

会聚束电子衍射研究蠕变镍基高温合金中 γ 和 γ' 相的局域应变分布 *

吕铮 F. Pyczak H. Biermann H. Mughrabi

(Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl I, Universität Erlangen-Nürnberg, 91058 Erlangen, Germany)

摘 要 用高分辨率会聚束电子衍射方法 (CBED) 测量了单晶镍基高温合金 CMSX-6 在 980 °C 蠕变后 γ 和 γ' 两相中的弹性应变分布. 测量表明在水平和垂直的 γ 通道中存在着弹性应变的差别, 这种差别被认为是筏化的驱动力. 在 γ' 相中还观察到弹性应变的不均匀分布.

关键词 会聚束电子衍射, 镍基高温合金, 应变

中图分类号 TG146.2, TG115 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2006)07-0694-05

CBED STUDY OF LOCAL STRAIN DISTRIBUTION IN γ and γ' PHASES OF A CREPT Ni BASE SUPERALLOY

LÜ Zheng, F. Pyczak, H. Biermann, H. Mughrabi

Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl I, Universität Erlangen-Nürnberg, 91058 Erlangen, Germany)

Correspondent: LU Zheng, Tel: +44-1509 223618, Fax: +44-1509 223949, E-mail: Zhenglü@leoro.ac.uk

Manuscript received 2005-11-15, in revised form 2006-02-23

ABSTRACT The high lateral resolution convergent beam electron diffraction (CBED) method was applied to measure the local elastic strain distributions in the two phases γ and γ' of the monocrystalline nickel base superalloy CMSX-6 crept at 980 °C. CBED measurements show that there is a difference of elastic strain in the vertical and horizontal γ channels, which is thought to be the driving force for rafting. An inhomogeneous distribution of elastic strain is also observed in the γ' phase.

KEY WORDS convergent beam electron diffraction (CBED), Ni base superalloy, strain

用作高温涡轮叶片的单晶镍基高温合金在使用中会出现因变形而引起的内应力并叠加在原有的共格应力上. 此外, 使用后的合金冷却至室温时, 合金中 γ 和 γ' 两相的热膨胀系数不同也导致热应力. 文献 [1, 2] 和文献 [3] 分别应用 X 射线衍射和中子衍射研究了这种复杂的应力状态所对应的应变场, 但这两种方法只有有限的横向分辨率. 具有高横向分辨率的会聚束电子衍射 (CBED) 也曾用于研究高温合金的显微结构 [4-7]. 早期这一技术主要应用于未变形样品的研究. 发展到现在, CBED 技术的可靠性已大为改善.

在本项工作中, 用经过改进的 CBED 方法研究了镍基高温合金 CMSX-6 样品变形的细节, 得到了更具统计学意义的分析结果. 通过确定筏状组织微观结构内若干位置的局域应变, 给出了局域晶格畸变的系统分析, 结果

表明, 应变与其位置密切相关.

1 实验材料

本项研究用单晶镍基高温合金 CMSX-6 的化学成分 (质量分数, %) 为: Cr 9.8, Co 5.0, Al 4.8, Ti 4.7, Mo 3.0, Ta 2.1, 余为 Ni. 取向接近 [001] 轴, 未变形材料真空退火的标准热处理工艺步骤是: 1174 °C / 1 h → 1238 °C / 3 h → 1260 °C / 0.7 h → 1271 °C / 5.5 h, 在 Ar 气保护下冷却.

热处理后的微观组织由 fcc 结构的 γ 基体和立方形貌的共格沉淀 γ' 粒子组成. 所研究的样品在 980 °C / 170 MPa 应力下沿 [001] 方向拉伸蠕变变形 481 h, 塑性变形量 3.2%. 在此过程中演化出筏状结构.

在垂直于单晶的 [100] 方向切下用于透射电镜观察的厚度约 1 mm 的薄片. 这些薄片磨到约 100 μ m 厚时冲出直径 3 mm 的圆孔. 最后, 在 -30 °C 用 6 : 10 : 1 的甲醇、丁醇和高氯酸混合液进行双喷电子抛光制备 TEM 薄膜.

* 收到初稿日期: 2005-11-15, 收到修改稿日期: 2006-02-23

作者简介: 吕铮, 男, 1970 年生, 博士

2 会聚束电子衍射成像条件

本项工作研究了 [100] 晶带轴谱图, 选择 [100] 晶带轴是因为在高温合金中 γ/γ' 界面平行于 (001) 方向, 用平行于一个 (100) 方向的入射电子束可以研究未变形态时狭窄 γ 通道中的 γ 基体而没有来自 γ' 相的干扰. 此外, TEM 薄膜的弛豫很难避免, 在 TEM 薄膜法线平行于 (100) 时, 弛豫主要发生在 [100] 方向, 对应于晶格参数 a . 而在“平面”方向 [010] 和 [001] 的弛豫 (分别对应于晶格参数 b 和 c) 则很弱. 先前的研究表明^[5,6,8], 在经受过沿 (001) 方向拉伸蠕变的镍基高温合金中多发生四方畸变, 因而在本项研究中可以用晶格参数 c ([001]) 和 b ([010]) 的差 ($c-b$) 来描述高温合金样品中晶胞的弹性四方畸变.

CBED 图谱在 Philips CM 200 型透射电子显微镜上用 2048×2048 像素的 CCD 慢扫描相机记录, 名义加速电压 120 kV, 探针尺寸约 20 nm. 用高纯单晶硅校准的 TEM 有效高压为 119.49±0.03 kV. 选用硅来校准加速电压是因为高纯硅在低温时极低的热膨胀系数, 因此样品温度的轻微波动不会影响测量结果^[6]. 测量在液氮温度 (-170 °C) 完成, 以增加高阶劳厄区 (higher order laue zone, HOLZ) 线的对比度和减小噪声. 由于 γ 相和 γ' 相的热膨胀系数在 600 °C 以下是相等的^[9], 四方畸变的测量结果至少在 600 °C 以下可认为不受温度的影响.

3 单胞参数的测定

CBED 谱图中的 HOLZ 线对晶格参数的变化非常敏感, 因而可以通过测定 HOLZ 线的位置变化来确定晶格参数的变化. 图 1a 为 [100] 带轴 HOLZ 示意图, 图 1b 为模拟的未畸变 (100) 晶带轴衍射谱图, 对比图 1a, HOLZ 线显示出典型的四次对称 (见镜面 A1, A2, B1, B2). HOLZ 线环绕的区域 I, II, III, IV 对晶胞轴长 (a, b, c) 的改变非常敏感. 晶胞轴长相对于非畸变时的

晶胞轴长的偏离使对称性由四次对称减为二次对称 (见图 1c), 并且改变了区域 I 与区域 II、区域 III 与区域 IV 的面积比. HOLZ 线环绕的区域 V 和 VI 则对晶胞角度 (α) 的改变敏感, α 偏离 90° 也使对称性减为二次对称 (见图 1d), 因而晶胞轴长和角度的改变将失去镜像对称. 另外, [100] 晶带轴谱图对晶胞角度 β 和 γ 并不敏感. 晶格参数 a, b, c 及 α 可以在 [100] 晶带轴谱图中独立地确定.

迄今为止从 CBED 谱图计算晶格参数的方法几乎都是通过运动学或修正的运动学模拟谱图与实验谱图作比较^[4,8,10], 因为计算动力学谱图需要的时间太长, 需进行简化处理. 实际上, 每一条 HOLZ 谱线都是一个有一定宽度和一定强度分布的带, 取决于材料和实验条件. 为了把实验谱图 HOLZ 线位置与运动学或修正的运动学的模拟谱线比较, 实验的 HOLZ 谱线通常被简化. 实验谱的每条 HOLZ 谱线用一条在反转镜像条件下沿 HOLZ 线的最大灰度作最小平方拟合所确定的直线来代替, 通过测量它们与坐标的交点和斜率, 用本文作者开发的一个程序来确定 HOLZ 线的位置. 本项研究使用了修正的高电压法. 用 Krümer 和 Mayer^[11] 开发并经优化的程序, 晶格参数的值被自动调整以与实验谱图 HOLZ 线最佳拟合, 从而得到晶格参数. 用 EMS 软件包^[12] 在晶格参数 $a = b = c = 0.3585$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 、高电压 119.49 kV (本实验的实际电压) 条件下得到一个动力学模拟谱图. 有效高电压被确定为 121.32 kV. 假设畸变为四方型 (即 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), 用 EMS 软件得到一系列动力学模拟谱图以检验精确度. 这些谱图的晶格参数按照四方畸变模型用上述方法测定, 输入的和修正的比较结果示于图 2. 晶格参数在 0.3580 到 0.3590 nm 的范围内误差小于 ±0.0001 nm, 在此范围之外误差增大, 但属于系统偏差. 经验公式 $a = (a_0 + 0.05986 \text{ nm})/1.16695$ 用来修正有效高电压法得到的晶格参数值. 这里 a 和 a_0 分别

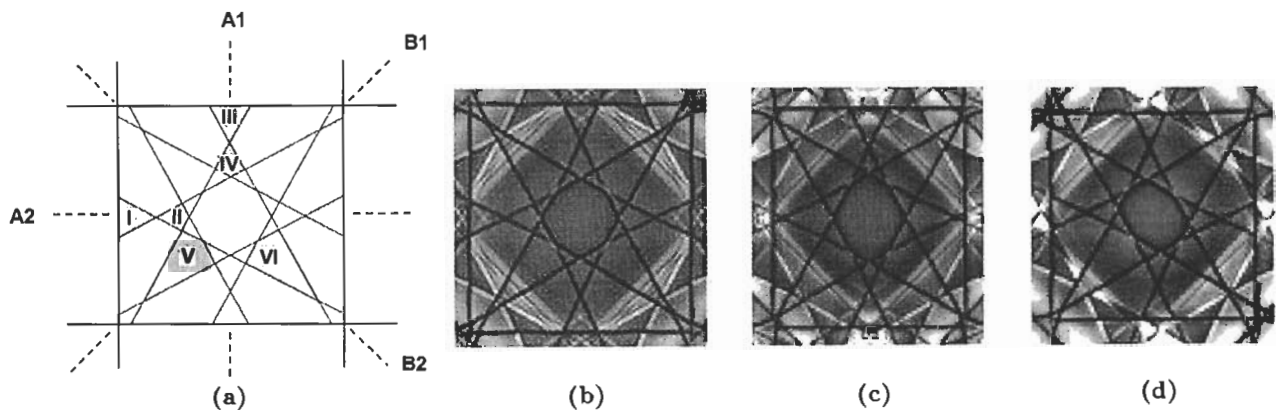


图 1 fcc 相 [100] 晶带轴动力学模拟谱图中的 HOLZ 线

Fig.1 The HOLZ lines in [100] ZAP dynamic simulation for fcc phase

- (a) schematic (b) undistorted pattern ($a = b = c = 0.3585$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)
 (c) tetragonally distorted pattern ($a = c = 0.3585$ nm, $b = 0.3575$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)
 (d) shear distorted pattern ($a = b = c = 0.3585$ nm, $\alpha = 90.1^\circ$, $\beta = \gamma = 90^\circ$)

是测量的和修正后的晶格参数. 用这一方法测定的晶胞轴长误差是 0.0001 nm , 晶胞角度的精度优于 0.01° . 在 $[100]$ TEM 薄膜中, 参数 a 比之块体材料可能有明显变化. 如果用四方畸变模型, 晶格参数的误差可能增加. 从本研究的实验结果看, 为了从 CBED 谱图得到精确的晶格参数绝对值, 最重要的是要有一个恰当的晶胞模型. 然而, 由于对这种两相合金的 TEM 薄膜中的弛豫没有足够的了解, 无法给出准确的晶格模型. 但晶格参数 c 和 b 的差值与晶格模型无关, 差值的精度是 0.0001 nm . 在本研究中, 晶格参数 c 和 b 的差 ($c - b$) 用来描述 γ/γ' 两相合金的弹性畸变.

图 3 给出了拉伸蠕变引起的筏状 γ' 相与基体 γ 相晶格畸变示意图.

4 实验结果和讨论

TEM 观察表明, 在高温拉伸蠕变后, 在 γ 通道产生

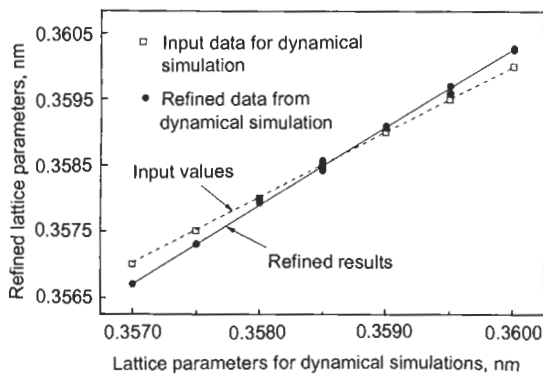


图 2 输入的和用修正的高电压法优化结果的比较

Fig.2 Comparison of input and refined fcc lattice parameters with the revised effective high tension method

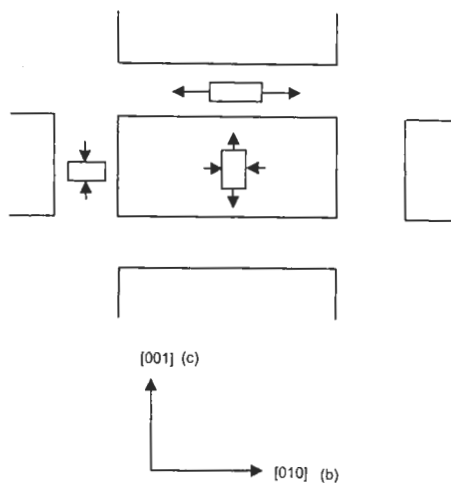


图 3 拉伸蠕变引起的筏状结构中局域晶格畸变示意图
Fig.3 Schematic local cell distortion in the raft-like structure produced by tensile creep along $[001]$

大量位错和环绕 γ' 粒子的规则的位错网. 在垂直于外加应力的方向出现 γ' 粒子的定向粗化或称筏化 (见图 4). 此外还观察到一些切入 γ' 粒子的位错. 下面称垂直于应力轴的 γ 通道为水平通道, 平行于应力轴的 γ 通道为垂直通道. 表 1 给出图 4 中 γ 和 γ' 相中不同位置的 CBED 谱图. 取自 γ' 相及靠近垂直 γ 通道的 CBED 谱图显示出大致为二次对称 (A1, A2), 而取自水平通道的 CBED 谱图显然失去了对称性. 因此, 晶胞角度畸变在水平 γ 通道中强, 而在 γ' 相中弱.

晶格参数 (a, b, c, α) 用上面所述的方法进行优化. 晶格参数差 $c - b$ 和角度 α 列在表 1 中相应的 CBED 谱图的上面. 晶格参数差 $c - b$ 表明了内应力叠加引起的四方畸变的大小. 由于只确定了 c 和 b 的差值, 因而存在 $c - b > 0$ 或 $c - b < 0$, 既可以对应于垂直拉伸也可以对应于横向压缩状态 (横向拉伸或垂直压缩) 的不确定性. 不知道晶格参数的绝对值, 就无法区分这两种状态, 但通过对微观变形机制了解可以作出合理的判断. 已经知道在狭窄的 γ 通道存在平行于 γ/γ' 界面的双轴压缩应力^[1,13], 它们比垂直于界面的应力大得多, 而在 γ' 粒子中存在着三轴拉伸应力^[1,14,15]. 把本研究的结果与之比较, 就可以得出结论: 在 γ 通道中, 由共格应力、变形内应力和热应力叠加而成的内应力平行于 γ/γ' 界面. 在水平通道内 (位置 5—8) $c - b$ 的值是负的, 即 c 值小于 b 值, 这意味着在这些通道中晶格在 $[010]$ 方向 (平行于 γ/γ' 界面) 存在着弹性拉应变. 接近垂直通道的 $c - b$ 值 (位置 1—4) 也是负的而且值小, 即 c 小于 b 值, 表明在这些通道中有弹性压缩应变存在于 $[001]$ 方向 (平行于 γ/γ' 界面). γ' 相中弹性畸变在 $[001]$ 方向是拉伸型的, 在 $[010]$ 方向是压

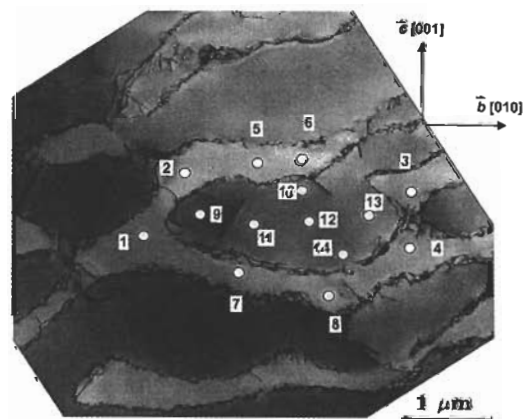
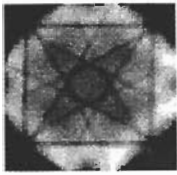
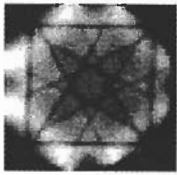
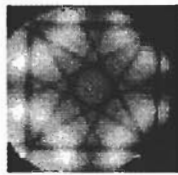
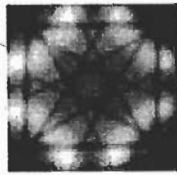
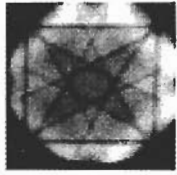
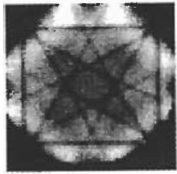
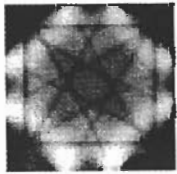
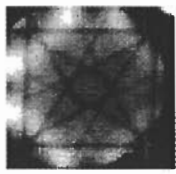
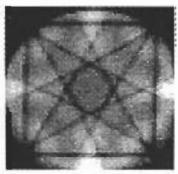
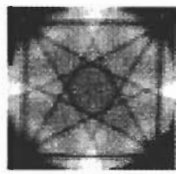
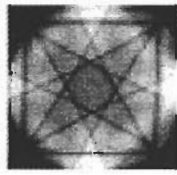
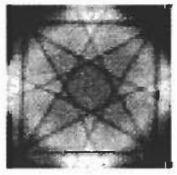
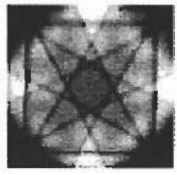
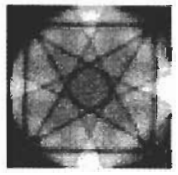


图 4 拉伸蠕变引起 γ' 相的筏状结构

Fig.4 The raft-like structure of γ' phase in the tested alloy produced by high-temperature tensile creep (the numbers are the position Nos. corresponding to those in Table 1)

表 1 取自不同位置的 CBED 谱图和相应的晶胞畸变
 Table 1 CBED patterns taken from different positions in Fig.3 and corresponding cell distortions ($c-b, \alpha$)

Position	1	2	3	4	5
CBED pattern					
$c-b$, nm	-0.0001	0.0002	-0.0001	-0.0002	-0.0007
α , deg	90.02	90.01	90.04	90.03	90.04
Position	6	7	8	9	10
CBED pattern					
$c-b$, nm	-0.0009	-0.0006	-0.0007	0.0006	0.0004
α , deg	90.05	90.11	90.06	90.01	90.02
Position	11	12	13	14	
CBED pattern					
$c-b$, nm	0.0002	0.0007	0.0002	-0.0001	
α , deg	90.05	90.01	90.01	90.03	

缩型的。此外它还是不均匀的：在某些位置 (9, 12) 应变强，而在另外的位置 (14) 应变弱。优化结果证实了前面根据 HOLZ 线对称性所作的关于角度畸变的估计，虽然在两相中角度畸变都很小。

水平和垂直 γ 通道内弹性应变的差异被认为可能是筏化的驱动力^[16]，本文的 CBED 测量为这一观点提供了一个直接的实验证据。弹性应变在水平通道比垂直通道强，是共格应力、变形应力和热应力叠加的结果。高温蠕变变形也导致了 γ' 形成元素在水平通道的富集 (如 Cr 和 Co)^[17-19]。在垂直通道的压缩应力和 γ' 相形成元素的高浓度有利于 γ/γ' 界面向垂直通道移动，而水平通道的拉伸应力和 γ 相形成元素的高浓度导致 γ/γ' 界面向 γ' 相移动。这一过程引起了片状 γ' 粒子垂直于应力轴的定向生长，即筏化。

5 结论

用高分辨率 CBED 方法测量了单晶镍基高温合金 CMSX-6 在 980 °C 蠕变后 γ 和 γ' 两相中的弹性应变分布。在 γ 通道中，由共格应力、变形内应力和热应力叠加而成的内应力平行于 γ/γ' 界面。在水平通道内存在 [010] 方向的弹性拉应变，在垂直通道有 [001] 方向的弹性压缩应变。水平和垂直通道中弹性应变的差别，是筏化的驱动力。 γ' 相中弹性畸变在 [001] 方向是拉伸型的，在 [010] 方向是压缩型的，并且是不均匀的。

参考文献

- [1] Kuhn H A, Biermann H, Ungár T, Mughrabi H. *Acta Metall Mater*, 1991; 39: 2783
- [2] Biermann H, von Grossmann B, Ungar T, Mechsner S, Souvorov A, Drakopoulos M, Snigirev A, Mughrabi H.

- Acta Mater*, 2000; 48: 2221
- [3] Glatzel U, Müller A. *Scr Metall Mater*, 1994; 31: 285
- [4] Völkl R, Glatzel U, Feller-Kniepmeier M. *Acta Mater*, 1998; 46: 4395
- [5] Keller R R, Maier H J, Renner H, Mughrabi H. *Scr Metall Mater*, 1992; 27: 1176
- [6] von Grossmann B, Biermann H, Mughrabi H. *Philos Mag*, 2000; 80A: 1743
- [7] Von Grossmann B, Biermann H, Tetzlaff U, Pyczak F, Mughrabi H. *Scr Mater*, 2000; 43: 859
- [8] Keller R R, Maier H J, Renner H, Mughrabi H. *Scr Metall Mater*, 1993; 28: 661
- [9] Müller L, Link T, Feller-Kniepmeier M. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1297
- [10] Zuo J M. *Ultramicroscopy*, 1992; 41: 211
- [11] Krümer S, Mayer J. *AIP Confer Proc*, 1999; 491: 289
- [12] Stadelmann P. *Ultramicroscopy*, 1987; 21: 131
- [13] Carry C, Dermarkar S, Strudel J L, Wonsiewicz B G. *Metall Trans*, 1979; 10 A: 855
- [14] Biermann H, Strehler M, Mughrabi H. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 1003
- [15] Kamaraj M, Mayer C, Kolbe M, Eggeller G. *Scr Mater*, 1998; 38: 589
- [16] Mughrabi H, In: Arsenault R J, Cole D, Gross T, Kostorz G, Liaw P K, Parameswaran S P, Sizek H eds., *The Johannes Weertman Symposium*, Warrendale Pennsylvania: Minerals, Metals and Materials Society, 1996: 267
- [17] Buffiere J Y, Ignat M. *Acta Metall Mater*, 1995; 43: 1791
- [18] Saito M, Aoyama T, Hidaka K, Tamaki H, Ohashi T, Nakamura S, Suzuki T. *Scr Mater*, 1996; 34: 1189
- [19] Zhang Y, Wanderka N, Schumacher G, Schneider R, Neumann W. *Acta Mater*, 2000; 48: 2787