

高强 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 合金的微观组织和力学性能

王振东, 房灿峰, 孟令刚, 李乃朴, 吴友芳, 张兴国

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘要: 通过金属模铸、热挤压和时效处理(T5)工艺过程制备出高强 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金, 并利用光学显微镜、XRD、SEM 及 TEM 分析研究 Mg 合金不同状态下的显微组织和力学性能。结果表明: Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金的铸态组织主要由 α -Mg 基体和沿晶界分布的片层状第二相 $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Gd}, \text{Y})$ 组成, 经过热挤压变形后, 合金晶粒显著细化, 时效处理过程中 $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Gd}, \text{Y})$ 相上析出少量细小的颗粒状 $\text{Mg}_3\text{Zn}_3(\text{Gd}, \text{Y})_2$ 相。时效态合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别达到 446 MPa、399 MPa 和 6.1%, 其强化方式主要为细晶强化和第二相强化。

关键词: 高强镁合金; 稀土; 热挤压; 时效处理; 力学性能

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Microstructures and mechanical properties of high-strength Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy

WANG Zhen-dong, FANG Can-feng, MENG Ling-gang, LI Nai-pu, WU You-fang, ZHANG Xing-guo

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: High-strength Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr alloy was prepared by conventional metal mold casting, subsequently hot extrusion and T5 heat treatment were conducted. The microstructures and mechanical properties of this Mg alloy under different states were studied by using OP, XRD, SEM and TEM. The results show that the as-cast microstructures of Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr alloy consists of α -Mg matrix and lamellar second-phase $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Gd}, \text{Y})$ phase which distributes around α -Mg matrix. After hot extrusion, the grain size of this alloy can be refined dramatically. Tiny little particle $\text{Mg}_3\text{Zn}_3(\text{Gd}, \text{Y})_2$ phase is precipitated out of the $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Gd}, \text{Y})$ phase during the process of T5 heat treatment. The tensile strength, yield strength and elongation of alloys under T5 condition reach 446 MPa, 399 MPa and 6.1%, respectively. The main strengthening methods are considered as fine grain strengthening and second-phase strengthening.

Key words: high-strength magnesium alloy; rare earth; hot extrusion; T5 heat treatment; mechanical property

近年来, 镁合金作为最轻的金属结构材料, 其应用研究备受瞩目。由于镁合金具有高比强度、高比刚度和良好的减震降噪特性、电磁屏蔽性能及良好的机械加工性能、易回收性等诸多优点, 被广泛应用于汽车、通讯和航天航空等行业^[1-4]。但是镁合金较低的力学性能和较差的塑性变形能力制约了其应用领域, 因此, 提高镁合金的强度和塑性是亟待解决的问题。

在镁合金中添加稀土元素是提高其力学性能的有

效途径。研究表明, 含有 Gd 和 Y 的镁合金具有很好的时效硬化特性, 因而可以通过添加 Gd 和 Y 等稀土元素大幅度提高镁合金的力学性能^[5-6]。近年来, Mg-Gd 系、Mg-Y 系、Mg-Zn-Y 系和 Mg-Gd-Y 系合金由于具有良好的室温力学性能引起了研究者的广泛关注。ROKHLIN 等^[7]和 KAMADO 等^[8]发现 Mg-20%Gd 的抗拉强度优于传统 WE54 的。KAWAMURA 等^[9]通过快速凝固粉末冶金(RS/PM)法制备出的 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$

合金的屈服强度可高达 610 MPa, 强化作用主要是源于晶粒的细化和 Mg-Y 合金中添加 Zn 元素所形成的强化相, 该强化相具有长周期堆垛结构(LPSO), 能够较大幅度地提高合金的力学性能。GAO 等^[10]研究了经 T6 时效处理后 Mg-15Gd-4Y-0.5Zr 合金, 其抗拉强度为 276.9 MPa, 彭卓凯等^[11]研究了 Mn 和 Zr 对 Mg-Gd-Y 合金组织与力学性能的影响, 结果发现 T5 态 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金具有较高的强度, 其抗拉强度可达 370 MPa。

目前, 高强 Mg-RE 合金系多以添加大量的 Gd、Y 为主提高强度, 导致成本太高而且室温伸长率过低。研究发现, Mg-RE 合金加入少量 Zn 元素, 不仅可以调控 Mg-RE 合金系的时效析出组织, 而且在适当的加入量和工艺条件下, Mg-RE-Zn 合金系还形成了除沉淀相以外的新相或结构, 如准晶和长周期堆垛结构(Long period stacking ordered structure, 简称 LPSO 结构)^[12-13]。

本文作者以 Mg-Gd-Y 合金为基础, 以制备高强镁合金为研究目的, 通过适当降低 Gd、Y 元素的加入量, 并添加适量 Zn 元素以期获得 Mg-Zn-RE 合金中的 LPSO 结构强化相, 同时加入微量 Zr 元素细化晶粒。采用常规金属模铸法制备 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金, 通过均匀化、热挤压和时效处理等工艺进一步改善力学性能。

1 实验

实验合金采用纯 Mg(质量分数, 99.9%)、Zn(99.9%) 以及 Mg-30%Gd、Mg-30%Y、Mg-30%Zr 中间合金为原料, 采用镁合金专用覆盖剂进行熔体保护, 以高纯 Ar 对熔体进行精炼处理。金属铸模预热到 300℃左右, 浇注过程中, 采用(CO₂+SF₆)混合气氛保护。所制备合金的实测化学成分如表 1 所示。

表 1 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金实测化学成分

Table 1 Chemical composition of Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr alloy (mass fraction, %)

Mg	Gd	Y	Zn	Zr
86.32	7.56	3.97	1.43	0.72

将铸锭经 520℃均匀化处理 12 h 后, 加工成 $d106\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ 的圆柱形试样, 在 3 000 kN 的压力机上将其挤压成直径为 $d35\text{ mm}$ 的圆棒, 挤压比为 10:1; 挤压温度为 400℃, 挤压速率为 0.1 mm/s。将挤压后

的棒材进行 T5 时效处理, 时效温度为 200℃。为了确定合金峰时效的时间, 进行了不同时效时间下的硬度测试。结果表明, 合金在 40 h 左右出现峰时效, 故本实验选取的时效处理时间为 40 h。

采用 MEF4A 型多功能金相显微镜观察不同状态下合金的显微组织, 采用 JSM-5600LV 型扫描电镜、EDS 附件和 Tecnai G220 S-Twin 型透射电镜对不同状态试样进行显微组织与微区成分分析, 利用 DNS100 型力学性能测试仪进行室温力学性能测试。试样的拉伸速率为 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金的微观组织

不同状态下 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金的显微组织、SEM 像和对应的 XRD 谱以及时效处理后合金的 TEM 像分别如图 1~4 所示。从图 1(a)和 1(b)所示的铸态显微组织并结合图 2(a)所示的 XRD 谱可以看出, 合金铸态下 $\alpha\text{-Mg}$ 为粗大的树枝晶, 平均晶粒尺寸为 90 μm 左右。合金铸态组织中粗大的、呈片层状的第二相 $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Gd}, \text{Y})$ 沿晶界呈不连续网状分布, 并且沿一定的方向排列。以较小的颗粒并呈团簇状聚集的形状不规则的相经 XRD 衍射分析确定主要为 $\text{Mg}_{24}(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Zn})_5$ 相。

从图 1(c)可以看到, Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金经过均匀化处理后, 部分第二相被溶解到 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中, 晶界上均匀分布着板条形态网状的 $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Gd}, \text{Y})$ 相和呈块状、颗粒状的 $\text{Mg}_{24}(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Zn})_5$ 相。

合金经过 400℃热挤压变形后, 从图 1(d)看出, 晶粒尺寸比挤压前明显减小, 由 90 μm 左右减小到 30 μm 左右。由图 1(e)可以观察到, 经过挤压变形后的第二相组织形貌发生了改变, 原来铸态组织中沿晶界不连续分布的 $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Gd}, \text{Y})$ 相在挤压的过程中被挤碎。然而, 大部分的 $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Gd}, \text{Y})$ 相依然被保留下来, 并且基体组织和第二相明显沿挤压方向被拉长。

挤压后经过 T5 时效处理的 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金的金相组织如图 1(f)所示。由图 1(f)可见, 时效处理后, 在片层状 $\text{Mg}_{12}\text{Zn}(\text{Gd}, \text{Y})$ 相上析出少量细小的颗粒相, 结合图 2(d)所示 XRD 谱可知, 该相为 $\text{Mg}_3\text{Zn}_3(\text{Gd}, \text{Y})_2$ 。

图 3 所示为 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金铸态和时效处理后的 SEM 像。图 3(a)中 A 点所对应的 EDS 分析结果见表 2。从 EDS 分析结果可以看出, Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金从铸态至时效态一直保留

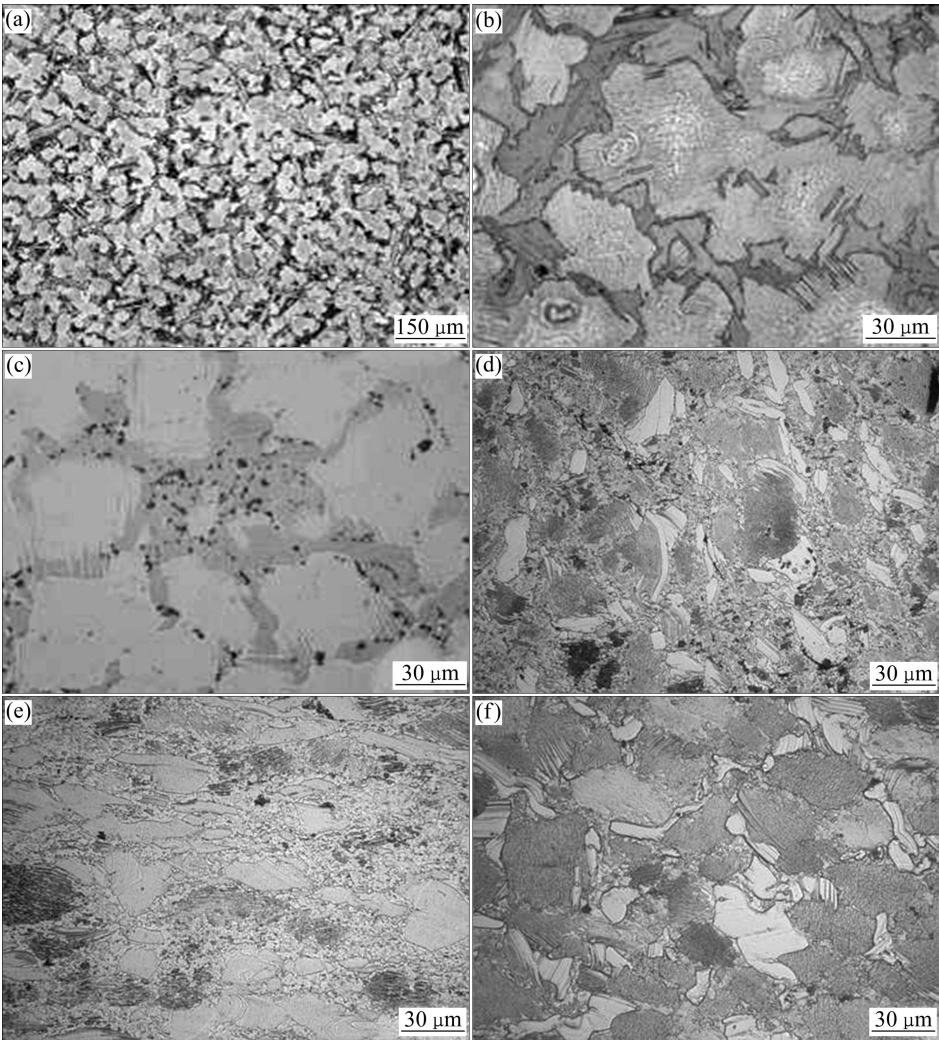


图 1 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金微观组织

Fig. 1 Microstructures of Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr alloys: (a), (b) As-cast; (c) As-homogenized; (d) As-extruded transverse; (e) As-extruded longitudinal; (f) As-aged

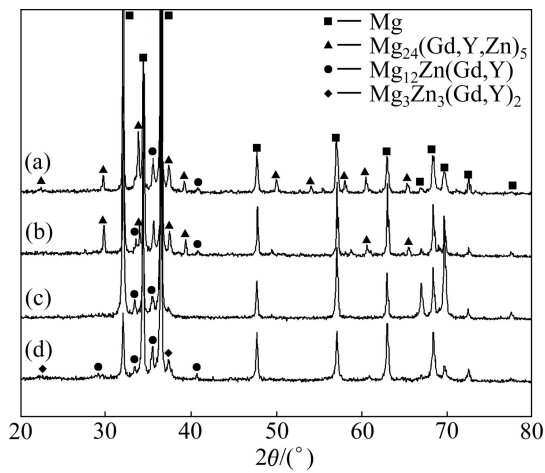


图 2 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr alloys: (a) As-cast; (b) As-homogenized; (c) As-extruded; (d) As-aged

表 2 图 3(a)中 A 点对应的 EDS 分析

Table 2 Corresponding EDS results of point A in Fig. 3(a)

Element	w/%	x/%
Mg	63.2	86.31
Y	17.32	6.53
Gd	9.47	2.02
Zn	10.01	5.14
Total	100	100

下来的片层状第二相为 Mg-6.53Y-2.02Gd-5.14Zn(摩尔分数, %), 其结构近似于 18R 型 LPSO 结构^[14]。结合 TEM 观察 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金从晶界到晶粒内部的组织形貌(如图 4 所示)可知, 具有 LPSO 结构的 Mg-6.53Y-2.02Gd-5.14Zn(摩尔分数, %)相不仅分布在晶界上, 并且一直过渡到晶粒内部。

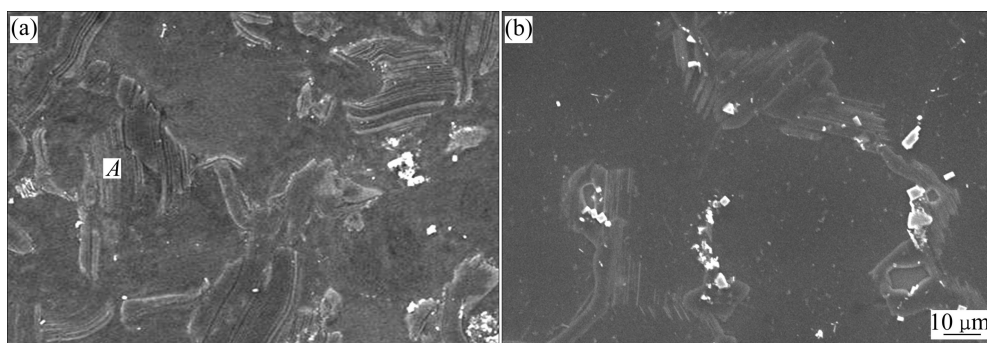


图 3 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金 SEM 像

Fig. 3 SEM images of Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr alloys: (a) As-cast; (b) As-aged

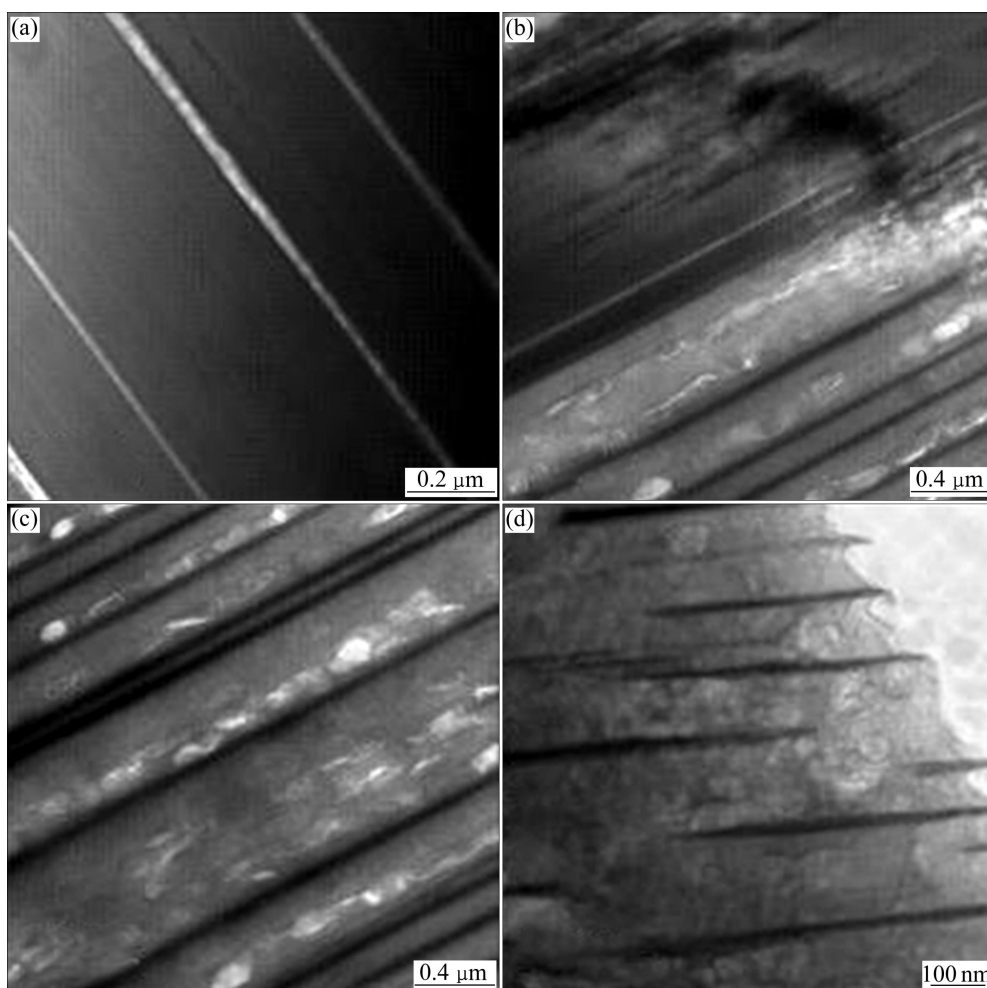


图 4 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金 TEM 像

Fig. 4 TEM images of Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr alloys: (a) Grain boundary; (b) Grain boundary combined with matrix; (c) Grain boundary close to grain inner; (d) Intra-crystalline

2.2 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金的力学性能

Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金室温力学拉伸性能测试结果如表 3 所列。由表 3 可知, 铸态抗拉强度和屈服强度仅为 185 和 127 MPa; 通过热挤压变形可大幅度提高其力学性能, 挤压态抗拉强度和屈服强度分

别达到 383 和 326 MPa, 比铸态分别提高了 107.0%和 156.7%, 伸长率达 7.2%, 比铸态提高了 37.5%。T5 时效处理后抗拉强度和屈服强度分别为 446 和 399 MPa, 比挤压态分别提高了 16.5%和 22.4%, 但是伸长率从 7.2%下降为 6.1%。可以看出, Mg-7Gd-4Y-

表 3 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金力学性能

Table 3 Mechanical properties of Mg-7Y-4Gd-1.6Zn-0.5Zr alloy

Alloy	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	ε /%
As-cast	185	127	4.5
As-extruded	383	326	7.2
As-aged	446	399	6.1

1.6Zn-0.5Zr 合金在获得优良极限抗拉强度的同时保持了良好的塑性。伸长率在挤压状态下处于较高水平, 但时效处理造成伸长率略有下降。原因是时效过程中析出的 $Mg_3Zn_3(Gd, Y)_2$ 相阻碍位错运动, 增加了变形抗力, 使得在强度增加的同时塑性有所降低。因此, 高强度与高塑性的最佳匹配有待进一步研究。

热挤压态 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金抗拉强度的提高主要归因于晶粒细化强化效应。经过挤压变形, 晶粒大小与铸态相比明显细化, 分布较铸态均匀。由 Hall-Petch 公式可知, 晶粒尺寸的减小能够有效地提升材料的抗拉强度。NUSSBAUM 等^[15]研究发现, 对于六方结构的镁合金来说, 晶粒大小对强度产生的影响远比对方立方结构的材料大得多。

经时效处理后, Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金强度继续增加的主要原因则是时效过程中析出的细小强化相能够有效地阻碍位错运动。TEM 观察到的片层状 $Mg_{12}Zn(Gd, Y)$ (摩尔分数, %)相可使晶界与基体具有较高的结合强度, 能够有效地阻碍晶粒间的相互运动, 对于提高合金的抗拉强度有着积极的影响。同时, 合金中沿晶界分布的片层状的 $Mg_{12}Zn(Gd, Y)$ 强化相具有良好的变形塑性, 对提高 Mg-Gd-Y 系和 Mg-Zn-Y 系镁合金强度和塑性有着重要的影响^[16-18]。因此, 合金在具有较高的强度和硬度的同时也具有较好的塑性和韧性, 即具有良好的综合力学性能。

图 5 所示为合金拉伸试样铸态和时效态的断口形貌。由图 5 可以看出, 在铸态下合金断口呈现出不同程度的晶粒多面体外形的岩石状花样, 为晶间断裂, 表明该合金铸态下塑性较差。这是由于合金属于六方晶系, 滑移系少, 合金通过滑移、孪生和扭折实现整体变形的协调。但当应变达到比较大的程度时, 协调变形就难以进行, 从而导致裂纹萌生和扩展。经挤压和时效处理后, 合金宏观断口上分布着一定数量的大小不一的韧窝, 断口形貌主要由撕裂棱构成。这是由于晶粒得到明显细化, 合金整体变形协调能力提高, 减少了位错塞积, 因此, 挤压和时效处理后的 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金具有较好的塑性变形能力。

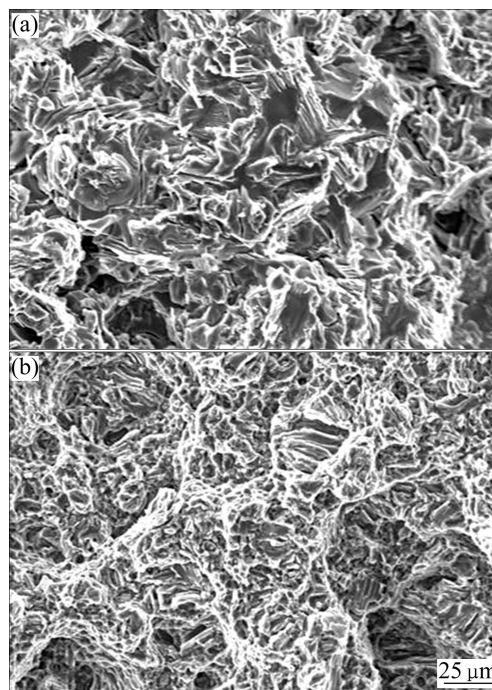


图 5 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金拉伸断口的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of tension fractures of Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr alloys: (a) As-cast; (b) As-aged

3 结论

1) $Mg_{12}Zn(Gd, Y)$ 是 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金铸态组织中的主要第二相, 呈片层状沿晶界不连续网状分布, 经过挤压变形后, 部分沿晶界分布的片层状第二相被挤碎并沿晶界方向被拉长。

2) $Mg_{12}Zn(Gd, Y)$ 相呈 LPSO 结构, 且 $Mg_{12}Zn(Gd, Y)$ 相从晶界延续至晶内, 阻碍晶粒之间的相对滑动, 有效地提高了 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金的力学性能并具有良好的变形塑性。

3) 通过合理的热挤压和时效处理工艺, 成功制备出具有优良综合力学性能的 Mg-7Gd-4Y-1.6Zn-0.5Zr 合金, 抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 446 MPa、399 MPa 和 6.1%。

REFERENCES

- [1] 陈振华. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
CHEN Zhen-hua. Magnesium alloys[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [2] 王宏伟, 易丹青, 王 斌, 蔡金伶, 钱 锋, 陈缙紫. Mg-6.3Zn-0.7Zr-0.9Y-0.3Nd 镁合金的高温塑性变形行为的热压缩模拟[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 378-384.

- WANG Hong-wei, YI Dan-qing, WANG Bin, CAI Jin-ling, QIAN Feng, CHEN Ti-ying. Hot compressive deformation simulation of Mg-6.3Zn-0.7Zr-0.9Y-0.3Nd magnesium alloy at elevated temperatures[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 378–384.
- [3] 刘楚明, 李冰峰, 王 荣, 李慧中, 陈志永. 二次挤压对 Mg-12Gd-3Y-0.6 Zr 合金显微组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(2): 171–176.
- LIU Chu-ming, LI Bing-feng, WANG Rong, LI Hui-zhong, CHEN Zhi-yong. Effect of double-extrusion on microstructure and mechanical properties of Mg-12Gd-3Y-0.6Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(2): 171–176.
- [4] 张 磊, 董选普, 李继强, 王爱华, 罗 可, 樊自田. Mg-15Gd-3Y 挤压合金的时效强化[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 599–605.
- ZHANG Lei, DONG Xuan-pu, LI Ji-qiang, WANG Ai-hua, LUO Ke, FAN Zi-tian. Aging strengthening of squeezed Mg-15Gd-3Y alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 599–605.
- [5] KIRYUU M, OKUMURA H, KAMADO S, KOJIMA Y, NINMIYA R, NAKATSUGAWA I. Corrosion resistance of heat resistant magnesium alloys containing heavy rare earth elements[J]. Japan Institute of Light Metal, 1996, 46(1): 39–44.
- [6] PENG Q M, WU Y M, FANG D Q, MENG J, WANG L M. Microstructures and properties of Mg-7Gd alloy containing Y[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430: 252–256.
- [7] ROKHLIN L L. Magnesium alloys containing rare earth metals[M]. London: Taylor and Francis, 2003.
- [8] KAMADO S, IWASAWA S, OHUCHI K, KOJIMA Y, NINOMIYA R. Aging hardening characteristics and high temperature strength of Mg-Gd and Mg-Tb alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1992, 42(12): 727–733.
- [9] KAWAMURA Y, HAYASHI K, INOUE A, MASUMOTO T. Rapidly solidified powder metallurgy Mg97Zn1Y2 alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa[J]. Materials Transitions, 2001, 42(7): 1172–1176.
- [10] GAO Yan, WANG Qu-dong, GU Jin-hai, ZHAO Yang, TONG Yan, KANEDA J. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Mg-15Gd-5Y-0.5Zr alloy[J]. Rare Earths 2008, 26(2): 298–302.
- [11] 彭卓凯, 张新明, 陈健美, 肖 阳, 蒋 浩, 邓桢桢. Mn, Zr 对 Mg-Gd-Y 合金组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(6): 917–922.
- PENG Zhuo-kai, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, XIAO Yang, JIANG Hao, DENG Zhen-zhen. Effects of Mn, Zr on microstructure and properties of Mg-Gd-Y alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(6): 917–922.
- [12] YAMASAKI M, ANAN T, YOSHIMOTO S, KAWAMURA Y. Mechanical properties of warm-extruded Mg-Zn-Gd alloy with coherent 14H long periodic stacking ordered structure precipitate[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 799–803.
- [13] KAWAMURA Y, YAMASAKI M. Formation and mechanical properties of Mg97Zn1RE2 alloys with long-period stacking ordered structure[J]. Materials Transactions, 2007, 48(11): 2986–2992.
- [14] ITOI T, SEIMIYA T, KAWAMURA Y, HIROHASHI M. Long period stacking structures observed in Mg97Zn1Y2 alloy[J]. Scripta Materialia, 2004, 51: 107–111.
- [15] NUSSBAUM G, SAINFORT P, REGAZZONI G, GJESTLAND H. Strengthening mechanisms in the rapidly solidified AZ91 magnesium alloy[J]. Scripta Metallurgica, 1989, 23: 1079–1084.
- [16] ABE E, KAWAMURA Y, HAYASHI K, INOUE A. Long-period ordered structure in a high-strength nanocrystalline Mg-1at%Zn-2at%Y alloy studied by atomic-resolution Z-contrast STEM[J]. Scripta Materialia, 2002, 50: 3845–3857.
- [17] POTER D A, EASTERING K E. Phase transformations in metals and alloys[M]. London: Chapman and Hall, 1992: 387.
- [18] WANG Bai-shu, XIONG Shou-mei, LIU Yong-bing. Tensile fracture of as-cast and hot rolled Mg-Zn-Y alloy with long-period stacking phase[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(S2): s488–s492.

(编辑 何学锋)