

Gd 含量对 Mg-xGd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr 镁合金微观组织和力学性能的影响

钟罗喜, 袁 淑, 张 奇, 李林峰, 杨明波

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: 通过光学金相显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、X射线衍射分析 (XRD)、差热分析 (DSC)、能谱分析 (EDS) 和拉伸试验研究了Gd含量对Mg-Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr镁合金微观组织和力学性能的影响。结果表明: Mg-Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr镁合金铸态微观组织主要由 α -Mg、 $Mg_5(Gd, Y)$ 和 $Mg_{24}(Y, Gd)_5$ 相组成。此外, 含10.5wt%Gd的铸态合金具有最优良的力学性能, 其室温抗拉强度、屈服强度和伸长率分别达到了200 MPa、150 MPa和5.8%。

关键词: 镁合金; Mg-Gd-Y基镁合金; Gd; 显微组织; 力学性能

镁合金是市场上最轻的结构合金, 在汽车、航空航天和其他工业中具有很大的应用潜力。目前, 广泛使用的镁合金主要是Mg-Al系列合金, 例如AZ91和AM60合金, 但由于它们的抗蠕变性差, 不适合制造在高于120 °C的温度下操作的部件, 且其力学性能也尚未满足工业上对高强高韧的要求, 因此, 改善镁合金的常高温力学性能已成为镁合金在工程应用上可能遇到的关键问题^[1-4]。根据文献报道, Mg-Gd-Y系合金是最近十年才发现并引起重视的高性能镁合金, 具有非常优良的力学性能和耐热性能, 优于工业上应用最成功的WE43合金和WE54合金, 预示着该系列合金在民用工业和国防工业中具有广泛的应用前景^[5]。Mg-Gd-Y系合金是在Mg-Gd和Mg-Y二元合金的研究基础上发展起来的, 单纯的在试验镁合金Mg-Gd-Y-Zn-Zr中加入Gd元素不仅会使得成本增加、密度更大, 而且会导致伸长率过低, 由于Y元素价格较低、密度较小, 且在镁合金中固溶度较低, 可以替代部分Gd, 这样就使Gd元素的添加量大大减少, 同时也降低了成本^[6-9]。Gd跟Zr元素都具有细化晶粒的作用, 当这两种元素同时存在时, 试验合金的力学性能可以得到大大提高^[10]。Zn是镁合金中一种重要的合金元素, Mg-RE系合金中加入少量的Zn元素, 不仅可以调控Mg-RE系合金的时效析出组织, 而且在适当的加入量和工艺条件下, Mg-RE-Zn系合金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有序结构 (简称LPSO结构)^[11]。以往对高强度Mg稀土合金的结构与性能的研究多集中于含Zn的三元合金系, 而对同时含有轻重稀土两种或多种元素的多元合金系则少有, 对含Zn的多元合金系, 由于在合适的合金成分范围内有可能实现纳米析出和LPSO的复合强化结构^[7], 而根据文献所述, 具有LPSO相的合金不仅含有特殊的显微组织, 还具有优良的力学性能^[12], 因而Mg-Gd-Y系合金在近年来受到广泛的关注。Zn元素的添加也可以提高合金的塑性和流动性。有研究也发现RE元素和Zr元素同时加入到镁合金中, 此时Zr对镁合金有明显细化晶粒的作用, 正常的冷却速度下, Zr可以使晶粒尺寸从毫米级细化到50 μ m左右^[13-14]。基于上述原因, 本研究设计制备了新型的Mg-Gd-Y-Zn-Zr高强镁合金, 并针对其显微组织和拉伸性能展开系统而全面的研究和分析, 研究了Gd元素不同添加量对试验合金的显微组织、相组成和拉伸性能的影响, 同时也为该系列合金的应用和开发提供理论依据。

作者简介:

钟罗喜 (1994-), 男, 硕士生, 主要研究方向为镁合金材料的制备及成形技术。电话: 13996426250, E-mail: 1738296884@qq.com

通讯作者:

杨明波, 教授, 博士。电话: 023-62563176, E-mail: yangmingbo@cqut.edu.cn

中图分类号: TG292

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2019)

07-0699-06

收稿日期:

2019-03-06 收到初稿,

2019-04-01 收到修订稿。

表1 试验镁合金的实际成分
Table 1 Chemical composition of experimental magnesium alloys

序号	合金	Y	Zr	Gd	Zn	Mg	$w_B / \%$
1 [#]	Mg-9.0Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr	1.0	0.5	9.0	1.0	余量	
2 [#]	Mg-10Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr	1.0	0.5	10	1.0	余量	
3 [#]	Mg-10.5Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr	1.0	0.5	10.5	1.0	余量	
4 [#]	Mg-11Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr	1.0	0.5	11	1.0	余量	

1 试验材料及方法

按照表1来设计试验合金的化学成分。在制备合金的过程中，也考虑了试验合金的烧损问题，因此按表1设计出来的成分与实际成分相差无几。配制试验合金时，原材料主要有纯Mg和纯Zn (>99.9%) 以及Mg-24.75wt%Gd、Mg-19.44wt%Y和Mg-27.8wt%Zr三种中间合金。试验合金在井式坩埚电阻炉中进行熔炼，熔炼温度控制在740~760℃，同时采用熔剂来保护。合金从块状全部融化成液态且其颜色为暗红色时，顺时针匀速搅拌，静置5 min，再加入镁-稀土中间合金进行熔炼，等待融化。将精炼剂加热注入到钟罩内伸入熔体精炼除渣，2 min后调低炉温至浇注温度700℃，静置15 min后，浇注到已预热的模具中，待其凝固后打开模具取出锭子。

在耐驰STA449F3型差热分析仪上对试验镁合金进行了DSC差热分析试验，升温速率为10℃/min。将试验合金用8%硝酸酒精溶液腐蚀后，再用4.5 g苦味酸+25 mL乙醇+15 mL乙酸+30 mL蒸馏水腐蚀，最后用8%硝酸酒精溶液稀释。在光学显微镜、场发射扫描电镜和钨灯丝扫描电镜上观察显微组织并对试样进行物相分析。用PANalytical Empyrean Series 2型X射线衍射仪分析合金的相组成。合金的室温抗拉性能测试在CMT5105拉伸试验机上进行，拉伸速率为3 mm/min。

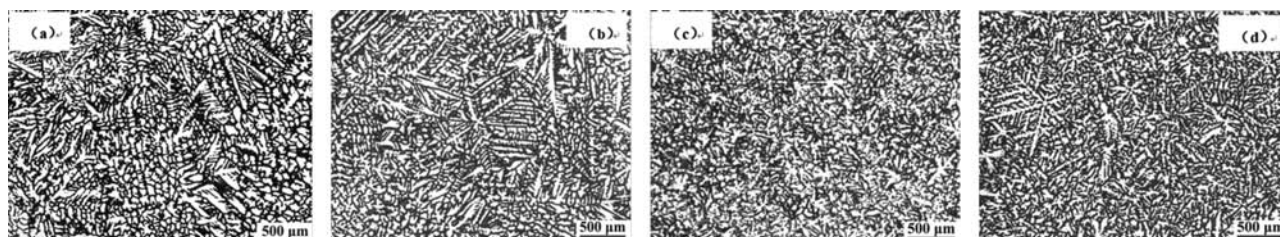
2 试验结果与分析

2.1 铸态合金的微观组织

图1是试验合金的铸态微观组织。从图1可以看

出，试验合金的铸态微观组织呈典型的铸造等轴枝晶状结构，也显示出合金元素的强烈偏析现象^[15]，金相组织主要是由 α -Mg基体和一些沿晶界和晶内分布的黑色共晶相组成，晶界和枝晶还散乱分布着大量的富溶质相，还有少量的细小孪晶分布在晶粒内部。稀土元素主要以共晶化合物的形式分布在晶界上，同时，还可以观察到一些由晶界指向晶内的LPSO相^[16]，但由于该相数量较少，因此在微观结构中显示的并不明显。从图1还可以观察到，不同Gd含量的合金的微观组织类型并没有明显的区别，依次添加Gd元素后合金的晶粒尺寸先增大后减小，其中含10.5wt%Gd的合金晶粒尺寸最细小。金相显微组织并不能清楚地观察到晶粒的具体尺寸。因此，对其进行480℃×12 h的固溶热处理。图2是试验合金480℃×12 h的固溶态金相照片，并且依据晶粒测量结果，与图2a、b、c和d对应合金的平均晶粒尺寸分别为(100±0.3) μm、(75±0.5) μm、(50±0.8) μm和(60±0.7) μm。由试验合金的固溶照片并结合合金的金相显微组织分析可知，含10.5wt%的试验合金的晶粒尺寸最小为(50±0.8) μm，主要是因为合金中的析出相分布较为弥散，在室温拉伸的过程中，晶界可以有效阻碍位错的形成，这时，位错就会在晶界处塞积；当位错的塞积到一定量时，就会产生应力集中，这样就能激活前方更多的滑移系列，这些激活的滑移系会使合金的变形更加均匀，晶粒更加细小，从而提高合金强度和塑性。

图3是Mg-Gd-Y-Zn-Zr试验镁合金铸态XRD图谱，由XRD图谱可知，试验合金的铸态组织主要是由 α -Mg、Mg₅(Gd, Y)、Mg₂₄(Y, Gd)₃和



(a) 9.0wt%Gd

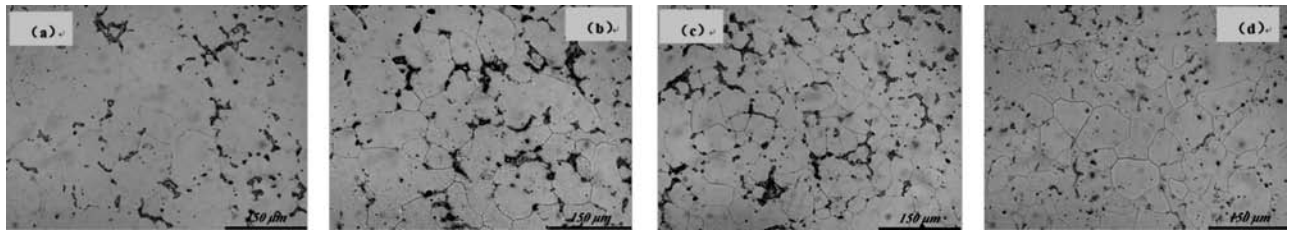
(b) 10wt%Gd

(c) 10.5wt%Gd

(d) 11wt%Gd

图1 试验合金铸态组织的金相照片

Fig. 1 As-cast microstructures of experimental alloys (Optical images)



(a) 9.0wt%Gd (b) 10wt%Gd (c) 10.5wt%Gd (d) 11wt%Gd

图2 试验合金固溶处理后的金相照片

Fig. 2 As-solutionized microstructures of experimental alloys (Optical images)

X-Mg₁₂YZn (含有LPSO结构)相组成,图中较明显的两个衍射峰就是Mg₅(Gd, Y)和Mg₂₄(Y, Gd)₅相。由试验合金的XRD图谱分析可知: Gd含量从9wt%增加到11wt%并没有影响合金组织中合金相的类型,只是在对晶界及枝晶间的相进行能谱分析时发现,这些相富含Gd和Y元素,在添加Gd元素后,可与Y相互作用,从而降低其在镁合金中的固溶度,便促进了Mg₂₄Y₅相析出,同时由于Zn元素的作用,形成的Mg₁₂YZn由于数量少在XRD图谱中衍射峰不明显。

图4是试验合金铸态组织的低倍SEM照片。黑色的基体为α-Mg固溶体,白色呈骨骼状、孤岛状、颗粒块状和片状的为第二相。从图中可以看出,试验合金的铸态组织中析出的第二相主要沿着晶界弥散分布,且随着Gd含量的增加,合金的第二相形状由片状、骨骼状逐渐转变为半连续的不规则形状,且第二相的体积分数不变,但其尺寸在减小。合金凝固后第二相的形态主要受合金成分、凝固区的温度梯度和过冷度这三个因素影响^[6]。

图5是试验合金铸态组织的高倍SEM照片。从图中可以看出,试验合金主要有四种形状的第二相:层片状晶界化合物、不规则晶界化合物、规则颗粒化合物和不规则颗粒化合物。其中呈颗粒状和方块状的化合物,根据其形状、尺寸和成分分析,为Mg₅(Gd, Y)相,呈孤岛状的为Mg₂₄(Y, Gd)₅,呈片层状且其分布是由晶界指向晶粒的第二相便是X-Mg₁₂YZn相。

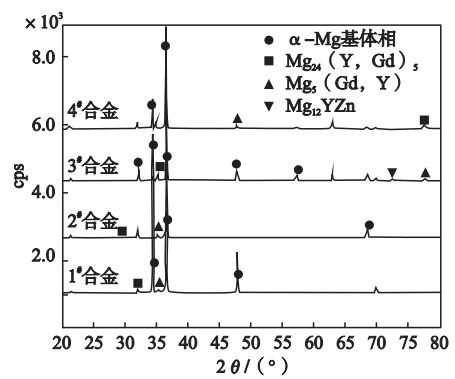
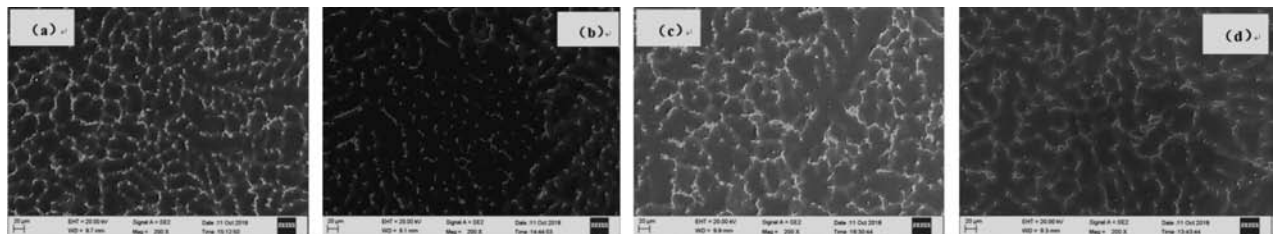


图3 试验合金铸态组织的XRD结果

Fig. 3 XRD phase analysis results of as cast alloys

由图4和图5分析可知:当Gd含量较低时, Mg₅Gd相在晶界附近形核,长大速度较小。因此,形成的Mg₅Gd相为小片状。随着Gd含量的增加,合金的液相线温度降低, Mg₅Gd相的析出温度逐渐升高, Gd原子扩散速率大, Mg₅Gd相优先析出并长大,致使合金的Mg₅Gd沿晶界以不规则形状分布。根据文献报道,这些块状相均为富含Gd和Y元素相^[17],同时也证明Gd元素含量的差异对第二相成分并无影响。另外,合金中的Y元素会使α-Mg等轴晶变小,沿晶界分布的共晶相由短棒状逐渐转变为半连续的网状,体积分数也会变多,也就是说合金中含有一定量的Y,会产生第二相强化,



(a) 9.0wt%Gd (b) 10wt%Gd (c) 10.5wt%Gd (d) 11wt%Gd

图4 试验合金铸态组织的低倍SEM图片

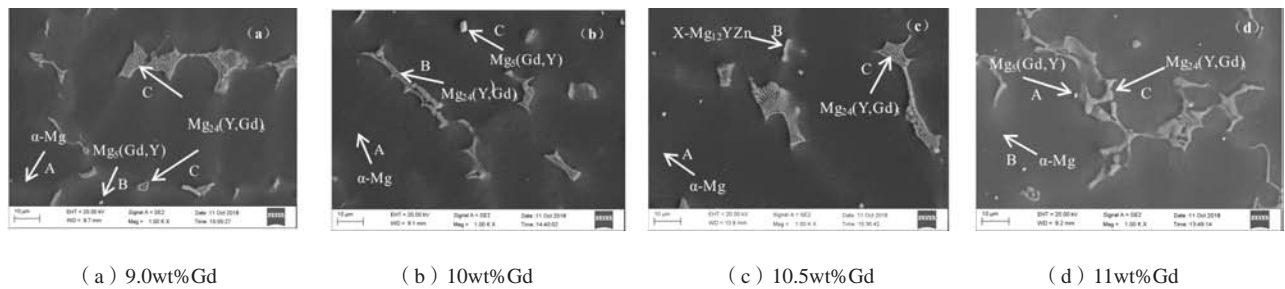
Fig. 4 Low-magnification SEM images of as-cast microstructures of experimental alloys

提高合金的力学性能。但加入量不能过多,否则过多的Y和Gd在晶界形成网状共晶组织,第二相增多,导致材料的脆性变大,从而降低合金的力学性能^[6, 18]。

图6为铸态试验合金的热分析DSC冷却曲线。从图6可以看到,所有试验合金都含有两个明显的放热峰,峰值均在误差范围内,说明Gd含量从9.0wt%增加到11wt%没有明显影响试验合金凝固过程中的相变反应类型。

2.2 铸态拉伸性能

图7是试验合金随着Gd含量从9wt%增加到11wt%时最大屈服强度的变化曲线。从图7可以看出,Gd的含量从9wt%增加到11wt%时,试验合金的屈服强度呈现出先上升后下降的趋势,在10.5wt%的时候出现最大值,这也验证了图1中金相组织的晶粒尺寸呈现先增大后减小的现象。众所周知,合金的晶粒尺寸越细小,其力学性能就越好。而随着Gd元素的添加量不断



(a) 9.0wt%Gd

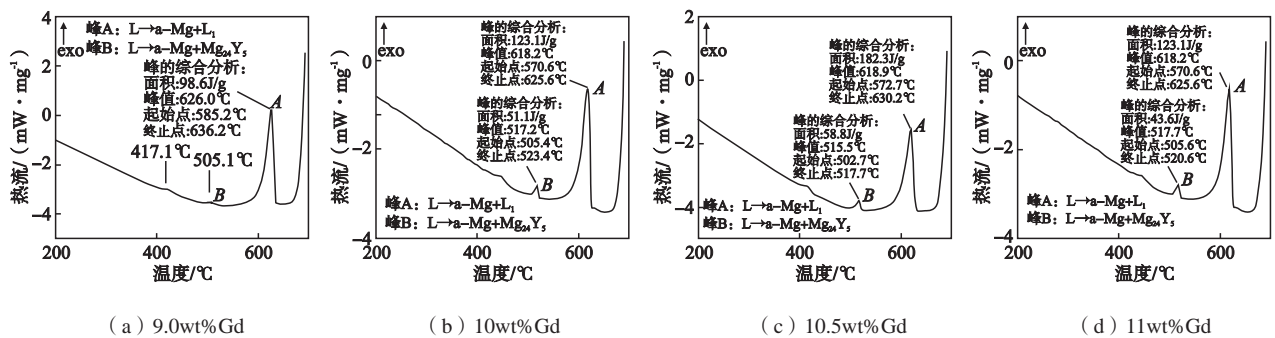
(b) 10wt%Gd

(c) 10.5wt%Gd

(d) 11wt%Gd

图5 试验合金铸态组织的高倍SEM图片

Fig. 5 High-magnification SEM images of as-cast microstructures of experimental alloys



(a) 9.0wt%Gd

(b) 10wt%Gd

(c) 10.5wt%Gd

(d) 11wt%Gd

图6 试验合金的DSC冷却曲线

Fig. 6 DSC cooling curves of experimental alloys

增加,合金晶粒不断细化,在10.5wt%时出现峰值,但是由于在熔炼时采用的是金属型模具的浇注方式,其凝固速度相对较快,合金的凝固方式为非平衡相凝固,合金在快速凝固的过程中必定会造成组织的不均匀性,例如出现疏松缩孔等现象,这也是金属型铸造中不可避免的缺陷,会造成合金的偏析现象,从图1试验合金的金相组织照片中可以明显观察到部分枝晶偏析现象较为严重,而过量的稀土元素Gd必然会造成成分偏析和成分过冷,不利于组织的细化,导致其结构强度下降。

表2列出了试验合金铸态下的室温拉伸性能。从表中可知,含10.5wt%Gd试验合金的拉伸性能最优,其室温抗拉强度、屈服强度和伸长率分别达到了200 MPa、

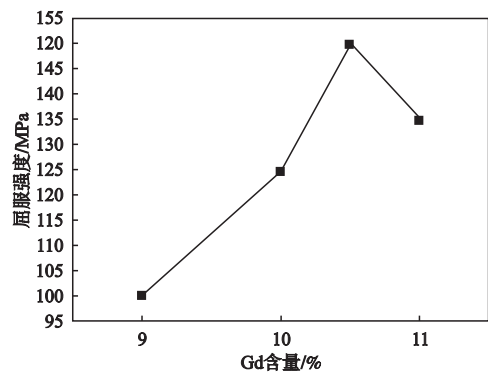


图7 试验合金在不同Gd含量下的最大屈服强度

Fig. 7 Maximum yield strength of experimental alloys with different Gd contents

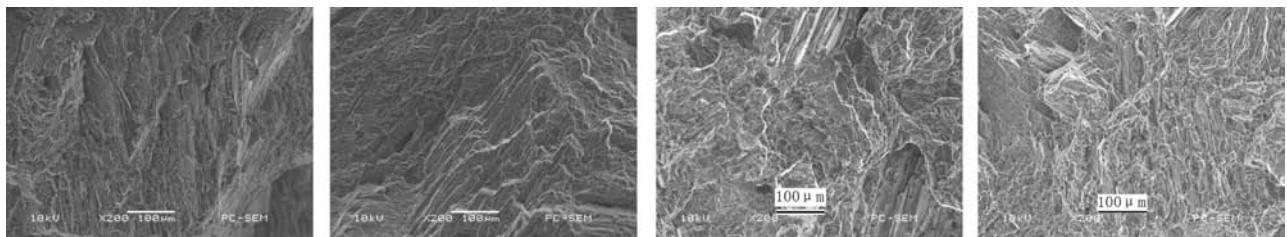
150 MPa和5.8%。此外,不同Gd含量的合金铸态组织中第二相在数量、类型及形貌上的差异必然也会影响合金的力学性能,其可能的原因是:低含Gd量的合金组织中第二相数量较多(图4),在拉伸变形过程中,更加容易造成应力集中,从而造成第二相破裂或脱离基体形成微孔,进而导致微裂纹生成,从而导致合金的力学性能差。

图8是试验合金铸态下室温拉伸断口的SEM照片。由图可见,试验合金在室温下拉伸断口有较大的解理面和撕裂棱,说明合金的断裂方式属于典型的脆性断裂^[18]。不同的是合金3在出现较多的撕裂棱时还伴有少量的韧窝,跟韧性断裂的形貌相像,塑性较好,所以其力学性能优良。然而,从图8还可以看到,随着Gd含量的升高,合金中韧窝和撕裂棱减少,且大部分区域

以准解理断裂为主,部分区域也可以观察到解理面,解理面尺寸变大,解理台阶变低,脆断倾向更强。相应地,试验合金的拉伸性能变差。很显然,这与上面的拉伸性能结果也是吻合的。继续增加Gd含量,合金的断口特征形貌出现穿晶解理断裂、沿晶解理断裂和部分区域韧性断裂相结合的断裂形式。且在断口中还能观察到少量的第二相粒子和晶粒多面体外形的岩石状花样(图8d),为晶间断裂,也就说明了过量的Gd含量会使第二相粒子增多,且合金属于六方晶系,滑移系少,通过滑移、孪生和扭折实现整体变形的协调性,但是当应力变形较大时,协调变形就难以进行,从而导致裂纹萌生和扩展,使得其塑性变形能力变差,降低了合金的伸长率^[11, 19],这又验证了表2的结论。

表2 试验合金的铸态室温拉伸性能
Table 2 Tensile properties of as-cast alloys at RT

试验合金	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
1 [#] (Mg-9Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr)	165	100	2.8
2 [#] (Mg-10Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr)	175	125	3.4
3 [#] (Mg-10.5Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr)	200	150	5.8
4 [#] (Mg-11Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr)	180	130	2.7



(a) 9.0wt%Gd

(b) 10wt%Gd

(c) 10.5wt%Gd

(d) 11wt%Gd

图8 试验合金铸态下室温拉伸断口的SEM照片
Fig. 8 SEM images of tensile fractures of as-cast alloys at RT

3 结论

(1) 试验合金Mg-Gd-Y-Zn-Zr的铸态微观组织呈典型的铸造等轴枝晶状结构,主要由 α -Mg、 Mg_5 (Gd, Y)和 Mg_{24} (Y, Gd)₃相组成。

(2) 不同Gd含量的Mg-Gd-Y-Zn-Zr合金的微观组织没有明显的区别。添加Gd元素后合金的晶粒尺寸先增大后减小,其中以含10.5wt%Gd的合金组织最为细

小,而含Gd量大于10.5wt%时,晶粒又出现逐渐长大趋势。

(3) 随着Gd含量的不断增加, Mg-Gd-Y-Zn-Zr铸态合金的拉伸性能呈现出先上升后下降的趋势,其中以含10.5wt%Gd合金的拉伸性能最为优良,其室温抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为200 MPa、150 MPa和5.8%。

参考文献:

- [1] YANG M B, CHENG L, PAN F S. Comparison about effects of Ce, Sn and Gd additions on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3.8Zn-2.2Ca (wt%) magnesium alloy [J]. *J. Mater. Sci.*, 2009, 44: 4577-4586.
- [2] BAMBERGER M, DEHM G. Trends in the development of new Mg alloys [J]. *Annual Review Mater. Res.*, 2008, 38: 505-533.
- [3] LUO A A. Recent magnesium alloy development for elevated temperature application [J]. *Inter. Mater. Reviews*, 2004, 49: 13-30.
- [4] 杨明波, 潘复生, 汤爱涛, 等. Mg-Zn-Al (ZA) 系耐热镁合金的研究现状 [J]. *热加工工艺*, 2007, 36 (8): 73-77.
- [5] 杨忠, 李建平, 吴永兴, 等. Gd和Y含量对Mg-Gd-Y-0.5Zr合金组织性能的影响 [J]. *铸造*, 2013 (6): 545-548.
- [6] 李金锋, 耿浩然, 王英姿, 等. Si、Y对铸造Mg-Zn-Al合金组织性能的影响 [J]. *热加工工艺*, 2004, 33 (12): 7-9.
- [7] 王其龙, 吴国华, 郑焜, 等. Mg-Gd-Y系合金的研究进展 [J]. *材料导报*, 2009 (11): 104-108.
- [8] ROKHLIN L L, NIKITINA N I. Magnesium-gadolinium and magnesium-gadolinium-yttrium alloys [J]. *Z. Metallkd.*, 1994, 85: 819-826.
- [9] ROKHLIN L L. Magnesium alloys containing rare earth metals: structure and properties [M]. London: Taylor and Francis, 2003.
- [10] 闫蕴琪, 张廷杰, 邓炬, 等. 耐热镁合金的研究现状与发展方向 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2004 (6): 561-565.
- [11] 王振东, 房灿峰, 孟令刚, 等. 高强Mg-Gd-Y-Zn-Zr合金的微观组织和力学性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2012 (1): 1-6.
- [12] PAN F S, LUO S Q, TANG A T, et al. Influence of stacking fault energy on formation of long period stacking ordered structures in Mg-Zn-Y-Zr alloys [J]. *Progress in Natural Science Materials International*, 2011, 21 (6): 485-490.
- [13] MA Q, DAVID H S, FROST M T. Characteristic zirconium-rich coring structures in Mg-Zr alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46 (9): 649-654.
- [14] 孙明, 吴国华, 戴吉春, 等. Zr在镁合金中晶粒细化行为研究进展 [J]. *铸造*, 2010 (3): 255-259.
- [15] LIU Y, LIU X Q, LIU Z L, et al. The microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-4Y/Nd-2Zn alloys [J]. *Materials Science and Technology*, 2018, 34 (9): 1142-1147.
- [16] XU C, ZHENG M Y, XU S W, et al. Microstructure and mechanical properties of rolled sheets of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy: As-cast versus as-homogenized [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 528: 40-44.
- [17] 何凯, 邹文兵, 李宝辉, 等. Gd对Mg-Gd-Y-Zr系镁合金力学行为和阻尼性能的影响 [J]. *航天制造技术*, 2013 (2): 27-31.
- [18] 陈晓亚, 李全安, 陈君, 等. Gd含量对Mg-Gd-Y-Zr合金组织和性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2017 (11): 21-27.
- [19] 唐昌平, 刘文辉, 陈宇强, 等. 铸造Mg-Gd-Y-Nd-Zr合金中Gd含量的优化 [J]. *金属热处理*, 2016 (12): 75-80.
- [20] 伊军英. Dy对Mg-Y-Nd系合金组织和性能影响规律研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [21] LIU Z J, WU G H, LIU W C, et al. Microstructure, mechanical properties and fracture behavior of peak-aged Mg-4Y-2Nd-1Gd alloys under different aging conditions [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 561 (3): 303-311.

Effects of Gd on Microstructure and Mechanical Properties of Mg- x Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr Magnesium Alloys

ZHONG Luo-xi, YUAN Shu, ZHANG Qi, LI Lin-feng, YANG Ming-bo

(Materials Science and Engineering College, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract:

The effect of Gd content on the microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr alloy was studied by means of OM, SEM, XRD, EDS and tensile test. The results show that the as-cast Mg-Gd-1.0Y-1.0Zn-0.5Zr alloy is mainly composed of α -Mg, Mg₅(Gd,Y) and Mg₂₄(Y,Gd)₅. In addition, the 10.5% Gd-containing alloy shows optimal mechanical properties at room temperature, and its tensile strength, yield strength and elongation reach 200 MPa, 150 MPa and 5.8%, respectively.

Key words:

magnesium alloys; Mg-Gd-Y based alloy; Gd; microstructure; mechanical properties