

文章编号: 1004-0609(2005)05-0694-06

易拉罐用铝材的锯齿屈服现象^①

彭开萍, 陈嘉亮, 陈文哲, 钱匡武

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

摘 要: 在应变速率为 $5.56 \times 10^{-5} \sim 5.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的范围内, 从 223~773 K, 每间隔 25 K 的温度下对易拉罐用铝材进行系列拉伸实验, 探索其锯齿屈服规律。结果表明: 易拉罐用铝材在形变过程中会出现动态应变时效现象; 在给定的应变速率下, 动态应变时效仅发生在一定的温区; 在该温区内, 应变速率敏感性出现了负值, 强度出现了一个平台; 并存在临界应变量转折温度 T_i , 在温度低于 T_i 的温区, 动态应变时效是由于 Mg 溶质原子气团与位错交互作用的结果; 在温度高于 T_i 的温区, 存在两个相反的热激活过程, 一是溶质原子运动至位错并钉扎位错; 另一个过程是吸收源吸收溶质原子减弱对位错的钉扎作用。

关键词: 铝合金; 锯齿屈服; 动态应变时效; Portevin-Le Chatelier 效应

中图分类号: TG 113.1

文献标识码: A

Serration flow phenomenon of aluminum alloy used for can body stock

PENG Kai-ping, CHEN Jia-liang, CHEN Wen-zhe, QIAN Kuang-wu

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University,
Fuzhou 350002, China)

Abstract: An aluminum alloy used for can body stock was subjected to tension test at a strain rates range of 5.56×10^{-5} to $5.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and temperature between 223 to 773 K to investigate the effects of temperature and strain rate on its mechanical properties. The serration flow phenomenon is associated with dynamic strain aging (DSA) and yield a negative strain-rate dependence of the flow stress. In the serrated yielding temperature region a critical transition temperature (T_i) exists. The critical plastic strain for the onset of serrations has a negative or positive temperature coefficient within the temperature region lower or higher than T_i . According to the activation energy, it is believed that the process at the temperature region lower than T_i is caused by the interaction between Mg solute atom atmosphere and dislocation. In the positive coefficient region two reverse thermal activation processes occur simultaneously. One is the solute atoms diffuse to the moving dislocation and pin the dislocation. The other one is the absorbed resource absorbs the solute and diminishes the pinning effect.

Key words: aluminum alloy; serration flow; dynamic strain aging; Portevin-Le Chatelier effect

在一定的温区和应变速率范围内, 一些含间隙式或置换式溶质原子的金属或者合金在塑性变形过程中会出现不稳定流变, 其拉伸曲线不再光滑, 而是表现出某种形式的锯齿波, 称为 Portevin-Le Chatelier (PLC) 效应。许多合金^[1~4] 在通常应用的温度范围和常规采用的应变速率下, 都会出现 PLC

效应, 并认为是在塑性变形时扩散的溶质原子与运动位错之间相互作用的结果, 将 PLC 效应与动态应变时效 (Dynamic strain aging, 简称 DSA) 联系起来。所谓动态应变时效指的是金属在塑性变形的同时发生时效而强化的现象^[2]。而 PLC 和动态应变时效联系在一起会导致出现负值的应变速率敏感系

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50441013); 福建省教育厅资助项目 (JA03015)

收稿日期: 2004-12-07; 修订日期: 2005-03-08

作者简介: 彭开萍 (1963-), 女, 副教授, 硕士。

通讯作者: 彭开萍, 副教授; 电话: 0591-87893540; E-mail: pkp715@163.com

数, 负的应变速率敏感系数会限制金属或合金的可成型性, 从而导致变形的不均匀性和表面成型的不规则性, 许多合金都显著地受负应变速率敏感性的影响^[1~9]。

易拉罐用铝材在工业上具有很重要的经济地位。进入 20 世纪 90 年代以来, 国内易拉罐市场需求迅速增长, 全国易拉罐年生产量由最初的 24 亿只增加到目前的 100 多亿只, 其未来的发展趋势是罐体的厚度从 0.32 mm 降到 0.25 mm, 甚至更薄^[9, 10], 这就要求具有易于成型的高强度合金。因此, 更好地了解易拉罐用铝材的变形行为对提高合金的强度和成型性来说是势在必行的。但是到目前为止, 对其形变过程特别是该铝合金中锯齿屈服现象的研究却很少, 因此有必要对该合金的动态应变时效现象及机理进行探讨, 从而加深对合金形变过程的理解。

1 实验

1.1 拉伸试样

本研究采用的材料是 3004 铝合金, 其化学成分(质量分数)为: 0.7% Mn, 0.8% Mg, 0.4% Fe, 0.2% Si, 0.15% Cu, 0.03% Ti, 剩余为 Al。将铸态铝锭加工成标距 30 mm、直径 6 mm 的标准拉伸样。实验前进行均匀化退火, 退火工艺为: (723 ± 3) K, 保温 12 h(加 Al₂O₃ 粉末作保护剂以防止氧化), 空冷, 获得平均晶粒尺寸为 0.08 mm 的组织。

1.2 拉伸实验

拉伸实验在 Instron1185 型电子拉伸机上进行。选取 4 个应变速率: 5.56 × 10⁻⁵, 5.56 × 10⁻⁴, 2.78 × 10⁻⁴, 5.56 × 10⁻³ s⁻¹, 在每个应变速率下从 223~ 573 K 进行系列温度拉伸实验, 其中 233, 253 和 273 K 下的拉伸实验在无水酒精溶液中进行, 用液氮作冷却剂, 333, 373 K 的试样采用水浴加热, 实验温度控制在 ±1 K 范围内。423~ 573 K 采用 Instron 可控式三段控温电阻炉加热, 温度间隔为 25 K, 实验温度控制在 ±3 K 范围内。

1.3 应变速率敏感性实验

应变速率敏感性实验是在某一温度下以 5.56 × 10⁻⁴ s⁻¹ 的应变速率拉伸至 2% 的应变时, 应变速率迅速切换到 5.56 × 10⁻³ s⁻¹, 测出此时应力的变化值 Δσ, 然后根据应变速率敏感性 s 的计算公

式: $s = (\Delta\sigma) / (\Delta \ln \dot{\epsilon})$, 得出应变速率敏感性。从 233~ 573 K, 每间隔 25 K 的温度下进行应变速率敏感性实验, 每个温度至少进行 3 次实验, 取应力变化的平均值 Δσ。

2 结果与讨论

2.1 易拉罐用铝材的 DSA 现象

表 1 所列为在 4 种不同应变速率下, 易拉罐用铝材出现 DSA 的温度区间。从表中可以看出, 在一定的应变速率下, DSA 只有在特定的温度范围内才会出现。图 1 所示为应变速率敏感性和温度之间的关系。从图中可以看出对应锯齿屈服出现的温区, 在 278~ 423 K, 应变速率敏感性出现了负值, 在其他温区为正的。在发生 DSA 的温区内, 由于形变过程中长程应力场、林位错和溶质原子的存在, 使位错呈现间歇式的运动特点, 它们在运动时会暂时受阻于障碍物之前, 等待热激活以克服障碍物。在位错等待热激活的时间 t_w 内, 若溶质原子扩散移动速度足够快或 t_w 足够长, 则溶质原子将

表 1 各应变速率下出现锯齿屈服的温区
Table 1 Temperature range of serration flow phenomenon at different strain rates

Strain rate/s ⁻¹	Temperature range/K
5.56 × 10 ⁻⁵	253 - 373
5.78 × 10 ⁻⁴	253 - 397
5.56 × 10 ⁻⁴	253 - 423
5.56 × 10 ⁻³	273 - 498

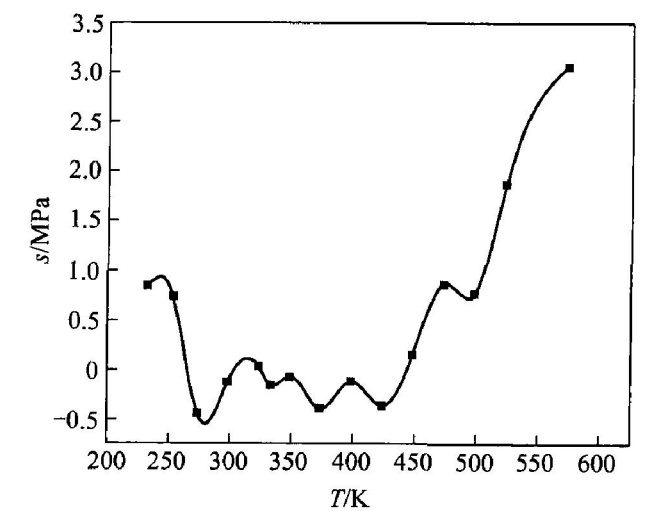


图 1 应变速率敏感性与温度的关系
Fig. 1 Relationship between strain rate sensitivity and temperature at strain 0.02

在位错周围形成足够大的溶质原子气团,钉扎住位错。随着时效时间的增加,这些被钉扎的位错在外应力的作用下又将挣脱溶质原子的束缚,重新运动,并对原有的溶质原子气团产生一种拉力,促使气团以一定的速度向位错方向迁移。此时,若位错的迁移速度(v_t)远大于溶质原子在位错应力场作用下的平均迁移速度(v_s),位错就能迅速摆脱溶质原子气团的作用,运动到下一个障碍物,因此就出现了 PLC 效应。而在 DSA 以外的低温区,由于温度较低,合金中溶质原子扩散极慢,无法在位错的 t_w 时间内形成足够大的气团,所以没有 PLC 效应出现。相反在 DSA 以外的高温区,由于温度很高,使溶质气团蒸发或不足以钉扎位错的浓度,同时,形成钉扎气团的溶质原子容易析出第二相,从而使有效的钉扎溶质原子不断减少,不足以产生足够大的钉扎气团时,此时位错的迁移速度(v_t)和溶质原子

的平均迁移速度(v_s)相近,溶质原子气团在运动位错周围的分布保持着很好的对称性,不会对位错产生拖曳力,对位错就不再起钉扎作用,PLC 效应也就不会出现。所以,易拉罐用铝合金中的 DSA 只是在一定的温区内才会出现的(见表 1)。

在 DSA 发生的温区内,当应变速率突变时,相对于高的应变速率,低应变速率下产生空位较少,溶质原子向运动位错扩散所需要的时间会比高的应变速率下所需要的时间来得长。随着时效时间的增加,将有更多的溶质原子扩散到位错周围,从而提高了位错与扩散溶质原子间相互作用的应力,因此流变应力增大,出现了负的应变速率敏感性。负的应变速率敏感性是 DSA 的一个重要特征。

图 2 所示为铝合金在 293 K 下拉伸过程中的微观组织。在 293 K 时,该合金发生锯齿屈服的临界应变量为 1.36%,图 2(a)所示为退火态的微观组

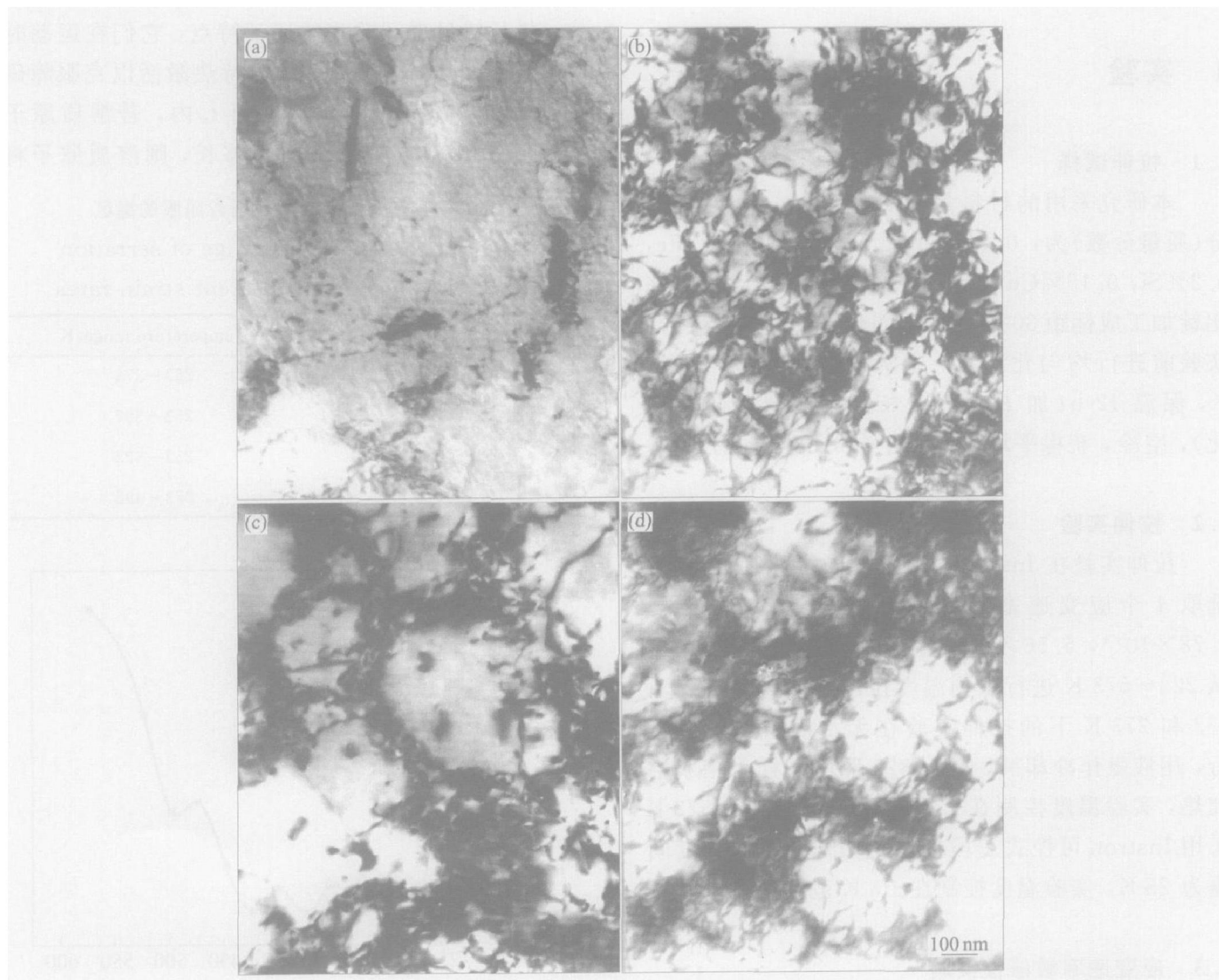


图 2 不同预处理后铝合金的位错组态

Fig. 2 Dislocation structures of Al alloy after various pre-treatments

(a) —Solid solution state; (b) —3% pre-strain at 293 K;
(c) —5% pre-strain at 293 K; (d) —8% pre-strain at 293 K

织, 从图中可以看出, 位错稀疏且很少; 图 2(b) 所示为在 293 K 下预应变 3% 后的微观组织, 即大于临界应变变量, 已发生了 DSA 的状态。从图可以看出, 位错被溶质原子气团钉扎, 发生聚集, 位错密度提高; 图 2(c) 所示为在 293 K 下预应变 5% 后的微观组织, 可以看出位错密度进一步提高, 位错呈胞状结构; 图 2(d) 所示为在 293 K 下预应变 8% 后的微观组织, 可以看出位错胞的尺寸变小。正因为出现了 DSA, 不但使材料的微观组织变化, 而且使材料的强度升高(如图 3 所示)。

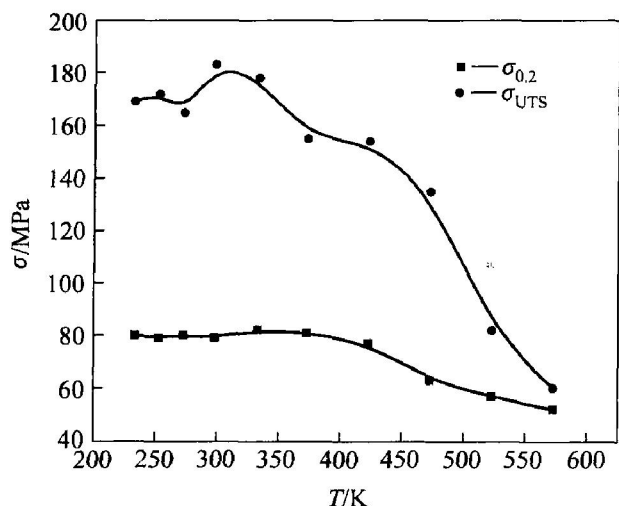


图 3 应变速率为 $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时 $\sigma_{0.2}$, σ_{UTS} 与温度的关系

Fig. 3 Relationships between $\sigma_{0.2}$, σ_{UTS} and temperature at strain rate of $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

另外, 从表 1 还可以看出, 对应一定的应变速率, DSA 出现在一定的温区, 随着应变速率的提高, 出现锯齿屈服的温区增大且向高温方向移动。因此, 可以推断, 在易拉罐板材的成型过程中, 一定会受到 DSA 的影响。

2.2 临界应变变量与温度的关系

图 4 所示为应变速率 $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 下出现锯齿屈服的临界应变变量(ϵ_c)和温度的关系。由图可知, 在 253~322 K 的温区内, ϵ_c 随着温度的升高而下降, 出现了正常的 PLC 效应; 而在 322~423 K 的温区内, ϵ_c 随着温度的升高而升高, 出现了反常的 PLC 效应, 转折温度(T_1)为 322 K。

2.3 两个热激活过程

合金中溶质原子的浓度决定了出现 PLC 的临界应变变量, 合金中溶质原子的扩散是通过空位扩散的方式进行的。对合金施加一定的塑性变形可以为

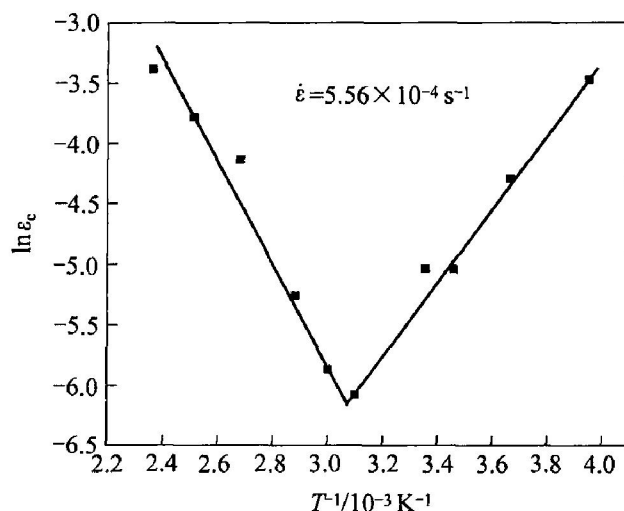


图 4 应变速率为 $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时 $\ln \epsilon_c$ 和 $1/T$ 的关系

Fig. 4 Relationship between $\ln \epsilon_c$ and $1/T$ at strain rate of $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

溶质原子的扩散提供一定的空位。因此, 要形成足够大的溶质原子气团钉扎位错就需要有一定的塑性变形以形成一定量的空位, 使得溶质原子可以沿空位进行扩散, 即要有一个临界应变变量(ϵ_c)。一般而言, 温度越高, 溶质原子的扩散能力越强, 要求的临界应变变量(ϵ_c)越小。因此, 在低温阶段(图 3 中的 253~322 K 的温区), 合金中沉淀相析出较少, 主要表现为随着拉伸温度的提高, 出现锯齿屈服的临界应变变量减小。

但是, 一些研究^[11-14]表明: 在有沉淀时效强化的合金中, ϵ_c 与温度具有正的温度系数的关系, 即当温度高于 T_1 (322 K) 时, 随着温度的升高, 出现锯齿屈服的临界应变变量 ϵ_c 增大。根据溶质原子钉扎位错引起锯齿屈服的 McCormick 的理论模型^[15], ϵ_c 与应变速率($\dot{\epsilon}$)和温度满足下列关系式:

$$\epsilon_c^{m+\beta} = (c_1 \alpha c_0)^{3/2} \cdot (\dot{\epsilon} k T b / N K U_m D_0) \cdot \exp[Q_m / (kT)] \quad (1)$$

式中 $\dot{\epsilon}$ 为应变速率; c_0 为固溶体中溶质原子平均浓度; c_1 为钉扎位错时, 位错线上的溶质原子浓度; U_m 为溶质原子和位错的交互作用能; Q_m 为溶质原子迁移的有效激活能; b 为柏氏矢量; D_0 为扩散系数; k 为波尔兹曼常数; K , N , m , β 和 α 为常数; T 为温度。

对公式两边取自然对数, 得到与 $1/T$ 之间的关系式: $\ln(\epsilon_c^{m+\beta}) / T = Q_m / RT + c$, 由实验数据作出曲线就可以计算给定的应变速率下的激活能: $Q_m = \text{曲线斜率} \times R$ (式中 R 为气体摩尔常数)。但是, 该

方法首先需要分别计算各个温度下的 $(m+\beta)$ 值,当温度一定时,由式(1)可导出: $\lg \dot{\epsilon} = (m+\beta) \times \lg \epsilon + c$, 该式表明 $\lg \dot{\epsilon}$ 与 $\lg \epsilon$ 是线性的,斜率就是 $(m+\beta)$ 的值。如低温区($T < T_1$)的 273 K, 由 $\lg \epsilon$ 与 $\lg \dot{\epsilon}$ 的关系曲线, 得出 $(m+\beta)$ 的值为 2.13 (如图 5 所示)。用这个值计算 $\ln(\dot{\epsilon}^{m+\beta}/T)$, 得到 $\ln(\dot{\epsilon}^{m+\beta}/T)$ 与 $1/T$ 关系曲线的斜率 (如图 6 所示), 计算得低温的激活能为 48.2 kJ/mol。该值与 Mg 在 Al 合金中的扩散激活能 (53.1 kJ/mol)^[11] 很接近, 并且远低于 Mn 在 Al 合金中的扩散激活能 (212 kJ/mol)^[11]。因此易拉罐用铝合金当中形成钉扎位错并提供位错以激活能的溶质原子不可能是 Mn 原子。此外, 该合金中其他元素的含量较低, 因此相应的溶质原子浓度比较低, 溶质原子的扩散能力较弱, 很难形成溶质原子钉扎气团。而 Mg 为合金中含量较多的溶质原子, 因此也是最主要的气团构成元素, 它以空位扩散的方式聚集在位错周围形成了溶质原子气团, 并钉扎位错。用同样的方法计算出在高温区 ($T > T_1$) 的激活能为 118.72 kJ/mol, 由此不难推断, 在出现 ϵ 正温度系数的较高温区, 出现了一个新的“逆向”热激活的过程, 它的介入, 将减慢溶质原子在位错线上形成 Cottrell 气团的速度, 减弱对可动位错的钉扎作用。这时, 要实现对位错的钉扎, 引起锯齿屈服, 就需要更大的临界塑性应变, 从而导致 ϵ 出现正的温度系数。

从 McCormick 的基本公式出发, 分析在高温区所发生的这一逆向热激活过程。由式(1)可知, 在恒定的 $\dot{\epsilon}$ 下, c_0 , m 和 β 的改变均会影响 ϵ 的大小。如果随着温度升高, c_0 逐渐变小, 将会引起 ϵ 增大。如果 c_0 不随 T 改变, 而 $(m+\beta)$ 变负, 使可动位错密度或空位浓度随应变变量增大而减小, 则同样会导致 ϵ 随 T 升高而增大。因此, 造成溶质原子浓度降低或可动位错密度、空位浓度减小的原因, 必定是在拉伸过程中发生溶质原子的偏聚、脱溶析出, 或空位被某一“吸收源”(“陷阱”)所吸收的过程。换句话说, 在高温区所发生的这一“逆向”热激活过程, 很可能是溶质原子或空位被某一“吸收源”所吸收的过程。而这“吸收源”很有可能是第二相的相界。因为在易拉罐用铝材中存在大量的第二相 (Mg_2Si), 在形变过程中, 相界处容易发生位错塞积, 产生应力集中, 空位或溶质原子容易在界面上发生偏聚以利于释放界面的高应力, 当偏聚浓度够高时, 会在界面上析出沉淀相, 产生均质沉淀, 沉淀的形核和发展导致了 Mg 溶质原子的浓度降低。随着温度逐渐升高, 该合金中有越来越多的沉淀析

出, 使有效钉扎的 Mg 溶质原子不断减少, 不足以产生足够大的钉扎气团, 而且此时被溶质原子钉扎的位错比低温状态下被溶质原子钉扎的要少。只有提供其更大的变形量才能形成足够大的钉扎气团, 并使得足够多的位错在沉淀周围堆积, 然后剪切沉淀向前运动。所以出现锯齿屈服的临界应变变量 (ϵ) 增加了, 在随后的拉伸曲线上出现反常锯齿屈服。

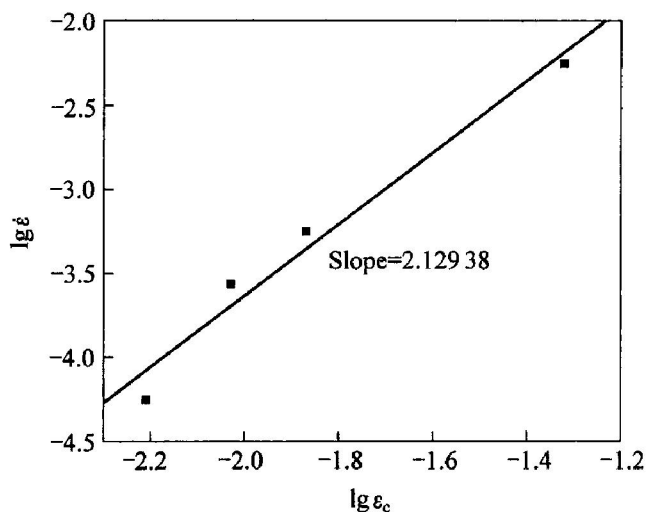


图 5 273 K 时临界应变变量和应变速率的关系

Fig. 5 Relationship between critical strain and strain rate at 273 K

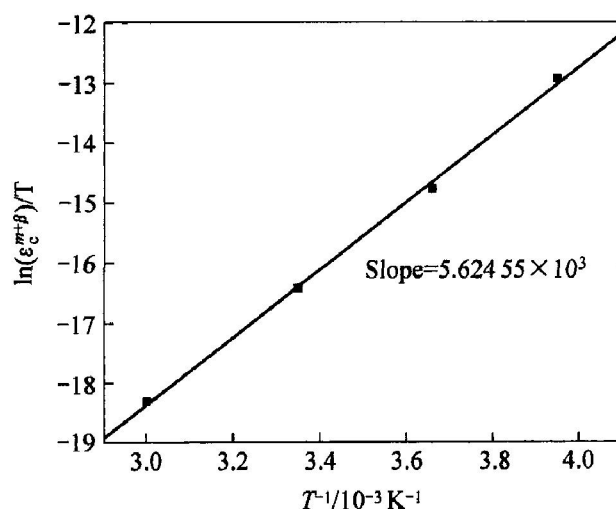


图 6 应变率为 $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时

$\ln(\dot{\epsilon}^{m+\beta}/T)$ 和 $1/T$ 的关系

Fig. 6 Relationship between $\ln(\dot{\epsilon}^{m+\beta}/T)$ and $1/T$ at strain rate of $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

综上所述, 易拉罐用铝材在不同温度下的拉伸过程, 实际上包含两个不同的热激活过程: 一个是促使溶质原子向位错偏聚, 形成钉扎位错的气团; 另一个是吸收源吸收溶质原子或空位, 减弱气团对位错的钉扎。在低温阶段, 随着温度的升高, 前一

过程愈趋强烈, 愈易形成足够大的气团钉扎位错, 拉伸曲线上愈易出现锯齿波, ϵ 不断减小。当 T 继续升高达到某一临界值时, 原来因热激活能较大而不能明显进行的后一过程得以以较明显的速度进行, 即这时吸收源对溶质原子或空位的吸收过程已超过前一过程而居控制地位, 这时就出现 ϵ 随温度升高而增大的现象。温度继续升高, 后一过程进行得越来越强烈, 最终将使锯齿波消失, 这就是锯齿波的上限温度。

3 结论

1) 易拉罐用铝合金在给定的应变速率下, PLC 效应仅发生在一定的温区内。当应变速率为 $5.56 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 时, 在 253~322 K 的温区内, 出现锯齿屈服; 在该温区内, 由于动态应变时效, 使材料的位错密度增加、强度提高; 并出现了负的应变速率敏感性。

2) 存在一个临界应变量的转折温度 T_1 (322 K), 当 $T < T_1$, 出现锯齿屈服的临界应变量(ϵ_c)具有负的温度系数, 出现了正常的 PLC 效应; 当 $T > T_1$, ϵ_c 具有正的温度系数, 出现了反常的 PLC 效应。

3) 出现反常的 PLC 效应的条件是存在一个“吸收源”, 削弱了溶质原子对位错的钉扎。第二相的相界就可能是吸收源, 因此反常锯齿屈服大多出现在时效强化的合金中。

4) 由激活能的计算表明: 在 $T < T_1$ 区, 易拉罐用铝合金中 DSA 是由于 Mg 溶质原子气团与位错交互作用的结果。在 $T > T_1$ 区, 有两个热激活过程: 一是溶质原子扩散至运动位错, 形成 Cottrell 气团, 钉扎位错; 另一个过程吸收源吸收溶质原子, 减弱对位错的钉扎作用。

REFERENCES

- [1] FENG Yi, TAO Ning, ZHU Heng-gang, et al. Effect of aging treatment on the quasi-static and dynamic compressive properties of aluminum alloy foams[J]. Materials Letters, 2003, 57: 4058 - 4066.
- [2] 钱匡武, 李效琦, 萧林钢, 等. 金属和合金中的动态应变时效现象[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2001, 29(6): 8 - 23.
- QIAN Kuang-wu, LI Xiao-qi, XIAO Lin-gang, et al. Dynamic strain aging phenomenon in metals and alloys [J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 2001, 29(6): 8 - 23.
- [3] McCormick P G. Theory of localization due to dynamic strain aging[J]. Acta Metall, 1988, 36(12): 3061 - 3067.
- [4] Schuh C A, Nieh T G. A nanoindentation study of serrated flow in bulk metallic glasses[J]. Acta Materialia, 2003, (51): 87 - 98.
- [5] Reed J M, Walter M E. Observations of serration characteristics and acoustic emission during serrated flow of an Al-Mg alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 359A: 1 - 8.
- [6] Pink E, Kumar S, Tian B. The distribution of stress-drop sizes in serrated flow of an aluminum alloy and a mild steel[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 280A: 17 - 25.
- [7] Thevenet D, Mliha-Touati M, Zeghloul A. The effect of precipitation on the Portevin-Le Chatelier effect in an Al-Zn-Mg-Cu alloy [J]. Mater Sci Eng A, 1999, 266A: 175 - 184.
- [8] Kumar S, Krol J, Pink E. Mechanism of serrated flow in binary Al-Li alloys [J]. Scripta Materialia, 1996, 35(6): 775 - 780.
- [9] Brechet Y, Estrin Y. On the influence of precipitation on the Portevin-Le Chatelier effect [J]. Acta Metall, 1995, 43(3): 955 - 963.
- [10] Park D, Morris J G. The tensile deformation behavior of 3004 aluminum alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1994, 25A: 357 - 365.
- [11] Pink E, Kumar S, Tian B. Serrated flow of aluminum alloys influenced by precipitates [J]. Mater Sci Eng A, 2000, A280: 17 - 24.
- [12] Kumar S, Pink E. Serrated flow in aluminum alloys containing lithium [J]. Acta Metallurgica, 1997, 45 (12): 5295 - 5301.
- [13] Balik J, Lukac P, Kubin L P. Inverse critical strains for jerky flow in Al-Mg alloys [J]. Scripta Mater, 2000, 42: 465 - 471.
- [14] Hahner P. On the critical conditions of the Portevin-Le Chatelier effect [J]. Acta Mater, 1997, 45(9): 3695 - 3707.
- [15] McCormick P G. A model for the Portevin-Le Chatelier effect in substitutional alloys [J]. Acta Metall, 1972, 20: 351 - 354.

(编辑 陈爱华)