

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0060- 04

稀土对 Zr-Al 共晶合金超塑性的影响^①

石志强^{1,2}, 叶以富^{3,1}, 李世春², 王焕荣¹, 滕新营¹

(1. 山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061; 2. 石油大学 机械与材料学院, 东营 257061;
3. 华东理工大学 环境与资源工程学院, 上海 200237)

[摘 要] 采用恒速度法测量了稀土 Zr-5Al 共晶合金的塑性拉伸曲线, 结合金相组织研究了稀土对其超塑性特性的影响。结果表明: 在 Zr-5Al 合金中添加 0.05%~0.2% (质量分数, 下同) 的稀土 Ce, 可提高合金超塑变形的延伸率, 在 350℃以上进行超塑拉伸时, 稀土抑制 Zn 向 Al 中的扩散和溶解, 阻碍扩散-溶解层达到饱和, 有利于 α/β 相界的滑移, 从而增强了 Zr-5Al 合金的超塑性效应。

[关键词] 锌铝合金; 超塑性; 稀土

[中图分类号] TG 146.13

[文献标识码] A

锌铝合金是一种工业上广泛应用的合金材料。Zr-5Al 共晶合金、不仅作为压铸合金和热浸镀及热喷涂合金得到广泛使用, 而且具有优良的超塑性, 在超塑成型和超塑理论研究中受到人们的普遍重视^[1~4]。在对超塑材料的研究中, 添加合金元素已成为获得良好超塑性的重要方法之一。实验表明, 在 Zr-Al-Mg 合金中添加适量混合稀土元素不仅可以细化晶粒、净化合金、改善工艺性能和使用性能, 而且可以提高合金的超塑性^[5~7]。作者研究了稀土对 Zr-5Al 共晶合金超塑性的影响, 分析了含稀土元素的 Zr-5Al 共晶合金的超塑性机制。

1 实验

合金选用工业纯原料, 用中频感应炉熔炼。合金熔炼时先加锌, 待锌熔化后加入铝和镁, 稀土以 Zr-Al-RE 中间合金的方式加入, 静置 10 min, 然后精炼去渣, 开始浇注。浇注温度为 450~500℃, 铁模水冷, 铸锭尺寸为 30 mm×400 mm×24 mm。将铸态板坯进行 350℃, 8 h 均匀化处理后, 进行多道次热轧, 总变形量为 70%; 轧坯再经 310℃, 4 h 的均匀化退火后, 进行第二次轧制, 最后得到厚度为 4 mm 的板材。经线切割加工制得标距长为 10 mm, 宽为 2 mm, 厚为 4 mm 的超塑拉伸试样。

稀土 Ce 的添加量设计为 0, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5% 和 1.0%, 熔炼完后经化学分析, 合金

的实际成分如表 1 所示。

表 1 Zr-5Al-RE 合金成分 (%)
Table 1 Chemical composition of Zr-5Al-RE alloy (%)

Alloy	RE	Al	Mg	Zn
1	0.00	5.0	0.030	Bal.
2	0.05	4.8	0.027	Bal.
3	0.11	5.0	0.031	Bal.
4	0.16	5.4	0.029	Bal.
5	0.46	5.0	0.030	Bal.
6	0.61	5.3	0.032	Bal.

超塑拉伸实验在自制的恒速度拉伸机上进行, 温度控制精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$, 变形温度分别取 330℃, 350℃和 370℃, 在每种温度均以 4 种不同的拉伸速度(对应的应变速率分别为 $1.8 \times 10^{-2}/\text{s}$, $2.0 \times 10^{-2}/\text{s}$, $2.8 \times 10^{-2}/\text{s}$ 和 $3.2 \times 10^{-2}/\text{s}$) 对不同稀土含量的 6 种试样进行超塑拉伸。再结晶退火试样的金相组织观察在 XJL-05 立式金相显微镜下进行, TEM 试样经机械减薄后再用离子减薄到所需厚度在 H-800 透射电镜下进行微观组织分析。

2 结果和讨论

2.1 稀土 Zr-Al 共晶合金超塑性拉伸结果

图 1~3 是在 330℃, 350℃和 370℃不同应变

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59871031, 59871025)

[收稿日期] 2001- 07- 26; [修订日期] 2001- 09- 06

[作者简介] 石志强(1966-), 男, 副教授, 博士。

速率下拉伸时, 延伸率与稀土含量的关系。温度大于 350 °C, RE 含量为 0.05% ~ 0.2% 时, 可明显提高 Zr-5Al 合金的超塑性。

2.2 稀土增强 Zr-5Al 合金超塑性的机理

研究表明^[8], Zr-Al 合金(ZA27、ZA43) 中加入稀土元素 Ce 可使其铸态组织细化, 强度和韧性得到改善。Ce 在 Zn 中的溶解度非常小, 即使在熔点 (421 °C) 也不到 0.01%。稀土加入到 Zr-5Al 合金中, 主要是以化合物的形式存在, 随 RE 量的增加, 铸态组织中的共晶团尺寸明显减小, 并且当 RE 超过 0.16% 后, 组织中出现了边界平直、形状规则的稀土化合物相, RE 含量越多, 稀土化合物相越多 (如图 4 所示)。经 X 射线衍射分析表明, Zr-5Al 合金

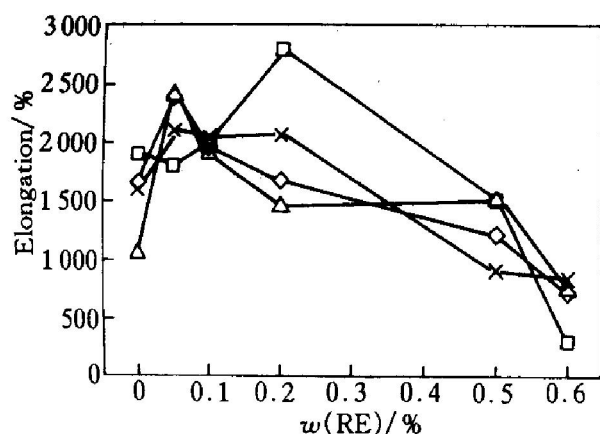


图 1 Zr-5Al 合金 330 °C 时的超塑性拉伸结果

Fig. 1 Dependence of elongation on RE content of Zr-5Al alloy at 330 °C

□ — $1.8 \times 10^{-2}/s$; △ — $2.0 \times 10^{-2}/s$;
◇ — $2.8 \times 10^{-2}/s$; × — $3.2 \times 10^{-2}/s$

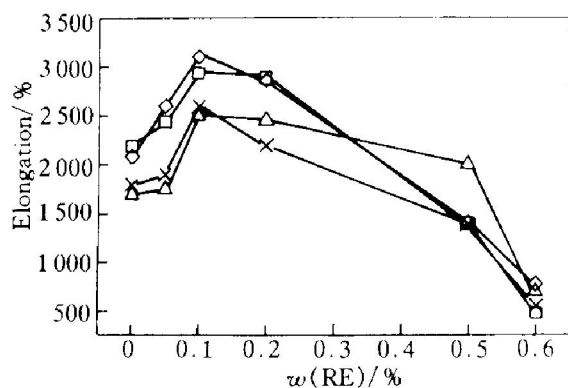


图 2 Zr-5Al 合金 350 °C 时的超塑性拉伸结果

Fig. 2 Dependence of elongation on RE content of Zr-5Al alloy at 350 °C

□ — $1.8 \times 10^{-2}/s$; △ — $2.0 \times 10^{-2}/s$;
◇ — $2.8 \times 10^{-2}/s$; × — $3.2 \times 10^{-2}/s$

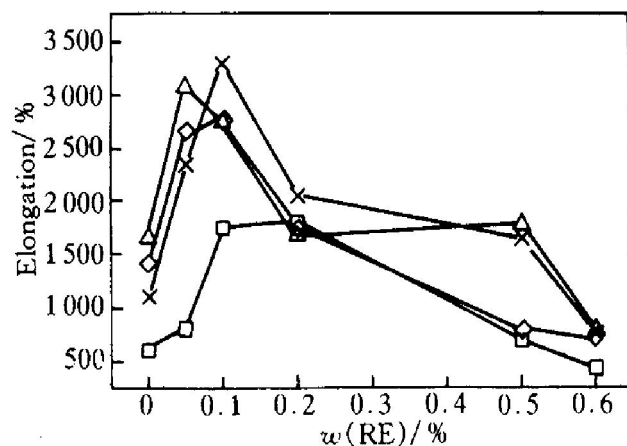


图 3 Zr-5Al 合金 370 °C 时的超塑性拉伸结果

Fig. 3 Dependence of elongation on RE content of Zr-5Al alloy at 370 °C

□ — $1.8 \times 10^{-2}/s$; △ — $2.0 \times 10^{-2}/s$;
◇ — $2.8 \times 10^{-2}/s$; × — $3.2 \times 10^{-2}/s$



图 4 稀土化合物在 Zr-5Al 合金中的形态(TEM)

Fig. 4 TEM micrograph of Zr-5Al alloy with RE compounds

中存在的稀土化合物相主要是 Al_2CeZn_2 和 $CeZn_3$ ^[9]。

图 5 是 1#, 2#, 4# 合金经 350 °C, 1h 再结晶后的组织。由图 5 可见, 只要添加 0.05% 的稀土, 就能很明显地细化 Zr-5Al 的再结晶组织。

文献[10]的研究表明, 细小的动态再结晶晶粒和良好的组织稳定性可使 Al-Mg 合金超塑变形初期的空洞发生弥合, 并能在大应变下实现低空洞率的超塑变形, 增强合金的超塑效应。文献[6]的研究表明, 单相合金 Al-4Zr-Mg 的超塑变形方式是晶界滑移, 添加稀土后形成的化合物主要存在于晶界上, 通过添加稀土后能起到细化晶粒、增加晶界的作用, 稀土化合物粒子在再结晶过程中能阻碍晶界的迁移, 从而在超塑变形过程中使晶粒更加稳

定;而且变形温度越高,应变速率越大,稀土的超塑性增强效应越明显。

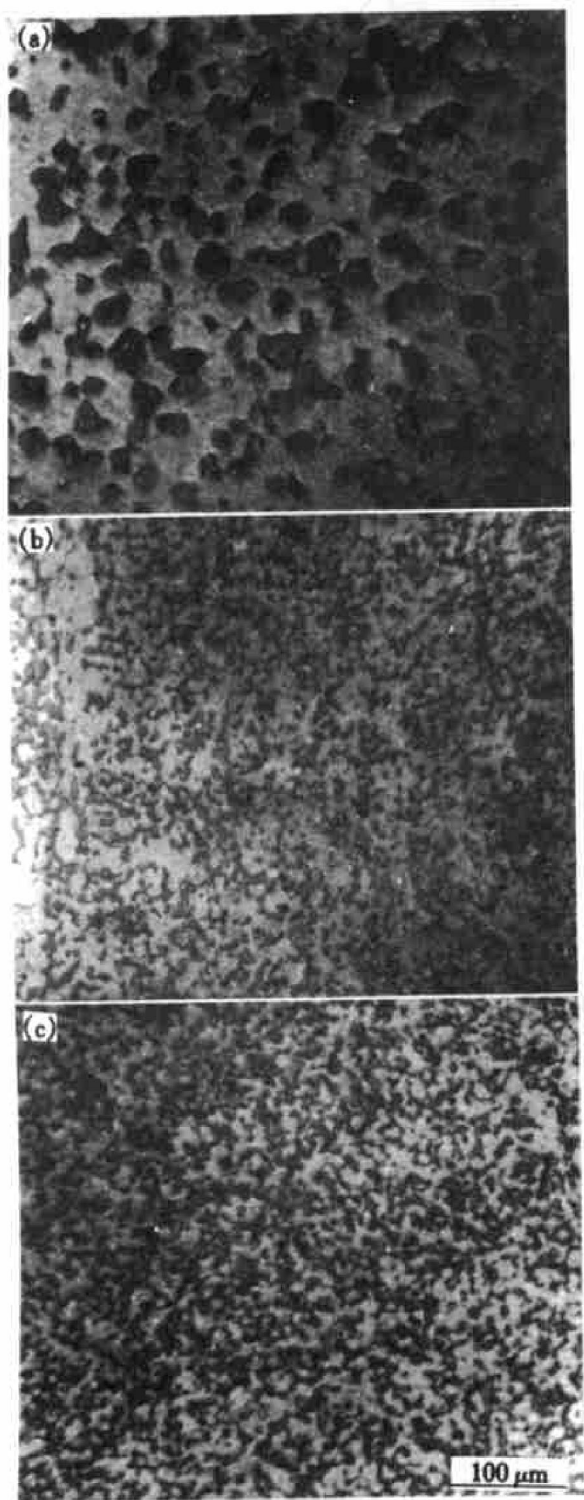


图5 稀土对 Zr-5Al 合金组织(350 °C, 1 h)的影响

Fig. 5 Influence of RE on microstructure of

Zr-5Al alloy annealing at 350 °C for 1 h

(a) —Zr-5Al; (b) —Zr-5Al+0.05RE; (c) —Zr-5Al+0.16RE

Zr-5Al 合金是双相合金(α + β),超塑性变形的方式主要是 α/β 界面间的扩散-溶解层的滑移, α/β 界面间形成的不饱和的扩散-溶解层不利于 α/β 的滑移^[9]。TEM 观察表明,稀土在 Zr-5Al 合金中的存在形式不同于 Al-4Zr-Mg 合金,稀土化合物

粒子主要存在于晶内,而 α/β 相界上很少发现稀土化合物,其影响再结晶的过程不同于 Al-4Zr-Mg 的情况。

双相合金在 Zr-5Al 在超塑变形中的恢复和再结晶过程将涉及到原子的扩散和溶解,这时稀土是通过抑制 Zn 往 Al 中的扩散和溶解来阻碍 Zr-5Al 晶粒的长大。文献[9]的研究表明:在 Zr-5Al 合金的超塑变形中, α/β 相界的滑移受控于 α/β 相界面形成的扩散-溶解层 α' , α/β 间的扩散-溶解层 α' 较薄并且达到饱和时,对 α/β 相界的滑移有利,可获得较高的超塑性。在370 °C超塑变形时,无稀土的1[#]试样的延伸率平均约1000%,而添加稀土的2[#]和3[#]试样的延伸率为2500%。对于1[#]合金,370 °C时,由于温度高,Zn 的扩散能力强, α/β 界面的扩散-溶解层厚,不利于 α/β 的滑移。对于添加稀土的2[#]和3[#]合金,由于稀土对 Zn 的扩散的抑制, α/β 间的扩散-溶解层较薄并且没有达到饱和,有利于 α/β 的滑移,表现出较好的超塑性。当加入的稀土含量过多(超过0.2%),会使稀土在 Zr-5Al 合金中的偏析程度加剧,从而导致稀土化合物粒子在基体中的分布不均匀,同时尺寸变大,弥散度降低,在超塑变形中会早地在粒子的边界产生空洞和微裂纹,降低合金的超塑性。

3 结论

1) 在 Zr-5Al 合金中添加0.05%~0.2%的稀土,可提高合金超塑变形的延伸率,当变形温度在350 °C以上时,稀土增强 Zr-5Al 的超塑效应比较明显。

2) 350 °C以上进行超塑变时,稀土通过抑制 Zn 往 Al 中的扩散和溶解,阻碍扩散-溶解层 α' 达到饱和,有利于 α/β 相界的滑移,从而增强了 Zr-5Al 合金的超塑性效应。

[REFERENCES]

- [1] LUI Qin(刘勤). Supperplasticity in Metals (金属的超塑性)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press (上海交通大学出版社), 1989.
- [2] SONG Ying-jie(宋人英). 稀土对锌基合金镀层耐腐蚀性能的影响[J]. The Chinese Journal of Rare earth (中国稀土学报), 1991, 9(4): 15-18.
- [3] HU Xiu-lian(胡秀莲). Zr-5Al 合金铸态共晶结构的研究[J]. Materials Engineering (材料工程), 1997, 11:

- 20– 22.
- [4] LI Ding(李 定). Zr-Al 共晶合金超塑性变形特性的研究[J]. Material Science & Technology (材料科学与工艺), 1993, 1(2): 11– 14.
- [5] ZHAO You-chang(赵友昌). 含微量稀土元素的 Al-Zr-Mg 合金的超塑性变形机制[J]. Materials Science Progress (材料科学进展), 1992, 6(2): 93– 97.
- [6] LI Shi-chun(李世春). 稀土元素对铝锌镁合金超塑性的影响[J]. The Chinese Journal of Rare earth (中国稀土学报), 1990, 8(4): 617– 619.
- [7] ZHOU Tai-rui. The effect of RE on structure and property of Zr-Al superplastic material [A]. Proc. of the 3rd International Conference on RE Development and Application [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 90– 93.
- [8] LIU Jin-shui(刘金水), XIE Xian-qing(谢贤清), JIANG Bin(蒋 冰), et al. Ce 对 Zr-Al 合金组织性能的影响[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, (Suppl.) 1: 6– 10.
- [9] LI Shi-chun(李世春). Zr-Al 共晶合金超塑性的研究[D]. Beijing: Tsinghua University Press, 2000, 95– 104.
- [10] LIU Teng(刘 腾), LIU Bing(刘 冰), LEI Yi(雷毅), et al. Al-Mg 合金动态再结晶诱发超塑性时的空洞行为[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(6): 853.

Effect of rare earth on superplasticity of Zr-Al eutectic alloy

SHI Zhi-qiang^{1,2}, YE Yi-fu^{3,1}, LI Shi-chun², WANG Huan-rong¹, TENG Xin-ying¹

(1. Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials,

Ministry of Education, Shandong University, Ji'nan 250061, P. R. China;

2. College of Mechanical and Materials Engineering, University of Petroleum,

Dongying 257061, P. R. China;

3. College of Resource and Environment Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

[Abstract] The superplastic deformation curves of Zr-5Al eutectic alloy containing small amounts of rare earths were measured, and the influence of rare earth on the superplasticity was discussed. The results show that the elongation of Zr-5Al eutectic alloy can be increased if less than 0.2% Ce were added, and the rare earth can refrain the diffusion and dissolution of Zn to Al and postpone the saturation of the diffusion-solution zone above 350 °C, and in such a way boost up α/β interface sliding and benefit the superplasticity.

[Key words] Zr-Al alloy; superplasticity; rare earth

(编辑 龙怀中)