

# 中子衍射分析时效处理对镍基单晶高温合金相结构的影响\*

孙光爱<sup>1)†</sup> 陈波<sup>1)</sup> 吴二冬<sup>2)</sup> 李武会<sup>2)</sup> 张功<sup>2)</sup> 汪小琳<sup>1)</sup> V. Ji<sup>3)</sup> T. Pirling<sup>4)</sup> D. Hughes<sup>4)</sup>

1)(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

2)(中国科学院金属研究所材料科学国家实验室, 沈阳 110016)

3)(巴黎第十一大学奥赛分子化学与材料学院, 法国巴黎 91405)

4)(劳厄-朗之万研究所, 法国格勒诺贝尔 38042)

(2010年7月30日收到; 2011年1月4日收到修改稿)

采用 $\varphi$ 振荡和 $\varphi$ 固定两种数据采集模式的中子衍射实验结果表明较高的时效温度对消除枝晶最有效, 微应变(晶粒区域间的变形不协调性)主要存在于 $\gamma'$ 相. 利用中子衍射结合扫描电子显微镜对合金的微观组织形貌进行了细致观察, 给出了时效温度和时间对 $\gamma'$ 相的影响状况, 超晶格测量发现了 $\gamma'$ 相晶粒之间出现的独特取向差. 由不同晶面的中子衍射结果判断时效后合金出现了轻微的四方对称性( $a < c$ )畸变, 对这种畸变起主要作用的是基体相. 实验结果同时证实了不同方向的应变差异, 因而为筏化驱动模型的定量构建提供了基本实验参量. 根据超晶格衍射的计算结果可知, 合金相界面是一种复杂的畸变变形, 同时得出晶格错配度在 $-0.1\% - -0.3\%$ 之间, 晶格错配与时效工艺和晶体取向密切相关, 过高的一级时效温度或过长的二级时效时间均会降低合金的晶格错配度.

**关键词:** 单晶高温合金, 中子衍射, 超晶格, 时效处理

**PACS:** 61.05.fm, 81.40.-z

## 1. 引言

镍基单晶高温合金是由面心立方的 $\gamma$ 相基体和有序 $L1_2$ 结构的 $\gamma'$ 相组成, 其中 $\gamma'$ 相是主要强化相, 以共格方式镶嵌在 $\gamma$ 相基体中, 其数量、尺寸、形态和分布对合金的性能有决定性的影响. 因此, 为了获得最佳的力学性能, 制定合理的热处理工艺制度尤为关键, 热处理过程主要由固溶处理和时效处理两部分组成. 时效处理作为合金制备的最后一个环节, 通常认为其作用是使 $\gamma'$ 相析出和长大, 并调整至适宜尺寸. 时效工艺的制定主要体现在时效温度和时效时间两个方面, Caron等<sup>[1]</sup>在研究CMSX-2合金的一级时效情况时, 发现低温(980℃)时效能获得圆形不规则分布的 $\gamma'$ 相, 中温(1080℃)时效则可获得规则的立方 $\gamma'$ 相. 总体而言, 目前对时效影响 $\gamma'$ 相形貌的机理特点尚缺乏较为深入

的研究, 特别是时效过程中两相的晶格错配度 $\delta$ (通常表示为 $\delta = 2(a_{\gamma'} - a_{\gamma}) / (a_{\gamma'} + a_{\gamma})$ , 其中 $a_{\gamma'}$ 和 $a_{\gamma}$ 分别为 $\gamma'$ 相和 $\gamma$ 相的晶格常数)和界面应力变化特征至今尚未有明确的认识<sup>[2,3]</sup>. 然而初步的筏化驱动模型认为初始的共格应力会对筏化产生重要影响,  $\gamma$ 相基体水平通道和垂直通道不同的内应变状态会决定形变过程的元素扩散方式<sup>[4]</sup>. 以前用于研究晶格错配的衍射方法均是测量的基衍射面, 这种衍射方法获得的衍射峰是由照射范围内 $\gamma'$ 相和 $\gamma$ 相的共同贡献, 然后在后续衍射峰解卷积分析中引入一些假设对两相进行区分<sup>[5,6]</sup>. 为了避免使用假设, 更为准确地表征两相晶格常数以及内应力状态, 就需要针对有序 $\gamma'$ 相超晶格产生的衍射信号进行分析.

利用高能X射线衍射测量 $\gamma'$ 相超晶格的衍射峰非常弱, 而且由于实验条件限制过去少数关于超晶格的研究中仅是针对(100)和(001)晶面的分析, 常规X射线则无法穿透样品进行体特征分析<sup>[7-10]</sup>. 随着双

\* 国家高技术研究发展计划(批准号:2009AA03Z535)、国家自然科学基金(批准号:51071157)、中国工程物理研究院科学技术基金(批准号:2010A0103002)和中国工程物理研究院核物理与化学研究所科学技术创新基金(批准号:2009CX01)资助的课题.

† E-mail: guangaisun\_80@sina.com

聚焦完美硅单晶单色器和径向准直器的使用,基于新型中子衍射技术的  $\gamma'$ 相超晶格测量不但可以获得高强度的衍射峰,而且在采用二维位置灵敏探测器的情况下可以获得样品材料三维的体结构信息.然而,目前这种利用中子衍射技术对高温合金时效过程微观结构的研究还十分有限<sup>[11]</sup>,更未见到有对单晶高温合金超晶格的研究.因此,为了细致分析时效处理对  $\gamma'$ 相形貌的影响,理解时效过程的两相特征及其相互作用机理,进而优化时效工艺,我们利用新型中子衍射技术结合扫描电子显微镜观察对新型镍基单晶高温合金的微观结构进行了分析.

## 2. 实验

实验材料为采用 Bridgman 定向凝固法沿 [001]

方向生长制备的单晶镍基高温合金,其名义成分为 (wt%) Cr12W5.3Ta5.3Co4.3Al3.5Ti4.1Mo0.5 和基体 Ni. 为了提高单晶合金的高温蠕变和断裂性能,设计的合金中含有较多的 Mo, W 和 Ta 等难熔元素. 由于难熔元素的增加,一步固熔处理难以消除所有的共晶. 合理的固熔处理工艺流程应该是先在较低温度下进行均匀化处理,使初熔温度升高,再在更高的温度下进行固熔,以消除共晶组织,根据差热曲线优化的固熔处理温度如表 1 所列. 用同一批次铸造的高温合金制备成样品 H1、样品 H2、样品 H3 和样品 H4 四个实验样品,四个样品均是高为 25 mm、直径为 15 mm 的圆柱体. 固熔处理工艺为升温至 1220 °C,保温 2 h,空冷;再升温至 1250 °C,保温 2 h,空冷. 四个样品的编号及时效处理工艺参数列于表 1.

表 1 四个样品的热处理工艺参数

	一级时效	二级时效
样品 H1	1100 °C, 保温 4 h, 空冷	870 °C, 保温 24 h, 空冷
样品 H2	1100 °C, 保温 4 h, 空冷	870 °C, 保温 24 h, 空冷; 900 °C, 保温 1000 h, 空冷
样品 H3	1130 °C, 保温 4 h, 空冷	870 °C, 保温 24 h, 空冷
样品 H4	1070 °C, 保温 4 h, 空冷	870 °C, 保温 24 h, 空冷

中子衍射实验是在法国劳厄-朗之万研究所的 SALSALSA 装置<sup>[12]</sup>上进行,测量位置均在样品的中心点,定位精度为 20  $\mu\text{m}$ ,从优化中子束强度和分辨率的角度选择单色器起飞角为 96.036°,由此得到的中子波长为 0.17 nm. 为了提高中子的单色性和减小实验误差,样品前后均采用径向准直器限定产生衍射的样品规范体积,其尺寸为 2 mm  $\times$  2 mm  $\times$  2 mm,根据样品至探测器的距离以及探测器的面积计算探测器覆盖的散射角范围约为 4.6°. 由于中子束波长和角度的发散以及单晶固有的镶嵌度,采集数据前在衍射角  $2\theta$  确定的基础上,每次都需逐步优化  $\chi$ - $\varphi$  以寻找最大衍射强度的位置<sup>[13,14]</sup>. 有关  $\chi$ ,  $\varphi$  和  $\theta$  角的定义如图 1 所示.

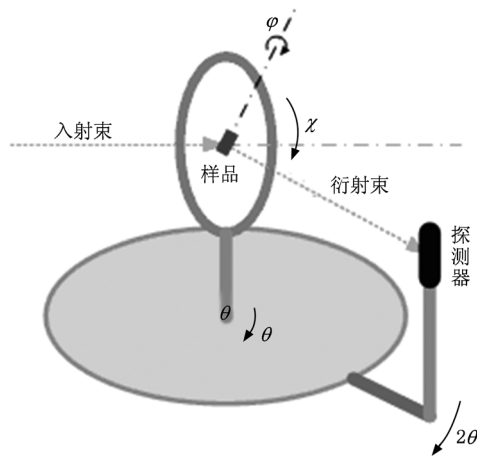


图 1  $\chi$ ,  $\varphi$ ,  $\theta$  角在实验室坐标系的定义

## 3. 实验模式与衍射峰展宽

中子衍射测量过程中如果仅在固定  $\chi$ - $\varphi$  角时采集数据往往不能充分获得单晶镶嵌发散的信息,特别是有枝晶存在时会忽略枝晶间的大角度镶嵌发散<sup>[15]</sup>. 为此,收集数据时我们还采用了  $\varphi$  振荡的方法<sup>[16]</sup>,  $\varphi$  振荡的范围根据实际  $\varphi$  扫描过程中衍射峰

的强度分布进行调整. 利用不同时效处理工艺得到不同样品的部分衍射峰如图 2 所示,图中两种模式下获得 (222) 衍射峰的主要区别是在 110.4°—112.0°范围内振荡模式的测量结果出现了杂散衍射计数,对不同样品的比较可见,样品 H3 的杂散衍射最不明显. 这种与主衍射峰间隔 1°—2°的散射强度增大应是来源于枝晶间的取向偏差<sup>[17]</sup>,说明本文实

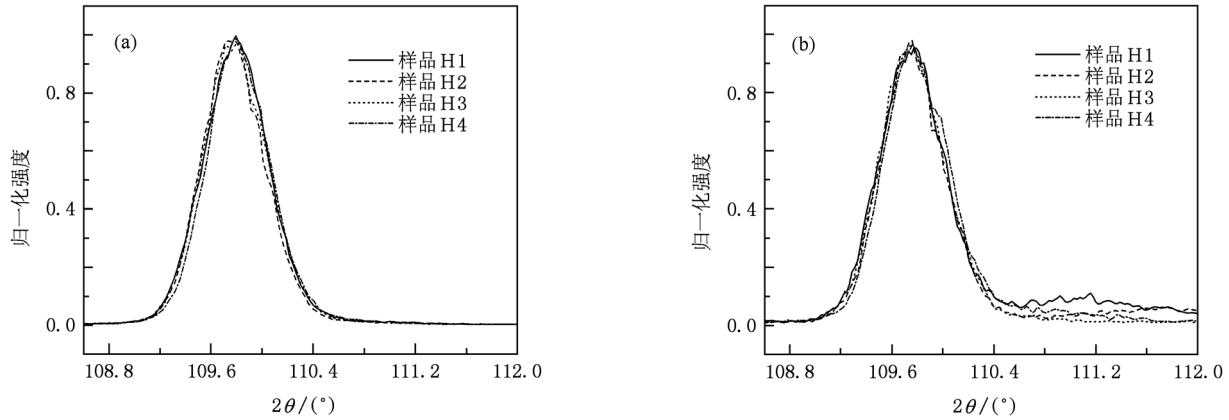


图2 利用  $\varphi$  固定和  $\varphi$  振荡两种模式中子衍射实验得到不同样品的(222)晶面衍射峰比较 (a)利用  $\varphi$  固定模式,(b)利用  $\varphi$  振荡模式

验所用样品在某些特定晶面方向的枝晶尚并未完全消除,而较高的时效处理温度对消除枝晶的作用最为明显.文献[18]对其他种类的高温合金在 1000 °C 进行长达 6000 h 的热处理,枝晶消除效果依然不明显,他们认为主要原因是元素的扩散距离较长和驱动力较低,因而也提出若要利用时效过程对枝晶偏析进行均匀化可能需要较高的时效温度.这与本文的实验结果基本一致.

在  $\varphi$  振荡和  $\varphi$  固定两种模式下测量试样的同一晶面,测量仪器自身对衍射线形展宽的贡献应该是相同的.样品振荡的主要作用就是增加了参与衍射的晶面数量,因而衍射线形的改变主要来源于样品的微观结构特征,由此可以获取样品晶粒和晶格微应变等信息<sup>[19,20]</sup>,此处的微应变是指各个晶粒或晶粒区域之间的变形不协调性.根据 Williamson-Hall 公式,衍射线积分宽度差  $\Delta\beta$  可表示为<sup>[21]</sup>

$$\Delta\beta\cos\theta = \lambda(\Delta D)/D^2 + 4\Delta\epsilon\sin\theta,$$

式中  $\beta$  为衍射线积分宽度,单位为 rad; $D$  为晶粒尺寸; $2\theta$  为衍射角; $\epsilon$  为微观应变分量; $\lambda$  为入射束波长.单晶高温合金中同一晶面族的各晶面衍射角  $2\theta$  均相同,晶粒尺寸效应主要在  $\gamma'$  相中体现,而同

一样品  $\gamma'$  相的平均晶粒尺寸  $D$  在衍射面数量增加过程中导致的变化量  $\Delta D$  也很小,因此振荡前后衍射峰积分宽度的变化  $\Delta\beta$  主要体现为微观应变  $\Delta\epsilon$  的变化.分别采用  $\varphi$  振荡和  $\varphi$  固定模式的中子衍射实验获得的衍射峰半高宽差值比较列于表 2,由超晶格  $(0\bar{1}0)$  与  $(001)$ ,  $(\bar{1}10)$  与  $(0\bar{1}\bar{1})$  的差值可以发现, $\gamma'$  相沿横截面  $\langle 100 \rangle$  方向  $\Delta\beta$  偏差较大,而偏离横截面方向,特别是沿轴向  $\langle 001 \rangle$  方向  $\Delta\beta$  偏差较小.结合上述分析可知,随衍射晶面数量的增加,沿  $\langle 100 \rangle$  方向的微观应变增量  $\Delta\epsilon$  最大,这种微应变的增加应主要来源于  $\gamma'$  相晶粒间普遍存在的极小取向差.与相应的超晶格衍射相比,表 2 中  $\varphi$  振荡与  $\varphi$  固定两种模式的基衍射峰半高宽之差明显偏小.这说明衍射体积内微观应变的作用减弱,应变增量随衍射面数量的增加而减小,由此可知  $\gamma$  相基体起到了均匀化微应变的作用.

从表 2 可以发现,采用振荡模式后样品 H1 的衍射峰半高宽差值最大,样品 H2 和样品 H3 的差值均较小.这说明样品 H1 的晶格微应变作用最显著,结合后续的形貌分析可知,规则排列的立方  $\gamma'$  相产生了较大的对称分布晶格错配应力场,正是

表2 采用  $\varphi$  振荡与  $\varphi$  固定两种模式得到的中子衍射峰半高宽差值比较(单位为(°))

晶面	$(0\bar{2}0)$	$(0\bar{1}0)$	$(002)$	$(001)$	$(\bar{2}20)$	$(\bar{1}10)$	$(0\bar{2}\bar{2})$	$(0\bar{1}\bar{1})$
样品 H1	0.058(9)	0.143(6)	0.033(5)	0.018(9)	0.046(6)	0.098(2)	0.027(7)	0.061(9)
样品 H2	0.010(9)	0.041(5)	0.016(2)	0.009(1)	0.024(0)	0.050(7)	0.009(3)	0.021(1)
样品 H3	0.020(5)	0.074(5)	0.010(0)	0.011(2)	0.026(0)	0.055(8)	0.003(6)	0.014(4)
样品 H4	0.038(1)	0.062(3)	0.012(9)	0.036(5)	0.037(1)	0.090(7)	0.006(8)	0.018(6)

注:括号内数字表示计算得到该位数值存在的误差.

这种较大的共格应变和内应力等使振荡模式测量时样品 H1 的衍射线展宽最为显著. 振荡模式测量时不同样品的(020) 晶面及其超晶格(010) 晶面的衍射峰如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 超晶格

(010) 晶面的衍射峰偏差程度明显大于(020) 基衍射面, 样品 H1 的衍射峰位偏移程度最为显著, 实验结果进一步说明了样品 H1 内部的残余内应力最大.

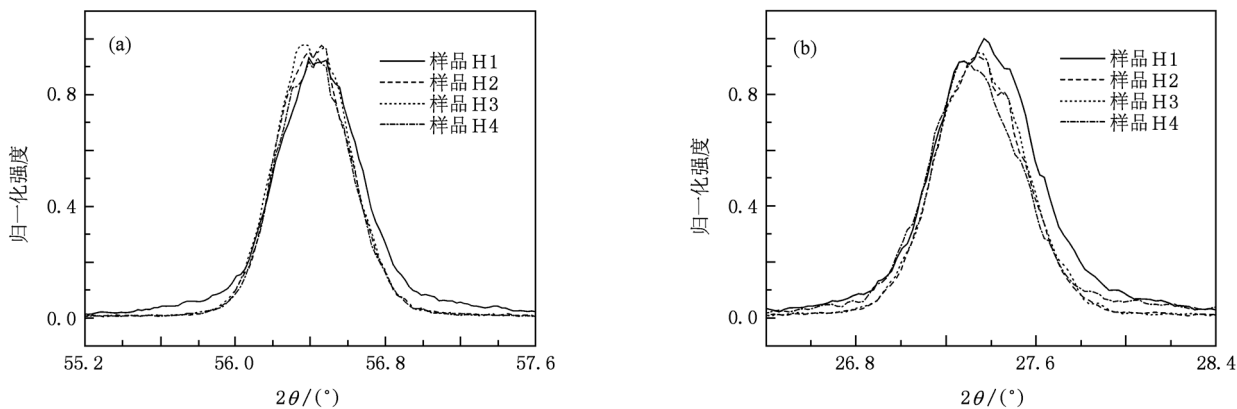


图 3 采用  $\varphi$  振荡模式中子衍射实验测量得到样品不同晶面的衍射峰 (a) (020) 晶面, (b) (010) 超晶格晶面

#### 4. 组织形貌

时效处理主要影响  $\gamma'$  相的颗粒尺寸和形貌, 因而, 采用扫描电子显微镜也对铸造和固溶处理工艺相同(成分和工艺参数与上述样品完全一致)而时效工艺不同的样品进行了分析. 图 4 为利用扫描电子显微镜观察获得的经 1080 °C 一级时效处理后样品的组织形貌. 从图 4 可以看出: 在较低的一级时效温度且时效时间较短时虽然能够获得具有良好的立方  $\gamma'$  相, 但其尺寸偏小(约为 0.15  $\mu\text{m}$ ), 不能完全消除枝晶; 时效时间的增加则使  $\gamma'$  相的形貌球形化,  $\gamma'$  相的颗粒尺寸随时效时间延长也有所增加, 约为 0.3  $\mu\text{m}$ . 图 5 给出了采用  $\varphi$  振荡和  $\varphi$  固定两种模式中子衍射实验获得的样品 H4 (002) 和(001) 晶面的二维衍射图, 可见其强度分布具有一定差别. 这从另一个方面说明了由于一级时效处理温度过低, 部分枝晶未能完全消除, 弥散分布细小  $\gamma'$  相也未能充分长大, 因而表现出  $\varphi$  固定模式测量的二维衍射图不规则和不均匀, 在  $\varphi$  振荡模式测量时由于衍射晶面数增加, 衍射信号得到了均匀化. 实验结果也表明, 除样品 H4 外, 采用两种模式采集的其他三个样品的二维衍射图均基本一致.

图 6 所示为采用  $\varphi$  固定模式中子衍射实验测量得到不同样品的二维衍射图. 由图 6 可知, 基衍射面(200) 的二维衍射图基本类似, 而超晶格(100) 则与之有明显的不同, 除样品 H3 外, 其他

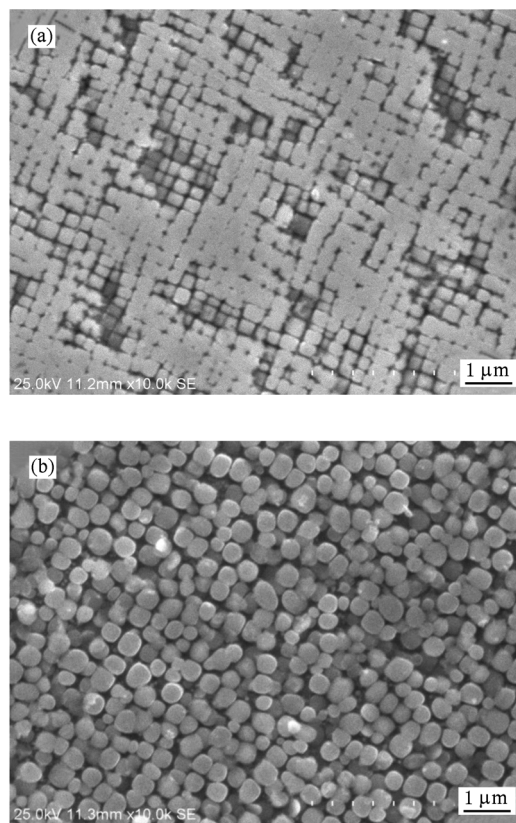


图 4 扫描电子显微镜观察得到一级时效温度为 1080 °C 而时效时间不同的样品形貌. 二级时效均为 870 °C, 保温 24 h, 空冷. (a) 保温 3 h, 空冷; (b) 保温 5 h, 空冷

样品均出现了的哑铃结构. 为了分析这种哑铃结构二维衍射的产生机理, 利用扫描电子显微镜分别对经 3 h 时效处理和 5 h 时效处理的试样进行

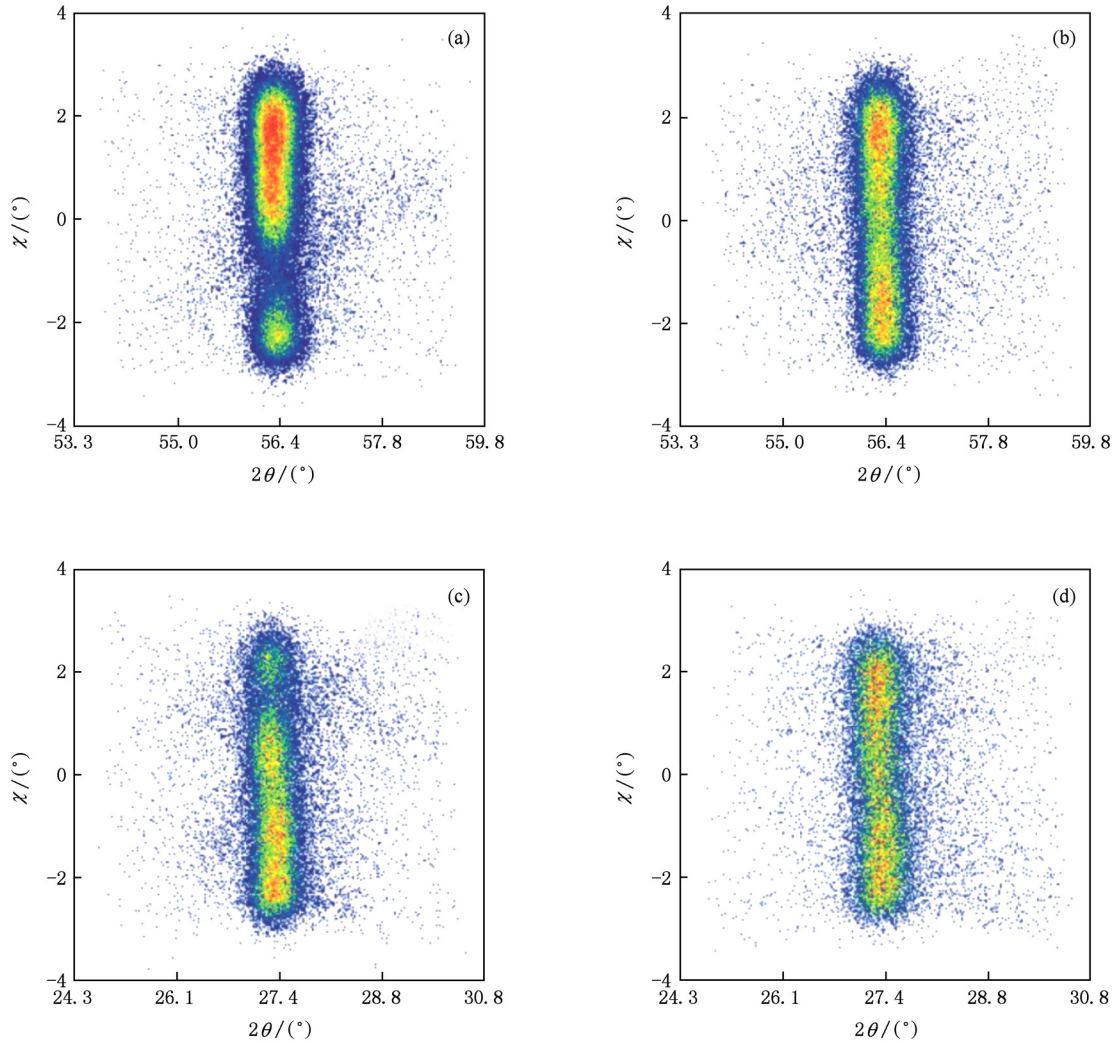


图5 样品 H4 的二维中子衍射图 (a)  $\varphi$  固定模式的(002) 晶面, (b)  $\varphi$  振荡模式的(002) 晶面, (c)  $\varphi$  固定模式的(001) 超晶格晶面, (d)  $\varphi$  振荡模式的(001) 超晶格晶面

了观察,结果如图 7 所示. 综合比较图 6 和图 7 可知,这种哑铃结构主要是由于小角度晶界使  $\gamma'$  相的晶粒间出现取向差所致. 由图 7 还可以发现,3 h 时效的  $\gamma'$  相尺寸偏小(约为 0.35  $\mu\text{m}$ )、均匀性偏差、呈较规则的立方排列,5 h 时效后  $\gamma'$  相的颗粒尺寸和形貌更为理想,尺寸大约为 0.4—0.5  $\mu\text{m}$ ,分布也较均匀. 图 6 中样品 H3 的超晶格(100) 衍射并未出现哑铃形状,而且其他超晶格的二维衍射图随时效温度和时间也有一些差别. 为此,利用扫描电子显微镜对经较高时效温度处理的试样进行了观察,结果如图 8 所示. 从图 8 可以看出:基体通道中有明显的细小  $\gamma'$  相析出,基体通道宽度变大,有层状筏化的趋势;一级时效时间为 5 h 时,样品的  $\gamma'$  相部分发生连结,立方棱角钝化;二级时效产生的  $\gamma'$  相含量较多,有在基体通道中聚集的

现象. 由此可知,图 6 中样品 H3 的超晶格衍射图正是由于这种一级时效产生的  $\gamma'$  相粘连和二级时效产生的  $\gamma'$  相增多模糊了  $\gamma'$  相之间的取向差,使得哑铃结构的衍射信号不再出现.

较为理想的时效处理制度就是要获得规则排列的立方  $\gamma'$  相,结合上述分析可从应力-应变能的角度分析最佳时效产生立方  $\gamma'$  相的原因. 在以共格应变能作用为主的时效期间,元素扩散的主要驱动力为  $\gamma'/\gamma$  两相界面存在的弹性应力梯度,为了降低  $\gamma$  相基体的应力梯度,  $\gamma'$  相将沿 Von Mises 应力减小的方向生长,因而促使具有较大原子半径的元素(Al 和 Ta)定向扩散至  $\gamma'$  相中点阵伸长的立方体边缘并优先进入扩张的晶格中致使  $\gamma'$  相立方度增加,同时导致原“点阵伸长”的晶格应变减小以降低应变能. 另一方面,较高的弹性应变能

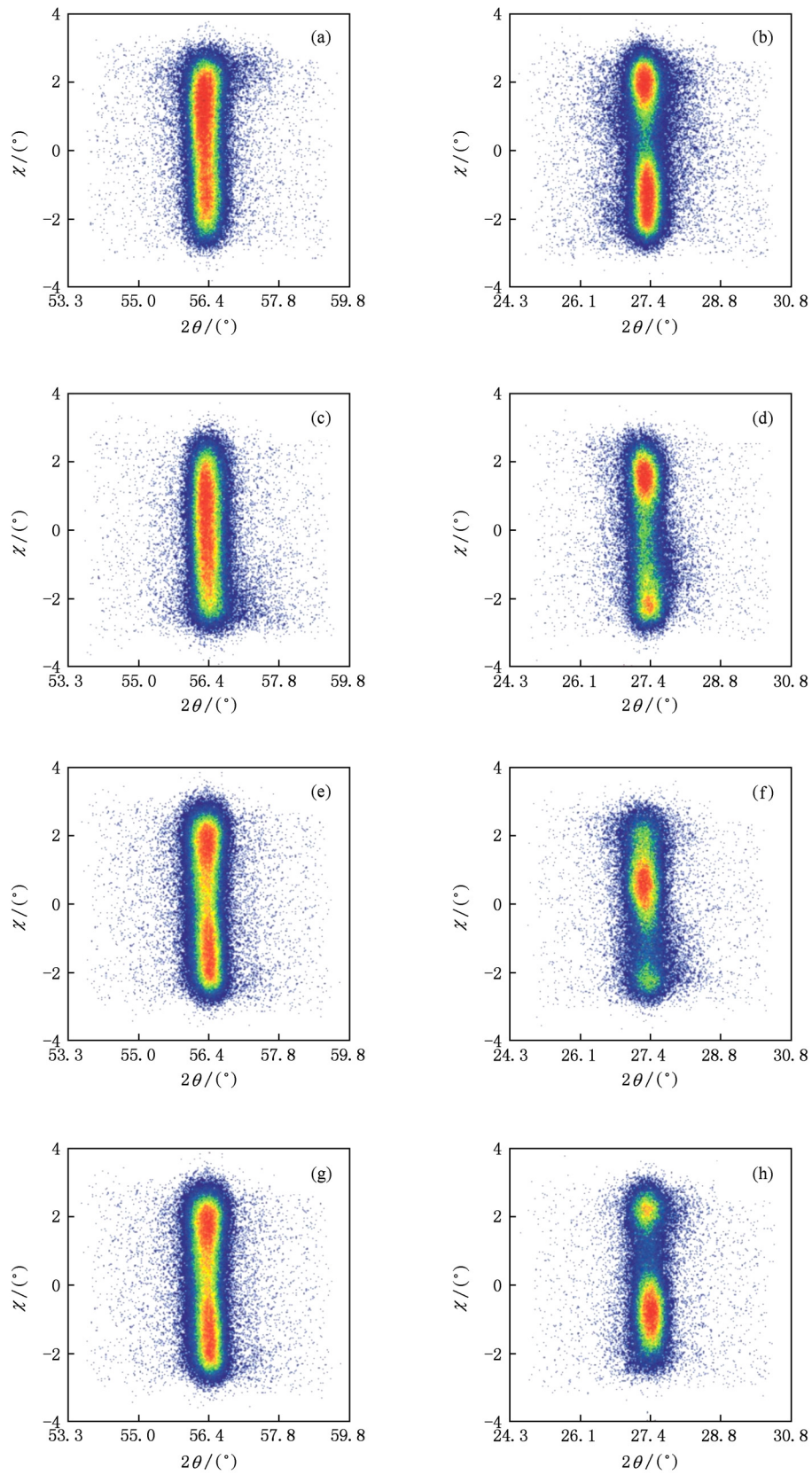


图6 采用 $\varphi$ 固定模式中子衍射实验获得的不同样品的二维衍射图 (a) 样品H1的 $(\bar{2}00)$ 晶面, (b) 样品H1的 $(\bar{1}00)$ 超晶格晶面, (c) 样品H2的 $(\bar{2}00)$ 晶面, (d) 样品H2的 $(\bar{1}00)$ 超晶格晶面, (e) 样品H3的 $(\bar{2}00)$ 晶面, (f) 样品H3的 $(\bar{1}00)$ 超晶格晶面, (g) 样品H4的 $(\bar{2}00)$ 晶面, (h) 样品H4的 $(\bar{1}00)$ 超晶格晶面

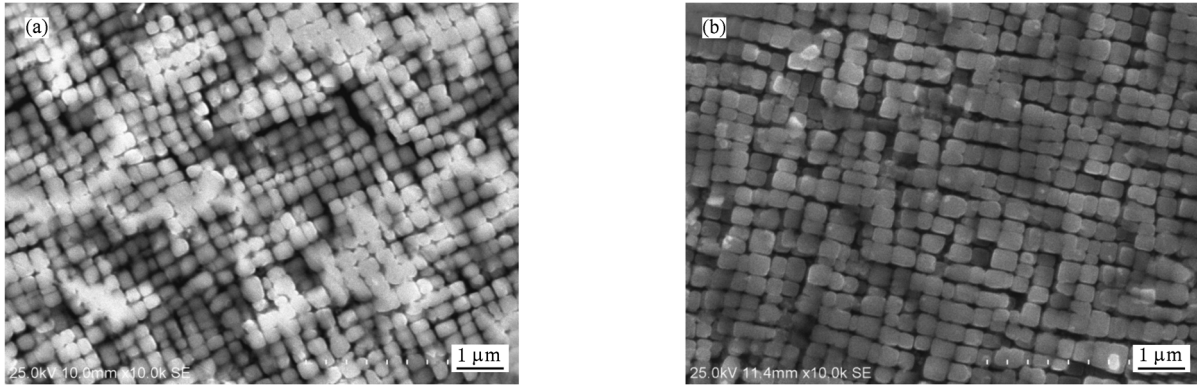


图7 利用扫描电子显微镜观察得到一级时效温度为1100 °C且时效时间不同的样品形貌 二级时效均为870 °C,保温24 h,空冷.  
(a)保温3 h,空冷;(b)保温5 h,空冷

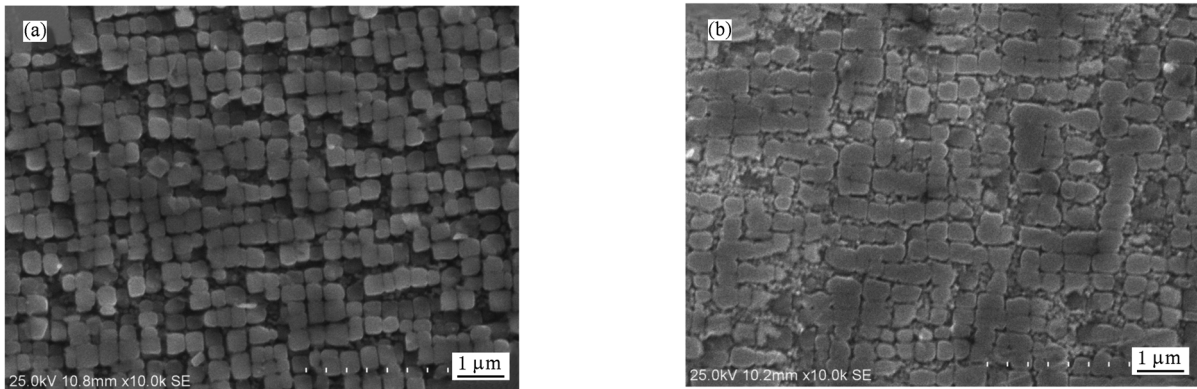


图8 利用扫描电子显微镜观察得到一级时效温度为1120 °C且时效时间不同的样品形貌 二级时效均为870 °C,保温24 h,空冷.  
(a)保温3 h,空冷;(b)保温5 h,空冷

限制了 $\gamma'$ 相沿垂直于两相共格界面的方向生长,以致在界面处具有较高弹性应变能和较小界面能的共同作用下,促使 $\gamma'$ 相优先按 $\langle 100 \rangle$ 方向和台阶的侧面扩散生长.当两互相垂直的台阶长大相遇,交角处弹性应变能最低,界面能最大,这又限制了 $\gamma'$ 相尖角向蝶形方向的生长,因而促使 $\gamma'$ 相扩散成长为沿 $\langle 100 \rangle$ 方向规则排列的立方体形貌,最终由于晶格错配应力场的对称分布使得规则立方 $\gamma'$ 相易于稳定存在<sup>[22]</sup>.

一般而言,二级时效不能改变一级时效产生的 $\gamma'$ 相颗粒尺寸,只是提高其立方度,而本文实验的二级时效还在一级时效产生的 $\gamma'$ 相周围的基体通道内再次析出了 $\gamma'$ 相,如图8所示.利用更高分辨率的扫描电子显微镜和X射线小角散射观察样品H1发现:其球形二级时效产生的 $\gamma'$ 相颗粒尺寸大约为50—70 nm,随二级时效时间的增加(样品H2),也会再次产生过量的 $\gamma'$ 相<sup>[23]</sup>.二级时效导致

的 $\gamma'$ 相析出有利于提高合金的中温力学性能,因为 $\gamma$ 相基体通道是高温合金的变形通道,即位错运动的通道,二级时效析出的 $\gamma'$ 相在 $\gamma$ 相基体通道中能够阻碍位错的运动.但在较高温度下,这种细小的 $\gamma'$ 相又重新溶入到 $\gamma$ 相基体通道中,以固溶体的形式存在,因而对合金的高温力学性能几乎没有作用.

## 5. 晶格畸变与错配度

对晶间应力的本质目前尚不能给出明确的解释,同时也难以区分不同的晶间应力对晶格应变的贡献.因此,若要反应宏观应力-应变及晶格畸变信息,需选择在弹性和塑性区域都基本为线性应力-应变响应的晶面.对于面心立方晶体,由于 $\{311\}$ 晶面族没有滑移系,可用于分析晶体宏观变形特征<sup>[24]</sup>.图9为在 $\varphi$ 振荡模式

下测量得到不同样品的(131)和(113)晶面衍射峰,可以看出各样品(113)晶面的衍射峰均比(131)晶面的衍射峰低.这说明在本文的四种时效工艺处理情况下其晶面间距均偏大,据此计算可知各样品均存在晶格常数  $a < c$  的四方畸变.

由于被测试样都是经过了 870 或 900 °C 的高温空冷,测量位置是在柱形试样中心点,可见冷却至室温后,样品内部是垂直拉伸或横向压缩的四方畸变状态,而且基本不受时效温度和时间的影响.

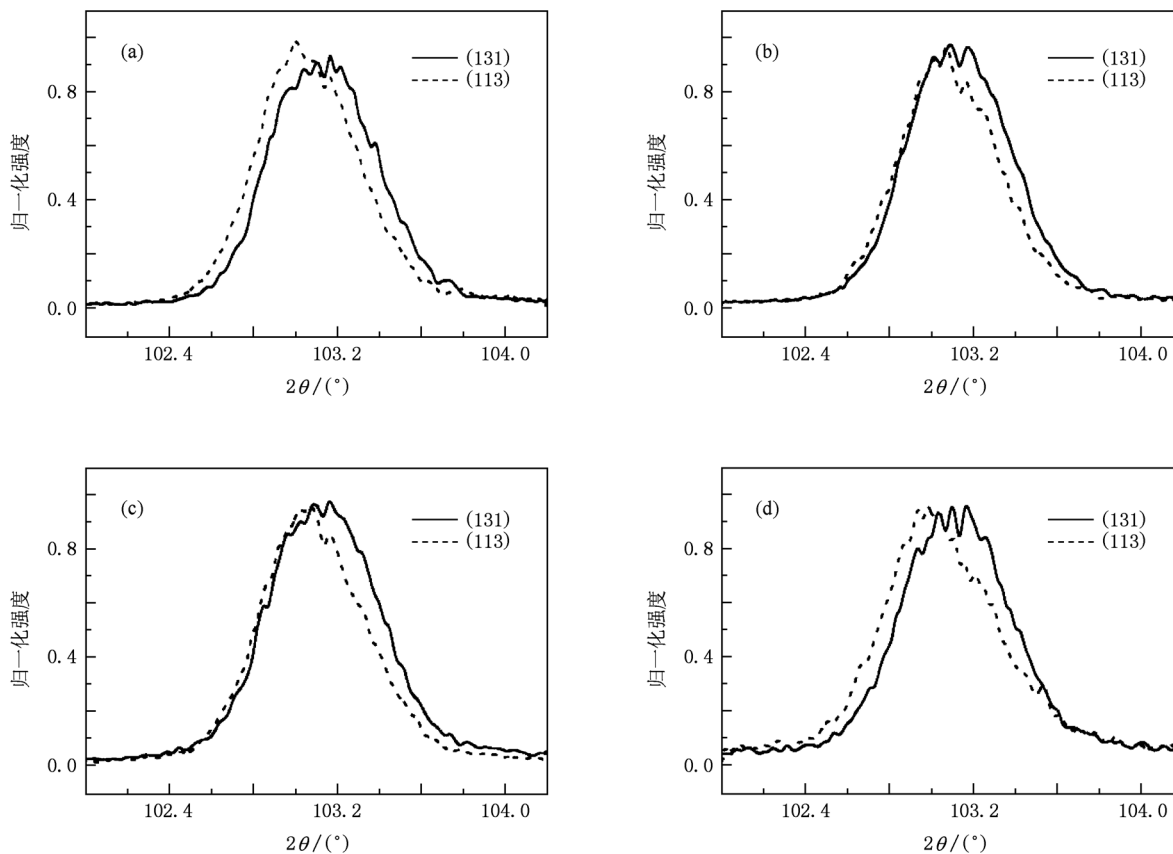


图9 中子衍射测量得到不同样品的(131)和(113)晶面衍射峰 (a)样品 H1,(b)样品 H2,(c)样品 H3,(d)样品 H4

为了进一步分析这种四方畸变的产生机理,测量得到每个样品{200}晶面族及其超晶格晶面的衍射谱分别如图 10 和图 11 所示.由图 10 可知,尽管与{311}晶面族相比{200}晶面族的衍射峰偏差程度有所减小,但趋势均是  $a < c$  的四方畸变特征,畸变量减小的原因应该是由于位错等缺陷的影响进而协调了形变<sup>[25,26]</sup>.图 11 超晶格{100}晶面族的衍射峰则出现了相反趋势的偏移,也就是出现了  $a > c$  的情况.由此可知,基衍射峰所表现出的  $a < c$  四方畸变主要是由  $\gamma$  相基体引起,从而也就说明时效空冷后的残余应力主要由  $\gamma$  相基体承受,而  $\gamma'$  沉淀相则主要产生与之相协调的形变.实验测量的{220}晶面族及其超晶格也有类似的情况.从相间应力的

角度分析,沿  $c$  轴竖直方向  $\gamma'$  相受压应力, $\gamma$  相受拉应力,沿  $a$  轴水平方向则正好相反.正是这种水平和垂直  $\gamma$  相基体通道内弹性应变的差异被认为可能是筏化的驱动力<sup>[27]</sup>,本文实验为这种在不同方向的应变差异提供了直接的证据,也为筏化驱动模型的定量构建提供了基本实验参量.图 11 中超晶格衍射峰与基衍射面的偏移方向相反,进一步说明了合金界面不是简单的四方畸变,而是一种复杂的畸变变形.采用会聚电子束衍射研究的实验结果也曾有类似结论<sup>[28]</sup>.图 11 中不同样品的比较则是具有规则排列立方  $\gamma'$  相的样品 H1 畸变最为严重,说明其内部应力场及通道在不同方向的应力偏差最大.



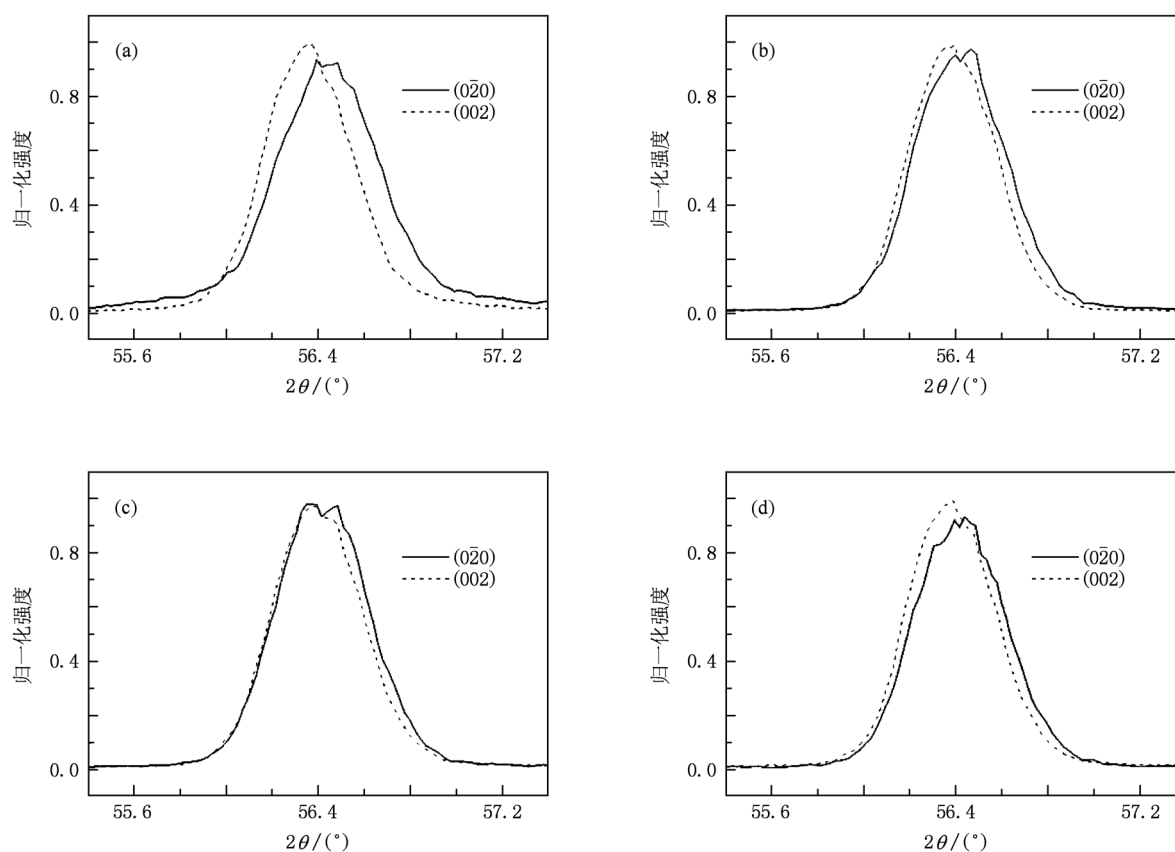


图 10 采用  $\varphi$  振荡模式 X 射线衍射实验测量得到不同样品的  $(0\bar{2}0)$  和  $(002)$  晶面衍射峰 (a) 样品 H1, (b) 样品 H2, (c) 样品 H3, (d) 样品 H4

根据  $\varphi$  振荡模式下基衍射和超晶格衍射的实验结果计算得到各样品的晶格错配度如表 3 所列. 表 3 中的数据表明, 无论用哪个晶面计算均体现为负错配合金, 但采用不同晶面计算的负错配度数值具有较大差别. 例如对样品 H1 计算的错配度最大值为  $-0.0044(0)$ , 最小值为  $-0.0017(4)$ . 由表 3 中的数据可知, 根据  $\{220\}$  晶面族计算得到的错配度比  $\{200\}$  晶面族的错配度稍大, 说明 von Mises 应力分布沿  $\gamma'$  相对角线方向应具有对称特征. 在无外加应力条件下, 利用有限元方法计算了  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相的 von Mises 应力. 计算结果证实了这种分布特征, 同时表明  $\gamma$  相基体的 von Mises 应力相对较大, 这种晶格错配应力场分布特征导致利用不同晶面计算的晶格错配度会出现明显差异<sup>[2]</sup>.

虽然同一样品利用不同晶面计算的晶格错配度具有明显差异, 但表 3 中不同样品的比较则表现为变化趋势基本一致, 均是样品 H1 和样品 H4 晶格错配度偏大, 而样品 H2 和样品 H3 的数值偏小, 可

见一级时效温度的过高或二级时效时间过长均会显著降低晶格错配度. 一级时效处理的目的是使  $\gamma'$  相在界面能和应变能的共同作用下按“台阶机制”长大并保持共格界面, 温度偏高时  $\gamma'$  相含量减少、棱角钝化并发生部分粘连, 因而无法获得较大的两相晶格错配应力场, 由于合金性能的改善依赖于  $\gamma'$  相的强化, 因而会产生不利影响. 二级时效过程中由于温度较低, 在共格应变能的作用下  $\gamma'$  相继续按“台阶机制”生长,  $\gamma'$  相的颗粒尺寸及形貌得到进一步的调整和完善, 这个调整过程难免会使得晶格错配应力场和错配度得到部分释放. 对于负错配合金在接近  $\gamma'/\gamma$  相界面, 总体上  $\gamma$  相基体是承受压应力,  $\gamma'$  相承受拉应力, 共格错配应力从立方  $\gamma'$  相的中心至边缘逐渐增加, 在界面处具有较高的应力梯度和应变能. 如果二级时效时间过长, 所提供的能量使晶格错配应力更加充分地释放, 将显著减小晶格错配度, 从而对改善合金的性能不利.

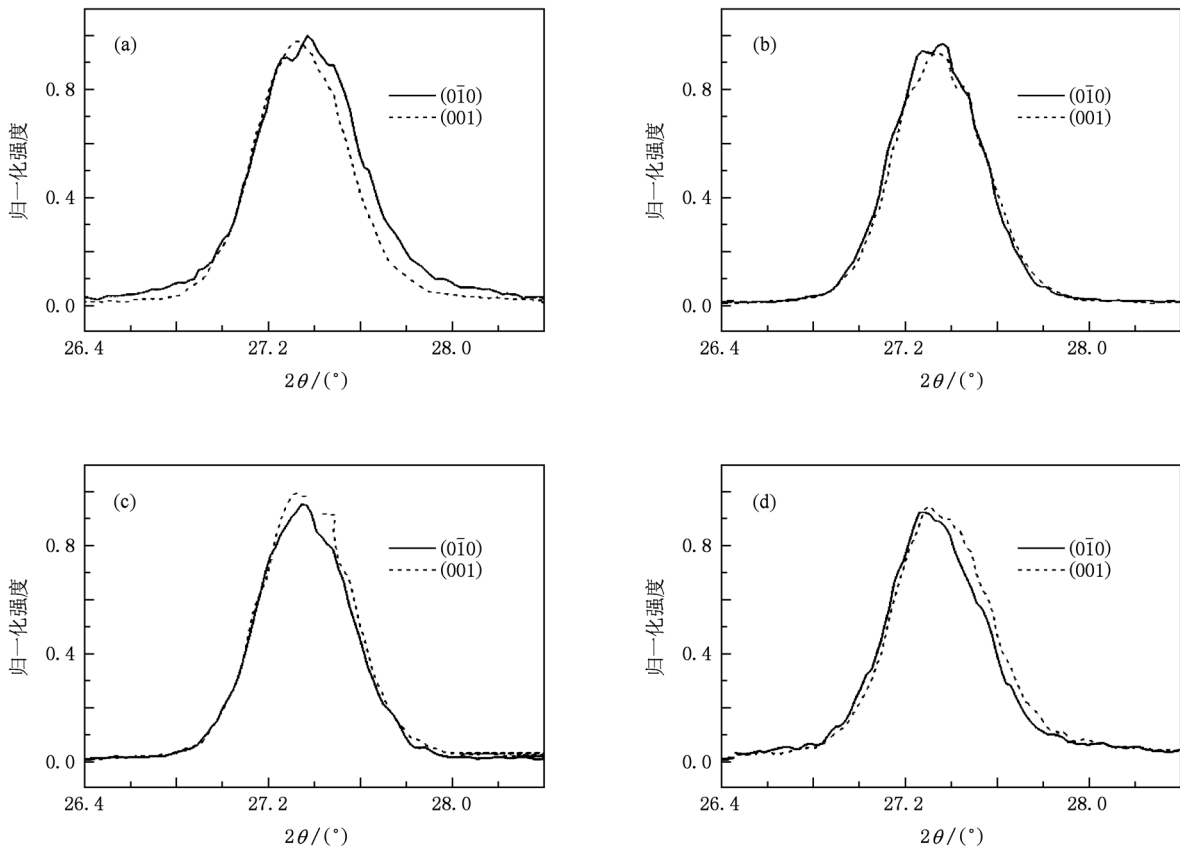


图 11 采用  $\varphi$  振荡模式 X 射线衍射实验测量得到不同样品的  $(0\bar{1}0)$  和  $(001)$  超晶格晶面衍射峰 (a) 样品 H1, (b) 样品 H2, (c) 样品 H3, (d) 样品 H4

表 3 利用 X 射线衍射和超晶格衍射计算得到不同样品的晶格错配度

晶面	$(0\bar{2}0)$ 与 $(0\bar{1}0)$	$(002)$ 与 $(001)$	$(\bar{2}20)$ 与 $(\bar{1}10)$	$(0\bar{2}2)$ 与 $(0\bar{1}1)$
样品 H1	-0.28(0)%	-0.18(3)%	-0.17(4)%	-0.44(0)%
样品 H2	-0.05(9)%	-0.08(6)%	-0.18(7)%	-0.11(8)%
样品 H3	-0.09(2)%	-0.23(2)%	-0.17(5)%	-0.15(4)%
样品 H4	-0.23(1)%	-0.22(4)%	-0.20(0)%	-0.20(9)%

注: 括号内数字表示计算得到该位数值存在的误差。

## 6. 结 论

$\varphi$  固定和  $\varphi$  振荡两种模式的 X 射线衍射实验比较说明, 较高的时效处理温度对消除枝晶的作用明显,  $\gamma'$  相是微应变增加的主要来源, 而  $\gamma$  相基体对微应变起到了均匀化的作用. 综合 X 射线衍射和扫描电子显微镜的实验结果表明: 较为理想的一级时效工艺是 1100 °C 保温 4 h 后空冷; 若时效温度偏低, 则枝晶不能较好地消除, 弥散分布的细小  $\gamma'$  相也不能充分长大; 若时效温度偏高, 则  $\gamma$  相基体通道宽度

变大, 有层状的筏化趋势, 一级时效产生的立方  $\gamma'$  相棱角钝化, 二级时效产生的  $\gamma'$  相含量增加; 另外, 较长的二级时效时间也会产生较多的  $\gamma'$  相. X 射线衍射测量合金超晶格的实验结果发现, 由于小角度晶界的存在导致  $\gamma'$  相晶粒间出现了独特取向差, 其中  $\gamma$  相基体起过渡作用.

基衍射面的 X 射线衍射实验结果的对比说明, 合金出现了轻微的四方对称性 ( $a < c$ ) 畸变, 起主要作用的是  $\gamma$  相基体, 沉淀相受共格应力影响产生相应的协调改变. X 射线衍射实验结果为不同方向的应变差异存在提供了直接证据, 因而也为筏化驱动模型

的定量构建提供基本试验参量. 中子衍射测量超晶格的衍射峰偏移情况进一步说明了在合金相界面不是简单的四方畸变, 而是一种复杂的畸变变形. 根据实验结果计算得到的晶格错配度基本在  $-0.1\% - -0.3\%$  之间, 与时效工艺和晶体取向密切相关. 利用  $\{220\}$  晶面族比利用  $\{200\}$  晶面族计算

得到的晶格错配度值偏大, 表明 von Mises 应力在  $\gamma'$  相对角线方向具有对称分布特征. 对不同样品的比较发现, 晶格错配度的变化趋势基本一致, 过高的时效温度或过长的时效时间均会使其减小, 对合金性能的改善不利.

- [1] Caron P, Henderson P J, Khan T 1986 *Scripta Metal.* **20** 875
- [2] Zhang J X, Wang J C, Harada H, Koizumi Y 2005 *Acta Mater.* **53** 4623
- [3] Volkl R, Glatzel U, Kniepmeier M F 1998 *Acta Mater.* **46** 4395
- [4] Pollock T M, Argon A S 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 1859
- [5] Ma S, Seetharaman V, Majumdar B S 2008 *Acta Mater.* **56** 4102
- [6] Ma S, Brown D, Bourke M A M, Daymond M R, Majumdar B S 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **399** 147
- [7] Royer A, Bastie P, Veron M 1997 *Scripta Mater.* **37** 1199
- [8] Schumacher G, Darowski N, Zizak I, Klingelhoffner H, Neumann W 2009 *Scripta Mater.* **60** 88
- [9] Chen W, Darowski N, Zizak I, Schumacher G, Klingelhoffner H, Neumann W 2006 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **246** 201
- [10] Darowski N, Zizak I, Schumacher G, Klingelhoffner H, Chen W, Neumann W 2005 *J. Phys. D* **38** A200
- [11] Daymond M R, Preuss M, Clausen B 2007 *Acta Mater.* **55** 3089
- [12] Pirling T, Bruno G, Withers P J 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **437** 139
- [13] Wu E D, Zhang J, Chen B, Sun G A, Ji V, Hughes D, Pirling T 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 104255
- [14] Sun G A, Chen B, Chen H, Wu E D, Zhang J, Ji V, Hughes D, Pirling T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2549 (in Chinese) [孙光爱、陈波、陈华、吴二冬、张俊、Ji V、Hughes D、Pirling T 2009 物理学报 **58** 2549]
- [15] Glatzel U, Muller A 1994 *Scripta Metall. Mater.* **31** 285
- [16] Sun G A, Chen B, Wu E D, Li J C, Pirling T, Hughes D 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 086201
- [17] Kuhn H A, Biermann H, Ungár T, Mughrabi H 1991 *Acta Metall. Mater.* **39** 2783
- [18] Starink M J, Thomson R C 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 5603
- [19] Ungar T 2004 *Scripta Mater.* **51** 777
- [20] Ungar T 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **309—310** 14
- [21] Rai S K, Kumar A, Shankar V, Jayakumar T, Bhanu K, Rao S, Raj B 2004 *Scripta Mater.* **51** 59
- [22] Wang C T 2006 *M. S. Dissertation* (Shenyang: Shenyang Technology University) p19 (in Chinese) [王春涛 2006 硕士学位论文 (沈阳: 沈阳工业大学) 第 19 页]
- [23] Sun G A, Chen B, Wu E D, Yan G Y, Huang C Q, Li W H, Wu Z H, Liu Y, Wang J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016102 (in Chinese) [孙光爱、陈波、吴二冬、闫冠云、黄朝强、李武会、吴忠华、柳义、王劫 2011 物理学报 **60** 016102]
- [24] Hutchings M T, Withers P J, Holden T M, Lorentzen T 2005 *Introduction to the Characterisation of Residual Stress by Neutron Diffraction* (Boca Raton: Taylor and Francis Group) p192
- [25] Coujou A, Benyoucef M, Clement N 1997 *Interf. Sci.* **4** 317
- [26] Yu J J, Sun X F, Zhao N R, Jin T, Guan H R, Hu Z Q 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **460—461** 420
- [27] Mughrabi H I, Arsenault R J, Cole D, Gross T, Kostorz G, Liaw P K, Parameswaran S P 1996 *The Johannes Weertman Symposium* (Warrendale: Minerals, Metals and Materials Society) p267
- [28] Mukherji D, Wahi R P 1997 *Scripta Mater.* **36** 1233

## Neutron diffraction study of aging process effect on phase structure of single crystal superalloy<sup>\*</sup>

Sun Guang-Ai<sup>1)†</sup> Chen Bo<sup>1)</sup> Wu Er-Dong<sup>2)</sup> Li Wu-Hui<sup>2)</sup> Zhang Gong<sup>2)</sup> Wang Xiao-Lin<sup>1)</sup>  
Vincent Ji<sup>3)</sup> Thilo Pirling<sup>4)</sup> Darren Hughes<sup>4)</sup>

1) (*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

2) (*National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

3) (*Institute of Orsay Molecular Chemistry and Materials, Université Paris-Sud 11, Paris 91405, France*)

4) (*Institute of Laue Langevin, Grenoble 38042, France*)

(Received 30 July 2010; revised manuscript received 4 January 2011)

### Abstract

The neutron diffraction results obtained by oscillating and fixing  $\varphi$  during data collection show that the high ageing temperature is effective to eliminate dendrite crystals and the microstrain exists mainly in the  $\gamma'$  phase. Based on the microstructure obtained by neutron diffraction and scanning electron microscope, the influence of ageing temperature and time on  $\gamma'$  phase are evaluated. The unique misorientations among  $\gamma'$  phase grains are observed from superlattice measurements. According to the neutron diffractions of different crystal planes, the crystal symmetry is slightly changed from cubic to quartet ( $a < c$ ) due mainly to the  $\gamma$  matrix phase and the experimental results also prove the strain deviation in difference orientations, thus providing the basis for the existence of driving force for the raft model. The calculation based on the superlattice diffraction shows that in the interfaces between the  $\gamma$  and  $\gamma'$  phases exists a complex distortion: the mismatch varies from  $-0.1\%$  to  $-0.3\%$  and the mismatch value can be reduced by high temperature during the first ageing and long time during the second ageing.

**Keywords:** single crystal superalloys, neutron diffraction, superlattice, aging process

**PACS:** 61.05.fm, 81.40.-z

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA03Z535), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071157), the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2010A0103002) and the Science and Technology Innovation Foundation of Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2009CX01).

<sup>†</sup> E-mail: guangaisun\_80@sina.com