



第六讲

金属材料的强韧化机理与实践





- 钢铁材料
- 钨钼材料
- 铝合金
- 镁合金
- 铜合金
- 硬质合金



一、钢铁材料的强韧化

- 晶界强化
- 固溶强化
- 位错强化
- 沉淀强化和弥散强化



晶界强化

根据晶界强化的原理，在热处理工艺方法上发展了采用超细化热处理的新工艺，即细化奥氏体(A)晶粒或碳化物相，使晶粒度细化到十级以上。由于超细化作用，使晶界面积增大，从而对金属塑性变形的抗力增加，反映在力学性能方面其金属强韧性大大提高。



如果奥氏体晶粒细化在十级以上，则金属的强韧性将大大提高，为达此目的，现代发展的热处理新技术方法有以下三种。

①利用极高加热速度的能量密度进行快速加热的热处理

由于极高的加热能量密度，使加热速度大大提高，在 $10^{-2} \sim 1$ s的时间内，钢件便可加热到奥氏体(A)状态，此时A的起始晶粒度很小，继之以自冷淬火(冷速达 10^4 °C/s以上)，可得极细的马氏体(M)组织，与一般高频淬火比较硬度可高出Hv50，而变形只有高频淬火的 $1/4 \sim 1/5$ ，寿命可提高 $1.2 \sim 4$ 倍。



②利用奥氏体(A)的逆转变

钢件加热到A后，淬火成M，然后快速(20s)重新加热到A状态，如此反复3~4次，晶粒可细化到13~14级。

③ 采用A-F两相区交替加热淬火

采用亚温淬火(F+A双相区加热)，在提高材料强韧性的同时显著降低临界脆化温度，抑制回火脆性。在A-F两相区交替加热，可使A/F相界面积大大增加，因而使奥氏体形核率大大增多，晶粒也就越细化。



固溶强化

固溶强化：C原子在面心立方晶格中造成的畸变呈球面对称，所以C在A中的间隙强化作用属于弱硬化。置换原子在A中的强化作用比C原子更小。

固溶强化是钢铁材料主要强化手段之一，其基本内容可归纳为两点：

- ① 间隙式固溶强化对F基体（包括M）的强化效能最大，但对韧性、塑性的削弱也很显著；
- ② 置换式固溶强化对F强化作用虽然比较小，却不削弱基体的塑性和韧性。



位错强化

通过冷加工变形或相变，使“位错”增殖，一般退火态金属“位错”密度在 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm/cm}^3$ 表现强度、硬度较低，塑性较好，当冷加工变形后，其“位错”密度可达 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm/cm}^3$ 。此时，强度、硬度大为提高，而韧性却下降，即“加工硬化”现象。生产上对不易用热处理强化的金属如低C钢、纯铁、Cr-Ni不锈钢、防锈钢、紫铜等可用冷轧、拔、挤等工艺来达到强化效果，而对可用热处理强化处理的钢，则采用相变的办法，如淬火，使组织中“位错”增殖，达到强化效果。



沉淀和弥散强化

金属合金的时效强化是由于弥散的新相的析出引起硬度升高，其过程可用下式表达：

过饱和 α 固溶体 \rightarrow 饱和 α 固溶体 + 析出相

所以，时效的实质是过饱和固溶体的脱溶沉淀，时效硬化即脱溶沉淀相的引起的沉淀硬化，因只有析出相十分细小时才有显著的硬化效果，故沉淀硬化又称弥散硬化。

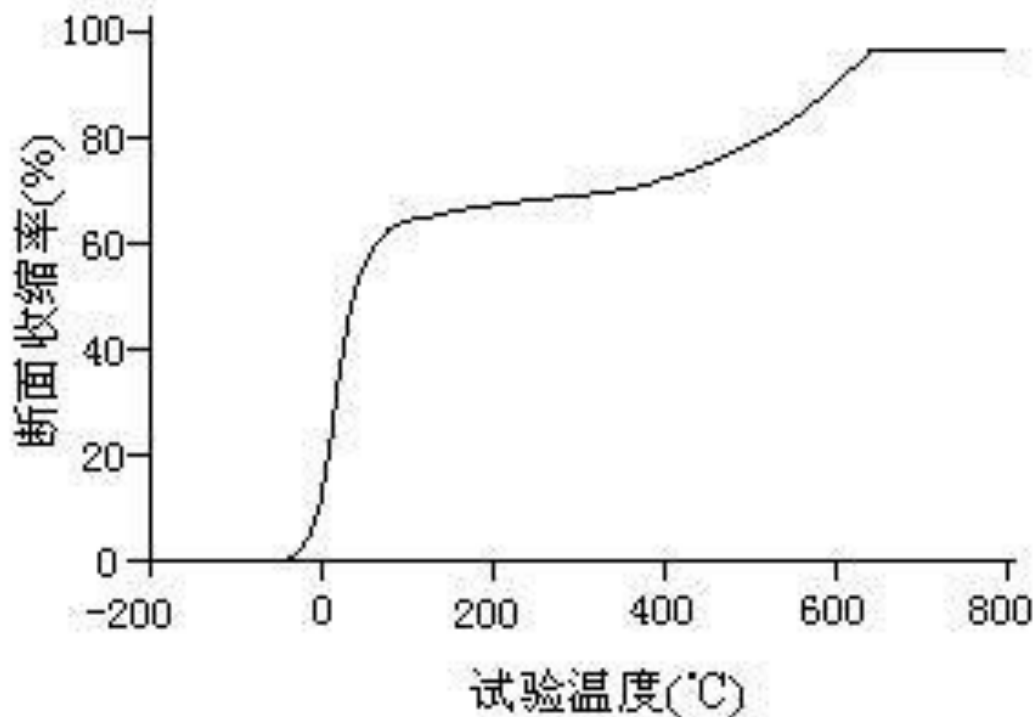


目前在钢铁和有色金属中的许多热处理工艺就是基于上述途径而达到强化效果。

- (1) 自然时效——室温下放置产生的时效，人工时效——加热到室温以上某一温度进行的时效；
- (2) 马氏体回火析出 ε 、 π 、 θ 等碳化物的过程也称脱溶分解过程，如A-M沉淀硬化不锈钢，M沉淀硬化不锈钢都是在最后形成M的基础是经时效处理，在M基体上析出金属间化合物相，产生沉淀强化的；
- (3) 过饱和固溶体的脱溶分解，是许多有色金属热处理强化的一个主要途径，如Al-Ag、Al-Cu、Cu-Be等合金。

二、钨钼材料的强韧化

- 钨钼的塑性—脆性转变(DBTT):





- (1) 纯度提高，**DBTT**降低，因此，纯净化是提高钨钼韧性的一个重要途径；
- (2) 晶粒变细，**DBTT**降低，因此，细化是改善脆性，提高韧性的又一途径；
- (3) 在一定温度范围内，**DBTT**随变形程度的增加而降低，存在着“形变韧化”效应；
- (4) 处于三向拉应力状态的钼比处于三向压应力状态的钨钼具有更大的脆性，**DBTT**也增高；
- (5) 合金元素的加入使**DBTT**提高，但某些合金元素如铌的加入却明显改善钼的脆性，提高塑性变形能力，使**DBTT**降低。



- 钨钼的低温再结晶脆性:

在高温下使用的钨钼回到室温附近时表现严重的脆性，加工过程及使用过程中产生各种形式的脆性破裂。

产生原因:

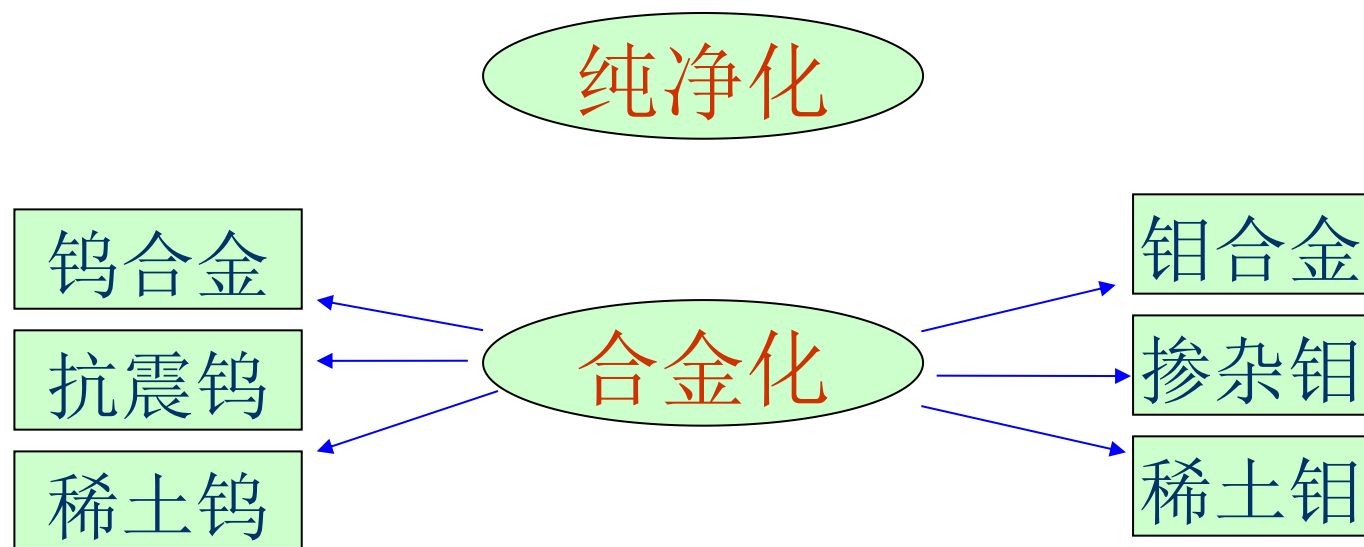
本征脆性

间隙杂质在晶界上偏聚





• 钨钼的强韧化途径:



三、铝合金的强韧化

- 细晶强化
- 热处理强化
- 第二相粒子强化



细晶强化

• 变质处理

目的: 减少枝晶距及元素偏析, 细化晶粒

变质剂: B、Ti、Zr, RE(La,Ce,Pr,Nd,Sc,Er)

微量Sc和Zr添加到Al-Mg-Mn合金中, 因显著细化合金的铸态晶粒, 热轧态合金的拉伸强度和屈服强度分别提高了75~90 MPa和90~94 MPa, 而延伸率仍保持在11%~12%

• 快速凝固+形变处理

原理: 在高温下进行加工, 以极快速度瞬间完成凝固-形变-部分再结晶过程, 从而获得细小组织.

超常铸轧技术: 以铸轧速度 $v=1.5 \text{ m/min}$ (常规 $v=1 \text{ m/min}$), 铸轧厚度 $h=1.8\sim 2\text{mm}$ (常规铸轧 $h=6\sim 7\text{mm}$)的连铸连轧, 得到晶粒(仅为 $30\mu\text{m}$)远小于, 而性能指标明显高于常规铸轧的板材。





热处理强化

• 形变热处理

形变热处理就是利用时效强化和冷作硬化的交互作用及强化在一定程度上的叠加作用。常用于 Al-Cu系, Al-Li系, 和Al-Mg-Si系等合金。

对固溶处理后的Al-Li合金在时效前进行适当冷变形, 可在合金中形成密布的位错或位错缠结, 成为S', T1等相非均匀形核的位置, 从而增大位错不能切割的沉淀相的体积分数, 减少合金的共面滑移及晶界应力集中。同时, 还可使沉淀相更细小均匀的分布增多, 抑制晶界平衡相的形成

• 分级时效处理

分级时效: 先低温时效使析出相在基体内大量形核, 然后在较高温度短时间时效, 使析出质点长大。这样既可以抑制晶界有害相的形成, 又不降低合金强度, 提高合金的强韧性。

对Al-Li合金, 先低温后高温的时效处理能促进大量S'相弥散、细小、均匀的形核, 并阻止粗大平衡相沿晶界析出和在晶界形成PFZ, 使合金中出现较多的Al₃Li/Al₃Zr复合粒子, 从而达到改善合金强韧性的目的



第二相粒子强化

•外来添加

- 增强相形式: 颗粒、晶须或纤维
- 增强相材质:陶瓷相(SiC , TiB_2), 纳米碳管

用粉末冶金法制备的亚微米 SiC 颗粒增强纯铝基复合材料15% SiC (150 nm)/Al MMC, 拉伸强度和屈服强度分别为342.3和272.4 MPa, 比纯铝分别提高了89.0%和117.9%.

•原位合成

- 合成物:金属间化合物(Al_3Zr , Al_3Ti , Al_3Ni , Al_3Fe), 陶瓷 (ZrB_2 , AlN , Al_2O_3 , TiC , SiC , TiB_2)
- 强化机制:沉淀/弥散强化, 细晶强化, 位错强化

通分别或联合加入Ti、V、Cr、Mn和Zr等过渡族元素, 在铸态均匀化和热加工时从过饱和固溶体分解, 析出弥散的 TiAl_3 、 VAl_3 、 CrAl_7 、 MnAl_6 和 ZnAl_3 等0.5 μm 以下的小质点, 显微硬度大于500MPa。以Al-Mg-Si系合金为例, 加入不同量的过渡族元素可使强度增加6~29%, 屈服强度最多达52%。

四、镁合金的强韧化

- 细晶强化
- 第二相粒子强化



细晶强化

- 合金化技术
- 快速凝固技术
- 非晶晶化技术
- 变形工艺

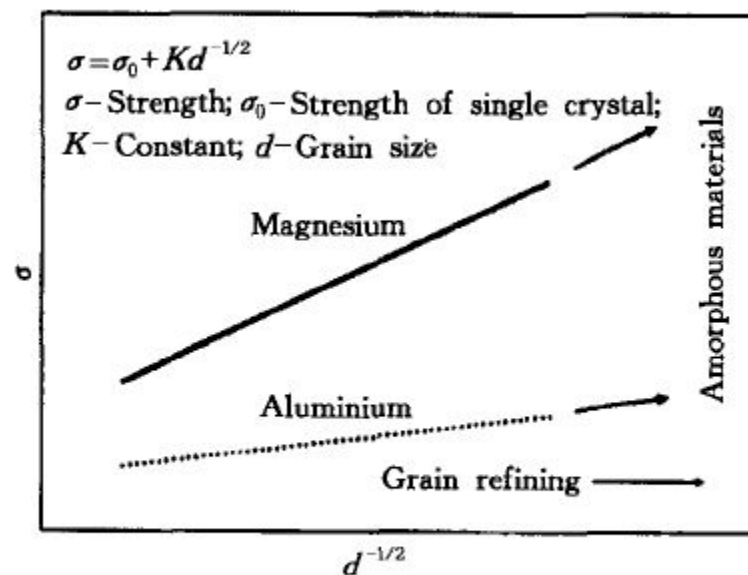


图 1 晶粒尺寸对镁、铝合金抗拉强度的影响



合金化技术

• 稀土变质

- 1) 镧的加入对细化AZ91D镁合金具有比较明显的作用，加入 $\text{La}_2(\text{CO})_3$ 量达0.4%时，其冲击韧性将提高4倍
- 2) 在MB15(美国ZK60A)合金的基础上添加富钇混合稀土元素开发出了MB26稀土镁合金，与不含钇的MB15相比，具有更好的超塑性，最大延伸率达到1450%以上，流变应力仅为11 MPa，而且最佳超塑性温度提高了100K左右，最佳应变速率提高了1个数量级
- 3) 其它还有：铈、钪、铈、钆、钇

RE晶粒细化原因:一是RE为表面活性元素，可以降低金属流体的表面张力，从而降低形成晶界尺寸晶核所需的功，增加结晶的核心;二是RE与镁形成一系列化合物 Mg_xRe_y ，可阻止晶粒长大，使铸态枝晶变得更细小，分布更弥散。同时,这些化合物的析出会起到固溶强化的作用，从而提高镁合金的强度。

• 晶粒细化剂

加入Re, Zr, Ca, Sr, B, FeCl₃等进行晶粒细化



快速凝固 (RS) 技术

RS由于具有细化组织、增加固溶度极限、形成亚稳相、减少偏析等一系列优点，是提高镁合金强韧性的另一种非常有效的方法。

- 1.美国Allied Signal公司通过平面流铸法制备了快速凝固Mg-Al-Zn基EA55RS变形镁合金型材。其挤压制品拉伸屈服强度为343MPa，压缩屈服强度为84MPa，极限抗拉强度为423MPa，延伸率为13%，均高于许多先进的轻质变形合金材料的性能
- 2.日本学者采用RS/PM方法,研制出了高强度纳米结晶 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 镁合金。该合金以 α -Mg相为基,在晶界处分布有少许的 $Mg_{24}Y_5$ 化合物,其平均晶粒半径为100nm~200 nm,室温抗拉强度高达610 MPa,伸长率为5%。



非晶晶化技术

通过一定的热处理工艺来制备非晶晶化/部分晶化的纳米晶镁基合金，预计会显著提高合金力学性能(尤其是强韧性)，这是镁合金发展的一个可行性的研究方向和热点。

Spassov T通过对非晶Mg83Ni17合金的热处理，得到了初始结晶的Mg6Ni亚稳相(平均晶粒尺寸大约在30nm)后，最终能形成稳定的 α (Mg)和Mg2Ni相。如果用一定量的Y取代合金中的Ni制得Mg83Ni9.5Y7.5非晶态镁基合金，则可以结晶形成超细的纳米微观结构((5~6nm),大大提高合金的性能。



热变形工艺

- 对AZ91合金在400~480℃进行热挤压，获得了7.6~66.1μm的细晶，发现：增大应变速率或应力，降低变形温度(在 T_n 以上)都能细化晶粒，而且初始晶粒尺寸越小，通过热挤压获得的晶粒也越小。
- 主要原理是通过大挤压比挤压，使合金发生动态再结晶，或变形后进行静态再结晶
- Mg, Mg-Al, Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr等都可通过类似的热变形工艺细化晶粒。



二相粒子强化

• 热处理析出强化

热处理主要有:完全退火;淬火+时效;热变形+人工时效;
淬火+冷变形+人工时效。

1) 对Mg-1.3Nd和Mg-1.3Ce两种合金的热处理工艺研究表明:在较低的温度下,有共格GP区出现,形貌为片状;在较高温度下,大多数Mg-RE合金析出半共格的 β' 沉淀相,如Mg₃Nd;过时效则产生富Mg的非共格脱溶产物。

2) Mg-Zn系合金具有典型的时效动力学特征,时效序列为: $\alpha \rightarrow \text{GP} \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ (MgZn)。在 α -Mg晶界上析出具有类似于MgZn₂的Laves相晶体 β' (MgZn)。析出相是Mg-Zn合金时效强化的主要原因。当合金中加入Zr时,热加工之后,进行人工时效,强度大大提高



二相粒子强化

•外来添加---SiC,B4C,ZrO₂

润湿性差

制备困难

效果有限

基体合金	SiC 形态	状态	体积分 数%	抗拉强 度 MPa	弹性模 量 GPa	延伸率 %
AZ91	晶须	压铸态	20	439	—	—
		挤压态	20	623	—	—
AZ91	颗粒	铸态	9.4	236	47.5	2
			15.1	236	54	7
			20	328	80	2.5

•原位合成

上海交大采用重熔稀释法原位制备了不同质量分数的TiC颗粒增强的镁基复合材料,结果表明,原位合成的镁基复合材料的强度相比基体合金有了明显提高,塑性稍微降低。镁基复合材料强度的增加主要是因为位错强化、弥散强化和细晶强化协调作用的结果。

五、铜的强韧化

- 合金化法

引进适量元素形成固溶体合金,再通过加工和热处理使其组织和结构发生变化而获得高强高导铜合金

- 1) 固溶强化

- 2) 细晶强化

- 3) 形变强化

- 4) 析出沉淀强化

- 复合材料法----属第二相强化类





固溶强化

- 根据Mott-Nabbaro理论,合金元素在铜基体中的浓度直接影响着合金的强度,固溶在基体中的异类原子越多,强化效果越明显。由于固溶于基体中的元素原子一方面通过钉轧位错使其难于运动,提高合金强度;另一方面又破坏了晶体点阵的完整性,增加对电子波的散射作用,使材料导电性直线下降
- Ti, P, Fe, Co对导电率的影响最大; Be, Mg, Si, Cr, Sb, Sn次之; Ni, Ag, Zn, Zr影响最小
- 通过严格控制合金元素的种类及添加数量,并同时借助于形变强化来协同提高铜的强度

Cu-1.0Cd经40%冷变形后,强度提高,而导电率仍保持在90% I ACS。

铜中加入0.2%~1%Ag后,导电率仍保持在100% I ACS。



细晶强化

- 晶粒细化，则晶界面积增大，使得晶界阻碍金属塑性变形和位错运动加强，从而提高强度。同时，晶粒细化后，材料变形时晶界处位错塞积所造成的应力集中可以得到有效缓解，推迟了裂纹的萌生及扩展，材料断裂前可以实现较大的变形量，使材料增韧。
- 由于晶体的传导性能与结晶取向无关，晶粒细化仅使晶界增多，因而对铜的导电性能影响很小。

加RE和B能有效地细化晶粒，提高强度，改善韧性，而对铜的导电性影响很小。

对Cu₂Zr系合金将Zr含量由0·1%增加到1·15%，由于Cu₃Zr析出，固溶处理后晶粒由430 μ m减小至20 μ m，使材料硬度提高15 HV，而电导率仅下降10%



形变强化

- 变形使铜内部位错大量增殖，密度增大。位错在运动中彼此交截，形成割阶，使位错的可动性减小，许多位错交互作用后，缠结在一起形成位错缠结，使位错运动变得十分困难，从而使铜强化。
- 变形产生的位错、空位等缺陷会对电子波产生散射，从而使导电性下降，但下降很少。
- 单一的形变强化对强度提高的贡献有限，因而常与其它强化方式联合使用。

一般充分退火态的位错密度在 $10^{10}\sim 10^{12}\text{m}^{-2}$ ，而经过剧烈塑性变形后位错密度可达 $10^{15}\sim 10^{16}\text{m}^{-2}$ ，强硬度明显提高。

纯铜冷变形后强度达350 MPa以上。



析出沉淀强化

- 基本原理：采用低固溶度的合金元素加入铜中，通过高温固溶处理，合金元素在铜中形成过饱和固溶体，造成铜晶格严重畸变，强度提高，导电率恶化。时效处理后，大部分的合金元素从固溶体中析出，形成弥散分布的沉淀相，导电率迅速提高，而这些弥散相有效地阻止了晶界和位错的移动，因而仍保持较高的强度。
- 根据导电理论，固溶在铜基体中的原子引起的点阵畸变对电子的散射作用比第二相引起的散射作用强得多。因而沉淀强化对铜的导电导热性影响较少。
- 产生沉淀强化的合金元素应具有的条件：一是高温和低温时在铜中的固溶度相差较大，以产生足够的弥散相；二是室温时在铜中的固溶度极小，以保持基体高的导电性。

铜铬锆合金在时效过程中首先形成 $\text{CrCu}_2(\text{Zr1Mg})$ ，然后分解成 Cr 和 Cu_3Zr 粒子，因而析出的 Cr 和 Cu_3Zr 粒子量多而细密，,可使其抗拉强度达到610MPa,电导率82.7% IACS



复合材料法

- 人工复合法
- 自生复合法





人工复合法

- 人工复合就是人为加入第二相颗粒、晶须或纤维对铜基体强化，或依靠强化相本身强度增大材料强度的方法。
- 增强相选择原则:热力学和化学的高温稳定性;不与基体互溶并且扩散系数要小;两相界面的界面能要高;有最佳的粒径或长径比;体积分数要小,分布均匀。
- 增强相种类: 难熔金属 (W,Mo,Ta), 氧化物陶瓷(Al_2O_3, ZrO_2, Y_2O_3), 硼化物陶瓷(TiB_2, B_4C, BN), 碳化物陶瓷(TiC, WC, TaC, SiC) 氮化物陶瓷(TiN)。
- 制备方法主要有: 粉末冶金法、机械合金化法、复合铸造法、复合电沉积法
- 其强化机理和沉淀强化型铜合金类似, 但其第二相颗粒高温性能稳定, 抗高温软化能力优良。

铜中加入氧化铝微粒,能使强度达到600MPa以上,800°C时也不软化;电导率高于80%IACS。



自生复合法

- 自生复合材料法是向铜中加入一定量合金元素，通过一定工艺，使铜内部原位生成增强相，而不是加工前就存在增强体与基体铜两种材料。
- 主要方法：塑性变形复合法，原位反应复合法，原位生长复合法

1) 塑性变形复合法指向铜中加入适量合金元素(Cr、Fe等)制成两相复合体，再进行大量拉伸变形，使合金元素由枝晶状结构转变为纤维结构，从而生成纤维增强型复合材料。铸态Cu-20Nb拉拔时抗拉强度接近2 000 Mpa。

2) 原位反应复合法是在铜中通过元素间或元素与化合物间发生放热反应生成增强体复合材料。德国Sauer用机械合金化的方法研究了Cu-Ti-C体系原位生成纳米TiC的强化纳米铜材料。其TiC颗粒为10~50nm,基体晶粒为100~300nm,含3%~10vol%TiC的合金材料其室温显微维氏硬度达315,拉伸强度达1100MPa,延伸率为10%,导电度为80%

3) 原位自生复合法是指利用共晶合金的定向凝固，在基体中形成定向排列纤维状增强体的复合材料方法。

六、硬质合金的强韧化

- 强化

 - 整体强化
 - 表面强化

- 韧化

 - 晶粒细化
 - 片晶增韧
 - 涂层增韧



整体强化

- 热处理：固溶强化
 α -Co强化
弥散强化
- 超声波振荡处理





热处理

固溶强化:

粘结相是富钴的固溶体，其中有**W**和**C**。在**1280℃**的共晶温度下，**W**、**C**在**Co**中的固溶量达到最大值。此时进行淬火急冷，便可将高温下溶解了的**W**和**C**全部或大部分地保留在其中，使粘结相得到强化。钴基合金的性能随**W**、**C**含量而变化，当该含量达到**10%**左右时性能最佳。热处理正好可使粘结相中的**W**、**C**达到或接近这一数值。



热处理

α -Co强化:

Co的两种同素异形体：面心立方的 α -Co 12个滑移系；密排六方的 ϵ -Co 只有3个滑移系。由金属学原理可知，滑移系越多，材料的塑性越好。因此 α -Co具有更好的塑性。但在常温下钴具有的是密排六方的 ϵ -Co，只在417°C以上的高温下才转变为面心立方的 α -Co。若要提高钴的塑性，在冷却过程中就必须防止 α -Co向 ϵ -Co 的转变。



热处理

弥散强化:

在淬火之后的回火过程中，一方面消除了残余应力，另一方面W和C在Co中的过饱和固溶体发生分解、析出，诸如 Co_3W 、 Co_2W 、 Co_7W_6 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 和 $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$ 之类的类金属化合物，弥散在钴相中，从而使其产生二次强化，导致合金强度的进一步提高。



超声波振荡处理

硬质合金超声波振动强化处理的实质是对硬质合金施加一定频率和振幅的超声波振动使其内部产生频率达**25**千赫的超声波振荡。在超声波振荡过程中会在合金内部引起**WC**相和**Co**相中应力、亚结构尺寸和晶体缺陷等的一系列的变化，从而使合金整体产生强化。



表面强化

- CVD
- PVD
- 渗硼处理
- 离子注入
- 喷丸处理





CVD

四氯化钛 (TiCl_4)、甲烷 (CH_4)、氢气 (H_2) 首先在气体混合器中混合，然后被送入装有硬质合金工件的反应室。反应室加热到大约 1000°C 的温度。在规定的工艺条件下，TiC 涂层就会沉积在硬质合金的表面上。



PVD

是采用物理气相沉积的方法增强使达到所需的某种性能要求的一种方法。它区别于CVD的是沉积方法，也就是表面处理方法不同。



晶粒细化增韧

晶粒细化是提高硬质合金韧性最直接的方法，通过在硬质合金制备过程中添加抑制剂可有效抑制晶粒长大，从而得到韧性较好的硬质合金。其缺点是在提高了硬质合金韧性的同时势必降低了硬度。

由于硬质合金WC尺寸晶粒越小，粘结相钴的平均自由程越短，所以合金的强度硬度等都会提高，从而使其强韧化。根据经验，超细晶粒硬质合金（晶粒尺寸小于0.5 μm ）比普通晶粒硬质合金（3-5 μm ）横向断裂强度提高600-800Mpa。因此，在细晶强化中，制备纳米级原始WC粉末是关键。



片晶增韧

在硬质合金中，含片状**WC**晶粒的硬质合金的高断裂韧性是片状**WC**晶粒如同复合材料中的晶须一样，通过各种机理对合金结构起着增韧作用。

片晶增韧的机理：

当含片状**WC**晶粒的硬质合金受载产生裂纹时，随着载荷的增大，裂纹则不断扩展。当裂纹扩展遇到片状**WC**晶粒时，其扩展的一种可能途径是穿过**WC**片晶（穿晶断裂），这需要更大的应力；另一种途径就是改变裂纹扩展的方向，从而导致裂纹偏转，在这种情况下，裂纹则转向沿片状晶粒和基体晶粒之间的界面扩展，从而扩大了裂纹扩展的路径，延缓材料的断裂，对材料产生增韧。



涂层增韧

涂层增韧实际上是一种复化增韧方式。
其机理同复化增韧。



稀土元素强韧化

在硬质合金中添加某些稀土元素可以起到重要的强韧化作用。根据德国的研究成果，在硬质合金中添加**2%**的含**Ce**的稀土，可以是横向断裂强度提高**20%**左右，硬度提高**0.5-1HRA**，因为**Ce**可以提高金属的热塑性和强韧性，加大断裂吸收功，提高合金的抗断裂强度。在我国**601**公司，某些同含量硬质合金通过添加某些稀土元素，可以使横向断裂强度提高**17%**左右，断裂韧度提高**20%**左右。



稀土元素的强韧化机理

A: 提高粘结相的比例。

B: 对W固溶度的影响。

C: 细化组织。稀土元素在界面降低了固液界面的能量，这可以抑制WC晶粒烧结过程中的长大。此外，稀土的偏聚影响W等元素的扩散，阻碍C化物的析出，从而抑制其长大。

D: 对晶界，相界强韧化。由于稀土存在净化晶界和相界的作用，可以改善WC-Co界面的润湿性能，因而提高了晶界和相界的强度，所以硬质合金的断裂韧性得以提高。