

AZ31 镁合金中 Zn 含量对其高温蠕变性能的影响

张诗昌, 朱 明, 赵 刚, 陈长军

(武汉科技大学 钢铁冶金与资源利用教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 在蠕变应力为 5.13~11.06 MPa 范围内, 研究 AZ31 镁合金中 Zn 含量对其高温蠕变性能和蠕变应力指数的影响。结果表明: 在同样的蠕变条件下, 随着 Zn 含量的增加, 合金的蠕变速率增加, 稳态蠕变速率区域缩短; 应力指数不仅与 Zn 含量有关, 而且与蠕变温度和应力有关; 390 ℃ 时, 不同 Zn 含量的 AZ31 合金几乎具有相同的应力指数; 420 ℃ 时, Zn 含量为 0.78% 的 AZ31 合金随应力增加出现 $n=1$ 和 $n\approx 3$ 的两阶段变化, Zn 含量为 1.53% 的 AZ31 合金随应力增加则出现应力指数分别为 $n=1$ 、 $n\approx 3$ 和 $n=6$ 的三阶段变化。

关键词: AZ31 镁合金; 高温蠕变; 应力指数

中图分类号: TG 113.2

文献标识码: A

Effect of zinc content on high temperature creep property of AZ31 magnesium alloy

ZHANG Shi-chang, ZHU Ming, ZHAO Gang, CHEN Chang-jun

(Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The effect of zinc content on the high temperature creep property and creep stress exponent of AZ31 magnesium alloy was investigated at the stress ranging from 5.13 MPa to 11.06 MPa. The results show that the creep rate increases and the static creep stage shortens with increasing zinc content in AZ31 magnesium alloy at the same given creep conditions. The stress exponent is decided not only by zinc content but also by creep temperature and stress. The stress exponent of the alloy with different zinc contents has about the same value at 390 ℃. When the temperature rises to 420 ℃, however, the stress exponent of AZ31 alloy with 0.78% Zn changes from $n=1$ to $n\approx 3$. With increasing stress AZ31 alloy with 1.53% Zn has three different values of stress exponent, that is $n=1$, $n\approx 3$ and $n=6$.

Key words: AZ31 magnesium alloy; high temperature creep; stress exponent

镁合金具有比强度高、抗减振性能及电磁屏蔽性能好等优点, 其产品正获得越来越广泛的应用。AZ31 镁合金是目前应用较多的一类变形镁合金, 该合金的化学组成为 Mg-3Al 合金中加入一定量的 Zn, Zn 的主要作用是提高合金的铸造性能^[1]。Mg-Al 系合金的蠕变性能差, 不能用作高温下使用的结构材料。因此, 国内外学者深入研究了合金元素对 Mg-Al 合金高温性能的

影响, 一定程度上提高了合金的蠕变性能^[2-10]。VAGARALI 等^[11]研究了铝含量小于 0.8% (质量分数) 的固溶体 Mg-Al 合金的蠕变性能及蠕变机理, 结果表明: 镁合金的蠕变机理随温度和应力的改变而发生变化。田素贵等^[12-14]研究了温度为 200 ℃, 应力 50 MPa 条件下, AZ31 镁合金蠕变初期的变形机制及组织特点, 结果表明: 蠕变初期, 位错沿基面或非基面的滑

移是主要变形机制,位错的动态回复造成晶内多取向滑移是稳态蠕变后期的主要变形机制。

AZ31 工业镁合金中,Zn的实际含量往往在0.5%~1.5%之间变化。该合金中不同Zn含量对AZ31 合金高温蠕变性能有何影响,目前尚未见这方面的研究报道。超塑性是提高镁合金塑性变形能力的重要途径,镁合金的超塑性变形过程与高温低应力条件下的稳态蠕变阶段极为相似,经常应用高温蠕变机理来解释镁合金的超塑性变形过程^[15-17]。因此,研究Zn含量对AZ31 镁合金高温蠕变性能及蠕变机理的影响,不仅可以为该合金在高温条件下的应用提供相关的蠕变实验参数,而且对于开发镁合金的超塑性具有实用意义。

1 实验

在通氩气的熔炼装置中熔炼不同Zn含量的AZ31 合金,浇注金属模试棒,然后固溶处理,固溶处理温度 440℃,处理时间 24 h。按GB2039—1997 的标准加工成蠕变试样。采用等离子光谱分析试样的化学成分,结果列于表 1。AZ31 镁合金铸态及固溶处理试样的金相组织分别如图 1 所示。铸态组织由基体+晶界分布的 $Mg_{17}Al_{12}+Mg_3Zn_2Al_3$ 组成,固溶处理后, $Mg_{17}Al_{12}$ 和 $Mg_3Zn_2Al_3$ 溶入基体。

表 1 蠕变试样的化学成分

Table 1 Chemical composition of specimens

Sample No.	Mass fraction/%						
	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Mg
1	2.96	0	0.45	0.08	0.04	0.03	Bal
2	2.92	0.78	0.42	0.07	0.05	0.02	Bal
3	3.05	1.53	0.48	0.08	0.05	0.02	Bal

高温蠕变实验在深圳三思生产的 GWTA 电子式高温蠕变试验机上进行,该试验机的炉膛均热带长度大于 150 mm,温度误差小于 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。蠕变拉伸实验温度分别为 390 和 420℃。选定该温度是考虑到 AZ31 镁合金在 390~420℃ 温度范围内具有最佳的超塑性。低于 390℃,AZ31 镁合金的超塑性变差,高于 420℃,镁合金氧化严重。为了获得一定的稳态蠕变阶段,实验应力在 5~12 MPa 范围内选取。断裂试样的断口形貌分析在 CXA-733 电子显微镜上进行。

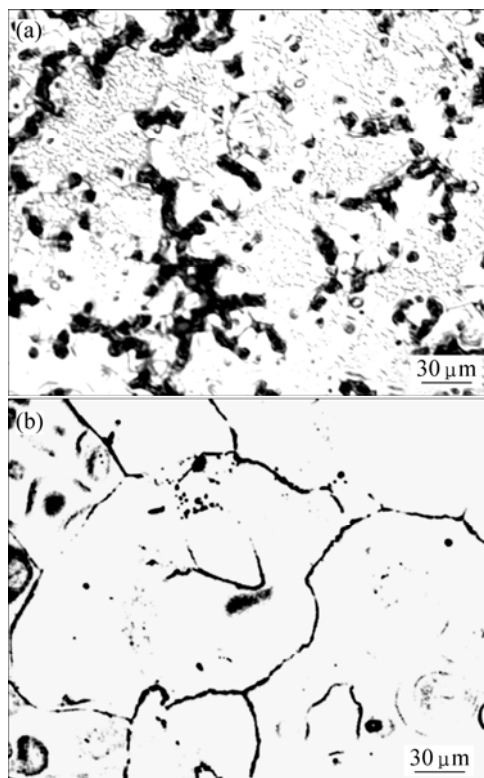


图 1 AZ31 铸态及固溶处理后的显微组织

Fig.1 Microstructures of AZ31magnesium alloy: (a) As-cast; (b) Solution treated

2 结果与讨论

2.1 Zn 对 AZ31 镁合金蠕变速率的影响

390℃ 和蠕变应力分别为 7.11 和 9.18 MPa 时,3 种 AZ31 镁合金蠕变速率的影响如图 2 和 3 所示。420℃ 和蠕变应力为 7.11 MPa 时,Zn 含量对 AZ31 镁合金蠕变速率的影响如图 4 所示。其中, $t_{\text{nor}} = t/t_f$,式中 t_{nor} 为归一化时间, t 为蠕变时间, t_f 为蠕变断裂时间。

图 2 所示为 390℃、应力 7.11 MPa 时,3 种不同 Zn 含量的 AZ31 镁合金蠕变速率与归一化时间曲线。蠕变过程具有通常的三阶段蠕变特点,即初始蠕变阶段、稳态蠕变阶段以及加速蠕变阶段。初始阶段,应力超过蠕变门槛应力,产生快速蠕变,即具有瞬时高蠕变速率。随着蠕变进行,位错发生增殖并导致加工硬化,蠕变速率降低且趋于一个稳定数值,进入稳态蠕变阶段。随着蠕变量的增加,试样出现颈缩、空洞或裂纹,导致蠕变速率急剧增高,进入加速蠕变阶段,直至试样断裂。Zn 含量的增高没有改变 AZ31 镁合金的三阶段蠕变特点,但提高了稳态蠕变速率,缩短稳态蠕变区域。

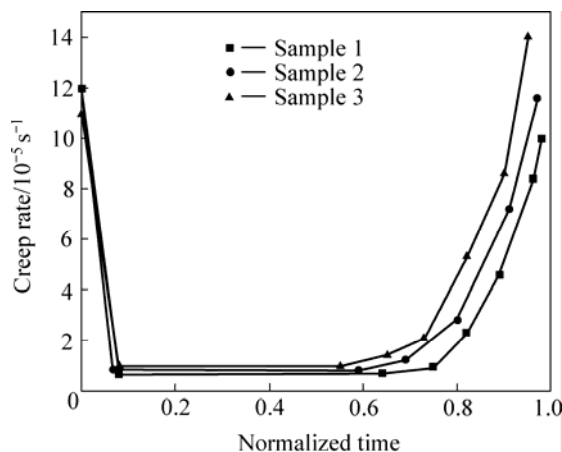


图 2 390 °C、7.11 MPa 时 3 种 AZ31 镁合金的蠕变速率

Fig.2 Creep rates of three AZ31 magnesium alloy samples at 390 °C and 7.11 MPa

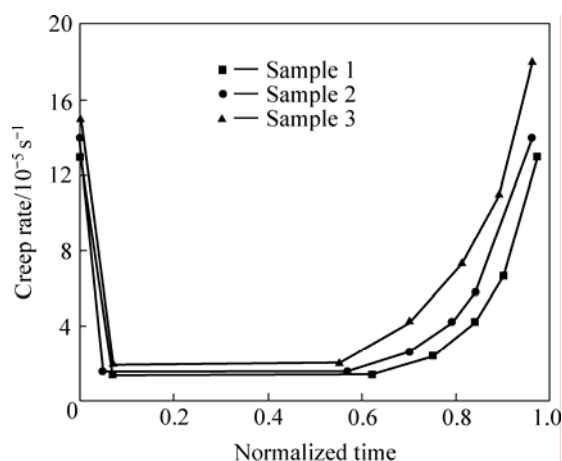


图 3 390 °C、9.18 MPa 时 3 种 AZ31 镁合金样品的蠕变速率

Fig.3 Creep rates of three AZ31 magnesium alloy samples at 390 °C and 9.18 MPa

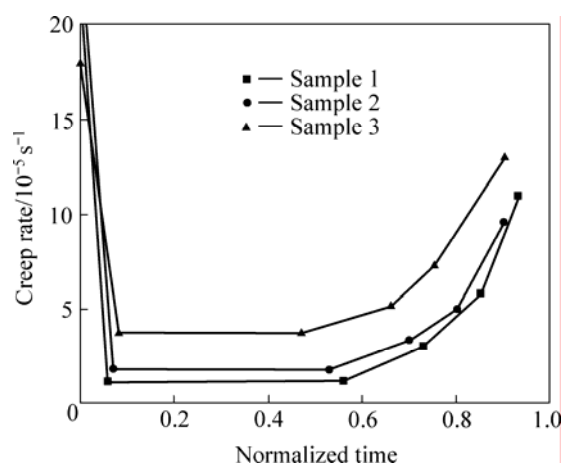


图 4 420 °C、7.11 MPa 时 Zn 对 AZ31 镁合金蠕变速率的影响

Fig.4 Effect of zinc on creep rates of AZ31 magnesium alloy at 420 °C and 7.11 MPa

比较图 2 和 3 可知, 稳态蠕变速率增加。根据 BMD 模型, 蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 与应力 σ^n 成正比, 而 $n > 0$, 应力增加, 应变速率增加。

比较图 2 和 4 可知, 稳态蠕变速率比 390 °C 时明显增加, 且稳态蠕变区域缩短。这是由于随温度升高, 镁原子的扩散系数呈指数增加, 根据 BMD 模型, 蠕变速率与扩散系数成正比, 所以稳态蠕变速率随温度的增加而增加; 且 420 °C 时, AZ31 镁合金中的 Zn 含量越高, 稳态蠕变速率越大, 且稳态蠕变速率随 Zn 含量增加而升高的幅度明显高于 390 °C 时的增幅。根据 Mg-Al-Zn 三元相图可知: Zn 在 AZ31 镁合金中一部分形成固溶体, 一部分与 Mg、Al 形成三元化合物 $Mg_3Zn_2Al_3$ 。从图 1(b) 中可以看出: 固溶处理后, 组织中不存在第二相, $Mg_3Zn_2Al_3$ 溶入镁基体, 因此, Zn 主要以固溶体形式存在。由于 Zn 具有较低的熔点 (419 °C), 因此, 420 °C 时, Zn 在 AZ31 合金中处于熔融状态, 对蠕变过程产生重要影响。HIGASHI 等^[18-19]研究了液相对铝基复合材料高应变速率超塑性变形过程的影响, 认为液相对超塑性变形具有促进作用。因为一方面液相可以作为塑性变形过程中的润滑剂, 从而释放因为变形引起的应力集中。另一方面, 晶界上的液相存在大量空位, 很容易与邻晶粒内原子发生换位, 增加晶界迁移速率, 从而使材料具有高应变速率超塑性。超塑性变形实际上是应变速率恒定的稳态蠕变过程, 因此液相的存在必将增加 AZ31 镁合金的蠕变速率。

图 5 所示为 420 °C, 7.11 MPa 时, 不同 Zn 含量的 AZ31 镁合金蠕变试样的断口 SEM 像。从图 5(a) 中可以看出: Zn 含量较低 (0.78%) 时, AZ31 镁合金的断口具有明显的撕裂棱, 棱间存在孔洞, 但孔洞数量较少。而对于 Zn 含量较高 (1.53%) 的试样 (见图 5(b)), 在撕裂棱间存在较大、较多的孔洞。这是因为随着 Zn 含量增加, 高温下处于熔化态的 Zn 原子数量增加, 熔化后的 Zn 原子就是微小的孔洞源, 在应力的作用下, 这些微小空洞不断扩展, 最终连成一片而导致断裂。断面上出现的较大孔洞就是由诸多微小孔洞聚合后所形成。

2.2 Zn 对 AZ31 镁合金稳态蠕变阶段应力指数的影响

应力指数反映蠕变速率与应力之间的关系。根据应力指数大小, 结合已有蠕变机理, 可以推断 AZ31 镁合金可能的蠕变机制。

图 6~8 所示分别为 3 种不同含 Zn 量试样的稳态蠕变速率随温度和应力变化的关系曲线。根据应力指数的定义, 从曲线斜率可以得到相应应力指数 n 。

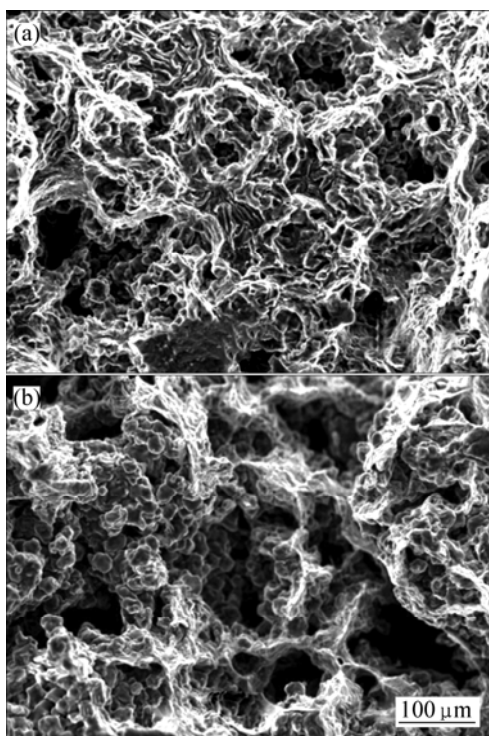


图 5 420 °C、7.11 MPa 时试样蠕变断口的 SEM 形貌
Fig.5 Fractal morphologies of specimens at 420 °C and 7.11 MPa: (a) Sample 2; (b) Sample 3

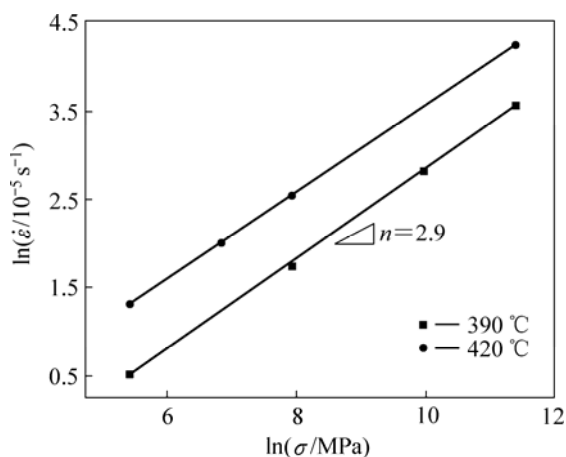


图 6 温度对试样 1 $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln \sigma$ 曲线的影响
Fig.6 Effect of temperature on $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln \sigma$ curve for sample 1

由图 6 可知,不含 Zn 的 Mg-3Al 合金应力指数与温度和应力无关。即不论 390 °C 还是 420 °C,在所实验的应力范围内,应力指数恒定为 $n=2.9$ 。

由图 7 可知, Zn 含量为 0.78% 的 AZ31 合金应力指数随温度和应力发生变化。390 °C 时,应力指数恒定为 $n=2.7$ 。420 °C 时,应力指数随应力发生变化,应力较小(即应力为 5.13~6.15 MPa)时,应力指数为 $n=1$ 。

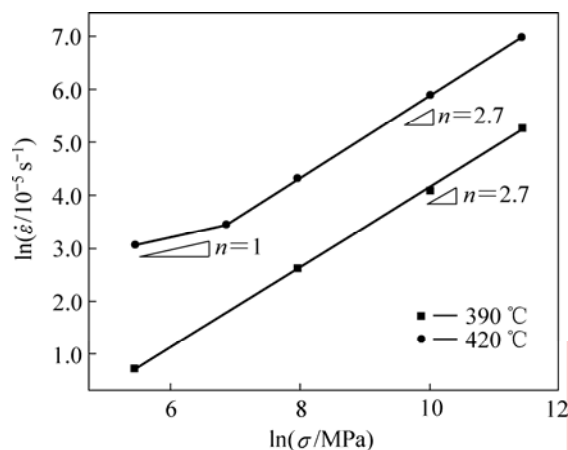


图 7 温度对试样 2 $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln \sigma$ 曲线的影响
Fig.7 Effect of temperature on $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln \sigma$ curve for sample 2

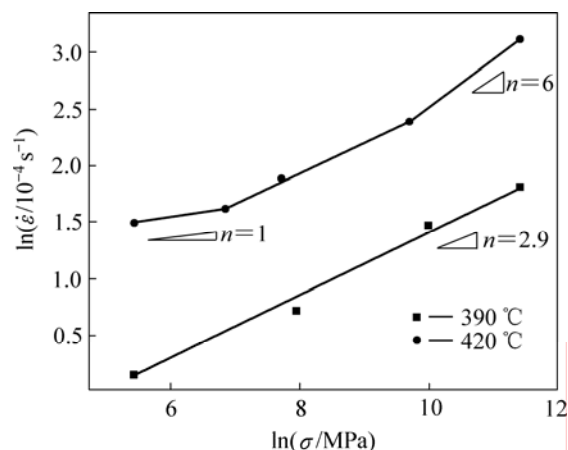


图 8 温度对试样 3 $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln \sigma$ 曲线的影响
Fig.8 Effect of temperature on $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln \sigma$ curve for sample 3

应力大于 6.15 MPa 时,应力指数为 $n=2.7$ 。

由图 8 可知,含 Zn 量 1.53% 的 AZ31 合金应力指数也随温度和应力而发生变化。390 °C 时,应力指数恒定为 $n=2.9$ 。420 °C 时,应力指数随应力大小发生三阶段变化,应力为 5.13~6.15 MPa 时,应力指数为 $n=1$ 。应力为 6.15~9.18 MPa 时, $n=2.9$ 。应力大于 9.18 MPa 时, $n=6$ 。

图 9 所示为 420 °C、应力 5.13~11.06 MPa 时, Zn 含量对 AZ31 镁合金应力指数的影响。

由应力指数的实验结果,可以分析 Zn 含量对 AZ31 镁合金蠕变机理的影响。描述蠕变过程应变速率与温度、应力、材料组织关系的数学模型通常由 BMD 表达式给出^[20]：

$$\dot{\epsilon} = A \frac{D_0 G b}{K T} \left(\frac{b}{d} \right)^P \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(\frac{-Q}{R T} \right) \quad (1)$$

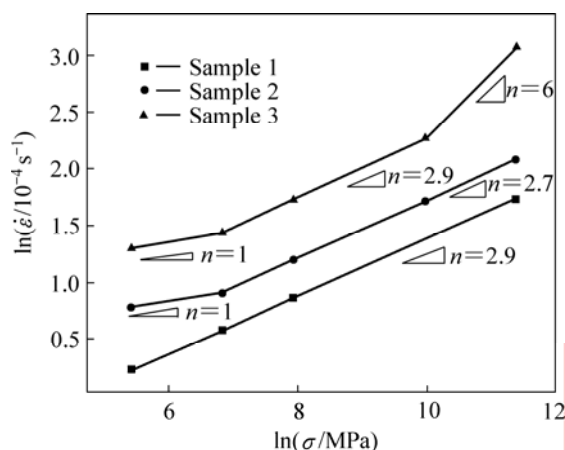


图 9 420 °C 时 Zn 含量对 AZ 镁合金 $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln \sigma$ 曲线的影响
Fig.9 Effect of zinc content on $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln \sigma$ curve for AZ31 magnesium alloy at 420 °C

式中 $\dot{\epsilon}$ 为蠕变速率; G 为剪切模量; b 为柏格斯矢量; D_0 为扩散常数; d 为晶粒直径; σ 为剪切应力; n 为应力指数; A , P 为与组织、晶粒大小有关的常数; K 为玻尔兹曼常数; Q 为扩散激活能。由于剪切模量随温度变化不大, G 可视为常数。在同一温度下, AZ31 镁合金晶粒大小随应力变化较小, 可以忽略晶粒变化对蠕变速率的影响, 则式(1)转变为

$$\dot{\epsilon} = \frac{B}{T} (\sigma)^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中 B 为与组织有关的常数。

根据现有固溶体合金的蠕变机理^[20], 式(2)中的应力指数 n 值不同, 扩散激活能 Q 值不同, 蠕变机理也不同。高温低应力下, 应力指数 $n=1$ 的蠕变机理包括 Nabarro—Herring 蠕变或 Coble 蠕变。Nabarro—Herring 蠕变是晶格扩散控制的扩散型蠕变, 其蠕变激活能 $Q=135$ kJ/mol, 与 Mg 的自扩散激活能相当。而 Coble 蠕变是晶界扩散控制的扩散型蠕变, 其蠕变激活能 $Q=92$ kJ/mol, 与 Mg 的晶界扩散激活能相当。根据文献[21]的研究结果, 高温低应力下 AZ31 镁合金的蠕变激活能接近于 Mg 的晶界扩散激活能, 因此蠕变机理应为 Coble 蠕变。应力指数 $n=3$ 的蠕变机理属于受溶质拖拽控制的位错蠕变, 其蠕变激活能接近 Mg 的自扩散激活能。应力指数 $n=6$ 的蠕变机理属于受晶格扩散控制的位错蠕变, 其蠕变激活能与 Mg 的自扩散激活能相当。

根据以上分析, 结合本实验结果, 可以得到 Zn 含量对 AZ31 合金蠕变机理的影响。390 °C 时, 不同

Zn 含量的 AZ31 镁合金的应力指数 $n \approx 3$ (在 2.7~2.9 之间), 其蠕变为受溶质拖拽控制的位错蠕变。420 °C 时, 不含 Zn 的 Mg-3Al 合金的蠕变应力指数 $n \approx 3$ (实验结果为 2.9), 属于溶质拖拽控制的位错蠕变; Zn 含量为 0.78% 的 AZ31 合金, 应力 < 6.15 MPa 时 $n=1$, 蠕变机理应为 Coble 蠕变; 应力 ≥ 6.15 MPa 时 $n \approx 3$ (实验结果为 2.7), 蠕变转变为受溶质拖拽控制的位错蠕变; 同样, Zn 含量为 1.53% 的 AZ31 合金, 应力 < 6.15 MPa 时为 Coble 蠕变, 应力在 6.15~9.18 MPa 时蠕变为受溶质拖拽控制的位错蠕变, 应力 > 9.18 MPa 时为晶格扩散控制的位错蠕变。

3 结论

1) Zn 含量对 AZ31 镁合金的高温蠕变曲线有明显影响。同样的蠕变条件下, 随着 Zn 含量的增加, 蠕变速率增加, 稳态蠕变速率区域缩短。

2) 在同样的蠕变条件下, Zn 含量不同的 AZ31 合金其应力指数不同。应力在 5.13~11.06 MPa、蠕变温度 420 °C 时, 应力指数随 Zn 含量增高而出现 $n=1$ 、 $n=2.9$ 和 $n=6$ 的三阶段变化。

REFERENCES

- [1] 张诗昌, 段汉桥, 蔡启舟. 主要合金元素对镁合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2001, 50(6): 310-315.
ZHANG Shi-chang, DUAN Han-qiao, CAI Oi-zhou. Effect of the main alloying elements on microstructure and properties of magnesium alloys[J]. Foundry, 2001, 50(6): 310-315.
- [2] EVANGELISTA E, SPIGARELLI S, CABIBBO M. Analysis of the effect of Si content on the creep response of an Mg-5Al-Mn alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 410/411: 62-66.
- [3] UNIGOVSKI Y, KEREN Z, ELIEZER A. Creep behavior of pure magnesium and Mg-Al alloys in active environments[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 398: 188-197.
- [4] ZHANG P. Creep behavior of the die-cast Mg-Al alloy AS21[J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 277-282.
- [5] NABARRO F R N. Creep in commercially pure metals[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 263-295.
- [6] MORDIKE B L. Creep-resistant magnesium alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 324: 103-112.
- [7] SANCHEZ C, NUSSBAUM G, AZAVANT P. Elevated temperature behaviour of rapidly solidified magnesium alloys containing rare earths[J]. Mater Sci Eng A, 1996, 221: 48-57.
- [8] EVANGELISTA D, GARIBOLDI E, LOHNE O. High-temperature behaviour of as die-cast and heat treated Mg-Al-Si

- AS21X magnesium alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 387/389: 41–45.
- [9] WATANABE H, TAKARA A, SOMEKAWA H. Effect of texture on tensile properties at elevated temperatures in an AZ31 magnesium alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52: 449–454.
- [10] 袁广银, 孙扬善, 王 震. Sb 低合金化对 Mg-9Al 基合金显微组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(4): 779–783.
- YUAN Guang-yin, SUN Yang-san, WANG Zheng. Effect of antimony on microstructure and mechanical properties of Mg-9Al based alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*, 1999, 9(4): 779–783.
- [11] VAGARALI S S, LANDON T G. Deformation mechanisms in H.C.P metals at elevated temperatures (): Creep behavior of magnesium[J]. *Acta Metallurgica*, 1981, 129: 1969–1982.
- [12] TIAN Su-gui, WANG Ling, KEUN Y S. Microstructure evolution and deformation features of AZ31Mg alloy during creep[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 415: 309–316.
- [13] 田素贵, 孙根荣, 徐永波. AZ31 镁合金蠕变初期的变形特征[J]. *金属学报*, 2005, 41(4): 375–379.
- TIAN Su-gui, SUN Gen-rong, XU Yong-bo. Deformation features of AZ31 Mg-alloy in initial period of high temperature creep[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(4): 375–379.
- [14] 洪 鹤, 田素贵, 郭 华. AZ31 镁合金高温蠕变特征及组织演化[J]. *沈阳工业大学学报*, 2003, 25(1): 23–27.
- HONG He, TIAN Su-gui, GUO Hua. Features and microstructure evolution during high temperature creep for AZ31 Mg-alloy[J]. *Journal of Shenyang University of Technolog*, 2003, 25(1): 23–27.
- [15] MOHAMED F A. On the origin of superplastic flow at very low stresses[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, A410/411: 89–94.
- [16] 文九巴, 杨蕴林, 杨永顺. 超塑性应用技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- WEN Jiu-ba, YANG Yun-lin, YANG Yong-song. Superplasticity technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2005.
- [17] YIN D L, ZHANG K F, WANG G F. Superplasticity and cavitation in AZ31 Mg alloy at elevated temperatures[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 1714–1718.
- [18] HIGASHI K, NIEH T G, MABUCHI M. Effect of liquid phase on the tensile elongation of superplastic aluminum alloys and composites[J]. *Scripta Metallurgicae at Materilia*, 1995, 32(7): 1079–1084.
- [19] TAKAYAMA Y, TOZAWA T, KATO H. Superplasticity and thickness of liquid phase in vicinity of solidus temperature in a 7475 aluminum alloy[J]. *Acta Mater*, 1999, 47(4): 1263–1270.
- [20] MUKHERJEE A K. An examination of the constitutive equation for elevated temperature plasticity[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 322: 1–22.

(编辑 龙怀中)