文章编号：1004-0609(2011)02-0276-07

Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的二次时效

肖 阳[1]，张新明[2]

(1. 中国铝业郑州研究院 绿色冶金与材料研究所，郑州 450041；
2. 中南大学 材料科学与工程学院，长沙 410083)

摘 要: 对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压态和挤压 T5 态在 275~350 ℃的高温下时效 0~96 h，测试两种状态在时效过程中的硬度变化，并用透射电镜观察析出相的组织演变。结果表明：合金挤压 T5 态比挤压态在 275~350 ℃高温时效中的硬度高，并具有较好的耐热性。合金挤压 T5 态在 275~350 ℃的高温二次时效过程中产生回归现象，二次时效的温度越高，回归现象越明显，形成 β_1 相的速度越快，达到平衡相(β 相)所需的时间也越短。β'相向 β_1 相转变所需的相变时间最长；β_1 相向 β 相转变所需相变时间最短，组织内会出现 β'相、β_1 相和 β 相三相共存；因此，β'相向 β_1 相的转变一旦完成，合金的硬度和耐热性急剧地下降。
关键词：Mg-Gd-Y-Zr 合金；二次时效；析出相；耐热性
中图分类号：TG 146.2 文献标志码：A

Secondary ageing of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloy

XIAO Yang[1], ZHANG Xin-ming[2]

(1. Green Metallurgy and Materials Division, Zhengzhou Research Institute of Chalco, Zhengzhou 450041, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The as-extruded and extruded-T5 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloys were aged in the temperature range of 275−350 ℃ for 0−96 h, the hardness was tested and the microstructure evolution was studied by transmission electron microscope. The results show that the extruded-T5 alloy has higher hardness and better heat resistance than the as-extruded alloy during high temperature ageing. The retrogression phenomenon occurs during the secondary ageing of the extruded-T5 alloy. The higher the secondary ageing temperature is, the more significant the retrogression phenomenon is, the faster the β_1 formation is, the shorter the time of transforming to the equilibrium phase β is. The time of β' phase transforming into β_1 phase is the longest during secondary ageing, while that of β_1 phase transforming to β phase is the shortest and three phases of β', β_1 and β can co-exist in the aged microstructure. The hardness and heat resistance drop sharply once the β' phase transforms to β_1 phase.
Key words: Mg-Gd-Y-Zr alloy; secondary ageing; precipitate; heat-resistance

Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的比强度和比模量高以及耐热性好的优点适合制作卫星和飞船等航天器的零部件[1−2]。卫星零部件裸露在太空中的环境温差大，向着太阳面的温度高达 200 ℃；卫星在太空中微重力下运行、材料承受的载荷小；一般卫星服役的寿命都在 2 a 以上；满足上述服役条件的合金相当于一个长期的二次时效过程。Mg-Gd-Y-Zr 合金在峰值时效中形成细小弥散的 β'析出相[3−4]，β'相在高温下具有从亚稳定状态向平衡相 β 转变的趋势[5]，其对应的相变序列是 $\beta'\rightarrow\beta_1\rightarrow\beta$[6−8]，$\beta'$相的转变过程影响合金的强度和耐

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(5133001E)
收稿日期：2010-01-04；修订日期：2010-11-29
通信作者：肖 明，高级工程师，博士；电话：0371-68918309；E-mail: 905xy@163.com

热性。

本文作者根据卫星零部件长时间、低载荷的应用特点，设计 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金高温时效和高温二次时效实验，即将挤压态和挤压 T5 态的样品在 275~350 ℃时效 0~96 h，通过对比测试样品的硬度和观察析出相的组织变化来揭示合金在高温下析出相的演变与力学性能之间的关系。国内外目前对镁稀土这一类合金的高温二次时效鲜见报道。

1　实验

Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的制备方法与作者以前发表的文章[1]相同。将合金的挤压棒材用线切割切取厚度为 2 mm 的圆片，用箱式时效炉中将部分圆片在 225 ℃时效 24 h 后得到挤压 T5 态的峰值时效样品，再将挤压 T5 态和挤压态样品在 275~350 ℃时效 0~96 h，然后用 HV−10B 型维氏硬度计测试样品的硬度，比较高温时效样品和高温二次时效样品的硬度变化，用 Tecnai G^2 20 型透射电镜观察析出相的组织变化。

2　结果与分析

2.1　时效曲线

图 1 所示为 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压态和挤压 T5 态在 275~350 ℃的时效曲线。

由图 1(a)可看出，合金在 275 ℃时还有明显的时效强化效果(HV123)，但在 300、325 和 350 ℃时的时效强化效果不明显，时效曲线比较平缓、没有明显的峰值。合金时效的温度越高，其时效曲线的硬度就越低(时效前的挤压态维氏硬度为 90)。

由图 1(b)可看出，合金在 275~325 ℃的 2 h 内硬度下降比较平缓，说明合金在此区间具有较好的耐热性；而在 2~8 h 下降较快，这可能是由于析出相在高温下长大，导致合金的耐热性下降所致；8 h 后，合金的维氏硬度下降到 130 以下，合金可能发生相变；96 h 后，维氏硬度下降到 110 以下，可能形成了与基体非共格的平衡相。合金在 350 ℃二次时效的维氏硬度低于 120，说明合金在此温度下的耐热性较差(实际上已超过合金的耐热极限)[1]。

合金在高温二次时效过程中有明显的回归现象(RR)，合金的硬度在刚开始的 30 min 内先下降、再上升，继续时效类似于回归再时效工艺(RRA)。

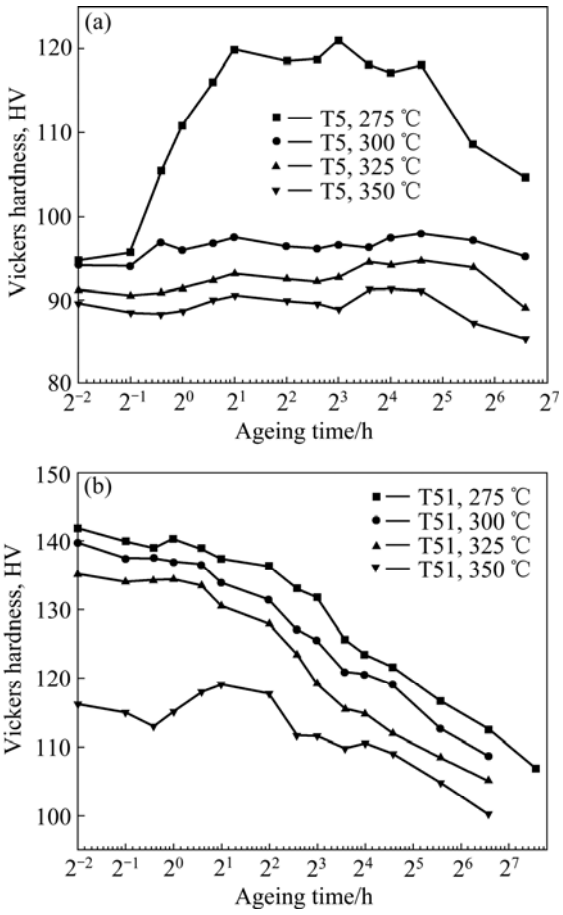

图 1　Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压态和挤压 T5 态的高温时效曲线

Fig.1　High temperature ageing curves of as-extruded and extruded-T5 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloys: (a) Ageing at 275−350 ℃; (b) Peak ageing at 275−350 ℃ for 24 h, then secondary ageing at 275−350 ℃

合金在 275 和 300 ℃的回归现象不如 325 和 350 ℃明显，350 ℃的维氏硬度下降到 113，下降 21%；回归曲线的谷底时间为 45 min，比其他温度所需的时间更长，硬度下降得更多。

回归现象是由于析出相中溶质原子回溶造成的[9]。回归的温度愈高(但不能超过固溶线)，与先前时效的温度差别就愈大，愈接近合金的固溶线，析出相中的溶质原子溶入基体中愈多，合金的软化现象愈明显。合金回归后再进行高温时效，硬度又继续升高，特别是在 350 ℃时效时，硬度再次升高的幅度最大。

合金挤压 T5 态比挤压态在高温时效过程中的硬度高、持续的时间长，挤压 T5 态组织比挤压态组织具有更好的耐热性。这是由于经 T5 处理，组织中得到具有强化和耐热效果的 β'析出相，而挤压态的组织中却没有 β'析出相；在高温时效过程中，挤压态也能

得到部分 β'析出相，但数量没有挤压 T5 态多，因此，在高温时效过程中，挤压态的强度也没有挤压 T5 态的高，挤压态中 β'析出相在高温时效中向 β_1 和 β 转变所需的时间也比挤压 T5 态的短，导致挤压态在高温下的耐热性较差。

2.2 二次时效的组织变化

Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金在峰值时效中形成的 β'析出相，在随后的高温二次时效过程中向平衡相 β 转变，合金的耐热性明显降低，所以，β'相在高温下的转变速度决定合金在高温下能够持续服役的时间。

结合图 1 的高温时效曲线，对挤压 T5 态在 275~350 ℃二次时效的样品进行透射观察，分析合金的相变规律与耐热性之间的关系。

2.2.1 350 ℃的二次时效组织演变

时效温度越高，其相变转化速度越快；根据二次时效曲线，对合金在高温 350 ℃二次时效 4、8、16、24 和 96 h 的样品进行透射观察(见图 2)，分析合金的相变过程。

在高温二次时效前的挤压 T5 态组织中存在着细小弥散的 β'析出相，β'相为板条状、垂直于镁基面沿 $\langle 11\bar{2}0\rangle$ 方向呈 120°的交叉三角形分布，能有效地阻碍位错运动，提高合金的强度和耐热性[10]。

图 2(a)所示为二次时效 4 h 的透射组织。由图 2(a)可看出，析出相的尺寸在高温下快速长大，析出相的颜色在明场下有深色、浅色，或部分析出相的一端为浅色，另一端为深色。在明场下分析结果表明[11]：深色的析出相仍为 β'、浅色的析出相为 β_1，β_1 相在 β'相内部形核和长大；图中析出相的两种不同颜色表明深色的 β'相正在向浅色的 β_1 相转变。

图 2(b)所示为二次时效 8 h 的透射组织。由图 2(b)可看出，析出相的尺寸进一步长大，析出相中浅色的

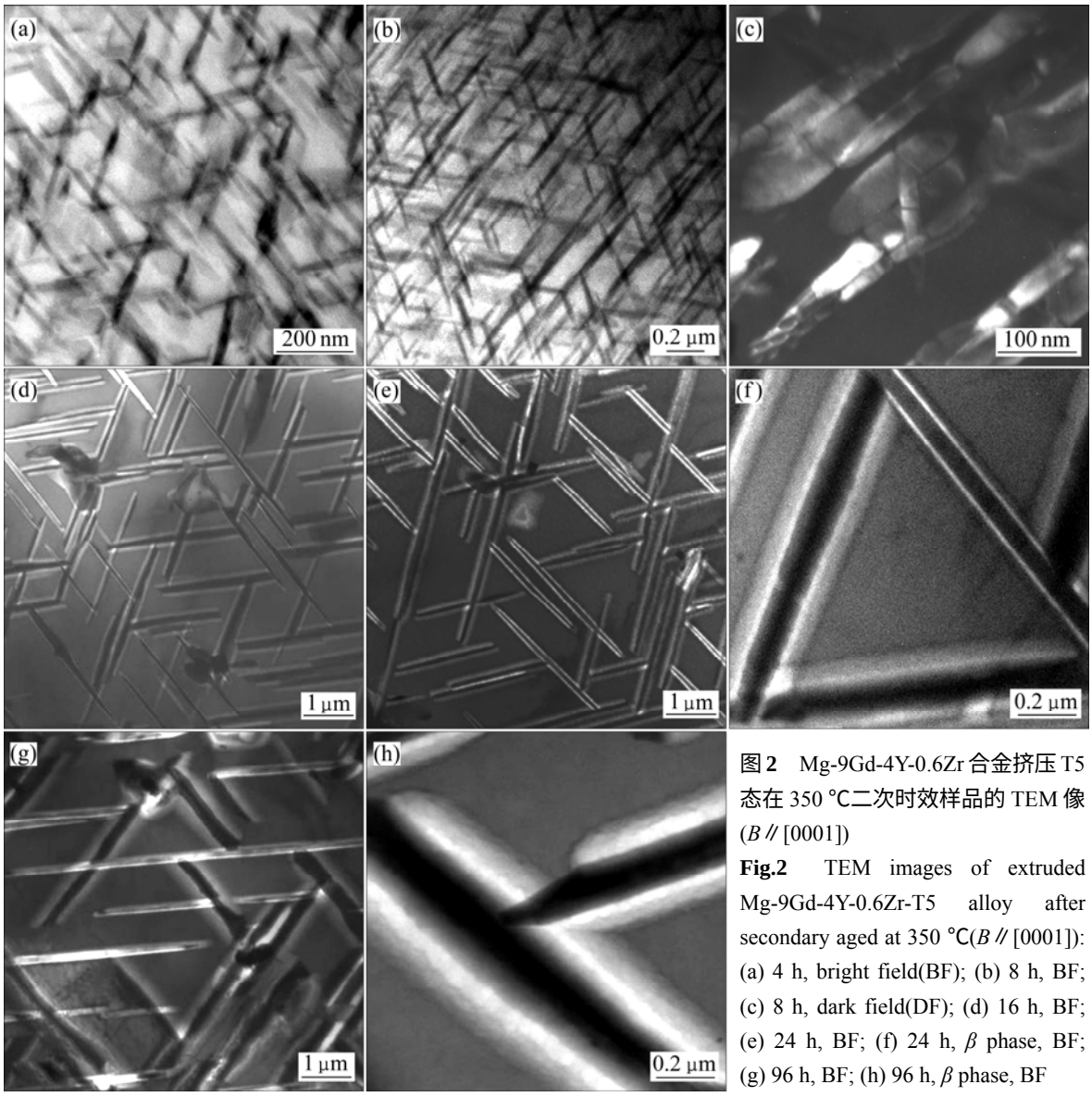

图 2 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态在 350 ℃二次时效样品的 TEM 像 (B // [0001])

Fig.2 TEM images of extruded Mg-9Gd-4Y-0.6Zr-T5 alloy after secondary aged at 350 ℃(B // [0001]): (a) 4 h, bright field(BF); (b) 8 h, BF; (c) 8 h, dark field(DF); (d) 16 h, BF; (e) 24 h, BF; (f) 24 h, β phase, BF; (g) 96 h, BF; (h) 96 h, β phase, BF

β_1 相明显增多。通过暗场可清晰地观察到 β'相大部分转变为白色的 β_1 相(见图 2(c))，组织以 β_1 相为主；在 β_1 中能观察到节状的反相畴界(APB)，APB 是相变过程中有序化形成的界面[9]。APB 存在反相畴界能，对原子和位错的运动都有阻碍作用，增加相变的阻力，能提高合金的耐热性，但随着析出相的长大或温度的提高，APB 最终会消失。

图 2(d)所示为二次时效 16 h 的透射组织。由图 2(d)可看出，析出相已转变为板状平衡相 β 组织，β 相垂直于镁基面沿 $\langle 10\bar{1}0\rangle$ 方向呈 120°三角形分布[12]，β 相的尺寸长大到 2 μm 以上；这说明析出相在相变的同时还在继续长大。这是由于 β 相在 β_1 相内部进行形核和长大，β_1 相又在 β'相内部进行形核和长大，而 β'相是随着温度升高或时间的延长不断长大的过程；所以，在二次时效中，析出相是一个不断长大的过程，而在长大的同时，析出相内部又发生 $\beta'\rightarrow\beta_1\rightarrow\beta$ 的相变，结果导致平衡相 β 的尺寸非常粗大、多在微米以上。

图 2(e)所示为二次时效 24 h 的透射组织。由图 2(e)可看出，β 相在时效过程中继续长大，其尺寸比 16 h 的大一半左右。对 β 相进行放大观察(见图 2(f))，在析出相边缘存在一条白带。对白带、镁基体和析出相分别进行能谱分析，表明白带上的合金元素含量最低、析出相中合金元素含量最高，在析出相周围形成白色的溶质贫化区，这个区域溶质的摩尔浓度比脱溶后镁基体的低；这表明溶质原子在高温二次时效过程中向析出相中进行聚集，导致在析出相之间形成一片溶质贫化区。

析出相的尺寸从 16 h 到 24 h 的变化速度没有 8 h 到 16 h 的快，这是由于溶质原子的扩散速度和析出相的长大速度都呈抛物线变化，刚开始变化的速率大，之后越来越慢；所以，下一样品的观察时间选为 96 h。

图 2(g)所示为二次时效 96 h 的透射组织。由图 2(g)可看出，析出相长为 3~5 μm，尺寸粗大；对析出相进行放大观察(见图 2(h))，白色的溶质贫化区明显变宽，说明溶质原子继续向着析出相聚集。

溶质贫化区形成的原理与无沉淀析出带的相同，溶质贫化区会降低合金的强度和耐热性；高温下，晶界是合金最薄弱的环节，而在晶界附近形成的溶质贫化区进一步降低合金的高温强度和耐热性。

通过以上分析，合金在二次时效 4 h 时，析出相 β'开始向 β_1 转变；在二次时效 8 h 时，析出相大部分已转变成 β_1 相；在二次时效 16 h 时，析出相已完全转变为平衡相 β。在合金发生相变的同时，析出相的尺寸不断地长大，溶质原子不断地向析出相聚集，并在析出相的附近形成溶质贫化区，溶质贫化区的形成进一步降低合金的高温强度和耐热性。

2.2.2　325 ℃的二次时效组织演变

根据二次时效曲线和 350 ℃二次时效的分析结果，对合金 325 ℃二次时效 24、48 和 96 h 的样品进行透射观察，如图 3 所示。

图 3(a)所示为二次时效 24 h 的透射组织，析出相主要为 β'相。

图 3(b)所示为二次时效 48 h 的明场像，大部分析出相已转变成板状的平衡相 β，小部分象麻花状的析出相正在转变。对麻花状的析出相进行放大观察(见图 3(c))，其由黑白间隔的条纹组成；暗场下显示这些条纹是由黑色的 β'相和白色的 β_1 相组成(分别见图 3(d)和(e))，β'和 β_1 相互间隔形成黑白相间的条纹。组织中出现与 β 三相共存的情况，可以说明 β_1 向 β 所需的时间较短、容易进行相变。

图 3(f)所示为二次时效 96 h 的明场像，析出相已转变成平衡相 β。

通过以上分析，合金在二次时效 24 h 时，析出相主要为 β'相；在二次时效 48 h 时，析出相大部分已转变成 β_1 相，出现 β'、β_1 和 β 三相共存的情况，新形成的 β_1 相将 β'相分隔成黑白相间的条纹；在二次时效 96 h 时，析出相已完全转变为平衡相 β。

2.2.3　300 ℃的二次时效组织演变

图 4 所示为合金在 300 ℃二次时效 24、48 和 96 h 的透射观察。图 4(a)所示为二次时效 24 h 的透射组织，析出相主要为 β'相，少部分转变为 β_1 相。图 4(b)和(c)所示为二次时效 48 h 不同倍数的透射组织，析出相大部分转变成 β_1 相，少部分仍为 β'相；图 4(d)所示为从 $[11\bar{2}0]$显示析出相的一端为白色的 β_1 相、另一端仍为黑色的 β'相。图 4(e)和(f)所示为二次时效 96 h 的透射组织，析出相刚刚转变成平衡相 β，β 相的尺寸比相应的 325 ℃小。

通过以上分析，合金在二次时效 24 h 时，析出相主要为 β'相；在二次时效 48 h 时，β'相大部分转变为 β_1 相；在二次时效 96 h 时，析出相已转变为平衡相 β。

2.2.4　275℃的二次时效组织

图 5 所示为合金在 275 ℃二次时效 96 h 的 TEM 像。图 5(a)显示为析出相以 β'相为主，但正向 β_1 相转变；β'相为进行相变时收缩成节状(见图 5(b))；小部分白色长条状的 β_1 相在 β'相中析出(见图 5(c))。

由于 β_1 相在 β'相中形核长大、并且在这一相变过程中还存在能量的起伏和晶体结构的变化，所以，β'相需要克服阻碍才能转变成 β_1 相，β_1 相先在一个较小的区域形成、然后再扩大，如图中许多白色条纹的 β_1 相在 β'相形成，这样就形成了黑白相间的析出相条纹。

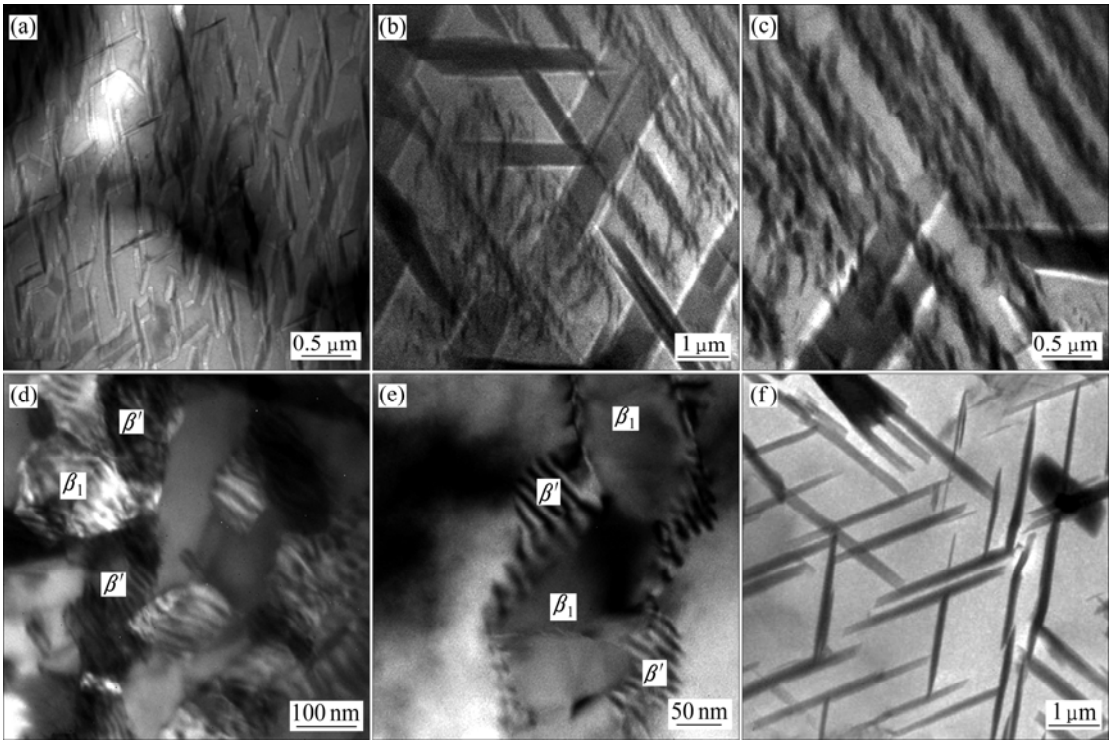

图 3 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态在 325 ℃二次时效样品的 TEM 像

Fig.3 TEM images of extruded Mg-9Gd-4Y-0.6Zr-T5 alloy after secondary aged at 325 ℃: (a) 24 h, BF, B // [0001]; (b) 48 h, BF, B // $[10\bar{1}0]$; (c) Enlarged graph of Fig.3(b); (d) 48 h, DF, B // $[2\bar{1}\bar{1}0]$; (d) 48 h, DF, β' changing into β_1 phase, B // $[11\bar{2}1]$; (e) 48 h, DF, β' coexistence with β_1 phase, B // $[11\bar{2}1]$; (f) 96 h, BF, B // [0001]

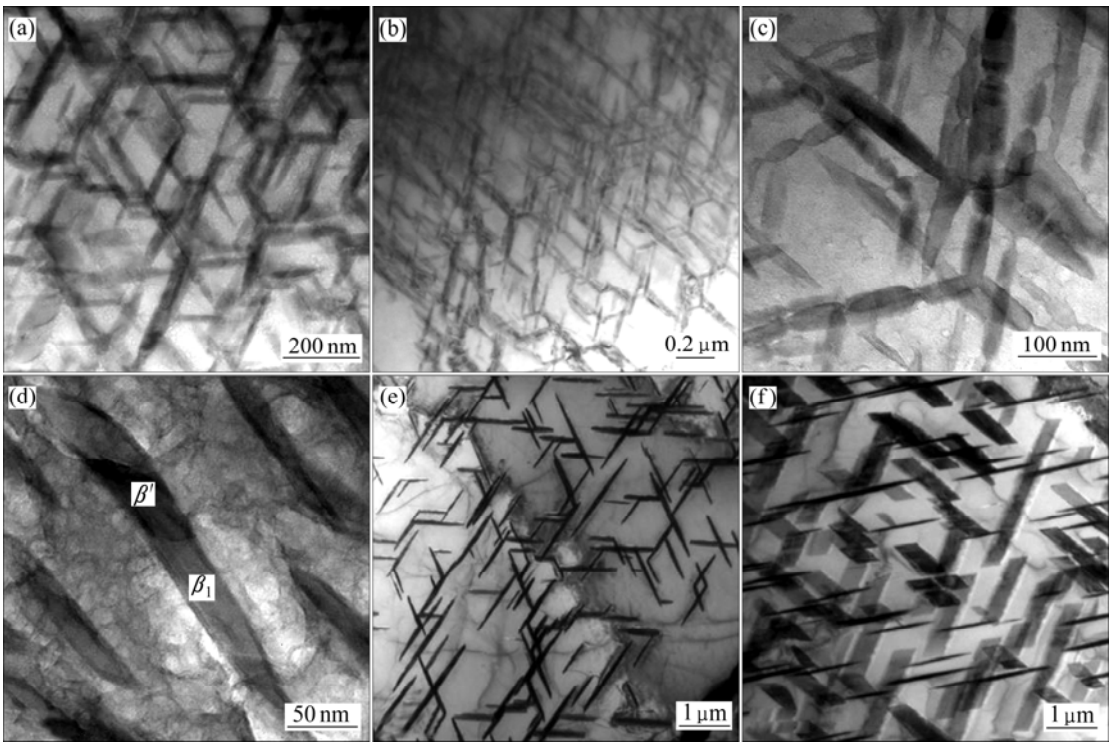

图 4 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态在 300 ℃二次时效样品的 TEM 像(BF)

Fig.4 TEM images (BF) of extruded Mg-9Gd-4Y-0.6Zr-T5 alloy after secondary aged at 300 ℃: (a) 24 h, β' phase, B//[0001]; (b) 48 h, B // [0001]; (c) Enlarged graph of Fig.4(b); (d) 48 h, part of β' phase, another part of β_1 phase, B // $[11\bar{2}0]$; (e) 96 h, B // [0001]; (f) 96 h, B // $[11\bar{2}0]$

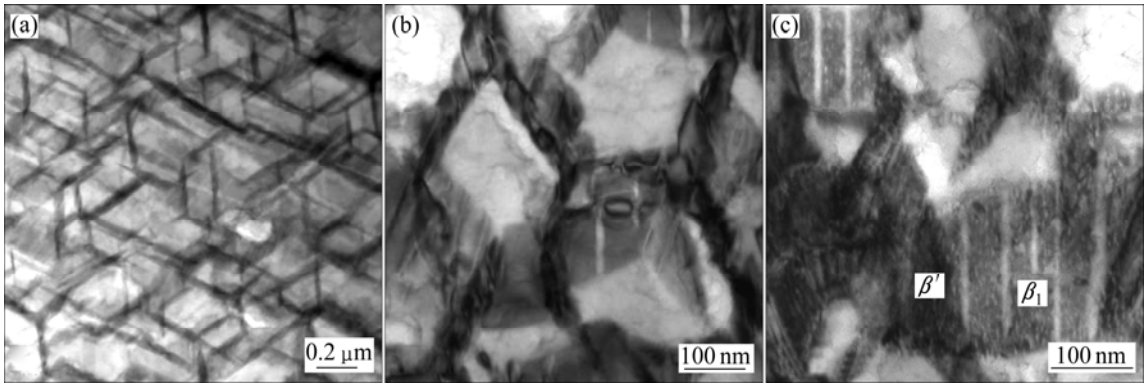

图 **5**　Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态在 275 ℃二次时效 96 h 样品的 TEM 像(*B* // [0001])

Fig.5　TEM images of extruded Mg-9Gd-4Y-0.6Zr-T5 alloy after secondary aged at 275 ℃ for 96 h (*B* // [0001]): (a) BF; (b) DF; (c) DF, β' changing into β_1 phase

合金在 275 ℃时效时，β_1 将 β'分隔成间距大小与 325 ℃不同，导致两者在形貌上存在着差异，本文作者认为是由于合金相变驱动力的不同造成的。合金在 275 ℃的驱动力较小，β_1 相形核在 β'相中形核均匀、β_1 和 β'相之间的间距小；而合金在 325 ℃时，相变驱动力较大，并且 β_1 相在 β'相中形核的数量少、长大的速度快，结果是新形成的 β_1 将 β'分隔成间距较大的黑白条纹。

2.3　二次时效析出相的变化与力学性能的关系

结合二次时效曲线和析出相的变化来分析合金组织与力学性能的关系。合金在 225 ℃峰值时效的硬度在 140 左右，之后在高温二次时效过程中出现强度和耐热性下降，其下降过程分为 4 个步骤完成。

首先是溶质原子的回溶和 β'相的长大造成合金的强度和耐热性的下降；其次，析出相的尺寸在高温相变过程中($\beta'\rightarrow\beta_1\rightarrow\beta$)始终在长大，析出相的尺寸增大导致合金的强化效果不断地减弱；再者是 β'转变成 β_1 时，合金的硬度出现大幅下降；最后是 β_1 相转变成 β 相，这个过程容易进行，合金的时效强化效果基本消失，其硬度和耐热性略高于时效前样品的。

在整个相变过程中，β'向 β_1 转变过程中所需的时间最长，这是由于析出相结构不同造成的。β'相具有正交晶结构(bco)，与镁基体是半共格关系；β_1 是面心立方结构(fcc)，晶格常数 a=0.74 nm，与镁基体完全不共格；平衡相 β 与 β_1 相的晶体结构相同，β 相晶格常数是 β_1 相的 3 倍(a=2.22 nm)[8]。在 $\beta'\rightarrow\beta_1$ 转变时，相变界面从半共格过渡到非共格，其所需的界面能最大，增大相变阻力，导致相变所需的时间最长，这是合金在高温下能保持较高强度和较长耐热时间的原因[13−14]；在 $\beta_1\rightarrow\beta$ 转变时，析出相的界面与镁基体非共格，两相的晶体结构相同，相变过程中只是晶格常数按倍数增大，导致相变过程容易进行、相变所需的时间缩短(在组织中容易观察到 β'、β_1 和 β 三相共存)，对合金的强化和耐热贡献较少。因此，一旦 $\beta_1\rightarrow\beta$ 转变完成，合金的硬度和耐热性则急剧地下降。

3　结论

1) 合金挤压 T5 态比挤压态在 275~350 ℃高温时效过程中的硬度高，持续的时间长，耐热性更好；

2) 合金挤压 T5 态在 275~350 ℃的高温二次时效过程中产生回归现象。二次时效的温度愈高，回归现象愈明显，形成 β_1 相的速度越快，达到平衡相 β 所需的时间越短。

3) 相变过程中 β'向 β_1 转变所需时间最长，β'相的耐热性最好；析出相 β_1 向 β 转变所需相变时间最短，组织内会出现 β'、β_1 和 β 三相共存的情况；β'向 β_1 的转变一旦完成，合金的硬度和耐热性急剧地下降。

4) β_1 在 β'内部和 β_1 在 β 内部形核，析出相的尺寸在相变过程中不断长大，溶质原子向析出相聚集、并在析出相附近形成溶质贫化区，溶质贫化区的形成进一步降低合金的高温强度和耐热性。

REFERENCES

[1]　肖　阳, 张新明, 陈健美, 蒋　浩. Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态的高温组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006,

16(4): 709−714.
XIAO Yang, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, JIANG Hao. Microstructures and mechanical properties of extruded Mg-9Gd-4Y-0.6Zr-T5 at elevated temperatures[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 709−714.

[2] 肖阳, 张新明, 陈健美, 蒋 浩, 邓桢桢. 高强耐热 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(5): 850−855.
XIAO Yang, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, JIANG Hao, DENG Zhen-zhen. Performance of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloy with high strength and heat resistance[J]. Journal of Central South University: Science and Technolgy, 2006, 37(5): 850−855.

[3] HONMA T, OHKUBO T, HONO K. Chemistry of nanoscale precipitates in Mg-2.1Gd-0.6Y-0.2Zr (at.%) alloy investigated by the atom probe technique[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 395: 301−306.

[4] KAWABATA T, MATSUDA K, KAMADO S. HRTEM observation of the precipitates in Mg-Gd-Y-Zr alloy[J]. Materials Science Forum, 2003, 419/422: 303−306.

[5] SMOLA B, STULIKOVA I, PELCOVA J. Significance of stable and metasable phases in high temperature creep resistant magnesium-rare earth base alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 378: 196−201.

[6] HE S M, ZENG X Q, PENG L M. Microstructure evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr(wt.%) alloy during isothermal aging at 250 ℃[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 431: 322−327.

[7] HE S M, ZENG X Q, PENG L M. Precipitation in a Mg-10Gd-3Y-0.4Zr(wt.%) alloy during isothermal ageing at 250 ℃[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 421: 309−403.

[8] NIE J F, MUDDLE B C. Characterisation of strengthening precipitate phases in a Mg-Y-Nd alloy[J]. Acta Materialia, 2000, 48: 1691−1703.

[9] 李松瑞, 周善初. 金属热处理[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 125−198.
LI Song-rui, ZHOU Shan-chu. Metal heat treatment[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 125−198.

[10] XIAO Yang, ZHANG Xin-ming, CHEN Bu-xiang. Properties investigation of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(S3): 1669−1672.

[11] NIE J F, MUDDLE B C. Precipitation in magnesium alloy WE54 during isothermal ageing at 250 ℃[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(10): 1089−1094.

[12] LI Z C, ZHANG H, LIU L. Growth and morphology of β phase in an Mg-Y-Nd alloy[J]. Materials Letters, 2004, 58: 3021−3204.

[13] NIE J F, GAO X, ZHU S M. Enhanced age hardening response and creep resistance of Mg-Gd alloys containing Zn[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 1049−1053.

[14] NIE J F. Reply to comments on “Crystallography and migration mechanisms of planar interphase boundaries”[J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 687−691.

(编辑 李艳红)