DOI: 10.3901/JME.2013.02.054

Al-Zn-Mg-Cu 合金残余应力的 会聚束电子衍射研究*

李 亮 白朴存 侯小虎 崔晓明

(内蒙古工业大学材料科学与工程学院 呼和浩特 010051)

摘要: 变形铝合金中存在大量弥散的强化相,在其周围将产生较大的残余应力。残余应力的存在,对合金构件的强度、疲劳寿命、结构尺寸稳定性以及抗应力腐蚀等性都有很大的影响。会聚束电子衍射图中的高阶带反射线对晶格参数变化敏感,残余应力的存在可使高阶带反射线发生位移或偏转,可以用来测量材料微区的残余应力。利用会聚束电子衍射技术研究时效处理后 Al12Zn2.4Mg1.1Cu 合金的残余应力。研究结果表明: Al12Zn2.4Mg1.1Cu 铝合金中析出相附近的基体中存在较大的残余应力,残余应力随距析出相距离的增加而减少,距离析出相 5 nm、45 nm 和 85 nm 处的残余应力分别为 210 MPa、202 MPa 和 145 MPa。

关键词: 会聚束电子衍射 残余应力 铝合金

中图分类号: TG156

Measurement of Residual Strain Tensor of Al-Zn-Mg-Cu Alloy Precipitated Phase Interface and Interface Vicinity on the Matrixes Using Convergent-beam Electron Diffraction

LI Liang BAI Pucun HOU Xiaohu CUI Xiaoming

(College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051)

Abstract: Lost of dispersed strengthening phases exist in wrought aluminum alloy. Meanwhile, the residual strain fields are generated around the precipitated phase. Residual strain fields are detrimental to the strength, fatigue life, dimensional stability, stress corrosion resistance, and other material performances. The position of high order Laue zone(HOLZ) lines in the convergent beam electron diffraction(CBED) pattern is very sensitive to the changes in lattice parameters. According to the HOLZ line shifts and rotation, the residual strain of composite can be measured. Convergent beam electron diffraction technique is employed to explore the residual stress in the matrix of the Al12Zn2.4Mg1.1Cu alloy after heat treatment. The analytical results demonstrated that there existed obvious residual strain nearby precipitations, the residual stress is reduced as the distance increase in precipitation relative to the distance it could reach 210 MPa at the distance of 5 nm, away from the interface at the 45 nm and 85 nm, respectively, 202 MPa and 145 MPa.

Key words: Convergent beam electron diffraction Residual stress Aluminium alloy

0 前言

Al-Zn-Mg-Cu 铝合金是在 Al-Zn-Mg 合金的基础上发展而来的新型铝合金,1923 年开始研制,发展到今天,Al-Zn-Mg-Cu 铝合金已经广泛应用于航空航天工业、交通运输、轻工建材等领域^[1]。Al-Zn-Mg-Cu 合金为可热处理铝合金,主要靠析出

强化相来提高力学性能。其原理是利用热处理的方法使过饱和固溶体基体析出弥散强化相,阻止位错运动,达到强化基体的作用。在固溶处理后的时效过程中,过饱和固溶体分解,具体沉淀顺序为 $SSS \rightarrow \alpha + GP \text{区} \rightarrow \alpha + \eta' \rightarrow \alpha + \eta$, 其中,SSS 为过饱和固溶体, α 为析出沉淀相后的固溶体, η' 是与基体半共格的析出相, η 为与基体非共格的平衡析出相^[2-4]。虽然时效强化后大大提高了材料的强度,优化了其力学性能,但大量弥散的析出相又增加了材料的界面,造成很高的残余应变。残余应变的存

* 国家自然科学基金资助项目(10962005)。20120614 收到初稿,20121105 收到修改稿

在对材料力学性能有重大的影响。因此, 对材料界面处残余应变的实际测量是很必要的。

对于残余应变的测量, 既可以利用 X 射线法、中子衍射法、几何相位分析法(Geometric phase analysis, GPA)等方法, 也可以通过建立力学模型直接计算或者采用有限元计算获得。X 射线法是通过 X 射线对晶格的衍射发生干涉现象, 求出晶格的晶面间距, 进而确定残余应变。在用 X 射线法测量时, 实际上获得的是面积大于 1 mm^2 的区域平均值。事实上, 界面附近的应变远高于基体内部, X 射线的测量结果无法反映出界面附近应变的真实情况; 中子衍射法的原理与 X 射线法类似, 不同之处在于 X 射线的穿透能力差, 只能测量表层深度 $30 \mu\text{m}^{[5]}$ 左右的范围, 而中子的穿透能力比 X 射线要大得多, 可以测量构件深层的残余应变, 但是测量的结果仍然是一个区域内的平均值; GPA 是一种利用高分辨像测量材料内部应变的一种软件, 其原理是将某带轴上所成的高分辨透射电子显微图像看成是一系列的对应于试样晶格原子面的干涉条纹, 利用几何相位分析方法逐个分析这些干涉条纹, 得到相关应变的信息^[6], 测量精度可达到 $3 \times 10^{-3} \text{ nm}$, 在应用时对高分辨像的要求很高; 通过建立力学模型直接计算或者采用有限元计算残余应变时, 在力学分析上又具有局限性。材料在实际的制备过程中, 许多因素都影响应变量, 如材料的制备温度、冷却速度、制备材料的形状及大小等, 这些因素很难都考虑到力学模型中, 从而降低了力学模型的准确性和可靠性。

会聚束电子衍射 (Convergent beam electron diffraction, CBED) 具有很高的空间分辨率, 其空间分辨率可以达到 10^{-9} m , 这对微结构的研究有很大的益处。在过去的二十几年, 有大量工作使用 CBED 技术测量晶格参数。在研究异质外延的应变层时, CHERNS 等^[7]在 (Si-Ge)/Si(001) 超晶格的平视样品中, 分析了弹性应变。PIKE 等^[8]在 Si-Ge 超晶格横截面样品上进行了相似的工作。KELLER 等^[9]测量了有位错胞的变形铜晶体中的内应力。LI 等^[10]测定了铝基复合材料 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2/\text{Al}$ 晶须附近的残余应变。武凤等^[11]利用 CBED 技术测定了石墨/镁复合材料界面附近的残余应变。SRIDHARA 等^[12]利用 CBED 技术测定了蓝宝石中 GaN 的晶格畸变。这些研究表明, CBED 技术在研究材料的微观残余应变时有着独特的好处。CBED 技术发展到现在, 已经成为分析显微学的一个独立的重要的分支, 是对材料微观结构分析的一个重要手段。一般电子衍射是近乎平行的电子束射入试样, 其透射束与衍射束在

物镜后焦平面处分别构成透射斑与衍射斑; 但当电子束以一定的会聚角照射在样品上时, 其透射盘和衍射盘分别扩展成一个盘, 而盘内的细节将直接反映出样品晶体结构的三维信息, 可以提供比一般电子衍射更多的晶体结构信息, 其形成原理如图 1 所示^[11]。图 1 中, 中心入射束 O_1O 的反射球 S_1 不一定经过第一层倒易面上的倒易点。对中心束 O_1O 偏离 α 角的入射束 O_2O 所对应的反射球 S_2 恰与第一层倒易面上的 G 点相交, 因而产生强的一阶 Laue 带反射斑点 D 。而相应的 O_2O 方向的透射束的强度就减弱了, 因而 000 透射盘中的 H 点强度较弱。绕着倒易矢量 $OG=g$ 把入射束略旋转一定的角度, 则对这些入射方向而言, 倒易点 G 总是在反射球上, 相应的衍射束在 hkl 盘上形成过 D 点的一条增强线 DD' , 而在对应的透射盘在 000 盘中则形成过 H 点的减弱线 HH' , 这种由于高阶 Laue 带反射 hkl 而在 000 透射盘中形成的减弱线即为高阶带反射线 (High order Laue zone, HOLZ)。它能测定晶体的点群、空间群、甚至未知的晶体结构, 还能提供缺陷的结构、应力场、样品厚度、温度因子 (也称德拜瓦勒因子) 和电荷密度等信息^[13]。

图 1 HOLZ 线的形成原理

目前, 尚鲜见利用 CBED 技术测量铝合金析出相附近基体的残余应变相关报道, 本文利用 CBED 技术测定了喷射沉积 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金析出相附近基体的残余应变。

1 试验

1.1 样品制备和试验设备

利用 Osprey 喷射成形设备制备出成分为 $\text{Al}12\text{Zn}2.4\text{Mg}1.1\text{Cu}$ 的铝合金, 然后经过热挤压、 $485^\circ\text{C}+2 \text{ h}$ 固溶、 $120^\circ\text{C}+20 \text{ h}$ 单级时效处理, 经过机械切割、磨抛、双喷减薄等工序制成 $\phi 3 \text{ mm}$ 的透射电子显微镜样品。利用 JEM-2010 透射电子显微镜研究, 加速电压为 120 kV , 利用慢扫描相机进行记录。

1.2 试验方案

在进行 CBED 试验时,首先用明场像观察样品,寻找一个合适区域以避免位错的干扰,如图 2 所示。为了避免多次反射而使 HOLZ 线严重偏离运动学位置,拍摄 HOLZ 线时选取[113]晶带轴,[113]晶带轴是低对称性带轴,倒易点阵面间距小,更容易获得比较清晰的 HOLZ 线图^[14]。在析出相边界处基体上选取一点 A,在距离 A 点 40 nm 处选择第二个点 B,在 AB 方向上,距离 B 点 40 nm 选取第三个点 C。对图中的标识点 A、B、C 处进行会聚束电子衍射研究。图 3 为 A 点的电子衍射斑点,经标定,带轴为[113]。

图2 Al-Zn-Mg-Cu 合金的明场像

图3 A点[113]轴常规衍射斑点

2 CBED 模拟

迄今为止,从 CBED 图计算晶格常数的方法大多采用运动学近似或修正的运动学模拟图与试验图作比较,HOLZ 线的位置遵循 Bragg 定律。而动力学模拟,需要计算零阶 Laue 带的色散面,需要进行简化处理,计算量非常大,需要的时间很长。实际上,每条 HOLZ 线都有一定的宽度和强度分布,有时还有严重的宽化和弯曲,所以,为了比较试验 HOLZ 线图与模拟 HOLZ 线图,在模拟时,通常将试验 HOLZ 线图简化为一条直线来代替,通过测量直线上点的坐标,运用最小二乘法拟合直线方程,计算交点坐标和交点间距,确定 HOLZ 线的位置。图 4 是试验中拍摄的 A、B、C 三点 HOLZ 线图和

对应的计算机模拟图。在进行计算机模拟时,本文采用焦绥隆等^[15]编写的运动学模拟程序进行模拟。此程序需要输入的数据包括加速电压、入射束会聚角范围、样品的点阵常数和结构参数、晶带轴指数。通过改变加速电压模拟 CBED 图,试验得到的有效加速电压为 120.35 kV。

(a) A 点 CBED 图

(b) A 点 CBED 模拟图

(c) B 点 CBED 图

(d) B 点 CBED 模拟图

(e) C 点 CBED 图

(f) C 点 CBED 模拟图

图4 CBED 图及其模拟图

试验中共拍摄到 9 条 HOLZ 线,表 1 为标定的 HOLZ 线指数,9 条线均为 FOLZ。从图 4a~4f 中可以看到模拟结果与试验吻合很好,通过模拟得到的晶格常数列于表 2 中。

表1 HOLZ 线指数

序号	1	2	3	4	5
HOLZ 指数	5, 5, -3	-7, 5, 1	5, -7, 1	3, 7, -3	7, 3, -3
序号	6	7	8	9	
HOLZ 指数	-3, 7, -1	7, -3, -1	1, 9, -3	9, 1, -3	

表2 模拟得到的晶格常数

点	晶格参数					
	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$\gamma/(^{\circ})$
A	0.404 5	0.406 5	0.403 3	90.23	90.22	90.19
B	0.405 6	0.405 7	0.404 1	90.11	90.12	90.11
C	0.405 6	0.406 2	0.403 4	89.77	89.77	90.23

3 应变应力的计算

在实际测量中,一套 HOLZ 线往往对应几套晶格参数, HOLZ 线具有不确定问题,需要进行合理的近似假设,假设只有两三个晶格常数变化,从而避开不确定性问题。LI 等^[16]在计算铝基复合材料 $K_2O \cdot 6TiO_2$ /Al 晶须附近残余应变场时,针对透射电镜样品的特点,提出了广义平面应力的近似假设。在平面应力近似假设下,薄膜中仅应力分量 σ_x 、 σ_y 、 σ_{xy} 不为零,于是只有 ε_{xx} 、 ε_{yy} 、 ε_{xy} 是独立变量,而

$$\varepsilon_{xx} = -\frac{\gamma}{1-\gamma}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad \varepsilon_{xz} = 0 \quad \varepsilon_{yz} = 0 \quad (1)$$

式中, γ 为 Possion 系数, x 、 y 、 z 表示样品坐标系中的坐标。试验中,为计算残余应变场分布,采用广义平面应力假设。在建立样品坐标系时, z 轴沿样品表面法线方向, y 为图 2 中直线 AC 的方向, x 为 y 和 z 的叉乘方向。这样,应变张量的独立分量由 6 个减为 3 个,然后根据 Einstein 规则,就可以把样品坐标系转换为晶体学坐标系

$$\varepsilon'_{ij} = t_{ik} t_{jl} \varepsilon_{kl} \quad (2)$$

式中, ε'_{ij} 表示晶体学坐标系中的应变分量,晶体学坐标系的坐标分别沿着晶体点阵的基矢, t_{ij} 是晶体学坐标系在样品坐标系中的方向余弦, $t_{ij} = \cos 18^\circ$ 。这样晶格参变和应变分量有如下关系

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \varepsilon'_{11} \quad \frac{\Delta b}{b_0} = \varepsilon'_{22} \quad \frac{\Delta c}{c_0} = \varepsilon'_{33}$$

$$\Delta \alpha = -2\varepsilon'_{23} \quad \Delta \beta = -2\varepsilon'_{13} \quad \Delta \gamma = -2\varepsilon'_{12} \quad (3)$$

试验中,点阵参数的初始值如下: $a_0=b_0=c_0=0.404\ 96$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。将表 2 中的数据代入式(3),把晶体学坐标系转换为样品坐标系得到表 3。

表 3 样品坐标系残余应变分量 $\times 10^{-3}$

ε_{xx}	ε_{yy}	ε_{xy}	ε_{zz}
-1.048	3.733	1.203	-1.322
1.846	1.948	0.636	-1.869
1.399	2.987	-1.273	-2.160

在广义平面应力近似下,应力应变又具有以下关系

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E}(\sigma_{xx} - \gamma\sigma_{yy}) \quad \varepsilon_{yy} = \frac{1}{E}(\sigma_{yy} - \gamma\sigma_{xx})$$

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{\gamma}{E}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) \quad \gamma_{xy} = \frac{1}{G}\tau_{xy} \quad (4)$$

样品弹性模量 $E=70.3$ GPa,泊松比 $\gamma=0.33$,代入式(4),得到样品坐标系应力分量,如表 4 所示。

表 4 样品坐标系应力分量 MPa

点	应力分量		
	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{xy}
A	212	192	32
B	188	148	34
C	196	202	49

根据

$$\sigma_e = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)]^{1/2}$$

计算得 A、B、C 三点的 Von Miss 的有效应力分别为 210 MPa、202 MPa 和 145 MPa。

从图 2 明场像及示意图中可以测出, A 点距离析出相边界距离为 4~5 nm, B 点距离析出相边界为 44~45 nm, C 点距离析出相为 84~85 nm。距离析出相边界距离越远,残余应力越小。C 点附近在 AC 方向也有析出相, C 点处残余应力的减小,有待进一步研究。但是依然不难看出,残余应力随着距离边界越远,残余应力越小。

4 结论

(1) CBED 技术可以用来测量喷射沉积 Al12Zn 2.4Mg1.1Cu 铝合金析出相附近基体残余应力。

(2) 利用 CBED 技术研究喷射沉积 Al12Zn 2.4Mg1.1Cu 合金析出相界面附近基体的残余应力时,析出相附近基体产生较大的残余应力。

参 考 文 献

- [1] 陈昌麒. 超高强度铝合金的发展[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(A1 专辑): 22-27.
CHEN Changqi. Development of ultrahigh strength aluminum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(A1 Album): 22-27.
- [2] PARK J K, ARDELL A J. Effect of retrogression and reaging treatments on the microstructure of Al-7075-T7651[J]. Metallurgical Transactions A, 1984, 15: 1531-1543.
- [3] HOMBOGEN E. Formation of nm-size dispersoids from supersaturated solid solutions of aluminum[J]. Materials Science Forum, 2000, 331-337: 879-888.
- [4] WATERLOO G, HANSEN V, GIONNES J, et al. Effect of predeformation and presaging at room temperature in AlZnMg(Cu, Zr) alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 303: 226-233.
- [5] 陈勇, 高德平, 陈士煊, 等. 钛合金平板电子束焊接

- 残余应力的小孔法测量[J]. 理化检验—物理分册, 2001, 10(37): 18-20.
- CHEN Yong, GAO Deping, CHEN Shixuan, et al. Measurement of residual stress in electron beam welding of titanium plate[J]. Physical Testing and Chemical Analysis, 2001, 10(37): 18-20.
- [6] HÿTCH M J, SNOECK E, KILAAS R. Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs[J]. Ultramicroscopy, 1998, 74 : 131-146.
- [7] CHERNS D, TOUAITIA R, PRESTON A R, et al. Convergent beam electron diffraction studies of strain in Si/SiGe superlattices[J]. Phil. Mag. A, 1991, 64(3): 597-612.
- [8] PIKE W T, BROWN L M, KUBIAK R A A, et al. The determination of strain in Si-Ge superlattices by electron diffraction in a scanning transmission electron microscope[J]. J. of Crystal Growth, 1991, 111(1-4): 925-930.
- [9] KELLER R R, MAIER H J, RENNER H, et al. Local internal stress characterization in a tensile-deformed copper single crystal by convergent-beam electron diffraction[J]. Phil. Mag. A, 1994, 70(2): 329-340.
- [10] LI Bin, ZOU Huamin, PAN Jin. A study of residual strain in a $K_2O_6TiO_{2w}/Al$ composite by using convergent beam electron diffraction[J]. Scripta. Mater., 1998, 38 : 1419-1425.
- [11] 武凤, 朱静. 利用 CBED/LACBED 技术测量残余应变[J]. 中国科学 E 辑, 1997, 27(6): 496-503.
- WU Feng, ZHU Jing. Measurement of residual strain by means of CBED/LACBED[J]. Science in China, Series E, 1997, 27(6): 496-503.
- [12] SRIDHARA R D V, MCLAUGHLIN K, KAPPERS M J, et al. Lattice distortions in GaN on sapphire using the CBED-HOLZ technique[J]. Ultramicroscopy, 2009, 109(10): 1250-1255.
- [13] SPENCE J C H, ZUO J M. Electron microdiffraction[M]. New York: Plenum Press, 1992.
- [14] LIN Y P, BIRD D M, VINCENT R. Errors and correction term for holz line simulations[J]. Ultramicroscopy, 1992, 27(3): 233-239.
- [15] 焦绥隆, 邹化民, 王仁卉. 会聚束电子衍射(CBED)中 HOLZ 花样的计算机模拟[J]. 电子显微学报, 1987(2): 42-48.
- JIAO Suilong, ZOU Huamin, WANG Renhui. Computer simulation of HOLZ patterns in the convergent beam diffraction[J]. Chinese Electron Microscopy Society, 1987(2): 42-48.
- [16] LI Bin, ZOU Huamin, PAN Jin. A study of residual strain in a $K_2O_6TiO_{2w}/Al$ composite by using convergent beam electron diffraction[J]. Scripta. Mater., 1998, 38 : 1419-1425.
-
- 作者简介: 李亮, 男, 1982 年出生。主要研究方向为铝合金强化理论。
E-mail: liangliang-2005@163.com
- 白朴存(通信作者), 男, 1967 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。
主要研究方向为轻合金理论。
E-mail: pcbai@imut.edu.cn