

金屬學問題

第一集

哈爾濱工業大學

1962. 12

目 录

研究報導

- 1 Al-Mg-Si 合金形变时效强化本質的研究.....許守廉 (1)
- 2 Ti-Al-Ni 三元合金状态图之研究.....吳忍畊 (21)
- 3 Ti-Al-Ni 三元合金力学性能之研究.....吳忍畊 (29)
- 4 奥氏体中溫轉变的产物.....雷廷权 (37)
- 5 回火鋼的原子間結合力.....雷廷权 (59)
- 6 体心立方金屬的“解理”破断过程.....姚 枚 (69)
- 7 鑄鉄結晶中的相位对应.....陈熙琛 (83)
- 8 关于鋼材分类的几点意見.....姚 枚 (97)
- 9 論 Larson-Miller 参数的本質陈鴻宾 (105)

文 献 綜 述

- 10 結構鋼的形变热处理.....戚正风 (113)
- 11 过渡型不銹鋼.....姚 枚 (127)

試 驗 方 法

- 12 鋼中碳化物相的热磁秤法研究.....雷廷权 (143)
- 13 快速蠕变試驗的研究.....陈鴻宾 (151)
- 14 鈦合金的悬空熔炼方法.....吳忍畊 (161)
- 15 关于沙其闊夫儀器問題的探討.....常慰祖 (169)

Al-Mg-Si合金形变—时效强化本質的研究

許 守 廉

內 容 提 要

本文以X綫結構分析方法研究了不同形变—时效規程下Al—Mg—Si合金基体精細結構、位錯密度、点陣常数及織构的变化，以热电性方法研究了不同形变—时效过程中沉淀相析出与集聚的动力学曲綫，以力学性方法研究了沉淀相与基体精細結構对合金强度与塑性的綜合影响。根据实验数据求出了形变—时效过程中Mg与Si的扩散激活能、扩散系数及变形度对它們的影响。推算出在时效率处沉淀相的临界尺寸与临界間距。从而討論了变形对时效类型的影响、形核与位錯密度間的关系、Mg₂Si与Si两种沉淀相析出的次序和在强化作用中的分别与相互作用以及沉淀相与基体精細結構在强化合金中的主次地位。概括了它們間的規律，提出了掌握与發揮Al合金形变—时效强化的看法及对某些工艺問題的解釋。

一、試驗方法及結果的討論

合金由純度99.7%的Al和Al—Mg、Al—Si中間合金熔配制成。其化学成份为：0.40—0.44%Mg，0.58—0.62%Si，0.13—0.22%Fe，

以冷拔方式进行变形，变形度按 $\frac{d_0-d}{d_0} \cdot 100\%$ 計算。

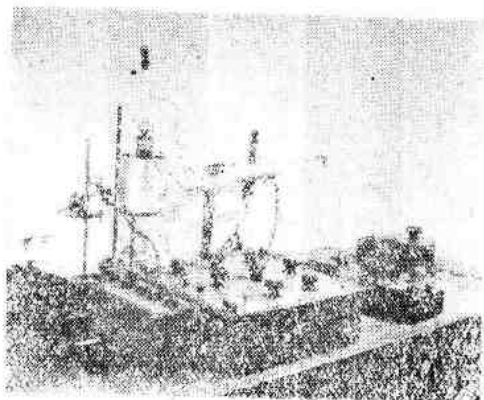


图 1. 热电势測量裝置

热电势是以德制高精度电位差計(R-F-T, VEB)測量的(图1)。

标准样經充分退火。由被测样及标准样組成的电偶热端保持 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、冷端保持 -75°C ，两端溫差为 100°C 。試样直徑1毫米，长250毫米，測量誤差約1%。

力学性能是在500公斤拉伸試驗机上进行的，試样直徑4毫米，有效长度100毫米，强度值誤差 $<1.3\%$ 。

X綫結構分析用捷“MIKROMETA”

及德“SIEMENS”以Cu与CoK α 摄影。点陣常数用背射法測量以銀粉标距，誤差小于0.00024Å。衍射綫强度分布曲綫用苏“MФ-2”微光度計測量。

为了分清形变与时效的单独作用及其相互影响，本文对純变形、純时效及形变—时效三个方面分別进行了研究。

1. 純变形研究。

試樣經長期充分退火（按點陣常數隨變化到固溶體完全分解為止）後，進行冷拔變形。變形度為17%、55%與95%。變形後在160°C 保溫。

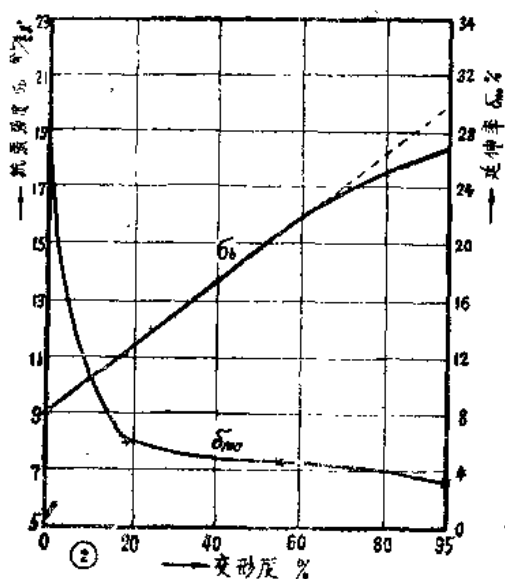
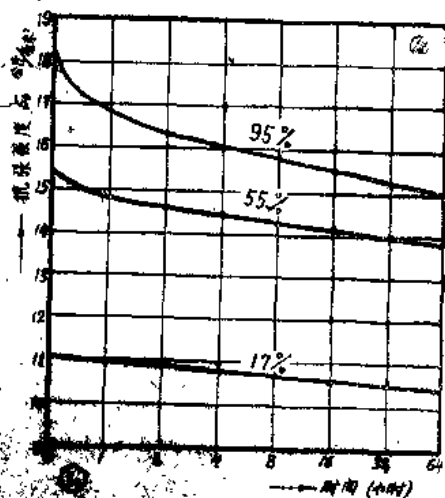
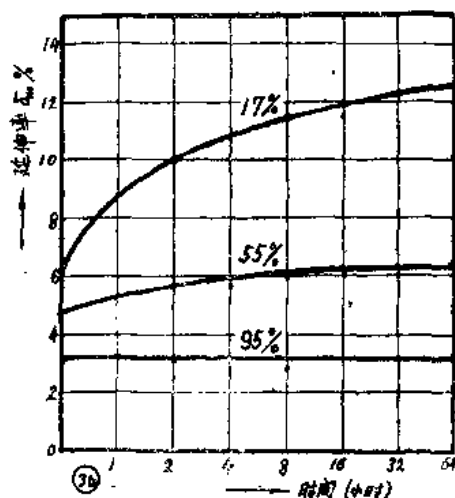


圖 2. 變形對退火合金的強化

根據實驗結果（圖2）可看到隨變形度的增加，合金幾乎成直綫地強化。經95%變形後，抗張強度由9公斤/毫米²提高到19公斤/毫米²。而在以後160°C 的保溫過程中變形合金產生了不斷的回复（圖3a、b）。即予變形的強化因素逐漸衰減。



(a)



(b)

圖 3. 退火+變形在160°C之回复过程 a) σ_b , b) σ_{100}

根據金相分析，得知變形主要是通过碎化晶塊強化合金的。由圖4可看到退火合金的晶粒由斑點組成，晶粒十分粗大，尺寸約在 $2 \cdot 10^{-2}$ 厘米左右。而變形後，晶粒尺寸細化到 10^{-4} 厘米以下，約縮小了兩個數量級以

上。此外，冷拔变形使晶块产生了择优取向，结构轴为 $[111]$ 。

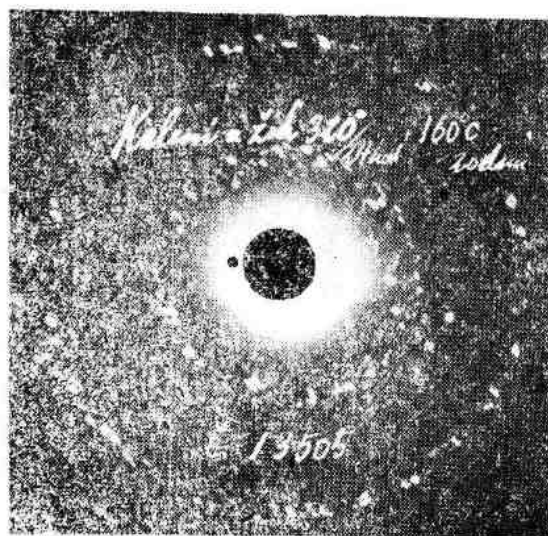


图 4. 退火状态

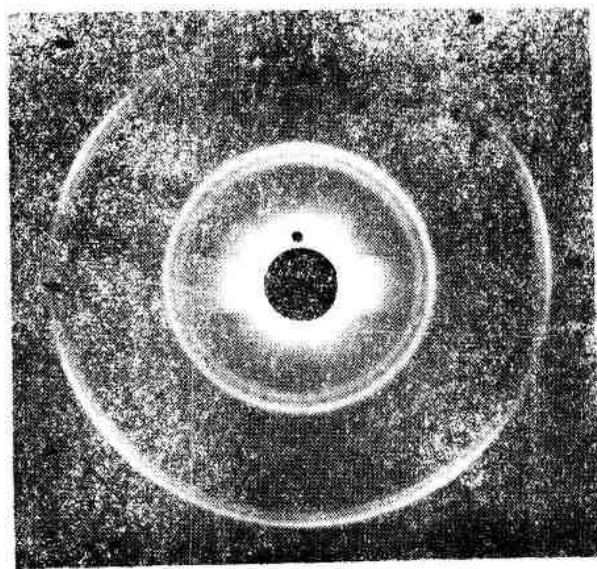


图 5. 退火+5%变形

按图1所示，变形度超过 55% 以后，合金的强化程度较直线规律（虚线）逐渐减低。这很可能是在高度变形过程中，由变形所产生的热量使合金得到一定的回复，因而图5中的衍射环虽具有明显的结构特征，但由于不存在第二类内应力，所以双环还是很清晰明锐的。Al 属第一类回复，也即易于回复的金属，因而这是可以理解的。

变形与回复对热电性影响很小，变化范围 $<2 \cdot 10^{-6}$ 伏。

总之，对退火合金说来，冷变形通过细化晶块、增加亚晶界、可显著地使合金强化，而第Ⅱ类内应力，看来只是次一级的影响因素。经变形强化的合金处于不够稳定的

状态，在較高的温度下，合金很易由于回复而逐漸軟化。

2. 淬火合金的时效强化研究。

合金經 $525 \pm 2^\circ\text{C}$ 淬火后，抗張强度較退火状态显著升高(由 9 公斤/毫米²→15.5 公斤/毫米²)，并在以后的时效过程中不断强化。时效中合金的各种性能变化規律见图 6 (a) 与 (b)。值得注意的是，虽然在 160°C ，64 小时的时效过程中抗張强度 σ_b 已升高到 27.5 公斤/毫米²，热电势也产生了不小的变化，但它們都在一直升高而未到極点，点陣常数也未产生变化。这說明溶質原子扩散較慢，只是在固溶体内进行了極大的富集，但尚无較多析出，是屬析聚型* 时效硬化的。

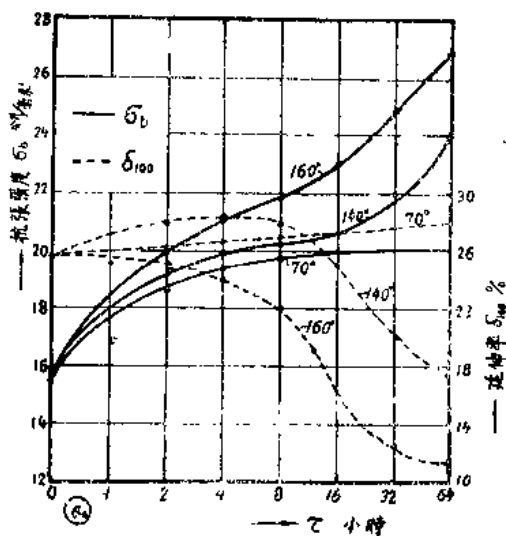


图 6 (a)

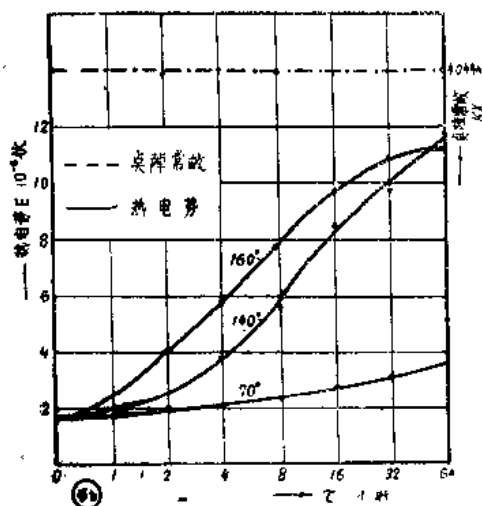


图 6 (b)

图 6. 时效中各种性能之变化規律 (a) 力学性能 (b) 热电势与点陣常数

* 属析聚型* 时效硬化的。

根据 x 綫結構分析的结果 (图 7 *a*、*b*、*c*) 可看到在时效过程中衍射环仍呈斑点状说明基体的晶粒相当粗大、由綫条强度比得晶块尺寸約 10^{-3} 厘米。同时, 斑点也都較清晰, 说明应力不大, 即說, 此时基体的精細結構虽較退火 + 95% 变形的試样大百倍, 但析聚硬化的效果 ($\sigma_b = 27,5$ 公斤/毫米²) 却远較变形細化晶块的强化效果 ($\sigma_b = 19$ 公斤/毫米²) 高。因而溶质原子集团或彌散質点对晶内位錯运动的阻碍在强化合金上起着决定性的作用、占着首要的地位。所以析聚或彌散硬化在强化合金方式中是应首被考虑的問題。当彌散相不存在或已聚集得十分粗大时, 亚晶界的作用就成为主要的了。

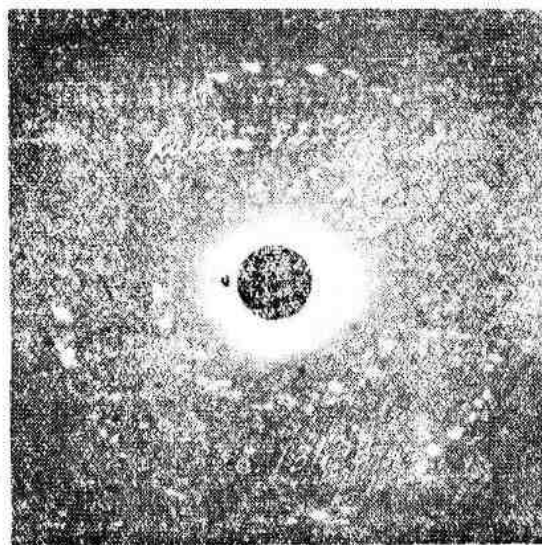


图 *a*. 新淬火状态

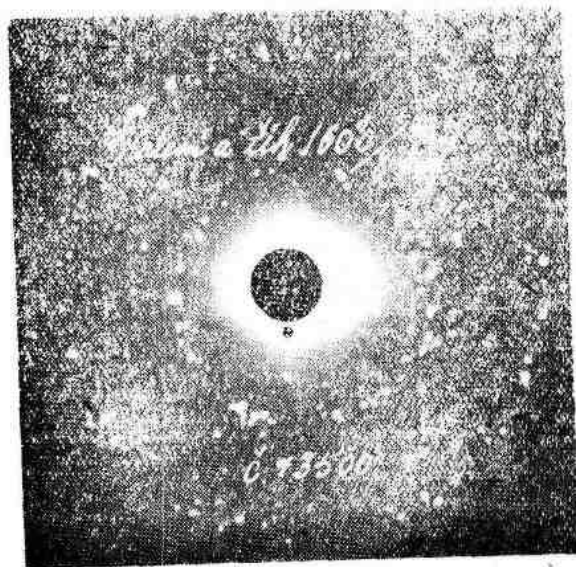


图 *b*. 160°C 时效 8 小时

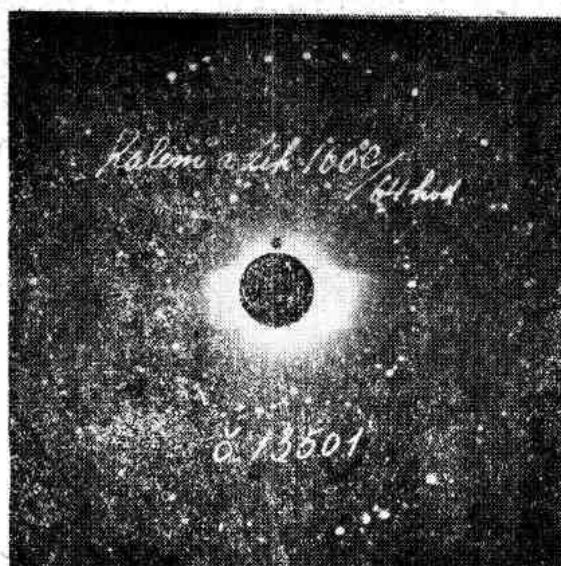


图 7c. 160° 时效 64 小时

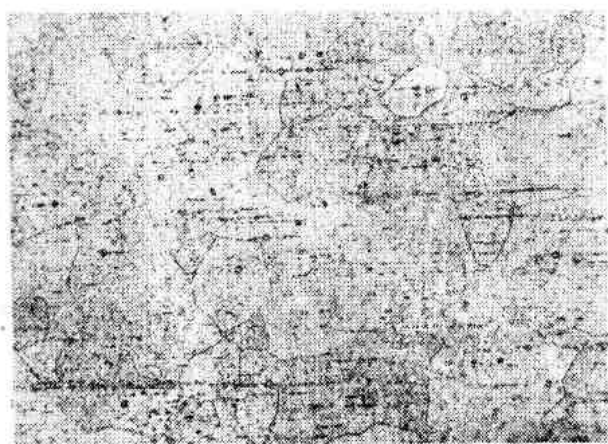


图 8a. 新淬火状态 100X



图 8b. 160°c 时效 8 小时 100X

3. 形变时效的研究效强。

合金淬火后立即冷拔，变形度为 55% 与 95%。如图 9 所示。变形对淬火合金的强化作用较对退火合金尤为显著。它并不等于退火变形强化与淬火强化的简单叠加（如虚线所示），而是有着更大的提高。我们认为，这是在变形过程中已产生了一定沉淀硬化的结果。点阵常数的改变证实了这种推断。

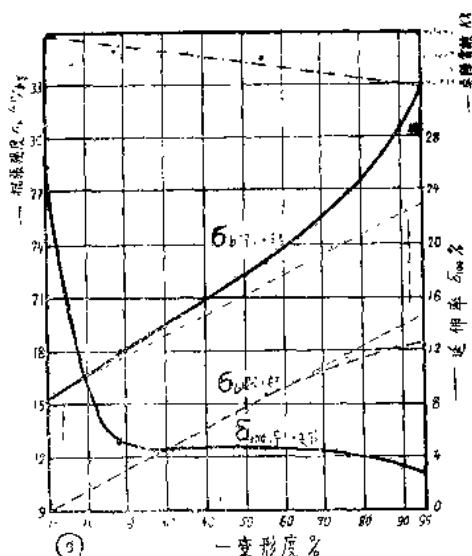


图 9. 变形对淬火合金的强化作用

根据 x 射线结构分析（图 10），得知此时除基体晶粒存在择优取向外，衍射线变得十分漫散。这是由嵌镶块的高度细化及第二类内应力所引起的。在变形时效过程中各种性能的变化如下（图 11a、b、c 及图 12a、b、c）。

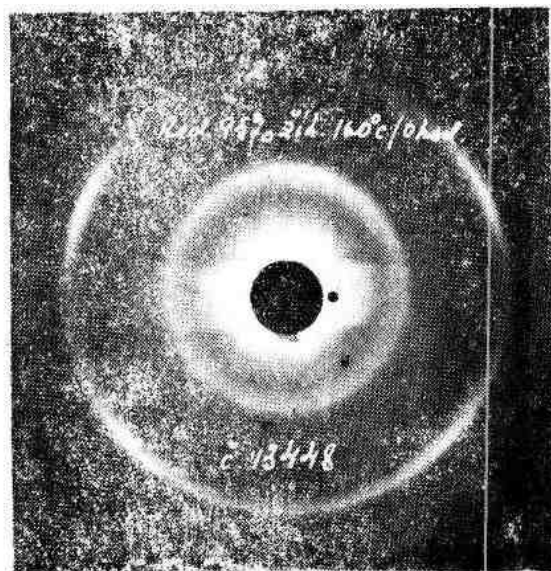


图 10 淬火+55%变形

55%变形 + 时效	β 真实变宽 $\times 10^{-3}$ 弧度	D 嵌镶性 尺寸 A	ρ 位错密度 厘米 ⁻²
变形后	16, 4	610	$1, 8 \cdot 10^{11}$
160 °C / 4小时	19, 6	510	$2, 56 \cdot 10^{11}$
160 °C / 8小时	15, 1	660	$1, 5 \cdot 10^{11}$
160 °C / 64小时	13, 1	770	$1, 1 \cdot 10^{11}$

11c.

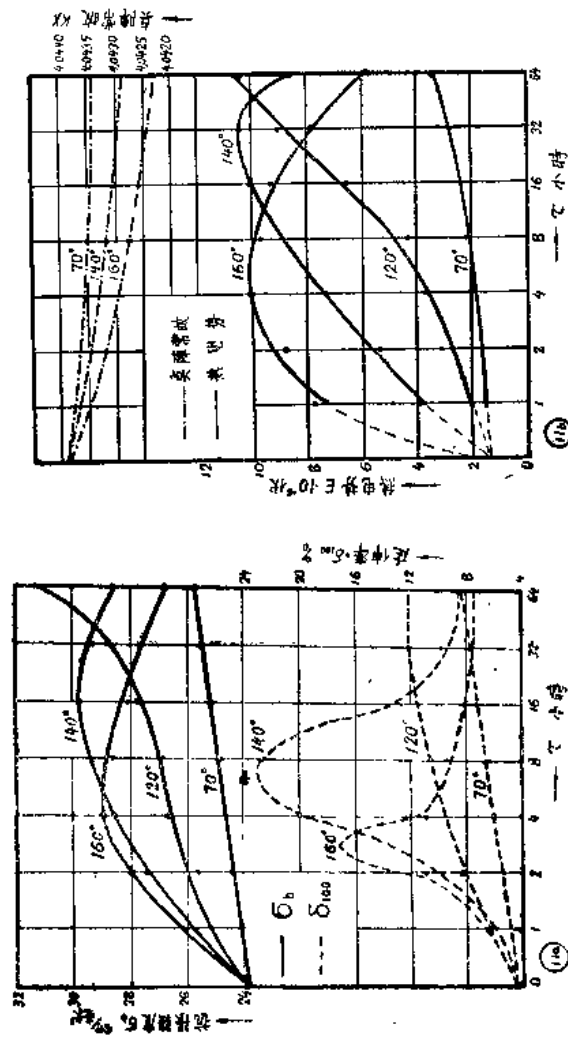


图 11. 淬火+55%变形+时效之各种性能之变化

95%变形 + 时效	β 真实变宽 $\times 10^{-3}$ 弧度	D 嵌块尺寸 A	ρ 位错密度 厘米 ⁻²
变形后	27	380	$4.9 \cdot 10^{11}$
160°C / 2小时	25	400	$4.2 \cdot 10^{11}$
160°C / 16小时	18.3	550	$2.2 \cdot 10^{11}$
160°C / 64小时	14.8	680	$1.5 \cdot 10^{11}$

12c.

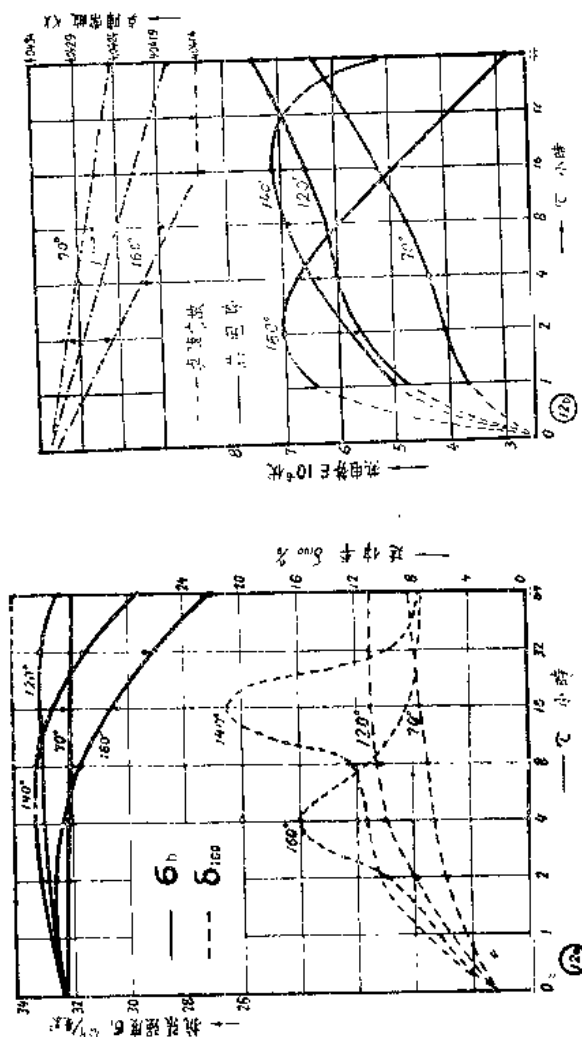


图 12. 淬火 + 5% 变形 + 时效之各种性能之变化

由图 11a 看到 55% 变形后在时效过程中合金又得到进一步的强化。并在不同温度与时间里出现时效峰值（强度最大值）。与时效峰相对应的得到最小碳块尺寸与最高位错密度（图 11c）。图 11b 中点阵常数之变化，首先告诉我们，这与纯时效不同，此时为沉淀型时效硬化，并且还反映出时效过程中基体合金贫化或溶质原子析出的程度。热电势的改变标志着沉淀相析出与集聚的动力学曲线。这些变化完全被溶质原子的扩散所控制着。值得注意的是，160°C 时效中强度峰与热电势峰均产生于 4 小时的保温之后，而在 140°C 时，热电势峰却较强度峰迟后了一倍时间。此外，在 120°C 时效中强度变化曲线上与纯时效时规律相同，都有一定平台阶段。这均是应予以研究的问题。

延伸率的变化也是具有最大值的。我们认为可能是变形的回复（图 3b）与时效的硬化（图 6a）两个相反作用的结果。这是有利于合金的综合性能，使用或进一步加工及变形强化的好现象。

95% 变形后时效中各种性能变化（图 12a、b、c）的特点是各个峰出现的时间均较 55% 变形时大为提前。显然，这是形变催化时效的结果。

从综合前面实验结果所得到图 13 中淬火 + 变形 + 160°C 时效之强度曲线看来，说明析聚型时效硬化（0% 变形时）较沉淀型时效硬化效果高，在两峰值处沉淀型时效硬化的效果相同，不随变形度（55% 与 95%）而改变，它是叠加在基体强化基础之上的。基体强度大，两者相加最终强度就高。所以它既高于又平行于淬火 + 变形的强度曲线。

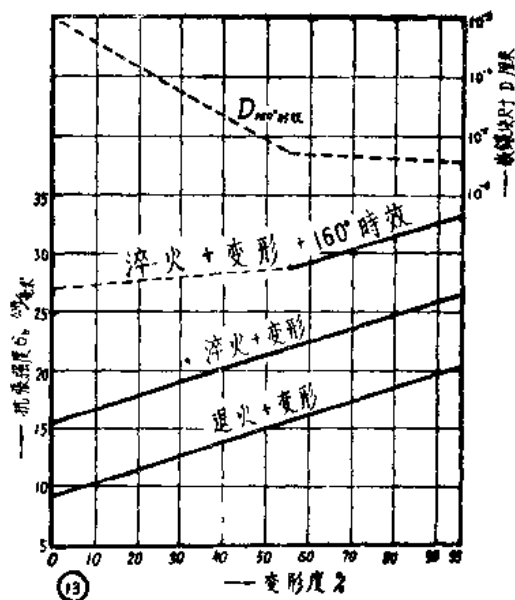


图 13. 形变强化、固溶体强化、沉淀硬化及碳块大小间的各种关系

总结前面讨论，对形变——时效强化可得如下几点论断：（1）变形具有强化基体与催化时效两方面的作用，变形使析聚型时效硬化转变为沉淀型时效硬化。（2）在强化合金作用上时效硬化是第一位的，碳块细化是第二位的。（3）析聚硬化效果高于沉淀硬化系两者对位错运动阻碍机构之不同，位错通过 G、P₂，而非按 Orowan 机构绕过析出相。同时沉淀脱溶远在此后，故不进行变形时的纯时效峰为析聚硬化峰。

(4) 根据强化效果, 55%变形 160°C 4 小时时效之沉淀相大小与间距应和 95% 变形 160°C 2 小时时效者完全相同。(5) 采用冰冷下高度变形以控制变形中的析出, 并在较低温度下时效, 估计将达到最佳的强化效果。

三、形变——时效强化的理论分析

为了研究形变催化时效的本质、临界扩散度的大小、各扩散相的沉淀次序、相互关系及对强化曲线的影响, 从而概括它们间的规律与发挥形变——时效强化的作用, 进行了以下的分析。

我们知道, 时效是受基体溶质原子扩散所控制的过程。因此, 根据扩散原理, 各峰值的温度和时间 τ 之间, 应该存在

$$\tau_1 e^{-\frac{Q}{RT_1}} = \tau_2 e^{-\frac{Q}{RT_2}} \text{ 或 } \tau_1 = A e^{\frac{Q}{RT_1}} \quad \tau_2 = A e^{\frac{Q}{RT_2}} \quad (1)$$

的关系式。现将对应各曲线上峰值的 τ , 表于表 1,

表 1

变 形 度	强 度 峰		热 电 势 峰	
	温 度 $t^\circ\text{C}$	时间 τ 小时	温 度 $t^\circ\text{C}$	时间 τ 小时
55%	160°	4	160°	4
	140°	16	140°	32
95%	160°	2	160°	2
	140°	8	140°	16

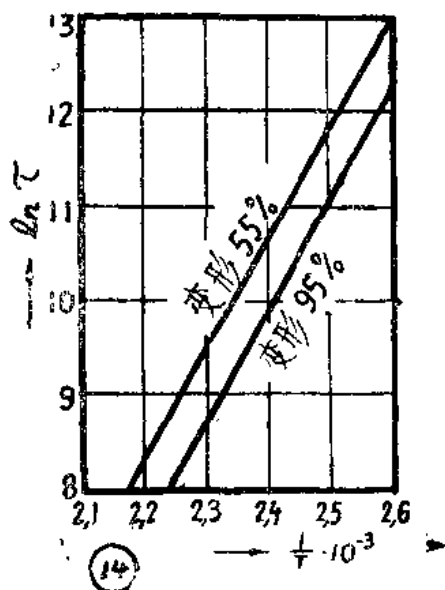


图 14. 根据强度峰做出的关系线

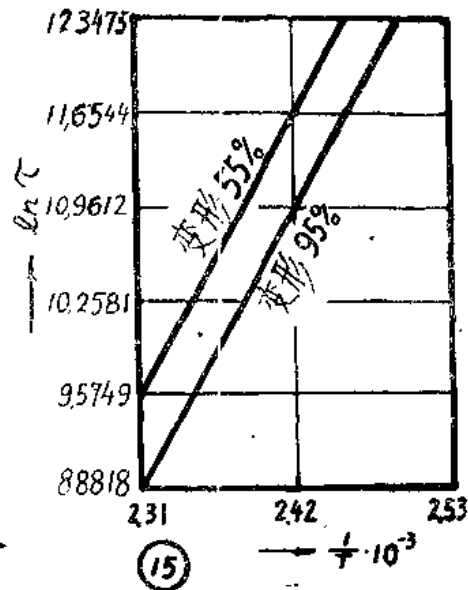


图 15. 根据热电势峰做出的关系线

根据表1各值做 $\ln \tau$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系线如图14.15 由(1)式得

$$\ln \tau = \ln A + \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

故由直线的斜率 $\frac{Q}{R}$, 可求出扩散激活能 Q 。

根据图14求得 $Q = 25600$ 卡/克原子。

根据图15求得 $Q = 38000$ 卡/克原子。

将求得之值与 Уманский [1] 及 F. Bollongrath [2] 的实验数据比较(表2), 证明我们所得的结果是正确的。

表2

溶 剂	扩 散 元 素	扩散激活 Q 能 (卡/克原子)		
		Уманский 表 42	Bollongrath 实 验 值	本文求得之值
Al	Mg	38500	40000	38000
Al	Si	31400	/	25600

由计算出的扩散激活能得知 热电势峰受 Mg 原子扩散所控制, 因此, 证明它确实反映了沉淀相 Mg_2Si 的析出动力学曲线。但强度峰受 Si 原子的扩散所控制, 却是难以理解的。因为根据前人的大量工作 [3], [4], [5], [6], [7], 我们早已知道 Mg_2Si 是该合金的主要强化相。Si 原子的扩散较易, 因此, 强度峰应该受强化效果高但扩散慢的 Mg 原子控制才合理。为此, 进一步分析如下。

图 14.15 及求得的 Q 值说明形变对溶质原子的扩散激活能并无影响, 只是减小 $\ln \tau - \frac{1}{T}$ 关系直线在纵轴上的截距。即变形大, $\ln A$ 小。

根据扩散的抛物线定律 [1],

$$s^2 = 6\tau D = 6\tau D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3)$$

$$\text{得} \quad \tau = \frac{s^2}{6} \cdot \frac{1}{D_0} \cdot e^{\frac{Q}{RT}} = A e^{\frac{Q}{RT}} \quad (4)$$

$$\text{故} \quad A = \frac{s^2}{6} \cdot \frac{1}{D_0} \quad (5)$$

所以, A 与扩散系数 D 中的常数项 D_0 成反比。即变形使扩散系数中的 D_0 增大, 从而催化时效过程的进行。

根据 Cottrell 和 Bilby 提出的应变时效理论和为 Harper 所推广的溶质原子在 τ 时间内分聚到位错去的分数 f 的公式 [8]

$$f = 1 - \exp[-\alpha \rho (A D \tau / kT)^{2/3}] \quad (6)$$

$$\ln(1-f) = -\alpha \rho (AD\tau/kT)^{2/3} \quad (7)$$

即可将不同变形度时的扩散系数 D 求出。

其中： f 为在 τ 时间内到达位错，溶质原子占单位体积内溶质原子总数的百分比。

α 为常数项 $-3(\pi/2)^{1/3}$

ρ 为位错密度厘米⁻²

$A = 4\pi e b \gamma^3$ 对本合金 $A = 8.65 \cdot 10^{-21}$ 尔格厘米

$k = 1.37 \cdot 10^{-16}$ 尔格/度 —— 玻兹曼常数

f 值可根据时效过程中点阵常数的变化求出。

$$f = \left(\frac{d_{\text{淬火}} - d_{\text{时效}}}{d_{\text{淬火}} - d_{\text{退火}}} \right) \cdot 100\%$$

ρ 值可根据 x 射线真实变宽求出 [9]、[10]、[11]。对 (333) 线 $\rho = \frac{2}{3} 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

因此，当 95% 变形、160°C 2 小时时效时： $f = 60\%$ ； $\rho = 4.2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ； $\tau = 7200$ 秒； $T = 433^\circ \text{K}$ ，代入 (7) 式，求出 Mg 原子扩散系数

$$D = 430 \cdot 10^{-18} \text{ 厘米}^2/\text{秒}。而$$

$$D_0 = D \cdot e^{\frac{Q}{RT}} = 430 \cdot 10^{-18} \cdot e^{\frac{38500}{866}} = 7.3 \cdot 10^3 \text{ 厘米}^2/\text{秒}$$

同时溶质原子的均方位移

$$S^2 = \tau D = 3.1 \cdot 10^{-12} \text{ 厘米}^2 = 3.1 \cdot 10^4 (\text{\AA})^2$$

因此，溶质原子的平均位移。

$$\bar{\Delta} = (S^2)^{1/2} = 180 \text{\AA}。$$

当 55% 变形、160°C/3 小时时效时， $f = 46\%$ ； $\rho = 2.56 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ； $\tau = 14400$ 秒； $T = 433^\circ \text{K}$ ，代入 (7) 式求出：

$$D = 236 \cdot 10^{-18} \text{ 厘米}^2/\text{秒}，$$

$$D_0 = 4.54 \cdot 10^3 \text{ 厘米}^2/\text{秒}，$$

$$S^2 = \tau D = 3.4 \cdot 10^4 (\text{\AA})^2，$$

$$\bar{\Delta} = (S^2)^{1/2} = 184 \text{\AA}$$

根据扩散原理和图 14、15，知道在同一变形度下 D_0 是不变的，因此两变形度下其它各峰值的相应扩散参数，均可同理求出，列于表 3。

由表 3 看到 95% 变形合金的 D 与 D_0 值均为同温下 55% 变形时的 2 倍，而两者的原子平均位移 $\bar{\Delta}$ 却是相等的（方框内者除外），均约 170 \text{\AA}。这就是说，在同一温度下，95% 变形时效速度应较 55% 变形者快一倍，这与实验数据完全相符；并在达到两峰值时，溶质原子的平均位移完全一样。这证明了图 13 中平行关系的正确与论断 (4) 无误。此外，也完全符合于扩散原理，因为根据扩散抛物线定律，确应存在

$$\tau_1 D_1 = \tau_2 D_2 \quad \text{或} \quad \tau_1 / \tau_2 = D_2 / D_1$$

的关系。这也说明我们所引用的 (7) 式是正确的。

表 3

度变形	时 效 条 件	Q , 卡/克原子	D , 厘米 ² /秒	D_0 , 厘米 ² /秒	Δ , 原子平 均位移, Å	$\bar{S}^2$ 原子均方 位移, (Å) ²	$\frac{1}{S^2}$ · 单位面 积内原 子活动 范围	ρ , 位错密 度, 厘米 ⁻²
1	2	3	4	5	6	7	8	9
95%	160°C/2 小时	38500	430·10 ⁻¹⁸	7, 3·10 ³	120	3, 10·10 ⁴	3, 23·10 ¹¹	4, 20·40 ¹¹
95%	140°C/8 小时	38500	40·10 ⁻¹⁸	7, 3·10 ³	<u>107</u>	1, 15·10 ⁴	8, 70·10 ¹¹	3, 00·10 ¹¹
95%	140°C/16小时	38500	40·10 ⁻¹⁸	7, 3·10 ³	150	2, 30·10 ⁴	4, 35·10 ¹¹	—
55%	160°C/4 小时	38500	236·10 ⁻¹⁸	4, 5·10 ³	184	3, 40·10 ⁴	2, 95·10 ¹¹	2, 56·10 ¹¹
55%	140°C/16小时	38500	23, 7·10 ⁻¹⁸	4, 5·10 ³	<u>116</u>	1, 36·10 ⁴	7, 35·10 ¹¹	—
55%	140°C/32小时	38500	23, 7·10 ⁻¹⁸	4, 5·10 ³	165	2, 73·10 ⁴	3, 65·10 ¹¹	—

注意表 3 中 9、8 两项 它証明了每单位面积 (厘米²) 内, 原子移动区的数目, 恰好正相当于位错密度 从而肯定了形变——时效过程中溶质原子都是向着变形晶体中的静止位错周围扩散聚集的。

从表 3 第 6 项原子平均位移 $\bar{\Delta}$ 值来看, 当 95% 变形时 160°C/2 小时与 140°C/16 小时或 55% 变形 160°C/4 小时与 140°C/32 小时, $\bar{\Delta}$ 均约为 170 Å。它们与热电势峰相对应, 说明决定峰值温度与时间的条件是必须满足溶质原子扩散 170 Å 的平均距离的要求。

表 3 方格中两 $\bar{\Delta}$ 值仅有 100 Å, 远小于 170 Å, 很不合理。且与其它峰值的 D 、 τ 、 $\bar{S}^2$ 间也不符合抛物线定律之关系, 在前面讨论中已指出, 按激活能之计算, 强度峰应受 Si 原子扩散所控制, 故又按 (7) 式所求出之各 D 值与 Si 原子的激活能计算了 D_0 、 $\bar{S}^2$ 与 $\bar{\Delta}$ 诸值, 列于表 4。

表 4

变 形 度	时 效 条 件	Q , 卡/克原子	D , 厘米 ² /秒	D_0 , 厘米 ² /秒	$\bar{\Delta}$, Å
95%	160°C/2小时	25600	$430 \cdot 10^{-18}$	$0.30 \cdot 10^{-2}$	180
		31400	$430 \cdot 10^{-18}$	2,6	180
	140°C/2小时	25600	$102,5 \cdot 10^{-18}$	$0.30 \cdot 10^{-2}$	174
		31400	$82 \cdot 10^{-18}$	2,6	160
55%	160°C/4小时	25600	$236 \cdot 10^{-18}$	$0,168 \cdot 10^{-2}$	184
		31400	$236 \cdot 10^{-18}$	1,37	184
	140°C/16小时	25600	$58 \cdot 10^{-18}$	$0,168 \cdot 10^{-2}$	180
		31400	$43,1 \cdot 10^{-18}$	1,37	160

由此可见, 若各强度峰处按 Si 原子的扩散计算, 则原子平均位移均约 170 Å。兹将 Mg₂Si 与 Si 两种沉淀相在各峰值处的原子平均位移相比较如表 5。

表 5

沉 淀 相	溶 质 原 子 平 均 位 移 $\bar{\Delta}$ Å					
	98% + 160°C/2 小时	95% + 140°C/8 小时	95% + 140°C/16 小时	55% + 160°C/4 小时	55% + 140°C/16 小时	55% + 140°C/32 小时
Mg ₂ Si	180	107	150	184	116	165
Si	180	174	245	184	180	260

根据表 5 可以清楚地看到, 在强度峰处 Si 原子的平均位移均达到 170 Å 的扩散能力; 而在热电势峰处 Mg 原子的平均位移达到 170 Å 的扩散能力。因此, 170 Å 是沉淀相析出的临界尺寸所要求的原子扩散量。并且在 (170)³ (Å)³ 体积范围内按浓度的变化所集聚起来的原子数量就决定了沉淀相的临界尺寸。由此我们算出了 Mg₂Si 相的临界