



Mg-xGd-Zr 合金均匀化处理过程中 方块相的显微结构

郑伟文, 李兴刚, 张奎, 马鸣龙, 李永军, 石国梁, 袁家伟

(北京有色金属研究总院 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

摘要: 采用光学电镜(OM)、扫描电镜(SEM)、物相分析(XRD)以及透射电镜(TEM)等手段, 研究 Mg-xGd-Zr(x=1%、2%、3%, 摩尔分数)合金均匀化处理前后组织演变及方块相的成分结构。结果表明: 方块相为 Gd₂O₃, 均匀化处理前后其结构皆为 FCC, 晶格常数 $a=0.53$ nm。铸态合金中 Gd₂O₃ 数量较少且基本位于共晶组织附近, 且随着均匀化时间的延长, 共晶组织回溶, Gd₂O₃ 数量明显增多, 且随着合金中 Gd 含量的增高而显著增加。在合金熔炼和凝固过程中生成了少量的 Gd₂O₃, 但大部分是在均匀化处理过程中晶界附近富 Gd 区氧化形成的。

关键词: Mg-xGd-Zr 合金; 均匀化; 第二相; 稀土

中图分类号: TG166.4

文献标志码: A

Microstructure of cubic-shaped phase in Mg-xGd-Zr alloys during homogenization

ZHENG Wei-wen, LI Xing-gang, ZHANG Kui, MA Ming-long, LI Yong-jun, SHI Guo-liang, YUAN Jia-wei

(State Key Laboratory for Non-ferrous Metals and Processes,
General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The microstructure evolution of Mg-xGd-Zr(x=1%, 2%, 3%, mole fraction) alloys as well as the microstructure of the cubic-shaped phase before and after homogenization were investigated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and transmitted electron microscopy (TEM). The results show that the cubic-shaped phase is Gd₂O₃ and the structure is stable as FCC with the lattice constant $a=0.53$ nm before and after homogenization. Gd₂O₃ are enwrapped in the eutectic structure in the as-cast alloys, and the number increases obviously with increasing homogenization time. Furthermore, the number is proportional to the Gd content in the alloys. Gd₂O₃ nucleate and grow in the solidification process, whereas, mostly are formed in Gd-rich area near grain boundaries during the homogenization.

Key words: Mg-xGd-Zr alloy; homogenization; second phase; rare-earth

Mg-Gd 系合金是典型的高强耐热稀土镁合金^[1-4], 由于 Gd 在 Mg 中具有较高的固溶度(23.5%, 质量分数), 理论上该合金具有优异的热处理强化效果, 同时, 合金的力学性能随着 Gd 含量的增加而明显提高^[5-8]。由于合金的铸造组织中存在严重的偏析现象, 产生了大量硬脆性 Mg-Gd 化合物^[9-11], 影响了合金的综合性能。所以, 在对合金进行加工塑性变形前, 需要对其

进行均匀化热处理, 以改善合金中存在的偏析现象。根据前期研究结果表明, 均匀化过程中共晶组织分解回溶后在晶界处生成了富 RE 的方块相^[12-16]。提高均匀化温度后, 方块相的回溶效果并不明显, 这不仅造成了稀土元素的偏聚, 还降低了合金热处理强化的能力。同时方块相的存在, 还容易导致应力集中发生断裂, 显著降低了合金的力学性能。目前, 关于方块相

的成分及其形成原因, 还没有明确的理论解释。何上明^[13]认为方块相是在合金固溶处理过程中形成的 Mg-RE 固溶体; 李婷^[17]认为是一种析出相 MgRE₄; 邓运来等^[18]认为方块相是在均匀化过程形成的富稀土离子的氧化物。

本文作者通过对 Mg-xGd-Zr(x=1%、2%、3%, 摩尔分数)合金进行均匀化热处理, 观察3种合金的组织形貌变化, 分析均匀化前后方块相的成分结构, 希望能够揭示方块相的形成机制, 丰富稀土镁合金热处理理论。

1 实验

合金名义成分为 Mg-xGd-Zr, 其中 x=1%、2%、3%(摩尔分数), Zr 为 0.5%(分别记作合金 1、2、3)。实际 Gd 含量检测结果如表 1 所列。铸锭尺寸为 $d 90 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$, 从 $H=150 \text{ mm}$ 处切取厚约 10 mm 圆片加工成尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试样, 均匀化制度为 $520 \text{ }^\circ\text{C}$ 、12 h。均匀化试样采用淬火冷却以保留高温显微组织, 试样经过抛光腐蚀以备后续的光学显微镜 (Optical microscope, OM) 和扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM) 观察。实验采用的扫描电镜型号为 JSM-6510A, 透射电镜型号为 JEM-2000FX。

表 1 Mg-xGd-Zr(x=1%、2%、3%)合金实际铸态 Gd 含量
Table 1 Real Gd content in Mg-xGd-Zr alloys(x=1%, 2%, 3% (mole fraction))

Alloy No.	Mole fraction of Gd/%
1	1.28
2	2.46
3	3.26

2 结果和分析

2.1 合金铸态和均匀化态组织形貌

对合金 1~3 铸态组织进行扫描分析, 观察其显微结构, 如图 1(a)~(f)所示为合金 1~3 的铸态扫描背散射 (Back scattered electron, BSE) 像。由图 1(a)~(c)中可知, 随着合金中 Gd 含量的增加, 合金中的共晶组织明显增多且连续, 同时晶粒尺寸明显减小。此外, 在合金 1~3 中还发现了少量方块相, 基本都生长在共晶组织附近或其内部。这表明方块相在合金的熔炼或凝固过程中就已经形成。对比图 1(d)~(f)中方块相的数量可知, 合金 3 中方块相的数量最多, 合金 1 中方块相的数量最少, 这表明方块相的数量与合金中的 Gd 含量成正比。

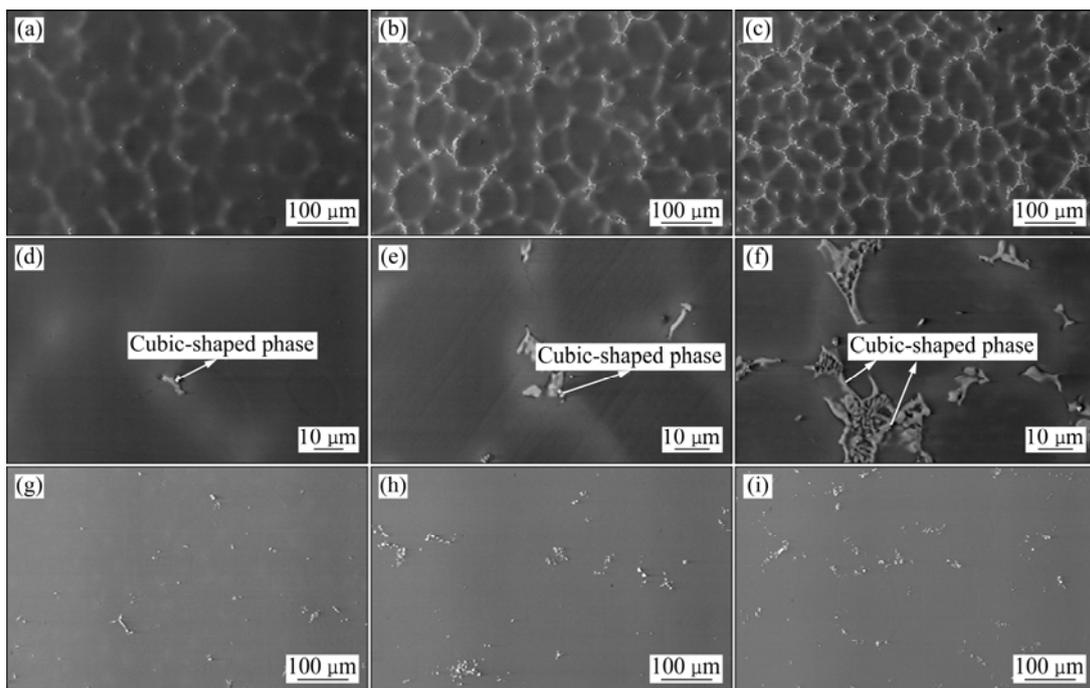


图 1 合金 1~3 铸态及均匀化态组织形貌

Fig. 1 Microstructures of alloys 1-3 before and after homogenization: (a), (d) As-cast, alloy 1; (b), (e) As-cast, alloy 2; (c), (f) As-cast, alloy 3; (g) Homogenized, alloy 1; (h) Homogenized, alloy 2; (i) Homogenized, alloy 3

合金 1~3 经过 520 °C、12 h 均匀化处理后的 BSE 像如图 1(g)~(i)所示。由图 1(g)~(i)可知,合金经过均匀化处理后共晶组织完全回溶,但方块相依旧存在,且数量随着合金中 Gd 含量的增多而呈明显增多的趋势,这与铸态中观察到的现象一致。对比图 1(g)~(i)与图 1(a)~(c)可知,合金经过均匀化处理后,方块相的数量较铸态时有了明显增多,表明在均匀化过程中生成了大量的方块相。

2.2 方块相的 XRD 和 TEM 分析

以合金 3 为分析对象,对其铸态和均匀化态试样进行物相分析(X-ray diffraction, XRD),检测其中存在的物相,其结果如图 2 所示。铸态合金主要由 $\alpha(\text{Mg})$ 和 Mg_5Gd 组成,经过均匀化处理后, Mg_5Gd 的峰消失,同时出现了几个小峰。根据图 1 可知,合金均匀化处理后 Mg_5Gd 完全分解,同时生成了大量的方块相,这表明 XRD 结果中新增的衍射峰为方块相的峰。对该峰进行标定发现,其为 Gd_2O_3 。虽然在合金的铸态组织中就已观察到方块相的存在,但由于其数量较少,所以在铸态合金的 XRD 结果中没有明显的 Gd_2O_3 的衍射峰。

对均匀化前后试样中的方块相进行透射电镜(Transmitted electron microscope, TEM)分析,以分析其晶体结构,结果如图 3(a)~(d)所示。分析图 3(b)和(d)

中的衍射谱可知,方块相在铸态和均匀化态都是 FCC 结构。对其晶格常数进行计算发现,均匀化处理后方块相的晶格常数不变,都为 $a=0.53 \text{ nm}$,这与 PDF 卡片(65-7133)中 Gd_2O_3 的晶体结构与晶格常数一致。结合 XRD 分析结果,判断其方块相为 Gd_2O_3 。

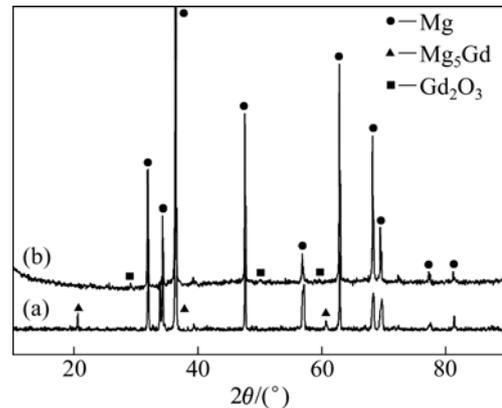


图 2 铸态和均匀化处理后合金 3 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of as-cast (a) and homogenized (b) alloy 3

2.3 方块相的形成

在本实验中合金 1~3 铸态组织中都观察到了方块相 Gd_2O_3 ,这就表明在合金的熔炼或凝固过程中方块相就已经形成。而其形成原因,可能是由于熔炼的 Mg、Gd 等金属本身在空气中就有部分氧化;其次,

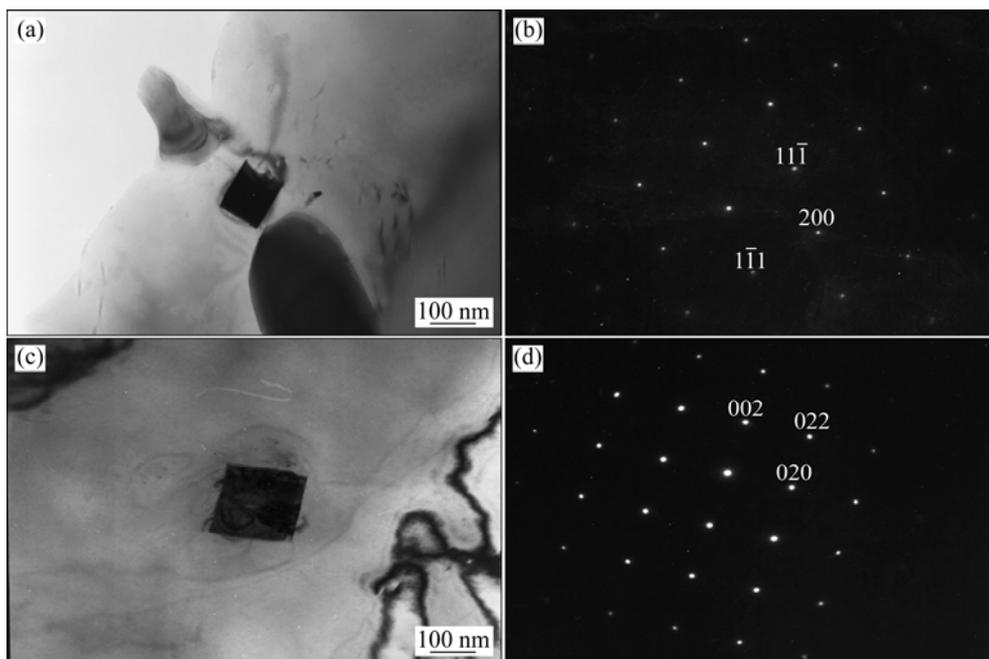


图 3 均匀化处理后前后试样中方块相的 TEM 像

Fig. 3 TEM images ((a), (c)) and corresponding diffraction spots ((b), (d)) of cubic-shaped phase before ((a), (b)) and after ((c), (d)) homogenization

在合金熔炼过程中, 虽然有保护气体, 但在搅拌、撇渣等过程中仍旧会与空气接触发生氧化。同时, Gd 比 Mg 化学性质更加活泼, 率先与 O_2 发生反应形成 Gd_2O_3 。在合金凝固过程中, 随着 $\alpha(Mg)$ 的形核长大, 将 Gd_2O_3 富集到晶界处, 最后被形成的共晶组织所包覆。而在合金的均匀化处理过程中, 方块相的数量较铸态时有了明显的增加, 这表明在均匀化处理过程中稀土 Gd 与氧反应形成了 Gd_2O_3 。

为了验证该假设, 将合金进行大气环境和高纯氩气环境下均匀化处理对比实验, 观察其中方块相数量的变化情况, 其结果如图 4(a)~(f)所示。

在合金的铸态组织中都观察到了少量的方块相, 如图 4(a)和(c)所示。当合金在大气中经 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h

均匀化处理后, 共晶组织部分分解, 同时, 在晶界附近生成了大量黑色方块相, 如图 4(b)所示。而在氩气环境下同样经 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h 均匀化处理后, 合金中的共晶组织部分分解的同时方块相的数量并没有明显增加。这表明方块相是由合金与大气发生反应而形成的。

当合金在氩气环境下经 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 、10 h 均匀化处理后, 共晶组织完全分解, 同时在晶界附近残留了少量方块相, 如图 4(e)所示。再将该试样放入大气环境下经 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h 均匀化处理后发现, 其方块相的数量并未发生明显变化, 如图 4(f)。结合图 4(c)和(d)过程可知, 在氩气环境下, 均匀化处理方块相的数量不会增多, 所以图 4(e)中的方块相是铸态中残留下来的。对比图 4(a)和(b)和图 4(e)和(f)两个均匀化处理过程可

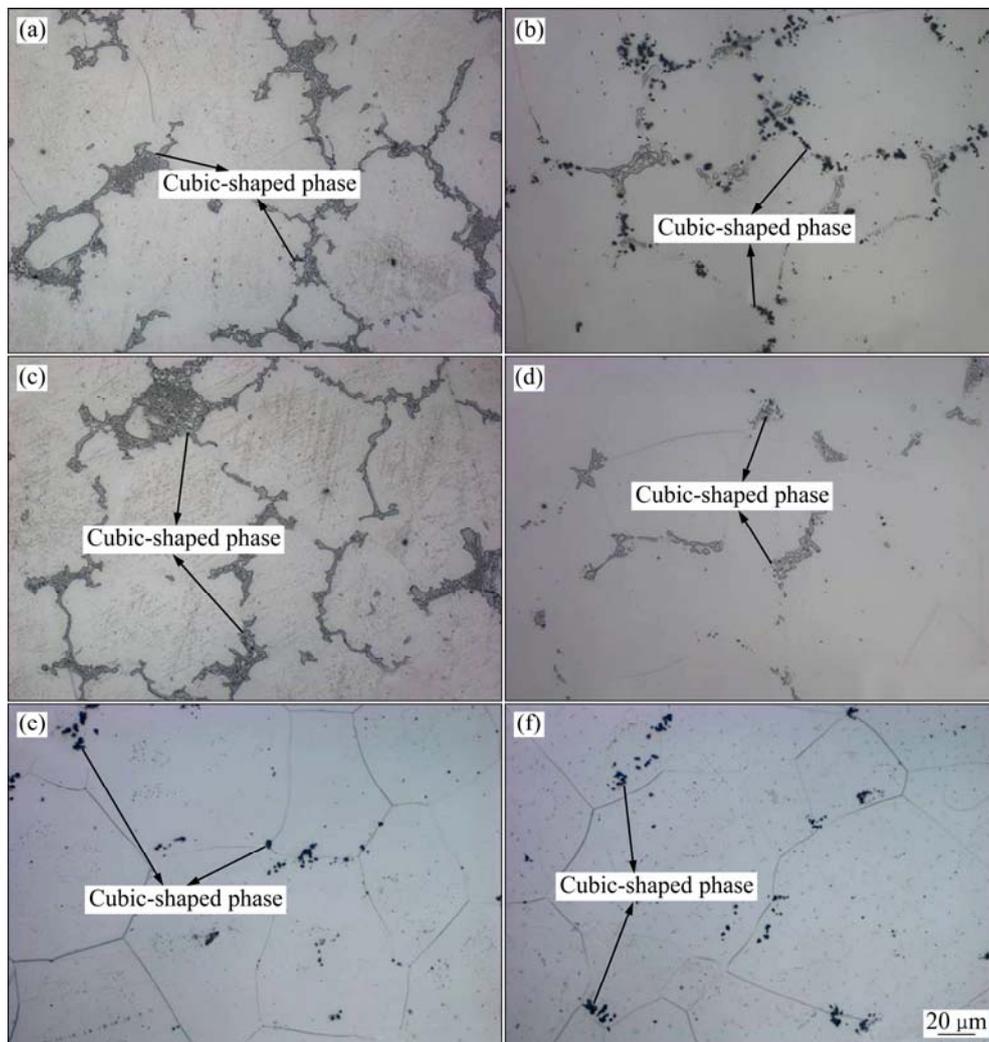


图 4 合金 3 在大气和高纯氩气环境下均匀化处理不同时间后的组织形貌

Fig. 4 Microstructures of Alloy 3 homogenized in air and Ar atmospheres for different times: (a) As-cast, in air; (b) Homogenized at $520\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, in air; (c) As-cast, in Ar; (d) Homogenized at $520\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, in Ar; (e) Homogenized at $520\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h, in Ar; (f) Homogenized at $520\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h, in Ar

知,当共晶组织完全分解后,同样均匀化处理 2 h 后,方块相的数量只有少量增加,这表明方块相主要是在合金的均匀化处理前期共晶组织分解阶段形成的,当共晶组织完全分解后方块相的形成速度明显降低。

Mg 和 Gd 化学性质活泼,在高温下都易被氧化,而 Gd 比 Mg 更易被氧化,当合金在均匀化处理时 Gd 首先与 O_2 反应形成 Gd_2O_3 。由于晶界附近的 Gd 含量处于过饱和状态,远高于晶粒内部,所以在晶界附近容易形成 Gd_2O_3 。又由于晶界处的能量高于晶内的,同时晶界上原子的扩散速度快,从而聚集了大量的 Gd 氧化形成了 Gd_2O_3 ,如图 4(b)中所示,大量的方块相分布在晶界和共晶组织周围。随着均匀化时间的延长,共晶组织完全分解,Gd 元素分布趋于均匀,合金中不存在溶质过饱和区域。此时,稀土被氧化的速率明显降低,这可能是由于溶质过饱和区域的能量远高于基体内部的,存在一定的能量梯度,从而促进了稀土的氧化;当溶质分布趋于均匀时,该能量梯度减小,从而使稀土的氧化速率降低。

3 结论

1) Mg-xGd-Zr($x=1\%$, 2% , 3% , 摩尔分数)合金中的方块相为 Gd_2O_3 , 结构为 FCC, 晶格常数 $a=0.53$ nm。

2) Gd_2O_3 在合金的熔炼及凝固过程中就已经形成,但大部分是在均匀化处理过程形成的。其具有极高的热稳定性,在均匀化处理过程中不发生变化,数量与合金中的 Gd 含量呈正比。

REFERENCES

- [1] BOUCETTA S. Theoretical study of elastic, mechanical and thermodynamic properties of MgRh intermetallic compound[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2014, 1: 1-5.
- [2] HAMPL M, BLAWERT C, CAMPOS M R S, HORT N, PENG Q, KAINER R K U. SCHMID F R. Thermodynamic assessment and experimental study of Mg-Gd alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 166-177.
- [3] 黄未华, 李兴刚, 张奎, 李永军, 马鸣龙, 张玉春. EW75 镁合金高温扩散的研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(1): 13-17.
HUANG Wei-hua, LI Xing-gang, ZHANG Kui, LI Yong-jun, MA Ming-long, ZHANG Yu-chun. The high temperature diffusion of EW75[J]. Rare Earth, 2012, 36(1): 13-17.
- [4] MORDIKE B L. Creep-resistant magnesium alloys[J]. Material Science and Engineering A, 2002, 324(1/2): 103-108.
- [5] ROKHLIN L L. Magnesium alloys containing rare earth metals[M]. London: Taylor and Francis, 2003.
- [6] 马鸣龙, 张奎, 李兴刚, 李永军, 张康. GWN751K 镁合金均匀化热处理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 20(1): 1-9.
MA Ming-long, ZHANG Kui, LI Xing-gang, LI Yong-jun, ZHANG Kang. The homogenization of GWN751K[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 20(1): 1-9.
- [7] 李永军, 张奎, 李兴刚, 马鸣龙, 张康, 徐玉磊. 挤压均匀化对 Mg-Gd-Nd-Zr-Y 合金组织性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2009, 27(9): 595-597.
LI Yong-jun, ZHANG Kui, LI Xing-gang, MA Ming-long, ZHANG Kang, XU Yu-lei. The effect of extrusion and homogenization on microstructure and properties of Mg-Gd-Nd-Zr-Y alloy[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2009, 27(9): 595-597.
- [8] GAO L, CHEN R S, HAN E H. Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481: 379-384.
- [9] XIAO Long, ZHONG Yan, CHEN Cui-ping, WULIU Ming-ming, LUO Tian-kuang, LIU Li-bin, LIN Kui. Isothermal section of Mg-Nd-Gd ternary system at 723 K[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3): 777-782.
- [10] SAZOL K. Das, KANG YOUN-Bae, TAEKWON Ha, JUNG IN-HO. Thermodynamic modeling and diffusion kinetic experiments of binary Mg-Gd and Mg-Y systems[J]. Acta Materialia, 2014, 71: 164-175.
- [11] PENG Qiu-ming, HOU Xiu-li, WANG Li-dong, WU Yao-ming, CAO Zhan-yi, WANG Li-min. Microstructure and mechanical properties of high performance Mg-Gd based alloys[J]. Materials and Design, 2009, 30: 292-296.
- [12] 邹文兵, 侯正全, 李宝辉, 肖旅, 王宝兵, 李利平, 林初城. 砂铸 Mg-Gd-Y-Zr 合金热处理工艺优化[J]. 航天制造技术, 2011, 6: 15-18.
ZHOU Wen-bing, HOU Zheng-quan, LI Bao-hui, XIAO Lü, WANG Bao-bing, LI Li-ping, LIN Chu-cheng. The optimization of sand casting Mg-Gd-Y-Zr alloy heat-treatment[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2011, 6: 15-18.
- [13] 何上明. Mg-Gd-Y-Zr(-Ca)合金的微观组织演变、性能和断裂行为研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
HE Shang-ming. The evolution of the microstructure, properties and fracture behavior of the Mg-Gd-Y-Zr(-Ca) alloy[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [14] HU Yao-bo, DENG Juan, ZHAO Chong, WANG Jing-feng, PAN Fu-sheng. Microstructure and mechanical properties of as-quenched Mg-Gd-Zr alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 732-738.

- [15] 杨 忠, 李建平, 吴永兴, 刘继林, 杨志玲. Gd 和 Y 含量对 Mg-Gd-Y-0.5Zr 合金组织性能的影响[J]. 铸造, 2013, 62(6): 545-548.
- YANG Zhong, LI Jiang-ping, WU Yong-xing, LIU Ji-lin, YANG Zhi-ling. The effects of Gd and Y content on the microstructure and properties of Mg-Gd-Y-0.5Zr alloy[J]. Casting, 2013, 62(6): 545-548.
- [16] PENG Qiu-ming, MA Ning, LI Hui. Gadolinium solubility and precipitate identification in Mg-Gd binary alloy[J]. Journal of Rare Earth, 2012, 10: 1064-1068.
- [17] 李 婷. EW75 合金的组织结构及在制备加工中的演化[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2013.
- LI Ting. Microstructure and the evolution process in the preparation of EW75 alloy[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2013.
- [18] 邓运来, 杨 柳, 郭天才, 李文瑛, 张新明. Mg-Gd-Y-Zr 合金在 773 和 823 K 热处理时的氧化行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(2): 483-488.
- DENG Yun-lai, YANG Liu, GUO Tian-cai, LI Wen-ying, ZHANG Xin-ming. Oxidization of Mg-Gd-Y-Zr alloy during heat treatment process at 773 and 823 K[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(2): 483-488.

(编辑 李艳红)