

文章编号: 1004-0609(2004)11-1810-07

Mg-Nd-Zr-Zr 稀土镁合金的热变形行为^①

夏长清, 武文花, 吴安如, 王银娜

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用 GLEEBLE-1500 热模拟机对 Mg-Nd-Zr-Zr 稀土镁合金在温度为 250~450 ℃、应变速率为 0.002~0.100 s⁻¹、最大变形程度为 60% 的条件下, 进行高温压缩模拟实验研究。分析了实验合金在高温变形时的流变应力和应变速率及变形温度之间的关系, 计算了变形激活能和应力指数, 并研究了在热压缩过程中组织的变化, 为确定该稀土镁合金的挤压温度提供了实验依据。结果表明: 合金的峰值流变应力随应变速率的增大而增加, 随温度的升高而降低; 合金的变形激活能在 300~400 ℃ 内变化不大, 而在 400~450 ℃ 时增加很大; 根据实验分析认为该稀土镁合金挤压温度定在 350~400 ℃ 左右为宜; 在 350 ℃ 左右顺利挤出的实验合金有很好的力学性能: $\sigma_b = 275.5$ MPa, $\delta = 13.5\%$ 。

关键词: 稀土镁合金; 热模拟变形; 流变应力; 变形激活能; 力学性能

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Hot-compression deformation behavior of Mg-Nd-Zr-Zr magnesium alloy

XIA Chang-qing, WU Wen-hua, WU An-ru, WANG Yin-na

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The stress-strain behavior of a Mg-2.5% Nd-0.5% Zr-0.4% Zr (mass fraction, %) alloy at various strain rates and different deformation temperatures were investigated under maximum strain of 60%. The microstructure of the experimental alloy was studied in the hot-compression procedure. The results show that the relation between stress and strain is affected obviously by the strain rate and deformation temperature. The peak flow stress becomes larger with the increasing strain rate at the same temperature, and gets smaller with the increasing deformation temperature at the same strain rate. The deformation activation energy increases greatly in the range of 400~450 ℃, and no more change in the range of 300~400 ℃. The alloy can be extruded successfully at 350 ℃ with σ_b of 275.5 MPa and δ of 13.5%. The mechanical properties of as-extrusion have a remarkable increasement compared with those of the as-cast at room temperature.

Key words: Mg-Nd-Zr-Zr magnesium alloy; hot-compression; peak flow stress; deformation activation energy; mechanical properties

镁合金是目前工业上可应用的最轻的金属结构材料。纯镁在 25 ℃ 时的密度为 1 736 kg/m³, 仅为铝的 2/3, 钢的 1/4^[1]。镁合金作为最轻的结构材料具有很高的比强度和比刚度、优良的切削加工性能、良好的导热和阻尼减震性能以及优良的电磁屏

蔽性和可回收利用等优点, 被认为是制备航天飞行器零部件、交通运输工具和 3C 产品等最具有前途的理想材料之一^[2~4]。

目前, 工业镁合金产品多通过铸造的方式获得, 除了传统的高压、低压铸造, 砂模铸造等, 并

① 收稿日期: 2004-05-09; 修订日期: 2004-09-08

作者简介: 夏长清(1945-), 男, 教授。

通讯作者: 夏长清, 教授; 电话: 0731-8830267; E-mail: xiaqgro@mail.csu.edu.cn

同时有挤压铸造, 真空压铸和半固态压铸等新的铸造工艺^[5, 6]。根据国际镁协会(IMA)分析, 经过挤压、锻造、轧制等工艺生产出的变形产品具有更高的强度、更好的延展性, 更多样化的力学性能, 同时生产成本更低, 可以满足更多样化结构件的需要^[7-9]。典型的变形镁合金系有 Mg-Al-Zn(AZ) 系和 Mg-Zn-Zr(ZK) 系, 但是在工作温度超过 150 °C 时这些合金的抗蠕变性能和力学性能较差, 从而使其应用受到限制, 因此需要开发新的镁合金系来满足高温性能的需求。稀土元素如 Y、Nd、Ce 等是镁合金中很重要的合金元素, 可以大幅提高镁合金的铸造性能、室温和高温性能以及抗蠕变性能^[10]。我国 1980 年研制成功以钕为主要合金元素的 ZM6 合金不但具有较高室温力学性能, 还具有良好的高温瞬时力学性能和蠕变性能, 可在室温下作为高强合金使用, 也可在 250 °C 下长期使用^[11]。

本文作者以 Mg-Nd-Zr 为实验合金研究了其在热压缩塑性变形过程中真应力-真应变曲线, 以及峰值流变应力与应变速率及变形温度之间的关系, 以期找到该稀土镁合金的合适的热挤压温度等参数, 使其通过变形而获得更高的强度和更好的延展性。

1 实验

实验合金 Mg-2.5% Nd-0.5% Zr-0.4% Zr 在氩气保护和自制熔剂的覆盖下, 用电阻炉在不锈钢坩埚里熔炼制备而成。合金采用纯镁、纯锌、Mg-Zr 和 Mg-Nd 中间合金加入。待完全熔化后进行搅拌均匀, 静置后浇注成直径为 $d16\text{ mm}$ 和 $d50\text{ mm}$ 的铸锭。 $d16\text{ mm}$ 铸锭用来制作热模拟试样进行热压缩变形实验, $d50\text{ mm}$ 铸锭用来进行挤压变形。

热模拟试样尺寸为 $d10\text{ mm} \times 12\text{ mm}$, 两端开 0.1 mm 浅槽加入含石墨的固体润滑剂以减少压缩时试样两端的摩擦力。热压缩模拟在 GLEE-1500 热模拟机上进行, 应变速率分别为 0.002 , 0.010 , 0.100 s^{-1} , 变形温度范围为 $250 \sim 450\text{ °C}$, 最大变形程度为 60% 。其中还选取不同的变形量 ($15\% \sim 60\%$) 研究了热压缩过程中的组织变化情况。

采用 NEOPHOT-21 金相显微镜和 JSM-5600LV 扫描电镜观察合金显微组织, 采用 XRD 分析合金的相组成。拉伸实验在 CSS-44100 型万能电

子拉伸机上进行, 拉伸速率为 1.0 mm/min 。并采用 KYKY-2800B 扫描电镜进行试样拉伸断口分析。

2 结果与分析

2.1 合金铸态微观组织观察与分析

实验合金 Mg-2.5% Nd-0.5% Zr-0.4% Zr 的铸态显微组织扫描电镜照片如图 1 所示。由图中可以看到, 铸态组织是由分布于晶界不连续的化合物和 $\alpha(\text{Mg})$ 基体组成。同时由图 1 中对合金元素 Nd 的线扫描可以看出, 稀土元素 Nd 主要富集于晶界, 经 X 射线衍射分析可知(图 2), 该稀土化合物是 Mg_{12}Nd 相。据文献[12]知道稀土相 Mg_{12}Nd 熔点为 560 °C , 明显高于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 (437 °C) 和 MgZn 相 (347 °C) 熔点, 因此 Mg_{12}Nd 稀土相较 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 MgZn 相的热稳定性高, 当加热到 200 °C 时, Mg_{12}Nd 相的硬度下降约 20% , 而 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 MgZn 相的硬度则减小 $40\% \sim 50\%$ 。稀土元素提高镁合金耐热性的机理是使晶界和相界合金元素扩散渗透性减小, 使相界的凝聚作用减慢。

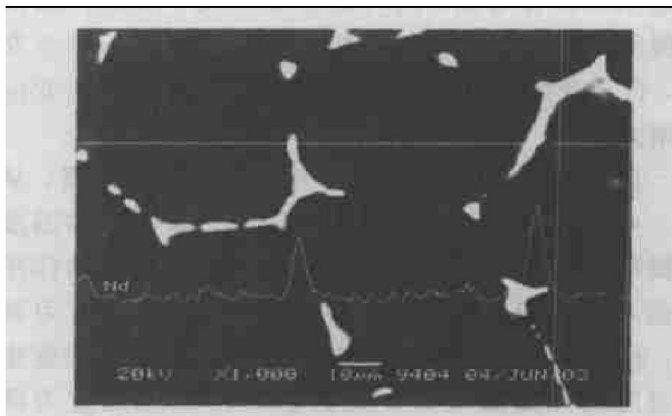


图 1 实验合金的铸态组织

Fig. 1 Microstructure of investigated as-cast alloy

由于稀土相的强、硬化效果远远高于普通镁合金中第二相, 尤其稀土化合物稳定性高, 对变形过程中基体的塑性流变阻碍作用大, 因此使稀土镁合金变形会更困难。因此需要对实验合金进行热/力模拟实验了解其热变形行为, 以寻找恰当的挤压工艺参数。

2.2 合金的热/力压缩模拟实验

采用热/力压缩模拟实验研究了 Mg-Nd-Zr 合金试样在多种变形条件下的高温塑性变形行为。试样在不同应变速率条件下的真应力-真应变曲线

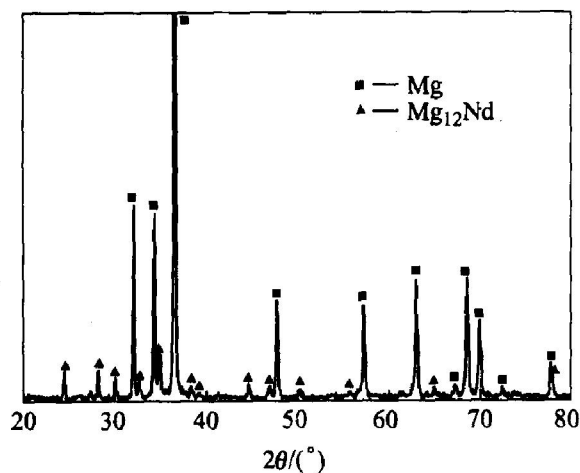


图2 实验合金铸态的X射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of investigated as-cast alloy

如图3所示。可见变形温度和变形速率对材料的变形性能有很明显的影响。

应变速率是影响流变应力的一个重要因素,从图3可见,在同一变形温度下,材料的真应力随应变速率的增大而增大。这主要是因为应变速率越大,塑性变形时单位应变的变形时间缩短,位错产生运动的数目增加,同时由动态回复、动态再结晶等提供的软化过程时间缩短,塑性变形进行得不充分,合金变形的临界切应力提高,从而导致流变应力增大。

温度是影响流变应力的另一个重要的因素,从图3可以看出,在同一应变速率下,真应力随温度的提高而降低。因为随温度升高,热激活能的作用增强,原子间动能增大,原子间的临界切应力减弱,此外动态回复及动态再结晶引起的软化程度也随温度的升高而增大,从而导致合金的真应力降低。

对合金的真应力-真应变曲线的分析可知,合金的应力、应变速率、温度之间相互作用明显。因此有必要明确合金高温塑性变形过程中各个因素之间的关系,从而掌握合金的高温热变形行为。

考虑到材料的热变形和高温蠕变一样存在热激活过程,过程特点之一是应变速率受热激活过程控制,即遵从 Arrhenius 公式^[13, 14]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp \left[-\frac{Q}{RT} \right] \quad (1)$$

Sellers 和 Tegart 提出可采用一个含应力的双曲正弦形式来修正 Arrhenius 关系来描述这种热激活行为^[15]

$$\dot{\epsilon} = A [\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp \left[-\frac{Q}{RT} \right] \quad (2)$$

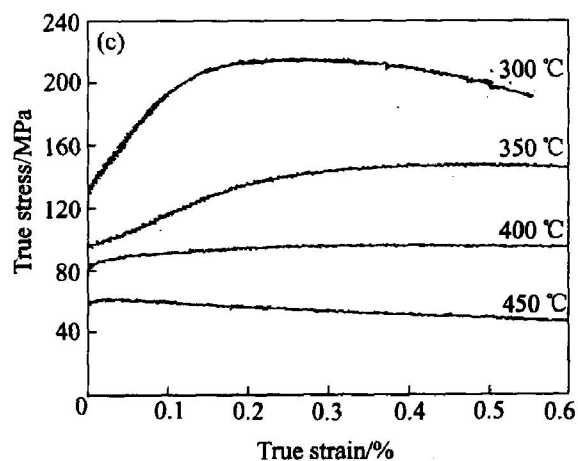
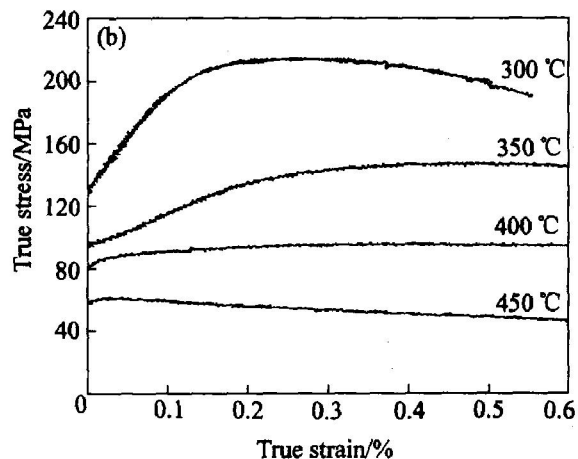
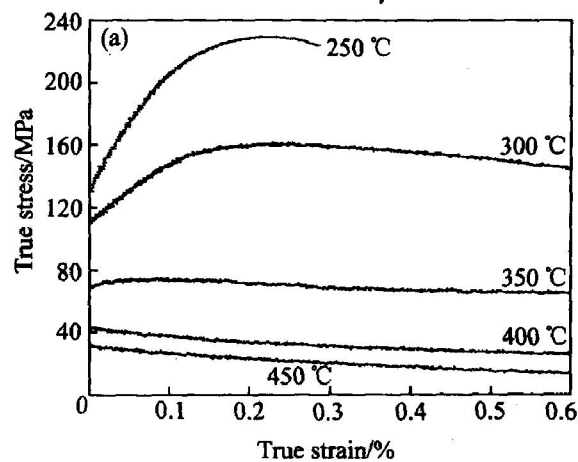


图3 Mg-Nd-Zr-Zr 合金在不同应变速率和变形温度时的真应力-真应变曲线

Fig. 3 True stress-strain curves of Mg-Nd-Zr-Zr alloy at various strain rates and deformation temperature

(a) $\dot{\epsilon} = 0.002 \text{ s}^{-1}$; (b) $\dot{\epsilon} = 0.010 \text{ s}^{-1}$;
(c) $\dot{\epsilon} = 0.100 \text{ s}^{-1}$

式中 A 、 α 、 n 为与温度无关的常数; R 为气体普适常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K; Q 为变形激活能, J/mol, 又称动态软化激活能, 它反映高温塑性变形时应变硬化与动态软化过程之间的平衡关系。

利用 $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln \sigma$ 和 $\ln \dot{\epsilon}$ — σ 的线性关系, 线性回归求出 α 值。这里 $\alpha = 0.0095 \text{ MPa}^{-1}$ 。然后由式 (2) 可知:

$$\dot{\epsilon} \exp \left[\frac{Q}{RT} \right] = A [\sinh(\alpha \sigma)]^n \quad (3)$$

当应变速率为常数时, 假定在很小的温度范围内变形激活能 Q 保持不变, 对式 (3) 两边取对数可得如下线性关系:

$$\ln \dot{\epsilon} + \frac{Q}{RT} = \ln A + n \ln [\sinh(\alpha \sigma)] \quad (4)$$

由式 (4) 可求出 n 值、 b 值和变形激活能 Q , 分别为

$$n = \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma)]} \right|_T \quad (5)$$

$$b = \left. \frac{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma)]}{\partial (1/T)} \right|_{\dot{\epsilon}} \quad (6)$$

$$Q = R \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma)]} \right|_T \left. \frac{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma)]}{\partial (1/T)} \right|_{\dot{\epsilon}} = Rnb \quad (7)$$

通过图 4(a) 中的 $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln [\sinh(\alpha \sigma)]$ 直线斜率可求出材料常数 n , 由图中可以看到两者呈较好的线性关系, 但在不同的温度下, 直线的斜率稍有不同, 说明变形激活能随温度的变化有一定的变化。在图 4(b) 中可由 $\ln [\sinh(\alpha \sigma)]$ — $1/T$ 直线斜率确定 b 值, 同样由图中可以看出两者有很好的线性关系, 但在不同的应变速率下直线的斜率也稍有不同, 说明变形激活能随应变速率的改变也稍有变化。

不同应变速率下的变形激活能与温度的关系如图 5 所示。可见, 合金的变形激活能在 300~400 °C 内变化不大, 而在 400~450 °C 增加很大。据文献 [11] 知道, 在 $T \leq 0.7T_m$ 变形时, 激活能接近于自扩散激活能, 而在 $T \geq 0.7T_m$ 时则会超过这个值。又根据真应力—真应变曲线的分析可知, 合金在 300 °C 温度以下变形是很困难的, 加工硬化严重, 试样发生了不同程度的破断。只有在超过 350 °C 温度范围变形, 软化作用以动态回复化和动态再结晶开始起主要软化作用而有利于合金成形。因此, 在制定挤压方案时, 考虑到变形速率大时, 应选择在较高温度下挤压; 而考虑到提高材料挤压后的力学性能和减少热裂时, 应选择在较低温度下挤压。综合考虑最后确定合金的挤压温度为 350 °C。

2.3 实验合金热模拟过程中的组织演变

合金在 350 °C 温度下热压缩到不同的变形量 (15%、30%、45%、60%) 后迅速淬火保留高温下

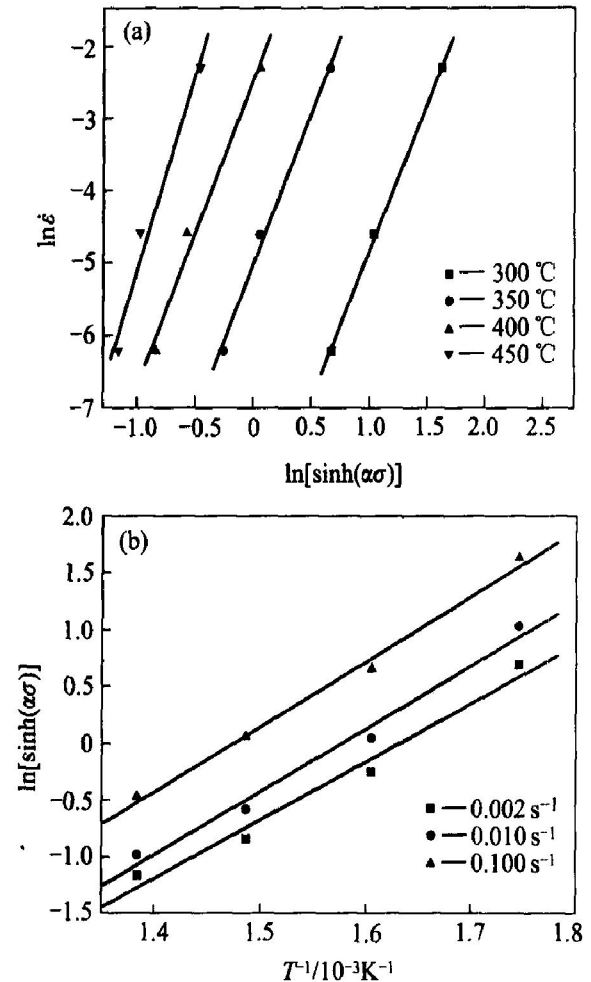


图 4 实验合金塑性变形过程中真应力、应变速率和变形温度的关系

Fig. 4 Relationships between true stress, strain rate and temperature during plastic deformation

(a) $-\ln \dot{\epsilon}$ vs $\ln [\sinh(\alpha \sigma)]$; (b) $-\ln [\sinh(\alpha \sigma)]$ vs $1/T$

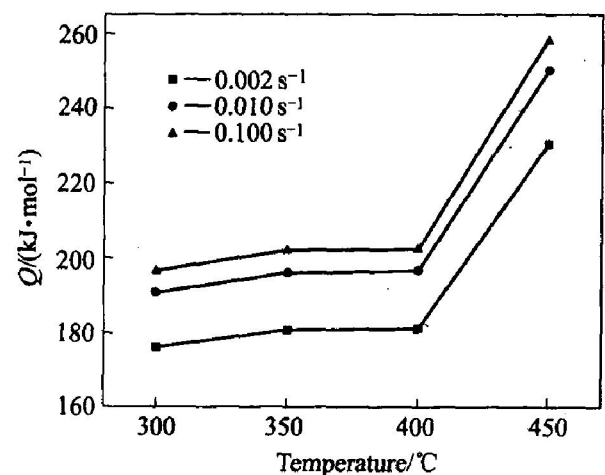


图 5 不同应变速率下变形激活能与温度的关系

Fig. 5 Relationships between deformation activation energy and temperature at different strain rates

组织进行金相观察, 其组织的典型变化如图 6 所示。

变形前,合金的晶粒表现为铸态形貌,晶粒比较粗大。随着变形程度的增加,合金的晶粒开始变

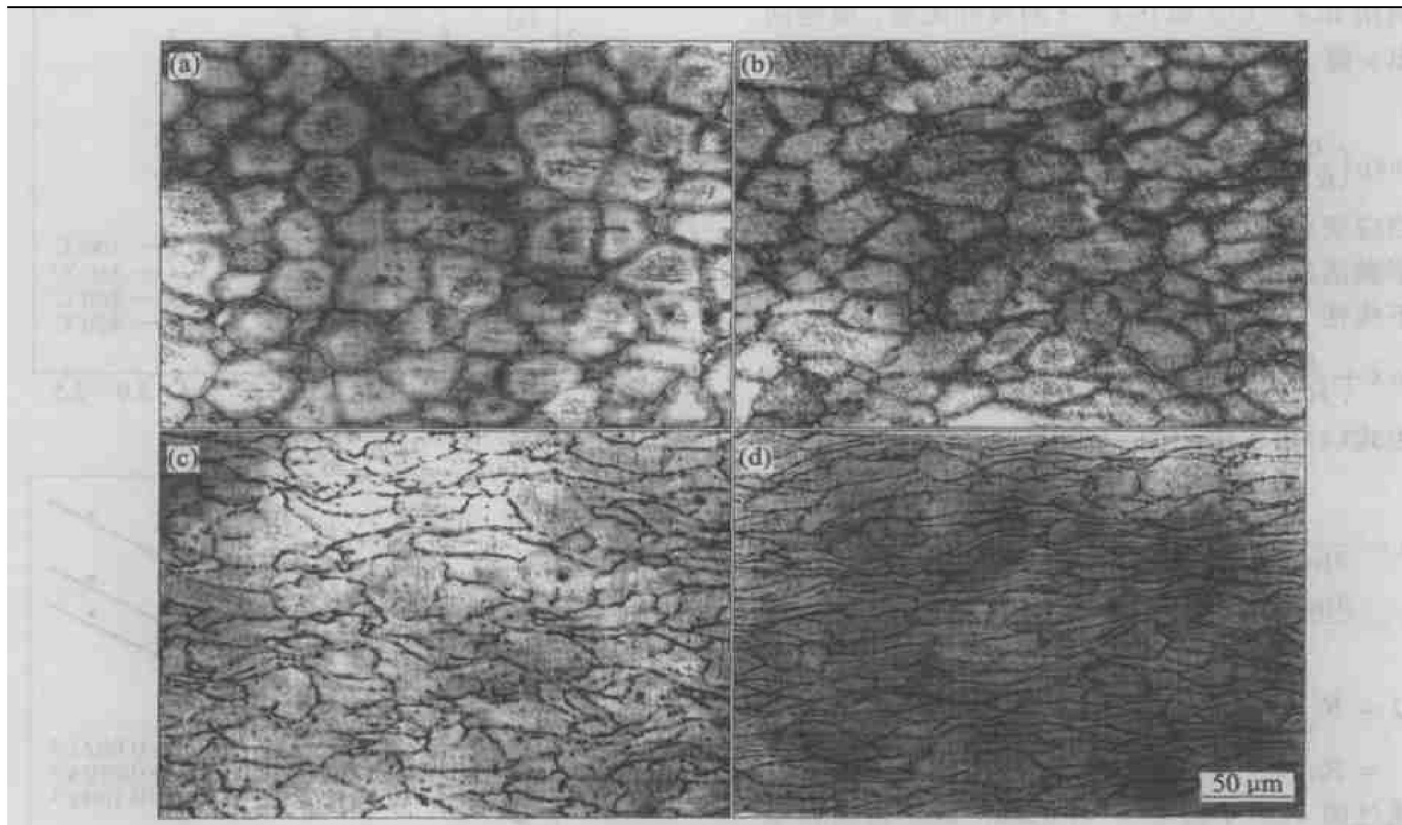


图 6 热压缩过程中实验合金的显微组织

Fig. 6 Microstructures of investigated alloy during hot-compression
(a) $\epsilon=15\%$; (b) $\epsilon=30\%$; (c) $\epsilon=45\%$; (d) $\epsilon=60\%$

形,显微组织为变形组织形貌,此时合金宏观表现为加工硬化。随着变形程度的进一步增加,原来粗大的晶粒被明显拉长。结合图 3 (b) 合金的真应力-应变曲线及对其的分析可以知道,350 °C 时合金热压缩过程微变形阶段有明显的加工硬化,随着应变量的增加以动态回复为主的软化机制起主要作用,曲线最后趋于水平,即说明在 350 °C 变形过程中合金发生了动态回复,而并没有象一般镁合金一样发生动态再结晶。这可能是由于稀土元素 Nd 形成弥散分布的析出物能稳定亚晶粒,阻碍晶界移动,减慢动态再结晶的进行。这些都有利于提高合金的再结晶温度。

2.4 合金的力学性能及拉伸断口分析

合金在 350 °C 条件下顺利挤出棒材。挤压后测得合金的力学性能与铸态力学性能如图 7 所示。在铸态时合金的抗拉强度 σ_b 为 213.0 MPa,延伸率 δ 为 2.4%;而经过挤压变形后合金的抗拉强度 σ_b 为 275.5 MPa,延伸率 δ 为 13.5%。较变形前其抗拉强度和延伸率有很大提高,说明通过挤压变形该稀土镁合金有很好的力学性能。

图 8 所示为实验合金的拉伸断口形貌。图 8

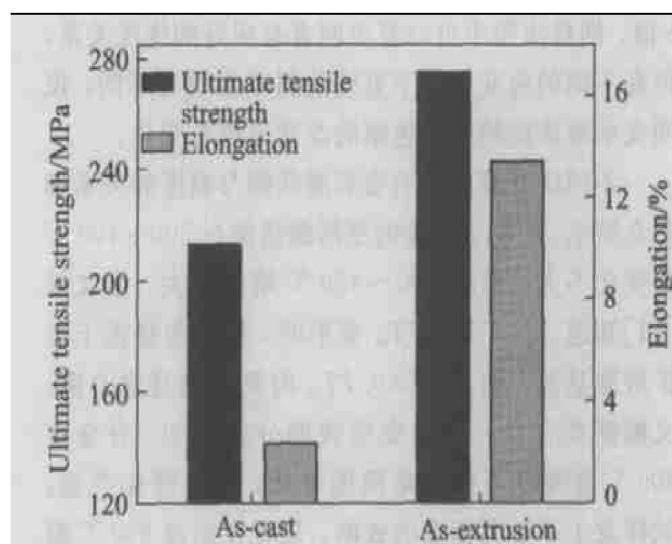


图 7 Mg-Nd-Zr-Zr 合金的铸态及挤压态的力学性能

Fig. 7 Tensile properties of investigated alloy on as-cast and as-extrusion state

(a) 所示为为合金铸态时的拉伸断口形貌,由图中可以看出断口平整,断裂形式为脆性断裂,呈典型的冰刀块形貌。图 8 (b) 所示为合金挤压变形后的拉伸断口形貌,由图中可以看出有大量解理平台和微裂纹存在,同时其间也分布有韧窝,有撕裂的痕迹,拉伸断口属于以解理为主的混合型断裂。两者

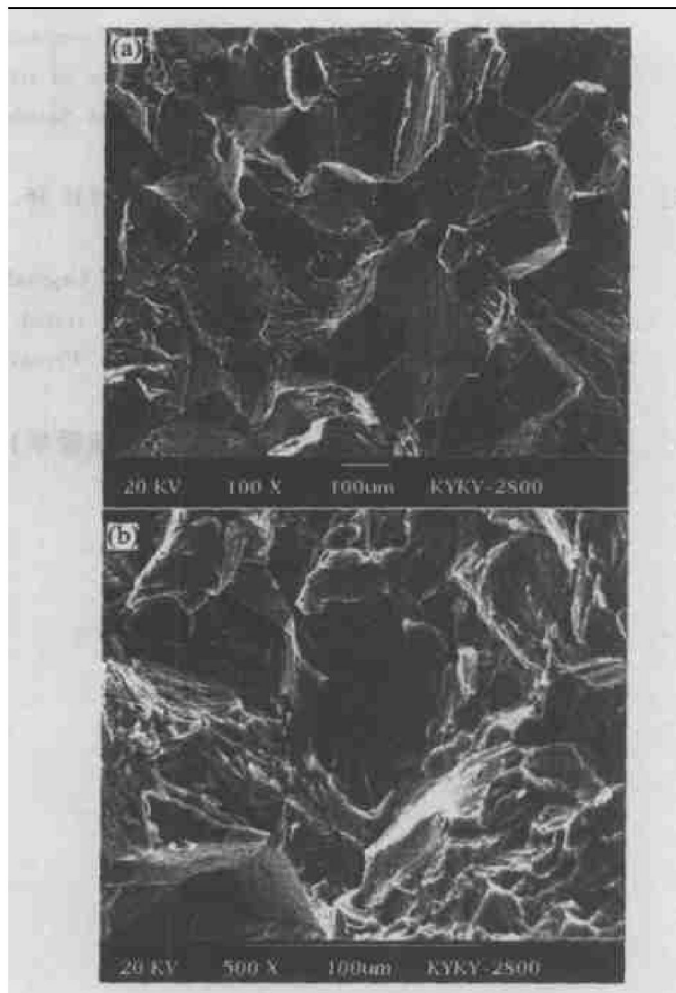


图 8 Mg-Nd-Zr-Zr 合金拉伸断口的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM morphologies of tensile fracture surfaces of investigated alloy
(a) —As cast; (b) —As extrusion

对比明显可以知道挤压后延性较铸态要好, 这与力学性能实验中取得的数据有很好的吻合。

3 结论

1) 在同一应变速率条件下热压缩变形, 实验合金的真应力水平随温度的升高而降低, 在较高温度下变形材料发生明显的软化。

2) 在同一温度下, 实验合金的真应力水平随应变速率的增大而提高, 说明材料是正应变速率敏感材料。

3) 实验合金的变形激活能在 300~400 °C 内变化不大, 在 400~450 °C 有很大的增加。

4) 综合实验分析可以考虑该稀土镁合金挤压温度定在 350~400 °C 左右为宜。在 350 °C 左右顺利挤出的合金有很好的力学性能: $\sigma_b = 275.5$ MPa, $\delta = 13.5\%$ 。

REFERENCES

- [1] Matucha K H. 非铁合金的结构与性能[M]. 丁道云译. 北京: 科学出版社, 1999.
Matucha K H. Structure and Properties of Nonferrous Alloys[M]. DING Daoyun transl. Beijing: Science Press, 1999. 108 - 118.
- [2] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-application-potential[J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 302(1): 37 - 45.
- [3] Taniuchi H, Watanabe H, Okumura H, et al. Microstructures and tensile properties of Mg-Zr-Y alloys containing quasicrystals[J]. Materials Science Forum, 2003, 419 - 422: 255 - 260.
- [4] 郭学锋, 魏建锋, 张忠明. 镁合金与超强镁合金[J]. 铸造技术, 2002, 23(3): 133 - 136.
GUO Xue-feng, WEI Jian-feng, ZHANG Zhong-ming. Review on magnesium alloys and super-high strength magnesium alloy[J]. Foundry Technology, 2002, 23(3): 133 - 136.
- [5] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. 120 - 139.
LIU Zheng, ZHANG Kui, ZENG Xiao-qin. Theory and Application of the Magnesium Light Alloy[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2002. 120 - 139.
- [6] LUO A, Pekguleryuz M O. Review cast magnesium alloys for elevated temperature applications[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(20): 5259 - 5271.
- [7] Kojima Y. Platform science and technology for advanced magnesium alloy[J]. Mater Sci Forum, 2000, 350 - 351: 3 - 12.
- [8] 余琨, 黎文献, 李松瑞. 变形镁合金材料的研究进展[J]. 轻合金加工技术, 2001, 29(7): 6 - 9.
YU Kun, LI Wen-xian, LI Song-rui. The research and developments of wrought alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2001, 29(7): 6 - 9.
- [9] Aghion E, Bronfin B, Eliezer D. The role of the magnesium industry in protecting the environment[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 381 - 385.
- [10] LI Yi-zhen, WANG Qir-dong, ZENG Xiao-qin, et al. Effect of rare earths on the microstructure, properties and fracture behavior of Mg-Al alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 278(1): 66 - 76.
- [11] 郭旭涛, 李培杰, 刘树勋, 等. 稀土耐热镁合金发展现状及展望[J]. 铸造, 2002, 51(2): 68 - 71.
GUO Xu-tao, LI Pei-jie, LIU Shu-xun, et al. Development status and prospect of heat resistant rare earth

- magnesium alloy [J]. Foundry, 2002, 51 (2): 68 - 71.
- [12] Polmear I J. Magnesium alloys and applications [J]. Mater Sci Tech, 1994, 10: 1 - 14.
- [13] 余 琨. 稀土变形镁合金组织性能加工工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2003.
- YU Kun. Study on Microstructure and Processing technology of RE-containing Wrought Magnesium Alloy [D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [14] 肖于德. 快速凝固 AlFeVSi 耐热铝合金组织性能及大规格材料制备工艺的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2003.
- XIAO Yu-de. Study on Microstructures and Properties of Rapidly solidified AlFeVSi Heat-Resistant Aluminum Alloy and Preparation Techniques of its Large-size Products [D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [15] Poirier J P. 晶体的高温塑性变形 [M]. 关德林 译. 大连: 大连理工大学出版社, 1989. 52 - 54.
- Poirier J P. Plastic Deformation of the Solid Crystal at High Temperature [M]. GUAN De-lin transl. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1989. 52 - 54.
- (编辑 陈爱华)