

鋇及鋇合金的多边形化的研究^{1)*}

譚樹松 М. Л. Бернштейн

提 要

在这工作中,应用金相显微和电子显微的方法,研究了鋇及鋇合金中的多边形化过程,探明了多边形化形成的条件及其发展的规律性。研究结果证实了多边形化对再结晶过程的抑制作用。

同时,采用测定硬度及弹性极限的方法,研究了多边形化对鋇及鋇合金机械性能的影响;结果表明:多边形组织显著地提高了这些性能。

一、引 言

自从多边形组织第一次在食盐晶体中被发现^[1]以来,已经有三十年的历史了;自发现以后,许多学者对这个现象进行了研究。其中,在文献[2]和[3]中表明:多边形化过程,是由于紊乱地排列在滑移面上的过剩同号位错,在退火时排列到垂直于滑移面的方向上而形成相互间具有小角度差别的、有着自己晶格方位的亚晶粒的一个过程。在文献[4—6]中指出:当在金属中发生多边形化时所形成的位错墙,对其他位错的运动来说,是一种很有效的障碍。当具有多边形组织的金属变形时,运动过程的确定,已经不是以个体位错的运动,而是以位错墙的移动来确定。在这个位错墙中,位错是互相牵连着的;所以,一个位错运动的障碍,便会成为整个位错墙移动的障碍,这个时候,位错墙要克服这个障碍所需的能量,要大于单个位错在克服这个障碍时所需的能量。由此可知,多边形化结构一定会引起金属强度的提高。值得指出的是,由于多边形化的形成,将会使再结晶过程变得困难^[5,7]。其影响的因素固然是很复杂的,可是其中之一,可以认为是由于多边形化的结果,使扩散过程变得困难了。

所以,从一系列的理论与实验结果^[8]来看,多边形化有可能成为提高金属机械性能的方法之一;这个方法,尤其对没有相转变的固溶体型合金的强化,显得特别重要。

为此,我们对在鋇及鋇合金中产生多边形化的条件进行了较为系统的研究;同时,研究了多边形化对鋇及鋇合金某些性能的影响。研究的结果表明,我们的某些设想是对的。

二、实 验 材 料

在这工作中,研究了两种工业纯鋇及三种鋇合金: 1. 粉冶鋇, 2. 铸造鋇, 3. Mo-Zr合金, 4. Mo-Ti合金, 5. Mo-Zr-Ti合金。

铸造鋇及鋇合金是在电弧炉中熔炼的。粉冶鋇及熔铸鋇中的杂质含量分别列于表1。

* 1963年3月15日收到。

1) 本工作实验部分是在莫斯科钢铁与合金学院完成的。局部参加本工作的有 Е. Э. Либман, Л. Г. Чернуха。

表 1

	杂 质 含 量 (%)										
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Zn	Ni	Mn	C	O ₂	N ₂
粉冶鉬	0.012	0.007	0.003	0.002	0.001	≤0.01	≤0.001	<0.001	0.015	0.0028	0.25
鑄造鉬	0.012	0.01	0.0025	0.002	0.001	≤0.01	≤0.001	<0.001	0.02	0.0026	0.15

注: 数据是气体分析及光谱分析的结果, 由 ЦНИИЧМ 测定。

由于鑄造鉬及鉬合金所取的原料相同, 并且同时进行熔鑄, 所以, 对合金中的杂质含量沒有分析, 只分析了合金元素含量。其杂质含量可认为与鑄造鉬相近。

Mo-Zr 中含 0.1% Zr,

Mo-Ti 中含 0.5% Ti,

Mo-Ti-Zr 中含 0.1% Ti 和 0.1% Zr。

所有材料首先热鍛成直径为 16 毫米的棒, 然后在旋轉鍛床上进行热加工。在旋轉鍛床上, 材料都鍛成直径为 2.5 毫米的綫材; 之后, 再在拉床上进行拉綫, 分別拉成直径为 2.05; 2.10 及 2.15 毫米的綫材。

經過这一系列的加工之后, 綫材进行了再結晶退火。退火之后, 所有綫材最后被拉成直径为 2 毫米的綫材(拉伸条件見表 2), 这样, 便获得了所須的各种变形量。

表 2

	T 变形温度, °C	φ 原始直径, 毫米	φ 最后直径, 毫米	ε %
单头拉綫机	300—350	2.15	2.0	13%
		2.10	2.0	9%
		2.05	2.0	5%
鏈式拉床	1050	2.15	2.0	13%
		2.10	2.0	9%
		2.05	2.0	5%
鏈式拉床	1150	2.15	2.0	13%
		2.10	2.0	9%
		2.05	2.0	5%

三、实 驗 方 法

1. 組織观察

为了进行金相研究, 我們按以下过程将鉬絲制成了金相样品: 首先按一般方法制备了金相样品, 之后, 再进行电解抛光与电解腐蝕, 以便显出位錯結構的網絡組織。

电解抛光溶液的成分及工作条件如下:

純硫酸(1.84 克/厘米 ³)	80%
工业酒精	20%
电流密度	3—4 安培/厘米 ²
电压	13—18 伏

拋光時間	30—50 秒
正極(+)	被拋光試樣
負極(-)	不銹鋼板

電解腐蝕溶液的成份及工作條件如下:

純硫酸(1.84 克/厘米 ³)	10 %
工業酒精	90 %
電流密度	0.5—1 安培/厘米 ²
電壓	7 伏
腐蝕時間	1—3 秒
正極(+)	試樣
負極(-)	不銹鋼板

按照這個條件進行腐蝕時,在試樣表面上顯出有規則排列的腐蝕坑,這些坑便是位錯在試樣表面上的露頭點¹⁾。

在研究晶粒大小時,試樣經電解拋光後,採用化學浸蝕法來顯出晶界。所用試劑為 10 % $K_4Fe(CN)_6$ + 10 % KOH 的水溶液。

2. 彈性極限的測定

彈性極限是採用測量帶狀試樣彎曲後的殘余變形來計算的^[9]。試樣的長度為 100 毫米,寬為 10 毫米,厚為 0.3 毫米。變形的測量是在經過改裝後的 ПМТ-3 型顯微硬度計上進行。

3. 顯微硬度的測量

顯微硬度是在 ПМТ-3 型顯微硬度計上進行,所用載荷為 100 克。為了消除加工硬化的影響,試樣在機械磨光後都經過電解拋光,以便去掉應力層。

4. 電子顯微觀察

多邊化組織的電子顯微研究是在捷克的“Tesla”型電子顯微鏡上進行。顯微研究所用的樣品,是用表面噴鍍法所製取的碳膜。

四、實驗結果及討論

1. 形成多邊形組織條件的研究

為了尋求最好的變形條件及隨後的熱處理規程,同時,也為了確定產生多邊形組織的規律性,我們對鉬及鉬合金的組織進行了較為系統的金相觀察,同時在電子顯微鏡下進行了研究。我們分別研究了:

(a) 試樣變形後的組織(在 300—350°C 變形及在 1150°C 變形的);

(b) 變形試樣經不同溫度退火後組織的變化(退火溫度為 1000, 1100, 1150, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600°C, 退火時間 1 小時);

(B) 變形試樣在 1150°C 進行退火時,隨着退火時間的變化,其組織變化的規律(退火時間分別為 1 小時、40 小時、100 小時和 150 小時);

1) 此為張少卿同志在包曼工學院所作的實驗成果。詳見其副博士論文(北京圖書館)。

(r) 多邊化組織對再結晶過程的影響。

當試樣在 300—350°C 變形 5% 以後, 晶粒中已出現滑移綫, 變形量增加到 9% 及 13% 時, 滑移綫的數量也隨着增加。

在研究中发现, 試樣經 1150°C 高溫變形後, 多邊化組織在變形狀態的試樣中已經出現(見圖 1); 但是, 這種組織不是整個橫斷面都有, 只是在某一定的區域中出現。

在所有變形量為 9—13% 的試樣上都觀察到: 試樣在變形後再在 1200°C 退火時, 多邊形化獲得了順利的發展。顯然, 這是由於在 1200°C 進行退火時, 使自擴散易於進行, 從而使過剩的同號位錯有條件從它們的滑移面攀出, 而組成這種較穩定的網絡組織。

對在 300—350°C 進行變形的試樣來說, 在 1200°C 退火以後, 雖然促進了多邊形化的發展, 但在試樣橫斷面上所出現的多邊化組織為數不是很多。然而, 對在 1150°C 高溫下進行變形的試樣來說, 在進行隨後的退火時, 大大地促進了多邊化組織的發展, 它所具有的多邊化組織要比在 300—350°C 變形的試樣所具有的多得多。

除此以外, 在亞晶粒大小上也有區別。對在 300—350°C 變形後再在 1200°C 退火的試樣來說, 它所具有的多邊化組織在尺寸上較大, 而經 1150°C 高溫變形的試樣, 它在 1200°C 退火後所獲得的多邊化組織, 在尺寸上要小得多(見圖 2)。這種現象的出現, 也許是由於位錯密度的不同所引起的。可能在高溫下, 變形的試樣具有較大的位錯密度, 而在較低溫度下, 變形的試樣具有較小的位錯密度, 從而使在高溫下變形的試樣, 有大量的位錯來組成數量較多的、尺寸也較小的亞結構。隨着變形量的增加(從 5% 到 9%), 多邊形組織的數量也顯著地增加, 但對變形量為 9% 和 13% 的試樣來說, 其多邊化數量的區別是不顯著的。

從金相研究的結果看, 對用粉冶法獲得的及熔鑄法獲得的純鉬來說, 為了形成多邊化組織, 其最好的退火溫度為 1100°C, 而對所研究的鉬合金來說為 1200—1300°C。與此同時, 我們發現: 退火時間對多邊化的發展過程是有影響的; 對被研究的鉬合金來說, 在 1200°C 退火的時間少於 40 小時的時候, 隨着退火時間的加長, 多邊形化得到了更為充分的发展。對純鉬來說, 在 1100°C 退火 < 100 小時的時候, 也發生類似的現象。從圖 3 可見, Mo-Ti 合金在 1200°C 退火 40 小時後, 出現了最好的多邊化組織, 當退火時間延長到 100 小時和 150 小時, 多邊化組織還沒有發生顯著的變化。因此, 合金元素的加入, 使出現多邊化的退火溫度升高了, 同時也使多邊化組織變得更穩定。

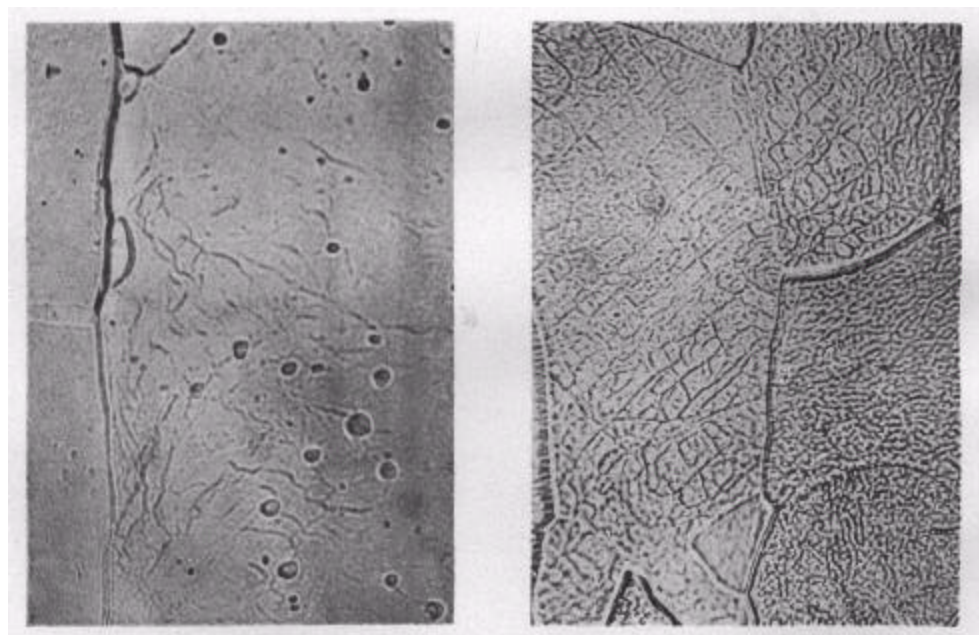
在比較 Mo-Ti, Mo-Ti-Zr, Mo-Zr 合金的金相組織之後發現, Mo-Ti 合金中的多邊形化獲得了最充分的發展, Mo-Ti-Zr 次之, 而 Mo-Zr 合金中, 多邊形化還沒有很好進行; 從電子顯微照片(見圖 4)可見, 大多數的位錯還停留在滑移綫上, 與此同時, Mo-Ti 合金的電子顯微照片表明, 位錯已組成了多邊形的網絡。從這裡可以看出, Ti 的加入使 Mo 的多邊形化過程易於進行。應該指出的是: 多邊化的亞晶界是很穩定的, 在 1600°C 退火 1 小時後 Mo-Ti-Zr 合金中的多邊形化晶界還很好地保存着。

在這工作中, 同時研究了多邊形組織對再結晶過程的影響。對沒具有多邊化組織的純鉬來說, 在 1300°C 加熱 1 小時後, 晶粒已經開始長大, 在 1400°C 退火 1 小時後, 在整個試樣的橫斷面上, 晶粒已經變得很大了。可是, 對首先在 1200°C 退火 1 小時而獲得部分多邊化組織的純鉬試樣來說, 當再在 1300°C 退火時, 沒有發現晶粒的長大, 在 1400°C 退



图1 Mo-Ti 合金变形后的多边形組織
变形溫度 1150°C; $\epsilon\% = 9\%$

×1500



(a) Mo-Ti 合金

变形溫度 300—350°C

变 形 量 9%

变形后在 1200°C退火 40 小时

×1100

(b) Mo-Ti 合金

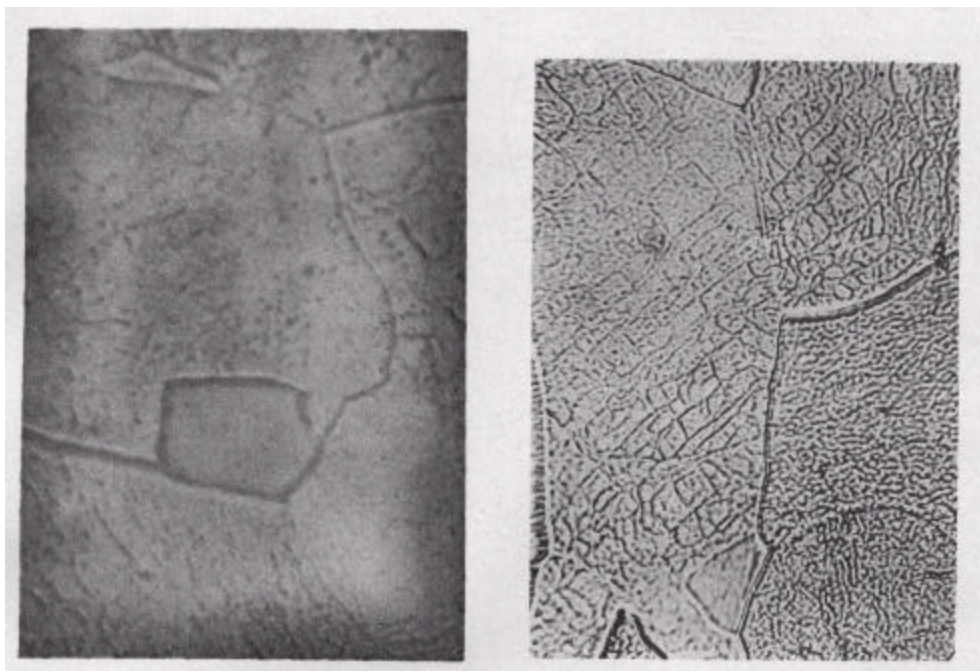
变形溫度 1150°C

变 形 量 9%

变形后在 1200°C退火 40 小时

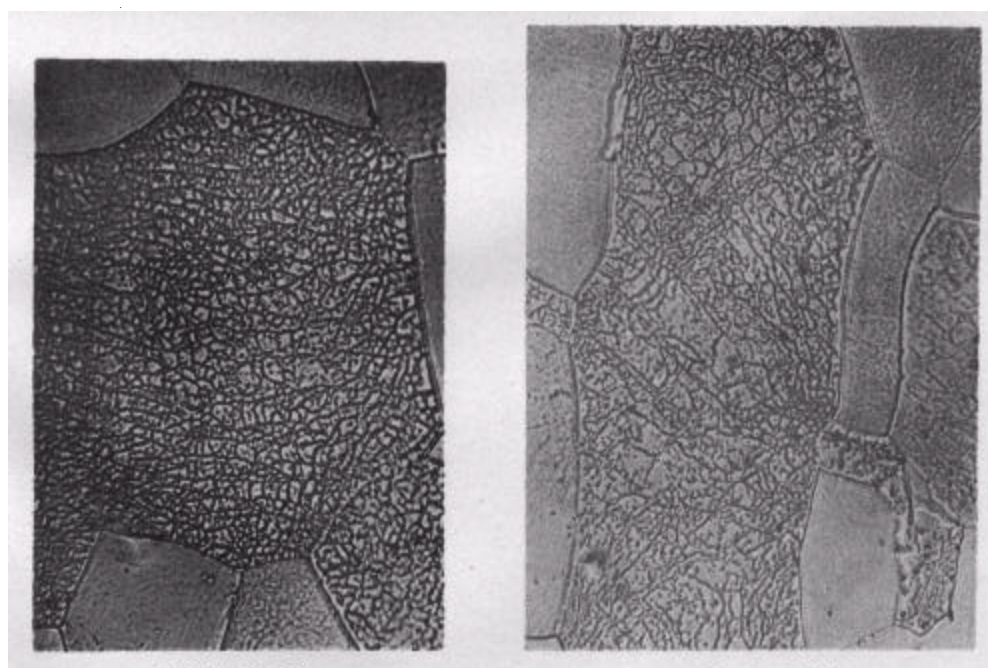
×1100

图 2



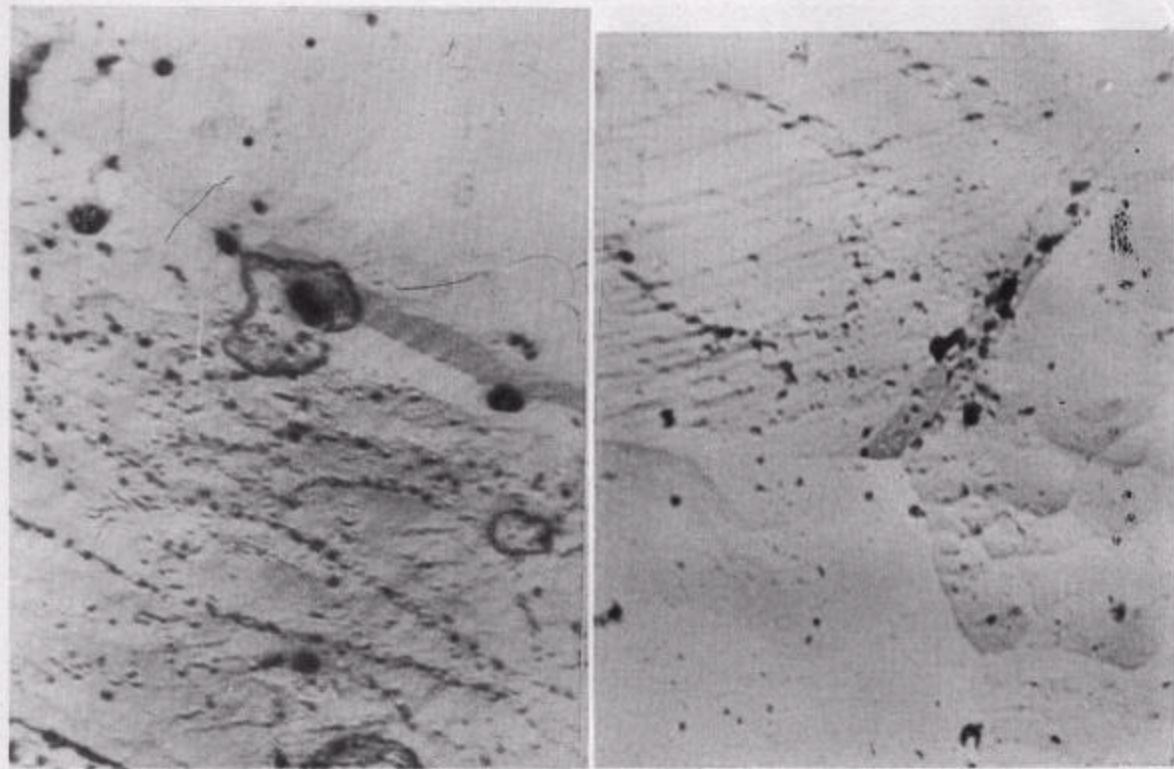
(a) Mo-Ti 合金
变形温度 1150℃
变形量 9%
变形后在 1200℃退火 1 小时
×1100

(b) Mo-Ti 合金
变形温度 1150℃
变形量 9%
变形后在 1200℃退火 40 小时
×1100

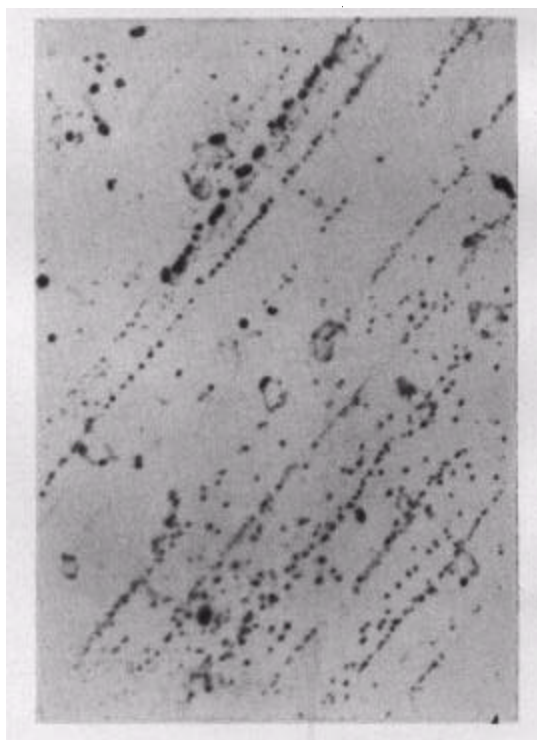


(c) Mo-Ti 合金
变形温度 1150℃
变形量 9%
变形后在 1200℃退火 100 小时
×1100

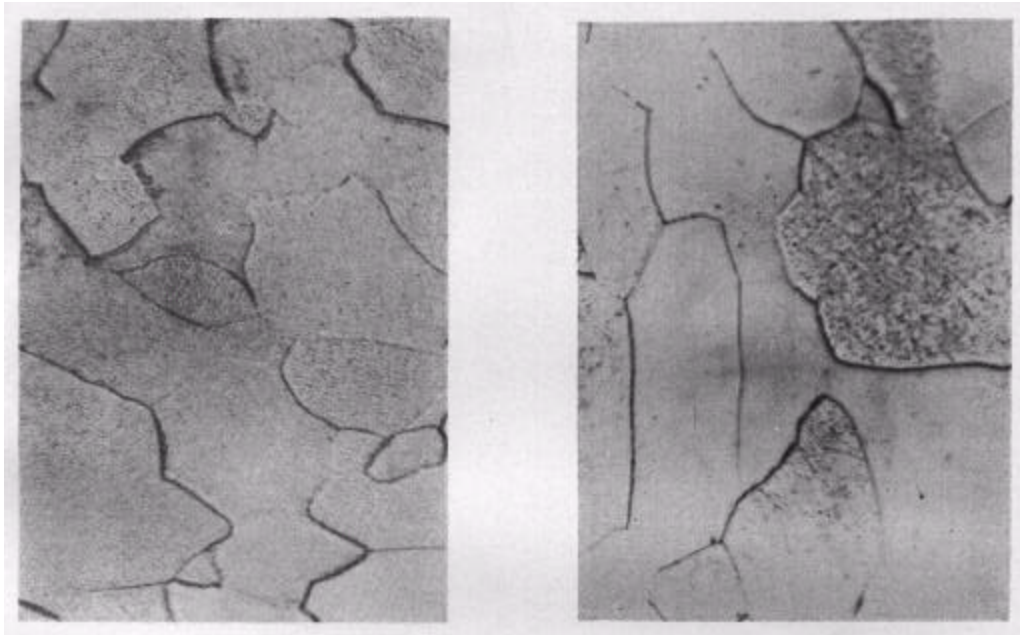
(d) Mo-Ti 合金
变形温度 1150℃
变形量 9%
变形后在 1200℃退火 150 小时
×1100



(a) Mo-Ti 合金試样的碳膜复印照片
 变形温度 1150℃; 变形量 9%
 变形后在 1200℃ 退火 40 小时 ×約 12000

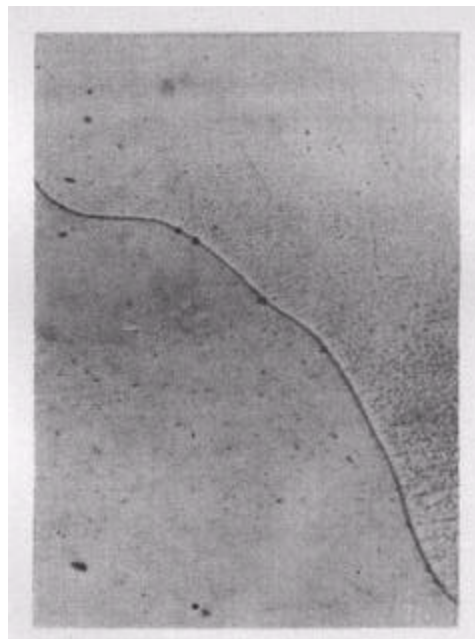


(b) Mo-Zr 合金 变形温度 1150℃
 变形量 9%; 变形后在 1200℃ 退火 40 小时 ×8000



(a) Mo-Ti 合金
变形温度 1150°C; 变形量 9%
在 1200°C 退火 40 小时 $\times 700$

(b) Mo-Ti 合金
变形温度 1150°C; 变形量 9%
在 1200°C 退火 40 小时+1600°C退火 1 小时
 $\times 700$



(c) Mo-Ti 合金
变形温度 1150°C; 变形量 9%
在 1600°C 退火 1 小时 $\times 700$

图 5

火 1 小时后, 晶粒也只是刚刚开始长大。

为了进一步检验与确定多边形组织对再结晶过程的影响, 我们将在 1150°C 变形 9% 的 Mo-Ti 合金首先在 1200°C 退火 40 小时, 使它获得较完善的多边形组织, 然后将它与变形条件相同的、只是没有经过多边形化处理的同类试样、一起放到 1600°C 的炉子中退火 1 小时。结果发现, 预先经多边形化处理的试样, 在 1600°C 退火 1 小时后, 其晶粒大小与原来的晶粒没有什么区别, 而未经多边形化处理的试样, 则晶粒已经长得非常粗大了, 整个试样的横断面上只由二、三颗大晶粒组成(见图 5)。

经过多次检验之后, 可以得出结论: 多边形组织显著地阻碍再结晶过程的进行, 提高了金属的再结晶温度, 从而扩大了金属的工作温度范围。

2. 多边形化对钼及钼合金弹性极限的影响

我们比较感兴趣的问题, 也就是多边形化对金属机械性能所可能引起的影响。在这里, 作为测定弹性极限的试样, 是在 $300-350^{\circ}\text{C}$ 进行变形的, 变形量为 9%。首先, 我们研究了退火温度对弹性极限的影响, 以便配合金相观察来研究在产生多边形化的同时对弹性极限所引起的变化。同时, 也是为了更确切地测定出发生多边形化的温度范围。试样分别在 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600°C 退火 1 小时, 然后在室温下测定

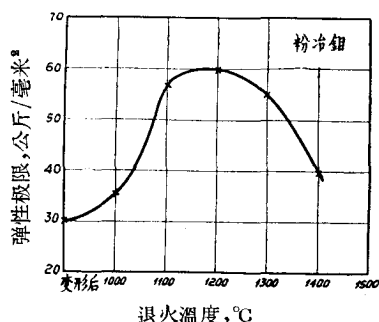


图 6 室温弹性极限 60.009 与退火温度的关系曲线。退火时间 1 小时

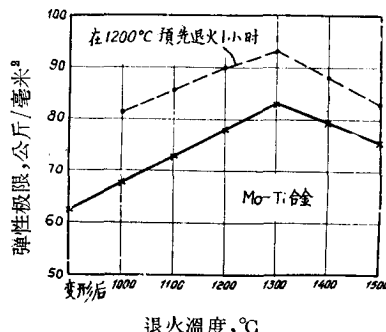


图 7 室温弹性极限 60.009 与退火温度的关系。退火时间 1 小时

其弹性极限的变化。与此同时, 我们也研究了退火时间对弹性极限的影响; 也就是说, 研究了不同阶段的多边形化在弹性极限上所引起的不同反应。为此, 试样在 1150°C 分别进行了 1 小时、40 小时、100 小时和 150 小时的退火。

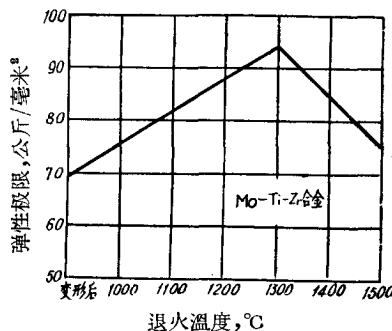


图 8 室温弹性极限 60.009 与退火温度的关系。退火时间 1 小时

从图 6 可见, 变形量为 9% 的粉冶钼, 在 1200°C 以下的退火, 导致了弹性极限的显著提高。在 1200°C 时, 弹性极限 60.009 从变形后的 30 公斤/毫米² 上升到 61 公斤/毫米²; 也就是说, 为原来的两倍。随着退火温度的继续升高, 弹性极限开始逐渐下降。

对 Mo-Ti, Mo-Ti-Zr 合金来说, 在 1300°C 以下退火, 也都导致弹性极限的提高(见图 7, 8)。从图 7、图 8 可以看到, Mo-Ti 合金在 1300°C 退火后, 弹性极限 60.009 从变形后的 62.5 公斤/毫米² 升高到 83 公斤/毫米², 即升高了约 30%。而 Mo-Ti-Zr 合金获得了最显著的强化, 在 1300°C 退火时,

弹性极限 60.009 达到 94 公斤/毫米²。当退火温度高于 1300°C 时,弹性极限下降。

将弹性极限测量结果与金相对照时发现,弹性极限升高的温度范围,与金相研究中出现多边化组织的温度范围相吻合,正是在这个温度范围内,在金相图上看到为数最多的多边化组织。当退火温度高于 1300°C 时,弹性极限 60.009 的降低,是由于晶粒开始长大所致。

当把图 6 与图 7、图 8 相比较时可以看到,微量合金元素提高了钼的弹性极限。在变形量为 9% 的变形状态时,Mo-Ti-Zr 合金的弹性极限高于 Mo-Ti 合金,而 Mo-Ti 合金的弹性极限差不多两倍于粉冶钼的弹性极限。在退火状态时,Mo-Ti-Zr 合金的弹性极限比粉冶钼高 1/3,比 Mo-Ti 合金也高出约 10 公斤/毫米²。

退火时间对弹性极限所引起的影响如图 9,图 10,图 11 所示,对 Mo-Ti, Mo-Ti-Zr 合金来说,退火时间在 150 小时以内时,随着退火时间的增加,弹性极限不断升高。对粉

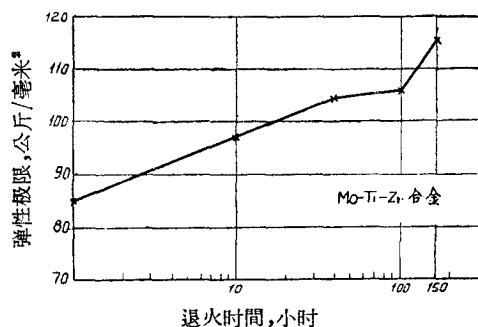


图 9 室温弹性极限 60.009 与退火时间的关系。退火温度为 1150°C

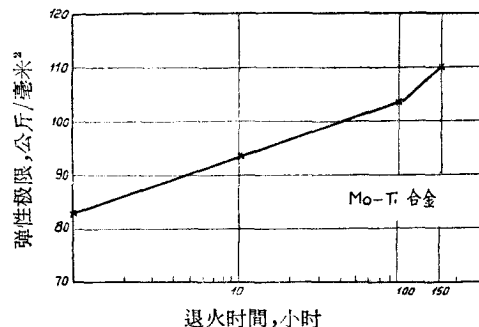


图 10 室温弹性极限 60.009 与退火时间的关系。退火温度为 1150°C

冶钼来说,退火时间小于 100 小时, 60.009 随着时间的加长而升高。退火时间超过 100 小时,则 60.009 下降。

这些结果与金相研究的结果也很好相合。

这样,对纯钼和被研究的钼合金来说,由于多边化化的结果,使弹性极限获得了有效的提高。从图 7 还能看到,当试样在 1200°C 进行预先退火时,由于使多边化化得到了较多的发展,其弹性极限比没有经过预先退火的试样高。

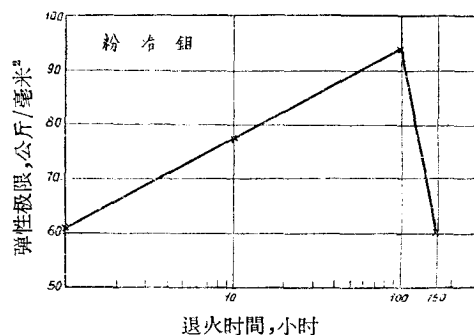


图 11 室温弹性极限 60.009 与退火时间的关系。退火温度为 1150°C

3. 多边化对钼及钼合金硬度的影响

对变形量为 9%、变形温度为 300—350°C 及 1150°C 的钼合金,我们研究了硬度与退火温度及硬度与退火时间的关系。在这里,我们仅举 Mo-Ti, Mo-Zr 合金为例来进行说明。

所获得的硬度-退火温度关系曲线和硬度-退火时间关系曲线示于图 12—15 中。对硬度-退火温度曲线(见图 12,图 13)可分作三部分来进行分析:

(1) 退火温度 1100°C 以前硬度的降低,可能与加工硬化的消除有关。这时由于引起合金强化的多边化过程还不显著,而加工硬化的消除起着主导的作用,所以硬度下降。

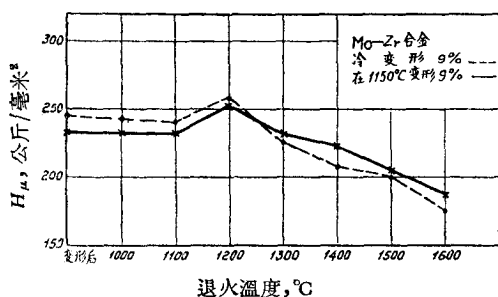


图 12 显微硬度与退火温度的关系。
退火时间 1 小时

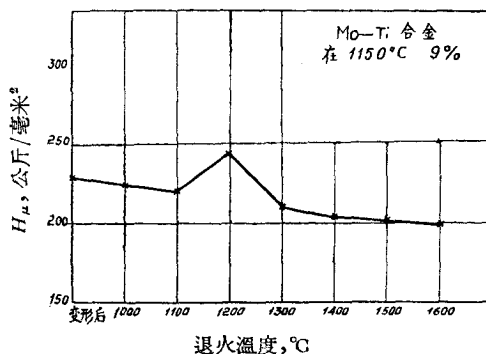


图 13 显微硬度与退火温度的关系。
退火时间 1 小时

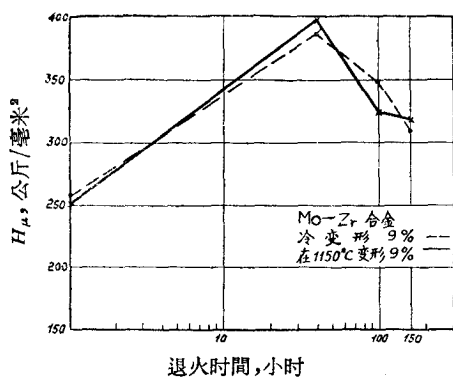


图 14 显微硬度与退火时间的关系。
退火温度为 1150°C

(2) 在 1100—1300°C 范围内硬度的升高,显然是由于多边化过程对金属的强化作用所引起的。从金相研究已清楚地看到,在这温度范围内,多边化组织获得了最有效的发展。

(3) 在 1300°C 以后,硬度的降低是由于再结晶所引起的,这可以从金相组织上清楚地看到,当试样在高于 1300°C 进行退火时,晶粒开始长大。

从这里可以看到,由于多边化引起了铝合金硬度的提高。

关于退火时间对硬度变化所产生的影响,正如图 14, 图 15 所示,随着退火时间的延长,合金硬度显著地提高。

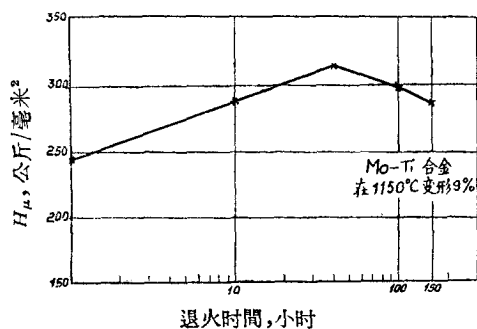


图 15 显微硬度与退火时间的关系。
退火温度为 1150°C

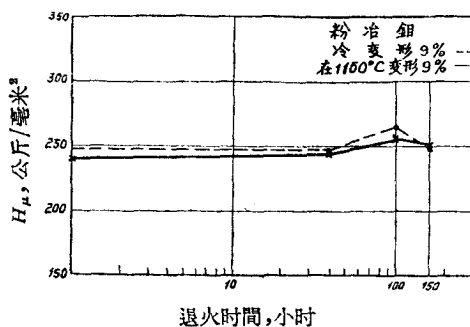


图 16 显微硬度与退火时间的关系。
退火温度为 1150°C

在 1150°C 退火 40 小时后的 Mo-Zr 合金,其硬度比退火 1 小时后的高出 180 公斤/毫米²(见图 14);对 Mo-Ti 合金来说,在 1150°C 退火 40 小时后,其硬度比退火 1 小时后的高出 70 公斤/毫米²(见图 15)。

值得指出的是,对粉冶纯铝来说,退火时间的延长对硬度的提高是不显著的(见图 16),在 1100°C 退火 100 小时后,硬度只提高了 18 公斤/毫米²。

五、結 論

1. 鉬及鉬合金的显微組織研究表明:在进行高温(1150°C)机械加工时,对多边化过程的进行较为有利。热机械变形后的退火,可以使多边化过程获得进一步的发展。对所研究的鉬合金来说,最好的退火温度为 1200°C,对純鉬来说为 1100°C。

2. 对多边化的发展过程来说,退火时间起着很重要的影响。当退火时间适当地延长时,可以使多边化过程获得更为完善的发展。

3. 試样在 300—350°C 变形后,經退火处理所出現的多边形晶粒大于在 1150°C 变形后經退火所出現的多边形晶粒。在 1150°C 变形的試样中,多边形組織的数量比在 300—350°C 变形的試样多。

4. 在金属中所发生的多边形化过程,显著地阻碍了再結晶过程的进行。

5. 多边形組織的出現,对鉬及鉬合金的机械性发生了显著的影响。随着退火时间的适当延长,多边形化得到进一步发展,鉬及鉬合金的弹性极限和硬度也进一步提高;例如 Mo-Ti-Zr 合金在 1200°C 进行 40 小时的多边形化退火后,其弹性极限为变形状态的两倍。Mo-Zr 合金的硬度,在 1200°C 退火 40 小时后,要比退火 1 小时后的硬度高出 180 公斤/毫米²,而 Mo-Ti 合金要高出 70 公斤/毫米²。

参 考 文 献

- [1] Konobejewski, S. and Mirer, I., *Zeitschrift Kristallogr.*, **81** (1932).
- [2] Cahn, R. W., Symposium on Polygonization, *Progress in Metal Physics*, **2** (1950).
- [3] Cahn, R. W., *Journal of the Institute of Metals*, **77** (1950).
- [4] Одинг, И. А., Зубарев, П. В., Фридман, З. Г., *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 1 (1961).
- [5] Хирш, П. Б., Мозаичная структура, *Успехи физики металлов*, **III** (1960), металлургиздат.
- [6] Ползучесть и Возврат, Сб. (перевод с английского), металлургиздат (1961).
- [7] Коттрелл, А. Х., Дислокации и пластическое течение в кристаллах, металлургиздат (1958).
- [8] Иванова, В. С., Сб. прочность металлов, Изд. АН СССР (1956).
- [9] Рахштадт, А. Г., Штремель, М. А., Новая методика определения предела упругости на тонких плоских образцах, Заводская лаборатория, № 6 (1960).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИГОНИЗАЦИИ МОЛИБДЕНА И ЕГО СПЛАВОВ

Тан Шу-сунь М. Л. Бернштейн

Резюме

В работе исследовался процесс полигонизации молибдена и его сплавов металлографическим и электрономикроскопическим методами. Выяснены условия образования полигонизации и закономерность её развития.

Результаты исследования подтвердили действие полигонизации, препятствующее процессу рекристаллизации.

Изучено влияние полигонов на механические свойства молибдена и его сплавов путем измерения твердости и предела упругости. Результаты показали, что при наличии полигональной структуры эти свойства сильно улучшаются.