

## 固溶和预时效 Pb 合金冷轧退火后的晶界特征分布 \*

张欣<sup>1)</sup> 王卫国<sup>1)</sup> 郭红<sup>2)</sup> 姜英<sup>1)</sup>

1) 山东理工大学机械工程学院, 淄博 255049

2) 山东理工大学分析测试中心, 淄博 255049

**摘要** 采用电子背散射衍射 (EBSD) 技术研究了不同固溶及预时效状态下 Pb-0.05Ca-1.5Sn-0.026Al (质量分数, %) 合金冷轧退火后的晶界特征分布 (GBCD). 结果表明: 290 °C 固溶处理后冷轧退火的合金样品中出现了较多的特殊晶界,  $\Sigma 3$  和 ( $\Sigma 9+\Sigma 27$ ) 晶界的比例分别达到 49.6% 和 7.2%, 并且特殊晶界能较好地阻断一般大角度晶界网络的连通性; 固溶后先进行 100 及 200 °C 预时效处理, 然后再进行冷轧退火的合金样品中形成了较少的特殊晶界,  $\Sigma 3$  和 ( $\Sigma 9+\Sigma 27$ ) 晶界的比例分别低于 35.9% 和 2.5%, 特殊晶界几乎不能阻断一般大角度晶界网络的连通性.

**关键词** Pb 合金, 晶界特征分布, 冷轧退火, 固溶处理, 预时效

中图分类号 TG111

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)05-0454-05

## GRAIN BOUNDARY CHARACTER DISTRIBUTIONS OF COLD ROLLED AND ANNEALED Pb ALLOY AFTER SOLID SOLUTION AND PRE-AGEING TREATMENTS

ZHANG Xin<sup>1)</sup>, WANG Weiguo<sup>1)</sup>, GUO Hong<sup>2)</sup>, JIANG Ying<sup>1)</sup>

1) School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049

2) Center of Testing and Analysis, Shandong University of Technology, Zibo 255049

Correspondent: WANG Weiguo, professor, Tel: (0533)2786835, E-mail: wang.wei.guo@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50471029)

Manuscript received 2006-08-31, in revised form 2006-12-12

**ABSTRACT** The grain boundary character distributions (GBCD) of cold rolled and annealed Pb-0.05Ca-1.5Sn-0.026Al (mass fraction, %) alloy after solid solution and pre-ageing treatments were investigated by means of electron back scatter diffraction (EBSD) techniques. The results indicate that special boundaries were largely populated in the specimen which was cold rolled and annealed after solid solution treatment at 290 °C. The fractions of  $\Sigma 3$  and ( $\Sigma 9+\Sigma 27$ ) grain boundaries reached 49.6% and 7.2%, respectively. The connectivity of general high angle boundaries (HABs) network was interrupted substantially by the above special boundaries. However, low fraction of special boundaries were developed in the specimen which was cold rolled and annealed after solid solution plus pre-ageing at 100 and 200 °C, the fractions of  $\Sigma 3$  and ( $\Sigma 9+\Sigma 27$ ) boundaries are less than 35.9% and 2.5%, respectively, and the connectivity of general high angle boundaries (HABs) network was not interrupted significantly.

**KEY WORDS** Pb alloy, grain boundary character distribution (GBCD), cold rolling and annealing, solid solution, pre-ageing

Pb-Ca-Sn-Al 合金是一种用于制造先进免维护铅酸蓄电池阳极板栅的传统合金. 该合金在电池工作条件下的晶界腐蚀抗力不足. 这是造成免维护铅酸蓄电池充放电循环使用寿命不足的根本原因 (只有 200 次左右). 根据国内

外相关研究报道<sup>[1-4]</sup>, 通过晶界特征分布 (GBCD) 优化的办法, 有可能显著提高 Pb-Ca-Sn-Al 合金的晶界腐蚀性抗力, 从而成倍延长铅酸蓄电池的使用寿命.

面心立方结构的 Pb 基合金具有低的层错能, 可通过大量  $\Sigma 3$  退火孪晶界 (非共格部分) 的形成及其迁移反应形成的  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  等类型的特殊晶界来实现合金 GBCD 的优化<sup>[4,5]</sup>. 因此, 如何控制影响  $\Sigma 3$  退火孪晶界形成及迁移行为的各种因素是合金 GBCD 优化中的一个重要研究内容. 除了合金成分和冷轧退火外,  $\Sigma 3$  退火孪晶界的形成

\* 国家自然科学基金项目 50471029 和山东省自然科学基金专项项目 2003ZX03 资助

收到初稿日期: 2006-08-31, 收到修改稿日期: 2006-12-12

作者简介: 张欣, 男, 1981 年生, 硕士生

及其迁移行为还将强烈地受到合金初始状态的影响, 如固溶和预时效状态的影响. 这是因为固溶和不同的预时效状态一方面意味着合金元素从基体内析出量的不同, 会引起基体层错能的变化, 并导致合金退火孪生行为的差别; 另一方面也预示着合金中析出的第二相数量及分布存在的差异<sup>[6]</sup>, 会引起合金在后续的冷轧退火过程中再结晶形核及晶界迁移行为的不同. 基于上述考虑, 本工作选用免维护铅酸蓄电池使用较多的 Pb-0.05Ca-1.5Sn-0.026Al 合金为研究对象, 考察经固溶和不同预时效处理后该合金经后续冷轧退火后的晶界特征分布状况, 为进一步合理调整合金成分和优化热机械工艺, 以及更好地优化合金的 GBCD 提供重要的实验依据.

## 1 实验方法

实验所用材料是厚度为 2 mm 的再结晶状态 Pb-Ca-Sn-Al 四元合金板材(面心立方结构)(其 Ca, Sn 和 Al 的含量(质量分数, %) 分别为 0.05, 1.5 和 0.026), 以下简称为实验合金. 用线切割方法从母材合金板中切割

出尺寸为 80 mm×60 mm 的试样, 并将该试样在 290 °C 进行固溶处理. 固溶处理后, 合金硬度 HV=6.3, 与文献 [6] 报道的结果一致; 而且合金的晶粒尺寸也较适中, 为 60—70 μm(见图 1a). 将上述固溶处理的试样记为样品 A0. 在样品 A0 中, 特殊晶界 (special boundaries, SBs) 的比例很低, 为 20.6% (见表 1), 并且一般大角度晶界 (high angle boundaries, HABs) 网络的连通性几乎没有被特殊晶界所阻断(见图 1b, c). 将样品 A0 平分成 4 份, 其中 3 份分别进行 100 °C, 1 h; 100 °C, 6 h 和 200 °C, 6 h 的预时效处理, 其硬度 HV 分别为 10.6, 16.6 和 6.6(见图 2). 显然, 200 °C 处理的样品处于过时效状态<sup>[7]</sup>. 将上述 4 种状态样品进行 30% 冷轧变形和 270 °C, 5 min 退火处理, 分别记为样 A1, A2, A3 和 A4. 通过配有 HKL-EBSD 系统的 FEI Sirion-200 型热场发射扫描电子显微镜对 4 个样品(经电解抛光) 表面 400 μm×300 μm (样品 A0 为 400 μm×400 μm) 的区域进行步长为 2 μm 的逐点扫描, 收集由背散射电子 Kikuchi 衍射花样得到的晶体取向信息, 重构出取向成像

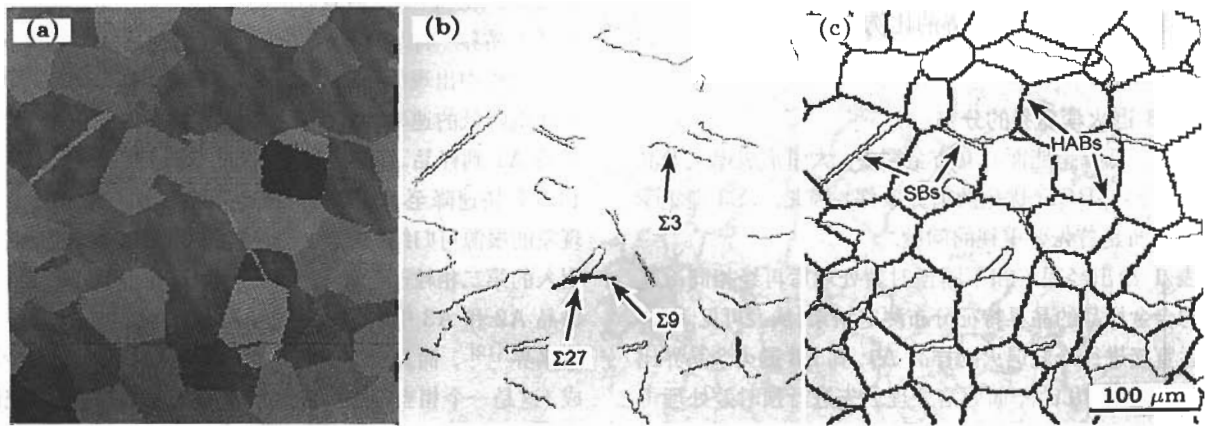


图 1 固溶状态的 Pb 合金的 OIM 晶粒图以及晶界的重构图

Fig.1 Grain diagram obtained by orientation imaging microscopy (a) and reconstructed diagrams of special boundaries (b) and total boundaries (c) for the alloy Pb-0.05Ca-1.5Sn-0.026Al solid solution-treated at 290 °C (HABs—high angle boundaries, SBs—special boundaries. Step is 2 μm; grid 200×200 for Fig.1a, 200×150 for Fig.1b and Fig.1c)

表 1 不同时效条件处理后冷轧退火 Pb 合金样品的晶界特征分布测定结果

Table 1 GBCDs of the Pb alloys cold rolled (30%) and annealed (270 °C, 5 min) after solid solution at 290 °C and pre-ageing at different conditions (sample No.A0—solid solution treated at 290 °C, sample No.A1—cold rolled and annealed after solid solution, sample No.A2—cold rolled and annealed after aging at 100 °C for 1 h, sample No.A3—cold rolled and annealed after aging at 100 °C for 6 h, sample No.A4—cold rolled and annealed after aging at 200 °C for 6 h)

Sample No.	Boundary character (length fraction, %)				
	Σ3	Σ9+Σ27	(Σ9+Σ27)/Σ3	Other low Σ	Total low Σ(≤29)
A0	19.8	0.9	4.7	0.8	20.6
A1	49.6	7.2	14.6	2.7	59.5
A2	35.9	2.5	6.9	1.7	40.1
A3	30.6	1.9	6.2	2.1	34.6
A4	26.7	2.2	8.2	2.3	31.2

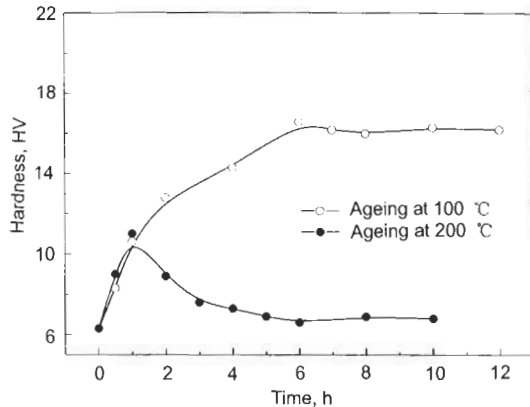


图 2 290 °C 固溶处理后实验合金在 100 °C 与 200 °C 的时效硬化曲线

Fig.2 Age-hardening curves of the tested alloy at 100 °C and 200 °C after solid solution treatment at 290 °C

显微 (OIM) 图, 并且采用 Brandon<sup>[8]</sup> 判据 ( $\Delta\theta \geq 15^\circ \Sigma^{-1/2}$ ) 确定重位点阵晶界. 在二维重构条件下, 按长度分数 (%) 计算各类晶界的比例.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\Sigma 3$ 退火孪晶界的分布

在中、低层错能面心立方金属中, 大量形成退火孪晶是金属材料 GBCD 优化的前提条件, 因此,  $\Sigma 3$  退火孪晶界的分布是首先要重视的问题.

表 1 给出经固溶和不同预时效处理后再经相同冷轧退火的合金样品的晶界特征分布测定结果. 从表可见, 固溶处理后直接进行冷轧退火的样品 A1, 其  $\Sigma 3$  退火孪晶界比例最高, 达到 49.6%, 而固溶处理后先进行预时效处理再进行冷轧退火的样品 A2 和 A3, 其  $\Sigma 3$  退火孪晶界比例随预时效时间的延长和时效硬化的增加显著降低. 经预时效处理而达到过时效状态的合金再经冷轧退火后的样品 A4, 其  $\Sigma 3$  退火孪晶界比例最低, 只有 26.7%. 面心立方金属中  $\Sigma 3$  退火孪晶界比例的高低在受到冷轧退火影响的同时, 更主要的是决定于合金的层错能 (即层错能越低, 越容易形成退火孪晶<sup>[9]</sup>). 在冷轧退火条件完全相同的情况下, 固溶以及固溶 + 预时效处理导致合金在后续冷轧退火后  $\Sigma 3$  退火孪晶界比例产生重大差异的原因可归结为: Ca 和 Sn 具有降低 Pb 层错能的作用, 合金经固溶处理后直接进行冷轧退火, 因 Ca 和 Sn 来不及析出, 合金基体保持较低的层错能, 有利于冷轧退火过程中  $\Sigma 3$  退火晶界的形成. 相反, 固溶后先进行预时效处理可引起合金元素 Ca 和 Sn 的析出, 所形成的  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$  第二相粒子<sup>[10]</sup> 在强化合金的同时 (见图 2), 降低了基体中 Ca 和 Sn 的过饱和固溶含量, 提高了层错能, 不利于后续冷轧退火过程中  $\Sigma 3$  退火孪晶界的形成. 这种影响随预时效时间的延长而加强, 过时效 A4 样品中 Ca 和 Sn 的析出

量应是最多的, 所以其  $\Sigma 3$  晶界的比例也最低.

### 2.2 $\Sigma 9$ 和 $\Sigma 27$ 特殊晶界的分布

退火孪晶 GBCD 优化的一个显著特征是: 3 种低  $\Sigma$  晶界  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$ ,  $\Sigma 27$  是特殊晶界的主要构成者<sup>[11]</sup> (其中,  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  晶界主要是通过  $\Sigma 3$  晶界 (非共格部分) 的迁移及其相互之间的一级和二级反应所形成的). 可用如下通式<sup>[4]</sup> 表示:

$$\Sigma 3^n + \Sigma 3^m = \Sigma 3^{n+m} \quad \text{or} \quad \Sigma 3^{|n-m|} \quad (1)$$

式中,  $n$  和  $m$  为正整数. 当  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  晶界处于一般大角度晶界网络上, 就可以有效阻断一般大角度晶界网络的连通性. 因此,  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  这两种晶界的分布情况是更重要的考察内容.

图 3, 4 分别给出冷轧退火后 4 个样品的晶界重构图和晶粒 OIM 图. 表 1 的数据取自图 1 和图 3. 从表 1 可以看到, 固溶后直接进行冷轧退火的样品 A1, 其  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  晶界的比例较高, 达到 7.2%. 而固溶后先预时效再进行冷轧退火的样品 A2 和 A3, 其  $\Sigma 9 + \Sigma 27$  晶界比例低于 2.5%, 并且随着时效时间的延长和时效硬化的增加, 与  $\Sigma 3$  晶界一样,  $\Sigma 9 + \Sigma 27$  晶界比例呈现降低趋势. 在这个过程中出现的一个非常重要的现象是  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  晶界比例降低的速率远高于  $\Sigma 3$  晶界比例降低的速率, 即从样品 A1 到样品 A2 再到样品 A3, 其  $(\Sigma 9 + \Sigma 27) / \Sigma 3$  从 14.6% 快速降至 6.9% 后又进一步降至 6.2%. 产生这种现象的根源可归结为: (1) 预时效造成 Ca 和 Sn 的析出而引入的第二相粒子改变了合金后续的形变再结晶行为, 在样品 A2 和 A3 中较多地形成了不易迁移的共格  $\Sigma 3$  退火孪晶界<sup>[12]</sup>, 而易迁移的非共格  $\Sigma 3$  退火孪晶界却很少形成 (这是一个相当复杂的问题, 因为目前尚缺乏可在统计平均层面上有效区分共格和非共格  $\Sigma 3$  退火孪晶界的手段, 故对这一问题不做过多论述); (2) 预时效造成第二相粒子析出对非共格  $\Sigma 3$  退火孪晶界的迁移起到了钉扎作用. 在上述两种原因中, 本文作者倾向于后一种. 这是因为从表 1 和图 3 可以看出, 在过时效状态的样品 A4 中, 当第二相粒子聚集长大并不再钉扎晶界时, 与样品 A3 相比, 其  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  晶界比例有所增加,  $(\Sigma 9 + \Sigma 27) / \Sigma 3$  的比例也在增加. 但由于此时  $\Sigma 3$  晶界比例过低, 此类晶界的迁移反应对 GBCD 的优化已无实质意义.

显然, 上述两种预处理方法对实验合金在后续的冷轧退火过程中  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  特殊晶界分布的不同影响进一步表明, 在基于退火孪晶的金属材料 GBCD 演化过程中,  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  这两种重要的特殊晶界主要是靠  $\Sigma 3$  退火孪晶界的迁移反应而形成, 为了能够较好地优化材料的 GBCD, 应尽量消除合金在退火过程中不利于  $\Sigma 3$  退火孪晶界迁移的各种因素.

### 2.3 一般大角度晶界网络的连通性

合金 GBCD 优化的一个重要指标是一般大角度晶界

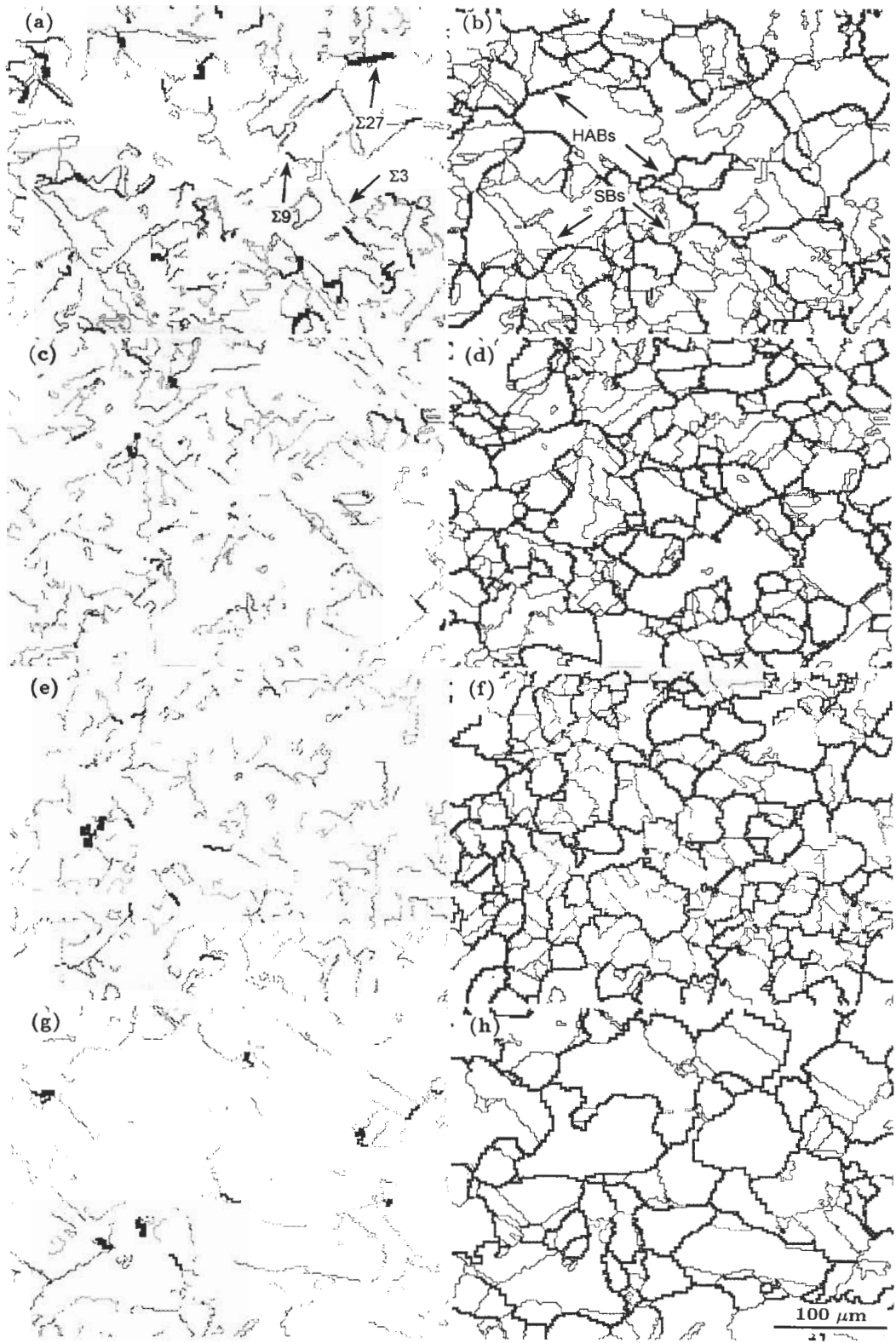


图 3 不同时效条件处理的 Pb 合金冷轧退火后的 OIM 晶界重构图

Fig.3 OIM grain boundary reconstructions for the samples No.A1 (a, b), No.A2 (c, d), No.A3 (e, f) and No.A4 (g, h) (step 2 μm, grid 200×150)

(a), (c), (e), (g) corresponding to the reconstructed diagrams of special boundaries  
 (b), (d), (f), (h) to the reconstructed diagrams of total boundaries

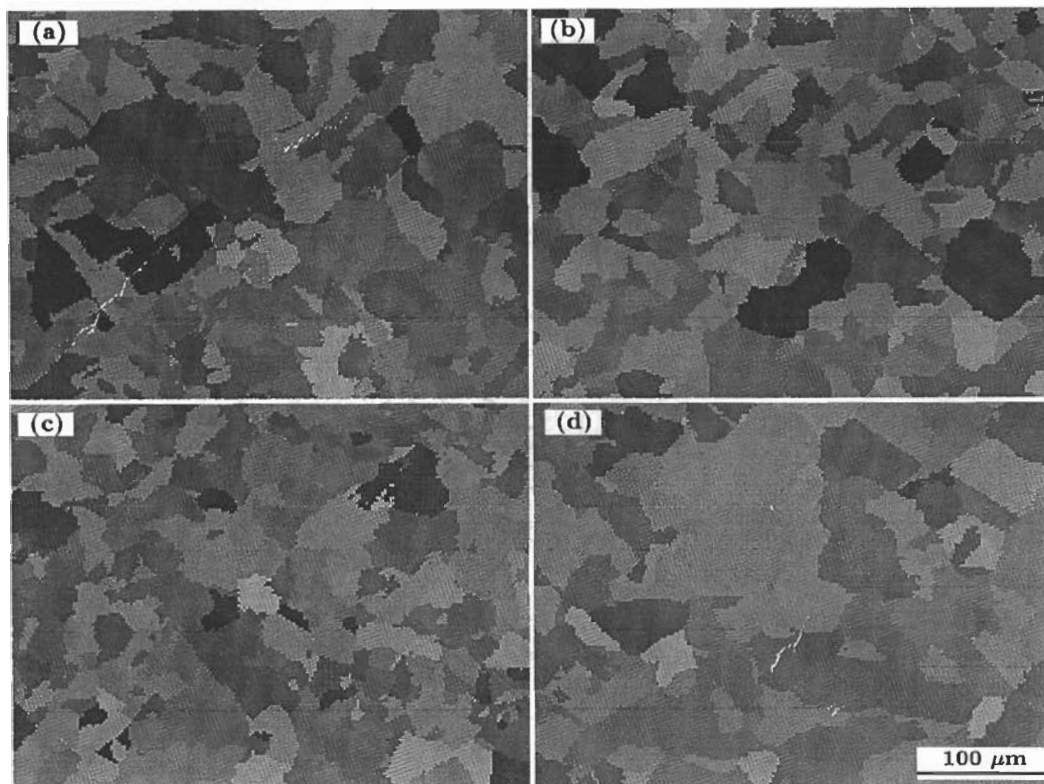


图 4 与图 3 的 4 个样品对应的 OIM 晶粒图

Fig.4 OIM grain diagrams corresponding to Fig.3 for the samples No.A1 (a), No.A2 (b), No.A3 (c) and No.A4 (d) (step 2  $\mu\text{m}$ , grid 200 $\times$ 150)

网络的连通性被特殊晶界有效阻断. 因此, 一般大角度晶界网络的连通性也是重点考察的一个方面. 从图 3a, b 可以看到, 固溶处理后直接进行冷轧退火, 合金中形成的比例较高的  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  等特殊晶界较好地阻断了一般大角度晶界网络的连通性. 相反, 固溶处理后先时效然后再冷轧退火的样品, 由于  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  晶界比例的快速降低, 一般大角度晶界网络的连通性被特殊晶界阻断的程度也迅速变差 (见图 3c—f), 而过时效状态的样品经后续冷轧退火后, 其一般大角度晶界网络的连通性几乎没有被特殊晶界所阻断 (见图 3g, h).

不难理解, 在固溶后时效然后再冷轧退火的样品中, 一般大角度晶界网络连通性没有被有效打断的根源正是: 首先, 预时效引起 Ca 和 Sn 的析出可能提高了合金基体的层错能, 不利于合金在退火过程中  $\Sigma 3$  退火孪晶的生成. 其次, 预时效引入的第二相粒子可能阻碍了合金在退火过程中晶界的迁移, 这种效应在细化晶粒 (见图 4a—c) 组织同时, 也钉扎了  $\Sigma 3$  晶界,  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  晶界也难以形成. 图 4d 示出过时效状态下第二相的聚集长大, 已无钉扎作用, 晶粒开始长大.

### 3 结论

(1) 固溶以后直接进行冷轧退火的实验合金 Pb-0.05Ca-1.5Sn-0.026Al, 其  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  等特殊晶界的比例较高, 特殊晶界可以较好地阻断一般大角度晶界

网络的连通性.

(2) 固溶后时效再进行冷轧退火的实验合金 Pb-0.05Ca-1.5Sn-0.026Al 的特殊晶界 (尤其  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 27$  晶界) 比例很低, 特殊晶界难以阻断一般大角度晶界网络的连通性.

### 参考文献

- [1] Palumbo G, Erb U. *MRS Bull*, 1999; 24(11): 27
- [2] Lee D S, Ryoo H S, Hwang S K. *Mater Sci Eng*, 2003; A354: 106
- [3] Xia S, Zhou B X, Chen W J, Wang W G. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 129  
(夏爽, 周邦新, 陈文觉, 王卫国. 金属学报, 2006; 42: 129)
- [4] Wang W G, Zhou B X, Feng L, Zhang X, Xia S. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 715  
(王卫国, 周邦新, 冯柳, 张欣, 夏爽. 金属学报, 2006; 42: 715)
- [5] Wang W G. *Mater Sci Forum*, 2007; 539—543: 3389
- [6] Maitre A, Bourguignon G, Fiorani J M, Ghanbaja J, Steinmetz J. *Mater Sci Eng*, 2003; A358: 233
- [7] Hilger J P. *Power Sources*, 1998; 72: 184
- [8] Brandon D G. *Acta Metall*, 1966; 14: 1479
- [9] Kaneno Y, Takasugi T. *Mater Sci Eng*, 2005; A393: 71
- [10] Maitre A, Bourguignon G, Fiorani J M, J Steinmetz, Ghanbaja J. *Mater Sci Eng*, 2003; A340: 103
- [11] Schuh C A, Kumar M, King W E. *J Mater Sci*, 2005; 40: 847
- [12] Janssens K G F, Olmsted D, Holm E A, Foiles S M, Plimpton S J, Derlet P M. *Nature Mater*, 2006; 5: 124