

小变形高温退火对 Hastelloy C-276 合金 晶界特征分布和晶界平面分布的影响

张晓宇^{1,2}, 李德富¹, 郭胜利¹, 赵宪明², 刘贤钙¹

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(2. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: Hastelloy C-276 合金经 1150 °C+30 min 固溶处理后, 进行不同变形量的冷轧高温退火处理。采用电子背散射 (EBSD) 技术对退火后的晶界特征分布和晶界面分布进行表征。结果表明, 在退火过程中, $\Sigma 1$ 小角度晶界比例减小, 变形存储能释放, 晶界发生迁移, 促进了晶界相互作用, 从而导致 $\Sigma 9$ 和 $\Sigma 27$ 晶界比例增加。与此同时, 晶粒发生异常长大并促进了特殊晶界的形成, 产生的特殊晶界阻断了大角度晶界的连通性。合金经变形高温退火之后, $\Sigma 3$ 晶界分布在 {111} 晶界面扭转晶界, $\Sigma 9$ 晶界分布在 [110] 晶带倾斜晶界。不同变形条件下, $\Sigma 3$ 晶界面与 $\Sigma 9$ 晶界面分布演变规律不同, 原因在于变形退火导致 $\Sigma 3$ 晶界比例的不同和晶界之间的相互作用的结果。

关键词: Hastelloy C-276; 晶界特征分布; 晶界面分布; 形变热处理工艺

中图分类号: TG111

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1866-05

Hastelloy C-276 合金是属于面心立方低层错能的 Ni-Cr-Mo 系的高温合金, 由于其较高的高温强度、良好的韧性、优越的抗腐蚀和抗氧化能力, 已在化工、石油和核工业等领域得到了广泛地应用^[1-4]。同时 Hastelloy C-276 合金作为第 4 代核电站包壳的候选材料, 对于其性能提出了更为苛刻要求^[5], 如疲劳蠕变性能^[6]。而改善多晶材料的疲劳蠕变性能, 晶界工程是一种非常行之有效的方法^[7,8]。

晶界工程是 1984 由 T. Watanabe^[9] 首先提出通过采用形变热处理方法增加面心立方体结构材料的低 Σ CSL 晶界比例, 以此来改善材料与晶界相关的一些性能, 如抗晶间腐蚀性能^[10,11]、抗晶间开裂性能^[12]、疲劳蠕变^[13]等。1995 年 P. Lin^[14] 等人成功采用晶界工程的方法提高了镍基 600 合金中的低 Σ CSL 晶界比例, 使得材料的抗晶间腐蚀性能得到极大改善。Hastelloy C-276 是低层错面心立方结构镍基合金, 很容易产生退火孪晶组织。而以改善退火孪晶为主的晶界工程, 可以通过形变热处理的方法大大增强退火孪晶比例, 以提高材料的相关性能。然而研究表明^[15,16], 并不是所有的退火孪晶晶界都具有良好的抗晶间腐蚀能力, 这不仅仅在于晶界, 而且还在于晶界所在平面。晶界面也决定着 Σ CSL 晶界的性能。因此晶界工程改变 Σ

CSL 晶界比例的同时, 也对 Σ CSL 晶界面的变化产生影响。对于晶界面分布的测定, 根据 G. S. Rohrer 和 D. M. Saylor 等人^[17,18] 提出的五参数分析法可以作为有效的分析手段, 通过 EBSD 技术测取样品任意截面上各晶粒的取向数据, 分析统计晶界面分布。V. Randle^[15] 提出了晶界面工程 (grain boundary plane engineering) 或者晶界面分布 (grain boundary plane distribution, GBPD) 优化概念, 旨在通过特定的加工过程使更多的晶界处于低能稳定的晶界面上, 以改善合金与晶界相关的各种性能。

目前晶界工程对于改善疲劳蠕变性能的研究取得了一定进展, 如 S. Kobayashi^[19] 等人将不锈钢 SUS304 进行 5% 冷轧退火处理, 特殊晶界比例提高到了 75%, 疲劳裂纹扩展速率得到明显降低。G. S. Was^[20] 等人对比分析了晶界工程处理和未处理的 Ni-16Cr-9Fe 合金高温蠕变行为和晶间应力腐蚀行为。结果表明, 提高特殊晶界比例可以明显降低蠕变速率和减少晶间应力腐蚀。然而晶界工程在疲劳蠕变应用主要通过提高特殊晶界比例, 优化晶界特征分布来提高疲劳裂纹门槛值并降低蠕变速率, 以延长合金的使用寿命; 较少从晶界面分布来研究晶界变化规律, 获得较低能量的特殊晶界面, 从而优化晶界组织分布。

收稿日期: 2015-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50834008)

作者简介: 张晓宇, 男, 1985 年生, 博士生, 北京有色金属研究总院, 北京 100088, E-mail: xy12152006@126.com

为此, 本研究对 Hastelloy C-276 合金进行不同变形量的冷轧热处理, 研究 Σ CSL 晶界分布特征和晶界面分布的演变规律, 以此来进一步推动晶界工程在 Hastelloy C276 合金中的应用。

1 实验

实验所用材料为 Hastelloy C-276 合金锻坯线切割 1 mm 厚薄板, 其主要的主要化学成分(质量分数, %)为: Cr 15.07, Mo 15.53, Fe 4.14, W 4.04, Co \leq 2.5, Mn 0.62, P $<$ 0.01, Si $<$ 0.08, C 0.012, S 0.002, Ni 余量。合金经 1150 °C/30 min 固溶处理后水冷, 再进行 2.5%、5%、7.5%、10% 和 15% 的冷轧变形, 变形后进行 1100 °C 保温 15 min 等温退火处理。

退火后的试样先进行金相砂纸研磨, 然后在 12 V 电压下进行电解抛光, 电解液为 80% 甲醇+20% 硫酸(体积比), 获得干净表面。将制得样品通过配有 TSL-EBSD 系统的 JSM-7001 SEM 进行晶粒取向测定。对 5 个样品表面 800 μm \times 868 μm 的区域进行步长为 1~2 μm 的逐点扫描, 收集晶体取向信息, 重构晶体取向成像显微图(OIM), EBSD 取向差设定大于 2° 为存在晶界, 取向差在 2~15° 范围内为小角度晶界。采用 Brandon 标准判定重位点阵晶界类型, 将 Σ CSL \leq 29 晶界统称为特殊晶界。

2 结果与讨论

2.1 小变形量对 Hastelloy C-276 合金晶界特征分布的影响

特殊晶界主要以 Σ 3ⁿ ($n \leq 3$) 晶界为主, 不同颜色代表不同类型特殊晶界。变形量的不同, 导致其变化趋势也不尽相同, 如图 1 所示。随着预变形量的增加, Σ 3ⁿ 特殊晶界比例先增加后减小, 在 5% 预变形条件下, 特殊晶界比例出现峰值点, 这与之前的研究结果相一致^[21]。而在 Σ 3ⁿ 特殊晶界中又以 Σ 3 为主, 5% 试样中 Σ 3 所占比例最高。变形量为 10% 时, Σ 9+ Σ 27 晶界比例最高, 而 Σ 1 比例相对于其它变形量比例较小, 这是由于 Σ 1 小角晶界比例减少的同时形变储能得以释放, 促进了晶界的迁移, 使得衍生更多的 Σ 3+ Σ 3 \rightarrow Σ 9 和 Σ 3+ Σ 9 \rightarrow Σ 27 三叉晶界结构, 导致 Σ 9 和 Σ 27 比例增加。研究表明^[22], 参与晶界迁移反应的 Σ 3 晶界为非共格孪晶晶界。这可从图 2 中看出, 图 2b 中孪晶晶界为平直共格孪晶, 而图 2d 中存在大量的弯曲孪晶晶界, 即非共格 Σ 3 晶界。由于部分 Σ 3 参与反应, 使得 10% 变形条件下 Σ 3 晶界比例减小。因此, 5% 变形条件下, Σ 3ⁿ 特殊晶界比例最高。受 Σ 1 晶界比例的影响, 15% 变形量 Σ 3ⁿ 晶界比例增加, 这是由

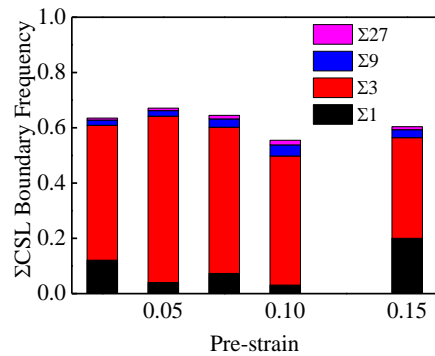


图 1 预变形量对 Hastelloy C-276 合金 Σ CSL 特殊晶界比例的影响

Fig.1 Effects of pre-strain on the frequency of Σ CSL boundaries in Hastelloy C-276 thermomechanically processed by cold rolling and subsequent annealing at 1100 °C for 15 min

于 15% 的变形量导致产生大量的亚晶界和位错, 在随后的热处理过程中并没有完全消除, 并且大量存在。进一步说明了预变形储存能量在后续的热处理过程中并没有完全释放。这也是 Σ 1 小角度晶界所占比例较大的原因。

由图 2 观察所知, 随着变形量的增加, 平均晶粒尺寸在减小, 晶粒分布不均匀。如在图 2a 和 2b 中, 明显看出晶粒异常长大和不均匀, 异常长大晶粒内部出现大量的平直孪晶界, 相反此类晶粒内极少出现亚晶或小角度晶界即 Σ 1 晶界。在 5% 变形条件下, 出现大角度晶界连通性有被特殊晶界所阻断的现象, 如图 2b 中黑圈所示, 而其他变形条件下的大角度晶界基本完整。由图 2e 可以明显看到较小的晶粒内部存在着大量的 Σ 1 晶界, 说明变形储能尚未完全释放。相反, 在图 2e 中箭头所指晶粒中可以看出, 异常长大的晶粒内部极少存在 Σ 1 晶界。说明晶粒内部的亚晶结构或者小角度晶界随着变形能释放, 已经形成了大角度晶界或者孪晶界。正是这些孪晶界阻断了大角度晶界的连通性。晶界工程的优化关键在于打断大角度晶界的连通性。研究表明^[23], 大角度晶界能量较高, 对于抗腐蚀性能往往较低, 因而常常出现晶界腐蚀。相反特殊晶界尤其是孪晶晶界能量较低, 具有较好抗晶界腐蚀性能, 特殊晶界阻断了大角晶界连通性, 提高了材料的抗晶间腐蚀性能。

2.2 小变形量对 Hastelloy C-276 合金晶界面分布的影响

决定晶界性能, 不仅仅在于晶体取向, 而且还在于晶界所在的平面^[24]。对特殊晶界来说, 并不是所有的晶界都具有较高抗晶界腐蚀能力, 其中部分晶界相

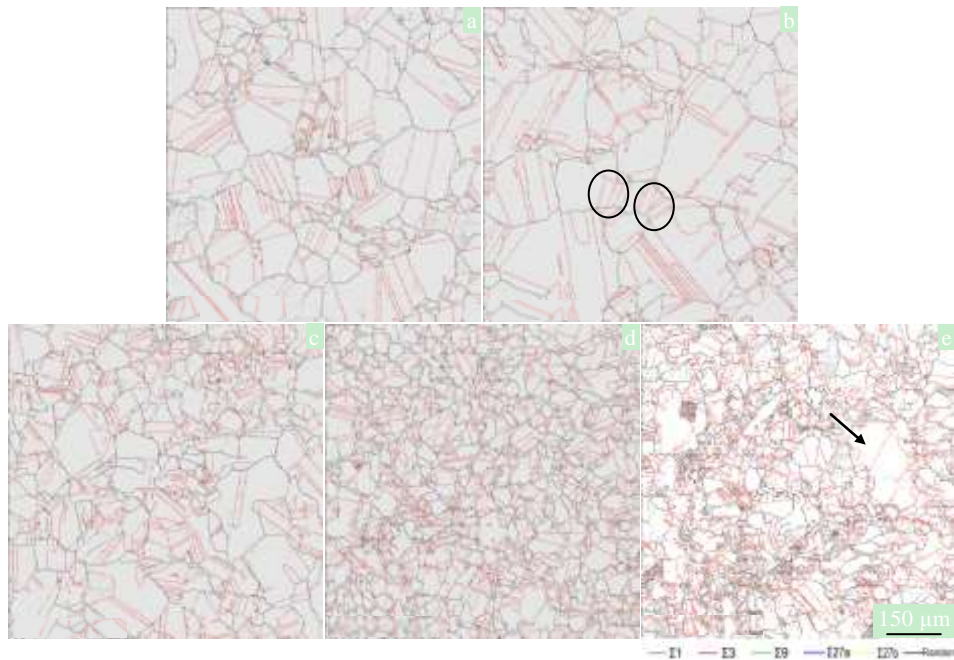


图 2 不同变形量下 1100 °C 保温 15 min 退火后晶界特征分布图

Fig.2 Grain boundary character distributions of samples in different pre-strains followed by annealing at 1100 °C for 15 min: (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 7.5%, (d) 10%, and (e) 15%

较一般大角度晶界更容易腐蚀，其原因在于所在晶界面的不同。因而对于晶界面的研究，可以更为有效的理解和控制特殊晶界。Randle 于 2006 年提出了通过特定的加工过程使得更多晶界处在低能量的稳定晶界面，以此来改善合金晶界相关性能的晶界面工程概念。其对于晶界面的测定，采用了五参数分析法，通过 EBSD 技术获取样品任意截面上各晶粒取向数据，经统计分析给出晶界面特征分布结果。其结果采用晶界面分布强度来表征，通常以晶界随机分布时的晶界面分布强度的倍数 (multiple of random distribution, MRD) 来表示。

图 3 为不同变形条件下的 $\Sigma 3$ 晶界面分布强度图 (MRD)。从中可以看出， $\Sigma 3$ 晶界面主要分布在以 $\{111\}$ 极点为中心扩展区域。由于取向差转轴 $\langle 111 \rangle$ 与晶面指数一致，可以判定这些晶界主要为扭转晶界 (twist boundary)。然而不同变形量条件下，扩展区域和晶界面强度也存在不同变化。从图 3 中可以看出，扩展区域随着变形量的增加而减少，并且晶界面越来越集中以 $\{111\}$ 极点为中心区域内。一般将 $\Sigma 3$ 晶界位于 $\{111\}$ 晶界面的孪晶晶界定义为共格型，而偏离 $\{111\}$ 极点程度越大，说明非共格孪晶晶界比例越大^[25]。因此，如图 3e 扩散区域较小，晶界面较为集中，可知大部分 $\Sigma 3$ 晶界为共格孪晶晶界。而从晶界面分布强度来看，并没有随着变形量的增加而增加，相反有减小趋势。晶界面分布强度峰值点出现在 5% 变形量高温退

火试样中，如图 3b 所示。这一结果与图 1 所示结果相一致，但从分布区域来说，偏离 $\{111\}$ 极点范围较大，说明存在较多的非共格孪晶晶界即非共格 $\Sigma 3$ 晶界。以上 5% 和 15% 变形量 $\Sigma 3$ 晶界面分布强度变化不同，原因在于 5% 小变形量使得晶界两侧应变梯度不同，而随着变形储存能的释放，导致晶界诱导迁移，晶粒长大。研究表明^[26]，此种机制下容易产生大量的 $\Sigma 3$ 晶界。15% 变形条件下，高温退火过程已经发生再结晶，主要形成的晶界以大角度晶界为主，但也产生了一定数量的退火孪晶 (共格孪晶)。

不同变形条件下的 $\Sigma 9$ 晶界面分布图，如图 4 所示。可以看出，晶界面主要分布在 $[110]$ 晶带范围内，根据 $\langle 110 \rangle$ 轴与 $[110]$ 晶带面法相垂直，如图 4a 箭头所示，可以判定此类晶界为倾斜晶界 (tilt boundary)。随着变形量的增加， $\Sigma 9$ 晶界面更为集中分布在 $[110]$ 晶带上，分布强度也有增强的趋势。在 2.5% 到 7.5% 的变形条件下，如图 4a~4c，晶界面分布在 $\{111\}$ 面上集中。而 10% 和 15% 变形条件下，晶界面不仅分布在 $\{001\}$ 、 $\{111\}$ 上，而且还出现在 $\{221\}$ 对称倾斜晶面上，如图 4d~4e。其 $\Sigma 9$ 晶界面分布强度值较强，这是由于 $\Sigma 3$ 晶界的产生，导致 $\Sigma 3 + \Sigma 3 \rightarrow \Sigma 9$ 晶界相互作用，形成三叉晶界结构稳定结构，使得在 $[110]$ 晶面的取向精度增加，即 $\Sigma 9$ 晶界面在 $[110]$ 取向集中。

综上所述， $\Sigma 3$ 晶界面和 $\Sigma 9$ 晶界面演变规律是变

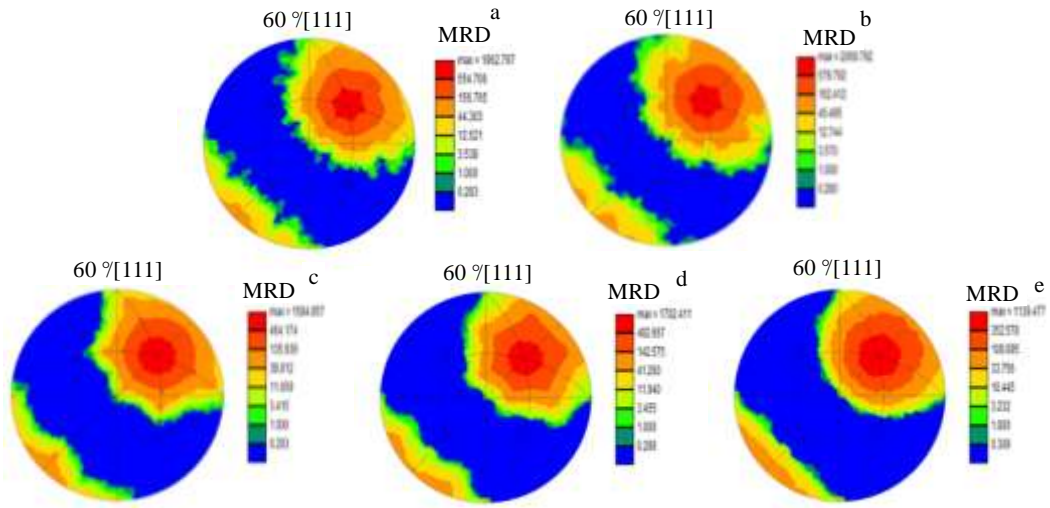


图 3 不同变形条件下的 $\Sigma 3$ 晶界面分布图 MRD

Fig.3 Stereographic projections showing grain boundary plane density distributions in multiples of a random distribution, MRD, for the 60° [111] misorientation ($\Sigma 3$) section of the samples in different strains followed by annealing at 1100 °C for 15 min: (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 7.5%, (d) 10%, and (e) 15%

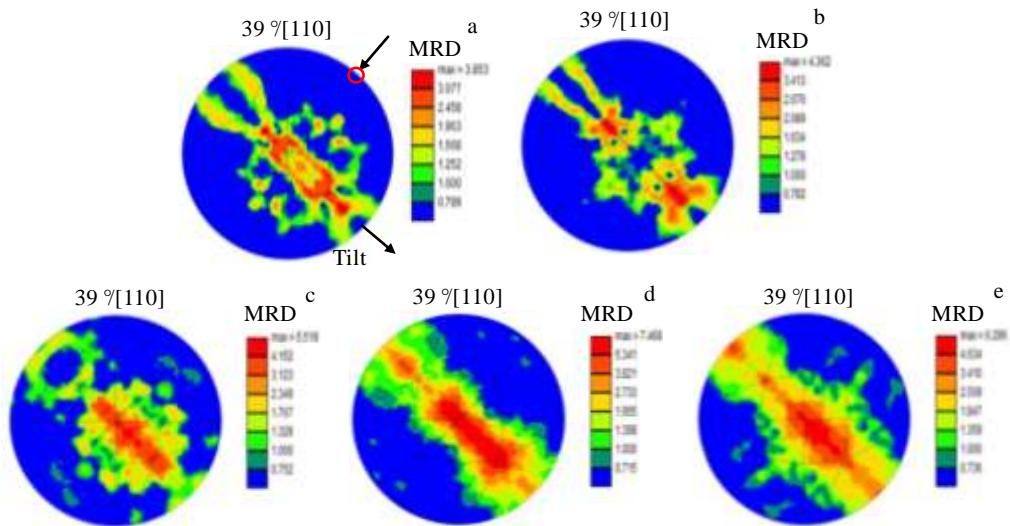


图 4 不同变形条件下的 $\Sigma 9$ 晶界面分布图 MRD

Fig.4 Stereographic projections showing grain boundary plane density distributions in multiples of a random distribution, MRD, for the 39° [110] misorientation ($\Sigma 9$) section of the samples in different strains followed by annealing at 1100 °C for 15 min: (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 7.5%, (d) 10%, (e) 15%. The black arrow indicates the direction of <110>, and the red circle indicates the axis of [110]

形量和产生的晶界之间相互反应的综合结果。

3 结 论

1) 在退火过程, $\Sigma 1$ 小角度晶界比例减小, 预变形储存能的释放, 使得晶界迁移, 促进了晶界相互作用, 导致 $\Sigma 9$ 和 $\Sigma 27$ 晶界比例增加。

2) 小变形冷轧高温退火容易产生晶粒异常长大, 晶粒异常长大有利于孪晶界的形成, 同时产生的特殊晶界打断了大角度晶界的连通性。

3) Hastelloy C-276 合金经小变形高温退火之后,

$\Sigma 3$ 晶界分布在 {111} 晶界面扭转晶界, $\Sigma 9$ 晶界分布在 [110] 晶带倾斜晶界。

4) $\Sigma 3$ 晶界面与 $\Sigma 9$ 晶界面随着变形量的增加, 其晶界面分布演变规律不同, 其主要原因在于变形退火导致 $\Sigma 3$ 晶界产生和晶界之间相互作用。

参考文献 References

[1] Akhter J I, Shaikh M A, Ahmad M *et al.* *Journal of Materials Science Letters*[J], 2001, 20(4): 333

[2] Ahmad M, Akhter J I, Akhtar M *et al.* *Journal of Alloys and*

- Compounds*[J], 2005, 390(1): 88
- [3] Lu Y, Liu J, Li X *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22: 84
- [4] Hashim M, Babu K E S R, Duraiselvam M *et al. Materials & Design*[J], 2013, 46: 546
- [5] Zhang Q, Tang R, Yin K *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51(9): 2092
- [6] Mao Xueping(毛雪平), Lu Daogang(陆道纲), Xu Hong(徐 鸿) *et al. Proceedings of the CSEE(中国电机工程学报)*[J], 2010, 32(11): 100
- [7] Lehockey E M, Palumbo G. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 237(2): 168
- [8] Kobayashi S, Hirata M, Tsurekawa S *et al. Procedia Engineering*[J], 2011, 10: 112
- [9] Watanabe T. *Res Mechanica*[J], 1984, 11(1): 47
- [10] Alexandreanu B, Was G S. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54: 1047
- [11] West E A, Was G S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 392: 264
- [12] Krupp U, Kane W M, Liu X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 349: 213
- [13] Thaveerungsriporn V, Was G S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1997, 28: 2101
- [14] Lin P, Palumbo G, Erb U *et al. Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 33: 1387
- [15] Randle V. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54: 1011
- [16] Gertsman V Y, Bruemmer S M. *Acta Materialia*[J], 2001, 49: 1589
- [17] Rohrer G S, Saylor D M, Dasher B E *et al. Journal of Materials Science*[J], 2004, 95: 197
- [18] Saylor D M, Dasher B E, Adams B L *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35: 1981
- [19] Kobayashi S, Nakamura M, Tsurekawa S *et al. Journal of Materials Science*[J], 2011, 46: 4254
- [20] Was G S, Thaveerungsriporn V, Crawford D C. *JOM*[J], 1998, 50: 44
- [21] Tan L, Sridharan K, Allen T R. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2007, 371: 171
- [22] Wang W G, Guo H. *Materials Science and Engineering A*[J] 2007, 445: 155
- [23] Fang X Y, Wang W G, Guo H *et al. Journal of Iron and Steel Research*[J], 2007, 14: 339
- [24] Rohrer G S, Randle V, Kim C S *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54: 4489
- [25] Fang Xiaoying(方晓英), Liu Zhiyong(刘志勇), Tikhonova M *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2012, 48(8): 895
- [26] Kumar M, Schwartz A J, King W E. *Acta Mater*[J], 2002, 50: 2599

Effect of Low-Strains High Temperature Annealing on the Grain Boundary Character Distributions and the Grain Boundary Plane Distributions of Hastelloy C-276

Zhang Xiaoyu^{1,2}, Li Defu¹, Guo Shengli¹, Zhao Xianming², Liu Xiangai¹

(1. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(2. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Hastelloy C-276 was solution-treated at 1150 °C for 30 min; afterwards, the samples were cold rolled with different reductions and annealed at high temperature. The grain boundary character distribution (GBCD) and the grain boundary plane distribution were characterized by electron backscatter diffraction (EBSD) technique. The results show the fraction of $\Sigma 1$ boundary decreases during the annealing process. Meanwhile, the fraction of $\Sigma 9$ boundary and $\Sigma 27$ boundary increases. This is due to that the stored energy is exposed to the migration of grain boundaries, promoting the interaction of grain boundaries. While grains grow up abnormally during heat treatment, a special boundary forms. The special boundaries disrupt the connectivity of high angle boundaries. After the low-strains higher temperature annealing process, $\Sigma 3$ boundaries with the $\{111\}$ plane are twist boundaries while $\Sigma 9$ boundaries with the $[110]$ zone are tilt boundaries. Under different deformation conditions, the distribution of $\Sigma 3$ grain boundary plane is different from that of $\Sigma 9$ grain boundary plane, because the proportion of $\Sigma 3$ grain boundaries is different and the interactions of special boundaries occur.

Key words: Hastelloy C-276; grain boundary character distributions; grain boundary plane distributions; thermomechanical processing