

镁合金超塑性的变形机理、研究现状及发展趋势

陈振华, 刘俊伟, 陈 鼎, 严红革

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 综述不同成形条件下的镁合金激活能及本构方程, 对粗晶和细晶镁合金的超塑性变形机理予以详细的介绍。并对常见的几种镁合金超塑性加工方式进行探讨, 并概述超塑性镁合金的发展趋势, 认为未来超塑性镁合金将取得快速发展。获得高应变速率与低温超塑性镁合金并实现镁合金低成本化、安全化、环保化是目前研究的热点。

关键词: 镁合金; 超塑性; 高应变速率超塑性; 超塑性成形

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Deformation mechanisms, current status and development direction of superplastic magnesium alloys

CHEN Zhen-hua, LIU Jun-wei, CHEN Ding, YAN Hong-ge

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The active energy and constitutive equations of magnesium alloys formed under different conditions were reviewed. The superplastic characteristics of coarse and fine-grained magnesium alloys were summarized. Then the ways of superplastic deformation were briefly analyzed. The results show that the development trend of superplastic magnesium alloys has been advanced remarkably and will be developed rapidly in the future. Obtaining high-strain rate and low-temperature superplastic magnesium alloys, deducing cost, safety and environmental protection are the researching focuses nowadays.

Key words: magnesium alloys; superplasticity; high strain rate superplasticity; superplastic forming

由于镁合金具有密度小, 比强度和疲劳强度高, 比弹性模量好以及优良的切削加工性能和抛光性能, 使镁合金在一系列国防尖端领域及日常制造业中被广泛应用, 如: 导弹及鱼雷蒙皮、迫击炮底座、穿甲弹弹托、笔记本电脑壳体等^[1-2]。但是由于镁具有密排六方结构, 导致了镁合金的塑性变形能力较差, 难以进行塑性加工。在这种情况下, 镁合金超塑性变形受到越来越多国内外学者的关注, 关于超塑性的理论研究也日新月异。国际先进材料超塑性会议是国际超塑性领域最重要的会议, 从 1982 年起已连续举行了九届, 2006 年第九届先进材料超塑性国际会议由哈尔滨工

业大学在中国成都成功举办, 关于镁合金超塑性的研究是此次会议讨论的热点之一。

镁合金超塑性变形是利用镁合金在一定条件(温度、变形速度、组织等)下的超塑性特性($\delta > 200\%$)进行大变形成形的加工方式。具有一次成形结构复杂件成形精度高, 省材、省时、设备吨位小、模具寿命长等优点^[3-4]。这对镁合金的扩大应用和提高其技术经济效益都是有益的。尤其对中、大型镁合金构件的超塑性成形, 其效果更好。本文综述镁合金的超塑性机理、超塑性成形方式以及超塑性成形的特点及应用前景, 为镁合金超塑性成形的工业化应用提供参考。

1 镁合金超塑性成形理论

超塑性传统的可分为细晶超塑性与相变超塑性两种。相变超塑性要求动态热循环环境, 操作上十分困难, 只能成形小尺寸零件。因此目前关注的热点是镁合金的细晶超塑性成形。它的影响因素包括等轴(等轴比小于 1.4)、超细(小于 $10\ \mu\text{m}$)、双相、稳定的晶粒以及应变速率($10^{-4}\sim 10^{-1}\ \text{s}^{-1}$)和变形温度($0.5\sim 0.9T_m$)等^[3-5]。由于细晶超塑变形是微细晶粒在高温下变形, 极其复杂, 同时各研究者的实验条件不相同, 其结果存在很大的差异, 所以迄今为止, 尚未能形成统一的超塑性变形理论。而且细晶是否是获得超塑性的必要条件, 也引起极大的争议。目前多数研究者倾向于以晶界滑移为主的多机制迭加理论^[6]。

在镁合金超塑成形过程中, 晶界滑移总会在晶界三叉区或材料增强相与基体的相界面处产生应力集中, 使晶界滑移受到阻碍, 这就需要有另外的协调机制使应力集中得到松弛, 协调晶界进一步滑移。图 1 所示为 KIM 等^[7]获得的不同温度下根据本构方程得到的成形原理图。由图 1 可见, 镁合金的超塑性变形机理与应变速率和温度密切相关。在超塑性变形范围内如果镁合金晶粒粗大或应变速率过高, 则以伴随位错蠕变的晶界滑移为主并同时发生动态再结晶, 若晶粒细小则伴随位错蠕变的晶界滑移起主要作用。其超塑变形激活能在 $523\sim 573\ \text{K}$ 范围内与晶界扩散激活能相近; 在 $598\sim 673\ \text{K}$ 范围内与晶格扩散激活能相近, 这说明镁合金在低温时的主要变形机制是晶界扩散控制的晶界滑移, 而在高温时为晶格扩散控制的晶界滑移。

1.1 超塑性成形的本构方程与激活能

当不考虑超塑性变形中的晶粒及孔洞长大等微观组织变化以及忽略应变硬化因素, 本构方程^[8]为 Backofen 方程:

$$\sigma = k\dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

式中 σ 为应力, k 为常数, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, m 为应变敏感指数。若仅考虑应变硬化因素则方程为 Rosserd 方程:

$$\sigma = k_c \dot{\epsilon}^m \epsilon^N \quad (2)$$

式中 k_c 为常数, N 为硬化指数。若考虑应力松弛, 则方程为

$$\sigma = K\dot{\epsilon}^m \epsilon^N t^\tau \quad (3)$$

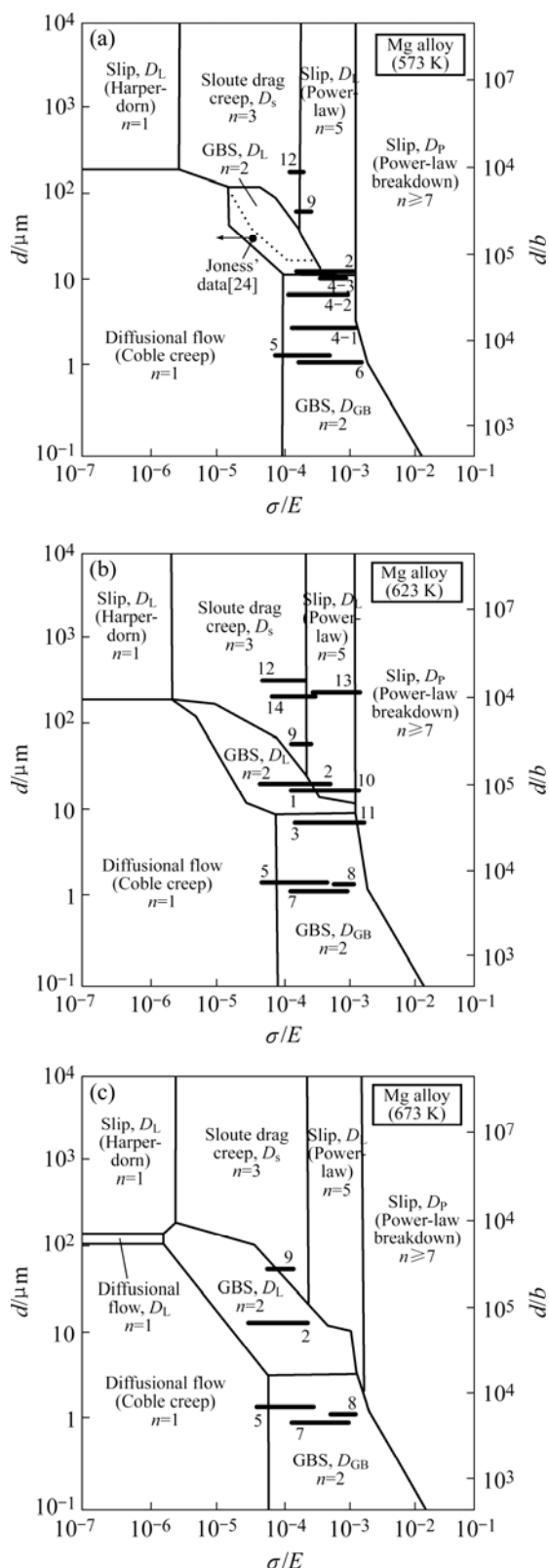


图 1 成形原理图

Fig.1 Deformation mechanism maps for Mg alloys at 573 K(a), 623 K (b) and 673 K (c) (d is grain size, b is Burger's vector. Diffusivities through lattice and grain boundary are designated as D_L and D_{GB} .)

式中 K 为常数, τ 为应力松弛指数, t 为时间。

表 1 为不同变形机制控制下的本构方程, 根据本构方程就可以计算不同变形机制的激活能(如公式 4^[9]), 以决定变形是在那种机理控制下进行的。不同变形机理的激活能如表 2 所列。

$$Q = NR \frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(1/T)} \quad (4)$$

式中 T 为温度, N 为 $1/m$, R 为摩尔气体常数, $R=8.314 \text{ J/K}$ 。

1.2 扩散蠕变机制和伴随扩散蠕变的晶界滑移机理

扩散蠕变又分为两种, Nabarro-Herring 蠕变(晶格扩散过程)和 Coble 蠕变(晶界扩散过程)。在拉应力作用下, 晶体 $ABCD$ (图 2)晶界上的势能发生变化, 垂直于拉伸轴的晶界(AB 与 CD)处于高势能状态, 平行于拉伸轴的晶界(AC 与 BD)处于低势能状态。因此导致空位由高势能的 AB , CD 界面向低势能的 AC 与 BD 界面移动。空位的移动引起原子的反向移动, 从而引起晶粒沿拉伸方向伸长, 垂直于拉伸方向缩短。而空

位的扩散则一般是沿晶界进行的^[2-3]。伴随扩散蠕变的晶界滑移机理一般由 Ashby-Verrall 模型来解释(图 3)。此模型由一组二维的四个六方晶粒组成, 在垂直方向作用着拉应力 σ , 由初始状态 a 过渡到中间态 b , 最后达到 c 态。从初始状态变形到中间状态的调节应变由体积扩散和晶界扩散两部分组成。晶界滑移而晶粒形状不变, 但是整个晶粒群形状变了(0.55 真应变)。

1.3 位错蠕变机理

SHERBY 等^[12]指出, 除了细晶超塑性外, 一些晶粒粗大的合金也可具有超塑性, 如: W-33Re, Al-5Mg 基合金及一些镁合金。WEERTMAN 认为^[13], 恢复蠕变时, 晶内发生多滑移, 从而产生 Roman 位错。晶内位错就会在晶内攀移, 打开闭锁的 Frank-Read 源, 位错不断产生, 导致稳定流变。在这种变形机制下, 位错运动的速率是由沿位错的固溶原子的阻力所影响。WEERTMAN 给出了该变形机理的应变速率公式^[13]。WATANABE 等^[14]发现粗晶 AZ31 镁合金($130 \mu\text{m}$)在

表 1 变形图中不同变形机理的本构方程^[7, 10]

Table 1 Constitutive equations for different deformation mechanisms

| Creep process | Equation | k |
|------------------------------|---|--------------------|
| Diffusional flow | $\dot{\epsilon} = k_1 (D_L / d^2) (Eb^3 / kT) (\sigma / E)$ | 14 |
| | $\dot{\epsilon} = k_2 (D_{GB} b / d^2) (Eb^3 / kT) (\sigma / E)$ | 50 |
| Grain boundary sliding | $\dot{\epsilon} = k_3 (D_L / d^2) (\sigma / E)^2$ | |
| Lattice diffusion sliding | $\dot{\epsilon} = k_3' \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right)^2 \left(\frac{b^2}{\lambda_1 d} \right) D_L$ | 7.59×10^8 |
| Pipe diffusion controlled | $\dot{\epsilon} = k_4 \alpha (D_p / d^2) (\sigma / E)^4$ | 3.81×10^8 |
| Grain boundary diffusion | $\dot{\epsilon} = k_5 (D_{GB} b / d^3) (\sigma / E)^2$ | 7.04×10^7 |
| | $\dot{\epsilon} = k_5' \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{(1-\alpha)(\sigma - \sigma_0)}{G} \right)^2 \left(\frac{b}{d} \right)^3 D_{GB}$ | |
| Slip | | |
| Harper-Dorn | $\dot{\epsilon} = k_6 (D_L / b^2) (Eb^3 / kT) (\sigma / E)$ | 7×10^{11} |
| Lattice diffusion controlled | $\dot{\epsilon} = k_7 (D_L / b^2) (\sigma / E)$ | 6.67×10^8 |
| Pipe diffusion controlled | $\dot{\epsilon} = k_8 (D_p / b^2) (\sigma / E)^7$ | 5.38×10^8 |
| solute-drag creep | $\dot{\epsilon} = k_9 (D_S / b^2) (\sigma / E)^3$ | 45 |
| Interface diffusion | $\dot{\epsilon} = k_{10} \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right)^2 \left(\frac{b^2}{dd_p} \right) D_i$ | |

Where λ_1 is subgrain size, d is grain size, d_p is strengthen phase particle size, D_i is interface diffusion coefficient, D_L is lattice diffusion coefficient, D_{GB} is grain boundary diffusion coefficient, σ is stress, σ_0 is initial stress, E is elastic ratio, T is absolute temperature, b is Burger's vector, and G is shear modulus.

表 2 不同成形条件下的镁合金硬化指数与激活能^[7, 10-11]

Table 2 Activation energy and stress exponent various for magnesium alloys

| Alloy | $d/\mu\text{m}$ | Temperature range/K | Strain rate range/ s^{-1} | Stress exponent n | Activation energy for plastic flow $Q/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|--------------|-----------------|---------------------|---|---------------------|--|
| MA8 | 0.3 | 453 | 5.0×10^{-4} | 2.63 | |
| AZ61 | 16.0 | 573–693 | 10^{-4} – 3×10^{-3} | 2 | 124 |
| AZ61 | 17.0 | 598–673 | 10^{-5} – 10^{-3} | 2 | 143 |
| AZ61 | 8.7 | 598–673 | 2×10^{-4} – 10^{-2} | 2 | 91 |
| AZ91 | 5.0 | 573 | 3×10^{-4} – 1.5×10^{-1} | 2 | 121 |
| AZ91 | 9.0 | 573 | 3×10^{-4} – 1.5×10^{-1} | 2 | |
| AZ91 | 16.0 | 573 | 3×10^{-4} – 1.5×10^{-1} | 2 | |
| ZK60 | 2.0 | 523–773 | 2×10^{-4} – 10^{-1} | 2 | 118 |
| ZK61 | 1.0 | 523–623 | 10^{-3} – 10^1 | 2 | 118 |
| ZK61 | 1.2 | 523 | 1×10^{-2} | 2 | |
| AZ91 | 1.0 | 543–673 | 10^{-3} – 10^0 | 2 | 121 |
| SiCp/ZK61 | 1.7 | 598–773 | 10^{-1} – 10^1 | 2 | 81 |
| Mg-0.8%Al | 80.0 | 473–623 | 5×10^{-8} – 3×10^{-5} | 5 | 135 ± 10 |
| AZ61 | 16.0 | 598–693 | 1×10^{-3} – 3.5×10^{-3} | 5 | 159 |
| AZ61 | 8.7 | 598–673 | 5×10^{-3} – 10^{-1} | 7 | 80 |
| Mg-0.8%Al | 240.0 | 523–623 | 5×10^{-8} – 6×10^{-6} | 3 | 140 ± 10 |
| AZ31 | 150.0 | 573–648 | 2×10^{-4} – 7×10^{-2} | 3 | 122 |
| AZ31 | 130.0 | 598–673 | 10^{-5} – 10^{-3} | 3 | 127 |
| ZK60 | 3.4 | 423 | 1×10^{-5} | 3.3 | |
| ZK60 | 2.2 | 523 | 1×10^{-3} | 2 | |
| ZK60/SiC/17p | 1.7 | 463 | 1×10^{-4} | 2.63 | |

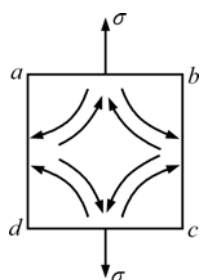
图 2 扩散蠕变机理模型^[3]

Fig.2 Diffusion creep model

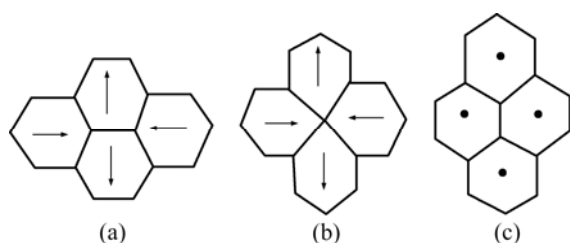
图 3 Ashby-Verrall 模型^[3]

Fig.3 Ashby-Verrall model: (a) Initial state; (b) Middle state; (c) Final state

648 K 下表现出超塑性, 最大伸长率为 196%。在小应变范围内, 位错蠕变起主导作用, 而没有观察到晶界滑移。

$$\dot{\epsilon} = \frac{0.33KT D_s \sigma^3}{G^4 b^5 e^2 C} \quad (5)$$

式中 K 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, D_s 为合金中固溶原子扩散系数, σ 为应力, G 为剪切模量, b 为柏氏矢量的长度, c 为固溶度, e 为基体原子和固溶原子之间的原子尺寸的差别。

1.4 伴随位错蠕变的晶界滑移机理

由 Ball-Hutchison 模型可用来解释这一机理(图 4)。数个晶粒组成的两个晶粒群, 沿晶界滑移时, 遇到障碍晶粒, 滑移被迫停止。受阻处应力集中导致障碍晶粒内位错开动, 位错通过晶粒内部塞积在对面晶界上, 产生应力集中。应力达到某个数值时, 促使塞积的前端位错沿晶界攀移而消失, 晶界滑动又再次发生。WU 等^[15]认为 AZ91 合金在晶粒度为 25~30 μm 时伴随位错蠕变的晶界滑移起主要作用。在高应变速率

变形时, 伴随位错蠕变的晶界滑移也有可能发生。WEI 等^[9]认为 11 μm 轧制态 AZ91 镁合金在高应变速率下变形时, 主要变形机理是晶界滑移, 原子扩散控制的位错蠕变是重要的辅助机制。图 5 所示为该合金在 623 K, 10^{-3}s^{-1} 条件下变形的断裂表面 SEM 像。从图 5 中可以看出, 由于原子扩散所产生的位错蠕变, 断裂表面准解理裂纹周围存在一些撕裂缘。

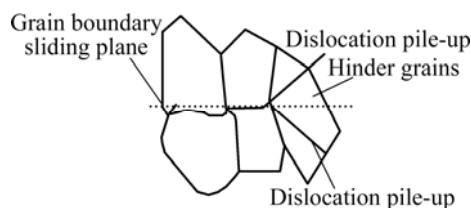


图 4 Ball-Hutchison 模型^[3]

Fig.4 Ball-Hutchison model

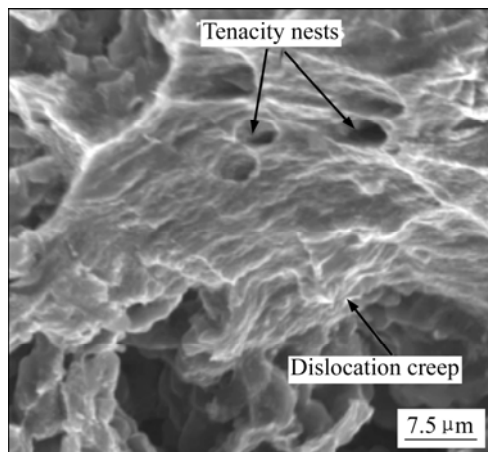


图 5 11 μm 轧制态 AZ91 镁合金 623 K, 10^{-1}s^{-1} 条件下变形断裂表面的 SEM 像^[9]

Fig.5 SEM image of fractured surface of rolled AZ91 magnesium alloy deformed at 623 K, 10^{-1}s^{-1}

1.5 晶粒群滑移机理(CGBS)

一些学者提出, 在变形过程中有些晶粒相对运动较小, 而作为一个整体相对周围介质流动较大。晶粒群作为一个整体, 共同进行晶界滑移。这就意味着可以把一个细晶群看作是一个粗大晶粒, 晶界滑移就发生在这些粗晶晶界处。白秉哲^[16]认为晶粒群运动的条件是产生非等轴、非细晶或非均匀分布的组织。这种组织会造成应力的复杂分布—包括应力的方向。这种复杂分布会增加晶粒群运动的可能性, 这也颠覆了人们对传统细晶超塑性的观念。LIU 认为^[17]粗晶 AZ31 镁合金在变形初期会发生晶界滑移, 是因为粗晶的晶界滑移引起位错滑移, 所产生的位错攀移形成亚晶界。粗大晶粒的晶界滑移正是靠这些小晶粒的

晶界滑移来协调, 使材料不至于断裂。图 6 所示为 120~150 μm 大晶粒 AZ31 镁合金经 9.4% 的拉伸变形后未进行化学腐蚀的金相照片^[17], 图中晶界非常明显的显露出来。图 7 所示为粗晶 AZ31 镁合金在 773 K, $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 变形条件下 2% 拉伸变形的金相照片^[17], 从图 7 中可以看出明显的滑移台阶, 这表明晶粒群滑移起作用。

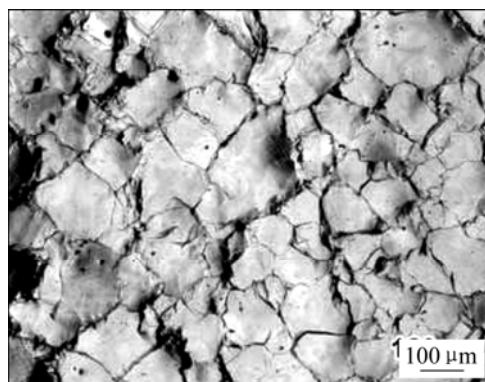


图 6 120~150 μm 大晶粒 AZ31 镁合金经 9.4% 的拉伸变形后未进行化学腐蚀的显微组织^[17]

Fig.6 Microstructure of 120~150 μm coarse grain AZ31 magnesium alloy deformed by 9.4% without chemical etching

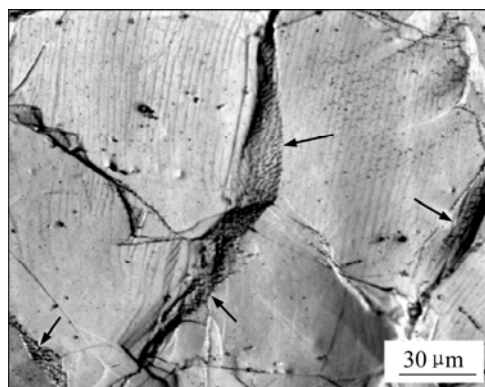


图 7 粗晶 AZ31 镁合金在 773 K, $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 变形条件下 2% 拉伸变形的显微组织^[17]

Fig.7 Microstructure of coarse grain AZ31 magnesium alloy deformed at 773 K, $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, 2% elongation

1.6 动态再结晶机理

动态再结晶机理是超塑性变形中重要的辅助机制。它作为一种晶粒细化机制, 对控制镁合金变形组织、改善超塑性成形能力、提高力学性能有十分重要的意义。尤其对于晶粒粗大的镁合金在一定温度和适宜的变形速率下通过再结晶, 往往可以起到细化晶粒, 提高超塑性性能的作用^[18]。许多学者独立提出了许多

再结晶形核机制,包括晶界弓出、亚晶旋出及基于孪生的传统形核机制,以及常发生于高层错能金属中的连续动态再结晶、旋转动态再结晶等。研究 ZK60 镁合金动态再结晶机制发现,473 K 时,孪生在塑性变形中发挥重要作用,孪生及孪晶界附近高位错密度区的晶格旋转,是新晶粒形成的主要机制。523 K 变形时,非基面滑移被热激活,新晶粒在原始晶粒晶界附近的非基面 a 滑移区形核。523~723 K 下变形时,新晶粒通过原始晶粒晶界的局部迁移形核。

超塑性变形机理相当复杂,除上述几种机理外,还包括心部-表层积机理、晶粒转出机理、液相辅助机理等^[19]。不同条件下,各个机理起的作用也不一样。

2 镁合金的几种超塑性加工方式

SPF 可用于体积成形与薄板材成形,但是目前的应用仅限于板材成形。用 SPF 设计和制造零件可减轻重量,减少零件数量,增加结构完整性。这对难以加工的镁合金而言,尤其有利。但 SPF 也存在一些问题。首先是原材料昂贵,加工的细晶镁合金的成本比普通熔铸镁合金高许多。而且镁合金 SPF 的成形时间长,零件厚度又难以控制。以下介绍了两种常见的镁合金 SPF 方式。

2.1 一阶段超塑性拉伸及两阶段超塑性拉伸

拉伸件在工业生产中应用价值不大,一般用于研究合金的性能。通常认为,超塑性拉伸需要晶粒非常细小,并可使材料达到非常大的应变。目前为止,围绕晶粒细小的镁合金材料超塑性的研究开展了很多。采用搅拌摩擦工艺(FSP)使 LA141 镁合金晶粒度达到 11.4 μm , AZ91 镁合金晶粒度达到 8.4 μm ,从而获得良好的超塑性^[20]。对 AZ91 试样经过等径角挤压后,可获得 1 μm 的小晶粒,在 473 K 下拉伸可达到 661% 的伸长率^[21]。经四道次等径角挤压的 AZ31D 镁合金在 573 K 下伸长率达 350%^[22]。但是一方面细小的晶粒尺寸在工业上很难实现,另一方面过细的晶粒在高温变形中倾向于长大。所以目前研究的热点是工业态镁合金的超塑性问题。MOHRI 等^[23]发现轧制态 AZ91 板材在晶粒度为 39.5 μm 时同样可以获得超塑性,并且在 573 K 下真应变为 0.6 时,晶粒尺寸可降低为 9.1 μm 。这种晶粒尺寸归因于应变量为 0.2~0.6 的初始变形阶段持续的动态再结晶过程。这就意味着粗晶镁合金在变形过程中由于发生动态再结晶同样可以获得超塑性。所以成形前的晶粒细化并不是获得超塑性的必要条件。TAN 和 TAN^[24]在 1994 年研究了粗

晶 AZ31 镁合金的两阶段拉伸变形。第一阶段成形过程中,在 52 K 和 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 应变速率下原本粗大的晶粒成功细化为 10 μm 以下,其主要变形机制是伴随位错蠕变的晶界滑移。第二阶段成形则是在 673 K 和 723 K 下进行,主要变形机制成为伴随扩散蠕变的晶界滑移。2002 年他们又研究了细晶 AZ31 镁合金板材(<10 μm)的两阶段拉伸^[25],得到了 360% 的拉伸率。结果发现,第一阶段 60% 变形过程中主要变形机制为晶界滑移,晶内扩散和晶界扩散为辅助机制。随变形的进行,粘性滑移逐渐发挥重要作用。当提高 100~150 K 进行第二阶段变形时,再结晶晶粒已长大至 30~100 μm ,变形机理也随之发生变化,粘性滑移起主要作用。

2.2 镁合金的超塑性气胀成形

此法是将压缩气体以导道通入模具中,利用气压将超塑性板材吹入凹模成形,零件外形由凹模形状决定。使用此法成形可使用单一凹模,节省模具设计及制造费用。并可以一次完全成形,减少加工次数,节省工作时间。在镁合金气胀成形过程中,气压一般控制在 0.2~1.0 MPa 之间,温度则设定在 573~773 K 之间^[26]。

目前常见的超塑性气胀成形参数计算方法有 JOVANE 法(不考虑厚向应变)和宋玉泉解析法^[19, 27]等。MORSY 等^[28]在长方形模具中胀形 AZ31 板材,并对胀形结果采用式(6)~(9)进行计算。结果发现,在 673 K 下胀形 AZ31 板材结果最好, m 值可达 0.45。

$$\sigma_e = k \dot{\epsilon}_e^m \quad (6)$$

$$\sigma_e = \frac{P \cdot r}{2t_f} = \frac{P}{4t_f} \cdot \left(\frac{h^2 + R^2}{h} \right) \quad (7)$$

$$\epsilon_e = \left| l_n \frac{t_f}{t_i} \right| \quad (8)$$

$$m = \frac{d \lg \sigma}{d \lg \dot{\epsilon}} = \frac{\lg(\frac{\sigma_2}{\sigma_1})}{\lg(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1})} = \frac{\lg(\frac{\sigma_{e2}}{\sigma_{e1}})}{\lg(\frac{\dot{\epsilon}_{e2}}{\dot{\epsilon}_{e1}})} \quad (9)$$

式中 P 为成形压力, t_f 为最终厚度, t_i 为初始厚度, h 为胀形高度, R 为胀形球的递补半径, σ_e 为等效应力, $\dot{\epsilon}_e$ 为等效应变。

台湾国立中央大学的林英男^[29]利用气胀成形的方法制备出 AZ31 镁合金手机外壳,并发现入模角对超塑性成形性能影响很大。入模角太大,则材料流动较难,容易发生破裂。

2.3 超塑性压缩

在超塑性压缩过程中, 最佳超塑性压缩变形温度要比拉伸变形高 50~80 °C, 压缩时达到稳定流动阶段的流动应力要比拉伸变形大 2~8 倍。利用超塑性压缩加工成形相对于一般压缩加工而言, 压力降低很多, 只需要低吨位的设备和能量。

MB26 镁合金是北京航空研究院在 MB25(相当于美国 ZK60A)合金基础上添加富钪混合稀土元素研制的新型高强度镁合金, 已成功应用于国产强击机上^[30]。陈拂晓等^[31]研究了 MB26 镁合金超塑性压缩性能, 发现在 673 K, $\dot{\epsilon} = 8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下, 试样由 15 mm 压缩至 1.81 mm, 周边无破坏迹象, 呈现出极好的超塑性。KITAZONO 等^[32]研究了等温条件下与热循环条件下的 AZ31 镁合金压缩蠕变性能, 结果发现, 等温条件下合金表现出典型的 I 型蠕变($n=3$)行为, 热激活能高达 $Q_c=124 \text{ kJ/mol}$ 。而在热循环条件下热激活能仅为 49 kJ/mol, 接近超塑性所需的激活能, 材料表现出典型的内应力超塑性。ZUBEROVA 等^[33]研究发现, 经 4 道次等径角挤压(挤压路线 B_c , HR-ECAP4)的 AZ31 镁合金棒材晶粒得到了极大地细化, 在随后的单轴压缩过程中表现出一定的超塑性。

2.4 超塑性扩散连接

超塑性扩散连接(SPF/DB)是利用高温下材料表面的局部超塑性气胀成形而使接触面贴紧, 以保证连接表面层上的互扩散, 产生原子量级上的结合, 而获得整体的接头技术。20 世纪 60 年代, 随着欧美等国对超音速巡航飞机中钛合金结构件的需求增大, 可以制备复杂形状整体构件的 SPF/DB 技术获得了迅速发展。作为目前为止发展最快的超塑性技术, SPF/DB 技术的生产设备和能力得到了极大地提高, 应用领域也拓展到航空航天发动机和其它合金系的开发。在航空工业中, 镁合金可用于制作各种框架、机架, 及仪表电机壳体和操纵系统中的支架、摇臂等零件, 因此镁合金的 SPF/DB 技术的开发是目前研究的重点^[34]。

于彦东等^[35]研究了 MB15 镁合金的 SPF/DB 性能, 结果发现, MB15 超塑性镁合金在扩散连接过程中, 通过原子扩散和晶粒长大, 造成了原始连接表面晶界的移动, 促使接头表面原子充分扩散, 形成牢固连接, 并获得了高的剪切强度。YU 等研究了时效处理对扩散连接性能的影响, 结果发现 ZK60 镁合金经 433 K, 24 h 时效后, 扩散连接效果最好, 连接处的剪切强度得以提高, 达到基本强度的 86%^[36]。同时他们又采用气体作为压力载体进行扩散连接, 通过 SEM 观察, 发现 ZK60 镁合金被很好地连接^[37]。SOMEKAWA

等^[38]研究了细晶(晶粒度 8.5 μm)AZ31 镁合金板材的低温超塑性扩散连接性能。在 523~573 K 时, 材料具有优良的超塑性扩散连接性能, 压缩剪切强度高达 68.5 MPa。随后, 他们又研究等轴细晶(晶粒度 16.8 μm)AZ31 镁合金板材的 SPF/DB 性能^[39]。结果发现, 材料在 623~723 K 时表现出良好的超塑性, 可以成功地进行扩散连接, 最高抗剪强度可达 88.7 MPa, 宏观下无明显扩散线。

3 超塑性镁合金的发展方向

从镁合金研究热潮和镁合金的潜力来看, 镁合金在国防、民用工业上的广泛应用已经成为不可逆转的趋势。超塑性镁合金要真正实现产业化, 那么必须达到经济、实用的要求, 可以预计, 将来的超塑性镁合金从性能上应该朝着低温和高应变速率的方向发展; 从商业生产的角度来看, 应该朝着低成本化的方向发展; 从工艺上来看, 应该朝着安全化和环保化的方向发展。

3.1 高应变速率超塑性镁合金

高应变速率超塑性是近年来超塑性研究领域的一个新方向。大部分高应变速率超塑性材料是铝合金, 但是最近的大量研究表明, 镁合金的临界应变速率远高于铝合金的临界应变速率, 所以与铝合金相比, 镁合金在高应变速率下更有希望获得较好的超塑性性能。镁合金高应变速率超塑性的要求是: 应变速率大于 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 及延伸率大于 100%。

目前, 镁合金高应变速率超塑性大致分为 3 个方向:

1) 改善合金成分, 例如添加稀土元素; 2) 热机械处理法, 包括热挤压、热轧、热压、快速凝固粉末或薄片成形; 3) 在镁合金中添加 SiC、TiC 颗粒, 即镁基复合材料。

这些方法已经取得了一些成绩, 日本东北大学^[40]在 Mg-Zn-Y 系、Mg-Ca-Al 系合金中应用气体喷雾粉末的中温挤压工艺, 在 0.1 s^{-1} 、623 K 的条件下显示出 700%~100%的大延伸率。采用累积叠轧焊工艺可使 AZ31 镁合金的晶粒小于 3 μm , 从而获得了良好的高应变速率超塑性, 在 573 K、 10^{-2} s^{-1} 时延伸率为 316%, m 值达 0.34 以上^[41]。

较低的形变加工速率是制约超塑性镁合金发展的最大瓶颈, 高应变速率不仅可以缩短成型时间, 节约能量, 而且可以避免镁合金高温表面氧化^[42]。目前发

现具有高速超塑性的镁合金有 EA55RS、AZ88、AZ91、AZ105 和 ZK60 等。

3.2 低温超塑性镁合金材料

低温超塑性是指在熔点一半以下的温度(镁合金为 473 K)仍具有超塑性。多年来大量的研究表明,除非采用快速凝固和大变形使晶粒充分细化以降低反向应力并通过晶界滑动以增强晶体旋转,否则结构镁合金室温变形总呈孪生倾向。镁合金一般在高温下才会显示出优良的超塑性,而高温加工必然对可操作性和模具寿命都造成极为不利的影响,所以低温超塑性也是镁合金超塑性发展的一个重要方向。具有低温超塑性的镁合金有 MA8、EA55 和 AZ91 等;而美国的研究者采用快速凝固(RS)+粉末冶金(PM)+热挤压工艺开发的 Mg-Al-Zn 系 EA55RS 变形镁合金,成为迄今报道的性能最佳的镁合金^[43],其性能不但大大超过常规镁合金,比强度甚至超过 7075 铝合金,且具有超塑性(300 °C、436%),腐蚀速率与 2024-T6 铝合金相当,还可同时加入 SiC 颗粒等增强相,成为先进镁合金材料的典范。目前,高应变速率超塑性只能在一个比较高的温度(大约为 $0.8T_m$, T_m 为材料熔点)下产生,而且镁合金在高温下容易氧化或燃烧,因此近年来低温高应变速率超塑性成为镁合金超塑性研究的热点。

3.3 低成本化

如今虽然各种工艺可以制备出超塑性镁合金,甚至是高应变速率的超塑性镁合金,但是变形速度慢、成形温度高、操作性差、模具易损等都导致了成本上升。例如 Mg-8Li 合金经过处理可以在常温下达到 960% 的延伸率^[44],不过这种方法效率低,而且现阶段制造镁锂合金必须使用真空熔炼,成本昂贵。在性能得到满足的前提下,低成本化是超塑性镁合金走向工业化应用的必经途径。

3.4 安全化和环保化

镁合金因其轻质、良好的可回收性而被称为“环保金属”,但是现阶段镁合金的熔炼却并不环保,因此一些发达国家自己并不生产镁合金,而是从第三世界进口,而超塑性镁合金更是存在着严重的安全和环保隐患。如超塑性 Mg-Li 合金在制备中能产生危害环境的 Li 的化合物,而 HZ32A 和 HK31A 这些镁合金却含有具有放射性的钍(Th)元素。所以安全和环保问题是镁合金发展中的不容忽视的问题。

4 结束语

综述了不同成形条件下的粗晶和细晶镁合金的超塑性变形机理,并对常见的几种镁合金超塑性加工方式及发展方向进行了详细的介绍。尽管现阶段超塑性镁合金的性能、制备和应用还存在种种问题,但是总的来看,它的性能在不断提高,而生产成本却在下降。再加上我国是镁资源大国(我国原镁产量居世界首位^[1]),同时也是汽车、摩托车和通讯产品巨大的潜在市场,因此发展超塑性镁合金具有独特的优势和意义。

REFERENCES

- [1] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 31-35.
LIU Zheng, ZHANG Kui, ZENG Xiao-qin. Academic basis and application of magnesium based alloy[M]. Beijing: China Machine Press, 2002: 31-35.
- [2] 陈振华, 严红革, 陈吉华, 全亚杰, 王慧敏, 陈鼎著. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 88-90.
CHEN Zhen-hua, YAN Hong-ge, CHEN Ji-hua, QUAN Ya-jie, WANG Hui-min, CHEN Ding. Magnesium alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 88-90.
- [3] 陈振华, 夏伟军, 严红革, 李落星, 程永奇, 郭强, 陈鼎著. 变形镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 76-78.
CHEN Zhen-hua, XIA Wei-jun, YAN Hong-ge, LI Luo-xing, CHEN Yong-qi, GUO Qiang, CHEN Ding. Deformed magnesium alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 76-78.
- [4] BLANDIN J J. Superplastic forming of magnesium alloys: production of microstructures, superplastic properties, cavitation behavior[C]//ZHANG K F. 9th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials. Chengdu, 2006: 211-217.
- [5] 陈振华, 夏伟军, 陈吉华, 严红革, 陈鼎, 滕杰, 张昊, 贺毅强, 盛绍顶. 耐热镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 102-105.
CHEN Zhen-hua, XIA Wei-jun, CHEN Ji-hua, YAN Hong-ge, CHEN Ding, TEN Jie, ZHANG Hao, HE Yi-qiang, SHEN Shao-ding. Heat-proof Magnesium alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 102-105.
- [6] KIM W J, CHUNG S W. An, Superplasticity in a relatively coarse-grained AZ61 magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001(20): 1635-1637.
- [7] KIM W J, CHUNG S W, CHUNG C S, KUM D. Superplasticity in thin magnesium alloy sheets and deformation mechanism

- maps for magnesium alloys at elevated temperatures[M]. *Acta Materialia*, 2001, 49(20): 3337-3345.
- [8] 邢会林, 张凯峰, 王仲仁. 超塑性本构关系的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1994, 26(2): 101-105.
- XING Hui-lin, ZHANG Kai-feng, WANG Zhong-ren. A study of the constitutive equation of superplastic state[J]. *Journal of Harbin institute of technology*, 1994, 26(2): 101-105.
- [9] WEI Y H, WANG Q D, ZHU Y P. Superplasticity and grain boundary sliding in rolled AZ91 magnesium alloy at high strain rates[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, A360: 107-115.
- [10] WATANABE H, MUKAI T, ISHIKAWA K, MOHRI T, MABUCHI M, HIGASHI K. Superplasticity of a particle-strengthened WE43 magnesium alloy[J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(1): 157-162.
- [11] WATANABE H, MUKAI T, ISHIKAWA K, MABUCHI M, HIGASHI K. Realization of high-strain-rate superplasticity at low temperatures in a Mg-Zn-Zr alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 307(1): 119-128.
- [12] SHERBY O D, WADSWORTH J. Superplasticity-recent advances and future direction[J]. *Progress in Materials Science*, 1989, 33(3): 169-221.
- [13] WEERTMAN J. Mode III crack tip plastic zone solution for work hardening solid using dislocation motion[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 56(4): 976-977.
- [14] WATANABE H, TSUTSUI H, MUKAI T, KOHZU M, TANABE S, HIGASHI K. Deformation mechanism in a coarse-grained Mg-Al-Zn alloy at elevated temperatures[J]. *International Journal of Plasticity*, 2001, 17(3): 387-397.
- [15] WU X, LIU Y. Superplasticity of coarse-grained magnesium alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46(4): 269-274.
- [16] 白秉哲. 超塑变形中“晶粒群”运动初探[J]. 塑性工程学报, 1994, 1(2): 17-23.
- BAI Bing-zhe. Preliminary study on grain group movement in superplastic deformation[J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 1994, 1(2): 17-23.
- [17] LIU Y. Transient plasticity and microstructural evolution of a commercial AZ31 magnesium alloy at elevated temperature[D]. Wayne: Wayne State University US, 2003.
- [18] KRAUSS G. *ASM Handbook*[M]. Ohio: American Society for Metals(ASM), 1982: 355-389.
- [19] 吴诗惇. 金属超塑性变形理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997: 16-78.
- WU Shi-dun. *Theory of metal superplastic deformation*[M]. Beijing: Defense Industry Press, 1997: 16-78.
- [20] TAKAYAMA T, OTSUKA Y, SHIBAYANAGI T, KATO H, FUNAMI K. Grain refinement and high temperature deformation in friction stir processed sheets of magnesium alloys[C]//ZHANG K F. 9th International conference on superplasticity in advanced materials. Chengdu: 2006: 55-60.
- [21] MABUCHI M. Low temperature superplasticity in an AZ91 magnesium alloy processed by ECAP[J]. *Scripta Materialia*, 1997, 36(6): 681-686.
- [22] ZHANG Y S, ZENG Z P, LIU X F, JIN Q L. Microstructure evolution and mechanical properties of Mg alloy AZ31D processed by equal channel angular extrusion[C]//ZHANG K F. 9th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials, Chengdu: 2006, 551/552: 651-656.
- [23] MOHRI T, MABUCHI, NAKAMURA M, ASAHINA T, IWASAKI H, AIZAWA T, HIGASHI K. Microstructural evolution and superplasticity of rolled Mg-9Al-1Zn[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, A290: 139-144.
- [24] TAN J C, TAN M J. Superplasticity in a rolled Mg-3Al-1Zn alloy by two stage deformation method[J]. *Scripta Materialia*, 1994, 47(2): 101-106.
- [25] TAN J C, TAN M J. Superplasticity and grain boundary sliding characteristics in two stage deformation of Mg-3Al-1Zn alloy sheet[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, A399: 101-106.
- [26] 于彦东, 张凯峰, 蒋大鸣, 郑海荣, 王长丽. 轧制镁合金超塑性和超塑性变形[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 71-75.
- YU Yan-dong, ZHANG Kai-feng, JIANG Da-ming, ZHEN Hai-rong, WANG Chang-li. Superplasticity and superplastic bulging capability of rolled magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(1): 71-75.
- [27] 宋玉泉, 赵军. 超塑性自由胀形的解析理论[J]. 吉林工业大学学报, 1985, 2(3): 245-255.
- SONG Yu-quan, ZHAO Jun. Analytical theory of superplastic bulging forming[J]. *Journal of Jilin Institute of Technology*, 1985, 2(3): 245-255.
- [28] MORSY E, WAHAB A, MANABE K, NISHIMURA H. Superplastic forming of AZ31 magnesium alloy sheet into a rectangular pan[J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(10): 2443-2448.
- [29] 林英男. AZ31 镁合金的超塑变形研究[D]. 台北: 台湾国立中央大学, 2003.
- LIN Yin-nan. The research of superplastic deformation of AZ31 magnesium alloy[D]. Taipei: Taiwan State Central University, 2003.
- [30] 马洪涛, 张柏青, 杨蕴林, 席聚奎, 张锐生. MB26 合金超塑变形过程中显微组织变化及超塑变形机制[J]. 兵器材料科学与工程, 1998, 21(6): 6-11.
- MA Hong-tao, ZHANG Bai-qing, YANG Yun-lin, XI Ju-kui, ZHANG Rui-sheng. Microstructure changes and deformation mechanism during superplastic deformation in MB26 alloy[J]. *Ordinance Material Science and Engineering*, 1998, 21(6): 6-11.
- [31] 陈拂晓, 杨蕴林, 上官林建, 马洪涛, 柏奇志. MB26 镁合金的超塑性与超塑性挤压研究[J]. 热加工工艺, 2001, 4: 16-17.
- CHEN Fu-xiao, YANG Yun-lin, SHANGGUAN Lin-jian, MA Hong-tao, BAI Qi-zhi. Researches on superplasticity and

- superplastic extrusion in magnesium alloy[J]. Hot Working Technology, 2001, 4: 16–17.
- [32] KITAZONO K, SATO E, KURIBAYASHI W. Internal stress superplasticity in polycrystalline AZ31 magnesium alloy[J]. Scripta Material, 2001, 44(12): 2695–2702.
- [33] ZUBEROVA Z, ESTRIN Y, LAMARKETAL T. Effect of equal channel angular pressing on the deformation behavior of magnesium alloy AZ31 under uniaxial compression[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 184: 294–299.
- [34] KRAJEWSKI P E, SCHROTH J G. Overview of quick plastic forming technology[C]//ZHANG K F. 9th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials. Chengdu: 2006: 3–12.
- [35] 于彦东, 张凯锋, 蒋大鸣, 韩文波. MB15 超塑性镁合金扩散连接试验[J]. 焊接学报, 2003, 24(1): 64–68.
- YU Yan-dong, ZHANG Kai-feng, JIANG Da-ming, HAN Wen-bo. Diffusion bonding of superplastic MB15 magnesium alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2003, 24(1): 64–68.
- [36] YU Y D, WANG C W. Influence of diffusion bonding for superplasticity magnesium alloys with the fore and post treatment[C]//ZHANG K F. 9th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials. Chengdu: 2006: 169–172.
- [37] YU Y D, WANG C W, YIN D L. SPF/DB research in ZK60 alloy with gasification agent as pressurization mediator[C]//ZHANG K F. 9th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials. Chengdu: 2006: 241–244.
- [38] SOMEKAWA H, WATANABE H, MUKAI T, HIGASHI K. Low temperature diffusion bonding in a superplastic AZ31 magnesium alloy[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 1249–1254.
- [39] SOMEKAWA H, HOSOKAWA H, WATANABE H, HIGASHI K. Diffusion bonding in superplastic magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, A339: 328–333.
- [40] FURUKAWA M, HORITA Z, NEMOTO M, LANGDON T G. Processing of metals by equal-channel angular pressing[J]. Journal of Materials Science, 2004, 36: 2835–2843.
- [41] WANG Q F, XIAO X P, CHEN X J, CHEN W. Superplasticity in ultra-fine grained magnesium alloy AZ31 prepared by accumulative roll bonding[C]//ZHANG K F. 9th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials. Chengdu: 2006: 249–254.
- [42] SEGAL V M. Materials processing by simple shear[J]. Journal of Material Science A, 1995, A197: 157–164.
- [43] LI Y, LIN J, LOH F C, TAN K L, JONES H. Characterization of corrosion products formed on a rapidly solidified Mg based EA55RS alloy[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(15): 4017–4023.
- [44] HA FERKAMP H, BOEHM R, HOLZKAMP V. Alloy development, processing and applications in magnesium lithium alloys[J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1160–1171.

(编辑 陈爱华)