

电子束对稀土铝硅合金表面形貌及硬度的影响

何吉东, 高波, 胡亮, 朱广林, 邢鹏飞, 徐宁, 刘畅, 周英伟, 涂赣峰

(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘要: **目的** 利用强流脉冲电子束改性 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面, 提高合金表面的显微硬度。**方法** 通过场发射扫描电镜 (FESEM)、电子探针 (EPMA)、X 射线衍射仪 (XRD) 以及维氏显微硬度计等一系列先进的检测手段, 对改性后合金表面的微观形貌和性能变化进行研究。**结果** SEM 以及 EPMA 分析结果显示强流脉冲电子束处理后, 合金表面形成了铝基体以及无微裂纹的晕圈结构, 并且改性后合金表面上各种元素分布均匀。XRD 结果显示强流脉冲电子束处理后, 合金表面无新相形成, 所有衍射峰发生了宽化以及偏移现象。随着脉冲次数的增加, 衍射峰先向高角度偏移, 后向低角度偏移。其中, 5 次脉冲试样的偏移角度最大。另外, 显微硬度测试结果显示, 铝基体的硬度随脉冲次数增加而递增, 硬度值由原始样品的 534.95 MPa 增加到 25 次脉冲的 1258.59 MPa; 相对地, 晕圈组织的硬度随脉冲次数的增加而递减, 硬度值由原始样品的 10 067.7 MPa 下降到 25 次脉冲的 1390.29 MPa。**结论** 强流脉冲电子束改性后的合金表面晶粒细化显著, 表面硬度总体上有所提高。

关键词: 强流脉冲电子束; Al-17.5Si-0.3Nd 合金; 表面微观形貌; 铝基体; 晕圈组织; 显微硬度

中图分类号: TG136+.1; TG113 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0153-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.025

Effects of HCPEB on Morphology and Hardness of Al-Si Alloy with Rare Earth Element

HE Ji-dong, GAO Bo, HU Liang, ZHU Guang-lin, XING Peng-fei, XU Ning, LIU Chang,
ZHOU Ying-wei, TU Gan-feng

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: The work aims to improve microhardness of Al-17.5Si-0.3Nd alloy surface by modifying the surface with high current pulsed electron beam (HCPEB). Changes in surface morphology and performance of HCPEB-modified alloy were studied with FESEM, EPMA, XRD, and Vickers hardness tester. SEM and EPMA analysis results revealed that Al substrate and microcrack-free halo structure were generated on the surface of HCPEB-treated alloy, and all elements on the alloy surface were distributed uniformly in modified layer. XRD analysis results showed that no new phase was formed after HCPEB treatment, and all diffraction peaks broadened and shifted. Diffraction peaks firstly moved toward high angle and then toward low angle as pulse numbers increased. The largest shift angle was present in the sample treated with 5 pulses. In addition, microhardness test results demonstrated that microhardness of Al substrate increased from 534.95 MPa (for initial sample) to 1258.59 MPa (sample

收稿日期: 2017-03-07; 修订日期: 2017-04-10

Received: 2017-03-07; Revised: 2017-04-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51671052)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671052)

作者简介: 何吉东 (1968—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为材料表面处理。

Biography: HE Ji-dong (1968—), Male, Doctor, Research focus: material surface treatment.

通讯作者: 高波 (1976—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面处理。

Corresponding author: GAO Bo (1976—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: material surface treatment.

treated with 25 pulses) as pulse number increased, while microhardness of the halo microstructure sharply decreased from 10067.7 MPa (for initial sample) to 1390.29 MPa (sample treated with 25 pulses) as pulse number increased. The grains of alloy surface are markedly refined after HCPEB modification, and surface hardness of alloy surface is increased as a whole.

KEY WORDS: high current pulsed electron beam; Al-17.5Si-0.3Nd alloy; surface morphology; Al matrix; halo structure; microhardness

近几十年以来,强流脉冲电子束作为一种新型的表面改性技术,广泛地应用于各种工业上常用材料的表面改性,例如铝及铝合金、铜及铜合金等金属材料^[1-6]。电子束与激光束、离子束并称为“三束”,它们都是高密度能量源,允许能量在短时间沉积在材料表面附近的狭窄深度范围内。其中对于强流脉冲电子束技术,由于其具有简便可靠、易操作等优点,远胜于其他两种技术,使得该技术存在潜在的工业应用价值^[7-8]。电子束辐照在材料表面上,诱导了动态温度场的形成,进而产生了快速加热熔融效应以及能够引发材料表面发生严重塑性形变的动态应力场,这些过程很容易改变材料的表面特征,从而有效地改善了材料的机械性能,这些性能是热喷涂、电镀等传统方法无法获得的,因此强流脉冲电子束是一种优秀的表面强化技术^[9]。

过共晶 Al-Si 合金由于其具有优良的铸造性能及良好的耐磨性,广泛地应用于制造各种汽车配件^[10]。其组织主要由共晶硅、初生硅以及铝基体组成。在电子束的作用下,共晶硅溶解于铝基体中形成了过饱和固溶体,而初生硅形成了牛眼状晕圈组织,这两种组织的存在都有利于表面性能的提高^[1,11]。尽管如此,在二元过共晶铝硅合金中,电子束处理后很容易在晕圈组织中形成微裂纹,这样严重影响了合金的耐腐蚀性能^[12]。在原始组织中添加稀土 Nd 可以解决这一问题,稀土可以显著降低晕圈组织中由于电子束作用产生的局部应力集中,进而消除了微裂纹^[13]。但是文献[13]仅仅考察了耐腐蚀性能这一项,并没有考察其他性能。因此,本文以 Al-17.5Si-0.3Nd 合金为研究对象,利用强流脉冲电子束处理合金表面,运用先进的检测手段观察电子束处理后合金表面的微观组织形貌变化,并使用显微硬度计测量合金表面显微硬度,以揭示表面硬度与微观组织的内在联系。

1 实验

本实验中所使用的稀土铝硅合金的成分含量(质量分数)为: Si 17.5%, Nd 0.3%, Al 余量。电子束处理前,利用线切割将合金锭切割成 $\phi 9\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的圆柱形,利用不同型号的金钢石砂纸和金钢石研磨膏(粒度为 $2.5\text{ }\mu\text{m}$)分别对试样进行粗抛和精抛,

再用无水乙醇清洗试样表面。用“MMLAB-HOPE-I”型强流脉冲电子束装置进行电子束处理,相应的工艺参数为:电子束加速电压为 20 kV,能量密度 $\sim 2\text{ J/cm}^2$,脉冲持续时间 $\sim 3\text{ }\mu\text{s}$,脉冲处理次数分别为 5、15 和 25 次。

使用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜对电子束处理前后的过共晶 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面的微观形貌组织进行观察,利用 JEOL JXA-8530F 型场发射电子探针对合金表面的元素分布情况进行测量,运用 PW3040/60 型 X 射线衍射仪对合金表面进行物相分析。用 LM247AT 型维氏硬度计测量电子束处理前后合金表面铝基体和晕圈组织(初生硅)的显微硬度,硬度测试参数如下:选取四个点,取平均值,施加载荷为 0.01 kg,加载时间为 10 s。测量铝基体时,任意选取 4 个点;测量晕圈组织时,在其中心附近选 4 个点。

2 结果及分析

2.1 扫描电镜 (SEM) 与电子探针 (EPMA) 分析

图 1 为强流脉冲电子束处理前后 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面的微观组织形貌。电子束处理之前,合金表面组织由共晶硅、初生硅以及铝基体组成,这是典型的过共晶铝硅合金的微观形貌,如图 1a 所示。而且图 1a 中的初生硅相呈现均匀分布,尺寸范围为 $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 。很明显,初生硅相的尺寸很小,这是由于稀土 Nd 细化初生硅相^[14]。电子束处理后,合金表面初生硅相形成了牛眼状晕圈结构,如图 1b—1d 所示。文献[15]报道了这种组织结构,其主要由细小的纳米初生硅相组成,而且随着脉冲次数的增加,纳米初生硅相变得更加细小。另外,由图 1 还可以发现,晕圈中心没有明显的微裂纹,这显然也是稀土 Nd 的作用。文献[13]报道了稀土 Nd 消除电子束处理过程中形成的微裂纹,归咎于稀土 Nd 降低了电子束处理过程中晕圈组织中产生的局部应力集中,进而抑制了微裂纹在晕圈组织内部的传播,最终导致微裂纹消失。

图 2 显示了经过 25 次脉冲处理后的合金表面元素分布,很明显,合金表面的 Al、Si、Nd 三种元素

呈现均匀分布，这主要是由于电子束引起的元素扩散效应。电子束处理过程中，在元素的化学梯度作用下，浓度高的元素向浓度低的方向迁移，最终表面合金元素均匀分布。

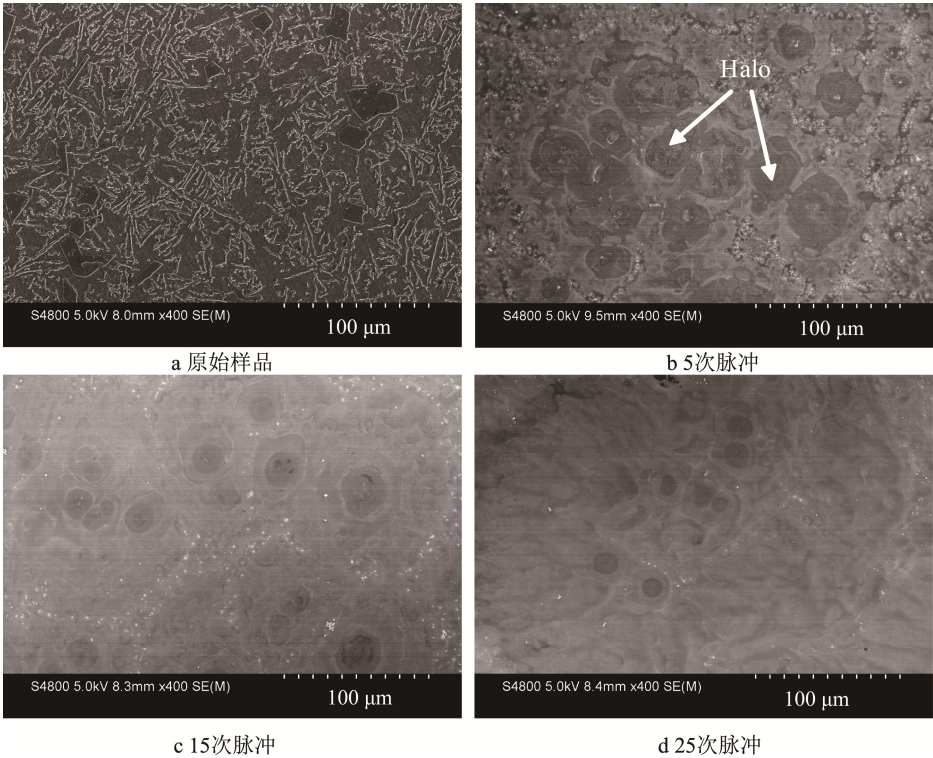


图 1 强流脉冲电子束处理前后 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面微观形貌 SEM 图
Fig.1 SEM morphology images of Al-17.5Si-0.3Nd alloy surface before and after HCPEB treatment: a) initial sample, b) 5 pulses, c) 15 pulses, d) 25 pulses

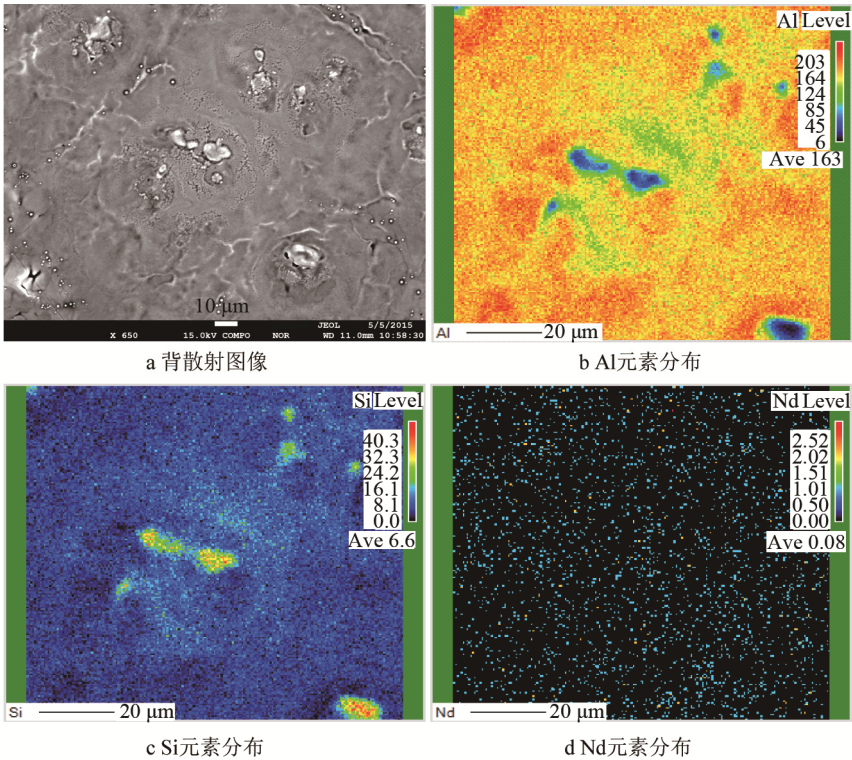


图 2 25 次脉冲处理后 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面的元素分布图
Fig.2 Element distribution maps of Al-17.5Si-0.3Nd alloy surface after HCPEB treatment with 25 pulses: a) BSE image, b) element distribution of Al, c) element distribution of Si, d) element distribution of Nd

2.2 XRD 分析

图 3 为强流脉冲电子束处理前后 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面的 XRD 图。从图 3a 中可以看出,电子束处理后没有新的物相生成,而且没有检测到稀土 Nd 元素,这主要是因为合金表面的稀土 Nd 含量没有达到 XRD 仪器的检出限 (~5%)。而在图 2 的电子探针分析中,发现稀土 Nd 元素,则是由于稀土 Nd 含量超过了电子探针的检出限 (~0.1%)。另外,由图 3b 可以看出,图 3a 放大以后,Al 和 Si 的衍射峰发生了宽化现象,并且产生了峰的偏移。随着脉冲次数的增加,衍射峰先向高角度偏移,后向低角度偏移,其中,5 次脉冲时,偏移角度最大。图 3b 中衍射峰的偏移角度 $\Delta 2\theta$ 见表 1。结构缺陷的存在、晶粒细化以及应力的作用可以解释这种衍射峰的宽化现象^[16]。衍射峰向高角度偏移归因于改性层中的压应力作用,使得晶面间距减小,容易导致晶格畸变的发生^[17]。而衍射峰向低角度偏移,则归因于残余拉应力的作用。

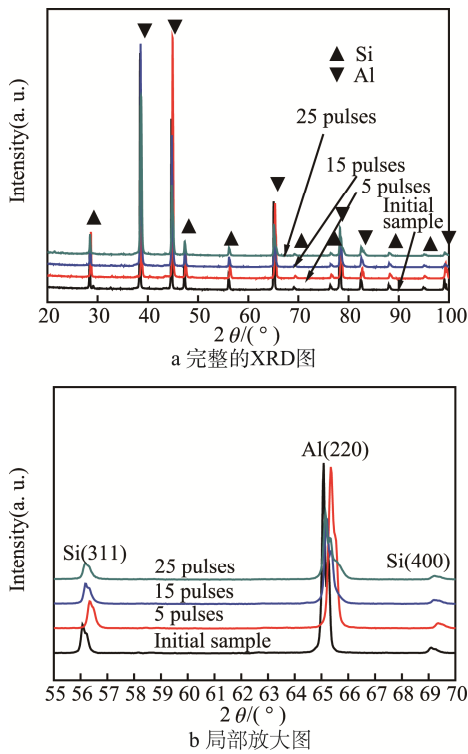


图 3 强流脉冲电子束处理前后 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of Al-17.5Si-0.3Nd alloy surface before and after HCPEB treatment: a) complete XRD pattern, b) local enlargement

在强流脉冲电子束表面改性领域,有文献对这种衍射峰偏移现象做出了相应报道。高波等^[18-19]在 AZ91HP 和 AZ31 镁合金表面上施加强流脉冲电子束,发现 Mg 衍射峰向高角度方向偏移。原因归结为两点:一是强流脉冲电子束诱导的残余压应力作用,使得晶面间距减小,进而导致晶格畸变;二是过饱和

固溶体的形成,合金中的 Al 元素由于电子束引起的快速加热和冷却作用,固溶于 $\alpha(\text{Mg})$ 相中,从而形成了过饱和 $\alpha(\text{Mg})$ 固溶体,进而引发 Mg 晶格常数变小而发生了晶格畸变,最终造成衍射峰向高角度方向偏移。而在文献[1]中,发现过共晶铝硅合金经过电子束处理以后,Al 和 Si 的衍射峰在高脉冲次数下向低角度方向偏移。主要是因为较大的残余拉应力拉大了晶面间距,使晶格变大,造成晶格常数变大。本文中的衍射峰的偏移结果与上述报道完全相符。

表 1 Al-17.5Si-0.3Nd 合金经过电子束处理后 Al (220) 和 Si (311) 晶面衍射峰偏移角度 $\Delta 2\theta$

Tab.1 The shift angles $\Delta 2\theta$ of Al(220) and Si(311) peaks for Al-17.5Si-0.3Nd alloy after HCPEB treatment

Crystal face	$\Delta 2\theta(^{\circ})$		
	5 pulses	15 pulses	25 pulses
Al (220)	0.27	0.13	0.09
Si (311)	0.27	0.11	0.09

2.3 显微硬度分析

图 4 和图 5 分别显示了强流脉冲电子束处理前后 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面铝基体以及晕圈组织的显微硬度变化。由图 4 可知,随着脉冲次数的增加,铝基体的硬度呈现递增趋势,由原始样品的 534.95 MPa 增加到 25 次脉冲的 1258.59 MPa,这主要是电子束作用使合金表面晶粒细化的缘故,这一点可以从 XRD 分析中得到。衍射峰宽化说明随脉冲次数的增加,晶粒尺寸减小,细晶强化导致了 Al 基体硬度提高。除此之外,电子束辐照合金表面所产生的表面宏观残余应力也会对硬度提高做出贡献。

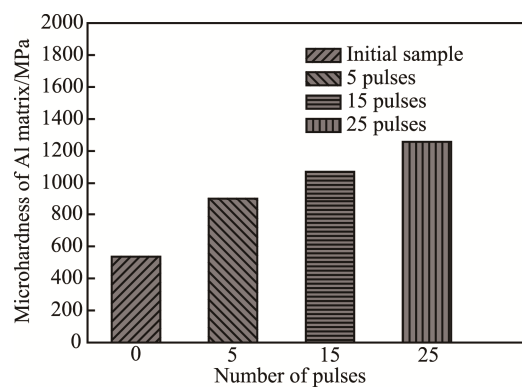


图 4 强流脉冲电子束处理前后 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面 Al 基体硬度的变化

Fig.4 The variation trend of microhardness in Al matrix for Al-17.5Si-0.3Nd alloy surface before and after HCPEB treatment

而图 5 却显示随着脉冲次数增加,晕圈组织(初生硅)的硬度逐渐降低,由原始样品的 10067.7 MPa 下降到 25 次脉冲的 1390.29 MPa。这一现象也可以用

电子束引起的元素扩散效应来解释^[15]。每一次脉冲电子束处理都要使合金表面经历一次快速加热和凝固过程, 这样会在 Al 和 Si 组元的化学梯度作用下促进元素的相互扩散, 整个扩散过程分两个步骤进行: 1) 在合金表面的快速加热过程中, 发生了 Al 和 Si 元素的彼此相互扩散; 2) 随着合金表面的凝固, 晕圈内部形成了纳米初生硅相。纳米初生硅相本应起到增加显微硬度的作用, 但是由于 Al 元素扩散到晕圈内部以及铝的塑性高、硬度低, 使晕圈组织显微硬度下降。

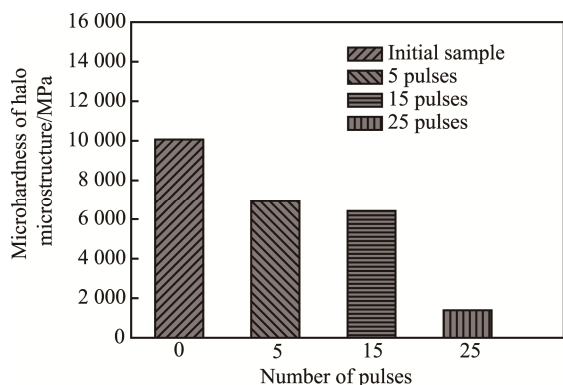


图 5 强流脉冲电子束处理前后 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面晕圈组织硬度的变化

Fig.5 The variation trend of microhardness in halo microstructure for Al-17.5Si-0.3Nd alloy surface before and after HCPEB treatment

总的来说, 电子束处理后, 整个合金表面的硬度明显提高 (因为合金中 Al 占很大比重, 质量分数约为 82.2%), 使合金表面性能明显改善。因此, 可以说强流脉冲电子束是一种有效的表面改性技术, 具有潜在的工业应用价值。

3 结论

1) 通过强流脉冲电子束表面改性处理, 发现 Al-17.5Si-0.3Nd 合金表面形成了铝基体与晕圈组织, 而且晕圈内部无微裂纹产生。另外, 改性后的合金表面元素呈现均匀分布。

2) 强流脉冲电子束处理后, 合金表面并没有新相生成, 且所有衍射峰发生了宽化以及偏移现象。随着脉冲次数的增加, 衍射峰先向高角度偏移, 后向低角度偏移。

3) 强流脉冲电子束处理后, 铝基体的显微硬度明显增加, 由原始样品的 534.95 MPa 增加到 25 次脉冲的 1258.59 MPa, 而晕圈组织的显微硬度却呈现相反的趋势, 由原始样品的 10067.7 MPa 下降到 25 次脉冲的 1390.29 MPa。

参考文献:

[1] 郝仪. 强流脉冲电子束处理对过共晶铝硅合金表面微

观组织及性能影响研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.

HAO Yi. Study on Surface Microstructure and Properties of Hypereutectic Al-Si Alloy after High Current Pulsed Electron Beam Treatment[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.

[2] CAI J, JI L, YANG S Z, et al. Deformation Mechanism and Microstructures on Polycrystalline Aluminum Induced by High-current Pulsed Electron Beam[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58: 2507-2511.

[3] GAO B, HU L, LI S W, et al. Study on the Nanostructure Formation Mechanism of Hypereutectic Al-17.5Si Alloy Induced by High Current Pulsed Electron Beam[J]. Applied Surface Science, 2015, 346: 147-157.

[4] 李刚, 赵云龙, 唐明忠. LY12 铝合金电子束表面改性层组织结构及腐蚀性能[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 48-50. LI Gang, ZHAO Yun-long, TANG Ming-zhong. Micro-structure and Corrosion Resistance of Irradiated by the HCPEB on LY12 Aluminum Alloy Surface[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 48-50.

[5] PENG D J, GUAN Q F. Synthesis and Characterization of Micropores on Nanocrystalline Pure Copper Surface by High-current Pulsed Electron Beam Irradiation[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2012, 37(4): 1499-1504.

[6] ZHOU Z M, CHAI L J, XIAO Z P, et al. Surface Modification of Cu-25Cr Alloy Induced by High Current Pulsed Electron Beam[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 1935-1943.

[7] ZOU J X, ZHANG K M, GROSDIDIER T, et al. Orientation-dependent Deformation on 316L Stainless Steel Induced by High-current Pulsed Electron Beam Irradiation[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 483-484: 302-305.

[8] ZOU J X, GROSDIDIER T, ZHANG K M, et al. Mechanisms of Nanostructure and Metastable Phase Formations in the Surface Melted Layers of a HCPEB-treated D2 Steel[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 5409-5419.

[9] ZHANG K M, ZOU J X, GROSDIDIER T, et al. Surface Modification of Ni(50.6 at.%) Ti by High Current Pulsed Electron Beam Treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 434-435: 682-685.

[10] 梁国萍, 苏勇, 刘福东, 等. P+RE 变质对过共晶 Al-Si 合金组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(3): 273-275.

LIANG Guo-ping, SU Yong, LIU Fu-dong, et al. Influences of P and RE Modification on Microstructure of Hypereutectic Al-Si alloy[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2010, 30(3): 273-275.

[11] HAO Y, GAO B, TU G F, et al. Effect of HCPEB Treatment on Microstructure and Microhardness of Hypereu-

- tectic Al-20Si alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(9): 142-145.
- [12] GAO B, HAO Y, WANG Z, et al. High Current Pulsed Electron Beam Treatment of Hypereutectic Al-17.5Si Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(9): 115-118.
- [13] HU L, GAO B, ZHU G L, et al. The Effect of Neodymium on the Microcracks Generated on the Al-17.5Si Alloy Surface by High Current Pulsed Electron Beam[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 490-497.
- [14] 石为喜. Nd 对过共晶铝硅合金中初生硅的变质作用[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
SHI Wei-xi. Effect of Neodymium on Primary Silicon in Hypereutectic Al-Si Alloys and Modified Mechanism[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [15] HU L, GAO B, LV J K, et al. Halo Evolution of Hypereutectic Al-17.5Si Alloy Treated with High-current Pulsed Electron Beam[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015(4): 1-6.
- [16] GUAN Q F, ZOU H, ZOU G T, et al. Surface Nanostructure and Amorphous State of a Low Carbon Steel Induced by High-current Pulsed Electron Beam[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 196(1): 145-149.
- [17] HAO S Z, ZHANG X D, MEI X X, et al. Surface Treatment of DZ4 Directionally Solidified Nickel-based Superalloy by High Current Pulsed Electron Beam[J]. Materials letters, 2008, 62(3): 414-417.
- [18] GAO B, HAO S Z, ZOU J X, et al. High Current Pulsed Electron Beam Treatment of AZ31 Mg alloy[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2006, 23(6): 1548-1553.
- [19] GAO B, HAO S Z, ZOU J X, et al. Effect of High Current Pulsed Electron Beam Treatment on Surface Microstructure and Wear and Corrosion Resistance of an AZ91HP Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(14): 6297-6303.