

热处理对铸态 Zn-5% Al 合金的相变超塑性的影响

Influence of Heat-treatment on Transformation Superplasticity of the as Cast Zn-5% Al Alloy

石志强, 刘宇慧, 李世春

(石油大学机电工程学院材料系, 东营 257061)

SHI Zhi-qiang, LIU Yu-hui, LI Shi-chun

(College of Mechanical and Electrical Engineering,

University of Petroleum, Dongying 257061, China)

摘要: 研究表明, 铸态 Zn-5% Al (质量分数, 下同) 共晶合金在 20 ~ 350 °C 热循环相变条件下进行拉伸时具有超塑性, 当施加的初始外应力 σ_0 低于 1.4 MPa 时, 铸态 Zn-5% Al 合金一次热循环过程中的应变增量 ϵ 与应力 σ_0 成线性关系, 符合 Greenwood-Johnson 的相变超塑性模型。热循环过程中, 铸态 Zn-5% Al 合金产生的相变内应力变形主要通过 α/β 界面间的扩散来快速协调。未经淬火处理的铸态 Zn-5% Al 合金, 共晶组织中的 α 相呈长条状, 界面扩散协调效果较差, 因而超塑性延伸率较低; 而经过淬火处理以后, α 相发生球化, 其条状长度变短, 而且淬火保温时间越长, α 相的球化程度越高, 在进行热循环相变拉伸时, 对内应力塑性变形的扩散协调效果越好, 因而更容易获得较大的应变速率和较高的断裂延伸率。

关键词: Zn-Al 合金; 相变超塑性; 热处理

中图分类号: TG111.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 06-0033-04

Abstract: Experiment results show that Zn-5% Al (mass fraction, the same below) eutectic alloy as cast reveals superplasticity when it experiences a tensile deformation under a thermal cycling condition (20 ~ 350 °C). A linear relationship between the plastic strain increment produced after one cycle and the externally applied biasing stress as the stress is less than 1.4 MPa, which conforms to the prediction of Greenwood-Johnson model and belongs to the transformation superplasticity. During thermal cycling, internal-stress produces and the plastic deformation is accommodated by α/β interphase diffusion process. After quenching, the eutectic α phase in Zn-5% Al alloy is spheroidized, and the longer the holding time, the higher the spheroidization degree. Deffusional accomadation around α phase during thermal cycling is much easier for globular structure than strip, so a fast strain rate in quasi-steady state and a high rupture elongation can be gained.

Key words: Zn-Al alloy; transformation superplasticity; heat-treatment

和细晶超塑性相比, 对相变超塑性的研究较少, 还不够成熟。相变超塑性是材料在变动频繁的温度环境下受到应力作用时经多次循环相变或同素异形转变而得到的很大的变形。因此, 它不需要预先的组织处理, 不需要材料具备细晶粒组织, 但需要在应力作用下, 同时在相变温度范围内循环地进行加热和冷却。材料在每一次的加热和冷却过程中发生相变或同素异形转变, 在应力作用下每次转变得得到一次跳跃式的均匀变形, 多次循环即可得到累积的大变形量^[1]。相变超塑性一般归于内应力超塑性范畴, 相变过程中新、旧两相的比容差别, 即体积错配是导致产生内应力的原因。在热循环过程中, 施加的外应力对材料内

部产生的内应力起到一种偏置作用, 内、外应力的共同作用导致材料发生塑性变形。内应力超塑性的变形机理及其协调机制目前还不太清楚, 变形方式可能是基体的塑性屈服变形(与时间无关), 或者是扩散蠕变和位错蠕变(与时间相关), 而界面扩散对超塑变形有重要的协调作用, 材料不同变形机制会有很大的差别^[2]。

Zn-5% Al 共晶合金是一种典型的超塑合金材料, 利用其超塑性, 可以成形仪器仪表、电子通讯、五金、轻工零件, 此外在塑料制品、工艺美术品上也得到应用。Zn-5% Al 合金一般是通过多道次的轧制变形来细化晶粒, 研究表明^[3,4], 在恒温拉伸条件下, 轧态 Zn-

5% Al 合金细晶超塑性的延伸率可超过 5000%，未经轧制处理的铸态 Zn-5% Al 合金，在恒温拉伸时没有细晶超塑性。本工作研究了恒载荷拉伸条件下，在共析相变温度上下进行热循环时，未经轧制处理的铸态 Zn-5% Al 合金的变形特性，并着重研究了拉伸变形前淬火处理对其相变超塑性的影响。

1 实验材料及方法

合金选用工业纯原料，在中频感应炉中熔炼，浇注温度为 450~500℃，铁模水冷，铸锭尺寸为 300mm × 400mm × 24mm。经线切割加工成标距长 10mm × 2mm × 2mm 的超塑拉伸试样（如图 1 所示）。经化学分析，合金的成分为：Al, 5.0%；Mg, 0.03%；余量为 Zn。由于 Zn-Al 合金的固态共析相变温度 (275℃)^[5] 较低，因此对加热炉的温度要求条件不高，实验中采用了一台普通管式电炉来实现相变温度上下的热循环，管式电炉的加热温度控制在 350 ± 2℃，拉伸试样在管式电炉中加热一定时间后，移至炉外吹风快速冷却至室温 (20℃)，此过程反复进行即可对铸态 Zn-5% Al 合金试样实现相变热循环。试验中的热循环频率 f 为每小时循环 6 次（每次循环在 350℃ 加热，保温时间为 7min，炉外风冷 3min），初始应力为 0.6~1.6MPa。

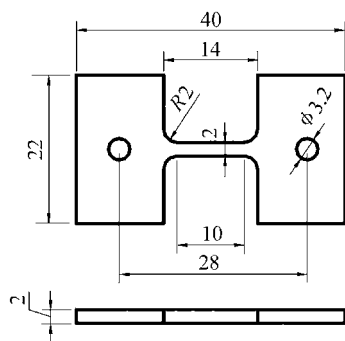


图 1 超塑性拉伸试样尺寸图

Fig. 1 Sketch of the tensile specimen

为了研究热处理工艺对铸态 Zn-5% Al 合金的相变超塑性的影响，部分试样在变形前进行了淬火处理，淬火保温处理在 SX2-10-13 高温箱式电炉中进行，保温时间分别为 3, 9, 20, 45 和 75h。Zn-5% Al 合金的光学金相试样使用 5% 盐酸酒精溶液作为浸蚀剂，金相组织观察及照相在 Nikon-300 金相显微镜上进行。

2 实验结果

2.1 铸态 Zn-5% Al 合金的金相组织

图 2a~d 是铸态 Zn-5% Al 合金试样经不同保温时间淬火后的显微组织。Zn-5% Al 合金是共晶型合金，共晶团的尺寸很大，组织由 α 相和 β 相组成，呈层片状特征。 α 相为 Al 基固溶体，室温时 Zn 的最大溶解度为 4%； β 相为 Zn 基固溶体，室温时 Al 在 Zn 中的溶解度约为 0。Zn-5% Al 合金中 α 相只占合金总质量的 5.2%， β 相占 94.8%。根据文献 [6] 对 Zn-5% Al 合金铸态组织的 TEM 分析，Zn-5% Al 合金的铸态组织为 $\beta(\alpha/\beta)\alpha/\beta$ 片层状共晶共析结构，括号外的 β 表示共晶结构中的宽片层，它直接由共晶反应形成，括号内的组织是 α 共析反应的产物，即 $(\alpha+\beta)$ 共析组织。图 2 的金相组织中的暗色长条状组织实际上是由 α 相和 β 相构成的共析产物。经计算，Zn-5% Al 合金中共析组织 ($\alpha+\beta$ 共析) 所占的质量分数为 20.1%，正是这部分共析组织在 20~350℃ 的热循环拉伸过程中发生循环相变 $\alpha \leftrightarrow (\alpha+\beta)$ 共析。从图 2 明显看出，随着淬火保温时间的延长，长片状的 α 相逐步断开，发生球化，保温时间越长， α 相球化后的尺寸越大。

2.2 热循环相变拉伸实验结果

图 3 是经不同时间淬火处理后的 Zn-5% Al 铸态合金试样，热循环相变拉伸后的应变与循环次数的关系曲线 ($\epsilon-N$ 曲线)，整条曲线可划分为初始变形区 (I)、准稳态变形区 (II) 和加速变形区 (III) 三个区，在准稳态变形区，应变速率基本保持恒定。淬火处理对铸态 Zn-5% Al 合金试样的延伸率及应变速率的影响如图 4 所示。从图 4 中可明显看出，与未经热处理的试样相比，淬火处理后的铸态 Zn-5% Al 合金试样在热循环相变拉伸后具有较高的延伸率，经过 350℃ × 75h 淬火处理后断裂延伸率高达 427%，而且在准稳态变形阶段，随着淬火处理时间的延长，试样的应变速率也随之变大。图 5 是经 350℃ × 45h 淬火处理后的铸态 Zn-5% Al 合金试样，在准稳态变形阶段，经历一次热循环（发生 2 次相变）所产生的应变 ϵ 与外加应力 σ_0 的关系曲线，从图 5 可看出，当外加初始应力小于 1.4MPa 时， ϵ 与外加应力 σ_0 成线性关系，随着初始应力的增大两者间的线性关系被破坏。

2.3 实验结果分析

对于未经过轧制处理的 Zn-5% Al 铸态合金试样，由于组织为粗大的 ($\alpha+\beta$) 共晶组织，在共晶团中 α 相呈长条形，不同于细晶超塑性要求的那种等轴细晶粒，试验中发现在 350℃ 恒温拉伸时，其延伸率较低，没有超塑性。而相同的试样在 20~350℃ 热循环条件下进行拉伸时，断裂延伸率却能够超过 100%，显示出明显的超塑性特征。由 Al-Zn 相图可知，与 350℃ 恒温拉伸相比，Zn-5% Al 共晶合金在 20~350℃ 热循环条件下进行拉伸时，最大的区别就在于热循环过程中

要反复发生相变: $\alpha \leftrightarrow (\alpha + \beta)$ 共析, 尽管 Zn-5% Al 合金中共析组织 ($\alpha + \beta$ 共析) 所占的质量分数为 20%, 但正是这部分组织发生的循环相变使铸态 Zn-5% Al 合

金产生了超塑性现象, 因此铸态 Zn-5% Al 合金在 20 ~ 350 热循环条件下拉伸表现出的超塑性现象是一种相变超塑性。

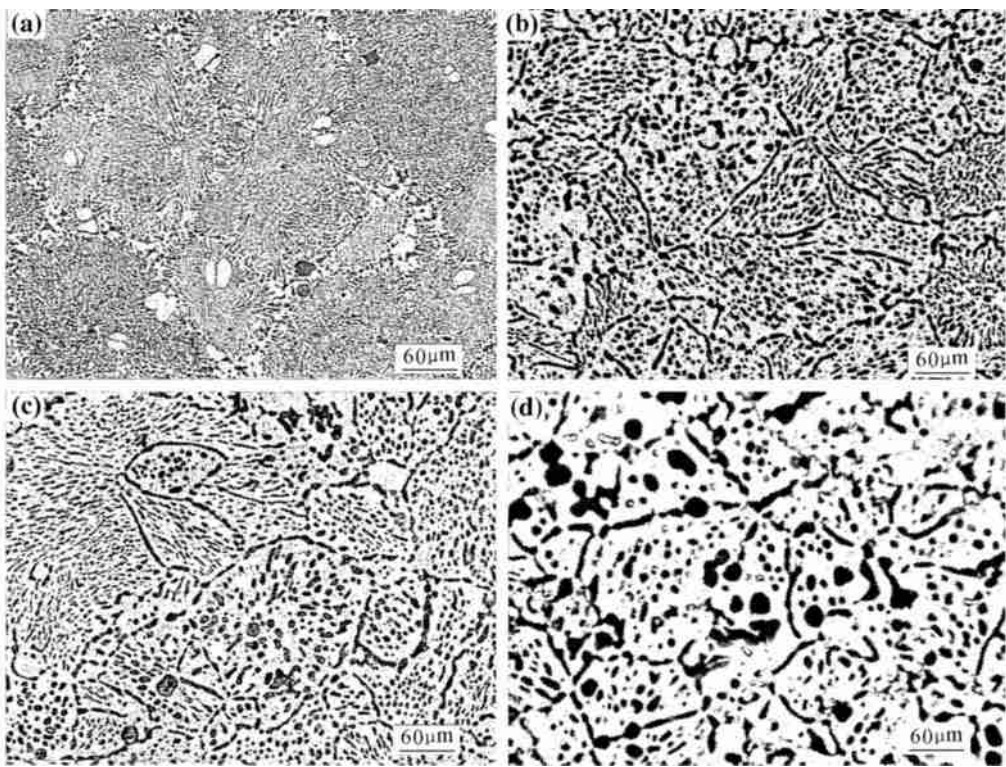


图 2 铸态 Zn-5% Al 合金试样经不同保温时间淬火后的显微组织

(a) 未经淬火处理; (b) 350 °C x 3h 淬火处理; (c) 350 °C x 45h 淬火处理; (d) 350 °C x 75h 淬火处理
Fig. 2 Microstructures of the cast Zn-5% Al alloy specimens after quenching
(a) unquenching; (b) 350 °C x 3h quenching; (c) 350 °C x 45h quenching; (d) 350 °C x 75h quenching

相变超塑性是内应力超塑性的一种, 其内应力来源于相变前后新、旧两相的比容差, 这部分内应力受到外加应力的偏置作用就使材料发生一定量的塑性变形。热循环过程中发生的每次相变都会产生一定量的塑性变形, 随着循环次数的增加, 塑性变形逐渐累加, 最终使材料断裂前能获得超过 100% 的延伸率, 表现出明显的超塑性特性。

对于相变超塑性, Greenwood 和 Johnson 提出的一个力学模型已获得了人们广泛的接受^[7]。该模型较好地描述了一次热循环周期 (发生两次相变) 产生的应变 ϵ 与外加应力 σ 之间的线性关系。如果热循环相变中产生的内应力是通过与时间相关的蠕变过程而松弛, Greenwood 和 Johnson 推导出的关系式如下:

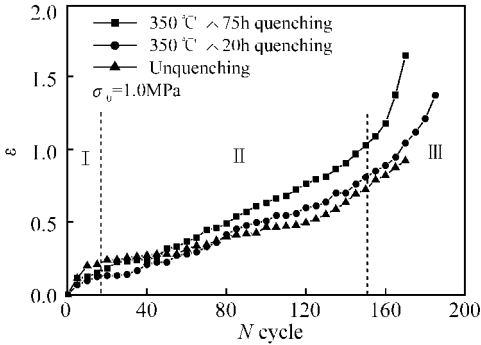


图 3 铸态 Zn-5% Al 合金热循环拉伸应变-循环次数曲线
Fig. 3 Strain as a function of thermal cycle for the cast Zn-5% Al alloy

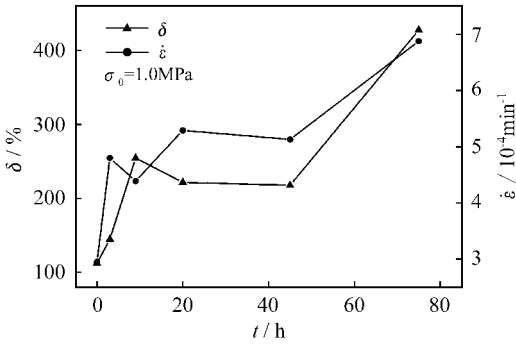


图 4 淬火处理保温时间对延伸率及应变速率的影响
Fig. 4 Influences of holding time in quenching on the elongation and the strain rate

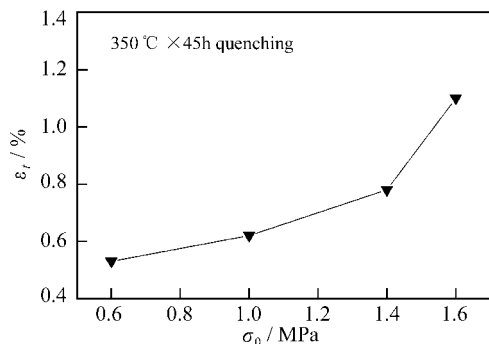


图5 一次热循环的应变增量与外加应力的关系

Fig. 5 Strain increment of one thermal cycle as a function of applied stress

$$\epsilon = \frac{4\Delta V}{3V} \frac{5n}{4n+1} \frac{\sigma}{\sigma_{\text{int}}}$$

式中: ϵ 为每一热循环周期产生的总应变; $\Delta V/V$ 为新旧相的相对容积差; σ 为外加应力; σ_{int} 为相变过程中产生的内应力; n 为应力指数。

从图5的相变超塑性拉伸实验结果来看, 当施加的外加应力 σ_0 低于 1.4 MPa 时, 铸态 Zn-5% Al 合金一次热循环过程中的应变增量 ϵ 与 σ_0 成线性关系, 符合 Greenwood-Johnson 模型对相变超塑性所作的预测。

与恒温条件下的细晶超塑性不同, 相变超塑性可以不通过晶界(相界)滑移产生, 因此晶粒粗大的材料并不妨碍获得相变超塑性。Zn-5% Al 铸态合金的热循环相变拉伸实验也证实了这一点: 具有粗大铸态组织的 Zn-5% Al 合金试样, 在 350 °C 恒温拉伸条件下, 因为晶界滑移不容易进行, 表现不出超塑性; 而通过 20 ~ 350 °C 的热循环相变拉伸却能出现超塑性。

尽管许多学者针对内应力超塑性提出了许多模型, 但这些模型大都是描述内应力超塑性的力学特性, 而涉及内应力超塑性的微观变形机理的研究却很少。对于细晶超塑性, 一般认为晶界(相界)滑移是主要的变形形式, 协调机制主要有扩散蠕变和位错蠕变。轧态 Zn-5% Al 合金的细晶超塑性研究表明^[4], α/β 相界滑移是其主要变形机制, 当 Zn-5% Al 合金在共析相变温度之上进行超塑变形时, 在 α/β 的相界间 Zn 原子通过扩散进入 Al 中形成 α 相(被称为扩散-溶解层), 此 α 相对 α/β 相界滑移起控制和协调作用。

对于具有粗大铸态组织的 Zn-5% Al 合金, 产生内应力超塑性的关键在于材料必须存在一个良好的变形协调机制。在外加应力的偏置作用下, 如果热循环过程中产生的内应力不能通过有效的变形协调机制松弛掉, 就会在材料的内部提早产生空洞和裂纹, 导致材料过早断裂。铸态 Zn-5% Al 合金在热循环相变拉伸的过程中, 反复发生的共析相变 $\alpha \leftrightarrow (\alpha + \beta)$ 共析是通过 Zn, Al 原子的扩散而完成的, 相变内应力产生

的变形主要通过 α/β 界面间的扩散来快速协调。Kitazono 和 Sato^[8] 对 Al-Be 共晶合金的内应力超塑性进行了研究, 认为相界面的扩散是协调 Al 基体塑性流动的主要机制。就扩散协调机制来说, 当组织中的第二相的形状为球形时, 比长条状更容易在两相界面进行扩散协调。未经淬火处理的铸态 Zn-5% Al 合金, 共晶组织中的 α 相为长条状, 而经过淬火处理以后, α 相的条状长度变短, 发生了一定程度的球化。随着淬火处理时保温时间的延长, α 相的球化程度越高, 在进行热循环相变拉伸时, 对内应力塑性变形的扩散协调效果越好, 因而更容易获得较大的应变速率, 而且最终断裂延伸率也较高。

3 结论

(1) Zn-5% Al 共晶铸态合金在恒温拉伸条件下塑性较差, 而在 20 ~ 350 °C 热循环相变条件下进行拉伸时断裂延伸率超过 100%, 表现出明显的超塑性特性。

(2) 当施加的初始外应力 σ_0 低于 1.4 MPa 时, Zn-5% Al 铸态合金一次热循环过程中的应变增量 ϵ 与 σ_0 成线性关系, 符合 Greenwood-Johnson 模型对相变超塑性所作的预测。

(3) 热循环过程中, Zn-5% Al 铸态合金产生的相变内应力变形主要通过 α/β 界面间的扩散来快速协调。未经淬火处理的 Zn-5% Al 铸态合金, 共晶组织中的 α 相呈长条状, 界面扩散效果较差, 因而超塑性延伸率较低; 而经过淬火处理以后, 由于 α 相发生了的球化, 其条状长度变短, 而且淬火时保温时间越长, α 相的球化程度越高, 在进行热循环相变拉伸时, 对内应力塑性变形的扩散协调效果越好, 因而更容易获得较大的应变速率和较高的断裂延伸率。

参考文献

- [1] 吴诗. 金属超塑性变形理论 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.
- [2] SCHUH C, NOEL P, DUNAND D C. Enhanced deformation of metal powders by transformation-mismatch plasticity [J]. Acta Materialia, 2000, 48: 1639-1653.
- [3] 季文源, 吕萌福. 铝共晶合金超塑性的研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 1998, 20 (1): 52-58.
- [4] 李世春. Zn-Al 共晶超塑性的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2000.
- [5] BRANDES E A, BROOK G B, SMITHELLS. Metals Reference Book [M]. Bodmin, Cornwall, Butterworth-Heinemann Ltd, 1992. 11-57.
- [6] 胡秀莲, 李世春. Zn-5% Al 合金铸态共晶结构的研究 [J]. 材料工程, 1997, (11): 20-22.

民交通出版社, 1991. 34- 52.

- [7] MARIA H. Liquid source misted chemical deposition (LSMCD) —a critical review [J]. Integrated Ferroelectrics, 1995, 10: 35- 39.
- [8] HAMED I L H, GUILLOUX—URY M, PERRIN A, et al. Heteroepitaxial growth of PZT thin films on LiF substrate by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 1999, 352: 66- 72.
- [9] CHO N H, KIM H G. Structure and electrical properties of Pb (Zr, Ti) O₃ thin films deposited by reactive sputtering using multi-targets [J]. Thin Solid Films, 1995, 266: 140- 144.
- [10] LI X S, TANAKA T, SUZUKI Y. Characterization of lead zirconate titanate thin films deposited at low temperature by reactive facing target sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 375: 267- 270.
- [11] SANG H, HOON C IN, YONG L JEONG. Characteristics of Pt/SrTiO₃/Pb(Zr, Ti) O₃/SrTiO₃ ferroelectric gate oxide structure [J]. Thin Solid Films, 1999, 354: 251- 255.
- [12] WANG Z H, et al. Dense PZT thick films derived from sol-gel based nanocomposite process [J]. Materials Science and Engineering, 2003, B99: 56- 62.
- [13] SUZUKI, et al. Process for forming thin films of functional ceramics [P]. U S Pat : 6 190 728B1. 2001.
- [14] BARRROW D A, PETROFF T E, TANDON R P, et al. Characterization of thick lead zirconate titanate films fabricated using a new sol-gel based process [J]. J Jpn Appl phys, 1997, 81 (2): 876- 881.
- [15] TATSUYA O, HIROFUMI M, MUSTUMI T, et al. Selective area PZT—preparation by sol-gel method [A]. 1999 IEEE, Ultrasonics Symposium [C]. Nevada: 1999. 995- 998.
- [16] CHEN H D, UDAYAKUMAR K R, et al. Fabrication and electrical properties of lead zirconate titanate thick films [J]. Journal of American Ceramic Society, 1996, 79 (8): 2189- 2192.
- [17] SUZUKI H, et al. Low temperature processing of highly oriented Pb(Zr, Ti) O₃ thin film with multi-seeding layers [J]. J Appl phys, 1997, 36 (9B): 5803- 5807.
- [18] 王西成, 曹伟, 田杰, 等. 高取向度 PZT 铁电薄膜的研制 [J]. 材料工程, 1999, (2): 16- 18.
- [19] FUKUIT, SUZUKI M. Crystallization behavior of sol-gel derived films by self-seeding process [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19 (1): 343- 347.
- [20] DENNIS L P. Processing and characterization of piezoelectric materials and integration into microelectromechanical systems [J]. Annu Rev Mater Sci, 1998, 28: 563- 597.
- [21] LEE C, KAWANO C, ITOH T, et al. Characteristics of sol-gel derived PZT thin films with lead oxide cover layers and lead titanate interlayers [J]. J Mater Sci, 1996, 31: 4559- 4568.
- [22] KIMS H, KIM C E, OH Y J. Influence of Al₂O₃ diffusion and PbTiO₃ seed layer on microstructural and ferroelectric characteristics of PZT thin films by sol-gel spin coating method [J]. Thin Solid Films, 1997, 305 : 321- 326.
- [23] OGAWA TOSHIO, TSUBIO YUKA. Growth model and electrical properties of lead zirconate titanate thin films on nickel alloy electrode prepared by thermal decomposition [J]. Key Engineering Materials, 2000, 181: 73- 76.
- [24] LIU W G, KO J S, ZHU W G. Preparation and properties of multilayer Pb (Zr, Ti) O₃/PbTiO₃ thin films for pyroelectric application [J]. Thin Solid Films, 2000, 371 (1): 254- 258.
- [25] JANG J H, YOON K H. Electric fatigue properties of sol-gel derived Pb (Zr, Ti) O₃/PbZrO₃ multilayered thin films [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75 (1): 130- 132.
- [26] DOI H, KAGEYAMA K. Effect of metallic oxides containing composite electrodes on crystallization and ferroelectric properties of Pb (Zr_{0.52}, Ti_{0.48}) O₃ thin films deposited by the Sol-Gel method [J]. J Sol-Gel Sci and Tech, 1999, 16: 21- 27.
- [27] LEE S G, LEE Y H. Dielectric properties of Sol-Gel derived PZT (40/60)/PZT (60/40) heterolayered thin films [J]. Thin Solid Films, 1999, 353 (1): 244- 248.
- [28] WILLEMS G J, WOUTERS D J, MAES H E, et al. Nucleation and orientation of Sol-Gel PZT—films on Pt electrode [J]. Integrated Ferroelectrics, 1997, 15: 19- 28.
- [29] DENNIS L P. Processing and characterization piezoelectric materials and integration into microelectromechanical systems [J]. Annu Rev Mater Sci, 1998, 28: 563- 579.
- [30] 赵宏锦, 等. 硅基PZT 薄膜的制备与刻蚀工艺研究 [J]. 压电与声光, 2001, 23 (4): 290- 292.
- [31] SCHROTH A, LEE C, MATSUMOTO S, et al. Application of sol-gel deposited thin PZT film for actuation of 1D and 2D scanners [J]. Sensors and Actuators, 1999, 73: 144- 152.
- [32] 马薇, 李世玮, 虞吉林. 以 PZT 薄膜为驱动和传感的微型陀螺研制 [J]. 压电与声光, 2001, 23 (1): 18- 22.
- [33] LEE C, ITOH T, SUGA T. Self-excited piezoelectric PZT microcantilevers for dynamic SFM with inherent sensing and actuating capabilities [J]. Sensors and Actuator, 1999, A72: 179- 188.
- [34] 任天令, 刘理天, 李志坚. 清华大学学报, 1999, 39 (S1): 74 - 76.

基金项目: 黑龙江省科技计划项目 (GB02A302)

收稿日期: 2003-11-04; 修订日期: 2004-01-10

作者简介: 刘红梅 (1976-), 女, 哈尔滨工程大学材料科学与工程系在职硕士研究生, 现从事薄膜技术研究, 联系地址: 哈尔滨市学府路74号黑龙江大学130信箱 (150080)。

* * * * *

(上接第36页)

- [7] GREENWOOD G W, JOHNSON R H. The deformation of metals under small stresses during phase transformation [J]. Proc R Soc Lond, 1965, A283: 403- 422.
- [8] KITAZONO K, SATO E. Internal stress superplasticity in Al-Be eutectic alloy during triangular temperature profile [J]. Acta Mater, 1997, 46 (1): 207- 213.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59871031)

收稿日期: 2003-10-17; 修订日期: 2004-04-02

作者简介: 石志强 (1966-), 男, 副教授, 博士生, 现从事材料科学与工程方面的教学研究工作, 联系地址: 山东东营石油大学机电工程学院 (257061)。