

401
108
十
五
五
五
權材-7006

铝鋰合金的时效

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会
文 献 編 輯 室 編 輯

內 容 簡 介

Al-Li 合金是一种需經沉淀处理（从固溶体中）的合金、并且可以用与普通鋁合金相同的处理工艺来时效硬化該合金。对含Li1.5%和2.8%的Al-Li合金，以产生最大硬度所需的时间进行时效处理时，用电子显微镜可以观察到球状的沉淀粒子。在过时效的試样上，看到了呈棒状的沉淀物，其取向或平行于鋁基体的（110）面，或平行于（111）面。

本文譯自美國原子能委员会报告DP-331, "Aging of Al-Li Alloys, Part. I", 1959年1月。由希夏譯。

目 录

一、引言.....	1
二、总结.....	1
三、讨论.....	2
(一) 背景	2
(二) 材料	3
(三) 实验技术	3
1. 热处理.....	3
2. 金相试样的制备.....	3
3. 电子显微镜法的复膜.....	4
(四) 时效过程中显微组织的变化	5
(五) 沉淀物的取向	9
(六) 硬度测量	9
四、参考文献.....	13

引 言

过饱和固溶体的沉淀析出,是固态金属的重要反应之一。这种反应在普通的铝基合金中,已广泛使用。沉淀反应对时效硬化具有决定性的作用,故在高强度铝合金的制造和应用方面,进行了彻底的研究。作为核反应堆控制棒用的 Al-Li 合金同样也存在这种沉淀反应。

Al-Li 合金在时效过程中显微组织变化的资料对制造控制棒及这些棒的辐照损伤研究具有一定的意义。

本文叙述了含 Li 1.5% 和 2.8% 两种 Al-Li 合金的光学和电子显微镜的观察结果。为了分辨沉淀初始阶段形成的极细的粒子,应用电子显微镜是必需的。

总 结

在 Al-1.5% Li 和 Al-2.8% Li 两种合金中,以产生最大硬度所需的时间进行时效处理后,用电子显微镜观察到了沉淀析出的金属间化合物粒子 LiAl 。对 1.5% 的合金,在 275℃ 经 16 小时时效处理后,沉淀物清晰易见,但对 2.8% 的合金而言,则仅需在 275℃ 经 15 分钟时效处理,即可见沉淀物。沉淀物首先在晶界上看到,然后,随时效的进行,在晶粒内部也变得清晰易见。晶粒内部的沉淀产物以棒状存在,其取向或平行于铝基体的 (110) 面,或平行于 (111) 面。

除了金相观察外,硬度测量值亦随时效时间而变化,1.5% 合金的最大硬度值等于 R_E (Reckwell "E") 12, 2.8% 合金则等于 R_{E98} 。

討 論

背 景

若一个合金系滿足下列两个条件,則存在时效硬化現象:
(1) 一种金属在另一种金属中的溶解度随温度的升高而增大;
(2) 沉淀产物和基体之間必須存在一定的結晶学关系。
例如,在本文所研究的合金中,沉淀产物呈棒状,其軸线平行于鋁基体的(110)或(111)面。当一合金在其溶解度范围内加热到互溶的温度后,快速淬火,則第二相留在固溶体内不析出来。随后再进行中温加热一段时间,此时就发生了第二相的沉淀。这种沉淀过程由合金硬度的最初迅速增高而后硬度又随着在中温继续加热或时效的继续进行而降低所表征。合金在时效时,越过了最大硬度值,称为“过时效”。若合金不滿足

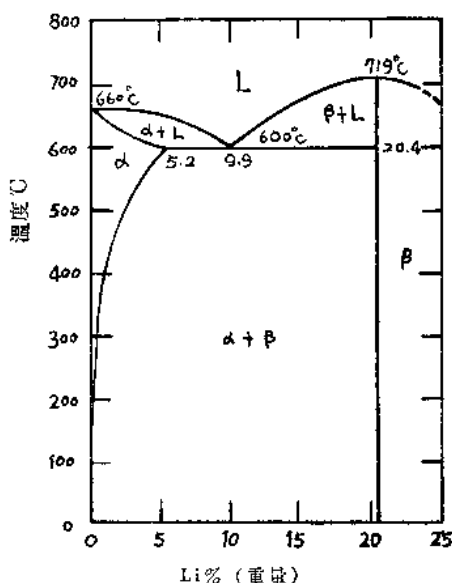


图 1 Al-Li相图中的富鋁部份

現硬度的最大值。关于固溶体沉淀理論的全面評述可參閱文

献[1]。

Al-Li合金相图富铝部份(图1)表明 Al-Li合金符合时效硬化合金的溶解度条件。Li 在 Al中的固溶极限取自Nowak^[2]的测量结果。

材 料

本研究所用的试样是从挤压棒材上切取下来的, 其直径为0.8吋。挤压坯料的直径为8吋, 是由纯度为99.95%的Al和99.98%的Li配制而成, 其名义Li含量为1.5%和2.8%(重量)

实 驗 技 术

热处理

Al-1.5%Li和Al-2.8%Li 两种合金的热处理温度是相同的。固溶处理的温度为525℃, 保温2小时, 快速淬入室温的水中。然后将试样置于电阻加热的马弗炉内进行275℃时效(空气中加热), 经预定时间保温后淬入水中。热处理后, 将3/8吋试样片沿纵向切成两半, 而且仅仅观察试样的中心部份。这一操作是必要的, 因为Li从试样中扩散出来并在试样周围形成宽为0.050吋的贫Li带。

金相试样的制备

全部试样均经600#砂粗磨, 然后再用1微米的金刚砂抛光。应用了多种浸蚀剂浸蚀, 以保证不产生由单一浸蚀剂所引起的假象, 并发展了制备辐照试样可能应用的技术。浸

蝕程序列于下表。

浸 蝕 程 序

化学抛光 ^[6]		HF浸蝕	
成份: H_3PO_4	70毫升	成份: HF	1毫升
H_2SO_4	25毫升	水	99毫升
HNO_3	5毫升		
溫度: 85到100°C		溫度: 环境温度	
時間: 浸15到30秒		時間: 浸10秒	
电解抛光 ^[6]		点腐蝕 ^[7]	
成份: 甲醇	100毫升	成份: HNO_3	50毫升
HNO_3	100毫升	HCl	48毫升
HCl	4毫升	HF	2毫升
电流密度:	4安/厘米 ²	溫度: 10°C	
溫度: 环境温度		時間: 擦拭	5秒
時間: 15到30秒			

电子显微镜法的复膜

采用了两种不同的复膜技术。第一种为氧化膜法, 这种技术广泛地应用在鋁及鋁合金^[3]中。試样在磷酸氢二鈉和硫酸溶液中进行阳极处理, 电压为40伏。阳极处理所产生的氧化膜用浸入法加以剝除, 此时, 試样先浸于过饱和的氯化汞溶液中, 然后再浸于水中。这样, 由于內层鋁的汞齐化作用, 使氧化膜从表面上脫离下来。剝离后, 复膜在10% (体积) 的HCl溶液中洗滌。不需要投影复膜。

第二种技术是把碳直接蒸发到试样表面而形成复膜。此时,不需用隔离层。用浸入法剥离复膜。其程序是先浸于1% (体积) 的HF溶液中,然后再浸于水中。

时效过程中显微组织的变化

当进行时效时,在1.5%和2.8% Li 合金中,观察到了相同的显微组织的变化。首先在晶界上看到沉淀粒子,然后,出现在晶粒内部。其结果如图2所示。图2可用的试样为2.8% Li 的合金,先经化学抛光,后用氧化膜法复膜。

图2b和2d所示的“小泡”(mound)可认为是化学抛光及阳极处理对沉淀粒子侵蚀而造成的腐蚀坑。对第二相粒子的这种侵蚀作用,也曾为其他一些研究人员观察到过^[3]。正如金相照片所指出的,起初,“小泡”的浓度随时效时间的增加而增加,然后降低。同时,孤立的棒状粒子生长。这样一种沉淀过程的次序是符合经典的时效图象:沉淀物首先以微小的粒子呈现,其数量随时间而增加,达到极大值后随时间而减少。

时效早期阶段可见到的“小泡”和Al-Cu合金中呈现的沉淀物相似可认为是一种过渡性的沉淀产物。在Al-Cu合金中,最初形成的沉淀物是亚稳定的过渡相 θ' ,进一步时效时,它转变为 CuAl_2 相^[1]。即使用电子显微镜也不易分辨出来 θ' 相粒子,所以,通常用X射线衍射技术来发现它的存在。但是,如果在Al-Li合金中存在这种过渡相,则就比较容易观察到。因为,Li更容易与化学浸蚀剂相互作用。在时效后期所观察到的棒状粒子为沉淀产物最终形成的 LiAl 。



2a 固溶处理



2b 时效15分钟

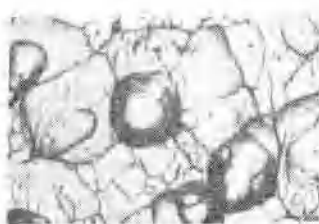
試样經525℃2小时固溶处理后水淬并在275℃时效



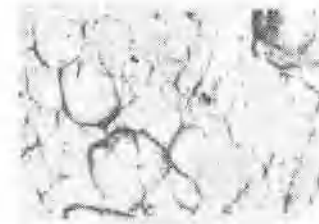
2c 时效45分



2d 时效1小时



2e 时效2小时



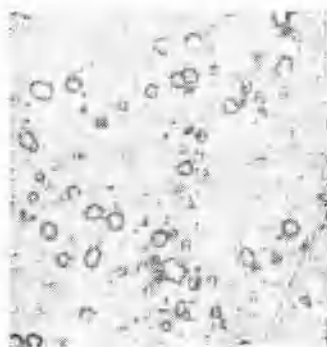
2f 时效4.5小时

最初观察到的沉淀是在晶界处形成“小泡”(图2b和2c)。继续时效时,晶粒内部出现“小泡”和棒状沉淀物(图2d和2f)图2a中的白色斑点为复膜疵病(Artifact)

图2 2.8% Li合金时效过程中显微组织的变化
(試样經化学抛光,氧化膜复膜)

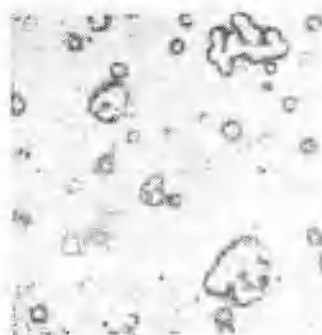


3a 固溶处理

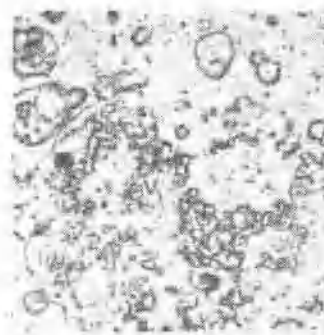


3b 时效16小时

試样經523℃ 2小时固溶处理后水淬并在275℃时效



3c 时效26小时



3d 时效44小时

沉淀物(圓形沉淀物)的浓度随时效時間而变化的趋势和 2.8% Li 合金相同,但未見棒状沉淀粒子。过时效时,粒子发生聚集(图 3d),图 3a 中圓形小点为复膜斑病,

图 3 1.5% Li 合金时效过程中显微組織的变化
(試样在 HF 酸溶液中浸蝕,氧化膜复膜)

Hunter 和 Robinson^[4] 也观察到在所有的试样中的亚晶界的网状分布。他们在制备金相试样时曾用 Alcoa R-5“透明浸洗液”(Bright Dip) 作为化学抛光剂。所谓“化学抛光剂”的含义是一种仅起抛光作用而不浸蚀试样的溶液, 同时, 又不像电解抛光那样需加外电压。本研究所用的化学抛光剂和 Nowak^[2] 所用的相同(他用此试剂研究 Li 在 Al 中的固溶度)。

对 1.5% Li 合金的试样进行时效, 在 1% HF 酸水溶液中浸蚀后进行观察。图 3 为显微组织的一些图例, 其组织变化的特征和 2.8% 合金相似。如图 3d 所示, 当过时效时, 沉淀物聚集成许多大块。虽然沉淀物的浓度随时效时间而变化的趋势和 2.8% 合金相似, 但是, 在用 HF 浸蚀的含 1.5% 的试样中, 观察到较多的沉淀粒子。可以认为, 产生这种结果是由化学抛光剂和浸蚀剂两者腐蚀作用的类型不同, 以及电子显微镜焦距深度不同而引起的。化学抛光剂使 LiAl 粒子溶解而留下了浅坑, 这种浅坑在某些情况下是看不见的, 因为它在复膜中并不产生锐边。HF 浸蚀剂腐蚀 LiAl 粒子和基体间的界面, 从而产生了在显微镜下易见的明显的环状凹坑。比较图 2 和图 3, 即说明了此种腐蚀类型上的差异。然而, 在用 HF 酸浸蚀的试样中, 不存在棒状粒子这一事实, 尚无适当的解释。

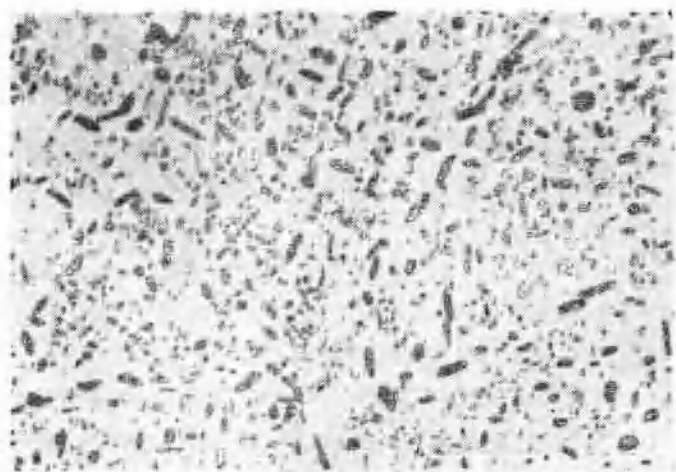
在过时效的电解抛光试样中, 观察到棒状粒子(如图 4 所示)。这种粒子应确认是棒状而不是片状, 因为在图 4a 中, 仅观察到棒及小黑点两种形态的组织, 可以认为, 小黑点是棒的露头端, 在图中并未见到相当于片状粒子表面的大的圆形粒子, 所以, 在显微镜下观察到的这种组织, 是棒状沉淀物的纵向和横向截面。

沉淀物的取向

在一切时效硬化的体系中，基体和沉淀相間总存在着一定的結晶学关系。在 Al-Li 系中也存在这种关系。2.8% 合金的試样，經 4 小时时效后形成了棒状粒子。用含 HF 的王水浸蝕。我們知道，这种試剂所造成的腐蝕坑，其边平行于鋁的 (100) 面。由图 5 可看出，沉淀物的棒軸大致和四方形腐蝕坑的对角线相平行，即与 (100) 面呈 45° 的交角。在 Al 中，(110) 和 (111) 两晶面与 (100) 面的交角接近 45° 。由此可知沉淀物的取向和 (110) 或 (111) 面相平行。在 Al-Ag, Al-Zn 和 Cu-Sn 系中，也曾观察到沉淀物和基体 (110) 或 (111) 面之間的这种結晶学关系。

硬 度 測 量

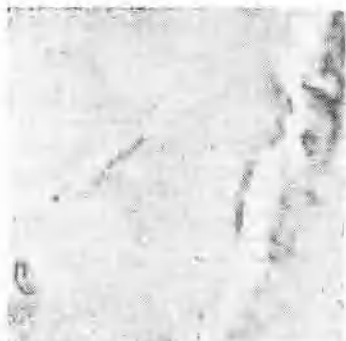
无论 1.5% 或 2.8% 合金，所測得的硬度都和时效的时间有关。硬度測量就在作金相观察的試样上进行。图 6 中的曲线綜合了測量的結果。对 1.5% 合金而言，最大硬度值为 $12R_E$ ，出現于时效 28 小时处。2.8% 合金的最大硬度值为 $98R_E$ ，出現于时效 25 分钟处。必須指出，这里的硬度仅适用于 275°C 时效。达到最大硬度所需的时间和形成最初可見的沉淀粒子(在电子显微鏡下)所要求的时间几乎完全一致。图 6 曲线中所存在的最大值表明，Al-Li 合金是一种真正的时效硬化合金。



光学显微镜照相



电子显微镜照相(碳复膜)
晶粒内部的棒状粒子



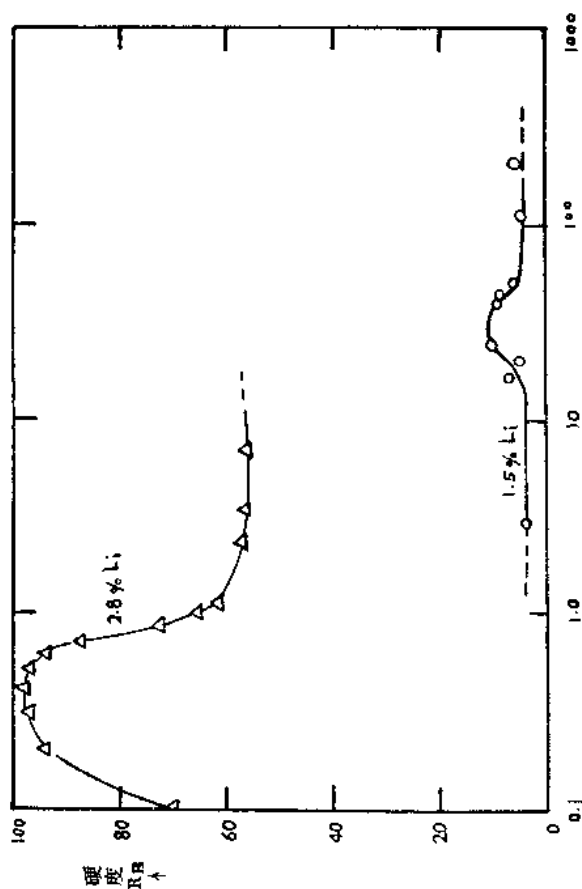
电子显微镜照相(碳复膜)
晶界上的沉淀产物

2.8%合金的试样，经固溶处理并在275℃时效12小时
图 4 过时效试样中的棒状粒子(电解抛光的试样)



在平行于腐蚀坑对角线的晶面上形成的沉淀物，腐蚀坑的边
代表 Al 基体的 (100) 面

图 5 沉淀粒子的取向
(试样经化学抛光和坑蚀剂中浸蚀，氧化复膜)



时效时间 (小时)

(时效温度 275°C)

图 6 Al-Li合金的时效曲线
(1.5%和2.8%Li的合金)

参 考 文 献

- [1] Geisler, A. H. "Precipitation from Solid Solutions of Metals", in National Research Council, Committee on Solids. Phase Transformations in Solids. New York, Wiley, 387 (1951).
- [2] Nowak, S. K. "Solid Solubility of Lithium in Aluminum". J. Metals, 8, 553-556 (1956).
- [3] Keller, F. and Geisler, A. H. "Application of Electron Microscope to Study of Aluminum Alloys." Trans. AIME, 156, 82-99 (1944).
- [4] Hunter, M. S. and Robinson, D. L. "Revealing the Subgrain Structure of Aluminum". J. Metals, 5, 717-722(1953).
- [5] Barrett, C. S. Structure of Metals, Crystallographic Methods, Principles, and Data. 2d ed. New York, McGraw-Hill, 548-552 (1952).
- [6] Tegart, W. J. The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in Research and Industry. London, Pergamon Press (1956).
- [7] Lacombe, P. and Beaujard, L. "The Application of Etch-Figures on Pure Aluminum (99.99%) to the Study of Some Micrographic Problems". J. Inst. Metals, 74, 1-16(1948).

书号：核材-7006

定价：0.10 元