

# 强流脉冲电子束诱发纯钛表面的微观结构及应力状态\*

李艳 蔡杰 吕鹏 邹阳 万明珍 彭冬晋 顾倩倩 关庆丰†

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(2011年4月28日收到; 2011年7月7日收到修改稿)

利用强流脉冲电子束 (HCPEB) 装置对金属纯钛进行轰击, 采用 X 射线衍射, 扫描电子显微镜及透射电子显微镜技术详细分析了轰击样品表层的结构和缺陷. X 射线衍射分析表明, HCPEB 能够在材料表层诱发幅值为 GPa 量级的压应力, 并在 (100), (102) 和 (103) 晶面出现择优取向. 表层微观结构的观察表明: HCPEB 轰击后材料表层发生了马氏体相变, 形成了大量的片状马氏体组织; 此外, HCPEB 轰击还在辐照表面诱发了强烈的塑性变形, 一次轰击后, 晶粒内部的塑性变形以 (100) 晶面的位错滑移为主, 位错密度显著提高; 多次轰击后, 样品变形结构发生变化, 变形孪晶的数量明显增多. 这些变形微结构不仅影响表层的织构演化行为, 而且还能细化晶粒, 进而提高材料表面硬度, 为 HCPEB 技术进行纯钛表面强化提供了一条有效的途径.

**关键词:** 强流脉冲电子束, 纯钛, 微观结构, 应力状态

**PACS:** 61.80.-x, 81.40.-z

## 1 引言

钛合金具有高的比强度、良好的耐蚀性、中温性能稳定、无磁性和生物相容性好等特点, 是航空航天、石油化工、原子能工业和生物工程等领域十分重要的结构材料<sup>[1]</sup>. 但由于钛合金存在着耐磨性和导热性差、高温易氧化失效等缺点, 极大地限制了其应用范围<sup>[2]</sup>. 对钛合金材料实施表面处理是弥补上述不足和拓展其应用范围的有效手段, 众多研究者在钛合金表面处理方面开展了广泛的研究. 从以电镀、真空镀膜等为代表的传统表面强化到以等离子渗、离子束、激光束的应用为标志的现代表面处理技术, 几乎各种表面技术都曾用来改善钛合金的表面性能, 并取得了一些可喜的进展<sup>[3]</sup>.

近年来, 强流脉冲电子束 (HCPEB) 作为新出现的一种载能束表面改性技术受到材料科学工作者的广泛关注<sup>[4,5]</sup>. 在 HCPEB 辐照材料的瞬时过程中, 较高的能量 ( $10^8$ — $10^9$  W/cm<sup>2</sup>) 在非常短的时

间内 (几纳秒到几微秒) 作用在材料的表层, 造成材料表面极为快速的加热和冷却, 产生诸如熔化、汽化、等离子体溅射、应力波和冲击波等许多复杂的物理现象, 辐照表层经历了极为快速的变形, 从而在材料表面形成许多常规表面处理难以获得的新结构<sup>[6,7]</sup>, 进而改善材料的性能.

HCPEB 表面改性作为一种具有潜在应用前景的加工手段, 目前尚处于起步阶段而远未成熟. 由于 HCPEB 辐照在材料表面产生的热-应力耦合效应过于复杂, 人们对于 HCPEB 与材料之间的相互作用机制的认识还极为有限, 许多研究者只是通过数值模拟的方法对此开展研究, 力求建立低能脉冲电子束流与材料相互作用的物理模型, 模拟材料表层内部的温度场和应力场. 但存在的问题是现有模型都过于宏观, 无法考虑到材料晶体结构的不同在 HCPEB 改性过程中的应力应变行为和微观结构演化行为方面所发挥的重要作用, 相关的实验证据也比较缺乏.

我们知道, 材料科学的主要目的就是研究材料

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50671042) 和江苏大学科技创新团队及高级人才基金 (批准号: 07JDG032) 资助的课题.

† E-mail: guanqf@ujs.edu.cn

加工、微观结构以及性能三者之间的关系,加工改变材料的微观结构状态,而材料性能的改变源自于微观结构状态的变化,即微观结构是连结加工行为和最终性能的纽带.因此,通过分析 HCPEB 辐照诱发的超快变形条件下材料微观结构状态的形成与演化规律是了解 HCPEB 对材料最终性能影响以及 HCPEB 与材料之间的相互作用机制的重要手段.由于常温下 Ti 为密排六方 (hcp) 结构,对称性较低,因此在 HCPEB 辐照材料表面产生的超快变形过程中,微观结构状态和应力的演化行为与那些高对称性金属(如面心立方 (fcc) 和体心立方 (bcc)) 材料可能会有所不同.前期已经有许多工作对 fcc 和 bcc 金属与合金 HCPEB 作用下的微观结构状态演化方面开展了深入的研究,并发现了许多新奇的结构现象,但对 hcp 型金属的研究却还比较少见.有鉴于此,本文采用 HCPEB 对多晶纯钛进行辐照处理,对 HCPEB 作用下纯钛的微观结构及应力状态进行研究.

## 2 实验方法

选择工业纯钛为实验材料,利用电火花线切割成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的样品,表面辐照前先在真空炉中进行退火处理,退火温度为  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 2 h,退火后晶粒尺寸约为  $40\text{ }\mu\text{m}$ .将磨光、抛光后的样品表面在 Nadezhda-2 型强流脉冲电子束装置上进行表面辐照,实验参数为:电子束能量为  $27\text{ keV}$ ,能量密度约为  $4\text{ J/cm}^2$ ,脉冲时间  $3.5\text{ }\mu\text{s}$ ,辐照次数分别为 1, 5 和 10 次.

利用 Rigaku D/Max-2500/pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对 HCPEB 处理前后样品表面的取向行为进行分析;利用 JEOL JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEM-2100F 透射电子显微镜 (TEM) 对辐照前后材料的微观结构状态进行分析,并利用 HV-1000 显微硬度仪测量处理前后的显微硬度.

## 3 实验结果及分析

### 3.1 XRD

图 1(a) 为不同脉冲次数 HCPEB 辐照前后纯钛样品的 XRD 图,所有的衍射峰均可用六方相的 Ti 进行标定.我们知道,纯钛在常温下为 hcp 结构 ( $\alpha$ -

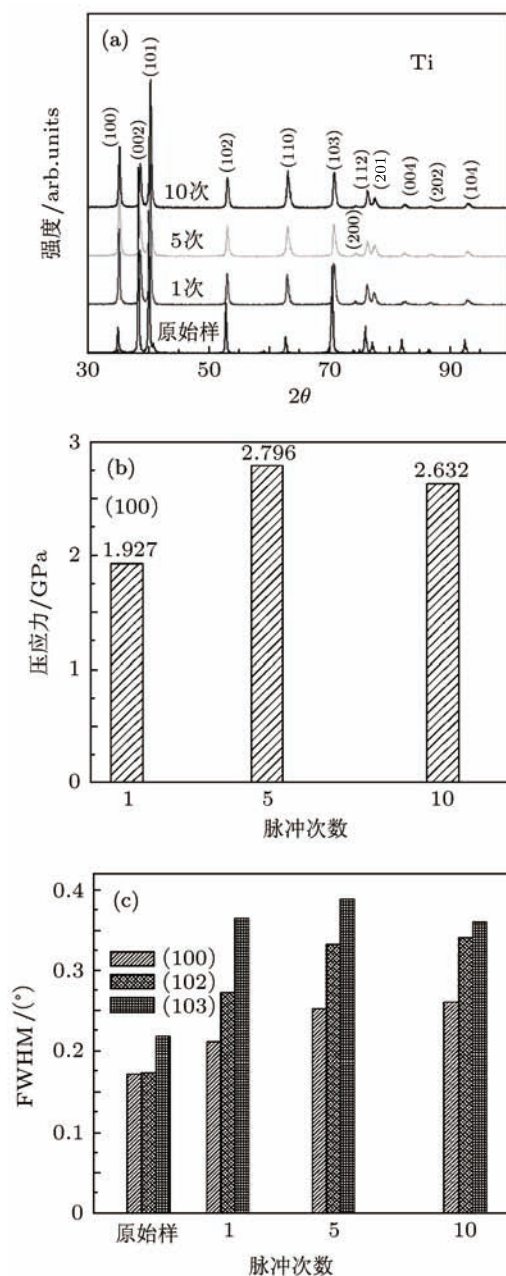


图 1 HCPEB 处理前后纯钛表面的 XRD 分析 (a) XRD; (b) 不同脉冲次数下辐照表面的残余压应力; (c) 半峰宽随辐照次数的变化规律

Ti:  $a = 0.295\text{ nm}$ ,  $c/a = 1.587$ ), 在  $882.5\text{ }^\circ\text{C}$  以上为具有 bcc 结构的  $\beta$ -Ti ( $a = 0.3606\text{ nm}$ ), 快冷时发生马氏体相变, 获得片状的  $\alpha'$  组织 ( $\alpha'$ -Ti:  $a = 0.296\text{ nm}$ ,  $c/a = 1.587$ ). 由于马氏体相  $\alpha'$  与平衡相  $\alpha$  晶体具有同类的晶体结构, 只是点阵常数略有不同, 因此点阵常数的差异不能在图 1(a) 中衍射峰的位置上区分开来, 需结合显微结构观察才能确定辐照钛表面是否发生马氏体相变. 与原始样品比较, HCPEB 辐照后衍射峰向高角方向发生了微小的偏移, 即辐照后晶格常数变小. 表 1 为 HCPEB

辐照前后的点阵常数  $a, c$  和  $c/a$  值, 从表中可以看出, HCPEB 辐照后点阵常数  $a, c$  均比原始样品稍有减小,  $c/a$  比原始样品稍有增大, 轴比  $c/a$  的变化说明辐照后的样品晶格发生了畸变. 金属钛发生马氏体相变时,  $\alpha'$  相比原始  $\alpha$  相点阵常数略大, 故可以确定 HCPEB 辐照后 XRD 峰向高角方向发生的偏移 (晶格常数减小) 一定不是 Ti 中的马氏体相变造成的, 表明 HCPEB 辐照后表面一定有残余压应力的存在, 而也正是残余压应力的存在, 使辐照后的样品点阵常数减小, 晶格发生了微小畸变. 根据 XRD 峰的偏移程度, 我们可以大致估算 HCPEB 表面改性后材料内部的宏观残余应力 [8], 见图 1(b).

$$\sigma = \frac{E}{\nu} \left( \frac{d_n - d_0}{d_0} \right), \quad (1)$$

式中  $E, \nu$  分别为弹性模量和 Poisson 比, 对于纯钛,  $E = 110 \text{ GPa}, \nu = 0.34$ . 假设某晶粒中的 (100) 晶面正好与热应力方向垂直, 在 HCPEB 处理前晶粒处在无应力状态下, 其晶面间距为  $d_0$ , 在应力  $\sigma(100)$  的作用下晶面间距变成  $d_n$ . 将 XRD 数据代入 (1) 式, 得到处理前原始样品和 HCPEB 不同脉冲次数处理后 (100) 晶面的残余应力, 如图 1(b) 所示. 1 次脉冲后表面残余应力为  $\sigma = -1.927 \text{ GPa}$ ; 5 次为  $\sigma = -2.796 \text{ GPa}$ ; 10 次脉冲处理后  $\sigma = -2.632 \text{ GPa}$ . 与以往相关的 fcc 及 bcc 金属与合金的结果对比 [9,10], 可以发现 HCPEB 辐照纯钛表层诱发的应力幅值明显偏高. 对于 hcp 结构的 Ti, 其对称性较低, 滑移系少, 因此在 HCPEB 辐照过程中应力难以通过塑性变形进行有效的释放, 造成 HCPEB 辐照后纯钛表层积聚的残余应力幅值相对较大.

从图 1(a) 还可以看出 HCPEB 处理前后各衍射峰的强度发生了明显的变化, 表明 HCPEB 辐照导致材料表层的晶体取向发生变化, 即在某些晶体取向上出现了择优取向. 可以用织构系数来判定 HCPEB 辐照后表层组织的择优取向 [9]:

$$T_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{(1/n) \sum_{h'k'l'} (I_{h'k'l'}/I_{h'k'l'}^0)}, \quad (2)$$

式中,  $I_{hkl}$  是  $(hkl)$  晶面的衍射强度,  $I_{hkl}^0$  是未处理样品  $(hkl)$  面的衍射强度,  $n$  为考虑的衍射峰的数目. 当所有反射面的  $I_{hkl}$  都相等时, 涂层中各晶向没有择优取向. 如果某一反射面的  $I_{hkl}$  大于 1, 则说明该晶面在 HCPEB 处理后出现了择优取向. 选择 (100), (002), (101), (102), (110) 和 (103) 晶面计算, 计算结果列于表 2. 从表中可以看出, HCPEB 处

理后纯钛样品在 (100), (102) 晶面出现很明显的择优取向, (103) 晶面织构系数稍有增大.

表 1 不同脉冲次数 HCPEB 辐照后的点阵常数  $a, c$  和  $c/a$ ,

单位: nm			
脉冲次数	$a$	$c$	$c/a$
原始样品	0.2958	0.4694	1.587
1 次	0.2947	0.4681	1.588
5 次	0.2942	0.4675	1.589
10 次	0.2943	0.4674	1.588

表 2 不同脉冲次数 HCPEB 辐照后各晶面的织构系数

脉冲次数	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)
1 次	2.168	0.168	0.549	1.868	0.346	1.401
5 次	2.000	0.125	0.507	1.981	0.335	1.053
10 次	1.493	0.148	0.512	2.090	0.451	1.306

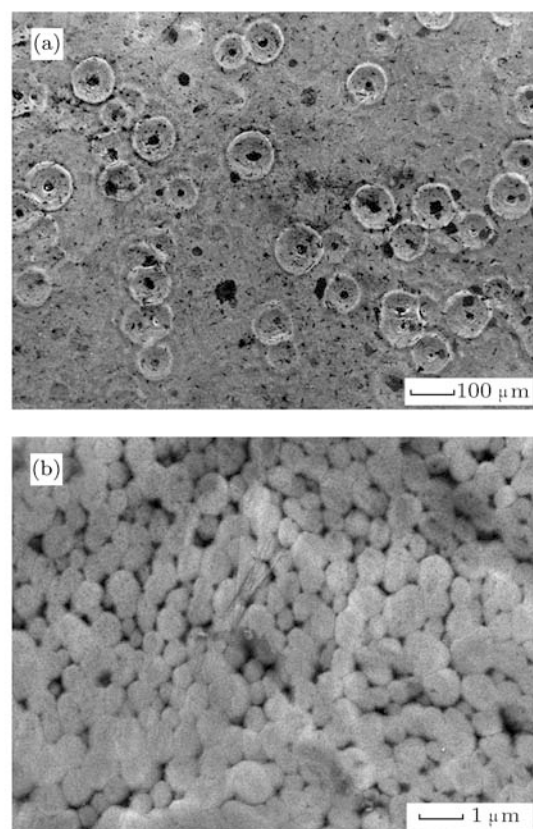


图 2 10 次 HCPEB 辐照后纯钛表面形貌的 SEM 像 (a) 熔坑; (b) 超细晶

图 1(c) 是 XRD 半峰宽 (FWHM) 随辐照次数的变化曲线, 我们注意到, 随辐照次数的增加, Bragg 衍射峰明显宽化. 一般来讲晶粒的细化、缺陷密度的提高以及材料内部存在较高的微观应力都可以导致衍射峰的宽化.

### 3.2 微观组织结构

图 2(a) 为经 10 次 HCPEB 辐照后纯钛表面的 SEM 像. 从图中可以清楚地看出 HCPEB 辐照后样品表面变得凸凹不平并形成了大量弥散的火山坑状的熔坑形貌, 其尺寸大约从几微米到几十微米不等, 说明 HCPEB 处理过程中表面局部区域出现了熔化现象. 许多文献都对火山坑状的熔坑形貌及形成机制进行了研究, 普遍的观点是在脉冲束流作用下, 位于辐照表面下的次表层附近最先达到熔点, 内部的熔化使得体积迅速膨胀并向表面喷发, 因此导致材料表面产生类似于火山喷发后形成的熔坑. 除熔坑结构外, 还能在辐照表面形成超细晶组织, 图 2(b) 为 10 次 HCPEB 辐照后的表面局部区域细晶结构的 SEM 像, 可以看出 HCPEB 辐照后某些区域中形成了大量圆球状的超细颗粒, 由图 2(b) 可以直接测量出超细颗粒尺寸大约在  $0.1\text{--}0.4\ \mu\text{m}$  之间. HCPEB 辐照纯钛时, 高能量的瞬间沉积导致表层快速熔化, 随后依靠自身的热传导能力发生快速冷却, 而冷却过程中表层热传导系数最高, 致使表层

熔化区域的温度迅速降低并凝固, 在这种超快的凝固过程中晶粒来不及长大, 从而在辐照表面形成如图 2(b) 所示超细晶结构.

HCPEB 辐照除了在表面一些区域造成熔化之外, 还能在辐照纯钛表面形成丰富的相变组织和变形结构, 图 3 为辐照样品表面的形成的马氏体组织的显微图像. 图 3(a)—(c) 的表面 SEM 像显示所有样品辐照后表面均可形成片状结构, 表明 HCPEB 辐照可在纯钛表面诱发马氏体相变, 且随辐照次数的增加, 片状马氏体的数量有增加的趋势. 图 3(d) 为 10 次辐照样品中的典型马氏体层片的 TEM 像, 选区电子衍射图的标定显示这些片状结构具有 hcp 六方结构 (见图 3(d) 中插图), 从其片状的形态可以确定这些片状结构为典型的板条马氏体结构 ( $\alpha'$ -Ti)<sup>[10]</sup>. HCPEB 辐照过程中, 样品表面诱发复杂的热-应力耦合作用并伴随快速熔化和急速冷却, 因而造成了纯钛表层出现非平衡相变产生的  $\alpha'$ -Ti 马氏体组织. 这类类似于钢中的马氏体相变诱发塑性, 通过这种切变可以平衡部分电子束轰击产生的应力<sup>[10]</sup>.

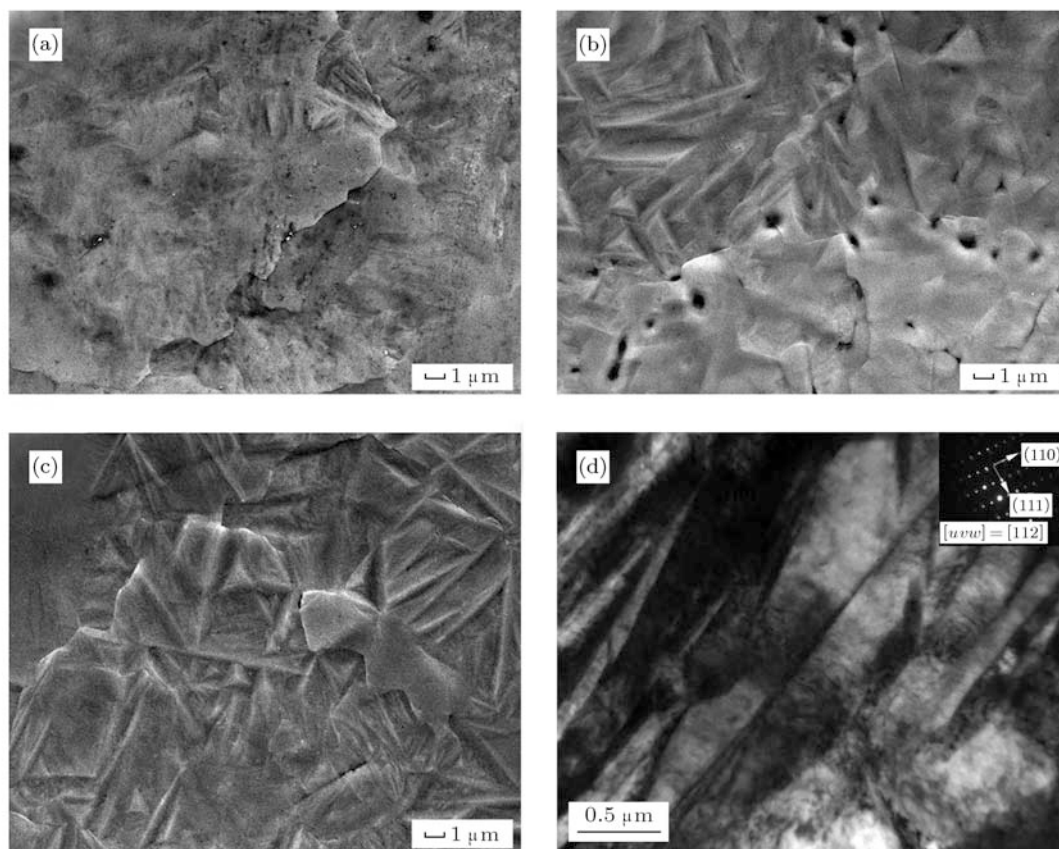


图 3 纯钛马氏体相变结构 (a) 1 次辐照; (b) 5 次辐照; (c) 10 次辐照; (d) 10 次辐照 TEM 明场像

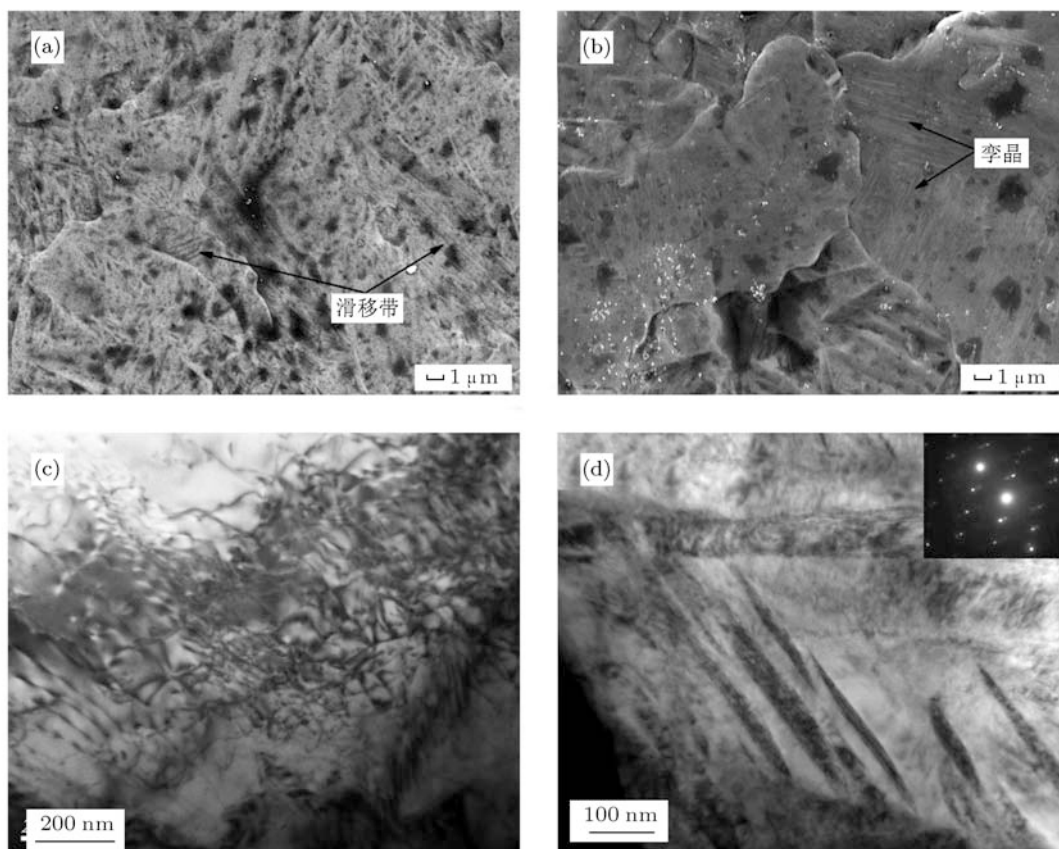


图4 HCPEB辐照诱发纯钛表面的变形结构 (a) 滑移带的SEM像; (b) 孪晶片SEM像; (c) 位错组态的TEM像; (d) 孪晶片TEM像及选区电子衍射图

图4(a)是HCPEB辐照诱发强烈塑性变形在晶体表面形成的相互平行的滑移带SEM像(图4(a)中的箭头所示),这些滑移线呈直线排列且在晶界处终止.与图3中的片状组织相比,图4(b)显示晶粒内部存在更加细小的微条带状结构,其透镜状特征显示这些微条带应该是孪生变形过程中形成的孪晶结构.图4(c)和4(d)为辐照表层的TEM像,图4(c)显示HCPEB辐照后样品表层的位错密度很高,许多区域位错缠结严重,根据文献[11]的测量方法,经辐照后位错密度达到 $10^{12}$  cm/cm<sup>2</sup>量级,比辐照前提高了约2个数量级.图4(d)为辐照表层中透镜状微条带结构的TEM像,插图中的选区电子衍射图清晰地显示这些微条带为变形孪晶结构.TEM分析显示,HCPEB辐照确实在纯钛表层诱发了强烈的塑性变形,并在辐照样品中形成了极高的缺陷密度.

滑移与孪生均是密排六方金属塑性变形的主要方式,其主要的滑移面为(100)和(110),孪生面

则主要为(102)和(111)<sup>[10]</sup>.由表1的结果可知,HCPEB处理后纯钛样品在(100)和(102)晶面出现很明显的择优取向,并随辐照次数增加(100)晶面织构系数逐渐减小,而(102)晶面织构系数显著增大.由上述规律并结合TEM分析,我们可以推断,HCPEB辐照时,由其诱发的幅值很大的表面应力使得(100)滑移面与(102)孪晶面首先开动,并且1次HCPEB辐照以滑移为主,形成了大量的具有(100)型滑移缺陷特征的面缺陷,而后随HCPEB辐照次数增加,(102)孪生成为其主要的变形方式,此时样品内部的缺陷特征转变为具有(102)孪晶面特征的面缺陷.正是HCPEB作用下快速冷却过程中产生的不同变形状态与应力状态诱发了不同类型的滑移、孪生变形方式,进而产生了不同的显微组织与特定的择优取向行为<sup>[12]</sup>.此外,(103)型择优取向出现的原因目前我们尚不清楚,可能与马氏体相变有关.在马氏体相变过程中,新 $\beta$ 相必须沿着一定的温度梯度方向形核,而随后的 $\beta \rightarrow \alpha'$ 马

氏体相变也可能改变六方相的晶体分布<sup>[13]</sup>. 当然, 不同脉冲次数下 HCPEB 处理后的择优取向行为, 还需更为深入的理论和实验研究才能加以确认.

### 3.3 显微硬度

图 5(a) 为纯钛 HCPEB 作用下表面显微硬度与脉冲次数的关系. 可以看出, 经过 HCPEB 辐照后, 样品表面的显微硬度明显

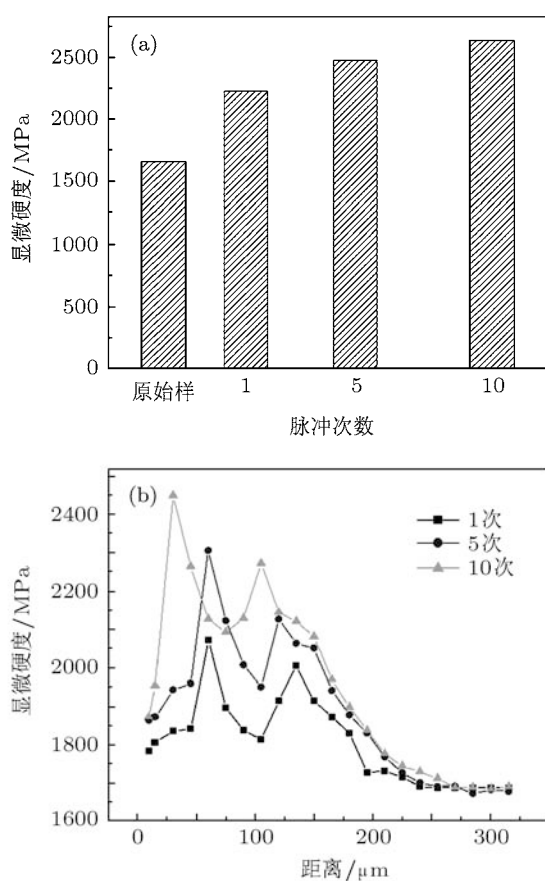


图 5 不同辐照次数下 HCPEB 处理后纯钛表面与截面的显微硬度分布 (a) 表面; (b) 截面

升高, 并且随脉冲次数的增加而升高, 由基体的 167 HV 上升到 264 HV. 细晶强化效应、高密度位错及变形孪晶的出现以及相变马氏体强化都为表面硬度的提高做出了贡献. 图 5(b) 为不同脉冲次数下纯钛截面显微硬度分布. 可以看出, 随着辐照次数的增加, 在一定辐照深度范围内显微硬度都有较大程度的提高; 不同的辐照次数都能造成在距离表面大约 70  $\mu\text{m}$  和 120  $\mu\text{m}$  处出现硬度的峰值, 呈双峰曲线分布. 在距表层大约 70  $\mu\text{m}$ , 显微硬度都随距离的增加而增大, 以往关于其他金属材料 HCPEB 表面处理的研究结果显示<sup>[4,5]</sup>, 表面层下显微硬度第一个峰值的出现与热影响区范围内电子束加工过程所经历的温度循环有关, 且缺陷密度的增加是硬度提高的主要原因. 而显微硬度第二个峰值的出现, 主要与电子束在材料中诱发较强的冲击应力波有关.

## 4 结论

1) HCPEB 辐照, 导致表层重熔, 并快速冷却, 除在纯钛近表面熔化层形成大量的超细晶结构外, 还能在辐照纯钛表面形成  $\alpha'$  马氏体组织和丰富的变形结构.

2) HCPEB 辐照处理能够在材料表层诱发幅值 GPa 量级的压应力且处理样品出现 (100), (102) 及 (103) 织构. (100) 和 (102) 织构是由 (100) 滑移面和 (102) 孪晶面的开动引起的, (103) 织构的出现可能与马氏体相变有关.

3) 随 HCPEB 辐照次数的增加, 材料显微硬度显著提高, 沿辐照深度方向显微硬度呈双峰分布. 表面晶粒细化、马氏体相变强化以及材料在 HCPEB 处理中缺陷密度增加是显微硬度提高的主要原因.

- [1] Zhang X Y, Zhao Y Q, Bai C G 2005 *Application of Titanium Alloys* (Beijing: Chemical Industry Press) 287 (in Chinese) [张喜燕, 赵永庆, 白晨光 2005 钛合金及应用 (北京: 化学工业出版社) 第 287—289 页]
- [2] Das D K, Trivedi S P 2004 *Sci. Eng. A* **367** 225
- [3] Liu D X, Chen H, He J W 2001 *Heat Treat. Mater.* **22** 50 (in Chinese) [刘道新, 陈华, 何家文 2001 材料热处理学报 **22** 50]
- [4] Proskurovsky D I, Rotshtein V P, Ozur G E 1998 *Vac. Sci. Technol.* **16** 2480
- [5] Proskurovsky D I, Rotshtein V P, Ozur G E 2000 *Surf. Coat. Tech-*

*nol.* **125** 49

- [6] Guan Q F, An C X, Qin Y, Zou J X, Hao S Z, Zhang Q Y, Dong C, Zou G T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3927 (in Chinese) [关庆丰, 安春香, 秦颖, 邹建新, 郝胜志, 张庆瑜, 董闯, 邹广田 2005 物理学报 **54** 3927]
- [7] Cheng D Q, Guan Q F, Zhu J, Qiu D H, Cheng X W, Wang X T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7300 (in Chinese) [程笃庆, 关庆丰, 朱健, 邱东华, 程秀围, 王雪涛 2009 物理学报 **58** 7300]
- [8] Qiu D H, Cheng D Q, Guan Q F, Zou G T 2009 *Chin. J. High Pressure Phys.* **23** 321 (in Chinese) [邱东华, 程笃庆, 关庆丰, 邹

- 广田 2009 高压物理学报 23 321]
- [9] Li Y, Gu Q Q, Qiu D H, Peng D J, Guan Q F 2010 *Chin. J. High Pressure Phys.* **24** 461 (in Chinese) [李艳, 顾倩倩, 邱冬华, 彭冬晋, 关庆丰 2010 高压物理学报 **24** 461]
- [10] Elmer J W, Palmer T A, Babu S S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 8327
- [11] Zhao J S 1992 *Phys. Tes.* **3** 55 (in Chinese) [赵敬世 1992 物理测试 **3** 55]
- [12] Yu Z T, Zhou L, Deng J, Gu H C 2000 *Rare Metal Mater. Eng.* **29** 86 (in Chinese) [于振涛, 周廉, 邓炬, 顾海澄 2000 稀有金属材料与工程 **29** 86]
- [13] Zhang X D, Hao S Z, Li X N, Dong C, Grosdidier T 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 5899

## Surface microstructure and stress characteristics in pure titanium after high-current pulsed electron beam irradiation\*

Li Yan Cai Jie Lü Peng Zou Yang Wan Ming-Zhen Peng Dong-Jin  
Gu Qian-Qian Guan Qing-Feng<sup>†</sup>

(College of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(Received 28 April 2011; revised manuscript received 7 July 2011)

### Abstract

The specimens of polycrystalline pure titanium are irradiated by high-current pulsed electron beam (HCPEB). Surface microstructures and defects induced by HCPEB irradiation are investigated by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and transmission electron microscopy technique. The XRD results show that the high value of stress (GPa order) is introduced into the irradiated surface layer, and the characteristics of preferential orientations (100), (102) and (103) are present after HCPEB treatment. The surface microstructure observations indicate that martensitic transformation occurs in the irradiated surface and a large number of plate martensite structures are formed in the irradiated surface. Moreover, strong plastic deformation is triggered by HCPEB treatment. After one pulse, (100) type slip bands are formed in the interior of grain, which leads to the increase of dislocation density. After multi-pulses, deformation microstructures change significantly, and the number of deformation twins increases evidently. The formation of these deformation structures produces a significant effect both on the evolution of surface textures and on grain refinement, which improves the mechanical performance of irradiated surface. It is suggested that HCPEB technique is an effective approach to surface hardening for pure titanium.

**Keywords:** high current pulsed electron beam, pure titanium, microstructure, stress characteristic

**PACS:** 61.80.-x, 81.40.-z

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671042), the Program for Innovative Research Team of Jiangsu University and Science Foundation for the Super Special Talents of Jiangsu University, China (Grant No. 07JDG032).

<sup>†</sup> E-mail: guanqf@ujs.edu.cn