超塑变形中相界滑移的扩散-溶解层控制模型

石志强[①②] 叶以富[③①] 李世春[②] 滕新营[①] 王焕荣[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石油大学机电工程学院, 东营 257061;
③华东理工大学环境与资源工程学院, 上海 200237. E-mail: szqiang@mail.hdpu.edu.cn)

摘要 采用扫描电子显微镜(SEM)对 Zn-Al 合金超塑变形时的相界滑移进行了观察, 并深入研究了 Zn 粉和 Al 粉压制烧结中 Zn 和 Al 相界间的扩散行为. 实验结果表明, Zn 粉和 Al 粉通过扩散烧结可形成共析组织, 两者间的扩散行为是 Kirkendall 效应的一种显现, 即 Zn 能溶入 Al 中而 Al 却几乎不能溶入 Zn, 在扩散烧结过程中形成的共析组织是由 Zn 和 Al 相界间形成的扩散溶解层 α′在冷却过程中转变而来. 最后在实验结果的基础上提出了一种 Zn-5Al 共晶合金的超塑性变形模型: Zn-5Al 共晶合金的超塑变形机制是 α 和 β 相界面滑移, 而 α 和 β 相界间形成的扩散-溶解层 α′对相界滑移起控制作用, 含缺陷的不饱和的扩散-溶解层 α′与 β 相结合较弱容易滑移, 而当扩散-溶解层 α′变厚并达到动态饱和时则不利于滑移的进行.

关键词 锌铝合金 超塑性 相界滑移 扩散-溶解层

自发现超塑性以来, 人们已经研究出了上百种超塑性材料(包括多晶陶瓷材料), 针对不同的材料, 提出了各种超塑性变形机制. 例如亚稳态理论[1]、扩散流动理论[2]、位错蠕变理论[3]、晶粒换位模型[4]和晶粒转出模型[5]等, 并且把等轴晶粒作为实现组织超塑性的基本条件. 由于超塑性变形的复杂性, 往往一种机理只能解释超塑性变形中的一部分现象. 目前, 超塑性变形理论主要集中于晶界滑移(GBS)模型, 依据调节机制的不同, 又可分为位错调节的 Ball-Hutchson 模型[6]和扩散调节的 Ashby-Verall 模型[7].

Zn-22Al 共析合金作为一种典型的超塑性合金, 已经被人们研究了 50 多年, 而且研究工作一直持续到今天[8~14]. 相比较 Zn-5Al 共晶合金的超塑性研究进行得较少, 研究表明 Zn-5Al 共晶合金在 350℃超塑性变形时, 可得到高达 5000%的延伸率[15], 因此对其进行超塑变形机理的研究有助于认识超塑变形的微观本质.

1 实验材料和方法

超塑性试验所用试样取自 Zn-Al 合金轧制板材. 合金选用工业纯原料, 用中频感应炉熔炼, 浇注温度为 450 ~ 500℃, 铁模水冷, 铸锭尺寸为 300 mm × 400 mm × 24 mm. Zn-Al 合金的铸锭在 200 ~ 300℃轧制, 中间经 350 × 2 h 退火后接着进行温轧, 最后得到 2 mm 厚的板材, 经线切割电火花加工即可制成标距长 10 mm × 4 mm × 2 mm 的超塑拉伸试样. 合金成分如表 1 所示.

表 1 Zn-Al 合金的化学成分(质量分数)

	Al/%	Mg/%	Zn	Al/Zn
Zn-5Al	4.89	0.046	余量	0.049
Zn-2.5Al	2.52	0.041	余量	0.026

超塑拉伸试验在一台恒速度拉伸实验机上进行, 拉伸机的拉伸速度从 10^{-5} ~ 10^{-1} mm/s 共有 15 个档次, 温度控制精度为 ± 1℃. 为便于观察相界(或晶界)滑移, 先将试样表面抛光, 然后进行超塑拉伸, 变形后的表面就能显示出晶界滑移特征. 在扩散烧结实验中, 为制取 SEM 试样, 先将化学纯 Zn 粉和 Al 粉混合, 然后加热至 300℃压制成型后, 再经 350℃长时间扩散烧结.

2 结果和讨论

2.1 Zn-Al 合金超塑变形相界(晶界)滑移的观察

图 1(a)和(b)分别是 Zn-2.5Al 和 Zn-5Al 合金超塑拉伸后的表面形貌. 由图 1(a)可明显看出延伸率达 92%时, 试样表面出现了明显的滑移特征. 能谱分析(EDS)表明, 未流动部位①是富 Zn 的(Zn 与 Al 的原子数比例约为 20∶1), 而流动部位②则是既含 Zn 又含 Al(Zn 与 Al 的原子数比例约为 1.5∶1). 根据 Al-Zn 相图[16], Zn-Al 合金的组织是由富 Al 相 α 和富 Zn 相 β 组成的. Zn-2.5Al 的组织是(α + β) + β, β是比较粗大的先共晶相, (α + β)是比较细的共晶体. 流动区域含有 Zn 和 Al, 对应于共晶组织(α + β); 未流动区域

富 Zn, 对应于 β 相. 此实验结果表明, Zn-2.5Al 合金中的(α + β)容易流动, 先共晶 β 不容易流动. 对于 Zn-5Al 共晶合金, 由于合金的组织全部为(α + β)共晶体, α 和 β 相界面的数量多, 变形抗力低, 相界滑移比较容易进行而且滑移均匀, 并呈现出明显的长程滑移特征(图 1(b)). 为了进一步观察 Zn-5Al 共晶合金超塑变形中相界滑移的长程性, 采用工业方法在轧态合金表面上电镀一层 Cu 再进行超塑拉伸. 试样表面经电镀后形成了一种组织结构不同于基体的膜层, 其厚度为 5 ~ 10 μm. 图 1(c)是表面镀 Cu 的试样超塑变形后的表面形貌. 镀层下面基体的超塑流动在 SEM 下可清楚地显现, 镀 Cu 层碎块对基体的流动有阻碍作用, 其影响深度约等于镀层厚度, 而图中长的流线则清楚地表明 Zn-5Al 共晶合金基体的流动具有长程性.

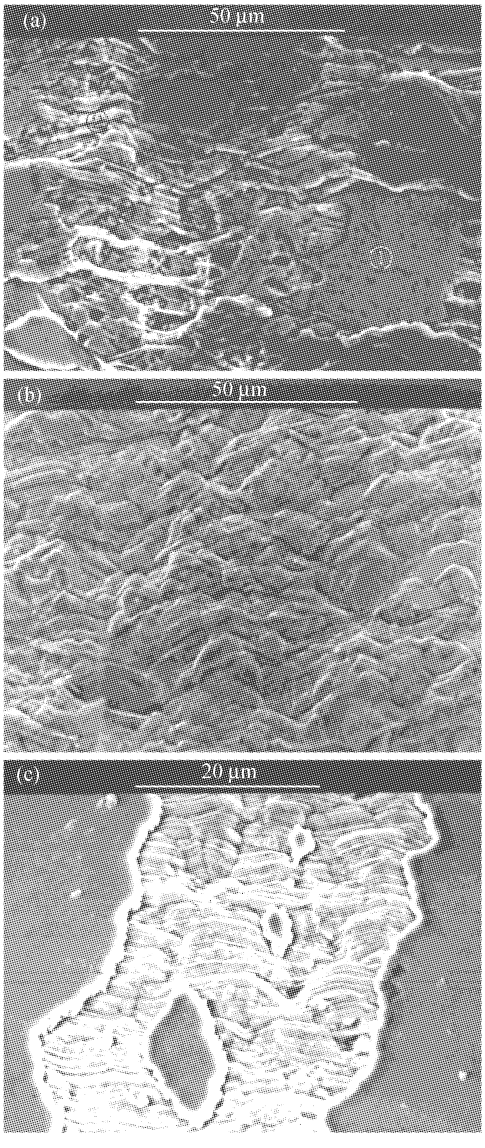


图 1 Zn-Al 合金超塑拉伸后的表面形貌

(a) Zn-2.5Al, × 890 (275℃, σ_0 = 2.23 MPa, δ = 92%); (b) Zn-5Al, × 1020 (350℃, σ_0 = 1.58 MPa, δ = 150%); (c) Zn-5Al 表面镀 Cu 试样, × 2100

Ball-Hutchson 模型是一种晶界的短程滑移模型, 晶界滑移遇到晶粒阻碍时要靠位错运动来调节, Zn-2.5Al 的变形就是这种情况, 而 Zn-5Al 合金超塑变形时的相界(晶界)滑移则是一种长程滑移. 如图 2(a)所示, A 和 B 表示两条贯通的晶界滑移路径; 假设滑移先沿 A 路径滑移, 如图 2(b); 滑移终止后, 变形再沿路径 B 滑移, 如图 2(c), 滑移过程可以不需要位错来调节. 滑移的结果是试样在拉伸方向得到伸长, 在垂直拉伸轴方向得到收缩. 与此同时, 试样增加了新的表面, 当延伸率达到 5000%时, 外表面增加约 10 倍. 如果试样表面存在一种对滑移有机械阻碍作用的镀层, 那么, 相界滑移将会受到影响, 试样的变形也将受到影响. Zn-5Al 合金晶界长程滑移的控制机制是扩散-溶解层, 这将在下面进行详细的讨论.

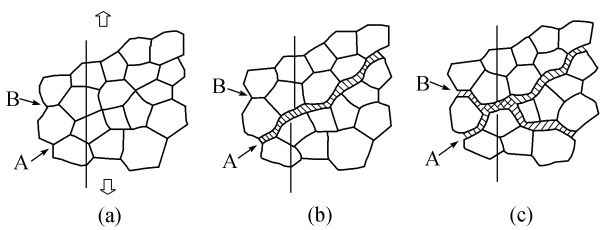


图 2 超塑变形的晶界长程滑移模型

2.2 α 和 β 相界面间的扩散-溶解层形成机制

Zn-5Al 是共晶合金, 合金中的晶界基本上全是 α 和 β 相界面. 显然, α 和 β 呈条状比呈球状具有更多的 α 和 β 相界面. 轧制变形能使某些取向的 α 相和 β 相变碎, 但却不会减少 α 和 β 相界面的数量. 由 Al-Zn 相图可知[16], 室温时, Zn 溶于 Al 中的最大量为 4%(质量分数)(1.7%(原子分数)), 而 Al 在 Zn 中的溶解量小于 0.1%(质量分数)(0.24%(原子分数)), 因此, α 和 β 相界面基本上可认为就是 Al 和 Zn 相界面, 研究 Al 和 Zn 相界面加热过程中的变化, 有助于揭示 α 和 β 相界面的滑移机制.

将 5%(质量分数)Al 粉和 95%(质量分数)Zn 粉混合并压制成型, 经 350℃长时间的扩散处理后, 可以得到 Zn 和 Al 的共析组织, 其 SEM 照片如图 3 所示.

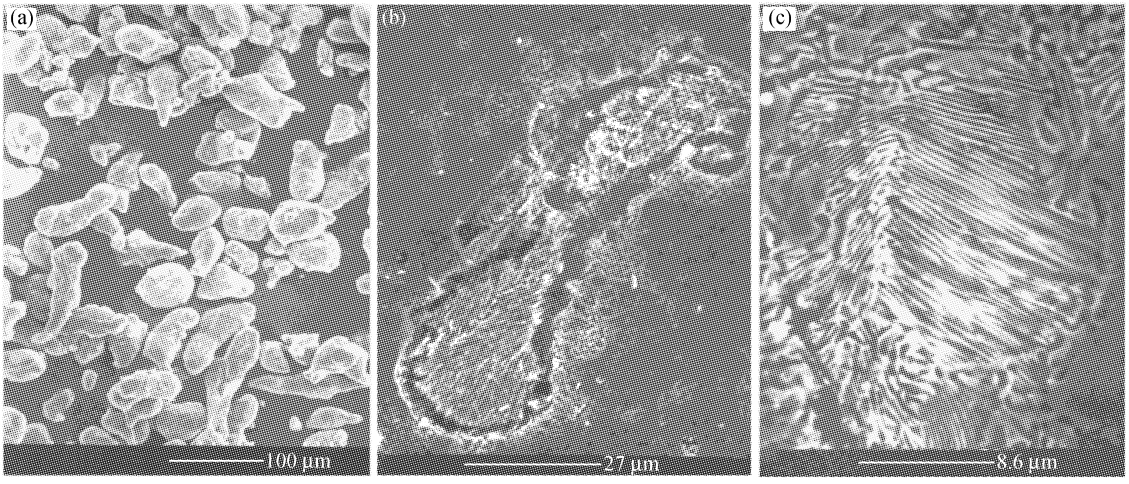


图 3 95%(质量分数)Zn 粉和 5%(质量分数)Al 粉烧结形成的共析组织
(a) Al 粉, ×300; (b) 350℃, 62 h 烧结, ×1100; (c) 350℃, 100 h 烧结, ×3500

图 3(a)是纯 Al 粉末的形貌; 图 3(b)是 Zn 粉和 Al 粉混合后在 300℃于 1700 MPa 压力下成型, 在 350℃经 62 h 扩散烧结后的形貌; 图 3(c)则是 Zn 粉和 Al 粉混合后在 300℃于 1700 MPa 压力下成型, 在 350℃经 100 h 扩散烧结后的形貌. 实验表明, 出现共析组织的位置是原来 Al 粉颗粒的位置, 而在 Zn 粉颗粒的位置则没有共析组织出现. 在 350℃长时间保温时, Zn 通过扩散溶解到 Al 中形成 α′固溶体, 在随后的冷却过程中, α′固溶体将发生自共析反应, 形成了(α + β)的共析形态组织, 且共析组织出现的范围要受到原来 Al 粉颗粒尺寸的限制.

Zn 粉和 Al 粉扩散烧结形成的共析组织实际是 Kirkendall 效应的一种应用. 文献[17]介绍了 Ni/Cu 扩散偶的 Kirkendall 效应, 虽然 Ni 和 Cu 可以形成无限固溶体, 但是在固态扩散时, Cu 可以进入 Ni 中, 而 Ni 几乎不进入 Cu. Zn 粉和 Al 粉之间的固态扩散与之相似, 即 Zn 能溶入 Al 中而 Al 却几乎不能溶入 Zn. 表 2 是在 350℃时有关 Al/Zn 和 Ni/Cu 的 Kirkendall 效应的一些参数的对比.

表 2 Al/Zn 和 Ni/Cu 的 Kirkendall 效应比较

	Al/Zn		Ni/Cu	
	Al	Zn	Ni	Cu
扩散系数 a)/$cm^2 \cdot s^{-1}$	1.73×10^{-12}	2.02×10^{-9}	5.22×10^{-24}	3.37×10^{-18}
结合能/$kJ \cdot mol^{-1}$	327	130	428	336
原子半径 b)/nm	0.1582	0.1539	0.13780	0.1412
扩散方向		Zn 进入 Al		Cu 进入 Ni

a) 扩散系数为 350℃时的计算数值, b) 原子半径为 Wingner-Seitz 半径

图 4 是 Al 粉和 Zn 粉烧结后冷却形成共析组织的原理示意图. 在烧结过程中, 首先在 Al 和 Zn 界面间形成扩散-溶解层(如图 4(a)). 由 Al-Zn 相图知[16], 扩散-溶解层实质就是 Zn 溶入 Al 中形成的成分不均匀的固溶体 α′, 其晶体结构和 Al 的相同. 所不同的是含 Zn 量比 Zn-5Al 合金中 α 固溶体的高, 并且α′固溶体的成分是不均匀的, 靠近 Al 端的含 Zn 量为 0, 靠近 Zn 端的含 Zn 量为 64.5%(原子分数, 350℃时 Zn 在 Al 中的最大溶解度是 64.5%). 在随后的冷却过程中, α′发生共析反应, 生成(α+β)共析组织, 如图 4(b)所示.

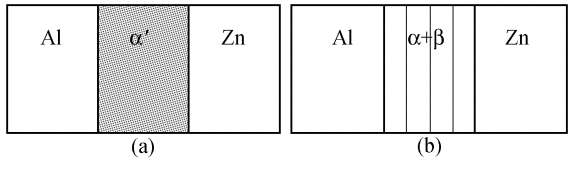


图 4 Al 和 Zn 界面间的扩散-溶解层形成示意图

2.3 扩散-溶解层对 α 和 β 相界面滑移的控制

通过 Al 粉和 Zn 粉的混合烧结实验可知, 在 350℃时, Al 的晶体结构比 Zn 的稳定, Zn 能溶入 Al 中而 Al 却不能溶入 Zn 中, 这也表明 Zn 和 Al 相界面上与 Al 接触的那层 Zn 原子与原来的 Zn 晶体结合较弱; 而对于 Zn-5Al 合金, 在 350℃时, 界面上会存在一层比较“自由”的 Zn 原子, 这些自由的 Zn 原子和 β 结合较弱, 在未进入 α 中时和 α 结合也较弱, 如果沿 α 和β相界面有一定的外力作用, α 和 β 相界面就很容易

滑移.

对于轧态 Zn-5Al 合金, 由于缺陷密度高, 有利于原子的扩散, 在 α 和 β 相界面间容易形成含有较多缺陷的扩散-溶解层α′固溶体, 靠近 α 端的α′含 Zn 量为 1.7%(原子分数), 靠近 β 端的α′含 Zn 量为 x(原子分数), 由于 350℃时 Zn 在 Al 中的最大溶解度为 64.5%(原子分数), 那么当 x 小于 64.5%时, 这种含有缺陷的不饱和的扩散-溶解层与 β 结合就较弱, 相界滑移容易进行.

实验表明, Zn-5Al 合金轧态时超塑拉伸的延伸率最大, 试样经过短暂的再结晶(如 350℃保温 10 ~ 20 min)处理后, 变形抗力陡然上升, 延伸率急剧下降(图 5), 这与合金中 α 和 β 相界面间形成的扩散-溶解层变化以及 α 和 β 相界面数量的变化有关. 光学金相分析结果显示, 350℃ × (10 ~ 20) min 再结晶处理后的组织与轧态的组织没有十分明显的差别, 但晶粒尺寸有所变大, 因此, 拉伸前 350℃ × (10 ~ 20) min 的保温热处理只相当于回复处理和再结晶初期. 这时由于 Zn-5Al 合金轧态试样中的缺陷密度大, 合金内部的储能较多, 原子扩散速度快, 短时间的保温就使得点阵畸变等缺陷被明显消除, 储能迅速释放, 导致扩散-溶解层 α′增厚明显并向动态饱和状态过渡. 同时α 和β 相界面的数量也随着晶粒尺寸的增大而减少, 从而使合金试样的超塑变形抗力提高, 延伸率下降.

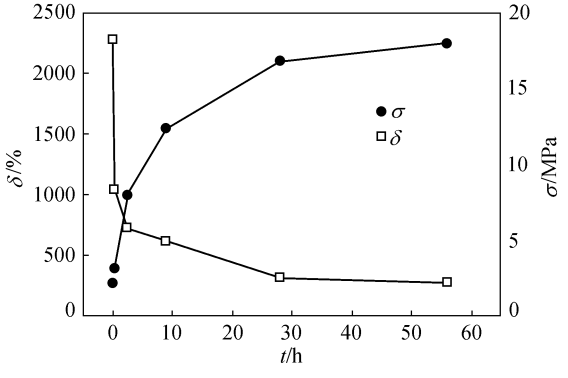


图 5 保温时间 t 对 Zn-5Al 变形抗力σ和延伸率δ的影响

图 6 是 Zn-5Al 合金中扩散-溶解层 α′随保温时间变化的示意图. 试样经 10 ~ 20 min 保温后, 扩散-溶解层有一些增加(图 6(b)), 继续增加保温时间, 扩散-溶解层的厚度也进一步增加, 那么在某一时刻扩散-溶解层α′固溶体的成分就会达到动态饱和, 即靠近 α 端的含 Zn 量为 1.7%(原子分数), 靠近 β 端含 Zn 量为 64.5%(原子分数). α′固溶体的成分达到动态饱和的时间就是一个临界时间(图 6(f)), 当保温时间再进一步延长时, 则扩散-溶解层的厚度虽然还会继续增加, 但由于扩散-溶解层两端的界面结合不再发生变化, 因此超过临界点后再继续保温对超塑性的影响就不明显了.

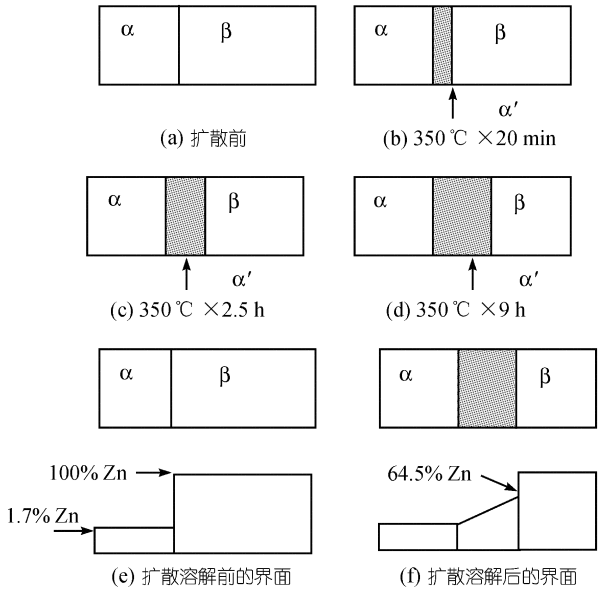


图 6 α 和 β 相界面间扩散-溶解层形成示意图
图内的百分数均为原子分数

α′固溶体与 β 相满足以下界面关系[18]: (111) α∥(0001)β. α′和 α 具有相同的晶体结构, 都是面心立方(fcc)结构, β 相为密排六方(hcp)结构. α′的晶格是 α 晶格的延伸, 所不同的只是α′中含有较多的 Zn, 因此α′和 α 界面不容易滑移. 由于 β 相的(0001)晶面平行于α′的(111)晶面, β 相的(0001)晶面可看做是α′的(111)晶面的延伸; 因为α′相是 fcc 结构, 其(111)晶面的堆垛次序是 ABCABC, β相是 hcp 结构, 其(0001)面的堆垛次序是 ABABAB, 从点阵排布角度看, 这两种堆垛次序非常相似, 因此由 ABCABC 堆垛成的(111)晶面与由 ABABAB 堆垛成的(0001)晶面具有相近的微观结合结构; 而且在 350℃时, 在扩散-溶解层 α′的 β 端, 当达到饱和溶解度时含 Zn 量高达 64.5%(原子分数), 虽然这时α′中 Zn 的原子数百分含量已经大于 Al, 但其晶格结构却仍然保持 fcc 结构,

因此对于这种特殊的情况, 可以认为在 350℃时 Zn 原子能形成 fcc 结构. 由 fcc 结构的 α′过渡到 hcp 结构的 β 就是由 ABCABC 过渡到堆垛次序十分相像的 ABABAB, 因此这种接近饱和溶解度的 α′与 β 间的相界面也是不容易滑移的.

综上所述, 在 Zn-5Al 合金轧态试样超塑变形前进行的保温处理, 会使 α′和 β 界面间的扩散-溶解层变厚并达到动态饱和, 不利于 α′和 β 界面的滑移. 当扩散-溶解层的成分达到动态饱和时, 扩散-溶解层对超塑性的影响也达到最大, 这时再继续延长保温时间对合金超塑性变形抗力和延伸率的影响将会变弱.

3 结论

(ⅰ) Zn-5Al 合金的 α 和 β 相界面可实现长程滑移, 滑移可以贯穿到试样的表面. 当表面存在电镀层时会影响晶界的滑移, 从而影响整个试样的超塑性变形.

(ⅱ) Zn 粉和 Al 粉通过扩散烧结可形成共析组织, 两者间的扩散行为是 Kirkendall 效应的一种显现, 即 Zn 能溶入 Al 中而 Al 却几乎不能溶入 Zn, 在扩散烧结过程中形成的共析组织是由 Zn 和 Al 相界间形成的扩散溶解层 α′在冷却过程中转变而来.

(ⅲ) 在超塑性变形温度, 轧态 Zn-5Al 合金的缺陷密度大, 原子迁移率大, α 和 β 相界面间容易形成非均匀的α′固溶体扩散-溶解层, 当这种含缺陷较多的非均匀扩散-溶解层未达到饱和时, 对 α 和 β 相界面的滑移有利.

(ⅳ) 增加超塑性变形前的保温时间, α 和 β 相界面间的扩散-溶解层将达到动态饱和, 即扩散-溶解层 α 端的含 Zn 量为 1.7%(原子分数), β 端的含 Zn 量为 64.5%(原子分数). 扩散-溶解层 α 端的晶体结构是 α 晶体的延伸, α 相与扩散-溶解层α′结合较强, 不容易滑移; 扩散-溶解层 β 端虽然具有 fcc 结构, 但是, 它是由 64.5%(原子分数)的 Zn 原子组成, 由扩散-溶解层到 β 相的过渡就是 ABCABC 堆垛到十分相像的 ABABAB 堆垛的过渡, 因此饱和的扩散-溶解层 α′与 β 相的界面也不容易滑移.

(ⅴ) 保温时间对延伸率和变形抗力的影响存在一个临界点, 超过临界点后继续保温对 Zn-5Al 共晶合金超塑特性的影响减弱, 这是由于扩散-溶解层α′达到饱和后, 继续保温只会使得扩散-溶解层的厚度增加, 而两端的界面接合不再发生变化.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 57871025, 59871031).

参 考 文 献

1 Nabarro F R N. Steady state diffusional creep. Phil Mag, 1976, A16: 231 ~ 237
2 Backofen W A, Murty G S, Zehr S W. Evidence for diffusional creep with low strain rate sensitivity. Trans Metall Soc AIME, 1968, 242: 329 ~ 331
3 Mukheerjeea A K. The rate controlling mechanism in superplasticity. Mater Sci Eng, 1971, 8: 83 ~ 89
4 Leed D. Structural changes during the superplastic deformation. Met Trans, 1970, 1: 309 ~ 311
5 Giffkins R C. Grain rearrangements during superplastic deformation. J Mater Sci, 1978, 13: 1926 ~ 1936
6 Ball A. Hutchson M M. Superplasticity in the auminum-znc eutctoid. Met Sci J, 1969, 3: 1 ~ 6
7 Ashby M F, Verall R A. Diffusion-accommodated flow and superplasticity. Acta Metall, 1973, 21: 149 ~ 163
8 季霍诺夫 A C. 金属与合金的超塑性效应. 刘春林译. 北京: 科学出版社, 1983. 1 ~ 14
9 Backfen W A, Turner I R. Superplasticity in an Al-Zn aloy. Trans ASM, 1964, 57: 980 ~ 990
10 Caceres C H, Silvetti S P. Cavitation damage in the superplastic Zn-22%Al-0.5%Cu alloy. Acta Metallurgica, 1987, 35: 897 ~ 906
11 Mishra R S, Murty G S. Stress-strain rate behavior of superplastic Zn-Al eutectoid alloy. J of Materials Science, 1988, 23: 593 ~ 597
12 Tando S, Murty G S. Threshold stress for superplastic flow in the Zn-Al eutectoid alloy. Materials Transactions, 1993, 34: 319 ~ 324
13 Torres-Villasenor G, Negrete J. Reinvestigation of the mechanical history on superplasticity of Zn-22Al-2Cu at room temperature. Materials Science Forum, 1997, 243-245: 553 ~ 556
14 Negrete J, Torres A. Microstructural changes during hot rolling of Zn-Al eutectoid alloy with 2%Cu. Materials and Manufacturing Processes, 2000, 15: 199 ~ 206
15 李世春. 超塑性与耗散结构. 石油大学学报(自然版), 1994, 3: 125 ~ 127
16 Brandes E A, Brook G B. Smithells Metals Reference Book. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd, 1992. 11 ~ 57
17 冯端. 金属物理学(第一卷). 北京: 科学出版社, 1998. 521 ~ 529
18 Hans Loffler. Structure and Structure Development of Al-Zn Alloys. Berlin: Akademie Verlag, 1995. 27

(2001-09-24 收稿, 2002-02-04 收修改稿)