

文章编号: 1004 - 0609(2005)06 - 0917 - 06

# Mn, Zr 对 Mg-Gd-Y 合金组织与力学性能的影响<sup>①</sup>

彭卓凯, 张新明, 陈健美, 肖 阳, 蒋 浩, 邓桢桢  
(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 研究了微量 Mn、Zr 对 Mg-13% Gd 和 Mg-9% Gd-4% Y 合金铸态和挤压后的微观组织及力学性能的影响。结果表明: 在铸态, 含 Zr 合金的晶粒明显小于不含 Zr 的合金, 而 Mn 对合金的铸态显微组织影响不大; 将 Mg-9% Gd-4% Y-0.6% Mn 和 Mg-9% Gd-4% Y-0.6% Zr 合金挤压后, 都可以得到非常细小均匀的等轴晶, 晶粒尺寸约 14 μm; 这两个合金在挤压时效态(T5)的力学性能都明显优于 WE54 合金的, 且 Mg-9% Gd-4% Y-0.6% Zr 合金比 Mg-9% Gd-4% Y-0.6% Mn 合金性能更好。

**关键词:** Mg-Gd-Y-Zr(Mn) 合金; 显微组织; 晶粒细化; 力学性能

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

## Effects of Mn, Zr on microstructure and properties of Mg-Gd-Y alloys

PENG Zhuo-kai, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, XIAO Yang,  
JIANG Hao, DENG Zhen-zhen  
(School of Materials Science and Engineering,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The effect of small amount of Mn and Zr on the microstructure and mechanical properties of Mg-13% Gd and Mg-9% Gd-4% Y alloys was studied. The results show that the grains of the Zr-containing alloys are much finer than those of the Zr free alloys in as-cast, and Mn has little effect on the as-cast microstructure. After Mg-9% Gd-4% Y-0.6% Mn alloy and Mg-9% Gd-4% Y-0.6% Zr alloy are extruded, the very fine particle about 14 μm and uniform grains are obtained. The mechanical properties of the two alloys at the extruded-T5 state are all better than those of the WE54 alloy, and the properties of the Mg-9% Gd-4% Y-0.6% Zr alloy are superior to those of the Mg-9% Gd-4% Y-0.6% Mn alloy.

**Key words:** Mg-Gd-Y-Zr(Mn) alloy; microstructure; grain refinement; mechanical properties

镁合金具有密度低、比强度比刚度高、尺寸稳定、电磁屏蔽好、切削加工性及充型流动性好等优点, 早已引起航天、航空和汽车工业的关注<sup>[1, 2]</sup>。但是镁合金高温力学性能较差。这严重限制了镁合金的广泛应用。WE54 和 WE43 具有较高的室温和高温强度, 被认为是目前较成功的耐热镁合金<sup>[3-5]</sup>。但根据 Drits 等<sup>[6]</sup>的研究, 含 Mn 的 Mg-Gd-Y 合金

具有非常优异的室温和高温力学性能。近期日本学者的研究结果也表明<sup>[7-10]</sup>, 含 Zr Mg-Gd 合金的耐热性能也优于 WE 系列合金。

Mn 在应用最广泛的 AZ91 镁合金中是一种不可缺少的合金元素, 它不影响合金的力学性能, 但它可形成 Fe-Mn-Al 金属间化合物而显著提高合金的耐蚀性能<sup>[11]</sup>。Mn 对 Mg-Gd 合金的力学性能是

① 基金项目: 国防预研基金资助项目(51412020304QT7106); 国家高技术研究发展计划资助项目(03AA741043); 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY4051)

收稿日期: 2004-12-10; 修订日期: 2005-02-23

作者简介: 彭卓凯(1979-), 男, 硕士。

通讯作者: 张新明, 教授, 博士; 电话: 0731-8830265; E-mail: xmzhang@mail.csu.edu.cn

否有影响尚有待进一步研究。Zr 在不含 Al 的镁合金中是一种强有力的晶粒细化剂, 但 Zr 同样也能去除 Fe 等杂质而提高合金的耐蚀性<sup>[12]</sup>。本文作者旨在探明含 Mn 或含 Zr Mg-Gd 合金的组织与力学性能, 为开发更好的耐热高强镁合金提供理论依据。

## 1 实验

6 种合金的名义成分及实测成分见表 1。值得注意的是, 在 6 种名义成分合金中, Gd 和 Y 的质量分数之和都为 13%。6 种合金都在电阻炉及低碳钢坩锅中熔炼。合金元素 Gd, Y, Zr 分别以 Mg-Gd, Mg-Y, Mg-Zr 中间合金的形式加入。Mn 以 MnCl<sub>2</sub> 干燥粉末的形式加入, 在熔体中由于有 MnCl<sub>2</sub> + Mg = MgCl<sub>2</sub> + Mn 反应发生, Mn 较易熔入, 且生成的 MgCl<sub>2</sub> 可以起保护作用。合金的熔炼及浇注温度都为 770 °C。熔体浇注到一个内径为 60 mm 且被预热到 200 °C 的铁模中。一部分铸锭样品进行固溶时效处理(固溶 520 °C + 8 h 水淬; 时效 225 °C), 一部分样品均匀化(520 °C + 8 h)后在 400 °C 下挤压, 挤压比为 36:1。挤压后试样直接在 225 °C 下时效(T5)。

表 1 制得合金的名义成分和实测成分

Table 1 Nominal and measured composition of prepared alloys (mass fraction, %)

Alloy	Gd	Y	Mn	Zr	Mg
Mg-13Gd	12.6	-	-	-	Bal.
Mg-13Gd+0.6Mn	12.5	-	0.65	-	Bal.
Mg-13Gd+0.6Zr	12.6	-	-	0.55	Bal.
Mg-9Gd+4Y	8.6	3.5	-	-	Bal.
Mg-9Gd+4Y-0.6Mn	8.7	3.7	0.64	-	Bal.
Mg-9Gd+4Y-0.6Zr	8.8	3.5	-	0.56	Bal.

合金微观组织分析在 POLYvar-met 光学显微镜和配有能谱仪的 KYKY2800 扫描电镜下进行。晶粒尺寸在光学显微镜下用平均截线法测量, 以平均晶粒直径表示。硬度在小负荷维氏硬度计上测定, 负荷为 49 N, 加载时间为 20 s。室温和高温拉伸分别在 CSS44100 电子万能试验机和 Instron8032 上进行。合金的化学成分在 JY38S 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 铸态组织及力学性能

图 1 所示为 6 种合金在铸态下的光学显微组织。从图中可以看出, 不含 Zr 的 4 种合金即 Mg-13Gd, Mg-13Gd+0.6Mn, Mg-9Gd+4Y, Mg-9Gd+4Y-0.6Mn 都表现为非常粗大的枝晶结构, 平均晶粒尺寸都在 1000 μm 以上, 在晶界上或枝晶之间都分布有大量的富溶质相, 在某些晶粒内还存在大量的细小孪晶(如图 1 箭头所指), 这些孪晶在高倍下将看得更清楚(本文未给出)。将单独加 Gd 与同时添加 Gd, Y 的两种合金 Mg-13Gd, Mg-9Gd+4Y 进行对比, 可以发现, 两种合金的微观组织并没有明显的差别, 只是在对晶界及枝晶之间的相进行能谱分析时可以看出由于添加元素不同而造成它们之间的成分不同: 在 Mg-13Gd 合金中, 这些相富含 Gd, 而在 Mg-9Gd+4Y 中, 这些相富含 Gd 和 Y。在 Mg-13Gd+0.6Mn 与 Mg-9Gd+4Y-0.6Mn 两种合金中也可以发现同样的规律, 即单独添加 Gd 与同时添加 Gd, Y 对微观组织形貌并没有明显的影响。将不含 Mn 的 Mg-13Gd, Mg-9Gd+4Y 合金分别与加 Mn 后的 Mg-13Gd+0.6Mn, Mg-9Gd+4Y-0.6Mn 合金进行对比, 发现其微观组织也没有太大的差别, 都表现为粗大的晶粒结构以及在晶界和枝晶间有大量的富溶质相存在。但仔细观察似乎可发现, 含 Mn 合金的枝晶形貌不那么明显, 也即枝晶偏析程度减少。当然, 这种微观组织上的细微差别是否是由于 Mn 的添加而引起的, 或者说这种实验现象是否具有重现性还有待进一步验证。但根据本文作者对宏观组织及大量微观组织的分析, 可以确认: Mn 对合金的晶粒大小没有影响, 它不能细化合金的晶粒。

从图 1 可以看到, 含 Zr 的 Mg-13Gd+0.6Zr 和 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金的晶粒明显小于不含 Zr 的其余 4 个合金。Mg-13Gd+0.6Zr 合金的平均晶粒尺寸为 75 μm, Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金的平均晶粒尺寸为 66 μm。可见 Zr 在 Mg-Gd 合金中是一种强有力的晶粒细化剂。并且在含 Zr 的两种合金中, 晶粒都表现为多边形状的等轴晶, 枝晶形貌已不复存在, 溶质原子在枝晶及晶界上的富集现象也大为缓解。显然这种微观组织的改善将使合金的力学性能大大提高。在含 Zr 的两个合金中, 还可以发现一个有趣的现象: 在几乎每个晶粒内都可以发现一个核结构, 在这个核心的内部还存在至少一个小粒子(图 1 和图 2)。对这些小粒子进行能谱分析表明,

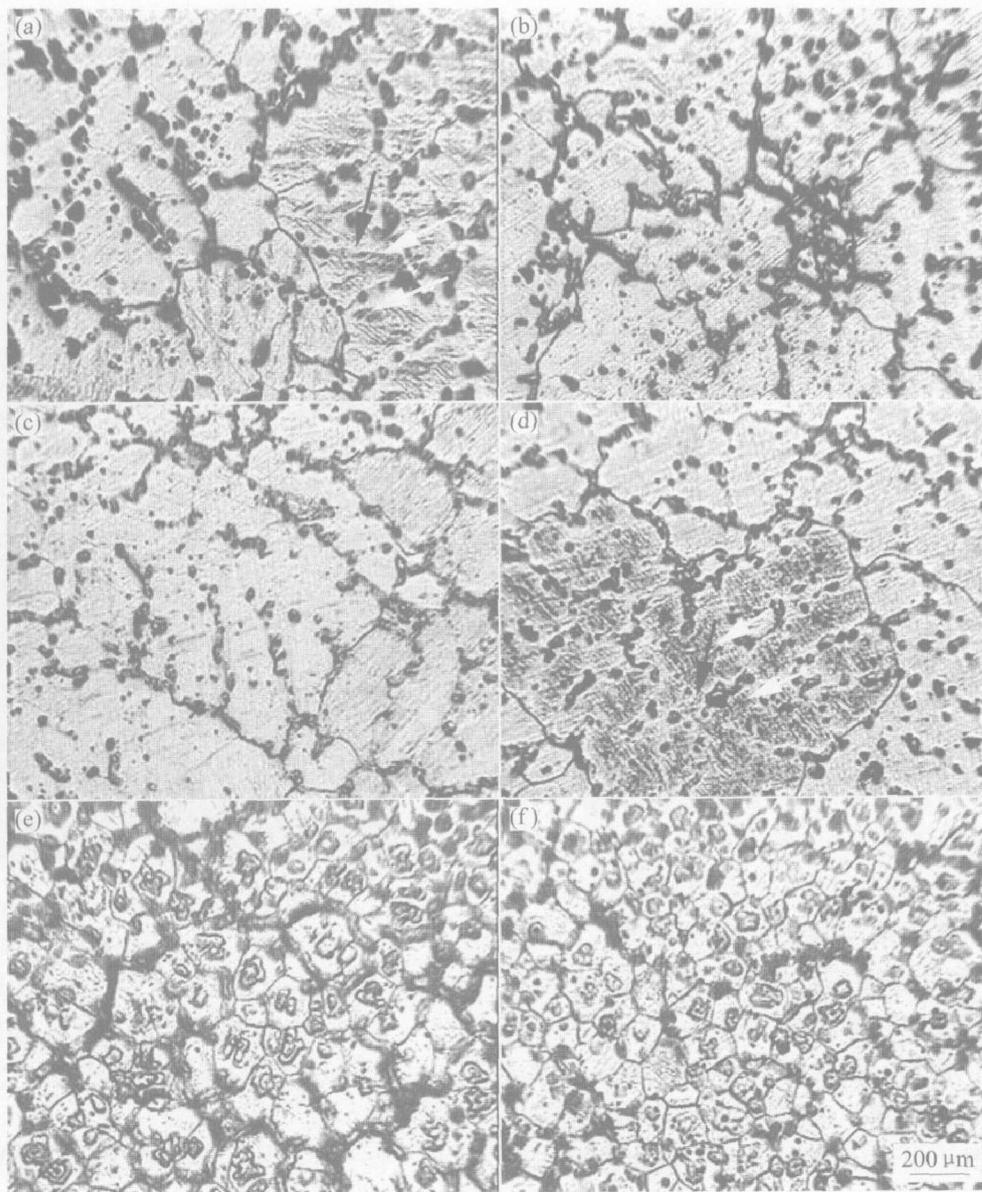


图 1 6 种合金在光学显微镜下的铸态微观组织

**Fig. 1** Optical micrographs of six prepared cast alloys

- (a) —Mg-13Gd; (b) —Mg-13Gd+0.6Mn; (c) —Mg-9Gd+4Y;
- (d) —Mg-9Gd+4Y-0.6Mn; (e) —Mg-13Gd+0.6Zr; (f) —Mg-9Gd+4Y-0.6Zr

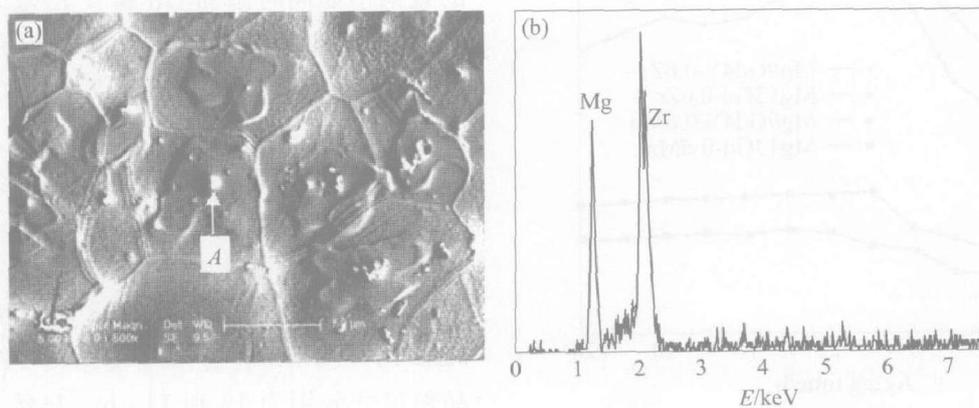


图 2 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金二次电子相及 A 粒子处能谱图

**Fig. 2** SEM image of Mg-9Gd+4Y-0.6Zr alloy (a) and EDS analysis in particle A showing existence of Zr particle in central core (b)

这些粒子含 Zr 量极高(图 2)。这些核心中的小粒子应该就是  $\alpha$ Zr 粒子。根据其他学者的研究<sup>[13-15]</sup>, 这种 Mg-Zr 合金中特有的富 Zr 核结构也能够频繁地观察到。由于  $\alpha$ Zr 与纯 Mg 同为密排六方结构, 且晶格常数几乎一样( $\alpha$ Zr:  $a = 0.323 \text{ nm}$ ,  $c = 0.514 \text{ nm}$ ; 纯镁:  $a = 0.320 \text{ nm}$ ,  $c = 0.520 \text{ nm}$ )<sup>[13]</sup>,  $\alpha$ Zr 符合作为晶粒形核核心的“尺寸结构相匹配”原则, 在凝固过程中,  $\alpha$ Zr 首先从熔体中析出成为  $\alpha$ (Mg) 的结晶核心, 从而使合金的晶粒大大细化。

图 3 所示为两种含 Mn 和两种含 Zr 合金在铸态经 520 °C 固溶 8 h 后在 225 °C 的时效硬化曲线。从图 3 可以看出, 含 Zr 的两种合金 Mg-13Gd-0.6Zr 和 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 的硬度大大高于含 Mn 的两种合金即 Mg-13Gd-0.6Mn 和 Mg-9Gd-4Y-0.6Mn 的硬度。这个结果与合金的微观组织相一致, 由于含 Zr 的合金晶粒明显小于含 Mn 的合金(图 1), 故含 Zr 合金的硬度更高。另外也发现含 Mn 合金的时效硬化效果不明显(见图 3), 这可能与该种合金的微观组织有关。从图 1 可以看出, Mg-13Gd-0.6Mn 和 Mg-9Gd-4Y-0.6Mn 合金的枝晶偏析严重, 溶质原子 Gd 和 Y 主要分布在枝晶之间以及晶界上, 基体中溶质原子的含量很低, 又由于 Gd, Y 都为高熔点金属, 这些原子在基体中扩散速度慢, 在固溶过程中, 枝晶间及晶界上的富溶质相有相当部分难以溶解, 而且粗大的晶粒结构也增加了溶质原子的扩散距离, 这同样妨碍了固溶过程的充分进行。从图 4 中所示的合金固溶组织也可以看出, 在 Mg-9Gd-4Y-0.6Mn 合金中, 在晶界及枝晶间的很多富溶质相仍然无法溶解, 而在 Mg-9Gd-

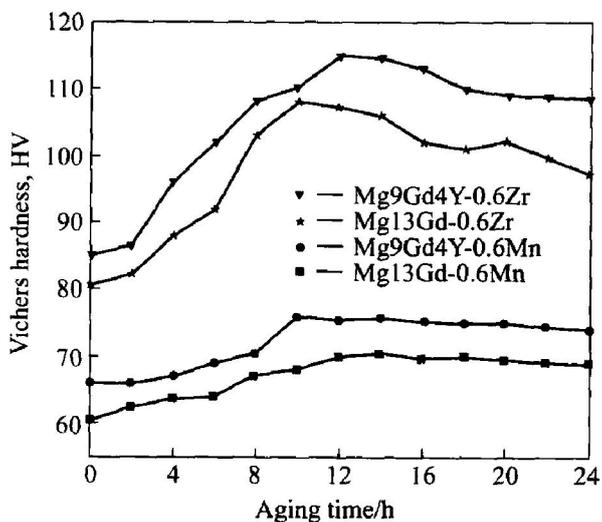


图 3 铸态合金固溶后在 225 °C 的时效硬化曲线

Fig. 3 Aging curves of casting-T4 alloys at 225 °C

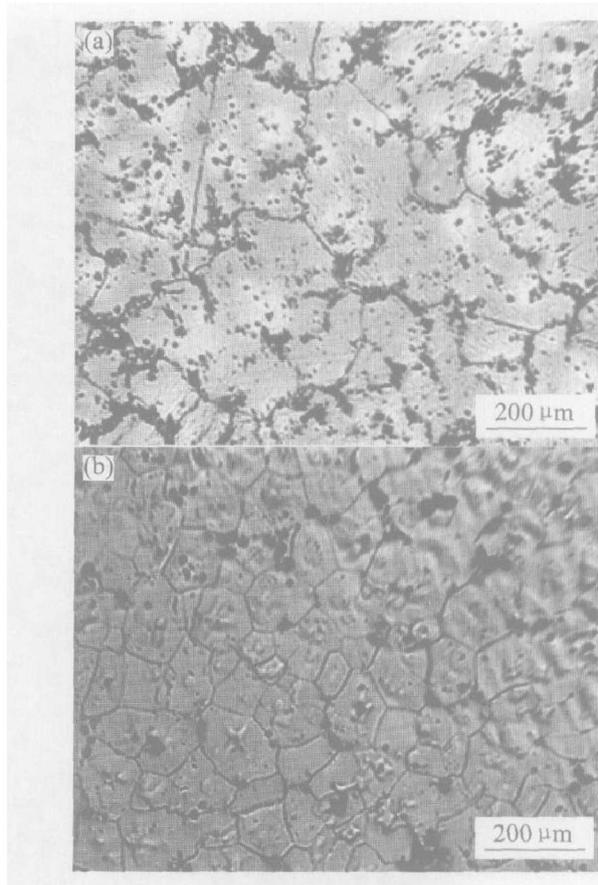


图 4 Mg-9Gd-4Y-0.6Mn(a) 和 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr(b) 合金的固溶组织

Fig. 4 Microstructures of Mg-9Gd-4Y-0.6Mn(a) and Mg-9Gd-4Y-0.6Zr(b) alloys after solution treatment at 520 °C for 8 h

4Y-0.6Zr 合金中, 这种没溶解的富溶质相要少得多。因此, Mg-9Gd-4Y-0.6Mn 合金中溶质原子的过饱和度肯定远低于 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的。这可能是含 Mn 的合金时效硬化效果不明显, 而含 Zr 合金硬化效果明显的主要原因。从图 3 还可以发现, 无论是含 Zr 还是含 Mn 的合金, 单独添加 Gd 的效果不如同时添加 Gd 和 Y 的效果好。故在挤压实验中, 本研究只选择含 Mn 的 Mg-9Gd-4Y-0.6Mn 合金和含 Zr 的 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金。

## 2.2 挤压后合金的组织及力学性能

图 5 所示为 Mg-9Gd-4Y-0.6Mn 和 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压后的微观组织。从图中可以看出, 挤压后获得了非常细小均匀的等轴晶。Mg-9Gd-4Y-0.6Mn 合金和 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的晶粒尺寸分别为 15 和 14 μm。显然, 在挤压过程中合金已发生了动态再结晶。在图 5 中, 还可以看到一些长短不一的黑线, 这是合金中原来在枝晶间及晶界上富集的粗大化合物相已经沿挤压方向被拉长

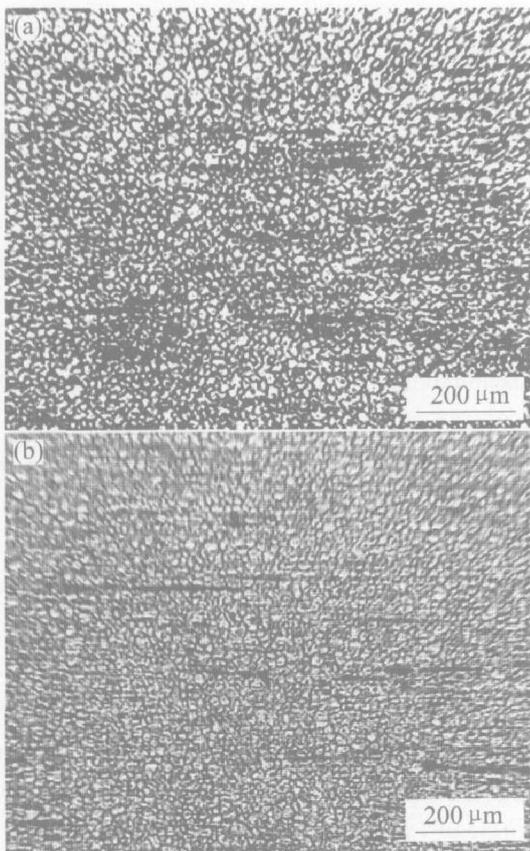


图 5 Mg-9Gd+4Y-0.6Mn(a) 和 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr(b) 合金在纵截面上的挤压组织

**Fig. 5** As-extruded microstructures of Mg-9Gd+4Y-0.6Mn(a) and Mg-9Gd+4Y-0.6Zr(b) alloys in longitudinal sections

的结果。另外值得注意的是, 尽管 Mg-9Gd+4Y-0.6Mn 和 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金在铸态下的晶粒尺寸及微观形貌有很大的差别(图 1), 但经挤压后, 两种合金的晶粒大小及组织形貌几乎没什么差别。由此可见, 合金在挤压过程中形成的组织与原始组织关系不大, 仅与挤压温度、挤压速度等外部条件有关。

图 6 给出了 Mg-9Gd+4Y-0.6Mn 和 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金挤压后在 225 °C 直接时效的硬化曲线。图中时间为 0 代表合金处在挤压态。从图 6 可以看出, 两种合金 Mg-9Gd+4Y-0.6Mn 和 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 在挤压态的硬度都很高, 分别为 HV90 和 HV93, 这显然主要归功于合金非常细小的晶粒结构。时效以后, 两种合金的硬度更高, 到达峰值时效时, Mg-9Gd+4Y-0.6Mn 和 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金的硬度值分别高达 HV 126 和 HV 130, 也明显高于这两种合金在铸造 T6 态的硬度(图 3)。将 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金在铸造固溶及挤压后的时效硬化曲线进行对比(图 3 和图 6) 还可以发现, 合

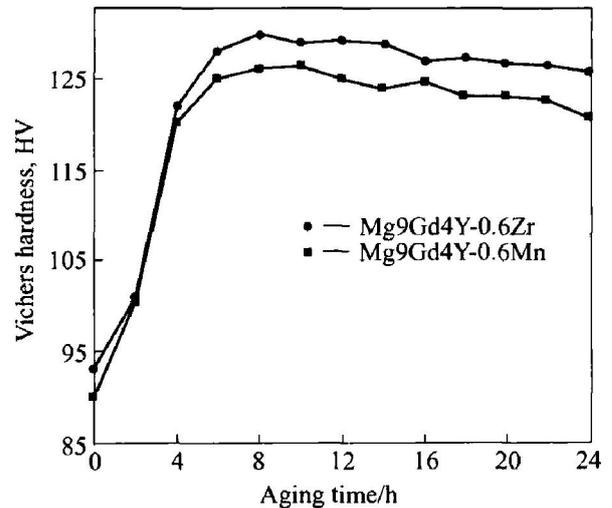


图 6 挤压后合金在 225 °C 的时效硬化曲线

**Fig. 6** Aging curves of as-extrusion alloys at 225 °C

金在挤压后, 其时效硬化反应更快, 时效 8 h 后, 硬度已达到峰值, 而在铸态固溶样品中需 12 h 才达到峰值硬度。且在挤压样品中, 时效仅仅 4 h 后, 其硬度已经接近峰值硬度。这种时效加速现象可能与挤压过程中所保留下来的位错对第二相粒子析出的促进作用有关。

对挤压后 Mg-9Gd+4Y-0.6Mn 和 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金在峰值时效时的组织进行分析表明, 两种合金的时效组织与挤压态组织并没有太大差别(图 5 和图 7), 只是时效态合金的晶粒稍微有所长大, 但仍然很细小。图 7 所示为 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金在峰值时效时的组织。

对挤压后的 Mg-9Gd+4Y-0.6Mn 和 Mg-9Gd+

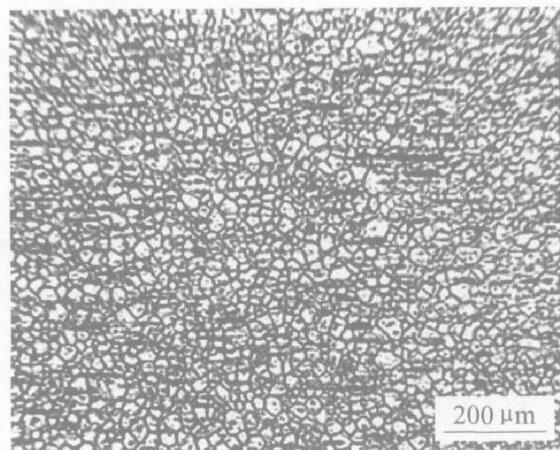


图 7 挤压后 Mg-9Gd+4Y-0.6Zr 合金在峰值时效时的组织

**Fig. 7** Peak-aged microstructure of extruded Mg-9Gd+4Y-0.6Zr alloy

4Y-0.6Zr 合金进行时效(225 °C)处理后,取峰值时效(时效8 h)样品进行常温及300 °C高温拉伸实验,拉伸结果见表2。表中WE54A合金的数据来自文献[8]。从表中可以看出,Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金具有最好的性能,室温和300 °C高温下的抗拉强度分别高达370和210 MPa。并且Mg-9Gd-4Y-0.6Mn和Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金在室温和300 °C高温下的各项性能都明显优于WE54A的。但是尽管Mg-9Gd-4Y-0.6Mn和Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金挤压后晶粒非常细小,但它们的室温延伸率并不是那么高,具体原因还有待进一步探索,但从微观组织上看(见图5,7),挤压后的合金中,呈流线状及颗粒状分布的粗大化合物相可能对合金的延伸率有致命的危害作用,因为拉伸过程中裂纹可能最容易在这些地方形核长大最后造成断裂。

表2 合金在室温和300 °C时的拉伸性能

**Table 2** Tensile properties of alloys at room temperature and 300 °C

Alloy	RT			300 °C		
	$\sigma_b$ /	$\sigma_{0.2}$ /	$\delta$	$\sigma_b$ /	$\sigma_{0.2}$ /	$\delta$
	MPa	MPa	%	MPa	MPa	%
Mg9Gd4Y0.6Mn, Ext-T5	341	312	4.8	180	80	18
Mg9Gd4Y0.6Zr, Ext-T5	370	320	4.6	210	120	22
WE54A, Ext-T5	330	300	4.5	110	50	10

### 3 结论

- 1) Zr可以明显细化Mg-Gd合金的铸态组织,而Mn对合金的铸态微观组织没什么影响。
- 2) Gd, Y同时添加比Gd单独添加的时效硬化效果更好。
- 3) 将Mg-9Gd-4Y-0.6Mn和Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金在一定条件下挤压后,得到了非常细小的约14 μm的晶粒组织。
- 4) 挤压后的Mg-9Gd-4Y-0.6Mn和Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金在室温和300 °C高温下的性能都明显优于WE54A合金的,且Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金比Mg-9Gd-4Y-0.6Mn合金性能更好。

### REFERENCES

[1] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-application-potential[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 302A: 37-45.

[2] 余琨,黎文献,王日初,等. 变形镁合金的研究、开

发及应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 277-288.

YU Kun, LI Wenxian, WANG Rìchu, et al. Research, development and application of wrought magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 277-288.

[3] Nie J F, Muddle B C. Precipitation in magnesium alloy WE54 during isothermal ageing at 250 °C[J]. Scr Mater, 1999, 40: 1089-1094.

[4] Antion C, Donnadiou P, Perrard F, et al. Hardening precipitation in a Mg-4Y-3RE alloy[J]. Acta Mater, 2003, 51: 5335-5348.

[5] Wang J G, Hsiung L M, Nieh T G, et al. Creep of a heat treated Mg-4Y-3RE alloy[J]. Mater Sci Eng, 2001, 315 A: 81-88.

[6] Drits M E, Sviderkaya Z A, Rokhlin L L, et al. Effect of alloying on properties of Mg-Gd alloys[J]. Metal Science and Heat Treatment, 1979, 21: 62-64.

[7] Shigeru I, Yuji N, Shigeharu K, et al. Age hardening characteristics and high temperature tensile properties of Mg-Gd and Mg-Dy alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1994, 44(1): 3-8.

[8] Anyanwu I A, Kamado S, Kojima Y. Aging characteristics and high temperature tensile properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. Mater Trans, 2001, 42(7): 1206-1211.

[9] Shigeharu K, Yutaka K, Yoshitada H. High temperature deformation characteristics and forgeability of Mg-Heavy rare earth element-Zr alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1998, 48(4): 168-173.

[10] Anyanwu I A, Kamado S, Kojima Y. Creep properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. Mater Trans, 2001, 42(7): 1212-1218.

[11] Regev M, Botstein O, Bamberger M, et al. Continuous versus interrupted creep in AZ91D magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 302 A: 51-55.

[12] Emley E F. Principles of Magnesium Technology [M]. New York: Pergamon Press, 1966. 126-127.

[13] Emley E F. Principles of Magnesium Technology [M]. New York: Pergamon Press, 1966. 254-261.

[14] Qian M, StJohn D H, Frost M T. Characteristic zirconium-rich coring structures in Mg-Zr[J]. Scr Mater, 2002, 46: 649-654.

[15] Cao P, Qian M, StJohn D H, et al. Uptake of iron and its effect on grain refinement of pure magnesium by zirconium[J]. Mater Sci Tech, 2004, 20: 585-592.

(编辑 龙怀中)