

超轻双相镁锂合金的超塑性、显微组织演变与变形机理

曹富荣, 丁桦, 李英龙, 周舸

(东北大学 材料与冶金学院 材料成型与控制工程研究所, 沈阳 110004)

摘要: 采用熔铸、大变形轧制(加工率大于 92%)和硝酸盐浴退火方法制备 Mg-7.83%Li 合金与 Mg-8.42%Li 合金细晶板材, 研究合金的超塑性、显微组织、空洞与断裂形貌和变形机制。计算 α 相(5.7%Li)和 β 相(11%Li)的扩散系数和 Gibbs 自由能, 讨论 573 K 时超塑性晶粒长大的原因。结果表明: Mg-7.83Li 和 Mg-8.42Li 合金分别获得 850%和 920%的最大超塑性; Mg-7.83Li 合金在 573 K 时发生了显著的超塑性晶粒长大; 在 573 K 和 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下制备的 Mg-8.42Li 合金中的空洞较少, 且在变形区中随机而孤立地分布。断裂形貌观察发现 Mg-8.42Li 合金在 573 K 和 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下发生穿晶断裂; Mg-7.83Li 合金在 573 K 和 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下发生沿晶界韧窝断裂。归一化实验数据与考虑位错数量的变形机制图对比表明合金超塑性变形机制为晶格扩散控制的位错调节的晶界滑移。

关键词: 镁锂合金; 超塑性; 晶粒长大; 原子扩散; 热力学; 空洞; 断裂; 变形机制

中图分类号: TG 146; TG 113

文献标识码: A

Superplasticity, microstructural evolution and deformation mechanism of super-light two-phase Mg-Li alloys

CAO Fu-rong, DING Hua, LI Ying-long, ZHOU Ge

(Institute of Materials Forming and Control Engineering, School of Materials and Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The fine-grained sheets of Mg-7.83%Li alloy and Mg-8.42%Li alloy were prepared by melting and casting, heavy rolling (reduction more than 92%) and nitrate bath annealing method, and their superplasticity, microstructure, cavitation, fracture morphology and deformation mechanism were investigated. The diffusivities and Gibbs free energy of α phase (5.7%Li) and β phase (11%Li) at 573 K were calculated to discuss the reason of superplastic grain growth. The results show that a few cavitations distribute randomly and isolatedly in the gauge length in Mg-8.42Li alloy at 573 K and $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. The transgranular fracture appears at 573 K and $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in Mg-8.42Li alloy and dimple fracture along grain boundary appears at 573 K and $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in Mg-7.83Li alloy. The maximum superplasticity of 850% and 920% are obtained in Mg-7.83%Li alloy and Mg-8.42%Li alloy. Obvious superplastic grain growth at 573 K appears in Mg-7.83Li alloy. The comparison of normalized experimental data with deformation mechanism map incorporating dislocation quantities inside grains reveals that the dominant deformation mechanisms in two alloys are grain boundary sliding accommodated by slip controlled by lattice diffusion.

Key words: magnesium lithium alloy; superplasticity; grain growth; atomic diffusion; thermodynamics; cavitation; fracture; deformation mechanism

由于镁具有密排六方(HCP)晶体结构和很少的滑移系, 所以镁室温下很难变形。因此, 大多数镁合金

被制成铸件, 但是近来变形镁合金, 特别是镁锂合金的塑性变形问题引起越来越多的关注^[1-3]。根据二元镁

锂相图,当锂含量低于 5.7%时,仅 α 相存在;当锂含量大于 11%时,仅 β 相存在;当锂含量介于 5.7%和 11%之间时, $\alpha+\beta$ 相存在^[4]。

超塑性是高温低应变速率下材料表现出大伸长率的能力。超塑性变形是改善成形性的一个良好的途径。FURUI 等^[5]和 LIU 等^[6]报道了等通道槽挤压(ECAP)的 Mg-8Li 和 Mg-14Li-1Al 合金的组织演变和超塑性。SIVAKESAVAM 等^[7]研究了 Mg-Li-Al 合金加工图中的超塑性区的特点,还有学者研究了 Mg-Li 合金与 Mg-Li/B₄C 复合材料的高温性能、显微组织和超塑性^[8-14]。不同学者^[10, 13-14]在 Mg-8Li、Mg-8.5Li 和 Mg-8.3Li-1Zn 合金中分别获得 580%、630%和 840%的超塑性。据报道,在 2091 铝锂合金中硝酸盐浴退火晶粒细化效果优于空气炉退火效果^[15]。而对镁锂合金,以前获得细晶是采用空气炉退火,尚无采用硝酸盐浴退火的报道。

动态晶粒长大或组织不稳定性是超塑性中的一个重要现象。文献[16-17]中报道了超塑性动态晶粒长大的实验工作和模型,其重点是晶界滑动引起的应变诱发晶粒长大,而对超塑性镁锂合金的动态晶粒长大没有引起足够的重视。虽然文献[10, 18-19]中报道了超塑性双相镁锂合金出现的 α 相长大和 β 相细化或平均 β 相含量减少的特殊现象,但是没有工作把它与晶粒长大相联系,也没有阐述其理论原因。空洞和断裂是超塑性中的另一个现象。最近,文献[20-21]中研究了 AZ61 和 Mg-9Li-1Zn 合金的空洞特点。

变形机理图为定量描述变形机理指出了一个新方法。文献[22-24]中分别研究了纯铝、奥氏体不锈钢 25Cr-20Ni 和 AZ61 和 AZ31 镁合金超塑性和蠕变过程归一化晶粒尺寸和应力的变形机理图。关于超塑性和蠕变中位错活动的研究已经有大量实验证据和模型报道^[25-28],遗憾的是上述机理图^[22-24]没有考虑位错变量。因此,有必要把位错引入到机理图的计算和构建中。

在此,本文作者研究了大变形和硝酸盐浴退火的细晶双相 Mg-7.83Li 合金和 Mg-8.42Li 合金的超塑性,以期获得更大的伸长率,研究了超塑性晶粒长大并从原子扩散和热力学角度讨论其理论原因,同时研究了双相镁锂合金的空洞和断裂形貌,并在双相镁锂合金中构造晶内位错数量的变形机理图,发现实验数据与理论预测的联系进而揭示变形机理。

1 实验

利用镁和锂熔化和铸造制备 Mg-7.83Li 合金和

Mg-8.42Li 合金铸锭,熔炼在氟化锂和氯化锂熔剂(氟化锂和氯化锂的质量比为 1:3)覆盖和氩气保护下在铸铁坩埚中进行,铸锭在内部水冷的对开式铜模中获得。铸锭在 573 K、24 h 铣面和均匀化后,进行加工率大于 92%的大变形轧制以获得厚 1.5 mm 的板材,然后经过 648 K、30 min 硝酸盐浴退火。

拉伸试样从轧制板材上加工获得,试样的拉伸方向平行于轧制方向。在配有加热和保温电炉的日本岛津 AG-10 电子拉伸机上进行恒夹头速度超塑性拉伸试验,设备温度控制精度在 ± 2 K。试样在 573 K 保温 24 min 后以恒定夹头速度变形。

用做光学显微镜(OM)观察的试样被研磨、抛光并在 10%盐酸+90%乙醇的溶液中腐蚀,腐蚀后的试样用酒精冲洗,吹干后被放进干燥的容器中,制备的试样在图像分析仪器和光学显微镜上拍照。用做扫描电子显微镜观察的试样按上述方法制备,在 SEM505 上研究空洞和断裂形貌。用做透射电子显微镜(TEM)观察的试样用金刚砂纸磨到 50 μm 左右,利用压样机截取直径 3 mm 的圆盘,采用 10% HClO_4 的乙醇溶液在 $-15\sim-20$ $^{\circ}\text{C}$ 下电解双喷,然后在荷兰产 EM400T 型透射电子显微镜上观察。晶粒尺寸 $d=1.74L$,式中 L 为线截距晶粒尺寸。

2 结果与讨论

2.1 Mg-7.83Li 合金和 Mg-8.42Li 合金变形前的显微组织

图 1 所示为 Mg-7.83Li 合金和 Mg-8.42Li 合金变形前的显微组织。由图 1 可知,经 648 K、30 min 硝酸盐浴退火之后晶粒细小。大变形轧制(加工率大于 92%)使双相合金内部储存了大量能量和形核地点。由于硝酸盐浴退火加热速度快,晶粒以高密度进行再结晶形核,从而获得细小的再结晶晶粒。由图 1(a)、(b)中可以看到轧制造成的晶粒方向性的“痕迹”,图 1(b)中存在一个“虫形”晶粒,而其它晶粒均为细小的等轴晶,这种细小的晶粒组织预示着获得超塑性的可能性。

2.2 Mg-7.83Li 合金和 Mg-8.42Li 合金的超塑性

图 2 所示为 Mg-7.83Li 合金和 Mg-8.42Li 合金超塑性变形的应力—应变曲线。由图 2 可见,两种合金在低于峰值应力 3.54 MPa 和 1.9 MPa 的应力状态下,获得了较大的应变,反映了合金在上述细晶组织条件下具有小应力大应变的力学特点。

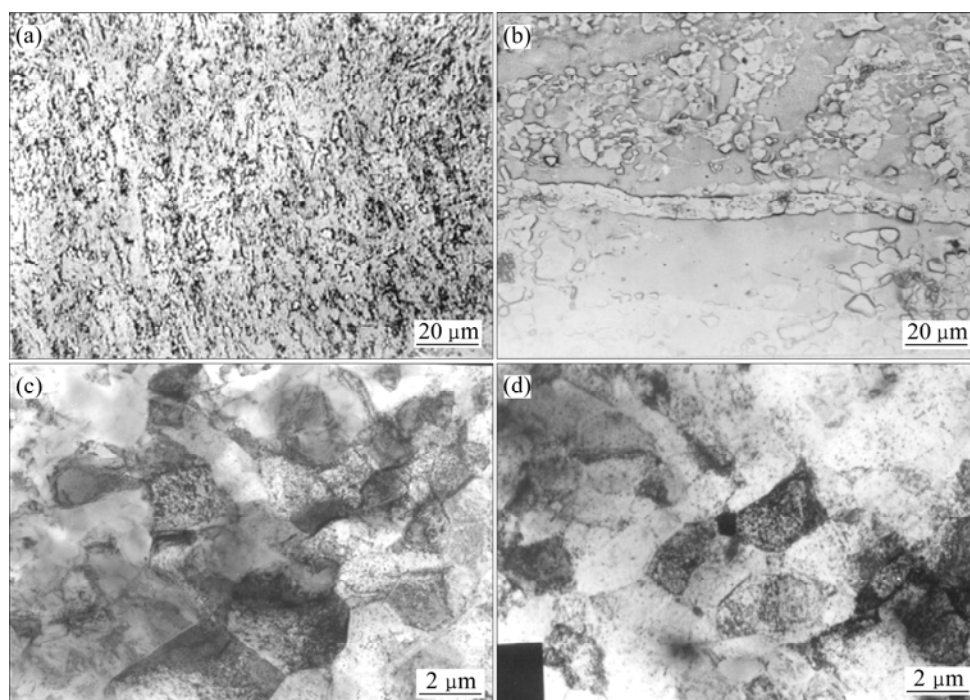


图 1 Mg-7.83Li 合金和 Mg-8.42Li 合金变形前的显微组织

Fig.1 Microstructures of Mg-7.83Li alloy and Mg-8.42Li alloy before superplastic deformation: (a) Mg-7.83Li, 648 K, 30 min nitrate bath annealing, OM; (b) Mg-8.42Li, 648 K, 30 min nitrate bath annealing, OM; (c) Mg-7.83Li, 648 K, 30 min nitrate bath annealing, TEM; (d) Mg-8.42Li, 648 K, 30 min nitrate bath annealing, TEM

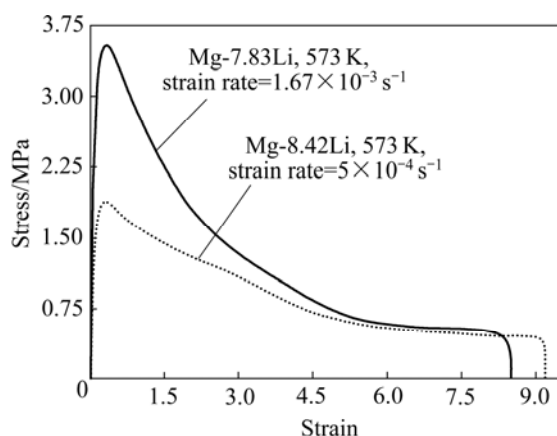


图 2 Mg-7.83Li 合金和 Mg-8.42Li 合金超塑性变形的应力—应变曲线

Fig.2 Stress versus strain curves of superplastic deformation in Mg-7.83Li alloy and Mg-8.42Li alloy

图 3 所示为双相合金获得的具最大超塑性的试样照片。从图 3 可以看出,在 573 K 和 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 初始应变速率下, Mg-7.83Li 合金获得了 850% 的伸长率;在 573 K 和 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 初始应变速率下, Mg-8.42Li 合金获得了 920% 的伸长率。

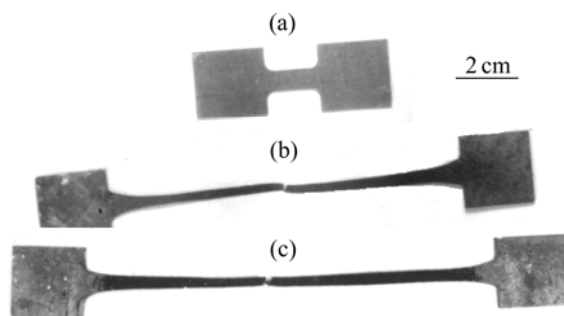


图 3 双相合金获得的最大超塑性试样的照片

Fig.3 Photos of specimens with maximum superplasticity in two-phase Mg-Li alloys: (a) Original specimen; (b) Mg-7.83Li, 573 K, $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (c) Mg-8.42Li, 573 K, $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

据 $m = \epsilon / (2 + \epsilon)^{[29]}$, 式中 m 为应变速率敏感性指数, ϵ 为真应变, $\epsilon = \ln(1 + \delta)$, 由 $\delta = 850\%$ 和 920% , 分别求得 $m = 0.52$ 和 $m = 0.53$, 此值接近 $m = 0.5$ 。普遍认为 $m = 0.5$ 是典型超塑性材料的应变速率敏感性指数, 预示着晶界滑动是主要的变形机制^[12]。另外, $\delta = 850\%$ 和 920% 落在 $300\% \sim 1000\%$ 伸长率之内, $300\% \sim 1000\%$ 伸长率是经典超塑性变形发生的伸长率^[13], 表明该实验合金具有经典超塑性变形的特点。

一些研究者在 Mg-Li 合金中在不同的条件下获得了不同的超塑性。FUJITANI 等^[10]对 Mg-7.81Li 合金板在温度 573 K 和初始应变速率 $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下获得 580% 的超塑性。据二元 Mg-Li 合金相图和金属学杠杆定律 α 相体积分数与 β 相体积分数之比为 60:40, 超塑性变形前晶粒尺寸为 11 μm , 由于等轴晶粒尺寸较大, 所以微观晶界滑动给出的应变较小, 表现为宏观伸长率较低。HIGASHI 等^[13]对 Mg-8.5Li 合金板在温度 623 K、真应变速率 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下获得 610% 的超塑性, 合金 α 相体积分数与 β 相体积分数之比为 47:53, 超塑性变形前晶粒组织为带状组织, 长轴晶粒尺寸为无限长, 短轴组织为 6.7~17 μm , 由于组织由非等轴的晶粒组成, 超塑变形时发生动态再结晶, 由带状组织变成等轴晶组织, 所以宏观伸长率较低。KOJIMA 等^[14]对 Mg-8.3Li-0.99Zn 合金板在温度 573 K、初始应变速率 $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下获得了 840% 的超塑性, 合金 α 相体积分数与 β 相体积分数之比为 51:49, 超塑性变形前晶粒组织为少量的细小晶粒与大量的带状晶粒组成, 带状组织长轴晶粒尺寸为有限长为 5.8~158 μm , 短轴组织为 1.9~13 μm 。超塑变形时发生动态再结晶—非等轴的晶粒向等轴晶组织的转变, 由于短轴晶粒尺寸较小, 加上接近 50:50 的二相比比例, 所以宏观伸长率较高。

据图 1(c)和(d)可得到本实验中两种合金的平均晶粒尺寸为 2 μm , 主要为等轴晶粒, 满足经典超塑性变形晶粒尺寸小于 10 μm 的组织要求。据二元 Mg-Li 合金相图和金属学杠杆定律, 计算得到 Mg-7.83Li 合金的 α 相体积分数与 β 相体积分数之比为 60:40, Mg-8.42Li 合金的 α 相体积分数与 β 相体积分数之比为 49:51。两种合金中 α 相与 β 相的相比与 50:50 比较接近, 据等相比例效应(Crane effect), 在 50:50 二相比比例时, 相界面滑动最活跃, 双相合金获得最大超塑伸长率。因此, 非常细小的等轴晶尺寸和接近 50:50 的二相比比例是两种合金分别获得 850%和 920%超塑性的内在原因。结合前述不同作者的数据可以看出, 晶粒细小的等轴晶的合金超塑性最大, 带状晶粒的合金超塑性次之, 晶粒粗大的等轴晶的合金超塑性最小。因此, 细小的等轴晶粒是 Mg-Li 合金获得最大超塑性的关键条件, 接近 50:50 的二相比比例是获得较高超塑性的辅助条件。

2.3 Mg-7.83Li 合金在不同温度和初始应变速率下超塑性变形后的组织

图 4 所示为 Mg-7.83Li 合金在不同温度和初始应

变速率条件下超塑性变形后的组织。图 4 中颗粒状相为密排六方晶格的 α 相, 基体相为体心立方晶格的 β 相。与图 1 相比, 图 4 中的组织发生晶粒长大。从图 4 可以看出, 当初初始应变速率为 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时, 随温度升高, 应变诱发的晶粒长大严重。在恒定温度 523 K 条件下, 从图 4(c)→(b)→(a), 晶粒长大随初始应变速率的降低变化并不明显。在恒定温度 573 K 条件下, 从图 4(f)→(e)→(d), 晶粒长大随初始应变速率的变化十分明显。这说明 573 K 温度下合金的晶粒长大比 523 K 温度下的晶粒长大更加明显。图 4(e)所示为与图 3(b)中 850%超塑性对应的显微照片, 可以看出, 经过大变形后晶粒组织保持等轴晶的特征, 表明合金发生了晶界滑动为主要机制的变形。

2.4 Mg-7.83Li 合金超塑性晶粒长大的原子扩散和热力学分析

由于 7.83Li 接近 8Li(共晶成分), 假定 Mg-7.83Li 合金的显微组织等同于 Mg-8Li 合金的组织。根据二元 Mg-Li 合金相图^[4], 在 573 K 下 Mg-7.83Li 合金由平衡的 α 相和 β 相组成, 其化学成分分别为 5.7Li 和 11Li。计算确定镁、锂元素和不同相的晶格扩散系数 D_l 和晶界扩散系数 D_b , 结果如表 1 所列。

在 573 K 变形温度下, Li 的扩散系数远高于 Mg 的扩散系数, β 相的扩散系数高于 α 相的扩散系数。如表 1 所列, 在 573 K 下 β 相的晶格扩散系数是 α 相的晶格扩散系数的 58 倍, β 相的晶界扩散系数是 α 相的晶界扩散系数的 1.3 倍。据 $B=D/(k_B T)$, 式中 B 为原子迁移率, D 为扩散系数, k_B 为玻尔兹曼常数, 在相同的温度下, 原子迁移率之比等于扩散系数之比。因此 β 相的原子迁移率远高于 α 相的原子迁移率。由于 Li 的原子扩散速度较快, β 相中出现脱 Li 现象, 根据二元 Mg-Li 合金相图^[4]和金属学杠杆定律, α 相分数增加, β 相分数减少。由于原子扩散和应变引起的晶界迁移, 单个的 α 晶粒合并, 小的 α 晶粒变成大的 α 晶粒。SYN 等^[30]报道了在 6090/SiC25_p 复合材料的界面上也观察到了脱 Li 和 β 相转变成 α 相的实验现象; 双相镁锂合金出现的 α 长大和 β 细化或平均 β 含量减少的特殊现象在文献[10, 18-19]中已有实验报道。双相合金中 α 相的分数增多, α 相晶粒长大, β 相的分数减少, β 相晶粒细化。由于 α 相分数增多和晶粒长大以及 β 相分数减少和晶粒细化, α 相的晶粒尺寸增加, 从而导致显著的晶粒长大。因此, 图 4 中 573 K 下明显晶粒长大现象是由于 α 相和 β 相的原子扩散不同所致。

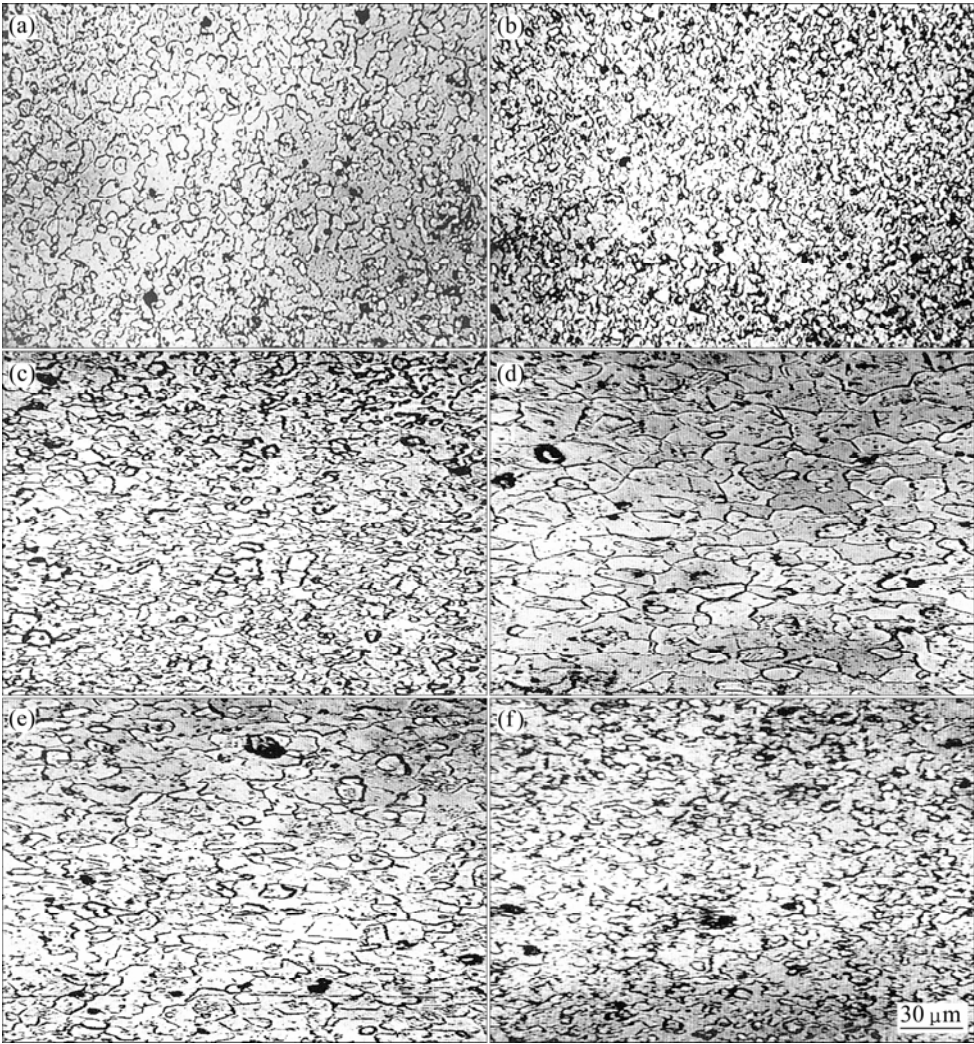


图 4 Mg-7.83Li 合金在不同温度和初始应变速率条件下超塑性变形后的显微组织

Fig.4 Microstructures of Mg-7.83Li alloy after superplastic deformation at different temperatures and initial strain rates: (a) 523 K, $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (b) 523 K, $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (c) 523 K, $1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; (d) 573 K, $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (e) 573 K, $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (f) 573 K, $1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

表 1 镁、锂元素和不同相的熔点和扩散系数

Table 1 Melting point and diffusivity of Mg, Li elements and different phases

Element	T_m/K	$D_l(293 \text{ K})/(10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_b(293 \text{ K})/(10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_l(573 \text{ K})/(10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_b(573 \text{ K})/(10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Li	453	6.31×10^9	525	—	—
Mg	923	9.28×10^{-5}	0.33	5.14×10^{-2}	2.88
$\alpha(5.7\text{Li})$	883	1.02×10^{-2}	0.86	0.175	5.53
$\beta(11\text{Li})$	867	10.5	1.24	10.2	7.18

上面分析的 573 K 时 α 相体积分数增多和 β 相体积分数减少情况或文献[19]中报道的高温下平均 β 相含量减少的实验现象可能与双相合金的热力学稳定性有关。相的稳定性取决于其 Gibbs 自由能(ΔG)的变化。 $\Delta G > 0$ 时相稳定, $\Delta G < 0$ 时相不稳定。根据镁锂相图, 假定 Mg-7.83Li 合金平衡相的化学成分是 5.7Li 和

11Li, 即合金由 $\alpha(5.7\text{Li})$ 和 $\beta(11\text{Li})$ 组成, 计算两相在 573 K 的 Gibbs 自由能。HCP α 相和 BCC β 相的自由能为^[31]

$$\Delta G^s = x(\text{Mg})\Delta G_{\text{Mg}}^0 + x(\text{Li})\Delta G_{\text{Li}}^0 + \Delta G_{\text{mix}}^{\text{xs}} - T\Delta S_{\text{mix}}^{\text{ideal}} \Delta G^s$$

(1)

式中: $x(\text{Mg})$, $x(\text{Li})$ 为元素 Mg 和 Li 的摩尔分数; ΔG_{Mg}^0 , ΔG_{Li}^0 为晶格稳定性值, $\Delta G_{\text{Mg}}^0 = 8476 - 9.184T$, $\Delta G_{\text{Li}}^0 = 3000 - 6.612T$; $\Delta S_{\text{mix}}^{\text{ideal}}$ 为理想混合熵, $\Delta S_{\text{mix}}^{\text{ideal}} = -R(x(\text{Mg})\ln x(\text{Mg}) + x(\text{Li})\ln x(\text{Li}))$ 。 $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{xs}}$ 为 Gibbs 混合过剩自由能:

$$\Delta G_{\text{mix}}^{\text{xs}} = x(\text{Mg})x(\text{Li})\{L_1 + L_1(x(\text{Mg}) - x(\text{Li})) + L_2(x(\text{Mg}) - x(\text{Li}))^2 + \dots + L_n[x(\text{Mg}) - x(\text{Li})]^n\} \quad (2)$$

式中: L_0 , L_1 , ..., L_n 为与温度有关的能量参数。对 HCP(密排六方结构) α 相, $L_0 = -6856$, $L_1 = 4000$, $L_2 = 4000$; 对 BCC(体心立方结构) β 相 $L_0 = -18335 + 8.49T$, $L_1 = 3481$, $L_2 = 2658 - 0.114T$ 。

$\alpha(5.7\text{Li})$ 相和 $\beta(11\text{Li})$ 相 573 K 下自由能计算结果如表 2 所示。由表 2 可见, 573 K 下 $\alpha(5.7\text{Li})$ 相自由能为 140 J/mol(正值), $\beta(11\text{Li})$ 相自由能为 -3006 J/mol(负值)。根据热力学定律, 573 K 下 β 相不稳定而 α 相稳定, 这是 573 K 下 α 相分数增多和 β 相分数减少的热力学原因。因此, 不同的扩散系数和热力学特点是 Mg-7.83Li 合金 573 K 下明显的晶粒长大的重要原因。

2.5 超塑性 Mg-8.42Li 合金的空洞演变

图 5 所示为 Mg-8.42Li 合金在 573 K 和初始应变速率 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下超塑性变形区内空洞演变的

表 2 573 K 下 $\alpha(5.7\text{Li})$ 相和 $\beta(11\text{Li})$ 相自由能计算结果

Table 2 Free energy calculation for α and β phases at 573 K

Phase	$x(\text{Mg})$	$x(\text{Li})$	$\Delta G_{\text{mix}}^{\text{xs}} /$ (J·mol ⁻¹)	$\Delta S_{\text{mix}}^{\text{ideal}} /$ (J·mol ⁻¹)	$\Delta G^s /$ (J·mol ⁻¹)
$\alpha(5.7\text{Li})$	0.82	0.18	-0.392	3.919	140
$\beta(11\text{Li})$	0.69	0.31	-2518.259	5.147	-3006

SEM 像。从图 5 可见, 空洞较少, 离散而孤立地分布, 呈不规则的形状。CAO 等^[32]指出, 该合金在 573 K 和初始应变速率 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下超塑伸长率为 630%, 根据前面 m 值计算公式, 计算出 m 值为 0.498, 接近经典超塑性合金典型的 m 值 0.5。由于 m 值较高, 合金变形过程空洞体积分数的增长速率减少, 因而空洞数减少, 超塑性伸长率较大。高的 m 值反映了合金抵抗颈缩和空洞发展的能力, 既抑制了局部颈缩又抑制了显著的空洞连接。从图 3(b)中超塑性试样的照片可以看出颈缩相当小, 断裂为完全的扩展性断裂而不是局部颈缩。从图 5 中几乎看不到明显的空洞连接。上述实验结果与 m 值的理论预测一致。

2.6 超塑性 Mg-8.42Li 合金和 Mg-7.83Li 合金的断口形貌

图 6 所示为 Mg-8.42Li 合金和 Mg-7.83Li 合金

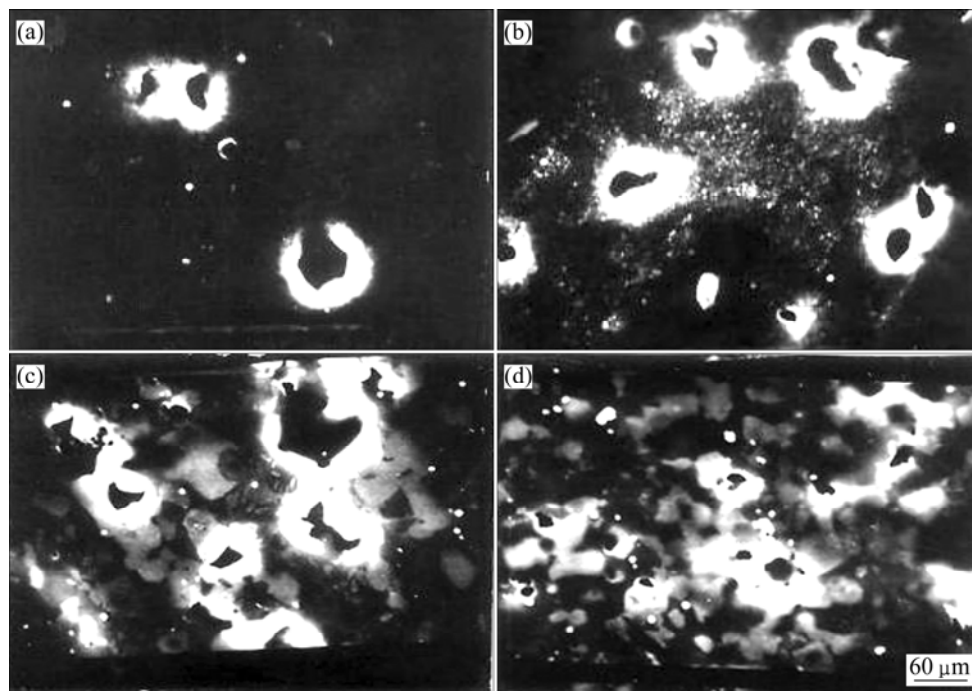


图 5 Mg-8.42Li 合金在 573 K 和初始应变速率 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 时超塑性变形从变形区根部到裂尖的空洞演变 SEM 像

Fig.5 SEM images of cavitation evolution from deformation root to fracture tip at 573 K and initial strain rate of $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in Mg-8.42Li alloy: (a) $\epsilon=0$, deformation root; (b) $\epsilon=1.1$, middle section; (c) $\epsilon=1.6$, middle section; (d) $\epsilon=2$, near fracture tip

573 K、不同初始应变速率下超塑性变形断口的形貌。从图 6(a)和(b)可见, Mg-8.42Li 合金在 573 K、 $1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下发生沿晶界韧窝断裂, 而图 6(c)表明, 在 573 K 和 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下发生穿晶断裂。与图 3(c)中 920%超塑性对应的图 6(c)在 573 K 和 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下发生穿晶断裂的原因分析如下: 由于此应变速率下, 晶粒长大十分显著(晶粒尺寸达到 $31.7 \mu\text{m}$)^[32], 晶粒内部位错数量和位错密度增大, 造成位错塞积和晶界的应力集中。当应力集中超过断裂应力时, 便产生晶界空洞, 空洞连接形成裂纹, 裂纹迅速扩展造成穿晶断裂。从图 6(d)可见, 与图 3(b)中 850%超塑性对应的 Mg-7.83Li 合金在 573 K、 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下发生沿晶界韧窝断裂。

2.7 Mg-8.42Li 合金和 Mg-7.83Li 合金的超塑性变形机制

通过求解本构方程组, RUANO 等^[23]提出了超塑性和蠕变的变形机制图。此图缺憾是没有考虑位错变量, 因此本文作者将晶粒内部位错数量模型引入参与 R-W-S 本构方程组计算。

单个晶粒内部位错数量计算公式^[33]如下:

$$n_i = 2[(1-\nu)\pi L_i \tau_i] / (Gb) \quad (3)$$

式中: n_i 为晶粒内部位错数量, ν 为泊松比, τ_i 为切应

力, $\tau_i = 0.5\sigma_i$, L_i 为线截距晶粒尺寸。

本构方程如下^[23]:

$$\dot{\epsilon}_i = A_i \left(\frac{b}{d_i} \right)^p \frac{D}{b^2} \left(\frac{\sigma_i}{G} \right)^{1/m} \quad (4)$$

式中: $\dot{\epsilon}_i$ 为稳态蠕变速率, $i=1-7$, 对应于不同的变形机制($i=1$, 哈泊-当蠕变; $i=2$, 扩散蠕变; $i=3$, 晶格扩散控制的超塑性晶界滑动; $i=4$, 晶界扩散控制的超塑性晶界滑动; $i=5$, 应力指数为 3 的位错蠕变; $i=6$, 位错管扩散控制的晶界滑动; $i=7$, 应力指数为 7 的位错蠕变); A_i , m 和 p 为材料常数, 其取值依机制不同而取不同的值; σ_i 为蠕变应力; G 为剪切模量; d_i 为晶粒尺寸; b 为柏氏矢量; D 为扩散系数, 等于晶格扩散系数(D_L), 或等于位错管扩散系数(D_p), 或等于晶界扩散系数(D_b)。

剪切模量 $G = 18.4 - 1.082 \times 10^{-2}(T-273)$, 是对文献[9, 11]中的弹性模量数据经处理得到 $E = 46 - 2.706 \times 10^{-2}(T-273)$, 并考虑到 $G = E/2(1+\nu)$ 关系可得出, $\nu = 0.33$, $b = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。扩散系数模型与处理见附录。

机制图计算按照 Mg-8.42Li 合金得出。根据 Mg-Li 合金相图, 锂成分变化仅改变相的体积分数, 所以对扩散系数影响很小, 因此, 该计算获得的机制图对 Mg-7.83Li 合金或其它二元双相 Mg-Li 合金均适用。

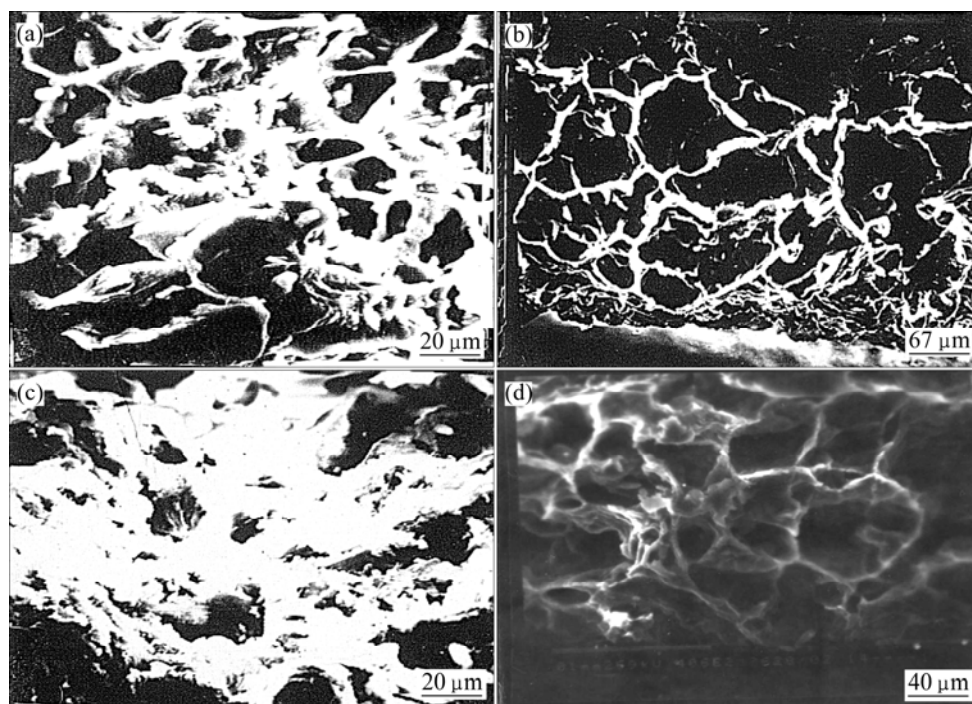


图 6 Mg-8.42Li 合金和 Mg-7.83Li 合金在 573 K 和不同初始应变速率下超塑性变形的断口形貌

Fig.6 Fractographs after superplastic deformation at 573 K and different initial strain rates in Mg-8.42Li alloy and Mg-7.83Li alloy:

(a) Mg-8.42Li, $1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; (b) Mg-8.42Li, $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (c) Mg-8.42Li, $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (d) Mg-7.83Li, $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

图 7 所示为 573 K 下双相 Mg-Li 合金超塑性和蠕变变形机制图,图中括号里的数据为理论预测的位错数量。图 7 中显示的变形机制有哈泊-当蠕变、扩散蠕变、晶格扩散控制的晶界滑动、位错管晶界滑动和位错蠕变(应力指数分别为 4、5、7)。实验数据落入那个机制区则合金为其变形机制。

据图 2 和图 4(e)可知, Mg-7.83Li 合金的应力和晶粒尺寸分别为 3.54 MPa 和 19.95 μm ,而据图 2 和文献 [32], Mg-8.42Li 合金的应力和晶粒尺寸分别为 1.9 MPa 和 31.7 μm ,则两个合金归一化应力(σ/G)分别为 6.65×10^4 和 2.34×10^4 ,归一化晶粒尺寸(d/b)分别为 1.06×10^5 和 1.25×10^4 。将归一化数据与图 7 对照,发现数据落入 superplastic GBS、 D_L 和 σ^2 区,表明两个合金 573 K 下超塑性变形的机制为晶格扩散控制的位错调节的晶界滑动。

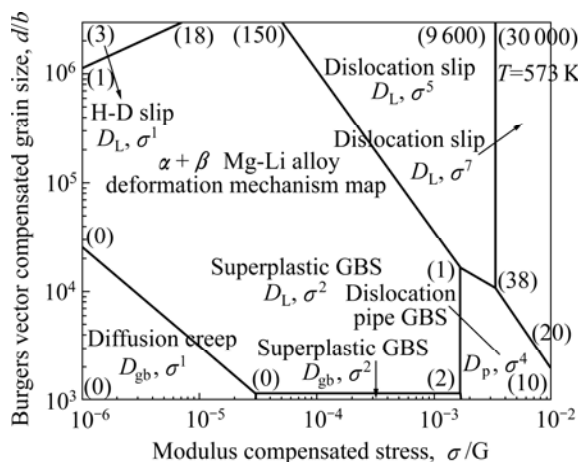


图 7 双相 Mg-Li 合金 573 K 下超塑性和蠕变含位错的变形机制图

Fig.7 Dislocation-incorporation deformation mechanism map of superplasticity and creep at 573 K in two-phase Mg-Li alloys

3 结论

1) 采用大变形轧制和硝酸盐浴退火制备的厚度 1.5 mm 的 Mg-7.83Li 合金与 Mg-8.42Li 合金板材在 573 K 及应变速率分别为 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 与 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下分别获得 850%和 920%的最大超塑性。

2) 镁、锂元素和 $\alpha(5.7\text{Li})$ 相和 $\beta(11\text{Li})$ 相不同的原子扩散系数和原子迁移率以及 $\alpha(5.7\text{Li})$ 相和 $\beta(11\text{Li})$ 相 Gibbs 自由能的差异是出现超塑性晶粒长大现象的理论原因。

3) 在 573 K 和 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下采用扫描电镜观察 Mg-8.42Li 合金变形区的空洞演变,发现空洞数

量较少且孤立而随机地分布。Mg-8.42Li 合金在 573 K 时及 $1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下发生沿晶界的韧窝断裂,在 573 K 和 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下发生穿晶断裂。Mg-7.83Li 合金在 573 K、 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下发生沿晶界的韧窝断裂。

4) 573 K 下 Mg-7.83Li 合金与 Mg-8.42Li 合金的超塑性变形机制为晶格扩散控制的位错调节的晶界滑动。

附录

晶格扩散系数 D_L 和晶界扩散系数 D_b 的计算如下。

α 相(5.7Li)的激活能为

$$Q(\alpha) = Q_L [T_m(\alpha)] / [T_m(\text{Mg})]$$

式中: 镁的晶格扩散激活能为 $Q_L = 134.84 \text{ kJ/mol}$ [34], $T_m(\alpha)$ 为 α 相(5.7Li)的熔点, $T_m(\text{Mg})$ 为 Mg 的熔点。

α 相晶格扩散系数为

$$D_L = 10^{-4} \exp[-Q(\alpha)/(RT)]$$

式中: R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度。

β 相(11Li)的激活能为 $Q_L = 14.3RT_m$, 晶格扩散系数为 $D_L = 2.5 \times 10^{-4} \exp[-14.3RT_m/(RT)]$ [11]。Mg-7.83Li 和 Mg-8.42Li ($\alpha+\beta$) 合金的晶格扩散系数为

$$D_L = \varphi(\beta)D_L(\alpha) + \varphi(\alpha)D_L(\beta)$$

式中: $\varphi(\beta)$ 和 $\varphi(\alpha)$ 分别为 $\beta(11\text{Li})$ 和 $\alpha(5.7\text{Li})$ 的体积分数。

单相多晶材料的晶界扩散系数为

$$D_{gb} = 10^{-4} \exp[-Q_{gb}/(RT)]$$

0.22 < T/T_m < 0.42 时, $Q_{gb} = 6.93RT_m$; 0.42 < T/T_m < 1.0 时 [9], $Q_{gb} = 9.35RT_m$ 。Mg-7.83Li 和 Mg-8.42Li 合金的晶界扩散系数为 $D_{gb} = \varphi(\beta)D_{gb}(\alpha) + \varphi(\alpha)D_{gb}(\beta)$, 而文献 [26] 中的 $D_{gb} = D_{gb}(\alpha)D_{gb}(\beta) / [\varphi(\beta)D_{gb}(\alpha) + \varphi(\alpha)D_{gb}(\beta)]$, 式中 $D_{gb}(\alpha)$ 和 $D_{gb}(\beta)$ 分别为 $\alpha(5.7\text{Li})$ 和 $\beta(11\text{Li})$ 的晶界扩散系数。计算表明文献 [26] 晶界扩散模型与本文作者处理方法计算的晶界扩散系数差别不大, 因此, 扩散系数计算可以采用本实验中的处理方法, 据文献 [4] 确定熔点和相体积分数。

REFERENCES

- [1] WATANABE H, FUKUSUMI M, ISIKAWA K, SHIMIZU T. Superplasticity in a fullerene-dispersed Mg-Al-Zn alloy composite[J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 1575-1580.
- [2] DROZD Z, TROJANOVA Z, KUDELA S. Deformation behaviour of Mg-Li-Al alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 378: 192-195.
- [3] SONG Jenn-ming, WEN Tian-xiang, WANG Jian-yih. Vibration fracture properties of a lightweight Mg-Li-Zn alloy[J]. Scripta Materialia, 2007, 56: 529-532.
- [4] NAYEB-HASHEMI A A, CLARK J B, PELTON A D. The

- Li-Mg (lithium-magnesium) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagram, 1984, 5: 365–374.
- [5] FURUI M, KITAMURA H, ANADA H, LANGDON T G. Influence of preliminary extrusion conditions on the superplastic properties of a magnesium alloy processed by ECAP[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 1083–1091.
- [6] LIU Teng, WU Shi-ding, LI Sao-xian, LI Pei-jie. Microstructure evolution of Mg-14%Li-1%Al alloy during the process of equal channel angular pressing[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 460/461: 499–503.
- [7] SIVAKESAVAM O, PRASAD Y V R K. Characteristics of superplasticity domain in the processing map for hot working of as-cast Mg-11.5Li-1.5Al alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 323: 270–277.
- [8] TROJANOVA Z, DROZD Z, LUKAC P, CHMELIK F. Deformation behaviour of Mg-Li alloys at elevated temperatures[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 410/411: 148–151.
- [9] TALEFF E M, RUANO O A, WOLFENSTINE J, SHERBY O D. Superplastic behavior of a fine-grained Mg-9Li material at low homologous temperature[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7: 2131–2135.
- [10] FUJITANI W, FURUSHIRO N, HORI S, KUMEYAMA K. Microstructural change during superplastic deformation of the Mg-8mass%Li alloy[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1992, 42: 125–131.
- [11] WOLFENSTINE J, GONZALEZ-DOCEL G, SHERBY O D. Elevated temperature properties of Mg-14Li-B particulate composites[J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(7): 1359–1362.
- [12] GONZALEZ-DOCEL G, WOLFENSTINE J, METENER P, RUANO O A, SHERBY O D. The use of foil metallurgy processing to achieve ultrafine grained Mg-9Li laminates and Mg-9Li-5B₄C particulate composites[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25: 4535–4540.
- [13] HIGASHI K, WOLFENSTINE J. Microstructural evolution during superplastic flow of a binary Mg-8.5wt%Li alloy[J]. Materials Letter, 1991, 10: 329–332.
- [14] KOJIMA Y, INOUE M, TANNO O. Superplasticity in Mg-Li alloy[J]. Journal of Japan Institute of Metals, 1990, 54(3): 354–355.
- [15] 肖松良. Al-Li 合金的发展与历史[D]. 沈阳: 东北大学, 1989: 20–30.
- XIAO Song-liang. Development and history of Al-Li alloy[D]. Shenyang: Northeastern University, 1989: 20–30.
- [16] 曹富荣, 雷 方, 崔建忠, 温景林. 超塑性晶粒长大模型的修正与实验验证[J]. 金属学报, 1999, 35(7): 770–772.
- CAO Fu-rong, LEI Fang, CUI Jian-zhong, WEN Jing-lin. Modification of a deformation induced grain growth model of superplasticity and its experimental verification[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(7): 770–772.
- [17] BATE P. The effect of deformation on grain growth in Zener pinned system[J]. Acta Materialia, 2001, 49(8): 1453–1461.
- [18] FUJITANI W, HIGASHI K, FURUSHIRO N, UMAKOSHI Y. Effect of Zr addition on superplastic deformation of the Mg-8%Li eutectic alloy[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1995, 45(6): 333–338.
- [19] MA Ai-bin, NISHIDA Y, SAITO N, SHIGEMATSU I, LIM S W. Movement of alloying elements in Mg-8.5wt%Li and AZ91 alloys during tensile tests for superplasticity[J]. Materials Science and Technology, 2003, 19(12): 1642–1647.
- [20] TAKIGAWA Y, AGUIRRE J V, TALEFF E M, HIGASHI K. Cavitation during grain-boundary-sliding deformation in an AZ61 magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 497: 139–146.
- [21] KAWASAKI M, KUBOTA K, HIGASHI K, LANGDON T G. Flow and cavitation in a quasi-superplastic two-phase magnesium-lithium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 429: 334–340.
- [22] MOHAMED F A, LANGDON T G. Deformation mechanism maps based on grain size[J]. Metal Trans A, 1974, 5: 2339–2345.
- [23] RUANO O A, WADSWORTH J, SHERBY O D. Deformation mechanisms in an austenitic stainless steel (25Cr-20Ni) at elevated temperature[J]. Journal of Materials Science, 1985, 20: 3735–3744.
- [24] 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 temperature[J]. Acta Materialia, 2001, 49: 3337–3345.
- [25] ARIELI A, MUKHERJEE A K. A model for the rate-controlling mechanism in superplasticity[J]. Mater Sci Eng, 1980, 45: 61–70.
- [26] MUKHERJEE A K. The rate controlling deformation mechanism in superplasticity[J]. Mater Sci Eng, 1971, 8: 83–89.
- [27] YAVARI P, LANGDON T G. An examination of the breakdown in creep by viscous glide in solid solution alloys at high stress levels[J]. Acta Metallurgica, 1982, 30: 2181–2196.
- [28] SPINGAM J R, NIX W D. A model for creep based on the climb of dislocations at grain boundary[J]. Acta Metallurgica, 1979, 27: 171–177.
- [29] SHERBY O D, WADSWORTH J. Development and characterization of fine-grain superplastic materials[C]//KRAUSS G. Deformation, Processing and Structure. ASM, Metals Park: Ohio, 1982: 355–388.
- [30] SYN C K., LESUER D R, SHERBY O D. Enhancing tensile ductility of a particulate-reinforced aluminum metal matrix composite by lamination with Mg-9%Li alloy[J]. Mater Sci Eng A, 1996, 201: 201–206.
- [31] SAUNDERS N. Review and thermodynamic assessment of Al-Mg, Mg-Li systems[J]. CALPHAD, 1990, 14(1): 65–70.
- [32] CAO Fu-rong, CUI Jian-zhong, WEN Jing-lin, LEI Fang. Mechanical behavior and microstructural evolution of superplastic Mg-8wt pct Li alloy and effect of grain size and phase ratio on its elongation[J]. Journal of Materials Science Technology, 2000, 16(1): 55–58.
- [33] ESHELBY J D, FRANK F C, NABARRO F R N A. A dislocation pile-up model[J]. Philosophical Magazine, 1951, 42: 351–355.
- [34] BROWN A W, ASHBY M F. Correlations for diffusion constants[J]. Acta Metallurgica, 1980, 28: 1085–1101.

(编辑 李向群)