

第二相在 Mg-Gd-Y-Zr 合金挤压棒超塑性变形中的作用

李 理^{1,2}, 张新明¹, 邓运来¹, 周 楠¹, 唐昌平¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 湖南工学院 机械工程系, 衡阳 421008)

摘要:采用电子显微镜和 XRD 研究分析 Mg-Gd-Y-Zr 合金挤压棒材超塑性拉伸前后的微观组织及其超塑性机制。结果表明: 在温度为 450 °C、应变速率为 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 的变形条件下获得的挤压棒的最大伸长率为 410%, 应变速率敏感系数为 0.54; 合金表观变形激活能远高于镁的晶界扩散激活能或晶格扩散激活能, 超塑性变形机制为晶格扩散控制的位错协调晶界滑动机制; 微孔洞在基体/方形富稀土相界面处萌生, 较软的不规则块状 β 相承受部分塑性变形, 松弛了相界处应力集中。

关键词: Mg-Gd-Y-Zr 合金; 第二相; 挤压; 超塑性变形

中图分类号: TG 146.2 文献标识码: A

Effect of second phase on superplastic deformation of extruded rod of Mg-Gd-Y-Zr alloy

LI Li^{1,2}, ZHANG Xin-ming¹, DENG Yun-lai¹, ZHOU Nan¹, TANG Chang-ping¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421008, China)

Abstract: The microstructures and superplastic behavior of the extruded rod of Mg-Gd-Y-Zr alloy before and after tensile were investigated and analyzed by microscopy and XRD. And tensile tests at various temperatures and strain rates were performed. The results show that the extruded rod exhibits the maximum elongation of 410% at 450 °C and $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and the corresponding strain rate sensitivity of 0.54. The apparent activation energy for the superplastic flow is much higher than the activation energy of grain boundary diffusion or lattice diffusion of magnesium. The high ductility is attributable to grain boundary sliding accommodated by dislocation motion assisted by lattice diffusion. The microstructural results show that the cavities nucleate at the interface between the matrix and the cuboidal Re-rich phase, and that the deformable β phase relaxes the stress concentration at the interface by bearing the partial plastic strain.

Key words: Mg-Gd-Y-Zr alloy; second phases; extrusion; superplastic deformation

镁合金结构材料的应用在交通运输工具轻量化等方面具有很大的潜力^[1]。相对于铝合金材料, 镁合金的耐热性能较差, 因此, 目前镁合金仅仅应用在汽车的仪表板、方向盘、阀门罩等零件上^[2]。进一步应用在动力传动系统中的零件, 则需要较高的耐热性能(在 200~300 °C)^[1]。已有研究表明, 在镁中添加 Gd 以及

其它稀土元素(RE), 通过固溶强化与析出强化可使镁合金的耐热性能显著提高, Mg-Gd 系合金从过饱和状态到平衡态, 可析出大量的沉淀相, 其析出序列如下: S.S.S.S → $\beta''(\text{DO}_{19}) \rightarrow \beta'(\text{Cbco}) \rightarrow \beta(\text{Cubic})$ 。 β'' 和 β' 为亚稳相, β 为平衡相^[3~6]。

近年来, 超塑性成形(SPF)技术已应用于成形复杂

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(5311001E); 国家高技术研究发展计划资助项目(2005AA741062)

收稿日期: 2009-02-25; 修订日期: 2009-05-08

通信作者: 张新明, 教授, 博士; 电话: 0731-88830265; E-mail: lileewin@163.com

形状的镁合金零件, 其力学性能及可靠性明显优于一般铸造件^[7-9]。稀土镁合金中的稀土元素大部分存在于第二相中, 稀土对超塑性的影响是双方面的^[10]。分布于晶界的第二相具有稳定细晶组织的作用, 对超塑性变形有利。同时, 稀土第二相也阻碍超塑性变形时晶界的滑动, 并产生应力集中对进一步的超塑性变形不利。目前, 大量 SPF 研究工作集中于 AZ 系列^[11-12]及 ZK^[13]系列镁合金, 而 Mg-Gd 系镁合金的超塑性变形研究尚不系统。

本文作者在探明 Mg-Gd-Y-Zr 合金挤压棒的超塑性变形机制基础上, 分析 Mg-Gd-Y-Zr 合金中的第二相对超塑性变形的影响。

1 实验

实验合金为 Mg-9.0Gd-4.0Y-0.4Zr 合金(质量分数, %)。合金铸锭经 520 °C、4 h 均匀化后, 在 375 °C 时挤压成外径为 10 mm 的棒材, 挤压比为 14:1, 压头速率为 2 mm/min。挤压棒被加工成圆柱体拉伸试样, 标距长 25 mm、直径 5 mm。高温拉伸实验在配备有电阻炉的 MTS 万能试验机上进行, 夹头两端及试样标距内安置灵敏的钯铑合金热电偶, 数字温孔仪保证 3 处的温度差不超过 2 °C。拉伸方向平行于挤压方向。

为研究实验合金的超塑性变形机制, 恒应变速率拉伸实验用来测定应变速率敏感系数(m 值)。应变速率范围为 $7 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 温度范围 400~485 °C。样品在实验温度下经 1 800 s 保温后开始拉伸。样品拉断, 空冷后进行微观组织观察。

用 KYKY2800 扫描电子显微镜(SEM)对晶粒结构、孔洞及第二相形貌进行观察。D/Max2500 型 X 射线衍射仪(XRD)与 Genesis 60S 能谱仪(EDS)用来确定第二相组成与成分。JEM2100 透射电子显微镜(TEM)进行微观组织分析。TEM 样品的膜面平行于拉伸方向, 用离子减薄法获得薄区。

2 结果与分析

2.1 超塑性行为

未经拉伸变形以及获得最大伸长率试样的照片如图 1 所示。由图 1 可看出, 挤压棒在温度为 450 °C, 应变速率为 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 的条件下, 获得 410% 的最大伸长率, 且整个标距内没有发生明显的颈缩现象。

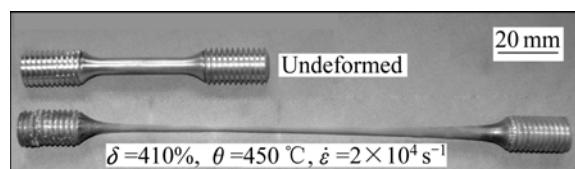


图 1 未经拉伸变形以及获得最大伸长率 Mg-Gd-Y-Zr 合金试样的照片

Fig.1 Photo of undeformed specimen and fractured specimen exhibiting maximum elongation

图 2(a)所示为在应变水平为 0.15 条件下, 流变应力随应变速率变化的趋势。由图 2(a)可以看出, 流变应力随应变速率的增加而上升。应变速率敏感系数 m 定义为

$$m = \left. \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\varepsilon}} \right|_{\varepsilon=0.15} \quad (1)$$

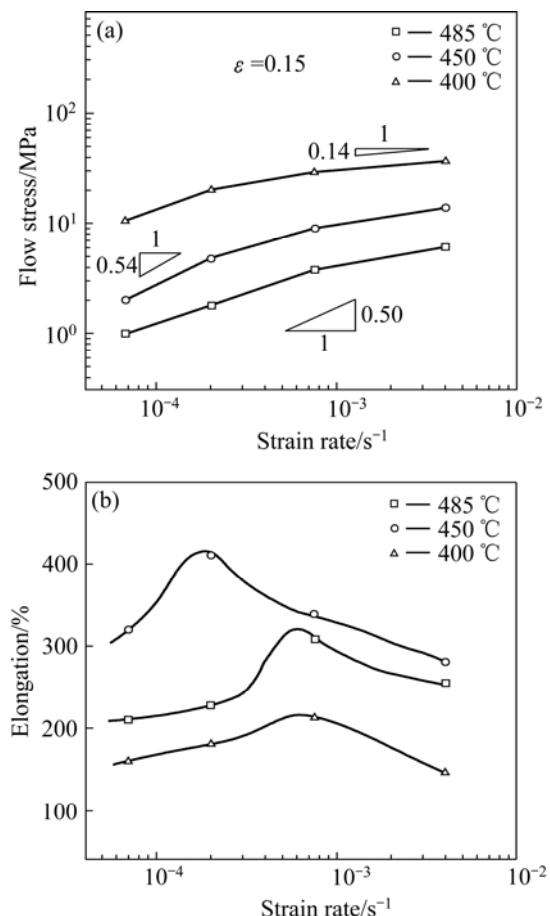


图 2 未经拉伸变形以及获得最大伸长率的 Mg-Gd-Y-Zr 合金试样流变应力与伸长率随应变速率的变化

Fig.2 Changes of flow stress(a) and elongation(b) with strain rate of undeformed specimen and fractured specimen exhibiting maximum elongation

在各种实验条件下, m 值的范围为 0.14~0.54。在图 2(b)中, 最大伸长率对应于较高的 m 值(0.54)。

2.2 挤压态的微观组织

图 3 所示为挤压态棒材的 SEM 像及相应的 EDS 谱。从图 3 可以看出, 晶粒形状为等轴状, 平均晶粒尺寸为 $10 \mu\text{m}$, 测量方法按照 $d=1.74L$ (其中 d 为晶粒直径, L 为相邻晶界的直线距离), 统计晶粒的数量为 1 000 个。在晶界与晶内分布两种形貌的第二相粒子, 一种为圆形粒子, 另一种为方形粒子。能谱分析(EDS)显示, 圆形粒子富含 Zr 元素, 由于 Zr 与 Gd 和 Mg 均不反应, 因此圆形粒子为 Zr 核; 方形相富含 Gd,

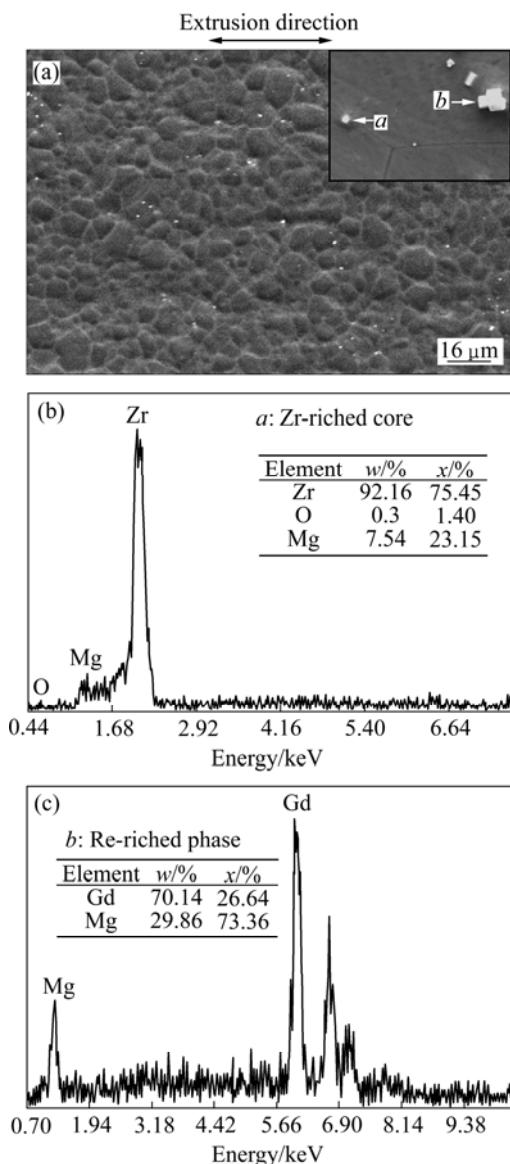


图 3 Mg-Gd-Y-Zr 合金挤压棒的 SEM 像以及第二相粒子 *a* 和 *b* 的 EDS 谱

Fig.3 SEM image of as-extruded Mg-Gd-Y-Zr alloy rod and EDS spectra of second phase particles *a*(b) and *b*(c)

它的存在将提高合金的耐热性能。这两种第二相均是在熔铸时产生的结晶相^[14]。

2.3 试样拉伸后的微观组织

图 4 所示为试样在 450 °C、 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 拉断后的 SEM 像及相应的 EDS 谱。由图 4(a)中的低倍 SEM 像可以观察到, 孔洞沿拉伸方向(即挤压方向)分布。在经过 450 °C 高温拉伸约 3 h 后, 晶粒依然保持为等轴状, 且仅仅长大至 $19 \mu\text{m}$, 长大速度远远低于 AZ 或 ZK 系列镁合金。图 4(b)所示为第二相的形貌, 除变形前原有的圆形 Zr 核(标记为 I)及富稀土方形相(标记为 II)处, 还出现了大量不规则块状相(标记为 III)。结合 Mg-Gd-Y 三元相图^[15], 可以推断析出的不规则块状相为 $\text{Mg}_5(\text{Gd}, \text{Y})$ 。图 4(c)~(e)中相应 EDS 谱所示为第二相的 EDS 谱。运用化学计量方法, 分析 5 处不规则块状相的成分, Mg 与(Gd+Y)的平均摩尔分数比为 5.06:1, 可以基本确定不规则块状相为 $\text{Mg}_5(\text{Gd}, \text{Y})$, 即 β 相。

进一步的观察发现, 孔洞萌生在基体与方形富稀土相的界面上, 而基体与 β 相的界面未见孔洞。图 5 所示为挤压棒以及经 450 °C、 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 拉伸后试样的 XRD 谱。由图 5 可看出, 拉伸前后第二相的组成相同, 但是拉伸后的谱线中 β 的小峰数量明显增加, 可知析出更多的 β 相。

图 6 所示为试样在 450 °C、 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 拉断后试样的 TEM 像。图 6(a)中观察到方形富稀土相在晶界处钉扎晶界, 富稀土相边缘平直; 晶内的不规则块状相为 β 相, 边缘出现位错运动留下的台阶。这些迹象表明: 在高温条件下, 方形富稀土相的强度依然高, 未能发生变形, 而 β 相强度较低, 并参与变形。

图 6(b)的 TEM 照片清晰地显示了三叉晶界处的位错塞积以及被拉长的 β 相。图中上方晶粒一侧的晶界附近有相当数量的可见位错露头; 在基体/ β 相界面, 基体被拉成丝带状, 丝带延伸的方向与 β 相拉长的方向及拉伸方向一致。图 6(c)所示为 β 相与周围基体的选取电子衍射照片。图 6(d)中相应的电子衍射斑点分析结果表明, α -Mg 基体的晶带轴为 $[2\bar{1}\bar{1}0]$, β 相的晶带轴为 $[\bar{1}13]$; β 相为面心立方结构, 晶格常数为 $a=2.21 \text{ nm}$, 其分析结果与其它文献报道的结论基本一致^[16~17]。

3 讨论

晶界滑动(GBS)出现在许多的镁合金超塑性变形

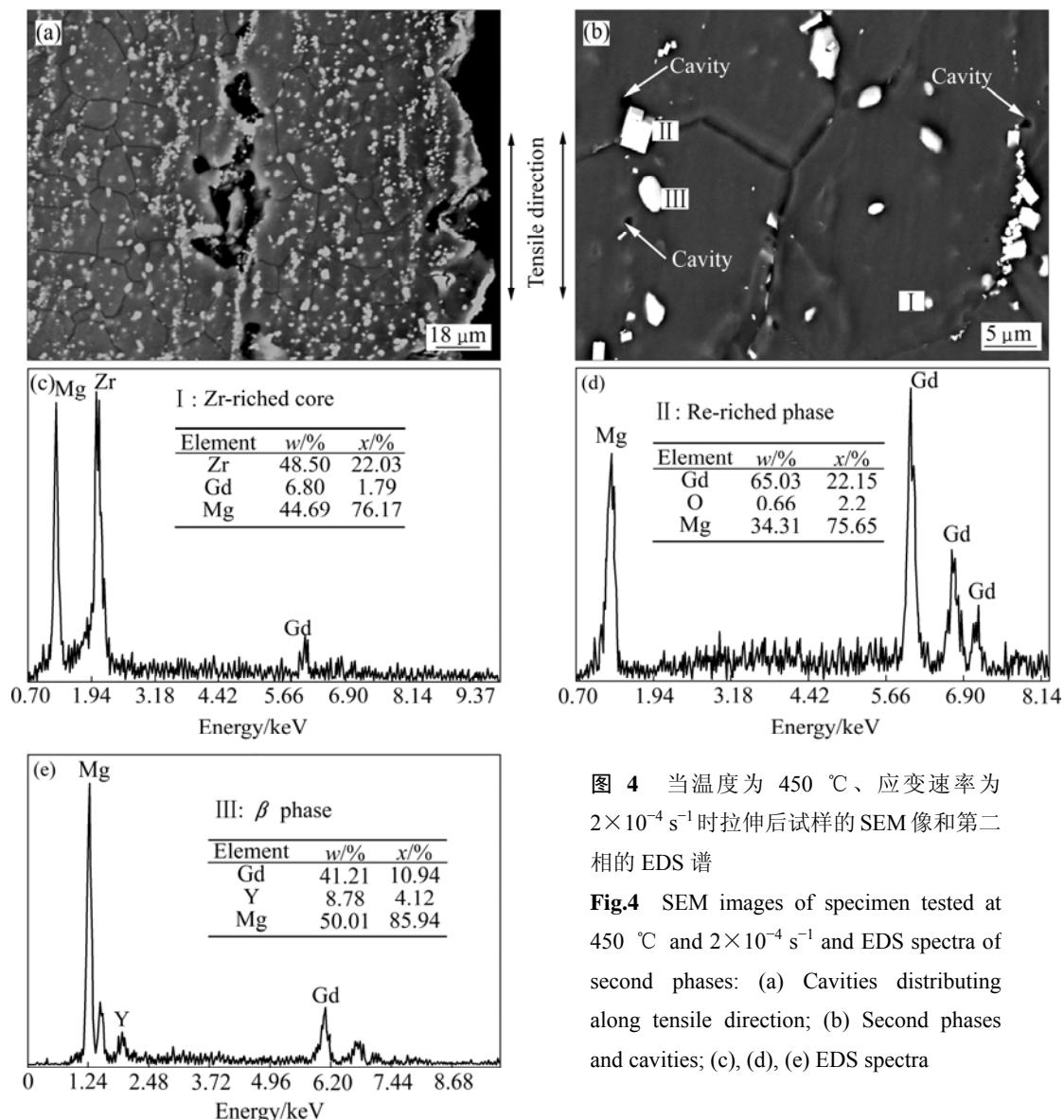


图 4 当温度为 450 °C、应变速率为 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时拉伸后试样的 SEM 像和第二相的 EDS 谱

Fig.4 SEM images of specimen tested at 450 °C and $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and EDS spectra of second phases: (a) Cavities distributing along tensile direction; (b) Second phases and cavities; (c), (d), (e) EDS spectra

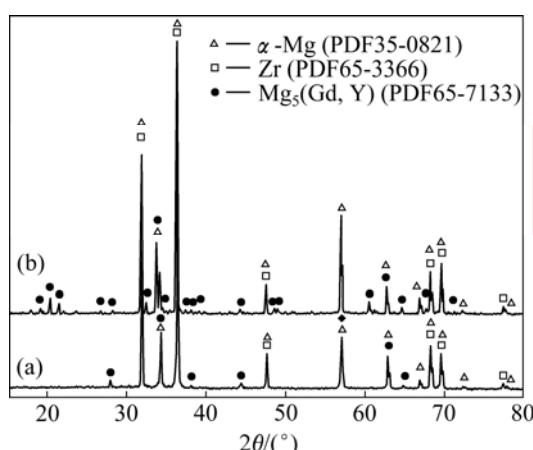


图 5 挤压棒以及经 450 °C、 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 拉伸后试样的 XRD 谱
Fig.5 XRD patterns of as-extruded rod(a) and specimen tested at 450 °C and $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (b)

中^[18]。挤压棒的初始晶粒度为 10 μm(见图 3)，满足晶界滑动对晶粒度的要求^[19]。 m 值约为 0.5(见图 2(a))及拉断后的等轴晶粒(见图 4(a))都证明晶界滑动在变形中起到了决定作用^[20-21]。

晶界滑动依靠扩散控制的位错运动来协调^[22]。在本研究中可以观察到位错在晶内或晶界协调变形的迹象，如晶内相界上的台阶(见图 6(a))及三叉晶界处的位错塞积(见图 6(b))。当表观变形激活能 Q 等于晶格扩散激活能(Q_L)时，GBS 是由晶格扩散控制的；当表观变形激活能 Q 等于晶界扩散激活能(Q_{Gb})时，GBS 是由晶界扩散控制的^[23]。图 7 所示为根据式(2)计算的表观变形激活能^[24]的曲线。

$$Q = NR \frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial[\ln(1/T)]} \quad (2)$$

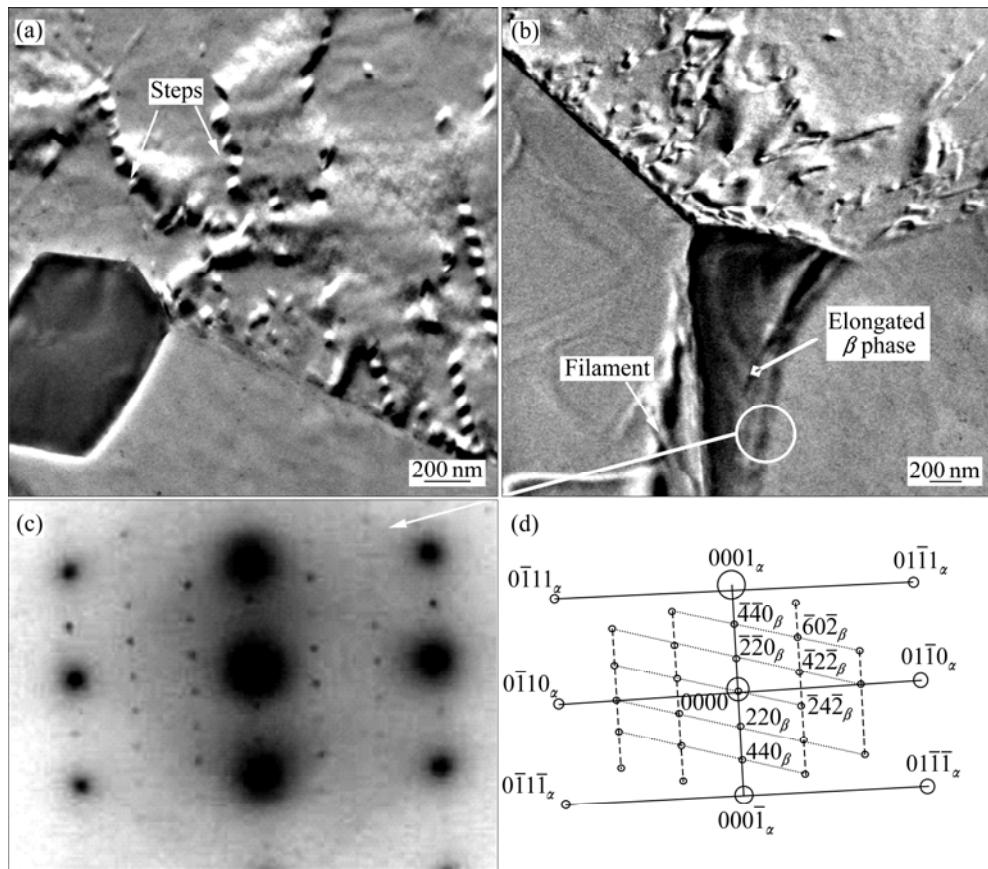


图6 经 450 °C、 2×10^{-4} s⁻¹ 拉伸断裂后试样的 TEM 像及 SAED 谱

Fig.6 TEM images of fractured specimen tested at 450 °C and 2×10^{-4} s⁻¹ and corresponding SAED pattern: (a) Grain boundary pinned by cuboidal Re-riched phase; (b) Dislocation pile-up and elongated β phase at triple junction; (c) SAED pattern for β phase; (d) SAED pattern by zone axis along $[2\bar{1}\bar{1}0]$ of α -Mg matrix

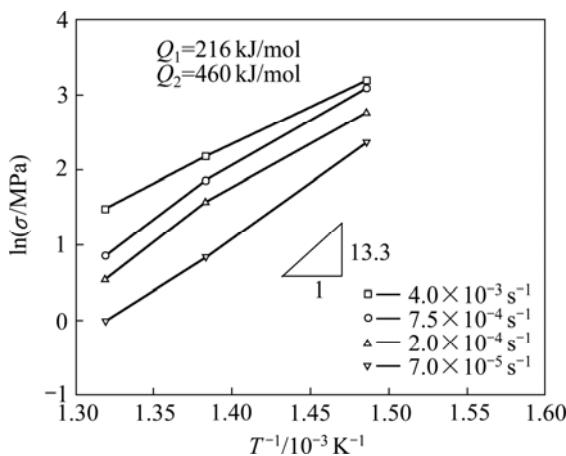


图7 挤压态 Mg-Gd-Y-Zr 合金超塑性变形的表观变形激活能曲线

Fig.7 Apparent activation energy curves of superplastic deformation of extruded rod of Mg-Gd-Y-Zr alloy

式中: σ 为流动应力; N 为应力因子($N=1/m$), R 与 T 分别为摩尔气体常数与绝对温度。激活能的计算结果

为 216~460 kJ/mol, 远高于镁的 Q_L (134 kJ/mol)与 Q_{Gb} (75 kJ/mol)^[25], 这与晶界及晶内大量分布的稀土化合物有关。BALL-HUTCHISON 提出的位错协调晶界滑动模型认为^[9]: GBS 会在三叉晶界处或晶界弓出处受阻, 而位错的滑移(攀移)及后续位错的塞积可以使 GBS 克服阻碍继续进行。当晶界及晶内存在第二相时, 晶界滑动受阻时, 位错易于在相界处塞积, 此时会出现两种情况: 1) 当温度足够高时, 第二相软化并发生变形(见图 6(a)); 2) 当第二相强度较高时, 位错依靠扩散在相界处攀移或湮灭于相界的空洞处。这些情况都将消耗更多的能量, 致使变形激活能大幅提高。

Mg-Gd-Y-Zr 合金挤压棒材组织中有 3 种第二相, 即 Zr 核, 方形富稀土相及不规则块状 β 相, 它们都是热稳定相。第二相对晶界或亚晶界有强烈的钉扎作用。因此, 第二相抑制晶粒的长大, 以至于在历经约 3 h 的高温拉伸后, 晶粒长大并不显著。

β 相的熔点为 658 °C, 在 450 °C 下的高温拉伸过

程中, β 相已经开始软化, 基体/ β 相界面上未观察到孔洞(见图 3(b)), 且 β 相发生明显的变形(见图 5(b)), 说明相界上的应力集中容易得到松弛, 而且变形从基体转移至 β 相中; 方形富稀土相的硬度较高, 空洞通常萌生它的相界上。Mg-Gd-Y-Zr 合金挤压棒材超塑性变形机制如图 8 所示。

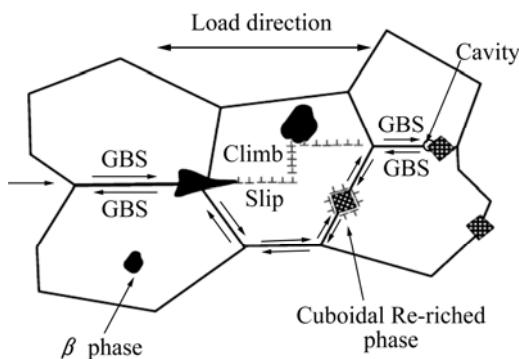


图 8 Mg-Gd-Y-Zr 合金挤压棒材超塑性变形机制示意图

Fig.8 Schematic diagram of superplastic deformation mechanism for extruded rod of Mg-Gd-Y-Zr alloy

4 结论

1) 在温度为 450 °C、应变速率为 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 的条件下, 获得材料的最大伸长率为 410%, 相应的 m 值为 0.54。

2) Mg-Gd-Y-Zr 合金挤压棒材的超塑性表观变形激活能为 216~460 kJ/mol, 变形主导机制为晶格扩散控制的位错协调晶界滑动。

3) 孔洞在基体/富稀土结晶相界面上形成; 拉伸过程中析出大量的块状 β 相, 硬度较低的 β 相松弛应力集中且变形从基体转移至 β 相中。

REFERENCES

- [1] LUO A A. Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications[J]. Inter Mater Rev, 2004, 49(18): 13~30.
- [2] MIHRIBAN O P, ARSLAN A K. Creep resistant magnesium alloys for power train applications[J]. Adv Eng Mater, 2003, 5(12): 866~878.
- [3] NEUBERT V, STULÍKOVÁ I, SMOLA B, MORDIKE B L, VLACH M, BAKKAR A, PELCOVÁ J. Thermal stability and corrosion behaviour of Mg-Y-Nd and Mg-Tb-Nd alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 462(1/2): 329~333.
- [4] MORDIKE B L. Creep-resistant magnesium alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 324(1/2): 103~112.
- [5] SMOLA B, STULÍKOVÁ I, PELCOVÁ J, MORDIKE B L. Significance of stable and metastable phases in high temperature creep resistant magnesium-rare earth base alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 378(1/2): 196~201.
- [6] 肖阳, 张新明, 陈健美, 蒋浩. Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态的高温组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 709~714.
XIAO Yang, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, JIANG Hao. Microstructures and mechanical properties of extruded Mg-9Gd-4Y-0.6Zr-T5 at elevated temperatures[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 709~714.
- [7] BLANDIN J J. Superplastic forming of magnesium alloys: Production of microstructures, superplastic properties, cavitation behaviour[J]. Superplasticity in Advanced Materials, 2007, 551/552: 211~217.
- [8] DEL VALLE J A, PENLBA F, RUANO O A. Optimization of the microstructure for improving superplastic forming in magnesium alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 467(1/2): 165~171.
- [9] 文九巴, 杨蕴林, 杨永顺, 陈拂晓, 张柯柯, 张耀宗. 超塑性应用技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 306.
WEN Jiu-ba, YANG Yun-lin, YANG Yong-shun, CHEN Fu-xiao, ZHANG Ke-ke, ZHANG Zhong-Yao. Superplasticity applied technology[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2005: 306.
- [10] 马洪涛, 杨蕴林. Mb26 合金超塑性的研究[J]. 材料工程, 1998, 9: 11~13.
MA Hong-tao, YANG Yun-lin. Study of MB26 alloy superplasticity[J]. Mater Eng, 1998, 9: 11~13.
- [11] WATANABE H. Mechanical properties and texture of a superplastically deformed AZ31 magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 477(1/2): 153~161.
- [12] MUKAI T. Application of superplasticity in commercial magnesium alloy for fabrication of structural components[J]. Mater Sci Technol, 2000, 16(11/12): 1314~1319.
- [13] MABUCHI T A M, ASAHIWA T, IWASAKI H, HIGASHI K. Experimental investigation of superplastic behavior in magnesium alloys[J]. Mater Sci Technol, 1997, 13: 825~831.
- [14] WON S Y, YOU B S, KIM Y S, YANG S H. Prediction of formability for magnesium alloy sheet using finite element polycrystal model[J]. International Journal of Modern Physics B, 2006, 20(25/27): 4335~4340.
- [15] GUO Yong-chun, LI Jian-ping, LI Jin-shan, YANG Zhong, ZHAO Juan, XIA Feng, LIANG Min-xian. Mg-Gd-Y system phase diagram calculation and experimental clarification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 450(1/2): 446~451.
- [16] NIE J F, MUDDLE B C. Characterisation of strengthening

- precipitate phases in a Mg-Y-Nd alloy[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(8): 1691–1703.
- [17] HE S M, ZENG X Q, PENG L M, GAO X, NIE J F, DING W J. Precipitation in a Mg-10Gd-3Y-0.4Zr (wt.%) alloy during isothermal ageing at 250 °C [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 421(1/2): 309–313.
- [18] WATANABE H, TSUTSUI H, MUKAI T, ISHIKAWA K, OKANDA Y, KOHZU M, HIGASHI K. Superplastic behavior in commercial wrought magnesium alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2000, 350/351: 171–176.
- [19] LANGDON T G. Unified approach to grain boundary sliding in creep and superplasticity[J]. *Acta Metall Mater*, 1994, 42(7): 2437–2443.
- [20] 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, 339(1/2): 124–132.
- [21] TAN J C, TAN M J. Superplasticity in a rolled Mg-3Al-1Zn alloy by two-stage deformation method[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47(2): 101–106.
- [22] SHERBY O D, WADSWORTH J. Superplastic — Recent advances and future direction[J]. *Prog Mater Sci*, 1989, 33(3): 169–221.
- [23] WATANABE H. Superplasticity of a particle-strengthened WE43 magnesium alloy[J]. *Mater Trans Jim*, 2001, 42(1): 157–162.
- [24] WU X, LIU Y. Superplasticity of coarse-grained magnesium alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46(4): 269–274.
- [25] FROST H J, ASHBY M F. Deformation mechanism maps[M]. Oxford: Pergamon Press, 1982.

(编辑 李艳红)