

哈氏合金 X 电子束表面处理微观组织研究

邹 慧^{1,2}, 唐晓薇²

(1. 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

(2. 中国民航大学, 天津 300300)

摘 要: 利用强流脉冲电子束 (HCPEB) 轰击哈氏合金 X 表面对其进行改性, 并对其显微组织进行分析和讨论。利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察腐蚀后试样形貌, 利用电子背散射衍射 (EBSD) 观察未腐蚀试样形貌。结果表明: 从扫描电镜照片可以看到, 未轰击试样晶界被腐蚀, 轰击后试样表面存在约为 2 μm 的重熔层, 腐蚀程度减轻, 晶界处出现颗粒状碳化物; 从 EBSD 结果可知, 轰击 5 次试样晶粒尺寸最小, 轰击 5 次和 10 次试样晶粒取向性更好, 多为 [101] 和 [110]。实验表明强流脉冲电子束轰击能够使哈氏合金 X 表面出现重熔层, 并改变其晶粒大小和晶体取向。

关键词: 强流脉冲电子束; 哈氏合金; 微观形貌; 晶粒尺寸; 织构

中图分类号: TG146.1⁺5; TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2718-06

哈氏合金 X 是一种镍基高温合金, 因其优良的性能被应用于航空发动机燃烧室部件和其他高温部件^[1]。强流脉冲电子束 (HCPEB)^[2] 是一种新型材料处理技术, 经过加速的粒子在极短的时间内轰击材料表面, 试样表面在热-应力耦合效应^[3,4] 的作用下快速熔凝。这一过程中, 表面成分均匀化、杂质气化飞出, 电化学性质相对一致, 更能抵抗因微电偶电池作用导致的腐蚀^[5]; 表面晶粒细化^[6], 提高表面硬度和摩擦磨损性能^[7]; 晶粒取向发生变化^[8,9], 表面的物理、化学性能出现各向异性。

为了提高哈氏合金表面性能, 用强流脉冲电子束轰击试样。微观形貌和结构对材料性能起决定性作用, 所以本工作侧重研究轰击后试样表面的微观形貌、晶体取向和晶粒尺寸, 并对其形成原因进行分析。

1 实 验

轰击实验于江苏大学的 Nadezhda 2 型强流脉冲电子束加速器上进行。参数为: 加速电压为 27 kV、靶源距离为 20 cm、能量密度约为 3 J/cm²、脉冲时间 1.5 μs 。利用此参数下的 HCPEB 对哈氏合金 X 表面进

行轰击, 轰击次数分别为 1, 5, 10, 20 次。哈氏合金 X 合金成分如表 1 所示。

选择 Glyceregia 试剂作为金相浸蚀液, 用棉签蘸取该试剂擦拭原始试样和轰击后试样表面 60 s。用扫描电镜观察试样表面的微观结构。

用电子背散射衍射技术 (EBSD) 测量试样的晶粒尺寸和取向。仪器设置加速电压为 20 kV, 样品倾斜为 70°, 用于采集的相为 Ni-superalloy。局域取向差 (local misorientation)^[10], 是指 EBSD 面扫描数据中每个晶粒内部任一数据点与相邻数据点之间的取向差, 对晶粒内部取向的细微变化敏感。测量试样的局域取向差, 用不同颜色表示不同角度的局域取向差值并绘制在晶面上, 其中蓝色为 0°~1°, 绿色为 1°~2°, 黄色与红色表示 3° 以上。根据 ASTM E112 标准定义的 G 级将得到的晶粒面积数值进行分级, 计算各级所占总面积的百分比。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 1 为不同轰击次数的试样的表面形貌。图 1a 为未轰击处理试样的表面形貌, 晶界明显且腐蚀严重;

表 1 哈氏合金 X 化学成分

Table 1 Chemical composition of Hastelloy X ($\omega/\%$)

C	Cr	Ni	Co	Fe	Si	Mn	S	Cu	Mo	W	P	Al	B	Ti
0.084	21.2	Rest	1.03	≤ 18.12	≤ 0.45	≤ 0.43	≤ 0.009	≤ 0.012	8.3	0.53	≤ 0.006	≤ 0.2	≤ 0.003	≤ 0.09

收稿日期: 2019-08-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (3122016L014)

作者简介: 邹 慧, 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 中国民航大学天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300, E-mail: zh710@sina.com

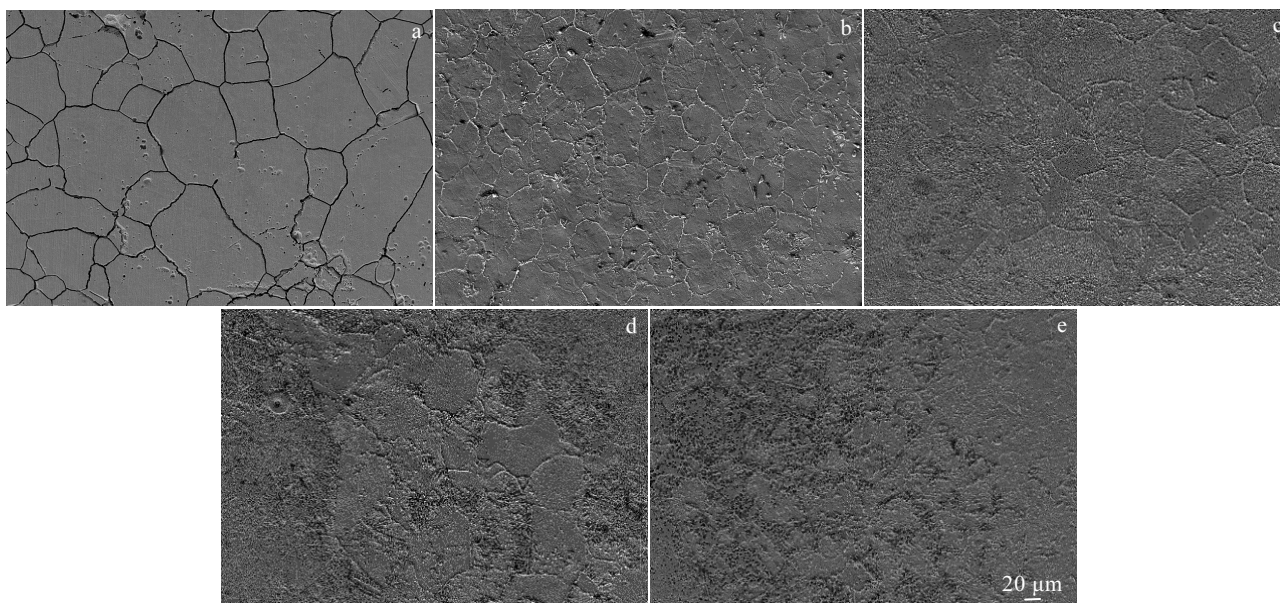


图 1 不同轰击次数的试样的 SEM 照片

Fig.1 SEM surface morphologies of untreated (a) and bombarded samples with different times: (b) 1, (c) 5, (d) 10, and (e) 20

晶粒清晰且内部平整, 晶粒大小不均匀。晶界处腐蚀较深, 因为未轰击试样是铸造组织, 晶界处可能存在一些杂质, 导致晶界容易腐蚀。如图 1b 所示, 轰击 1 次试样晶界处呈现白色, 出现了腐蚀, 与未轰击试样相比, 腐蚀程度减小; 晶粒清晰且内部平整。如图 1c 所示, 轰击 5 次试样晶界明显, 出现了腐蚀, 与轰击 1 次试样相比, 腐蚀不集中于晶界处, 这是因为随着轰击次数的提升, 化学成分趋于均匀; 晶粒清晰且内部出现腐蚀。如图 1d 所示, 轰击 10 次试样晶界较不明显, 腐蚀不集中于晶界处; 晶粒不易辨认且内部出现腐蚀。如图 1e 所示, 轰击 20 次试样晶界无法辨认, 这是因为在多次轰击作用下, 热-应力耦合效应^[3,4]使得试样表面成分均匀化, 晶粒被震碎; 表面腐蚀程度明显轻于其他试样, 表面出现点状的腐蚀。

电子束轰击导致材料表面瞬间熔凝, 形成重熔层。以轰击 20 次试样截面为例。电子束轰击导致材料表面瞬间熔凝, 可以形成重熔层组织, 由于轰击次数与重熔层厚度关系不大^[5], 所以选择 20 次轰击试样的截面图 (如图 2 所示), 图中可见厚度约为 2 μm 的重熔层。经过多次熔化、凝固, 表面杂质气化飞出, 表面更为致密, 不易被腐蚀, 因而呈白色。

2.2 能谱分析

从轰击与未轰击试样的表面形貌可以看出, 轰击后试样晶界处生成白色物质, 为研究该物质的成分, 对其进行能谱分析。图 3 为轰击 1 次试样晶界和晶粒内部

EDS 分析。图 3 结合表 2 可以看出, 晶界处为白色聚集颗粒状 (A 区域), 观察到晶粒内部 (B 区域) 较不平整。EDS 分析被用来鉴定物相的化学成分。从能谱中可以看出, 相比于晶粒内, 晶界处的 C 和 Mo 的含量更高, Cr 和铁 Fe 的含量更低。晶界处凸起颗粒状物质是碳的化合物^[11]。Cr 元素在晶界处的降低也符合其他研究的结果^[12], 随着晶间碳化铬成核和生长, 碳化物-基体界面或晶界处的铬含量显著降低。

哈氏合金表面经 HCPEB 轰击的过程中, 表面被瞬间加热融化, 并形成重熔层。由于碳化物的熔点高于基体, 所以碳化物后发生融化; 当被轰击的基体融化后, 碳等元素扩散到合金中, C 元素的扩散速度要明显快于

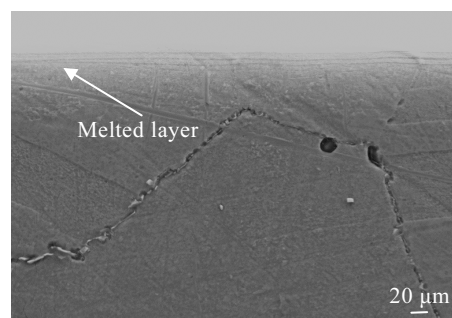


图 2 HCPEB 轰击 10 次后哈氏合金 X 截面的 SEM 照片

Fig.2 Cross section SEM image of Hastelloy X sample bombarded 10 times by HCPEB

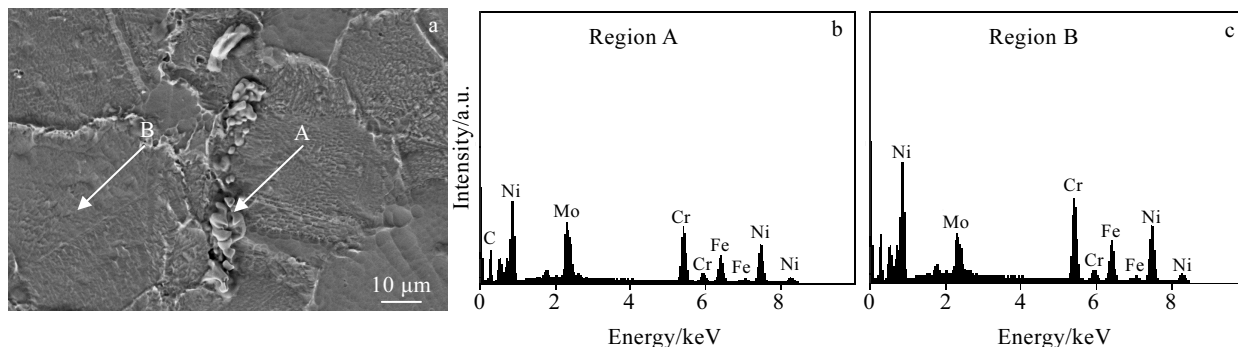


图3 轰击 1 次试样晶粒微观形貌和相对应 A、B 区域的 EDS 分析

Fig.3 Morphology of sample bombarded 1 time by HCPEB (a) and EDS spectra of region A (b) and region B (c)

表 2 图 3 中轰击 1 次试样不同区域的化学组成

Table 2 Chemical composition of different regions of the sample bombarded 1 time in Fig.3

Region	C		Cr		Mo		Fe	
	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%
A	10.02	33.54	19.25	14.89	13.85	5.81	14.11	10.6
B	6.27	24.46	20.64	18.6	8.08	3.95	17.38	14.59

Cr 元素^[13]。经过快速冷却,奥氏体过饱和。并且,因为 HCPEB 轰击带来的巨大热量,奥氏体相变驱动力随之增大,从而大大提高奥氏体形核的几率;而奥氏体往往以扩散机制生长^[14],又因为 HCPEB 作用时间极短,因而晶粒来不及长大,所以 HCPEB 轰击有细化晶粒的效果。而奥氏体形成之后,C 浓度过高导致 C 元素发生扩散,晶界作为 C 元素扩散的有效媒介,使 C 元素沿其向合金表面扩散,最终在晶界交界处形成聚集碳化物颗粒。

2.3 晶粒取向

借助 EBSD 晶体取向图像和局域取向差图像,了解试样表面织构的信息。不同轰击次数表面的 EBSD 晶粒取向如图 4 所示。图中颜色即为晶粒取向。轰击之后的试样表面均出现能够被 EBSD 识别的织构和孪晶。其中,这些孪晶通过直边界划分。不同轰击次数的试样表面晶粒择优取向的情况不同,其中,轰击 5 次和 20 次的晶粒取向更为一致,晶向多为[101]和[111]。轰击 1 次试样孪晶主要出现在晶向为[101]的晶粒处,轰击 5 次试样孪晶出现在晶向为[001]的晶粒处,轰击 10 次的试样孪晶出现在晶向为[111]的晶粒处,而轰击 20 次试样则在晶向为[101]和[111]均出现了孪晶。

图 5 为不同轰击次数试样的局域取向差分布,轰击后试样晶界处几乎都为绿色,这说明晶界处取向性相较于晶粒内部更差。这是因为晶界为晶粒间的过渡范围,原子排列较晶粒内部更为疏松,故该位置局域取向差略大。

轰击 5 次和 20 次试样晶粒内部几乎都为蓝色,这说明该试样晶粒内部取向差更小,即在同一个晶粒中亚晶粒的取向性更好;轰击 10 次试样晶粒内部亚晶粒取向性逊于前者,但明显优于轰击 1 次的试样。

在一般情况下,凝固过程分为开始凝固过程的形核和晶粒的生长。电子束轰击后试样表面存在重熔层,其在未熔化基体上凝固,形核过程可能受到基体晶粒取向的影响。哈氏合金 X 为铸造合金,晶粒生长无序。HCPEB 轰击过程中,哈氏合金表面经历液化、凝固过程。在这一过程中,HCPEB 处理在带来各向异性温度场的同时,也会在材料表层诱发极为复杂的应力场,因此材料表层发生了强烈的塑性变形^[8];对于电子束轰击不同次数的试样,其表面力场、温度场是每次轰击后场的叠加,即为各向异性的,故哈氏合金表面形成非随机的取向分布形态^[9],并随着轰击次数变化。

2.4 晶粒尺寸

用不同颜色表示不同角度的晶界并绘制在晶面上,其中蓝色为 2°~5°的小角度晶界,黑色为 55°~60°的大角度晶界。不同轰击次数的试样晶界分布情况如图 6 所示。晶粒呈现多边形。如图 6a 可知,轰击 1 次试样晶粒大小不均匀;如图 6b 可知,轰击 5 次试样晶粒尺寸较小且较为均匀,由于随着轰击次数的提升,试样表面多次熔凝,晶粒细化;如图 6c 可知,轰击 10 次试样晶粒尺寸略大于 5 次试样且较为均匀,由于该试样在连续轰击的过程中获得热量,延长试样表面保温时间,晶粒生长;如图

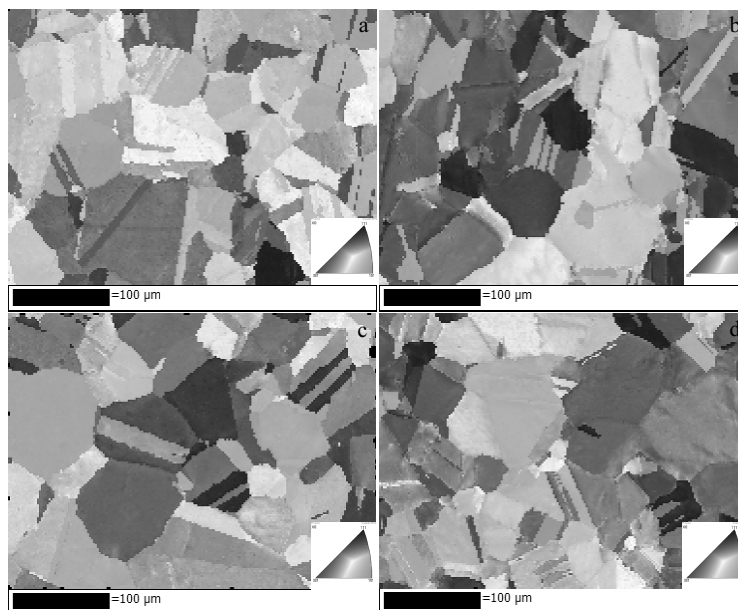


图 4 不同轰击次数试样 EBSD 织构图

Fig.4 EBSD textures in samples bombarded different times: (a) 1, (b) 5, (c) 10, and (d) 20

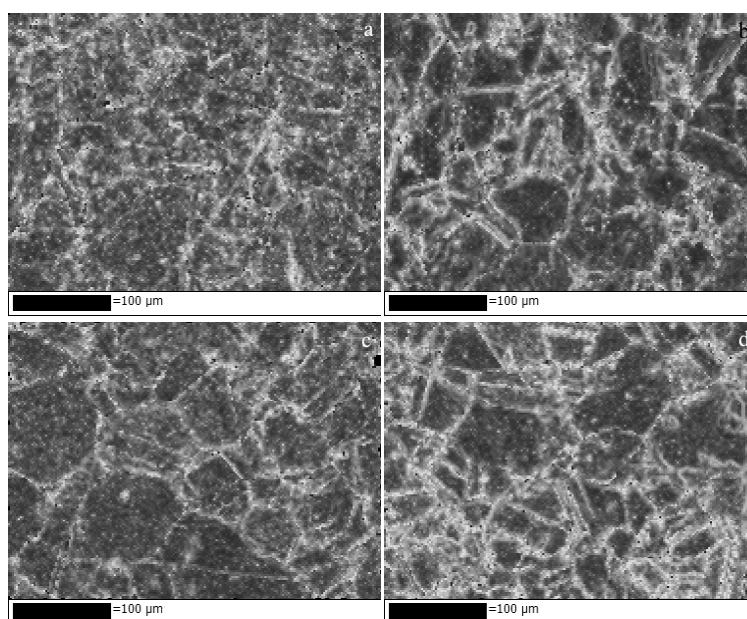


图 5 不同轰击次数试样的局部取向差分布

Fig.5 Local misorientation distribution in samples bombarded different times: (a) 1, (b) 5, (c) 10, and (d) 20

6d 可知, 轰击 20 次试样晶粒较小, 由于轰击 20 次注入能量过大, 晶粒被震碎。

从图 7 中可以看出, 经过轰击后的试样晶粒面积主要集中在 2~6 级, 晶粒尺寸较小。图 7a 所示为轰击 1 次试样的晶粒度面积图, 2 级的晶粒占比最大, 并且分布不均匀, 这说明轰击 1 次试样晶粒大小分布不均

匀; 图 7b 所示为轰击 5 次试样的晶粒度面积图, 4 级的晶粒占比最大, 其他面积的晶粒占比均较小, 这说明轰击 5 次试样晶粒大小分布均匀且晶粒更细; 图 7c 所示为轰击 10 次试样的晶粒度面积图, 3 级的晶粒占比极大, 接近二分之一, 这说明轰击 10 次试样的晶粒大小较为均匀但晶粒尺寸相比于轰击 5 次的略大; 图

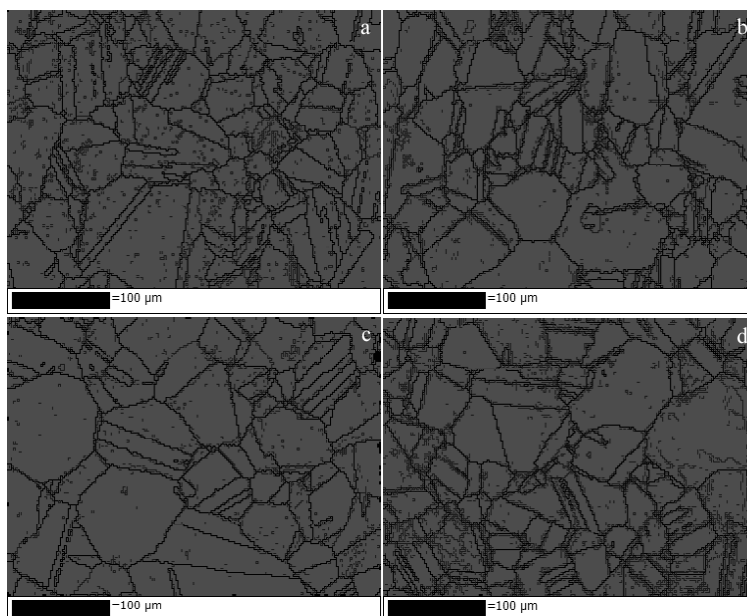


图 6 不同轰击次数试样晶界分布

Fig.6 Grain boundaries in samples bombarded different times: (a) 1, (b) 5, (c) 10, and (d) 20

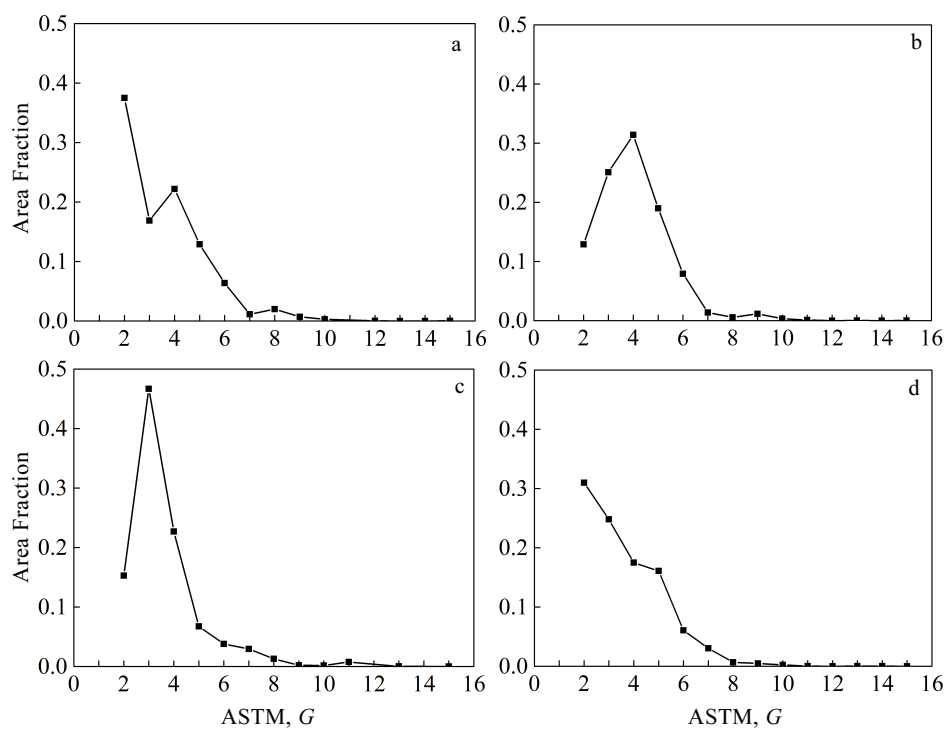


图 7 不同轰击次数试样晶粒尺寸分布

Fig.7 Grain size distribution of the samples with different bombardment times: (a) 1, (b) 5, (c) 10, and (d) 20

7d 所示为轰击 20 次试样的晶粒度面积图, 晶粒分布较为均匀, 大量的晶粒面积集中在 2~5 级, 相比于 10 次试样晶粒更细小。该结果与腐蚀后试样表面形貌观

察的结果相吻合。

上述实验可得, 轰击 5 次试样的晶粒更小且取向性更好, 轰击 20 次试样晶粒较小取向较好, 轰击 10

次试样的晶粒尺寸较大且取向性较差, 轰击 1 次试样的晶粒大小不均匀且取向性为 4 个试样中最差的。

每次轰击对试样表面来说都是一次熔化再结晶的过程, 即多次轰击试样的结晶是多次叠加的结果。随着轰击次数的提高, 轰击后的影响区深度随之升高。轰击 1 次试样只进行了 1 次结晶, 故晶粒大小不均匀; 轰击 5 次试样相较于前者而言, 结晶经过多次叠加, 所以晶粒更细小; 轰击 10 次试样相较于轰击 5 次试样, 结晶经过更多次叠加, 但由于持续轰击导致表面温度较高, 所以晶粒进一步生长, 所以轰击 10 次试样晶粒较大; 轰击 20 次试样相较于前者, 由于极高能量的注入, 生长的晶粒被击碎, 故轰击 20 次试样晶粒也十分细小。

3 结 论

1) 未轰击试样晶界易被腐蚀, 晶粒大小不一; 轰击后试样晶粒变小, 腐蚀并不集中于晶界, 表面出现重熔层。

2) 轰击后试样晶界处出现白色颗粒状碳化物。

3) 5 次轰击后试样表面晶粒取向性最好, 晶粒尺寸最小。

参考文献 References

- [1] Editing Board of 《China Aeronautical Materials Handbook》(《中国航空材料手册》编辑委员会). *China Aeronautical Materials Handbook*(中国航空材料手册)[M]. Beijing: China

Standard Press, 2002

- [2] Wang J, Zhou L Z, Sheng L Y *et al. Materials & Design*[J], 2012, 39: 55
- [3] Nunes A C, Fragomeni J M. *Acta Astronautica*[J], 2002, 50: 13
- [4] Kwon S J, Choo S H, Lee S. *Scripta Materialia*[J], 1999, 40: 235
- [5] Zou Hui(邹 慧), Gao Danyi(高丹一). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 38(6): 1
- [6] Grosdidier T, Zou J X, Bolle B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 504(1): S508
- [7] Saito H, Iwabuchi A, Shimizu T. *Wear*[J], 2006, 261(2): 126
- [8] Guan Q F, Zhang Q Y, Dong C. *ISIJ Int*[J], 2008, 48(2): 235
- [9] Mao Weimin(毛卫民), Yang Ping(杨 平), Chen Leng(陈 冷). *Material Texture Analysis Mechanism and Detection Technology*(材料织构分析原理与技术)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 17
- [10] Godfrey A. *Scripta Materialia*[J], 2004, 50(8): 1097
- [11] Bai Guanghai(柏广海), Hu Rui(胡 锐), Li Jinshan(李金山) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1737
- [12] Kai J J, Yu G P, Tsai C H *et al. Metallurgical Transactions A*[J], 1989, 20(10): 2057
- [13] Sahlaoui H, Sidhom H, Philibert J. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(6): 1383
- [14] Guan Q F, Zou H, Zou G T *et al. Surface & Coating Technology*[J], 2005, 196(1-3): 145

Microstructure of Hastelloy X Modified by High-Current Pulsed Electron Beam

Zou Hui^{1,2}, Tang Xiaowei²

(1. Tianjin Key Laboratory of Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, Tianjin 300300, China)

(2. Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: Hastelloy X surface was modified by high-current pulsed electron beam (HCPEB) bombardment and its microstructure was analyzed. The sample after corrosion was observed by scanning electron microscope (SEM), and the unetched sample was observed by electron backscattered diffraction (EBSD). The results show that the grain boundary of the untreated sample is corroded from the SEM micro-morphology. After the bombardment, there is a remelted layer of about 2 μm in thickness on the surface of the sample. The sample possesses good corrosion resistance and granular carbides appear at the grain boundary. It can be seen that the grain size is the smallest for the sample with 5 times bombardment, and the grain orientation is better for the sample with 5 and 10 times bombardment, mostly [101] and [110]. Experiments show that high-current pulsed electron beam bombardment can cause the remelted layer on the surface of Hastelloy X and change the grain size and crystal orientation.

Key words: HCPEB; Hastelloy; microstructure; grain size; texture

Corresponding author: Zou Hui, Ph. D., Associate Professor, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, P. R. China, E-mail: zh710@sina.com