i$$

که در رابطه ۹، a، b، c و d اعداد صحیح و n مجموعه‌ای اعداد صحیح (به طور معمول مقادیر ۲، ۳ و ۴) می‌باشد. برای پاره‌ای از عناصر مانند عنصر نیکل که خاصیت مغناطیسی شدن از خود بروز می‌دهند، پارامتر G^{mag} به سمت راست رابطه ۹ افزوده می‌شود. این پارامتر تاثیر خاصیت مغناطیسی در انرژی آزاد مولی عنصر را در نظر گرفته و به وسیله رابطه ۱۰ محاسبه می‌شود.

معادله ۱۰.

$$G^{mag} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau)$$

که در رابطه ۱۰، τ برابر (T/T*) می‌باشد. T* دمای بحرانی منظم شدن مغناطیسی (دمای کوری^{۲۲}) برای مواد

در سوپرآلیاژهای پایه نیکل را مدل نموده و هم به خوبی با خصوصیات ترمودینامیکی این فازها همخوانی دارد.

مطابق مدل دو زیرشبکه^{۱۹} برای سیستم Ni-Al، هر دو فاز γ و γ' به صورت فرمول شیمیایی زیر قابل نوشتن می‌باشند:

$$(Al, Ni)_{0.75} (Al, Ni)_{0.25}$$

با توجه به فرمول شیمیایی فوق، γ' و γ''_{Ni} به ترتیب کسر اتم‌های آلومینیم و نیکل در موقعیت مرکز وجوه سلول واحد (موقعیت‌های ۲، ۳ و ۴) و γ''_{Al} و γ''_{Ni} به ترتیب کسر اتم‌های آلومینیم و نیکل در موقعیت گوشه‌های سلول واحد (موقعیت ۱) تعریف می‌شوند. بنابراین رابطه‌ی بین کسر اتم‌ها در موقعیت‌های شبکه و کسر مولی به صورت رابطه ۱ می‌باشد:

معادله ۱.

$$x_{Al} = 0.75 y'_{Al} + 0.25 y''_{Al}$$

$$x_{Ni} = 0.75 y'_{Ni} + 0.25 y''_{Ni}$$

لذا محلول زمانی نامنظم (فاز γ) خواهد بود که:

معادله ۲.

$$x_{Al} = y'_{Al} = y''_{Al}$$

$$x_{Ni} = y'_{Ni} = y''_{Ni}$$

و همچنین برای محلول منظم γ' خواهیم داشت:

معادله ۳.

$$y'_{Al} < x_{Al} < y''_{Al}$$

$$y'_{Ni} > x_{Ni} > y''_{Ni}$$

مطابق مدل دو زیرشبکه انرژی آزاد مولی توسط رابطه ۴

محاسبه می‌شود:

معادله ۴.

$$G_m = G^{ref} + G^{id} + G^{ex}$$

که مقادیر مربوط به انرژی آزاد مرجع (G^{ref})، انرژی محلول ایده‌آل (G^{id}) و انرژی آزاد اضافی (G^{ex}) موجود در رابطه ۴ به صورت زیر محاسبه می‌شود [۸]، [۱۱]–[۱۴]:

معادله ۵.

$$G^{ref} = y'_{Al} y''_{Ni} {}^0G(Al_{0.75}Ni_{0.25}) + y'_{Ni} y''_{Al} {}^0G(Al_{0.25}Ni_{0.75}) + y'_{Ni} y''_{Ni} {}^0G(Ni_{0.75}Ni_{0.25}) + y'_{Al} y''_{Al} {}^0G(Al_{0.75}Al_{0.25})$$

معادله ۶.

$$G^{id} = RT [0.75(y'_{Al} \ln y'_{Al} + y'_{Ni} \ln y'_{Ni}) +$$

20. Interaction parameter

21. Scientific Group Thermodata Europe

22. Curie temperature

19. Two sub-lattice

بنابراین با بررسی مقادیر انرژی آزاد گیبس برای γ'_{Al} های مختلف، مقدار انرژی آزاد کمینه و در نتیجه γ'_{Al} و γ''_{Al} متناظر با آن بدست خواهد آمد. به منظور محاسبه مماس مشترک در هر دما از روش مرسوم در CALPHAD برای پیدا کردن مماس مشترک در سیستم‌های دوتایی بهره برده شد [۱۸].

۲. مواد و روش تحقیق

به منظور بررسی پدیده اسپینودال شیمیایی در سیستم دوتایی Ni-Al، شمشی از آلیاژ Ni-18 Al (درصد اتمی) با استفاده از عناصر خالص نیکل و آلومینیم در کوره قوسی تحت خلأ (VAR) تهیه شد. پس از ریخته‌گری، عملیات همگن‌سازی در دمای ۱۶۲۳ K برای مدت ۸ ساعت به منظور حذف جدایش دندریتی صورت پذیرفت. سپس نمونه‌ی همگن شده در دمای ۱۵۷۳ K و به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات آنیل قرار گرفت. عملیات همگن‌سازی و آنیل در کوره‌ی با قابلیت کوئنچ و تحت جریان گاز محافظ آرگون انجام شده و برای کوئنچ سریع نمونه‌ها از مخلوط آب نمک و یخ^{۲۴} بهره برده شد.

عملیات پیرسازی دو مرحله‌ای با توجه به نتایج مدلسازی ترمودینامیک و در دماهای ۱۴۲۳ K و ۸۷۳ K صورت پذیرفت. به منظور انجام کنترل شده این عملیات و همچنین دستیابی به حداکثر نرخ سرمایش، از دستگاه دیلاتومتري (Dilatronic III, Theta Inc.) استفاده شد. لذا نمونه‌هایی به شکل تیوب با قطر خارجی ۳ mm، قطر داخلی ۲ mm و طول ۱۰ mm از نمونه‌ی آنیل تهیه گردید. نمونه‌های دیلاتومتري آماده شده، ابتدا در دمای ۱۴۲۳ K برای مدت ۳۰ دقیقه پیرسازی و سپس با نرخ ۳۰۰ °C/S سرد شده و در نهایت در دمای ۸۷۳ K به مدت ۵ ساعت مجدداً پیرسازی شدند.

به منظور مشخصه‌یابی تشکیل رسوبات γ' در آلیاژ Ni-18Al، نمونه‌هایی سوزنی شکل با شعاع نوک تقریباً برابر با ۵۰ nm به کمک دستگاه پرتو یونی متمرکز شده^{۲۵} (FIB, Helios Nano-۶۵۰i Lab 650i) از نمونه‌های پیرسازی شده تهیه گردید. آنالیز سه بعدی توموگرافی پروبی اتمی^{۲۶} (APT) در حالت لیزر-پالسی و توسط دستگاه الکتروود موضعی (LEAP 4000X HR, CAMECATM) انجام شد. غلظت عناصر نیکل و آلومینیم به وسیله الگوریتم تجزیه پیک در نرم‌افزار IVAS (Ver. 3.6.14) اندازه‌گیری شده و داده‌های آنالیز APT توسط این نرم‌افزار به صورت سه بعدی تصویرسازی شد.

۳. نتایج و بحث

رسم منحنی انرژی آزاد

در شکل ۳ منحنی انرژی آزاد محاسبه شده برای فاز FCC

24. Iced brine

25. Focused Ion Beam

26. Atom Probe Tomography

جدول ۱. پارامترهای ترمودینامیکی سیستم آلیاژی Ni-Al، [۹]، [۱۵]، [۱۶]

$$\begin{aligned}
 U_{1AlNi} &= -13415.515 + 2.0819247T \text{ (J/mol)} \\
 U_{4AlNi} &= 7088.7363 - 3.6868954T \text{ (J/mol)} \\
 {}^\circ G(Ni_{0.75}Al_{0.25}) &= 3U_{1AlNi} + 0.75{}^\circ G(Ni) + 0.25{}^\circ G(Al) \\
 {}^\circ G(Al_{0.75}Ni_{0.25}) &= 3U_{1AlNi} + 0.25{}^\circ G(Ni) + 0.75{}^\circ G(Al) \\
 {}^\circ G(Ni_{0.75}Ni_{0.25}) &= {}^\circ G(Ni) \\
 {}^\circ G(Al_{0.75}Al_{0.25}) &= {}^\circ G(Al) \\
 {}^0L_{(Al,Ni;Al)} &= 6U_{1AlNi} \\
 {}^0L_{(Al,Ni;Ni)} &= 6U_{1AlNi} \\
 {}^1L_{(Al,Ni;Al)} &= 3U_{4AlNi} \\
 {}^1L_{(Al,Ni;Ni)} &= 3U_{4AlNi} \\
 {}^1L_{(Al;Al,Ni)} &= U_{4AlNi} \\
 {}^1L_{(Ni;Al,Ni)} &= U_{4AlNi} \\
 {}^0L_{(Al;Al,Ni)} &= 0 \\
 {}^0L_{(Ni;Al,Ni)} &= 0
 \end{aligned}$$

فرومغناطیس و دمای انتظام مغناطیسی^{۲۳} در مواد آنتی فرومغناطیس می‌باشد. همچنین β میانگین ممان مغناطیسی برای هر اتم می‌باشد [۱۷].

بهینه‌سازی و رسم دیاگرام فاز

به منظور رسم دیاگرام فازی سیستم دوتایی Ni-Al در قسمت غنی از عنصر نیکل، بایستی منحنی انرژی آزاد این سیستم برای گستره‌ی وسیعی از دماها رسم شود. در پژوهش حاضر منحنی انرژی آزاد برای دماهای ۶۰۰ تا ۱۶۰۰ K کلون محاسبه شده است. گام دمایی (ΔT) در این پژوهش برابر ۱ K در نظر گرفته شده است. در هر دما، منحنی انرژی آزاد با توجه به رابطه ۴ محاسبه می‌شود. برای هر ترکیب X_{Al} حالت پایدار سیستم زمانی که G_m کمترین مقدار باشد، بدست می‌آید. برای این منظور در هر دما و ترکیب ثابت، مقادیر γ'_{Al} از صفر تا یک تغییر می‌کند. گام ($\Delta \gamma$) در این پژوهش برابر ۰/۰۰۰۱ در نظر گرفته شده است. روابط زیر بین γ'_{Ni} ، γ'_{Al} ، γ''_{Ni} و γ''_{Al} برقرار می‌باشد:

معادله ۱۱.

$$\gamma'_{Ni} = \gamma'_{Al}$$

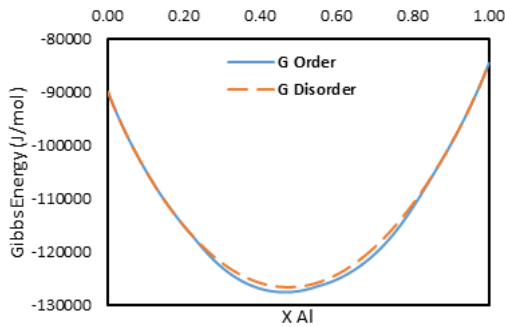
معادله ۱۲.

$$\gamma''_{Al} = 4x_{Al} - 3\gamma'_{Al}$$

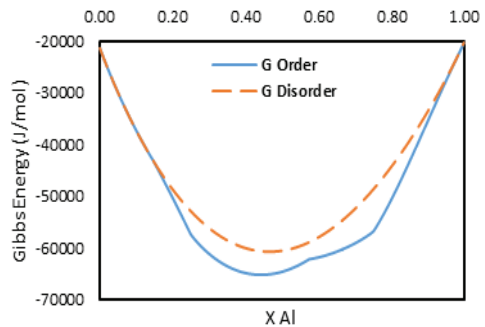
معادله ۱۳.

$$\gamma''_{Ni} = 1 - \gamma''_{Al}$$

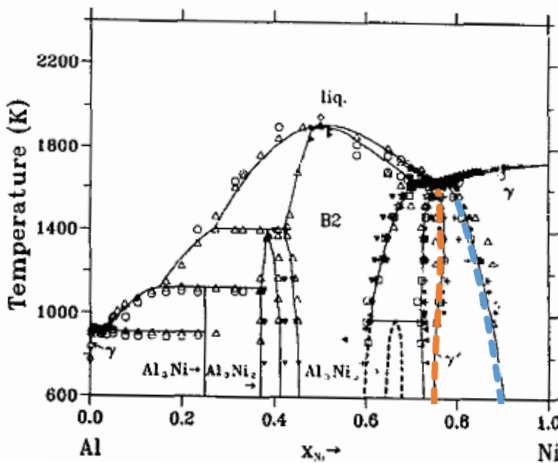
23. Neel temperature



شکل ۴. منحنی انرژی آزاد محاسبه شده برای سیستم آلیاژی Ni-Al در دمای ۱۶۰۰ K.



شکل ۳. منحنی انرژی آزاد محاسبه شده برای سیستم آلیاژی Ni-Al در دمای ۶۰۰ K.



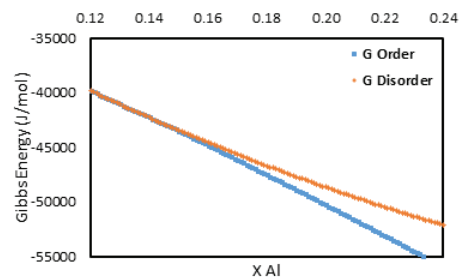
شکل ۶. دیاگرام فازی تجربی سیستم آلیاژی Ni-Al [۱۵]، [۱۹] (خطوط پایداری محاسبه شده برای فازهای γ و γ' که به ترتیب با رنگ‌های آبی و نارنجی مشخص شده و به خوبی با نتایج تجربی تطابق دارد).

رسم مناطق پایداری فازهای γ و γ'

با محاسبه‌ی منحنی انرژی آزاد در دماهای مختلف، امکان تعیین مناطق پایداری فازهای γ و γ' برای سیستم آلیاژی Ni-Al فراهم می‌باشد. به منظور بررسی میزان دقت مدل ترمودینامیکی به کار رفته در این پژوهش، خطوط پایداری محاسبه شده در این پژوهش، با نتایج تجربی مقایسه شد. شکل ۶ دیاگرام تجربی سیستم آلیاژی Ni-Al را نشان می‌دهد. این دیاگرام فازی در سال ۱۹۹۳ توسط اُکاموتو [۱۹] اصلاح و ارائه شده و در سال ۱۹۹۷ مجدداً توسط انسارا [۱۵] مورد ارزیابی و اصلاحات جزئی قرار گرفته است. همانگونه که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود، خطوط پایداری محاسبه شده برای فازهای γ و γ' به خوبی با نتایج تجربی توافق دارد.

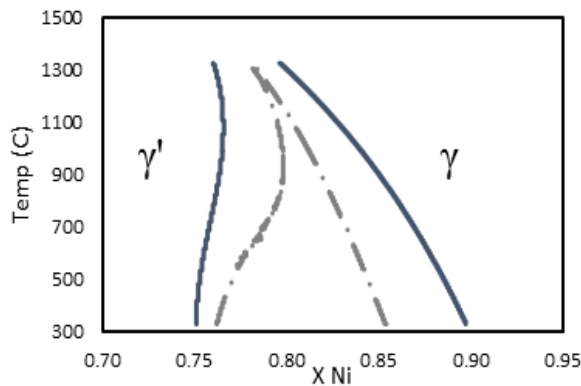
رسم منطقه‌ی اسپینودال شیمیایی

اگر منحنی انرژی آزاد را به صورت سری تیلور نشان دهیم:



شکل ۵. تغییرات انرژی آزاد محاسبه شده برای بخشی از قسمت غنی از عنصر نیکل سیستم آلیاژی Ni-Al در دمای ۶۰۰ K.

در سیستم دوتایی Ni-Al و در دمای ۶۰۰ K نمایش داده شده است. به منظور مقایسه بهتر، منحنی فاز نامنظم نیز در این شکل نمایش داده شده است. برای محاسبه منحنی فاز نامنظم، در طی مراحل مدلسازی ترمودینامیک، فرض $X_{Al} = \gamma'_{Al} = \gamma_{Al}$ در نظر گرفته شده است. شکل ۴ به طور مشابه منحنی انرژی آزاد محاسبه شده برای فازهای γ و γ' را در دمای ۱۶۰۰ K نشان می‌دهد. از مقایسه منحنی‌های انرژی آزاد در دماهای ۶۰۰ و ۱۶۰۰ K، تغییر شکل منحنی و همچنین کاهش مقدار انرژی آزاد سیستم، به دلیل افزایش تاثیر آنتروپی در اثر افزایش دما به وضوح قابل تشخیص می‌باشد. در شکل ۵، تغییرات انرژی آزاد سیستم در قسمت غنی از عنصر نیکل با جزئیات بیشتری نمایش داده شده است. بنابراین با توجه به شکل‌های ۳ تا ۵ می‌توان نتیجه گرفت، که برای مقادیر بسیار اندک عنصر آلومینیم در سیستم Ni-Al، فاز γ نسبت به فاز γ' دارای انرژی آزاد کمتری بوده و در نتیجه پایدار می‌باشد. با افزایش غلظت عنصر آلومینیم در این سیستم، ابتدا هر دو فاز γ و γ' پایدار شده و در مقادیر بیشتر عنصر آلومینیم فاز γ' دارای انرژی آزاد کمتری نسبت به فاز γ می‌باشد. البته لازم به ذکر است، مطالعه‌ی فازهای γ و γ' در قسمت غنی از عنصر نیکل سیستم Ni-Al حائز اهمیت می‌باشد. در قسمت‌های میانی و همچنین غنی از عنصر آلومینیم، سایر فازهای بین‌فلزی نظیر $AlNi$ ، Al_3Ni_5 ، $AlNi_2$ ، Al_3Ni پایدار بوده و دارای انرژی آزاد پایینی نسبت به دو فاز γ و γ' می‌باشند.



شکل ۷. خطوط پایداری فازهای γ' و γ (خطوط ممتد) و خطوط اسپینودال شیمیایی (خطوط خطچین) درون منطقه دو فازی سیستم Ni-Al قابل تشخیص می‌باشد.

λ فرض کنیم. آنگاه انرژی شیب (ΔG_γ) را می‌توان از رابطه زیر محاسبه نمود:

معادله ۱۷.

$$\Delta G_\gamma = K \left(\frac{\Delta x}{\lambda} \right)^2$$

که در این رابطه K ثابت تناسب است و به اختلاف انرژی زوج اتم‌های هم‌نام و غیرهم‌نام بستگی دارد. همچنین Δx بیشترین شیب غلظتی را در هر زمان از دگرگونی نشان می‌دهد.

علاوه بر این اختلاف اندازه‌ی اتم‌های عناصر آلومینیم و نیکل نیز سبب ایجاد انرژی کرنشی الاستیک (ΔG_s) در اثر به وجود آمدن شیب غلظتی می‌شود. مقدار این انرژی از طریق رابطه ۱۸ قابل محاسبه می‌باشد.

معادله ۱۸.

$$\Delta G_s = \eta^2 \Delta x^2 E' V_m$$

که در رابطه فوق، η میزان تغییرات ثابت شبکه در واحد تغییرات ترکیب شیمیایی است و از رابطه ۱۹ محاسبه می‌شود:

معادله ۱۹.

$$\eta = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dx} \right) \approx \frac{1}{a} \left(\frac{\Delta a}{\Delta x} \right)$$

همچنین $E' = E / (1 - \nu)$ بوده که E مدول الاستیک و ν ضریب پواسن می‌باشد.

بنابراین با در نظر گرفتن پارامترهای مربوط به انرژی شیب و همچنین انرژی کرنشی در رابطه ۱۵، انرژی آزاد کل ناشی از نوسان‌های غلظت از رابطه ۲۰ بدست خواهد آمد [۲۰]، [۲۱]:

معادله ۲۰.

$$\Delta G_c = \left\{ \frac{d^2 G}{dx^2} + \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 E' V_m \right\} \left(\frac{\Delta x^2}{2} \right)$$

معادله ۱۴.

$$G(x_0 + \Delta x) = G(x_0) + \frac{dG}{dx}(\Delta x) + \frac{d^2 G}{dx^2} \left(\frac{\Delta x^2}{2} \right) + \dots$$

به راحتی می‌توان نشان داد که اگر یک آلیاژ همگن با ترکیب شیمیایی x_0 ، به دو بخش با غلظت‌های $x_0 + \Delta x$ و $x_0 - \Delta x$ تجزیه شود، کل انرژی آزاد سیستم به میزان ΔG_c تغییر خواهد کرد:

معادله ۱۵.

$$\Delta G_c = \frac{1}{2} [G(x_0 + \Delta x) + G(x_0 - \Delta x)] - G(x_0) = \frac{d^2 G}{dx^2} \left(\frac{\Delta x^2}{2} \right)$$

بنابراین از نقطه نظر انرژی آزاد گیس، پدیده تجزیه شیمیایی اسپینودال^{۲۸} در سیستم‌هایی که دارای تفرع منفی هستند، ممکن می‌باشد [۲۰]–[۲۴]. در پژوهش حاضر، از همین معیار (رابطه ۱۶) به منظور یافتن محدوده‌ی وقوع پدیده‌ی اسپینودال شیمیایی در هر دما بهره برده شده است:

معادله ۱۶.

$$\frac{d^2 G}{dx^2} \approx \frac{(G_{i+1} - 2G_i + G_{i-1}))}{\Delta x^2} < 0$$

که در رابطه فوق G_i مقدار انرژی آزاد متناظر با ترکیب x_i را نشان می‌دهد. مقدار Δx (گام x) نیز در مدلسازی برابر ۰/۰۰۱ در نظر گرفته شده است. شکل ۷، خطوط پایداری فازهای γ و γ' و همچنین خطوط اسپینودال شیمیایی را در سیستم Ni-Al نشان می‌دهد. در این شکل خطوط اسپینودال شیمیایی درون منطقه پایداری فازهای $\gamma + \gamma'$ به وسیله خطوط خطچین نشان داده شده است.

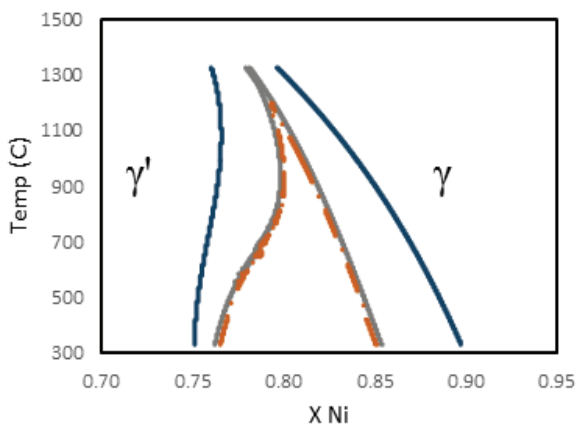
رسم منطقه‌ی اسپینودال شیمیایی همبسته

در بخش قبل، تغییرات انرژی سیستم در حین تجزیه اسپینودال بدون در نظر گرفتن اثر انرژی کرنشی و انرژی فصل مشترک دو فاز γ و γ' مورد توجه قرار گرفت. حتی در مراحل اولیه دگرگونی اسپینودال، با وجود اینکه فصل مشترک بین مناطق با غلظت متفاوت به طور دقیق قابل تشخیص نیست، اما انرژی ناشی از تغییرات تعداد پیوندهای هم‌نام و غیرهم‌نام بر اثر شیب غلظتی باعث افزایش انرژی سیستم می‌شود. از آنجا که اندازه‌ی این انرژی به شیب غلظتی دو طرف فصل مشترک بستگی دارد، آن را انرژی شیب^{۲۹} می‌نامند [۲۰]، [۲۵]–[۲۷].

اگر تغییرات غلظتی را به صورت سینوسی با طول موج

28. Spinodal decomposition

29. Gradient energy



شکل ۸. خطوط پایداری فازهای γ' و γ ، خطوط اسپینودال شیمیایی و خطوط اسپینودال شیمیایی همبسته (خطوط خطچین) درون منطقه دو فازی سیستم Ni-Al قابل تشخیص می‌باشد.

تقریباً بر آن منطبق می‌باشند. این مطلب به دلیل اندک بودن مقدار عبارت سمت راست رابطه ۲۲ (عبارت نشان‌دهنده اثر انرژی کرنشی فصل‌مشترک) در مقایسه با عبارت سمت چپ این رابطه (عبارت نشان‌دهنده اثر تقعر منحنی انرژی آزاد) در سیستم آلیاژی Ni-Al می‌باشد.

ارزیابی مدل

با توجه به نتایج شکل ۸ و با هدف بررسی پدیده اسپینودال شیمیایی در آلیاژ Ni-18Al (درصد اتمی)، سیکل عملیات حرارتی پیرسازی دو مرحله‌ای برای این آلیاژ طراحی شد. زمان پیرسازی مرحله دوم به گونه‌ای انتخاب شد که عملیات پیرسازی به پایان نرسیده باشد تا امکان بررسی ترکیب شیمیایی فازها پیش از اتمام دگرگونی فراهم باشد. در شکل ۹ نتایج آنالیز APT نمونه پیرسازی شده در دمای 600°C برای مدت زمان ۵ ساعت نمایش داده شده است. همانطور که در تصویر (b) ملاحظه می‌شود، در حجمی از نمونه با ابعاد $55 \times 55 \times 180 \text{ nm}$ تعداد سه γ' اولیه بریده شده به همراه تعدادی ذرات ریز (با غلظت بالاتر از ۲۰ درصد اتمی عنصر Al) مشاهده می‌شود. این ذرات ریز با پایان دگرگونی فازی، به ذرات γ' ثانویه تبدیل خواهند شد. منطقه‌ی مشخص شده به وسیله مکعب بنفش رنگ با بزرگنمایی بالاتر در تصویر (c) نشان داده شده است. این تصویر بخشی از کانال‌های فاز γ زمینه را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود نوسانات غلظت شیمیایی عناصر Al و Ni در این تصویر کاملاً مشهود می‌باشد. علاوه بر این اندازه‌گیری‌های دقیق ترکیب شیمیایی ذرات ریز نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی این ذرات از ترکیب تعادلی فاز γ' در دمای 600°C فاصله دارد. این مشخصه به عنوان یکی از مشخصه‌های اصلی دگرگونی از نوع اسپینودال شناخته می‌شود [۳]، [۶]، [۲۶].

بنابراین ملاحظه می‌شود که شرط لازم برای اینکه محلول جامد همگن، حالت ناپایدار پیدا کرده و تجزیه اسپینودال رخ دهد این است که:

معادله ۲۱.

$$\frac{d^2G}{dx^2} < \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 E' V_m$$

از آنجا که برای پیدا کردن گستره‌ی دما و غلظتی که در آن احتمال انجام دگرگونی اسپینودال وجود دارد، حالتی که $\infty = \lambda$ بایستی در نظر گرفته شود، لذا معیار وقوع پدیده اسپینودال (رابطه ۱۶) به شکل زیر اصلاح می‌شود:

معادله ۲۲.

$$\frac{d^2G}{dx^2} \approx \frac{(G_{i+1} - 2G_i + G_{i-1}))}{\Delta x^2} < -2\eta^2 E' V_m$$

خطوط اسپینودال شیمیایی محاسبه شده به کمک معیار فوق، به عنوان خطوط اسپینودال همبسته شناخته می‌شود. در پژوهش حاضر و به منظور مدلسازی خطوط اسپینودال همبسته در سیستم آلیاژی Ni-Al، مقدار تقریبی η با استفاده از ثوابت شبکه نیکل خالص و Ni_3Al محاسبه شده است:

معادله ۲۳.

$$\eta \approx \frac{1}{a} \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right) = \frac{1}{a} \left(\frac{a_{\text{Ni}_3\text{Al}} - a_{\text{Ni}}}{\Delta X} \right) = \frac{1}{3.52} \left(\frac{3.56 - 3.52}{0.25} \right) = 0.045$$

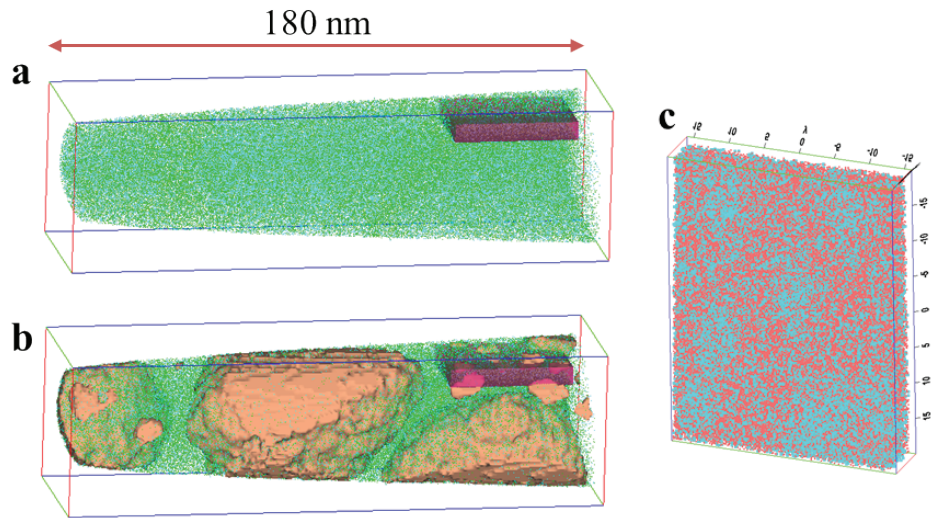
همچنین مقدار V_m (حجم مولی) برای هر ترکیب x_{Al} در طی مدلسازی به وسیله رابطه ۲۴ قابل محاسبه می‌باشد:

معادله ۲۴.

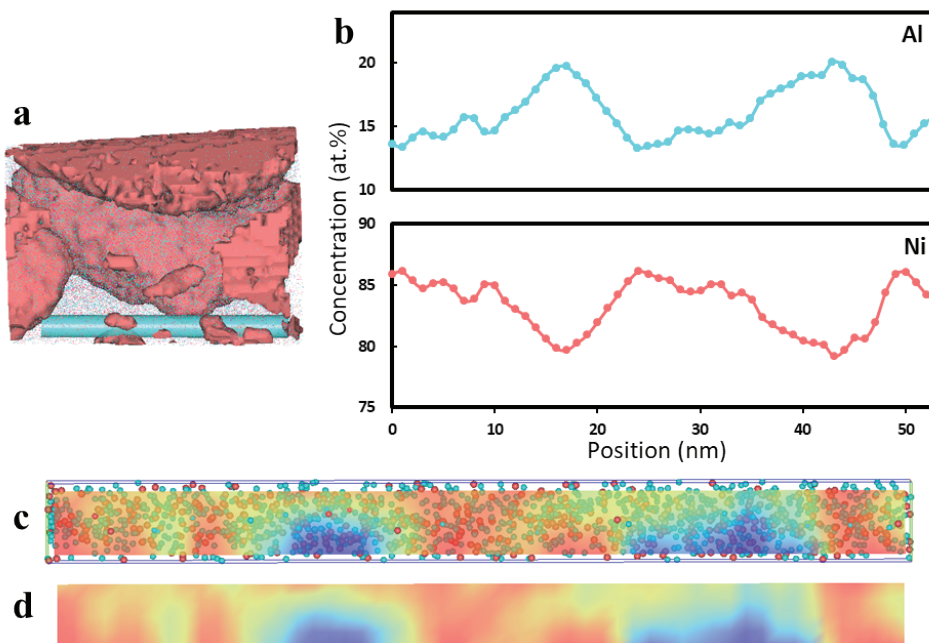
$$V_m \approx \sum (V_i \times x_i)$$

که V_i حجم مولی عناصر خالص و x_i غلظت آن عنصر در سیستم می‌باشد. در مدلسازی حاضر، مقدار حجم مولی نیکل برابر $6/95 \times 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$ و حجم مولی آلومینیم برابر $9/99 \times 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$ در نظر گرفته شده است. مقدار E' با توجه به مقدار ضریب پواسان (ν) (که برای نیکل خالص برابر $0/31$ می‌باشد) و مدول الاستیک (E) در هر دما، محاسبه شده است. مقادیر مدول الاستیک برای دماهای 600 تا 1273 K از مرجع [۲۸] استخراج شده است و برای دماهایی 1273 تا 1600 K ، به کمک برون‌یابی تخمین زده شده است.

شکل ۸ خطوط اسپینودال شیمیایی همبسته محاسبه شده (خطوط خطچین) برای سیستم Ni-Al را نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، این خطوط با خطوط اسپینودال شیمیایی غیرهمبسته اختلاف اندکی داشته و



شکل ۹. نتایج آنالیز APT برای آلیاژ Ni-18Al (درصد اتمی) پس از پیرسازی در دمای $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ به مدت زمان ۵ ساعت: (a) تصویر سه بعدی از منطقه مورد آنالیز قرار گرفته. (b) تصویر سه بعدی از رسوبات γ' اولیه و ثانویه درون زمینه فاز γ (در این شکل ذرات γ' به وسیله سطحهایی با میزان غلظت Ni کمتر از ۸۰ درصد اتمی نشان داده شده اند). (c) تصویر با بزرگنمایی بالاتر از مکعب مستطیل بنفش رنگ که بیانگر تغییرات غلظت اتمهای نیکل (نارنجی) و اتمهای Al (آبی) به دلیل وقوع پدیده اسپینودال شیمیایی می باشد.



شکل ۱۰. (a) نتایج آنالیز APT برای قسمتی که ذرات ریز γ' ثانویه درون زمینه فاز γ قابل مشاهده می باشد (سطوح با میزان غلظت Ni کمتر از ۸۰ درصد اتمی با رنگ نارنجی نشان داده شده اند). (b) منحنی تغییرات عناصر Ni و Al در طول استوانه فیروزه ای رنگ که در تصویر (a) مشخص شده است. (c) و (d) تصاویر دو بعدی از سطح مقطع طولی استوانه فیروزه ای رنگ که نمایانگر تغییرات غلظت عناصر Ni (نارنجی) و Al (آبی) در اثر پدیده اسپینودال شیمیایی می باشد.

و خوشه‌های شدن^{۳۱} این عناصر در این ناحیه کاملاً مشخص می باشد. در نتیجه‌ی این خوشه‌های شدن، فصل مشترک نفوذی بسیاری عریضی (بیش از ۵ nm) بین مناطق غنی و فقیر از عناصر به وجود آمده است. این چنین فصل مشترک عریض (شیب ترکیب) و نفوذی با مراحل اولیه دگرگونی تجزیه

31. Clustering

در شکل ۱۰ تغییرات ترکیب شیمیایی در طول استوانه‌ی فیروزه‌ای رنگ مشخص شده در تصویر (a)، نمایش داده شده است. این استوانه درون فاز γ زمینه و در ناحیه‌ی بین رسوبات γ' اولیه قرار داده شده است. همانطور که در منحنی‌های تغییرات غلظت عناصر Ni و Al مشاهده می شود، جدایش^{۳۰}

30. Partitioning

سختی، در اولویت پژوهش‌های آتی قرار خواهد داشت. روش مدلسازی ترمودینامیکی ارائه شده در این پژوهش، به منظور پیش‌بینی وقوع پدیده اسپینودال شیمیایی و طراحی آزمایش‌های جدید در سایر سیستم‌های آلیاژی کاربرد خواهد داشت.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص ترمودینامیک فازهای γ و γ' در قسمت غنی از عنصر نیکل سیستم آلیاژی Ni-Al مورد مطالعه قرار گرفت. خطوط پایداری فازهای γ و γ' در این سیستم آلیاژی با بهره‌گیری از روش CALPHAD محاسبه شد. مشخص شد که نتایج ترسیم مناطق پایداری فازهای γ و γ' به خوبی با نتایج تجربی همخوانی دارد. علاوه بر این به کمک این روش برای اولین بار خطوط اسپینودال غیرهمبسته و همبسته برای این سیستم آلیاژی رسم شد. محاسبات انجام شده حاکی از تاثیر اندک انرژی کرنشی فصل مشترک در شروع پدیده‌ی تجزیه اسپینودال می‌باشد. با توجه به منحنی اسپینودال همبسته رسم شده، وقوع پدیده‌ی اسپینودال شیمیایی در آلیاژ Ni-18Al (درصد اتمی) تحقیق شد. نتایج آنالیز APT برای رسوبات γ' ثانویه حاکی از وجود فصل مشترک نفوذی، تغییرات تدریجی ترکیب و همچنین ترکیب شیمیایی غیرتعدالی برای این رسوبات می‌باشد. این مشخصه‌ها از مشخصه‌های اصلی دگرگونی‌های اسپینودال شیمیایی بوده و همانطور که از نتایج مدلسازی ترمودینامیک انتظار می‌رفت، حاکی از تشکیل رسوبات γ' با مکانیزم اسپینودال شیمیایی در فوق‌اشباع‌های بالا می‌باشد.

۵. تشکر و قدردانی

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی انجام شده است.

اسپینودال که شاهد وقوع تغییرات کوچک متناوب ترکیب شیمیایی در زمینه می‌باشیم، همخوانی دارد [۵]. بدیهی است که در صورت تشکیل رسوبات با مکانیزم جوانه‌زنی و رشد، بایستی شاهد تغییرات بسیار شدید ترکیب شیمیایی در فصل مشترک می‌بودیم. خوشه‌ای شدن قابل توجه اتم‌های عناصر Ni و Al در زمینه γ ، به طور واضح‌تری در تصاویر دو بعدی (c) و (d) قابل مشاهده می‌باشد. تجزیه زمینه γ و خوشه‌ای شدن اتم‌های عناصر Ni و Al در حین پیرسازی مرحله دوم به کمک نفوذ رو به بالا امکان‌پذیر می‌باشد. این خصوصیت به همراه تعادلی نبودن ترکیب شیمیایی در مناطق غنی و فقیر از عناصر (همانگونه که در تصویر (b) ملاحظه می‌شود) و همچنین فصل مشترک نفوذی بین این نواحی به روشنی مشخص می‌کند که رسوبگذاری ذرات ثانویه در این نمونه (تحت شرایط فوق‌اشباع زیاد) با مکانیزم اسپینودال شیمیایی صورت گرفته است.

دگرگونی تجزیه اسپینودال از جمله دگرگونی‌هایی است که هیچ سد انرژی در برابر هسته‌گذاری آن وجود ندارد. این دگرگونی در سوپرآلیاژهای پایه نیکل در صورت وقوع، همراه با پدیده‌ی منظم شدن اتمی روی می‌دهد. مطالعات جدید در رابطه با ترتیب وقوع پدیده‌های خوشه‌ای شدن اسپینودال^{۳۲} و منظم شدن اتمی در فرآیند تشکیل رسوبات γ' ، حاکی از وقوع همزمان و توأم این دو پدیده می‌باشد [۵]، [۲۹]. بنابراین همانطور که در آلیاژ Ni-18Al مشاهده شد و با توجه به نتایج مدلسازی ترمودینامیک می‌توان نتیجه گرفت که از نقطه نظر ترمودینامیک، وقوع پدیده‌ی تجزیه اسپینودال و منظم شدن، در سیستم آلیاژی Ni-Al امکان‌پذیر می‌باشد. البته تشکیل رسوبات فاز γ' درون زمینه γ با هر دو مکانیزم جوانه‌زنی کلاسیک و تجزیه اسپینودال قابل انجام می‌باشد. عامل مهم در تعیین نوع مکانیزم دگرگونی، میزان فوق‌اشباع سیستم و در نتیجه میزان نیروی محرکه دگرگونی می‌باشد. چنانچه میزان فوق‌اشباع در حین عملیات پیرسازی مقداری قابل توجه باشد (همانند شرایط طراحی شده در این پژوهش)، دگرگونی با مکانیزم تجزیه اسپینودال روی خواهد داد. هنگامی که عملیات پیرسازی در دماهای بالاتر و در نتیجه فوق‌تبریده‌های کمتر صورت بگیرد، تشکیل رسوبات فاز γ' با مکانیزم جوانه‌زنی و رشد کلاسیک صورت خواهد گرفت. با توجه به موارد فوق، به نظر می‌رسد در حال حاضر طراحی و انجام آزمایش‌های بیشتر و بررسی پدیده تجزیه اسپینودال در دماها و ترکیب‌های مختلف به منظور اصلاح و رسم دقیق‌تر دیاگرام فازی سیستم Ni-Al ضروری به نظر می‌رسد. همچنین بررسی این پدیده در سایر سیستم‌های آلیاژی پایه (نظیر سیستم‌های آلیاژی Ni-Al-Ti و Ni-Al-Cr) برای شناخت بهتر این پدیده، پیش‌بینی و به کارگیری آن در سایر سوپرآلیاژهای استحکام‌دهی شده به روش رسوب

References

- [1] J. R. Davis, "Superalloys," in *Alloying: Understanding the Basics*, ASM International, 2001, pp. 290-307.
- [2] R. C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006.
- [3] X. P. Tan, "Spinodal Decomposition Mechanism of γ' Precipitation in a Single Crystal Ni-Based Superalloy," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45, no. 11, pp. 4725-4730, Aug. 2014.
- [4] S. A. Hill and B. Ralph, "Continuous phase separation in a Nickel-Aluminum alloy," *Acta Metall.*, vol. 30, no. 12, pp. 2219-2225, Dec. 1982.
- [5] G. B. Viswanathan, R. Banerjee, A. Singh, S. Nag, J. Tiley, and H. L. Fraser, "Precipitation of ordered phases in metallic solid solutions: A synergistic clustering and ordering process," *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 6, pp. 485-488, Sep. 2011.
- [6] X. P. Tan et al., "Atom probe tomography of secondary γ' precipitation in a single crystal Ni-based superalloy after isothermal aging at 1100 °C," *J. Alloys Compd.*, vol. 611, pp. 389-394, Oct. 2014.
- [7] A. R. P. Singh et al., "Mechanisms related to different generations of γ' precipitation during continuous cooling of a nickel base superalloy," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 1, pp. 280-293, Jan. 2013.
- [8] N. Dupin and B. Sundman, "A thermodynamic database for Ni-base superalloys," *Scand. J. Metall.*, vol. 30, no. 3, pp. 184-192, Jun. 2001.
- [9] I. Ansara, B. Sundman, and P. Willemin, "Thermodynamic modeling of ordered phases in the Ni-Al system," *Acta Metall.*, vol. 36, no. 4, pp. 977-982, Apr. 1988.
- [10] M. Hillert and L.-I. Staffans, "The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts," *Acta Chem. Scand.*, vol. 24, pp. 3618-3626, 1970.
- [11] H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational thermodynamics: the CALPHAD method*. Cambridge University Press, 2007.
- [12] M. Hillert, "The compound energy formalism," *J. Alloys Compd.*, vol. 320, no. 2, pp. 161-176, May 2001.
- [13] K. Zeng, R. Schmid-Fetzer, B. Huneau, P. Rogl, and J. Bauer, "The ternary system Al-Ni-Ti Part II: thermodynamic assessment and experimental investigation of polythermal phase equilibria," *Intermetallics*, vol. 7, no. 12, pp. 1347-1359, Dec. 1999.
- [14] Y. Du and N. Clavaguera, "Thermodynamic assessment of the Al-Ni system," *J. Alloys Compd.*, vol. 237, no. 1-2, pp. 20-32, Apr. 1996.
- [15] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, and B. Sundman, "Thermodynamic assessment of the Al-Ni system," *J. Alloys Compd.*, vol. 247, no. 1-2, pp. 20-30, Jan. 1997.
- [16] N. Dupin, "Contributions to the thermodynamic evaluation of multicomponent Ni-based alloys," Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [17] A. T. Dinsdale, "SGTE data for pure elements," *Calphad*, vol. 15, no. 4, pp. 317-425, Oct. 1991.
- [18] N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD (CALCULATION OF PHASE DIAGRAMS): A Comprehensive Guide: A Comprehensive Guide*. Elsevier, 1998.
- [19] H. Okamoto, "Al-Ni (aluminum-nickel)," *J. Phase Equilibria*, vol. 14, no. 2, pp. 257-259, Apr. 1993.
- [20] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition (Revised Reprint)*. CRC Press, 1992.
- [21] J. W. Cahn, "spinodal decomposition," *Acta Metall.*, vol. 9, no. 9, pp. 795-801, Sep. 1961.
- [22] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys: an advanced textbook in physical metallurgy*. Pergamon Press, 1965.
- [23] R. Wagner, R. Kampmann, and R. Cahn, *Materials science and technology: a comprehensive treatment*, vol. 5. 1991.
- [24] G. Kostorz, *Phase Transformations in Materials*. Wiley, 2001.
- [25] J. W. Cahn, "spinodal decomposition in cubic crystals," *Acta Metall.*, vol. 10, no. 3, pp. 179-183, Mar. 1962.
- [26] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, "Spinodal decomposition: A reprise," *Acta Metall.*, vol. 19, no. 2, pp. 151-161, Feb. 1971.
- [27] J. W. Cahn, "A correction to spinodal decomposition in cubic crystals," *Acta Metall.*, vol. 12, no. 12, p. 1457, Dec. 1964.
- [28] T. Ichitsubo et al., "Elastic anisotropy of rafted Ni-base superalloy at high temperatures," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 16, pp. 4863-4869, Sep. 2003.
- [29] C. L. Corey, B. Z. Rosenblum, and G. M. Greene, "The ordering transition in Ni₃Al alloys," *Acta Metall.*, vol. 21, no. 7, pp. 837-844, 1973.