

文章编号: 1004 - 0609(2006)10 - 1724 - 06

AZ31B 镁合金再结晶过程的动力学^①

彭伟平, 彭彩虹, 李培杰, 曾 攀

(清华大学 机械工程系 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 对 AZ31B 镁合金热轧板材退火处理的静态再结晶进行了动力学分析。结果表明: AZ31B 镁合金再结晶晶粒分数与退火时间的关系可以用 JMAK 方程进行描述, 由实验数据计算得到 AZ31B 镁合金再结晶激活能为 59.6~69.3 kJ/mol, 在 200, 250, 300, 350 °C 和 400 °C 时再结晶完成的时间分别为 373~389, 72.1~87.2, 18.0~26.3, 5.6~9.6 min 和 2.1~4.1 min, 计算同时得到 AZ31B 镁合金再结晶动力学曲线, 该曲线可以为制定 AZ31B 镁合金退火处理工艺提供参考。

关键词: AZ31B 镁合金; 退火处理; 静态再结晶; 动力学; 激活能

中图分类号: TG 156.2

文献标识码: A

Kinetics of recrystallization for AZ31B magnesium alloy

PENG Weiping, PENG Caïhong, LI Peijie, ZENG Pan

(Key Laboratory for Advanced Manufacturing by

Materials Processing Technology, Department of

Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The kinetics analysis of static recrystallization during annealing process of hot-rolled AZ31B magnesium alloy sheet was investigated. The results show that the relationship between annealing time and volume fraction of the recrystallized grains can be described by the JMAK equation. Based on the kinetics analysis of recrystallization process, the activation energy was calculated to be about 59.6~69.3 kJ/mol, the time for recrystallization completion at 200, 250, 300, 350 and 400 °C are 373~389, 72.1~87.2, 18.0~26.3, 5.6~9.6 and 2.1~4.1 min, respectively. At the meantime, the recrystallization kinetics curve of AZ31B magnesium alloy was worked out, which could be a reference for the techniques of annealing treatment.

Key words: AZ31B magnesium alloy; annealing treatment; static recrystallization; kinetics; activation energy

镁合金是目前最轻的金属结构材料, 具有密度低、比强度和比刚度高、导热性好、电磁屏蔽效果佳、零件尺寸稳定、易回收等优点, 被誉为“21 世纪的绿色工程材料”, 在航空、航天、汽车、计算机、电子、通讯和家电等行业有着广泛的应用^[1~4]。通常镁合金为密排六方晶体结构, 在较低温度下, 只有基面滑移系参与变形, 且镁合金各种变形模式之间临界分切应力值存在显著差异, 决定了镁合金明显的塑性各向异性和有限的冷加工性能。再结晶作为一种重要的软化和晶粒细化机制, 对控制变形

镁合金微观组织、改善塑性成形能力以及提高材料力学性能具有十分重要的意义^[5, 6]。

镁合金中的再结晶主要分为 2 种: 一种是变形过程中的动态再结晶; 一种是退火处理过程中的静态再结晶。目前对镁合金的动态再结晶研究较多, 其范围包括不同变形镁合金动态再结晶的产生机制^[7~9]; 利用动态再结晶细化晶粒来提高镁合金的室温强度、改善塑性以及其它的力学性能^[10, 11]。静态再结晶主要用来改善变形组织、细化晶粒, 使材

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AADF3306)

收稿日期: 2006-04-18; 修订日期: 2006-08-22

通讯作者: 彭伟平; 电话: 010-62773639; 传真: 010-62788074; E-mail: pengweiping99@mails.thu.edu.cn

料获得进一步变形的能力^[12-14], 如镁合金板材轧制道次之间的退火处理, 对提高镁合金板材轧制变形能力和综合力学性能十分关键。

从已有文献来看, 有关镁合金再结晶模型的建立大都基于实验数据的回归拟合^[15], 缺少理论上对镁合金再结晶形核与晶粒长大的动力学分析, 本文作者从经典的再结晶理论出发, 推导镁合金再结晶过程的动力学方程, 结合退火处理实验结果, 计算得到再结晶激活能以及再结晶动力学曲线, 为制定镁合金退火处理工艺提供参考, 为利用再结晶过程控制镁合金微观组织、改善塑性成形性能提供理论指导。

1 实验

实验材料采用厚度 1.3 mm 的 AZ31B 镁合金热轧板材, 其元素组成见表 1。退火处理的温度分别为 150, 200, 225, 250, 275, 300, 350 和 400 °C, 保温时间分别为 30, 60, 120, 240 和 600 min。

退火处理后的试样在沿轧制方向的断面上制成金相试样, 经机械研磨和抛光后, 用乙酸苦味酸酒精溶液进行腐蚀, 采用 NEOPHOT32 显微镜系统进行金相观察和分析。平均晶粒度的测量采用直线截距法(平均截距长度×1.74), 实验中每个状态选取 6 个视场, 累计截线穿过晶粒 1 000 个以上。再

表 1 AZ31B 镁合金的化学组成

Table 1 Chemical composition of AZ31B magnesium alloy

(mass fraction, %)

Al	Zn	Mn	Cu
2.5~3.5	0.6~1.4	0.2~1.0	≤0.01
Ni	Si	Fe	Mg
≤0.001	≤0.08	≤0.003	Bal.

结晶晶粒分数的测量采用金相分析软件, 根据晶粒尺寸统计结果, 将晶粒当量直径小于 10 μm 的视为再结晶晶粒。

2 结果与分析

2.1 200 和 225 °C时再结晶晶粒分数

150 °C不同时间的退火处理, 微观组织与初始轧制组织基本没有差别, 硬度值也非常接近, 可以认为在 150 °C基本不发生再结晶现象。图 1 所示为 200 °C分别退火处理 30, 60, 120, 240, 360 和 600 min 的金相组织。从图中可以看出再结晶晶粒和原始组织的尺寸差别明显, 为了便于统计, 本文取晶粒尺寸小于 10 μm 的晶粒作为再结晶晶粒, 统计后的再结晶晶粒分数列于表 2。30 min时基本没有再

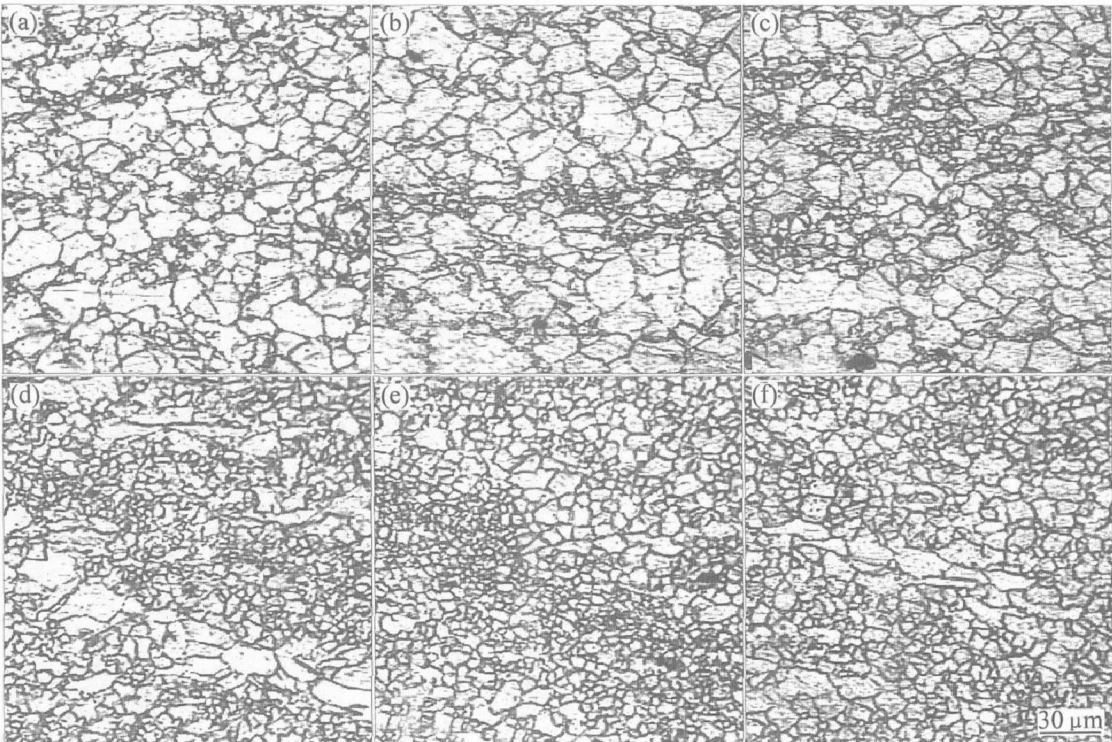


图 1 AZ31B 镁合金于 200 °C不同时间退火处理的微观组织

Fig. 1 Microstructures of AZ31B magnesium alloy annealed at 200 °C for different time

(a) —30 min; (b) —60 min; (c) —120 min; (d) —240 min; (e) —360 min; (f) —600 min

表 2 200 ℃和 225 ℃不同时间退火处理后的再结晶晶粒分数

Table 2 Fraction of recrystal grains of AZ31B alloy annealed at 200 ℃ and 225 ℃ for different time(%)

Temp. / ℃	30 min	60 min	120 min	240 min	360 min	600 min
200	1.2	4.5	17.8	74.3	91.7	-
225	6.4	22.1	79.7	-	-	-

结晶晶粒(图 1(a)), 此段时间可以认为是再结晶的孕育期。随着退火处理时间的增加, 再结晶晶粒显著增多(图 1(b), 1(c) 和 1(d)), 至 360 min(图 1(e)) 达到 91.7%, 600 min 后再结晶晶粒发生明显长大(图 1(f))。225 ℃在 30, 60 和 120 min 也存在再结晶晶粒分数的增多, 到 240 min 时晶粒已发生明显长大, 600 min 时的晶粒长大至 14.2 μm。

2.2 250~ 400 ℃再结晶时晶粒尺寸

各温度下晶粒尺寸与退火处理时间的关系如图 2 所示。可以看出, 在较低温度(250~ 275 ℃)退火处理时, 晶粒尺寸是先减小后增大的。这说明在较低温度下再结晶过程较为缓慢, 随着再结晶的充分进行, 晶粒逐渐变小, 退火处理进行到 60 min 后, 再结晶的晶粒再缓慢长大。在 250 ℃退火处理 60 min 后, 晶粒尺寸达到最小值, 为 12.1 μm, 随后增大到 600 min 的 19.4 μm。275 ℃与 250 ℃相比, 退火处理 30 min 后的晶粒要小, 说明 275 ℃完成的再结晶晶粒分数要多, 随后的退火处理, 275 ℃比 250 ℃的晶粒大, 说明 275 ℃晶粒长大的速率也大。在较高温度(300~ 350 ℃)退火处理时, 晶粒基本上

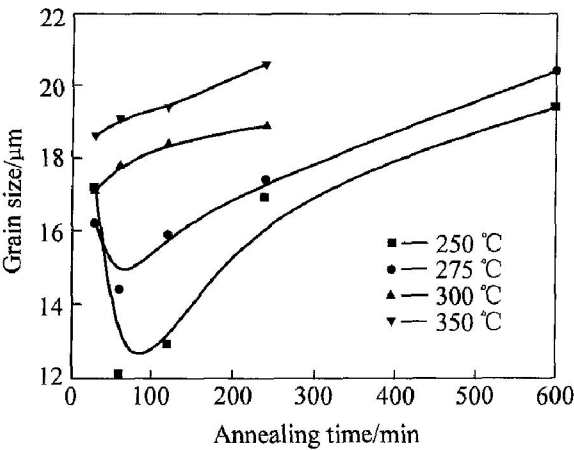


图 2 各温度下退火处理时间对晶粒尺寸的影响

Fig. 2 Effects of annealing time on average grain size at different temperatures

是一直长大的, 这说明此温度范围再结晶完成的时间是很短的, 都在 30 min 以内。400 ℃短时间(30 min)再结晶晶粒即迅速长大, 晶粒尺寸在 30 μm 以上, 同时发生了再结晶晶粒异常长大现象。图 3 所

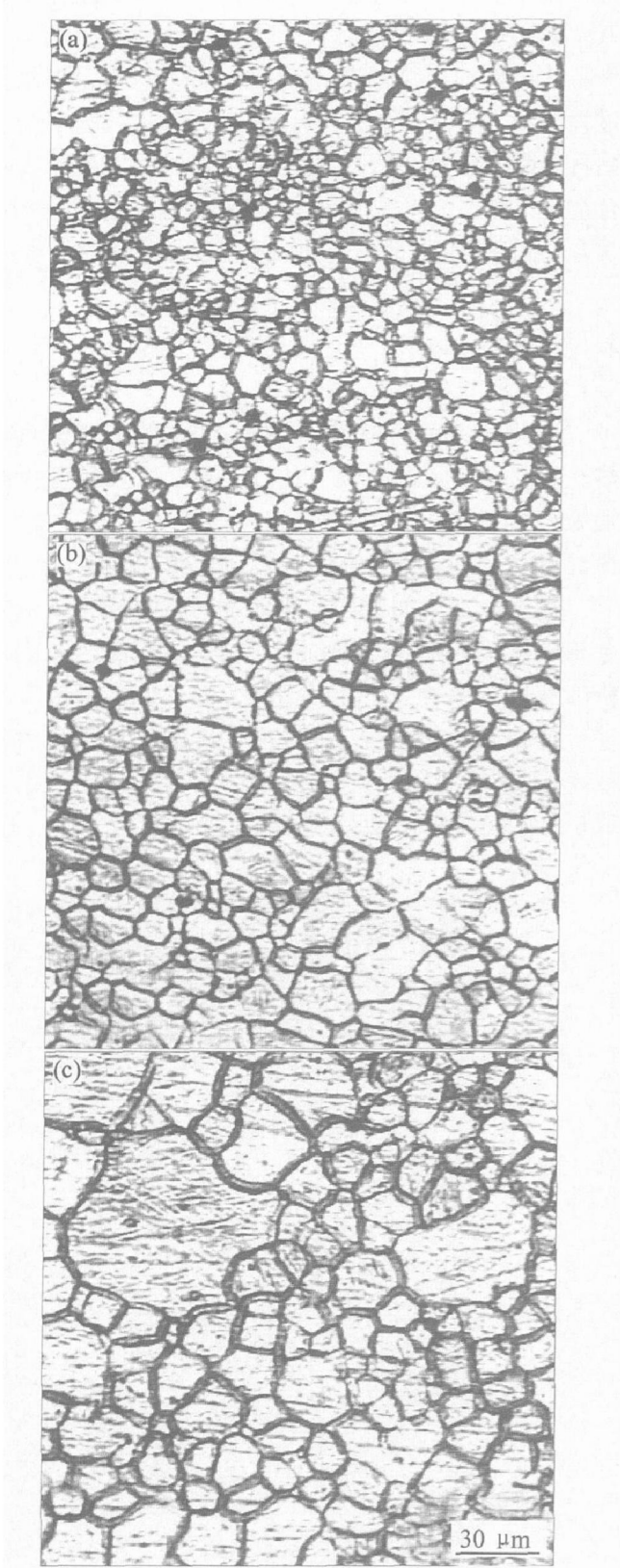


图 3 AZ31B 合金于不同温度退火 60 min 的微观组织

Fig. 3 Microstructures of annealed AZ31B alloy at different temperatures for 60 min (a) —250 ℃; (b) —300 ℃; (c) —400 ℃

示分别为 250 ℃、300 ℃和 400 ℃退火处理 60 min 的典型微观组织。

2.3 静态再结晶动力学分析

初次再结晶是通过再结晶核的形成及其生长来完成的, 这一过程要受到形核率和线生长速度的影响。Johnso 和 Mehl^[16, 17] 在 1939 年、Avirami^[17-20] 在 1940 年提出了用于描述再结晶过程动力学的 JMAK 方程:

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{1}$$

式中 $x(t)$ 为再结晶晶粒分数; K 为常数; t 为再结晶时间; n 为 Avirami 指数, 由上式两边取对数可得

$$\lg \ln \frac{1}{1-x(t)} = \lg K + n \lg t \tag{2}$$

本实验中, 200 ℃时退火处理时间与再结晶体积量的关系如图 4 所示, 根据式(2), 可以得到 200 ℃再结晶 $\lg \ln \frac{1}{1-x(t)} - \lg t$ 图(图 5), 可以看出, 该图具有很好的线性关系, 说明用 Avirami 方程可以较好地描述 AZ31B 镁合金板材等温退火处理的再结晶过程。拟合方程如下:

$$\lg \ln \frac{1}{1-x(t)} = -5.39 + 2.27 \lg t \tag{3}$$

2.4 再结晶激活能与动力学曲线

一般来说, 再结晶包括两个过程, 即再结晶晶核形成和晶粒长大的晶界移动, 此两过程都是热激活过程, 二者的激活能分别为 Q_N 和 Q_V , 通常情况下, 激活能 Q_N 和 Q_V 基本相等, 故用 Q_r 统一表示再结晶激活能。再结晶速率与温度的关系可按 Arrhenius 方程来确定, 考虑到再结晶速率与产生一

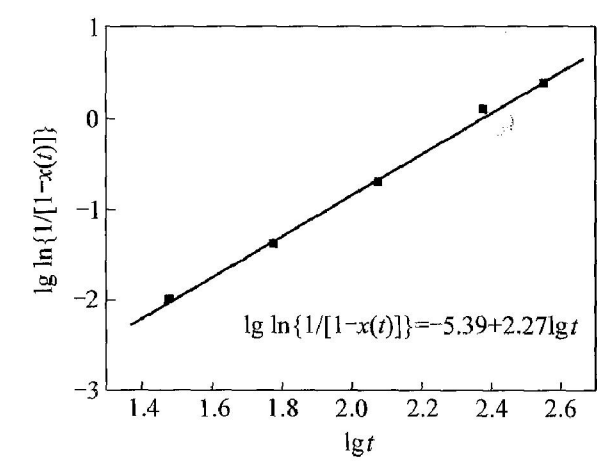


图 5 200 ℃再结晶 $\lg \ln \{1/[1-x(t)]\} - \lg t$ 曲线
Fig. 5 Curve of $\lg \ln \{1/[1-x(t)]\} - \lg t$ at 200 ℃

定量再结晶体积分数所需时间 t 成反比, 则:

$$\frac{1}{t} = A' \exp[-Q_r/(RT)] \tag{4}$$

根据不同温度下完成相同再结晶晶粒分数所需时间的比值就可以得到材料的再结晶激活能:

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp \left[-\frac{Q_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \tag{5}$$

参照表 2 中 225 ℃在退火时间分别为 30, 60 和 120 min 时再结晶晶粒分数, 由式(3) 可以计算出 200 ℃完成相应再结晶晶粒分数所需的时间分别为: 71.3, 128.4 和 290.8 min。由式(5) 可计算得到相应的 Q_r 为: 67.2, 59.6 和 69.3 kJ/mol。

仿照再结晶完成温度的定义, 本文将再结晶完成时间定义为再结晶晶粒分数达到总体的 95%, 由式(4) 可得到在 200 ℃时完成再结晶的时间为 384 min, 代入式(5) 可计算得到 250, 275, 300, 350 和 400 ℃再结晶完成的时间如表 3(Q_r 的上、下限值分别取为 69.3 和 59.6 kJ/mol)。

根据图 2, 在 250 ℃再结晶完成时间范围为 60

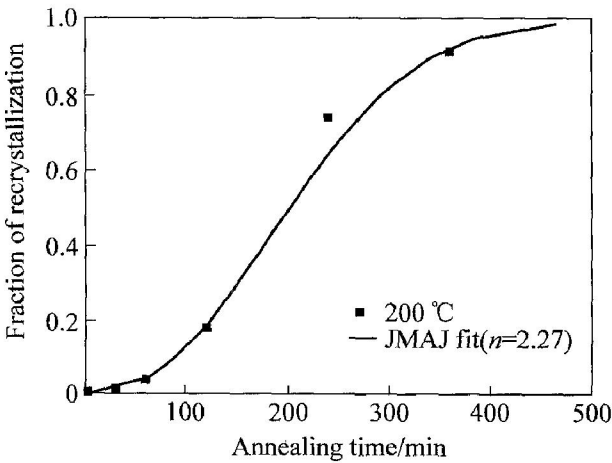


图 4 200 ℃再结晶晶粒分数与时间的关系
Fig. 4 Relationship between fraction of recrystal grains and annealing time at 200 ℃

表 3 再结晶完成时间与温度的关系	
Table 3 Relationship between time for recrystallization accomplishment and temperature	
Temperature/ ℃	Finishing time/ min
250	72.1 ~ 87.2
275	34.8 ~ 46.6
300	18.0 ~ 26.3
350	5.6 ~ 9.6
400	2.1 ~ 4.1

~ 120 min, 275 °C为 30~ 60 min, 300, 350 和 400 °C均在 30 min 以内, 对照表 3, 作者认为 AZ31B 镁合金的再结晶激活能 $Q_r = 59.6 \sim 69.3 \text{ kJ/mol}$, 基本符合实验结果。

根据 200 °C 的再结晶完成分数与时间的关系和式 (5), 取中间值 $Q_r = 65 \text{ kJ/mol}$, 可以计算得到各温度下的再结晶动力学曲线如图 6 所示, 此曲线可以为制定镁合金板材退火处理工艺提供参考。

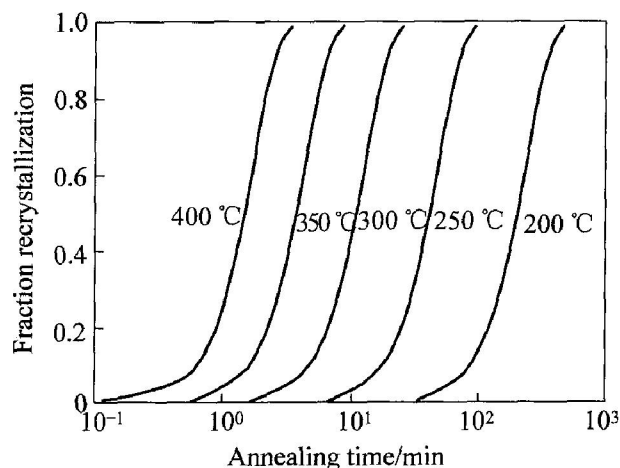


图 6 AZ31B 镁合金再结晶动力学曲线

Fig. 6 Recrystallization kinetic curves of AZ31B magnesium alloy

3 结论

1) AZ31B 镁合金在 200 °C 以上的退火处理过程中发生了再结晶现象, 再结晶动力学分析可以用 JMAK 方程较好地描述。

2) 结合实验数据, 由 JMAK 方程计算得到 AZ31B 镁合金再结晶激活能为 $59.6 \sim 69.3 \text{ kJ/mol}$ 。

3) 由 AZ31B 镁合金再结晶激活能计算得到 200, 250, 300, 350 和 400 °C 再结晶完成的时间分别为: 373~ 389, 72.1~ 87.2, 18.0~ 26.3, 5.6~ 9.6 和 2.1~ 4.1 min。

4) 对镁合金热轧板材再结晶过程的动力学分析得到再结晶动力学曲线, 该曲线可以为制定镁合金板材退火处理工艺提供参考。

REFERENCES

- [1] Friedrich H, Schumann S. Current and future use of magnesium in the automobile industry [J]. Materials Science Forum, 2003, 419-422: 51-56.
- [2] 余 琨, 黎文献, 王日初, 等. 变形镁合金的研究、开发及应用 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 277-288.
- [3] YU Kun, LI Weirxian, WANG Rirchu, et al. Research, development and application of wrought magnesium alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 277-288.
- [4] Agnew S R. Wrought magnesium: A 21st century outlook [J]. JOM, 2005, 56(5): 20-21.
- [5] 陈振华, 夏伟军, 严红革, 等. 变形镁合金 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 3-6.
- [6] CHEN Zhen-hua, XIA Weirjun, YAN Hong-ge, et al. Wrought Magnesium Alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 3-6.
- [7] Doherty R D, Hughes D A, Humphreys F J, et al. Current issues in recrystallization: a review [J]. Mater Sci Eng A, 1997, A238: 219-274.
- [8] Humphreys F J, Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena [M]. Oxford: Pergamon Press, 2004.
- [9] Galiyev A, Kaibyshev R, Sakai T. Continuous dynamic recrystallization in magnesium alloy [J]. Materials Science Forum, 2003, 521: 419-422.
- [10] Tan J C, Tan M J. Dynamic continuous recrystallization characteristics in two stage deformation of Mg-3Al-1Zn alloy sheet [J]. Mater Sci Eng A, 2003, A339: 124-132.
- [11] Koike J, Ohyama R, Kobayashi T, et al. Grain boundary sliding in AZ31 magnesium alloys at room temperature to 523 K [J]. Mater Trans, 2003, 44: 445-451.
- [12] Kaibyshev R, Galiyev A, Sitdikov O. On the possibility of producing a nanocrystalline structure in magnesium and magnesium alloys [J]. Nanostructured Materials, 1995, 6(5-8): 621-624.
- [13] Galiyev A, Kaibyshev R, Gottstein G. Correlation of plastic deformation and dynamic recrystallization in magnesium alloy ZK60 [J]. Acta Materialia, 2001, 49(7): 1199-1207.
- [14] 杨 平, 孟 利, 毛卫民, 等. 利用道次间退火改善镁合金轧制成形性的研究 [J]. 材料热处理学报, 2005, 26(2): 34-38.
- [15] YANG Ping, MENG Li, MAO Weiming, et al. Improvement of formability of magnesium alloy by pass interval annealing during rolling [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(2): 34-38.
- [16] 余 琨, 黎文献. Mg-Al-Zn 系变形镁合金轧制及热处理后的组织与性能 [J]. 金属热处理, 2002, 27(5): 8-11.

- YU Kun, LI Wexian. Microstructures and properties of Mg-Al-Zn wrought alloys in as-rolling and annealing states[J]. Heat Treatment of Metals, 2002, 27(5): 8-11.
- [14] Mathis K, Trojanova Z, Luka P. Hardening and softening in deformed magnesium alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A324: 141-144.
- [15] Peng C, Li L, Lai M O. Grain growth and kinetics for nanocrystalline magnesium alloy produced by mechanical alloying[J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36: 981-988.
- [16] Johnson W A, Mehl R F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth[J]. Trans AIME, 1939, 135: 416-458.
- [17] Johnson W A, Mehl R F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth[J]. Trans AIME, 1939, 135: 416-458.
- [18] Avrami M. Kinetics of phase change I —General theory[J]. Journal of Chemical Physics, 1939, 7: 1103-1112.
- [19] Avrami M. Kinetics of phase change II —Transformation time relations for random distribution of nuclei[J]. Journal of Chemical Physics, 1940, 8: 212-224.
- [20] Avrami M. Kinetics of phase change III—Granulation, phase change, and microstructure[J]. Journal of Chemical Physics, 1941, 9: 177-184.

(编辑 陈爱华)