

16. Mai 1994

DISS. ETH Nr. 10627

# Coarsening and stress interactions of coherent precipitates in Ni-Al and Ni-Al-Mo alloys

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology Zürich

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences  
presented by

Yanyan Qü

Dipl.-Ing. Mat. Sci. (North-East University, Sheng Yang, China)  
born August 15, 1963  
Citizen of China

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. G. Kostorz, examiner  
PD Dr. P. Uggowitzer, co-examiner

1994



16.5.94

Prof. Dr. G. Kostorz

## Summary

In this dissertation, the effect of the Al and Mo contents on the magnitude and the sign of the lattice mismatch as well as the volume fraction of the  $\gamma$  precipitates was investigated in the single crystals Ni-Al(14.1-15.5 at.%) - Mo(5.6-6.6 at.%). Additionally, the coarsening kinetics of the  $\gamma$  precipitates as a function of the lattice mismatch with and without the influence of an external stress were also investigated in single crystals Ni-Al(13.5 at.%) and Ni-Al(13.8-15.0 at.%) - Mo(5.9-6.2 at.%). The lattice mismatch at room temperature was measured by convergent beam electron diffraction (CBED) and high resolution X-ray diffraction. To estimate the lattice mismatch at the aging temperature, the lattice parameters of the  $\gamma$  precipitates and the  $\gamma$  matrix were linearly extrapolated from room temperature to aging temperature using the thermal expansion coefficient. CBED was used to measure the distribution of the local strain field in the matrix and in the precipitate. The volume fraction of the precipitates was controlled by adjusting the Al and Mo contents. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy were used to view the morphology of the precipitates at various stages of the coarsening.

From the study of the lattice mismatch and the volume fraction of the  $\gamma$  precipitates as a function of the Al and Mo contents, it was found that the lattice mismatch at room temperature decreased linearly from +0.20% to -0.46% as the Mo content increased from 5.6 at.% to 6.6 at.%. The initial shape of the  $\gamma$  precipitates varied from nearly spherical to cuboidal shape as the magnitude of the lattice mismatch at room temperature increased from  $\sim$ 0.09% to 0.46%. The volume fraction of the  $\gamma$  precipitates at the aging temperature 1273 K increased from 58% to 76% as the sum of the Al and Mo contents increased from 20 at. % to 22 at. %.

The  $\gamma$  coarsening kinetics without the influence of an external stress were studied in the Ni-Al(13.5 at.%) alloy at 1413 K, the Ni-Al(13.8 at.%) - Mo(5.9 at.%) alloy at 1443 K, and the Ni-Al(14.5 at.%) - Mo(5.9 at.%) alloy at 1453 K. For both Ni-Al-Mo alloys having a lattice mismatch of about -0.3% at the aging temperature, the precipitates were initially cuboidal and then they split mostly into two parallel plates (doublet) or eight sub-cubes (octet) after aging for 3-10 min. After aging for 20-240 min, the precipitates eventually aligned and agglomerated into groups consisting of many particles separated by a small distance of  $\sim$ 30 nm, and the distribution of the precipitates became inhomogeneous. The observed splitting behavior indicated that the doublet was not stable and it could split in order to form a more stable state, i.e. the octet. This splitting behavior was in good agreement with that observed by Kaufman *et al.* [M. J. Kaufman,

D. D. Pearson and H. L. Fraser, *Phil. Mag.* A54, 79-92 (1986)]. There was no linear relationship between the cube of the average precipitate size and the aging time as predicted by the classical Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) theory. The evolution of precipitate shape during the aging process was measured and then analyzed statistically by assuming an isotropic distribution of the precipitate orientation in three dimensions. The results showed that: (1) before 30 min of aging, most of the precipitates had a cuboidal shape with an aspect ratio  $K \approx 1$ , and (2) after the precipitates formed groups, most of the precipitates elongated to have an aspect ratio  $K \approx 2$ . Furthermore, the size distribution of the precipitates became broader with time.

The  $\gamma$  coarsening kinetics in Ni-Al(13.5 at.%) with positive lattice mismatch at the aging temperature were different from that for the Ni-Al-Mo alloys. The splitting behavior depended on the heat treatment of the sample. When the Ni-Al alloy was aged at 1273 K, the original cuboidal particles split into doublets and octets as observed in Ni-Al-Mo alloys. When the sample was aged at 1413 K, the original cuboidal particles only showed the tendency to split into doublets. After longer aging at both temperatures, the development of the morphology of the  $\gamma$  precipitates was the same as that found in the Ni-Al-Mo alloys, i.e. the particles aligned and formed groups. Again, there was no linear relationship between the cube of the average precipitate size and the aging time.

All these phenomena are directly related to the elastic strain that was induced by the large lattice mismatch between the coherent precipitates and the matrix. Such elastic strains for the Ni-Al-Mo alloy with -0.3% lattice mismatch at aging temperature were measured by CBED, which had been applied in this way only recently. The alloy was aged at 1453 K for 3-360 min. The CBED measurement showed that there was typically an inhomogeneous, compressive elastic strain field in the matrix surrounding the coherent precipitates. The elastic strain field depended on the arrangement of the precipitates and correlated with the particle splitting and the formation of the groups. Before the particle split, the largest compressive strain tended to be in the midplane of the coherent precipitates. The magnitude of the constrained lattice mismatch at room temperature was as large as  $\sim 0.14\%$  in the midplane, whereas it varied from  $\sim 0.03\%$  to  $\sim 0.08\%$  elsewhere. When the particle began to split along its midplane, extra elastic strain fields were induced along the splitting plane. For the particle splitting into eight sub-cubes (octet), the elastic strain in the center of the original particle was found to be totally relaxed by the splitting, where the constrained lattice mismatch at room temperature became  $\sim 0\%$  within the experimental error. For the particles forming a group, the elastic strain fields in the matrix between the particles were also found to be

relaxed. These strain measurements using CBED enabled us to conclude that the splitting and the formation of groups occur in part to reduce the elastic strain.

When external stress was applied, the coarsening process of the  $\gamma$  precipitates exhibited directionality, which was related to the sign of the lattice mismatch. We studied the Ni-Al alloy with a lattice mismatch of +0.20% at 1273 K, which results in tensile internal stresses in the matrix, the Ni-Al-Mo alloy with ~0% lattice mismatch at 1273 K, and the Ni-Al-Mo alloy with large negative mismatch of -0.33% at 1273 K, which results in compressive internal stresses in the matrix. It was found that, if annealing was done under tensile stress of 100 MPa at 1273 K, the  $\gamma$  cuboids coarsened preferentially along the direction of the applied stress when the lattice mismatch was positive, and that the  $\gamma$  cuboids coarsened along the directions normal to the applied stress when the lattice mismatch was negative. For the alloy with nearly zero lattice mismatch, no preferential coarsening was observed.

The  $\gamma$  directional coarsening rate at 1273 K and 100 MPa was influenced by the lattice mismatch. For the Ni-Al alloy having positive mismatch, the average particle size increased proportional to  $t^{1/2}$ , for the Ni-Al-Mo alloy having nearly zero mismatch, the average particle size increased proportional to  $t^{1/3}$ , and for the Ni-Al-Mo alloy with negative mismatch, the average precipitate size increased slowly at the primary creep stage, and then becomes fast later on.

## Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurde der Effekt von Aluminium- und Molybdängehalt sowohl auf die Grösse und das Vorzeichen der Gitterfehlpassung als auch auf den Volumenanteil der  $\gamma'$ -Ausscheidungen in Ni-Al(14.1-15.5 at.%) - Mo(5.6-6.6 at.%) - Einkristallen untersucht. Ausserdem wurde die Kinetik der Ostwaldreifung von  $\gamma'$ -Ausscheidungen als Funktion der Gitterfehlpassung in Ni-Al(13.5 at.%) - und Ni-Al(13.8-15.0 at.%) - Mo(5.9-6.2 at.%) - Einkristallen mit und ohne Anlegen einer äusseren mechanischen Spannung untersucht. Die Gitterfehlpassung bei Raumtemperatur wurde mittels konvergenter Elektronenbeugung (CBED) und hochauflösender Röntgenbeugung bestimmt. Um die Gitterfehlpassung bei der Auslagerungstemperatur abzuschätzen, wurden die Gitterparameter der  $\gamma'$ -Ausscheidungen und der  $\gamma$ -Matrix von Raumtemperatur zur Auslagerungstemperatur unter Benützung des Wärmeausdehnungskoeffizienten linear extrapoliert. CBED wurde auch benutzt, um die Verteilung der lokalen Spannungen in der Matrix und in den Ausscheidungen zu messen. Der Volumenanteil der Ausscheidungen wurde durch den Aluminium- und Molybdängehalt kontrolliert. Die Morphologie der Ausscheidungen in verschiedenen Phasen der Ostwaldreifung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sichtbar gemacht.

In der Untersuchung der Gitterfehlpassung und des Volumenanteils der  $\gamma'$ -Ausscheidungen als Funktion von Aluminium- und Molybdängehalts wurde beobachtet, dass die Gitterfehlpassung bei Raumtemperatur linear von +0.20% auf -0.46% sank, wenn der Molybdängehalt von 5.6 at.% auf 6.6 at.% anstieg. Die anfängliche Form der  $\gamma'$ -Ausscheidungen variierte von beinahe kugelförmig bis würfelförmig, wenn die Gitterfehlpassung bei Raumtemperatur von ungefähr 0.09% auf 0.46% anstieg. Der Volumenanteil der  $\gamma'$ -Ausscheidungen bei der Auslagerungstemperatur 1273 K stieg von 58 % auf 76 % an, wenn die Summe von Aluminium- und Molybdängehalt von 20 at.% auf 22 at.% anstieg.

Die Kinetik der Ostwaldreifung von  $\gamma'$ -Ausscheidungen ohne äusseres Spannungsfeld wurde in den Legierungen Ni-Al(13.5 at.%) bei 1413 K, Ni-Al(13.8 at.%) - Mo(5.9 at.%) bei 1443 K und Ni-Al(14.5 at.%) - Mo(5.9 at.%) bei 1453 K untersucht. Beide Ni-Al-Mo-Legierungen hatten eine Gitterfehlpassung von etwa -0.3 % bei der Auslagerungstemperatur. Die Ausscheidungen waren ursprünglich würfelförmig und spalteten nach einer Auslagerungszeit von 3 bis 10 min grösstenteils in zwei parallele Platten (Dublett) oder in acht kleinere Würfel (Oktett) auf. Nach einer Auslagerungszeit von 20 bis 240 min richteten sich die Ausscheidungen schliesslich aus und lagerten sich in

Gruppen mit vielen Teilchen zusammen. Die Teilchen in diesen Gruppen waren durch einen kleinen Abstand von etwa 30 nm getrennt, und die Verteilung der Ausscheidungen wurde inhomogen. Das beobachtete Aufspaltungsverhalten wies darauf hin, dass das Dublett nicht stabil ist und es sich weiter spalten kann, um einen stabileren Zustand, nämlich das Oktett, anzustreben. Dieses Aufspaltungsverhalten ist in guter Übereinstimmung mit dem von Kaufman *et al.* [M. J. Kaufman, D. D. Pearson and H. L. Fraser, *Phil. Mag.* **A54**, 79-92 (1986)] beobachteten. Die lineare Beziehung zwischen der dritten Potenz der mittleren Teilchengröße und der Auslagerungszeit, welche von der klassischen Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW) vorhergesagt wird, wurde nicht beobachtet. Die Entwicklung der Ausscheidungsform während des Auslagerungsprozesses wurde gemessen und statistisch analysiert unter der Annahme einer isotropen dreidimensionalen Verteilung der Ausscheidungsorientierungen. Die Resultate zeigen: (1) Vor einer Auslagerungszeit von 30 min waren die Ausscheidungen würfelförmig mit einem Schlankheitsverhältnis  $K \approx 1$ . (2) Nachdem die Ausscheidungen Gruppen gebildet hatten, dehnten sich die meisten Ausscheidungen auf ein Schlankheitsverhältnis  $K \approx 2$  aus. Zusätzlich wurde die Verteilung der Ausscheidungsgröße mit steigender Auslagerungszeit breiter.

Die Kinetik der Ostwaldreifung von  $\gamma'$ -Ausscheidungen in Ni-Al(13.5 at.%) mit einer positiven Gitterfehlpassung bei der Auslagerungstemperatur war verschieden von derjenigen der Ni-Al-Mo-Legierungen. Das Aufspaltungsverhalten hing von der Wärmebehandlung der Probe ab. Wenn die Ni-Al-Legierung bei 1273 K ausgelagert wurde, spalteten sich die ursprünglich würfelförmigen Teilchen in Dubletts und Oktetts wie in den Ni-Al-Mo-Legierungen. Wurde jedoch die Probe bei 1413 K ausgelagert, zeigten die ursprünglich würfelförmigen Teilchen die Tendenz, sich nur in Dubletts zu spalten. Nach einer längeren Auslagerungszeit bei beiden Temperaturen wurde dieselbe Morphologieentwicklung der  $\gamma'$ -Ausscheidungen beobachtet wie in den Ni-Al-Mo-Legierungen, d.h. die Teilchen richteten sich aus und bildeten Gruppen. Auch hier wurde die lineare Beziehung zwischen der dritten Potenz der mittleren Teilchengröße und der Auslagerungszeit nicht beobachtet.

All diese Phänomene stehen in direktem Zusammenhang mit der elastischen Spannung, welche durch die grosse Gitterfehlpassung zwischen den kohärenten Ausscheidungen und der Matrix induziert wurde. Für die Ni-Al-Mo-Legierung mit einer Gitterfehlpassung von -0.3 % bei der Auslagerungstemperatur wurden solche elastischen Spannungen mittels CBED gemessen, einer Methode, die erst seit kurzem auf diese Art angewandt wird. Die Auslagerungszeit für diese Legierung bei 1453 K variierte zwischen 3 und 360 min. Die CBED-Messungen zeigten, dass typischerweise ein

inhomogenes elastisches Druckspannungsfeld in der die kohärenten Ausscheidungen umgebenden Matrix vorhanden war. Das elastische Spannungsfeld hing von der Anordnung der Ausscheidungen ab und war korreliert mit der Teilchenspaltung und der Bildung von Gruppen. Bevor sich die Teilchen spalteten, herrschte in der Mittelebene der kohärenten Ausscheidungen die grösste Druckspannung. Die erzwungene Gitterfehlpassung in der Mittelebene erreichte ungefähr 0.14 % bei Raumtemperatur, wobei sie an anderen Orten zwischen  $\sim 0.03$  % und  $\sim 0.08$  % variierte. Als sich die Teilchen zu spalten begannen, wurden zusätzliche elastische Spannungsfelder entlang der Spaltungsebene induziert. Für die Teilchen, welche sich in ein Oktett aufspalteten, wurde die elastische Spannung im Zentrum des ursprünglichen Teilchens durch die Spaltung vollständig reduziert, d.h. eine Gitterfehlpassung bei Raumtemperatur war innerhalb des experimentellen Fehlers nicht nachweisbar. Für die Teilchen, welche eine Gruppe bildeten, waren die elastischen Spannungsfelder in der Matrix zwischen den Teilchen ebenfalls relaxiert. Diese CBED-Messungen führten zu dem Schluss, dass die Aufspaltung der Teilchen und die Bildung von Gruppen zum Teil der Reduzierung der elastischen Spannungen dienen.

Die Ostwaldreifung von  $\gamma'$ -Ausscheidungen bei Anlegen einer äusseren mechanischen Spannung zeigte eine Richtungsabhängigkeit, welche mit dem Vorzeichen der Gitterfehlpassung zusammenhing. Wir untersuchten die Ni-Al-Legierung mit einer Gitterfehlpassung von +0.20% bei 1273 K, welche in inneren Zugspannungen der Matrix resultierte, die Ni-Al-Mo-Legierung mit ungefähr 0% Gitterfehlpassung bei 1273 K und die Ni-Al-Mo-Legierung mit -0.33% Gitterfehlpassung bei 1273 K, welche in inneren Druckspannungen der Matrix resultierte. Unter einer Zugspannung von 100 MPa bei 1273 K fand die Ostwaldreifung der  $\gamma'$ -Partikel für eine positive Gitterfehlpassung vorzugsweise parallel zur Richtung der angelegten Zugspannung statt, für eine negative Gitterfehlpassung dagegen senkrecht zur angelegten Zugspannung. Für die Legierung mit einer Gitterfehlpassung von ungefähr 0% wurde keine bevorzugte Richtung bei der Ostwaldreifung beobachtet.

Die Geschwindigkeit der gerichteten Ostwaldreifung von  $\gamma'$ -Teilchen bei 1273 K und 100 MPa wurde durch die Gitterfehlpassung beeinflusst. Für die Ni-Al-Legierung mit einer positiven Fehlpassung stieg die mittlere Teilchengrösse proportional zu  $t^{1/2}$  an, für die Ni-Al-Mo-Legierung mit verschwindender Fehlpassung proportional zu  $t^{1/3}$ . Für die Ni-Al-Mo-Legierung mit negativer Fehlpassung stieg die mittlere Teilchengrösse in der primären Kriechphase langsam an, und das Wachstum wurde später schneller.