

同步改善黄铜 H68 晶界腐蚀行为和力学性能

姜 英, 王卫国, 郭 红

(山东理工大学 机械工程学院, 淄博 255049)

摘 要: 平均晶粒尺寸为 150 μm 的工业黄铜 H68 初始样品经晶界工程(GBE)处理, 其特殊晶界比达到 76%、平均晶粒尺寸为 30 μm 。拉伸实验和铵盐环境中的腐蚀实验结果表明: 经 GBE 处理的样品, 不仅其抗拉强度由初始样品的 234 MPa 提高到 297 MPa, 且其晶界腐蚀抗力也得到显著改善。相比于同样晶粒尺寸的传统再结晶状态样品, 经 GBE 处理的样品, 虽其抗拉强度降低, 但其伸长率却提高 17%; 前者在铵盐环境中沿晶腐蚀严重, 而后者基本不发生沿晶腐蚀。GBE 处理的样品中存在的大量特殊晶界(主要是 $\Sigma 3$ 晶界)及其对一般大角度晶界网络连通性的阻断是该样品比初始样品以及传统再结晶样品具有优异晶界腐蚀抗能力的主要原因; 特殊晶界虽然具有明显的界面强化作用, 但其强化效果显然不如一般大角度晶界, 其原因可能与特殊晶界具有较高结构有序度有关。

关键词: H68 黄铜; 晶界; GBE 处理; 腐蚀; 力学性能

中图分类号: TG111.7

文献标志码: A

Improvements of intergranular corrosion resistance and mechanical properties of brass H68

JIANG Ying, WANG Wei-guo, GUO Hong

(School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: A sample of brass H68 with average grain size of 150 μm was subjected to a GBE processing, a grain boundary character distribution (GBCD) containing special boundary percentage of 76% and an average grain size of 30 μm was obtained. The results of tension and corrosion test indicate that GBE processing can not only obviously improve the ultimate strength from its initial value 234 MPa to 297 MPa, but also drastically increase the intergranular corrosion resistance. Compared with the conventionally recrystallized sample with the same average grain size, the ultimate strength of GBE processed sample drops to some extent, but its ductility increases by 17%. The former exhibits a severe intergranular corrosion cracking, while the later appears to be nearly immune to intergranular corrosion attacking. A great deal of special grain boundaries (especially the $\Sigma 3$ boundaries) formed in the GBE processed sample and their effective interruption to the connectivity of general high angle boundary networks accounts for primarily its excellent anti-corrosion behavior were discussed further. Although the special grain boundaries demonstrate their effective hardening, it is obviously weaker than that of general high angle boundaries. This might be attributed to the higher degree of ordering in the special boundaries.

Key words: brass H68; grain boundary; GBE processing; corrosion; mechanical property

众所周知, 晶界是多晶材料重要的结构组成部分, 材料的许多性能和晶界相关, 如力学性能和腐蚀性能等。传统工艺对多晶材料进行再结晶处理, 使晶粒细

化, 并引进大量的一般大角度晶界, 可以提高材料的某些力学性能指标; 但一般大角度晶界网络通道的密集化, 可能增大沿晶腐蚀的敏感性^[1], 使材料的腐蚀

性能降低。自 20 世纪 80 年代 WATANABE^[2]和 LIN 等^[3]提出晶界工程(Grain boundary engineering, GBE), 也称晶界特征分布(Grain boundary character distributions, GBCD)优化概念以来, 采用 GBE 处理的办法, 将有可能使材料的力学性能和腐蚀性能得到同步改善。近年来, GBE 研究已在铅基合金^[4-5]、不锈钢^[6]、镍基合金^[7]、纯铜^[8]、双相($\alpha+\beta$)黄铜^[9-10]等中低层错能面心立方材料中取得重要进展, 但工业单相 α 黄铜^[11-12] GBE 的研究相对滞后。

工业单相 α 黄铜常用作汽轮机凝汽器、大型热交换器的管束材料。为了保证导热率, 凝汽器和热交换器用黄铜管的管壁厚度小于 2 mm。凝汽器和热交换器中冷热交替形成的应力以及存在含氨水蒸汽的工况要求黄铜管有足够的强度和晶界腐蚀抗力^[13]。本文作者采用 GBE 技术对工业黄铜 H68 进行 GBCD 优化, 然后通过实验对比 GBE 处理状态、初始状态以及传统再结晶状态的晶界腐蚀抗力和力学性能, 为同步改善工业单相 α 黄铜的力学性能及腐蚀性能提供依据。

1 实验

1.1 样品制备

原料为工业黄铜 H68(Cu 的质量分数为 67.52%, Zn 余量)棒材, 直径 40 mm。沿铜棒轴向切割出厚度分别为 2、5 和 2.4 mm 的板料。取 2 mm 板料作初始状态备料。取 5 mm 和 2.4 mm 板料进行(953 K, 30 min)的固溶处理, 消除第二相的影响。然后, 对 5 mm 板料进行 60%冷轧(厚度减薄至 2 mm)+(773 K, 10 min)的处理, 获得传统再结晶状态备料。对 2.4 mm 板料进行 10%冷轧(厚度减薄至 2.15 mm)+(773 K, 10 min)+6%冷轧(厚度减薄至 2 mm)+(923 K, 10 min)的处理, 获得 GBE 处理状态备料。此时 3 种状态(初始、传统再结晶和 GBE 处理)备料的厚度都是 2 mm, 然后分别切割出 EBSD 样品、腐蚀试样和拉伸试样。拉伸试样的形状、尺寸如图 1 所示。

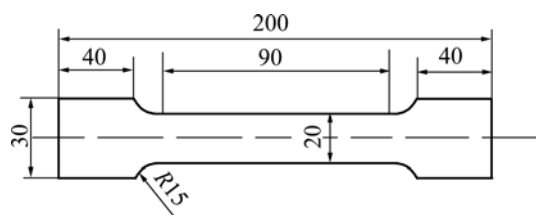


图 1 黄铜 H68 拉伸试样的示意图

Fig.1 Schematic diagram of brass H68 specimen for tensile test (mm)

1.2 EBSD 测试

分别将初始状态、传统再结晶状态和 GBE 处理状态的样品进行化学抛光处理。抛光液为正磷酸 50 mL; 冰醋酸 28 mL; 硝酸 28 mL。在配有 HKL-EBSD 系统的 FEI Sirion-200 型热场发射扫描电子显微镜上完成晶界特征分布的测定。为确保数据的统计平均性, 每个试样扫描 3 个 $250\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 的区域, 扫描步长为 $4\ \mu\text{m}$; 收集由背散射电子菊池衍射花样得到的晶体取向信息, 重构出取向成像显微图(Orientation imaging microscopy, OIM)。采用 Brandon^[14]判据($\Delta\theta = 15^\circ \Sigma^{-1/2}$)确定重位点阵晶界, 按长度分数计算各类晶界的比例。这里, 低 Σ ($1 < \Sigma < 29$)晶界被统计为特殊晶界。

初始样品的特殊晶界(SBs)比例为 42%(见图 2(a)和(b))。可以看出, 一般大角度晶界(HABs)网络较完整, 平均晶粒尺寸为 $150\ \mu\text{m}$ 左右。传统再结晶样品的特殊晶界比例为 40.7%(见图 2(c)和(d)), 可以看出一般大角度晶界网络通道密集分布, 平均晶粒尺寸约为 $30\ \mu\text{m}$ 。GBE 处理样品的特殊晶界为 76%, 一般大角度晶界网络的连通性被特殊晶界所阻断(见图 2(e)), 实现了 GBCD 优化。由一般大角度晶界构成的晶粒平均尺寸与初始样品的相近, 但由于一般大角度晶界内有 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3$)特殊晶粒团存在, 使得平均晶粒尺寸(见图 2(f))与传统再结晶样品的相近(约 $30\ \mu\text{m}$)。

初始样品的晶粒位向分布较集中, 如图 3(a)反极图所示, 极密度最大值为 11.7, 样品中存在较强的(001)//TD 的丝织构。传统再结晶样品和 GBE 处理样品的晶粒位向分布较分散, 如图 3(b)和(c)所示, 极密度最大值依次为 1.96 和 2.92, 说明传统再结晶样品和 GBE 处理样品是没有较强织构的。

1.3 性能测试

腐蚀试验在铵盐环境的密封容器中进行。配制 NH_4Cl 溶液, 向溶液中添加 NaOH 至 pH 值为最大。分别将初始状态、传统再结晶状态和 GBE 处理状态的腐蚀试样清洗称重后, 浸泡在 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$ 溶液中, 容器密封恒温 30°C , 10 d 后取出样品, 清洗、称质量, 然后沿试样截面切开、打磨、抛光、清洗后, 用奥林巴斯(OLYMPUS)GX51 金相显微镜观察截面腐蚀形貌。

拉伸试验在 CSS-88100 电子万能试验机上进行, 横梁速度为 $5\ \text{mm/min}$, 用 Sirion 200 FESEM 扫描电镜观察断口形貌。

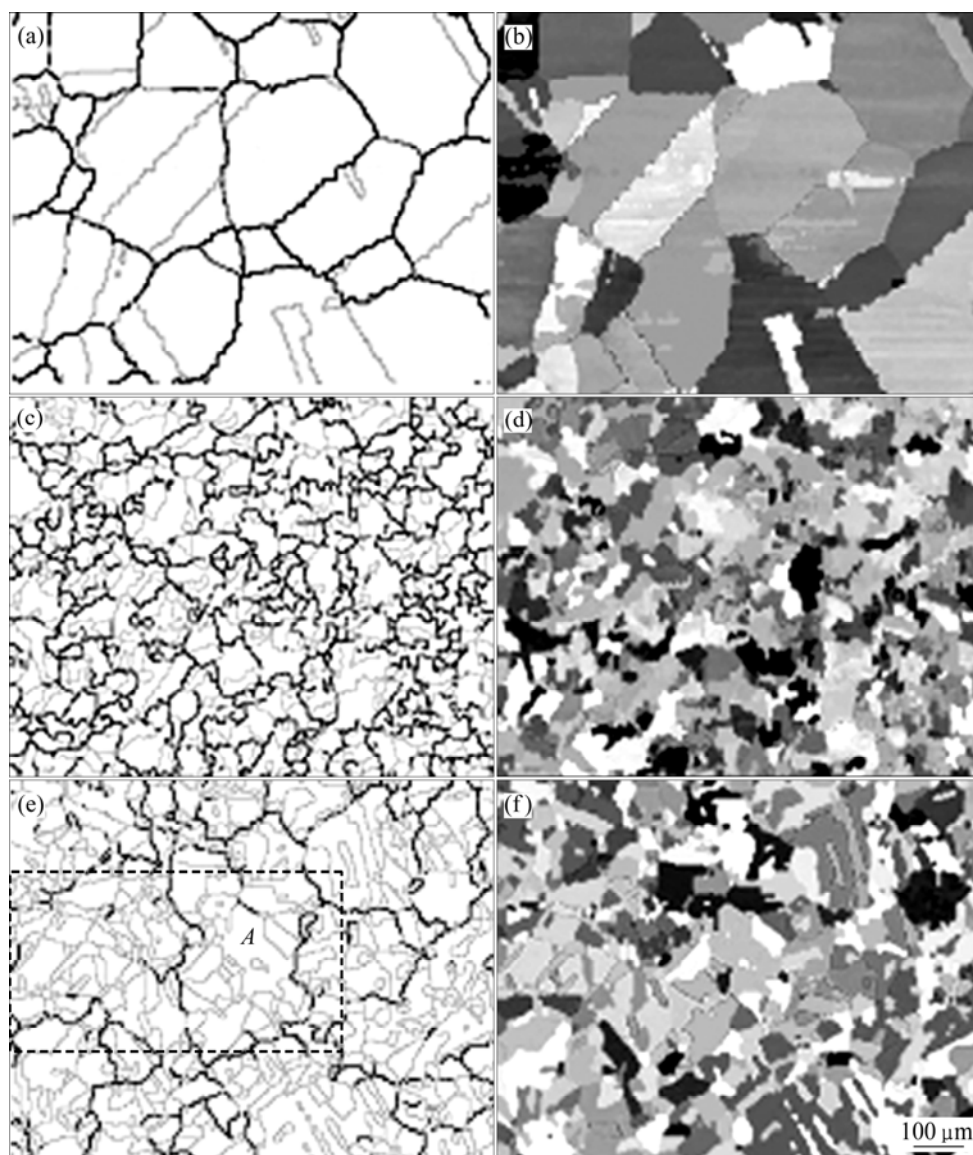


图 2 初始样品、传统再结晶样品和 GBE 处理样品的 OIM 晶界重构图

Fig.2 OIM-reconstructed grain boundaries of initial((a), (b)), traditional recrystallization((c), (d)) and GBE processing((e), (f)) samples (Thin grey lines denote SBs, black lines denote HABs in Figs.2(a), (c) and (e))

2 结果及讨论

2.1 晶界特征分布优化

根据晶界工程理论,黄铜是典型的低层错能材料,其晶界特征分布(GBCD)优化是基于退火孪晶的。即在室温下轧制后,合金中的位错难以形成普通的胞状结构,而是以 Taylor 点阵的方式存在,这种位错组态及亚结构有利于后续退火中形成退火孪晶,而退火孪晶的形成是实现 GBCD 优化的前提条件^[6]。

初步分析认为, H68 黄铜小变形(6%~10%)轧制

时,不同位向的晶粒形变量有较大差异,不同形变量的各部分彼此协调形成附加内应力,这种附加内应力也可引起界面能量升高。退火使内应力释放成为晶界迁移的驱动力,即“形变诱发晶界迁移(SIBM)”^[4]。形变组织中某些低应力分布区的晶粒通过微小的晶体取向调整得以保留,并在界面应力梯度和位向梯度的作用下,向周围某些高应力或有利位向区发生特定界面的优先迁移。在这种机制下,样品中某些原有及新形成的退火孪晶(以 $\Sigma 3$ 晶界为主)容易获得较高的迁移性^[6],在迁移中彼此相遇并发生交互反应,派生出 $\Sigma 9$ 和 $\Sigma 27$ 晶界,使 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3$) 特殊晶界的比例激增。按王卫国等^[4]和方晓英等^[6]提出的非共格 $\Sigma 3$ 晶界

迁移与反应模型, 只有非共格 $\Sigma 3$ 晶界大量存在时才会派生出高比例的二阶 ($\Sigma 9$) 和三阶 ($\Sigma 27$) 等高阶孪晶。本文作者采用两步轧制+退火的 GBE 处理工艺, 初步轧制+退火(10%轧制+(773 K, 10 min))形成一定数量的 $\Sigma 3$ 晶界($f_{\text{SBs}}=47\%$, $f_{\Sigma 3}=39.5\%$), 在后续轧制+退火(6%轧制+(923 K, 10 min))提供的驱动力作用下, 其中非共格 $\Sigma 3$ 晶界优先迁移, 使 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3$) 晶界彼此相遇-反应-增殖; 而 $\Sigma 9$ 和 $\Sigma 27$ 晶界等处处在一般大角晶界构成的晶界网络上, 与 $\Sigma 3$ 晶界连接形

成特殊晶粒团; 当其达到较高比例时($f_{\text{SBs}}=76\%$), 一般大角晶界网络的连通性被破坏。样品实现 GBCD 优化。由图 2(e)可见, 此时 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3$) 特殊晶界以共格孪晶为主。

2.2 晶界腐蚀

初始样品、传统再结晶样品和 GBE 处理样品在铵盐环境中的截面腐蚀形貌如图 4 所示。由图 4 可以看出, 3 种样品表面都有腐蚀脱落, 其单位面积质量损

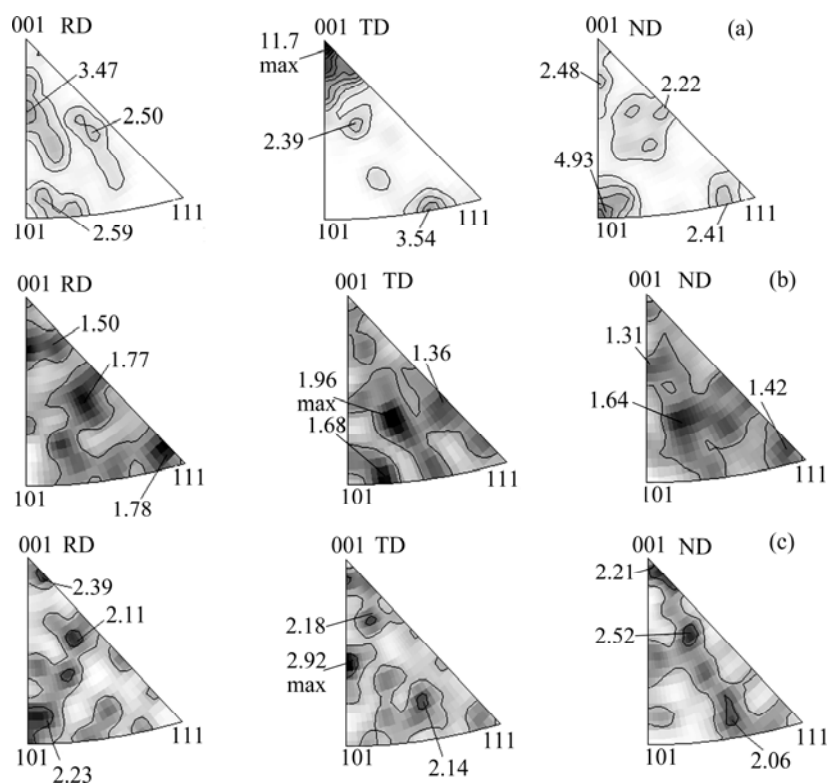


图 3 初始样品、传统再结晶样品和 GBE 处理样品的反极图

Fig.3 Inverse pole figures of initial(a), traditional recrystallization(b) and GBE processing(c) samples

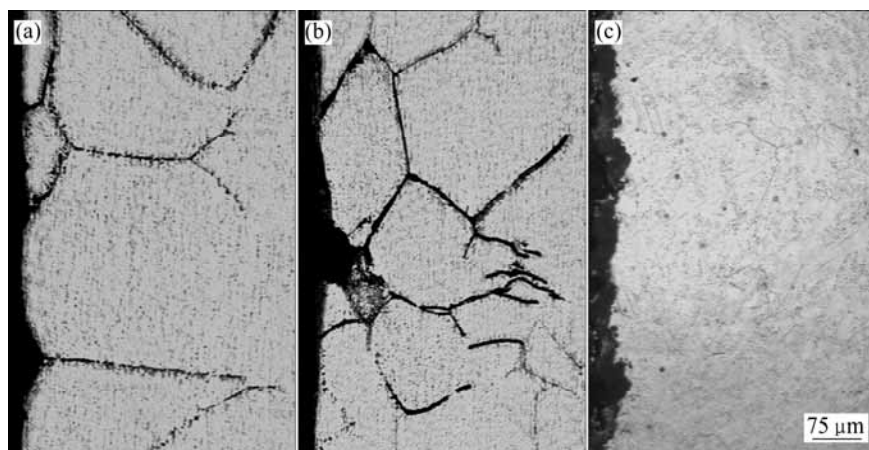


图 4 初始样品、传统再结晶样品和 GBE 处理样品截面在 NaOH+NH₄Cl 溶液中腐蚀后的形貌

Fig.4 Cross-section morphologies of initial(a), traditional recrystallization(b) and GBE processing(c) samples corroded in NaOH+NH₄Cl solution

失依次为 3.4%、2.7%和 2.0%，即 GBE 处理样品有较好的耐均匀腐蚀性能。沿截面方向初始样品和传统再结晶样品有明显的沿晶腐蚀，腐蚀深度达 300~400 μm ；而 GBE 处理样品无明显的沿晶腐蚀。

初步分析认为，多晶材料中，晶界结构的特征分布对晶界性能有重要影响，而同类晶界的连通性是控制晶界输运性质的关键因素^[1]。一般大角度晶界处的大量空位缺陷和杂质元素的富集比基体更容易发生点腐蚀，当一般大角度晶界彼此连通时，点腐蚀沿晶界扩展，其覆盖面积和腐蚀通道的数量相关。在初始样品中，一般大角度晶界网络完整的晶粒平均尺寸约 300 μm (见图 2(a))，而在传统再结晶样品中，一般大角度晶界网络完整的晶粒平均尺寸约 150 μm (见图 2(c))，因此，初始样品中单位截面上腐蚀通道较少(见图 4(a))，而传统再结晶样品单位截面上腐蚀通道较多(见图 4(b))，从这一点判断，传统再结晶样品耐沿晶腐蚀的能力显然低于初始样品。在 GBE 处理样品中，一般大角度晶界网络的连通性被特殊晶界所阻断，使沿晶界发生的腐蚀难以连续扩展；而大量特殊晶界($f_{\text{SBS}}=76\%$)的出现增加了晶界上原子排列的有序性，减少了晶界处空位的密度，减弱了杂质元素在晶界的偏析，净化了晶界，提高了晶界抗点蚀性能。由此推断，GBE 处理样品中存在的大量特殊晶界及其对一般大角度晶界网络连通性的阻断，是该样品比初始样品以及传统再结晶样品具有优异晶界腐蚀抗力的主要原因。

2.3 拉伸性能

初始样品、传统再结晶样品和 GBE 处理样品的拉伸性能如图 5 和表 1 所示。经 GBE 处理的样品，其抗拉强度由初始样品的 234 MPa 提高到 297 MPa，相比于同样晶粒尺寸的传统再结晶样品，经 GBE 处理的样品的抗拉强度虽有所降低，但其伸长率提高了 17%。图 6 所示为 3 种样品断口剪切区的形貌。由图 6 可以看出，各断面主要由韧窝和撕裂棱组成，因此都属于韧性断口。初始样品韧窝深，撕裂棱沿剪切方向汇成河流状或旋涡状，显示材料有较好的滑移变形能力；传统再结晶样品韧窝呈等轴状，显示断裂过程以正应力作用为主，滑移变形量相对较小；GBE 处理样品韧窝较浅，韧窝内隐约可见止于界面的滑移线，界面沿剪切方向独立成抛物线状，显示材料具有较好的界面止裂能力及整体塑变能力。各样品的断口形貌特征和图 5 拉伸曲线反映的规律是一致的。

初始样品的平均晶粒尺寸粗大，这是其沿轴向拉伸时抗拉强度较低的主要原因；相比于传统再结晶状

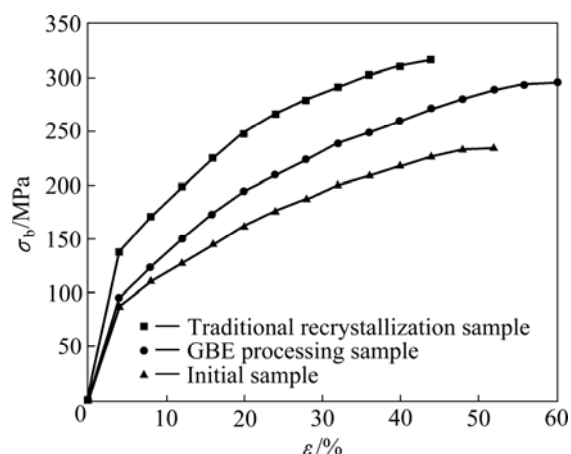


图 5 不同状态 H68 样品的应力—应变曲线

Fig.5 Strain—stress curves of H68 samples processed in different ways

表 1 H68 样品的力学性能指标

Table 1 Mechanical properties of brass H68 sample

Sample	Crystallite dimension/ μm	σ_b/MPa	$\varepsilon/\%$
Initial	150	234	62
Traditional recrystallization	30	321	53
GBE processing	30	297	70

态的样品，初始样品具有较高的伸长率应与其较强的(001)/TD 丝织构有关，这是值得进一步研究的问题。传统再结晶样品和 GBE 处理样品中晶粒取向离散分布，基本不存在织构。根据位错理论，在外力作用下晶粒界面处位错塞积以至形成足够大的应力集中，才能使相邻晶粒中的滑移系开动。在位错塞积模型基础上推导出的霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式^[15]，将材料强度与晶粒尺寸的关系量化为： $\sigma_b = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ (式中： σ_0 和 K 为常数； d 为晶粒尺寸)。根据 Hall-Petch 公式，晶粒尺寸减小，晶界增多，从而使材料强化。因此，容易理解传统再结晶和 GBE 处理样品因其平均晶粒尺寸远小于初始样品的而获得更高的抗拉强度。但问题是这两个样品几乎具有相同的平均晶粒尺寸，但其抗拉强度和伸长率却相差很大(见图 5 和表 1)。分析认为，经 GBE 处理的样品中大量的特殊晶界是影响其拉伸性能的主要因素。

经 GBE 处理的样品中存在的特殊晶界以 $\Sigma 3$ 晶界为主($f_{\text{SBS}}=76\%$ ， $f_{\Sigma 3}=63.6\%$ ， $f_{\Sigma 9+\Sigma 27}=11.7\%$)。经分析知，这些 $\Sigma 3$ 晶界中有将近 70%是共格的孪晶界，并且如图 7 中 a、b 圈示处所示，大量的 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3$)

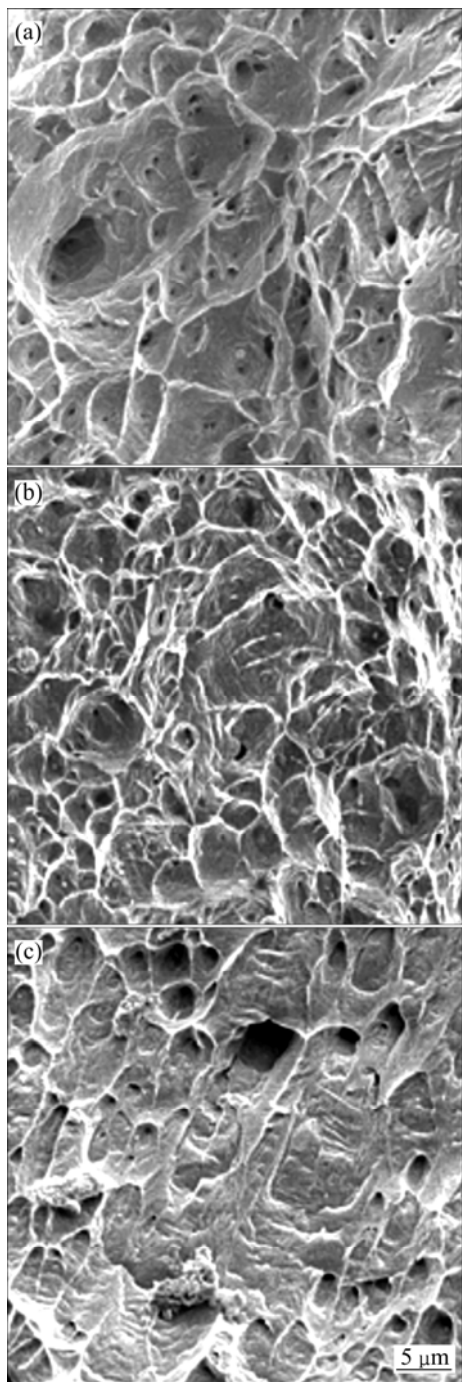


图6 不同状态 H68 样品的拉伸断口形貌

Fig.6 Tensile fracture morphologies of H68 samples processed in different ways: (a) Initial sample; (b) Traditional recrystallization sample; (c) GBE processing sample

特殊晶界提高了样品中特殊三叉晶(至少具有两条低 CSL 晶界构成的三叉晶界)的数量^[16],也增大了由 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3$) 特殊晶界形成的特殊晶粒团(如图7中 c 框示区所示)的尺寸。这些特殊晶界尤其是共格孪晶界具有较小的自由体积、较高的结构有序度和较低的界面能。

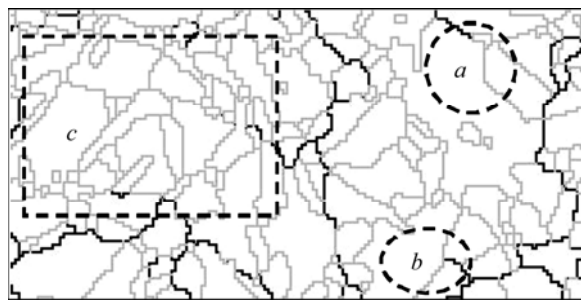


图7 图2(e)局部A区放大图

Fig.7 Magnified maps of local zone A in Fig.2(e) (Thin grey lines denote SBs including $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$ and other low Σ CSL boundaries, black lines denote HABs)

容易理解,在变形过程中,相比于一般大角度晶界,特殊晶界处位错的塞集密度要低得多,特殊晶界对位错滑移的阻碍作用也明显偏小,这便是其拉伸强度低于传统再结晶样品的原因。另外,也正是因为特殊晶界尤其是孪晶界($\Sigma 3$)较高的结构有序度,其变形行为更接近于晶内,因此,其伸长率明显大于传统再结晶样品的。

综上所述,经 GBE 处理样品中存在的大量特殊晶界(以 $\Sigma 3$ 晶界为主)及其对一般大角度晶界网络连通性的阻断,能同步改善工业黄铜 H68 的晶界腐蚀行为和力学性能。由于特殊晶界具有较高的结构有序度,在外力作用下的界面应力集中效应弱化,虽然具有明显的界面强化作用,其强化效果显然不如一般大角度晶界;但也正是与其较高的结构有序度相关,使经 GBE 处理的样品具有良好的延展性。

3 结论

1) 经 GBE 处理的样品,不仅其抗拉强度由初始样品的 234 MPa 提高到 297 MPa,而且其晶界腐蚀抗力也得到显著改善。相比于同样晶粒尺寸的传统再结晶状态样品,经 GBE 处理的样品的抗拉强度虽有所降低,但其伸长率提高了 17%;前者在铵盐环境中沿晶腐蚀严重,而后者基本不发生沿晶腐蚀,实现了力学性能与腐蚀性能的同步提高。

2) GBE 处理样品存在的大量特殊晶界(主要是 $\Sigma 3$ 晶界)及其对一般大角度晶界网络连通性的阻断,是该样品比初始样品以及传统再结晶样品具有优异晶界腐蚀抗力的主要原因;特殊晶界虽然具有明显的界

面强化作用,但其强化效果显然不如一般大角度晶界,其原因可能与特殊晶界具有较高结构有序度有关。

REFERENCES

- [1] 张继明, 刘俊亮, 季思凯, 高加强, 单爱党. 2205 双相不锈钢耐腐蚀性能与晶界特征分布的研究[J]. 电子显微学报, 2008, 27(5): 370-374.
ZHANG Ji-ming, LIU Jun-liang, JI Si-kai, GAO Jia-qiang, SHAN Ai-dang. Study on corrosion resistance and grain boundary character distribution in 2205 duplex stainless steel[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2008, 27(5): 370-374.
- [2] WATANABE T. Approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals[J]. Res Mech, 1984, 11: 47-84.
- [3] LIN P, PALUMBO G, ERB U, AUST K T. Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion[J]. Scr Metall Mater, 1995, 33: 1387-1392.
- [4] 王卫国, 周邦新, 冯 柳, 张 欣, 夏 爽. 冷轧变形 Pb-Ca-Sn-Al 合金在回复和再结晶过程中的晶界特征分布[J]. 金属学报, 2006, 42: 715-721.
WANG Wei-guo, ZHOU Bang-xin, FENG Liu, ZHANG Xin, XIA Shuang. Grain boundary character distributions of cold-rolled Pb-Ca-Sn-Al alloy during recovery and recrystallization[J]. Acta Metall Sin, 2006, 42: 715-721.
- [5] LEHOCKEY E M, LIMOGES D, PALUMBO G, SKLARCHUK J, TOMANTSCHGER K, VINZE A. On improving the corrosion and growth resistance of positive Pb-acid battery grids by grain boundary engineering[J]. Journal of Power Source, 1999, 78: 79-83.
- [6] 方晓英, 王卫国, 郭 红, 张 欣, 周邦新. 304 不锈钢冷轧退火 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3$) 特殊晶界分布[J]. 金属学报, 2007, 43(12): 1239-1244.
FANG Xiao-ying, WANG Wei-guo, GUO Hong, ZHANG Xin, ZHOU Bang-xin. $\Sigma 3^n$ special boundary distributions in the cold-rolled and annealed 304 stainless steel[J]. Acta Metall Sin, 2007, 43(12): 1239-1244.
- [7] 夏 爽, 周邦新, 陈文觉. 形变及热处理对 690 合金晶界特征分布的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 6: 999-1003.
XIA Shuang, ZHOU Bang-xin, CHEN Wen-jue. Effect of deformation and heat-treatments on the grain boundary character distribution for 690 alloy[J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2008, 6: 999-1003.
- [8] KING W E, SCHWARTS A J. Toward optimization of the grain boundary character distribution in OFE copper[J]. Scr Mater, 1998, 38: 440-455.
- [9] LEE S Y, CHUN Y B, HAN J W, HWANG S K. Effect of thermomechanical processing on grain boundary characteristics in two-phase brass[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 363: 307-315.
- [10] ROHINI G, RANG S, SATYAM S. Effect of mode of rolling on development of texture and microstructure in two-phase ($\alpha+\beta$) brass[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 4582-4592.
- [11] ANDRE L P, CARLOS S, LUIZ H. Micromechanisms involved in grain boundary engineering of α -brass[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 445/446: 14-19.
- [12] VALERIE R. Twinning-related grain boundary engineering[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 4067-4081.
- [13] 范工业. 防止铜合金热交换器腐蚀的技术改进[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(5): 42-44.
FAN Gong-ye. The technical improvement to prevent copper alloy heat exchanger corrosion[J]. Total Corrosion Control, 2006, 20(5): 42-44.
- [14] BRANDON D G. The structure of high-angle grain boundaries [J]. Acta Metall, 1966, 14(11): 1479-1484.
- [15] VEPREK S. The search for novel, superhard materials[J]. Sci Technol A, 1999, 17(5): 2401-2420.
- [16] KUMAR M, KING W E, SCHWARTZ A J. Modifications to the microstructural topology in fcc materials through thermomechanical processing[J]. Acta Mater, 2000, 48: 2081-2091.

(编辑 李艳红)