



Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2)挤压态合金微观组织和力学性能

彭永刚^{1,2,3,4}, 杜志伟^{1,2,3,4}, 李永军⁵, 李 婷^{1,2,3,4}, 韩小磊^{1,2,4}, 马鸣龙⁵,
庞 铮^{1,2,3,4}, 徐云培^{1,2,4}, 李 聪^{1,2,4}, 袁家伟⁵, 石国梁⁵

- (1. 有研科技集团有限公司国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088;
2. 国合通用测试评价认证股份公司, 北京 101407;
3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088;
4. 国标(北京)检验认证有限公司, 北京 101407;
5. 有研工程技术研究院有限公司 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 101407)

摘 要: 采用扫描电子显微镜、电子背散射衍射、透射电子显微镜、高角度环形暗场-扫描透射, 分析了 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2, 质量分数, %)挤压态合金微观组织结构和力学性能, 旨在探索 Zn 对于合金性能影响的微观机制。结果表明: 在 Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr 合金中添加 Zn 元素, 不仅形成 LPSO 结构, 也促进了 Mg₅(RE, Zn)颗粒的析出, 并与 Zr 形成 Zn-Zr 相。LPSO 结构不仅能阻碍晶粒长大, 细化晶粒; 也能够阻碍动态再结晶, 从而形成动态再结晶晶粒和变形晶粒共存的双模结构, 动态再结晶晶粒为〈0001〉//ED 织构, 变形晶粒为〈10 $\bar{1}$ 0〉//ED 织构。微米级大尺寸 Mg₅(RE, Zn)颗粒会导致应力集中, 引起裂纹的萌生, 降低合金的塑性; 均匀分布的亚微米级 Mg₅(RE, Zn)颗粒起第二相强化作用, 并能钉扎晶界, 阻碍晶粒长大。对比 3 种挤压态合金, Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr 合金获得了最优的力学性能, 其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 365 MPa、276 MPa 和 17.5%。

关键词: 镁合金; 挤压; 长程堆垛有序(LPSO)结构; HAADF-STEM; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2021)-01-0009-12

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 彭永刚, 杜志伟, 李永军, 等. Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2)挤压态合金微观组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 9-21. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36524

PENG Yong-gang, DU Zhi-wei, LI Yong-jun, et al. Microstructures and mechanical properties of extruded Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr (x=0, 1, 2) alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 9-21. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36524

镁合金是目前实际应用最轻的金属结构材料, 广泛应用于航空航天、交通运输、电子产品等领域^[1-4]。但镁合金普遍存在强度低, 耐腐蚀性能差等问题, 极大的限制了镁合金的应用。稀土(Rare earth, RE)元素在镁合金中具有显著的固溶强化和时效强化作用, 表现出优异的室温和高温力学性能以及良好的耐热和耐蚀性能^[5-7]。其中, Mg-Gd-Y-Zr

系列合金是近些年的研究热点^[8-10]。在 Mg-Gd 二元合金中添加 Y 能降低 Gd 在镁基体中的固溶度, 同时能提高合金的时效硬化效果, 提高合金的性能^[10]。

在 Mg-RE 合金中添加 Zn 元素, 形成长程堆垛有序(Long period stacking ordered, LPSO)结构, 表现出优异的室温和高温强度、优良的伸长率和较高的应变速率超塑性, 扩展镁合金的应用范围^[11-16]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51871195)

收稿日期: 2020-02-25; **修订日期:** 2020-10-08

通信作者: 杜志伟, 教授级高级工程师, 博士; 电话: 010-82241349-8009; E-mail: duzhiwei@gbtgroup.com

李永军, 教授级高级工程师, 博士; 电话: 13601076520; E-mail: liyongjun8158@163.com

LPSO 结构的类型、形貌、数量、分布等与合金的成分、热处理制度及加工工艺等有关^[17-23]。据文献报道^[17-19],在 Mg-RE-Zn 合金中,根据其堆垛序列的不同,有 4 种常见的 LPSO 结构:10H、18R、14H 和 24R。LPSO 结构主要有 3 种不同的形貌:分布在晶界处不规则形状的 LPSO 结构、分布于晶粒内部的片层状 LPSO 结构和亚稳的 LPSO 结构构建块(也被认为是层错(Stacking faults, SFs))^[20-24]。一般认为 LPSO 结构能提高合金的伸长率。HONMA 等^[12]在 Mg-Gd-Y-Zr 合金中添加 Zn 元素,合金强度稍有降低,但极大的提高了伸长率。但不同形貌的 LPSO 结构对合金力学性能的影响仍在讨论中。不规则块状 LPSO 结构对力学的影响不明显, SFs 能降低合金的伸长率^[22]。XU 等^[23]认为含致密 SFs 的合金与含片层状 LPSO 结构的合金相比,具有更高的强度,但延性较低。但 LI 等^[25]的结果表明, SFs 能够极大的提高合金的伸长率而不影响强度。

在 Mg-Gd-Y-Zr 合金添加 Nd 元素,将会显著缩短合金达到峰值时效的时间,并增加峰值时效的硬度^[26]。YU 等^[27]研究了 Zn 和 Nd 对 Mg-Gd-Y-Zr 合金力学性能和微观结构的影响, Zn 添加形成 LPSO 结构相,提高了合金的力学性能; Nd 促进了 Mg₅RE 相的析出,降低了合金的力学性能。刘伟等^[28]的研究表明,在 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 合金中添加 Nd 元素,显著缩短合金达到时效峰值的时间,且极大的提高合金的热稳定性。

本文在课题组 EW75 合金^[29-30]的基础上,添加 Zn 元素,研究 3 种 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2, 质量分数, %)挤压态合金微观组织结构和力学性能,旨在探索 Zn 对于合金性能影响的微观机制,为高强高韧镁合金的研制提供一种思路。

1 实验

3 种 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2, 质量分数, %)合金(下文分别记为 0Zn、1Zn 和 2Zn 合金)均以纯 Mg、纯 Gd、纯 Zn 与 Mg-30%Y(质量分数)、Mg-30%Nd(质量分数)及 Mg-30%Zr(质量分数)中间合金为原料,采用电阻炉熔炼、重力铸造,保护气体为氩气+四氟乙烷(氩气和四氟乙烷的体积比为 4:1)混合气体,最终得到的铸锭尺寸为 d 120 mm×300 mm。铸态合金经 515 °C、48 h 均匀化热

处理后,随炉冷至 480 °C 保温 8 h 后立即挤压;模具温度 480 °C,挤压筒温度 450 °C,挤压比 20:1。

采用 JSM-7900F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察合金样品的微观组织以及拉伸断口形貌进行观察;利用其附件能谱仪(EDS)分析相的成分,并利用电子背散射衍射技术(EBSD)对合金样品的晶粒尺寸和微区织构进行分析。为保证数据标定的可信度在 90%以上,置信指数(Confidential index, CI) CI>0.1。采用 Tecnai G2 F20-TWIN 型热场发射透射电子显微镜(TEM)对合金中的第二相形貌和结构进行分析,并利用其附带的 EDS 分析相的成分。EBSD 制样:电解液为 20%硝酸乙醇溶液(体积分数),电压 20 V,液氮降温至 0 °C 左右。TEM 制样:使用慢速锯 DUDILER 将样品切成厚度 1 mm 左右的薄片,然后用砂纸磨至 50 μm,然后采用 Gatan PIPS 695 离子减薄仪进行减薄,采用液氮冷却,温度为-120 °C。

2 结果与分析

2.1 合金组织与相结构分析

图 1 所示为 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2)挤压态合金的背散射电子像(BSE), 3 种合金中的第二相的类型、形貌、尺寸和分布等随着 Zn 含量的不同有较大的差别。0Zn 合金中出现了平行挤压方向的挤压流线,在挤压流线中分布着许多第二相颗粒(见图 1(a));局部放大,主要有方块状的第二相(见图 1(b))和圆形颗粒(见图 1(c))。EDS 分析表明:方块相 A 的成分为 55.78Mg-9.47Gd-34.75Y(摩尔分数, %),为富 RE 相;圆形颗粒 B 的成分为 78.02Mg-21.98Zr(摩尔分数, %),为富 Zr 颗粒。在 1Zn 和 2Zn 合金中也观察到了富 RE 相(见图 1(d)和(g)中黑色圆圈所示)。富 RE 相中, RE 元素为 Gd/Y, 一般为方块状形貌, FCC 结构,晶格参数 $a=0.53$ nm^[31]。Zr 在镁合金中的溶解度很低,一般做细化剂,起细化晶粒的作用^[26, 32-33]。

1Zn 合金中出现了更为显著的平行挤压方向的挤压流线,在这些挤压流线中分布着许多尺寸更大的第二相颗粒(见图 1(d)),还有许多破碎了小颗粒(见图 1(e)),尺寸为几个微米到十几个微米, EDS 分析结果表明这些颗粒均为 Mg₅(RE, Zn)。应力在大尺寸的 Mg₅(RE, Zn)颗粒附近集中,引起裂纹的

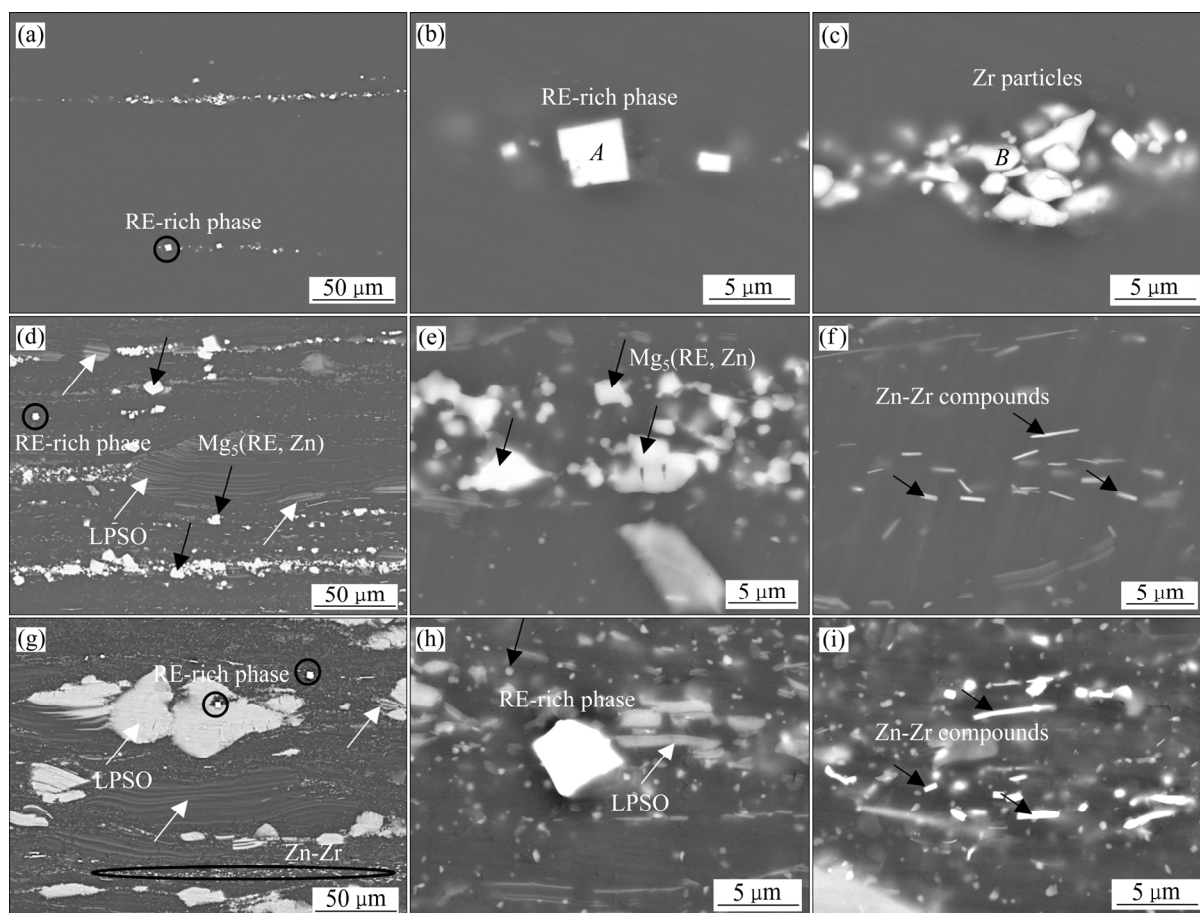


图 1 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2)挤压态合金的微观组织(BSE 像)

Fig. 1 Microstructures (BSE images) of Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2) extruded alloys: (a) 0Zn alloy; (b) 0Zn alloy, RE-rich phase; (c) 0Zn alloy, Zr particles; (d) 1Zn alloy; (e) 1Zn alloy, $Mg_5(RE, Zn)$; (f) 1Zn alloy, Zn-Zr compounds; (g) 2Zn alloy; (h) 2Zn alloy, RE-rich phase; (i) 2Zn alloy, Zn-Zr compounds

萌生, 为裂纹在晶界的扩展提供路径, 导致合金的塑性降低。图 1(d)中, 观察到片层状的 LPSO 结构(白色箭头), 片层状的 LPSO 结构平行于挤压方向, 在挤压变形过程中通过弯曲来协调变形。此外, 1Zn 合金中还观察到沿挤压方向分布的 Zn-Zr 相(见图 1(f))。Zn-Zr 相的形成降低了 α -Mg 基体中的 Zn 的含量, 抑制 LPSO 结构的形成。同时, 促进动态再结晶(DRX), 阻碍晶粒长大, 细化晶粒^[34]。

2Zn 合金中出现了平行挤压方向的挤压流线, 不规则形状的 LPSO 结构、片层状的 LPSO 结构均沿着挤压方向拉长, 并平行于挤压方向(见图 1(g))。在图 1(g)~(i)中观察到大量的亚微米级的细小颗粒, 且在片层状的 LPSO 结构周围出现了析出区, 根据图 4 的 TEM 分析, 亚微米级的细小颗粒为 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒, 于晶内和晶界均有分布。此外,

2Zn 合金也观察到了 Zn-Zr 相(图 1(g)黑色椭圆中), 其放大如图 1(i)所示。

图 2 所示为 Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr 挤压态合金的 HAADF-STEM 像和相应选区电子衍射(SAED)谱。图 2(a)为 0Zn 合金沿 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 带轴观察的 HAADF-STEM 像, 其相应 SAED 谱如图 2(b)所示, 除 α -Mg 基体的衍射斑点外并无其他衍射斑点, 表明并没有细小的析出相析出。图 2(a)中观察到大量的位错线, 大部分位错轨迹平行于 $(0001)_\alpha$ 基面。

图 3 所示为 Mg-7Gd-5Y-1Nd-1Zn-0.5Zr 挤压态合金的 HAADF-STEM 像和相应 SAED 谱。如图 3(a)所示, 在晶内沿着 $(0001)_\alpha$ 分布着致密细小的针状结构, 相应的 SAED 谱如图 3(a)右上角所示, 在主衍射斑点间出现芒线, 表明这些针状结构为亚稳的 LPSO 结构构建块^[20, 23], 在三维上为片层状。图 3(b)

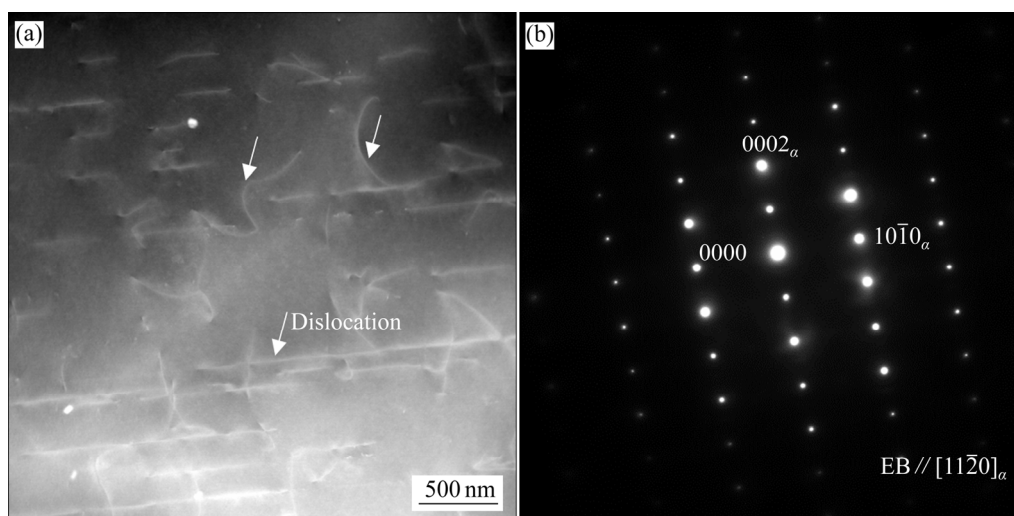


图 2 Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr 挤压态合金的 HAADF-STEM 像和相应的 SAED 谱

Fig. 2 HAADF-STEM image and corresponding SAED pattern of Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr extruded alloy: (a) HAADF-STEM image; (b) Corresponding SAED pattern

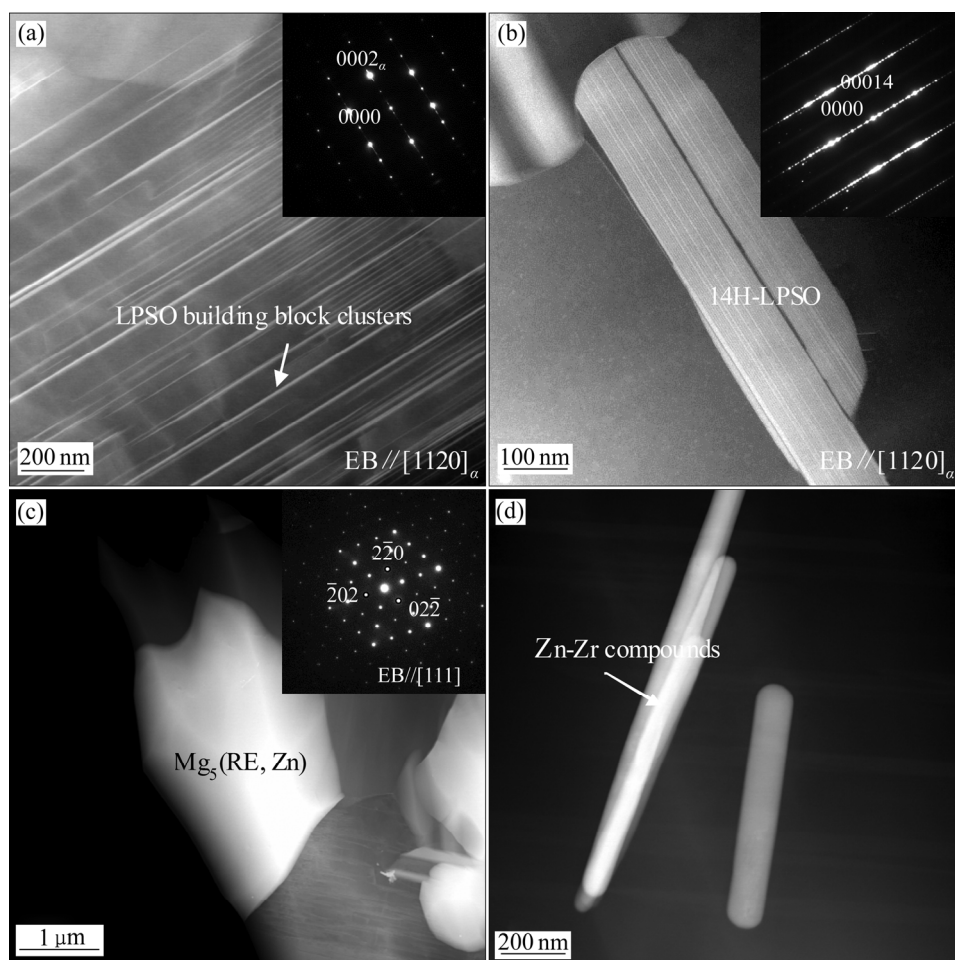


图 3 Mg-7Gd-5Y-1Nd-1Zn-0.5Zr 挤压态合金的 HAADF-STEM 像和相应的 SAED 谱

Fig. 3 HAADF-STEM images and corresponding SAED patterns of Mg-7Gd-5Y-1Nd-1Zn-0.5Zr extruded alloy: (a) Metastable LPSO building block clusters and corresponding SAED pattern; (b) 14H-LPSO phase and corresponding SAED pattern; (c) $Mg_5(RE, Zn)$ phase and corresponding SAED pattern; (d) Zn-Zr compounds

为短棒状结构沿 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 带轴观察的 HAADF-STEM 像, 右上角插图为相应的 SAED 谱图, 在 $(0000)_{\alpha}$ 和 $(0002)_{\alpha}$ 之间有十三个衍射斑点, 表明其为 14H-LPSO 结构。这些短棒状的 LPSO 结构是片层状的 LPSO 结构在挤压过程断裂形成的。图 3(c)为 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒的 HAADF-STEM 像, 其 EDS 的分析结果为 82.38Mg-7.09Gd-5.26Y-2.88Nd-2.38Zn (摩尔分数, %), 右上角插图为相应的 SAED 谱图, $Mg_5(RE, Zn)$ 相为 FCC 结构, 晶格参数为 $a=2.24$ nm。图 3(d)为 Zn-Zr 相的 HAADF-STEM 像, 呈短棒状, 其 EDS 的分析结果为 41.50Mg-18.89Zn-39.62Zr (摩尔分数, %)。

图 4 所示为 Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr 挤压态合金的 HAADF-STEM 像和 SAED 谱。图 4(a)沿 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 带轴观察的 HAADF-STEM 像, 在晶内沿着 $(0001)_{\alpha}$ 分布着大量细小片层状亚稳的 LPSO 结构构

建块, 在晶内和晶界均匀分布着亚微米级的第二相颗粒。图 4(b)所示为图 4(a)相应的 SAED 谱, 在主衍射斑点间出现芒线, 为亚稳的 LPSO 结构构建块, 其放大图如图 4(d)所示。图 4(a)中第二相颗粒的 EDS 分析结果为 86.00Mg-6.16Gd-3.93Y-2.67Nd-1.24Zn (摩尔分数, %), 相应的 SAED 谱如图 4(c)所示, 表明这些第二相颗粒为 $Mg_5(RE, Zn)$ 相。大量均匀分布的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒能起到第二相强化的作用, 提高合金的强度。同时, 晶界上的 $Mg_5(RE, Zn)$ 能够发挥钉扎晶界的作用, 阻碍晶粒长大。图 4(e)所示为片层状 LPSO 结构沿 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 带轴观察的 HAADF-STEM 像, 右上角插图为 LPSO 结构相应的 SAED 谱, 为 14H-LPSO 结构。LPSO 结构通过弯曲, 扭折实现协调变形, 扭折变形的典型形貌如图 4(f)所示。在大变形量的条件下, LPSO 结构难以通过弯曲, 扭折实现协调变形, 会发生断裂(图

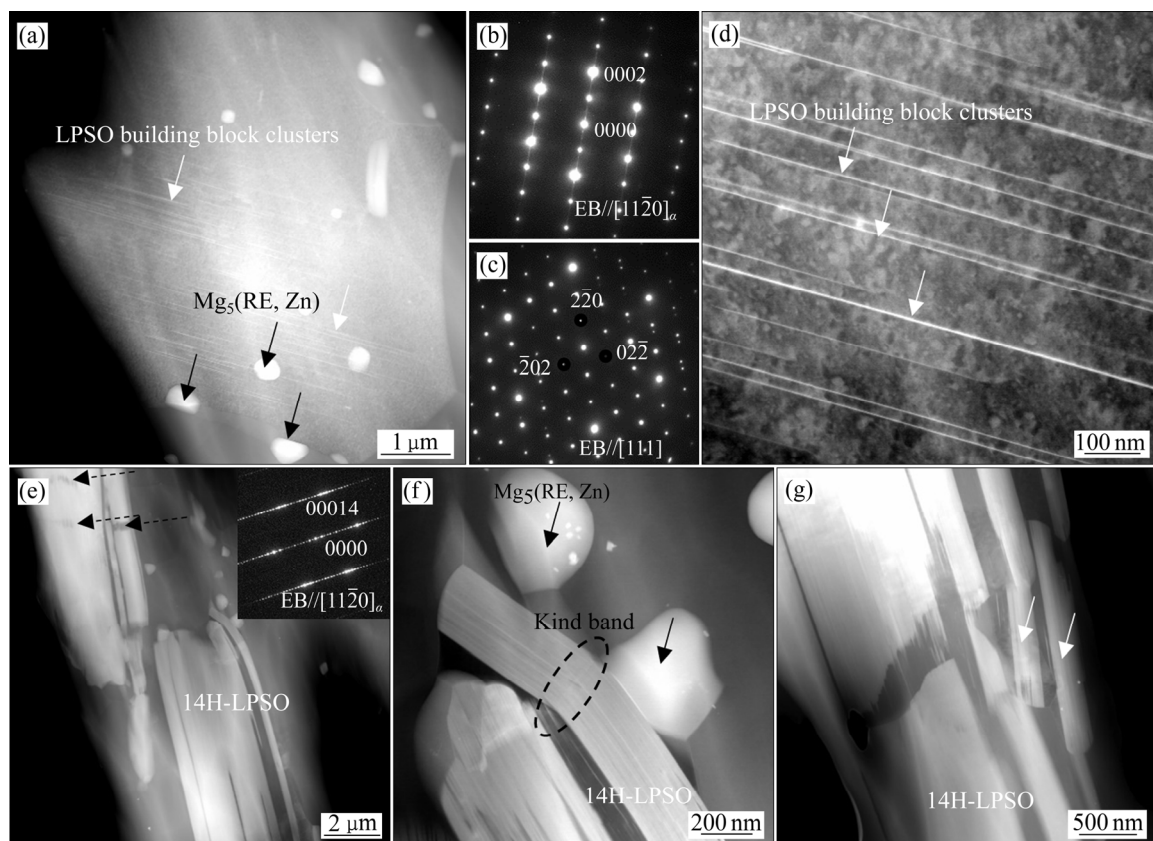


图 4 Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr 挤压态合金的 HAADF-STEM 像和 SAED 谱

Fig. 4 HAADF-STEM images and corresponding SAED patterns of Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr extruded alloy: (a) HAADF-STEM image; (b) Corresponding SAED pattern from $[11\bar{2}0]_{\alpha}$; (c) SAED pattern of $Mg_5(RE, Zn)$ phase from $[111]$; (d) HAADF-STEM image of LPSO building block clusters; (e) HAADF-STEM image of 14H-LPSO structure and corresponding SAED pattern from $[11\bar{2}0]_{\alpha}$; (f) HAADF-STEM image of kind band; (g) HAADF-STEM image of breakage part of 14H-LPSO structure

4(c)中黑色虚线箭头所示),其放大的典型形貌如图4(g)所示,比较厚的片层状 LPSO 结构断裂的接口处出现大量丝状的 LPSO 结构物,这与 LPSO 结构沿 $[0001]_{\alpha}$ 周期排列有关。图 4(g)中白色箭头所示为片层状 LPSO 结构在挤压过程中断裂形成的小片段。

比较 3 种合金挤压态的微观组织可以发现:3 种合金均出现明显的挤压流线,但挤压流线上的第二相的种类、数量和分布均有较大差别。0Zn 合金中第二相主要为方块 RE 相和富 Zr 颗粒;1Zn 合金中观察到 LPSO 结构, $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒, 方块 RE 相和 Zn-Zr 相;2Zn 合金中同样观察到 LPSO 结构, $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒, 方块 RE 相和 Zn-Zr 相。在 Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr 合金中添加 Zn 元素,不仅促进 LPSO 结构的形成,也促进 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒的析出,且 Zn 元素能与 Zr 元素形成 Zn-Zr 相。LPSO 结构的含量随 Zn 含量的增加而增加,1Zn 合金中观察到片层状 LPSO 结构和亚稳的 LPSO 结构构建块;2Zn 合金中能观察到 3 种不同形貌的 LPSO 结构:不规则形状的 LPSO 结构,片层状 LPSO 结构和亚稳的 LPSO 结构构建块。 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒的含量随 Zn 含量的增加而减小,且尺寸和分布均发生明显变化。1Zn 合金中沿挤压方向分布有许多大尺寸微米级的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒和大尺寸 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒破碎后的小颗粒,这些 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒主要分布在晶界上。2Zn 合金中亚微米级的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒均匀分布于晶内和晶界处,数量多且均匀分布,尺寸比 1Zn 的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒小 1~2 个数量级,在晶界处能钉扎晶界,阻碍晶粒长大。1Zn 合金中在均匀化热处理过程中,第二相回溶充分,镁基体中 RE/Zn 过饱和度较高,容易析出大尺寸的 $Mg_5(RE, Zn)$ 相颗粒。2Zn 合金中形成的 LPSO 结构消耗了大量的 RE/Zn 元素,大大减少了 α -Mg 基体中的过饱和度,在挤压变形过程析出均匀分布的亚微米级的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒。

2.2 挤压态合金的组织与动态再结晶分析

用 EBSD 技术对 3 种 Mg-7Gd-5Y-1Nd- x Zn-0.5Zr ($x=0, 1, 2$) 挤压态合金进行了分析,3 种合金的反极图面分布图和反极图(Inverse pole figure, IPF)与 $\langle 0001 \rangle$ 、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ // 挤压轴(Extrusion direction,

ED)的面分布图列于图 5。图 5 中黑色区域为 EBSD 未识别的相,通过与微观组织(见图 1)对比可知,图 5(b)中黑色区域为 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒在电解抛光时腐蚀掉形成的孔洞;图 5(c)中黑色区域为不规则形状的 LPSO 结构,通过软件未能将其标定出来,根据 LPSO 结构与 α -Mg 基体 IQ 值的显著差别,去掉大块不规则的 LPSO 结构,只保留 α -Mg 基体的数据。由于这是挤压棒材,只能确定 ED 方向,其他两个方向难以确定,故把 ED 作为 Z 轴进行处理数据分析。

3 种 Mg-7Gd-5Y-1Nd- x Zn-0.5Zr($x=0, 1, 2$)挤压态合金的 DRX 率分别为 99.1%、95.5%和 82.1%(定义晶粒内平均取向差小于 0.8 为发生了 DRX),随 Zn 含量增加,DRX 率减少。2Zn 合金中出现了 un-DRX 的变形大晶粒和 DRX 小晶粒的双模结构,这种结构的存在,能提高镁合金的力学性能^[32]。变形大晶粒内部有大量的片层状 LPSO 结构(图 5(c)和(i)中黑色箭头所示),表明片层状的 LPSO 结构能够阻碍 DRX。

从图 5(a)~(c)中可以明显看出,3 种挤压态合金的晶粒尺寸明显减小,晶粒尺寸分别为 20 μm 、11 μm 和 8.9 μm ,2Zn 合金中 DRX 小晶粒的平均晶粒尺寸为 4.3 μm 。晶粒尺寸按 GB/T 36165—2018^[35] 计算,统计晶粒在 1500 个以上。晶粒细化的主要原因:1) LPSO 结构不仅能在热处理过程中阻碍晶粒长大,使得挤压前得 3 种合金原始晶粒大小随 Zn 含量增加而减小,也能在挤压过程中,阻碍晶粒长大;2) 2Zn 合金中分布的亚微米级 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒可促进 DRX,并在晶界处能钉扎晶界,阻碍晶粒长大等。此外,在挤压过程中,0Zn 合金挤压流线上的第二相颗粒可细化晶粒(图 5(a)和(g)黑色椭圆所示)。片层状的 LPSO 结构可以阻碍 DRX 过程中晶粒的长大(图 5(b)和(h)中白色椭圆所示),细化晶粒。片层状的 LPSO 结构抑制晶格在初始晶界附近的旋转,也阻止了晶粒边界的迁移。

图 5(d)~(f)所示为 Mg-7Gd-5Y-1Nd- x Zn-0.5Zr ($x=0, 1, 2$)挤压态合金沿 $[001]$ 方向(ED)的反极图(IPF)。结果表明,0Zn 和 1Zn 合金的组织类型均为 $\langle 0001 \rangle$ // ED 组织, $\langle 0001 \rangle$ 基面垂直于挤压方向,极值分别为 3.593 和 8.941;2Zn 合金的组织明显弱化,且组织类型有两种 $\langle 0001 \rangle$ // ED 和 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ // ED(基面

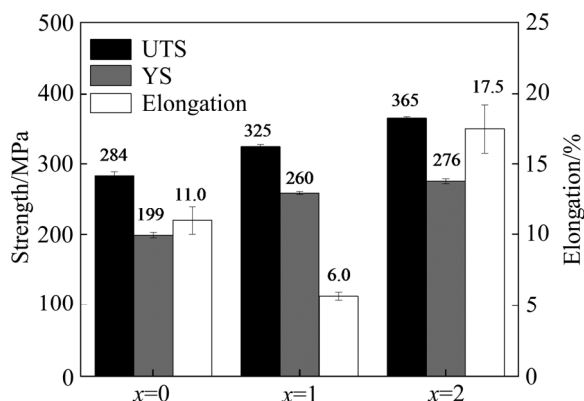


图 6 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2, 质量分数, %) 挤压态合金的室温力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr (x=0, 1, 2, mass fraction, %) extruded alloys at room temperature

的室温力学性能, 可知, 随 Zn 含量的升高, 抗拉强度(UTS)和屈服强度(YS)均升高; 2Zn 合金获得了最优的力学性能。

图 7 所示为 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2)挤压态合金断口形貌。0Zn 合金的断口表面形貌为韧窝状, 为典型的韧性断裂特征。1Zn 合金断口表面形貌为韧窝状, 在韧窝中心有大量微米级的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒存在, 这些 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒中存在微裂纹。在拉伸变形过程, 大尺寸的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒与 $\alpha-Mg$ 界面处出现应力, 萌生裂纹, 严重地降低了该合金的伸长率^[39]。2Zn 合金断口表面除了大量的韧窝外, 还观察到许多撕裂棱, 这些撕裂棱均出现在块状 LPSO 结构相处, 且与镁基体间没有明显的界限, 结合 TEM 的结果, 裂纹应起源于块状 LPSO 结构在挤压过程中形成的断口处。

金属材料强化的基本途径是阻碍位错运动, 与微观组织结构相关^[15]。根据 EBSD 分析的结果, Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2)挤压态合金的晶粒尺寸随 Zn 含量的增加逐渐减小。根据 Hall-Petch 关系 $\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ (σ_y 为屈服强度, σ_0 为晶格摩擦力, K 为常数, d 为晶粒尺寸)可知, 晶粒尺寸越小, 合金的屈服强度越大。同时, 晶粒尺寸减小, 还能提高合金的塑性和韧性。

1Zn 合金存在的 LPSO 结构、 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒和 Zn-Zr 相起到第二相强化的作用, 但 1Zn 合金 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒的尺寸较大, 应力在这些大颗粒的

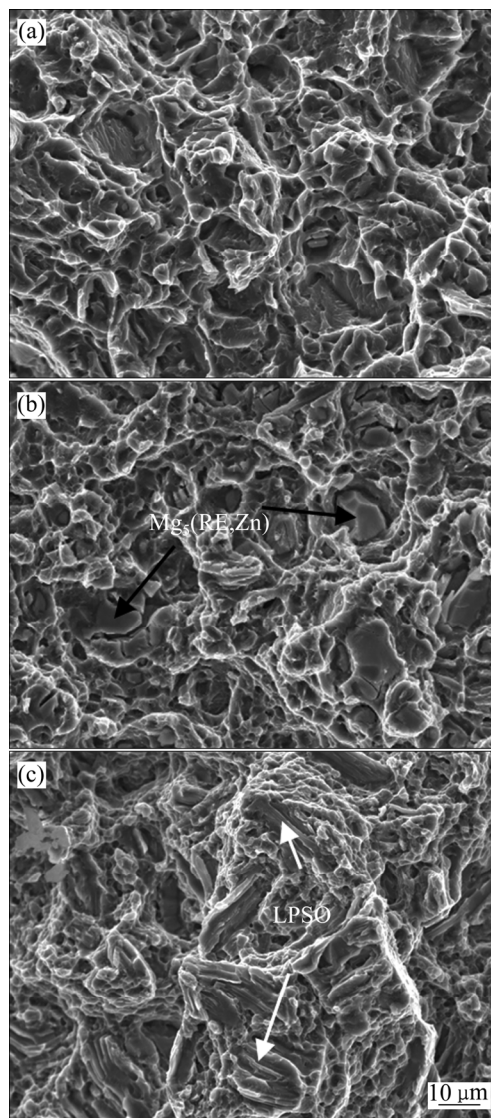


图 7 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2)挤压态合金断口形貌

Fig. 7 Microstructures of fracture position of tensile specimens of Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr (x=0, 1, 2) extruded alloys: (a) 0Zn alloy; (b) 1Zn alloy; (c) 2Zn alloy

$Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒附近集中, 引起裂纹的萌生, 为裂纹在晶界的扩展提供路径, 导致合金的塑性降低。2Zn 合金中的 LPSO 结构相, 均匀分布的亚微米级 $Mg_5(RE, Zn)$ 相起第二相强化作用; 不规则形状 LPSO 结构可以起到纤维强化的作用。LPSO 结构相为塑韧相, 在提高合金强度的同时, 还能提高合金的塑性。LPSO 结构强韧化的机理主要有: 1) LPSO 结构能有效促进变形过程中 DRX 晶粒的细化; 2) LPSO 结构弱化织构, 提高镁合金的塑性; 3) LPSO 结构与 Mg 基体完全共格; 4) LPSO 结构扭折变形。

在这三种合金均未观察到孪晶, $\{1001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ 基面滑移主导镁合金室温下的塑性变形。图 8 所示为 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2) 挤压态合金 $\langle 0001\rangle\langle 11\bar{2}0\rangle$ 的 Schmid 因子分布直方图, 平均 Schmid 因子分别 0.27、0.24 和 0.31。1Zn 合金中的 Schmid 因子最低, 表明其基面滑移难以激活。统计 3 种合金挤压态的 Schmid 因子在 0.4~0.5 的分数, 分别为 26.14%、21.44%和 37.77%, 进一步表明对 1Zn 合金, 基面滑移难以激活启动。再结合图 4 中

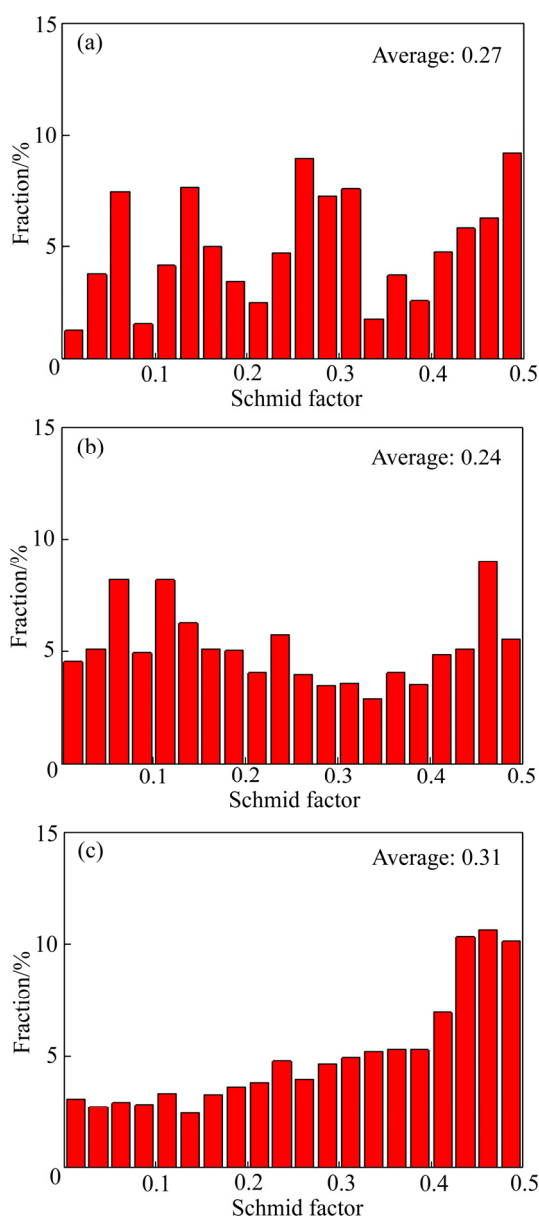


图 8 Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr(x=0, 1, 2) 挤压态合金 $\langle 0001\rangle\langle 11\bar{2}0\rangle$ 的 Schmid 因子分布直方图

Fig. 8 Schmid factor distribution histograms of $\langle 0001\rangle\langle 11\bar{2}0\rangle$ for Mg-7Gd-5Y-1Nd-xZn-0.5Zr (x=0, 1, 2) extruded alloys: (a) 0Zn alloy; (b) 1Zn alloy; (c) 2Zn alloy

$\langle 0001\rangle//ED$ 的面分数(9.1%、27.0%和 5.6%), 1Zn 合金中载荷方向垂直滑移面的面分数最多, 易发生局部解理断裂, 降低合金的塑性。

3 结论

1) 在 Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr 中添加 Zn 元素, 不仅能形成 LPSO 结构, 也促进了 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒的析出。LPSO 结构的数量及形貌, $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒的大小及分布与 Zn 含量有关。1Zn 合金中观察到片层状 LPSO 结构和亚稳的 LPSO 结构构建块; 2Zn 合金中能观察到 3 种不同形貌的 LPSO 结构: 不规则形状的 LPSO 结构, 片层状 LPSO 结构和亚稳的 LPSO 结构构建块。1Zn 合金中沿挤压方向分布有许多大尺寸的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒, 主要分布在晶界上; 2Zn 合金中亚微米级的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒均匀分布于晶内和晶界处, 尺寸比 1Zn 的 $Mg_5(RE, Zn)$ 颗粒小 1~2 个数量级。

2) 3 种挤压态合金的晶粒尺寸随着 Zn 含量的增加而减小; DRX 率随 Zn 含量的增加而降低; 0Zn 与 1Zn 合金均为 $\langle 0001\rangle//ED$ 织构, 2Zn 合金为 $\langle 0001\rangle//ED$ 织构和 $\langle 10\bar{1}0\rangle//ED$ 混合织构, 且织构明显弱化。DRX 晶粒为 $\langle 0001\rangle//ED$ 织构; 变形大晶粒为 $\langle 10\bar{1}0\rangle//ED$ 织构。

3) 2Zn 合金获得了最优的力学性能, 其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 365 MPa、276 MPa 和 17.5%。主要归因于晶粒细化的晶界强化作用, LPSO 结构、亚微米级 $Mg_5(RE, Zn)$ 相、Zn-Zr 相的第二相强化作用与动态再结晶晶粒和变形晶粒共存的双模结构。

REFERENCES

- [1] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望[J]. 载人航天, 2016, 22(3): 281-292.
WU Guo-hua, CHEN Yu-shi, DING Wen-jiang. Current research, application and future prospect of magnesium alloys in aerospace industry[J]. Manned Spaceflight, 2016, 22(3): 281-292.
- [2] 付彭怀, 彭立明, 丁文江. 汽车轻量化技术: 铝/镁合金及其成型技术发展动态[J]. 中国工程科学, 2018, 20(1): 84-90.
FU Peng-huai, PENG Li-ming, DING Wen-jiang.

- Automobile lightweight technology: Development trends of aluminum/magnesium alloys and their forming technologies[J]. Strategic Study of CAE, 2018, 20(01): 84–90.
- [3] 袁杰, 郭宝会. Mg合金在汽车工业中的应用进展[J]. 铸造技术, 2017(12): 2799–2804.
- YUAN Jie, GUO Bao-hui. Research advances of magnesium alloys in automobile applications[J]. Foundry Technology, 2017(12): 2799–2804.
- [4] 杨程, 杜红星, 刘晓平. 镁合金在3C产品中应用现状及前景展望[J]. 铸造设备研究, 2005(6): 46–49.
- YANG Cheng, DU Hong-xing, LIU Xiao-ping. Application and developing tendency of magnesium alloys in 3C products[J]. Foundry Equipment and Technology, 2005(6): 46–49.
- [5] NIE J F. Precipitation and hardening in magnesium alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(11): 3891–3939.
- [6] 曾小勤, 史泉颖. 稀土镁合金强韧性设计与开发[J]. 航空材料学报, 2017, 37(1): 18–25.
- ZENG Xiao-qin, SHI Xiao-ying. Strengthening and toughening design and development of Mg-rare earth alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(1): 18–25.
- [7] JUNG I H, SANJARI M, KIM J, et al. Role of RE in the deformation and recrystallization of Mg alloy and a new alloy design concept for Mg-RE alloys[J]. Scripta Materialia, 2015, 102: 1–6.
- [8] ZHANG Jing-huai, LIU Shu-juan, WU Rui-zhi, et al. Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: Focusing on Mg-Gd and Mg-Y systems[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(3): 277–291.
- [9] 吴文祥, 靳丽, 董杰, 等. Mg-Gd-Y-Zr 高强耐热镁合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2709–2718.
- WU Wen-xiang, JIN Li, DONG Jie, et al. Research progress of high strength and heat resistant Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11): 2709–2718.
- [10] PENG Q M, WU Y M, FANG D Q, et al. Microstructures and properties of Mg-7Gd alloy containing Y[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430(1): 252–256.
- [11] 李扬欣, 曾小勤. 高强塑积镁稀土合金的研究进展[J]. 航空材料学报, 2018, 38(4): 4–13.
- LI Yang-xin, ZENG Xiao-qin. A review on Mg-RE alloys with high product of strength and elongation[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(4): 4–13.
- [12] HONMA T, OHKUBO T, KAMADO S, et al. Effect of Zn additions on the age-hardening of Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2Zr alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55(12): 4137–4150.
- [13] XU D, HAN E, XU Y. Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys: A review[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2016, 26(2): 117–128.
- [14] 李响, 毛萍莉, 王峰, 等. 长周期有序堆垛相(LPSO)的研究现状及在镁合金中的作用[J]. 材料导报, 2019, 33(4): 1182–1189.
- LI Xiang, MAO Ping-li, WANG Feng, et al. A literature review on study of long-period stacking ordered phase and its effect on magnesium alloys[J]. Materials Review, 2019, 33(4): 1182–1189.
- [15] WANG Ya-fei, ZHANG Fan, WANG Yu-tian, et al. Effect of Zn content on the microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 745: 149–158.
- [16] ZHOU Xiao-jie, LIU Chu-ming, GAO Yong-hao, et al. Microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys filled with intragranular LPSO phases[J]. Materials Characterization, 2018, 135: 76–83.
- [17] WU X, PAN F, CHENG R. Formation of long period stacking ordered phases in Mg-10Gd-1Zn-0.5Zr (wt.%) alloy[J]. Materials Characterization, 2019, 147: 50–56.
- [18] ONO A, ABE E, ITOI T, et al. Microstructure evolutions of rapidly-solidified and conventionally-cast $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloys[J]. Materials Transactions, 2008, 49(5): 990–994.
- [19] ZHU Y M, MORTON A J, NIE J F. The 18R and 14H long-period stacking ordered structures in Mg-Y-Zn alloys[J]. Acta Materialia, 2010, 58(8): 2936–2947.
- [20] CHEN Tao, CHEN Zhi-yong, SHAO Jian-bo, et al. Evolution of LPSO phases in a Mg-Zn-Y-Gd-Zr alloy during semi-continuous casting, homogenization and hot extrusion[J]. Materials & Design, 2018, 152: 1–9.
- [21] CHEN Tao, CHEN Zhi-yong, SHAO Jian-bo, et al. The role of long-period stacking ordered phases in the deformation behavior of a strong textured Mg-Zn-Gd-Y-Zr alloy sheet processed by hot extrusion[J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 750: 31–39.
- [22] WU Xia, PAN Fu-sheng, CHENG Ren-ju, et al. Effect of morphology of long period stacking ordered phase on mechanical properties of Mg-10Gd-1Zn-0.5Zr magnesium

- alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 726: 64–68.
- [23] XU Chao, NAKATA T, QIAO Xiao-guang, et al. Effect of LPSO and SFs on microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy[J]. *Scientific reports*, 2017, 7: 40846.
- [24] KIM J K, KO W S, SANDLEOBES S, et al. The role of metastable LPSO building block clusters in phase transformations of an Mg-Y-Zn alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 112: 171–183.
- [25] LI M, WANG X, FENG Q Y, et al. The effect of morphology of the long-period stacking ordered phase on mechanical properties of the Mg-7Gd-3Y-1Nd-1Zn-0.5Zr (wt.%) alloy[J]. *Materials Characterization*, 2017, 125: 123–133.
- [26] 石洪吉, 邓运来, 张凯, 等. Nd含量对Mg-6Gd-2.5Y-0.5Zr合金显微组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(9): 1785–1793.
- SHI Hong-ji, DENG Yun-lai, ZHANG Kai, et al. Effects of Nd addition on microstructure and mechanical properties of Mg-6Gd-2.5Y-0.5Zr alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(9): 1785–1793.
- [27] YU Zi-jian, XU Chao, MENG Jian, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of as-extruded Mg-Gd-Y-Zr alloy with Zn and Nd additions[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2018, 713: 234–243.
- [28] 刘伟. Mg-Gd-Y-Zn系合金时效析出行为的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2019.
- LIU Wei. Study on the precipitation behavior of Mg-Gd-Y-Zn based alloys during aging treatment[D]. Beijing: Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, 2019.
- [29] 李永军, 张奎, 李兴刚, 等. 挤压变形对Mg-5.0Y-7.0Gd-1.3Nd-0.5Zr合金组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(9): 1692–1697.
- LI Yong-jun, ZHANG Kui, LI Xing-gang, et al. Influence of extrusion on microstructures and mechanical properties of Mg-5.0Y-7.0Gd-1.3Nd-0.5Zr magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(9): 1692–1697.
- [30] LI Ting, DU Zhi-wei, ZHANG Kui, et al. Characterisation of precipitates in a Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr alloy aged to peak-ageing plateau[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 574: 174–180.
- [31] LI Ting, ZHANG Kui, LI Xing-gang, et al. Dynamic precipitation during multi-axial forging of an Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2013, 1(1): 47–53.
- [32] XU C, NAKATA T, FAN G H, et al. Microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Gd-Y-Zn alloy with Mn or Zr addition[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(14): 10473–10488.
- [33] ZHANG Jin-shan, ZHANG Wen-bo, BIAN Li-ping, et al. Study of Mg-Gd-Zn-Zr alloys with long period stacking ordered structures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 585: 268–276.
- [34] BASU I, AI-AAMMAN T. Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium[J]. *Acta Materialia*, 2014, 67: 116–133.
- [35] GB/T 36165—2018. 金属平均晶粒度的测定电子背散射衍射(EBSD)法[S].
- GB/T 36165—2018. Determination of average grain size of metal electron backscatter diffraction (EBSD) method[S].
- [36] XU C, NAKATA T, QIAO X G, et al. Ageing behavior of extruded Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn0.4Zr (wt.%) alloy containing LPSO phase and γ' precipitates[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 43391.
- [37] CHI Y Q, XU C, QIAO X G, et al. Effect of trace zinc on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Gd-Y-Zr alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 416–427.
- [38] ROBSON J D, TWIER A M, LORIMER G W, et al. Effect of extrusion conditions on microstructure, texture, and yield asymmetry in Mg-6Y-7Gd-0.5 wt% Zr alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(24): 7247–7256.
- [39] YU Zi-jian, XU Chao, MENG Jian, et al. Effects of extrusion ratio and temperature on the mechanical properties and microstructure of as-extruded Mg-Gd-Y-(Nd/Zn)-Zr alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 762: 138080.

Microstructures and mechanical properties of extruded Mg-7Gd-5Y-1Nd- x Zn-0.5Zr ($x=0, 1, 2$) alloys

PENG Yong-gang^{1,2,3,4}, DU Zhi-wei^{1,2,3,4}, LI Yong-jun⁵, LI-Ting^{1,2,3,4}, HAN Xiao-lei^{1,2,4}, MA Ming-long⁵,
PANG Zheng^{1,2,3,4}, XU Yun-pei^{1,2,4}, LI Cong^{1,2,4}, YUAN Jia-wei⁵, SHI Guo-liang⁵

1. National Center of Analysis and Testing for Nonferrous Metals and Electronic Materials, GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088, China;
2. China United Test and Certification Co., Ltd., Beijing 101407, China;
3. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;
4. Guobiao (Beijing) Testing and Certification Co., Ltd., Beijing 101407, China;
5. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes, GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407

Abstract: The microstructure and mechanical properties of extruded Mg-7Gd-5Y-1Nd- x Zn-0.5Zr ($x=0, 1, 2$, mass fraction, %) alloys were investigated by scanning electron microscope(SEM), transmission electron backscattered diffraction(EBSD) and high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy(HAADF-STEM). The addition of Zn element can form long period stacking ordered (LPSO) structures, promote the precipitation of $Mg_5(RE, Zn)$ phases and form Zn-Zr compounds with Zr element. LPSO structures can not only restrict grain growth, refines grain, but also prevent dynamic recrystallization, resulting in dynamic recrystallization grains and deformable grains coexisted, the DRX grains with a $\langle 0001 \rangle // ED$ texture, and the deformed grains with $\langle 10\bar{1}0 \rangle // ED$ texture. The large size micron-scale $Mg_5(RE, Zn)$ particles can reduce the toughness and plasticity of the alloy, the uniformly distributed submicron-scale $Mg_5(RE, Zn)$ particles play the role of second phase strengthening and can nail grain boundaries, and hinder grain growth. For three extruded alloys, the Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr alloy obtains the optimal mechanical properties, the tensile strength, yield strength and elongation are 365 MPa, 276 MPa and 17.5%, respectively.

Key words: magnesium alloys; extrusion; long-period stacking ordered (LPSO) structures; HAADF-STEM; mechanical properties

Foundation item: Project(51871195) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-02-25; **Accepted date:** 2020-10-08

Corresponding author: DU Zhi-wei; Tel: +86-10-82241349-8009; E-mail: duzhiwei@gbtcgroup.com

LI Yong-jun; Tel: +86-13601076520; E-mail: liyongjun8158@163.com

(编辑 李艳红)