

双级固溶处理对 Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr 合金的显微组织和力学性能的影响

李 蒙, 李 辉, 张旭亮, 潘 龙, 游辉辉, 蒋李超, 姜 强, 李庭雄, 王书课

(新江科技(江苏)有限公司, 江苏南通 226000)

摘要: 采用金相显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和电子万能试验机研究了双级固溶温度和时间对Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr镁合金的显微组织和力学性能的影响。结果表明: 合金的铸态显微组织主要由 α -Mg基体和晶界上的共晶组织 $Mg_{12}Nd$ 组成。经过不同双级固溶处理后, 合金的显微组织由 α -Mg基体、 $Mg_{12}Nd$ 以及时效析出相 β' 相组成。当双级固溶制度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h} + 540\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ 时, 合金的综合力学性能达到最佳。合金的抗拉强度为268.65 MPa, 屈服强度为171.28 MPa, 伸长率为3.33%。合金的主要断裂方式为混合断裂。

关键词: 双级固溶; 稀土镁合金; 显微组织; 力学性能

镁合金因具有密度小、比强度高和易加工等特点, 被广泛应用于航空航天、轨道交通和电子产品等领域。但是, 传统镁合金因其耐腐蚀性能差, 高温下强度和抗蠕变性能较低, 成本较高等缺点, 限制了镁合金在工业上的推广和应用^[1-3]。在镁合金中添加稀土元素(RE)可以在基体中形成稀土析出相, 细化晶粒。通过析出强化和细晶强化的作用, 提高镁合金的强度和塑性, 改善镁合金的耐蚀性能。目前开发出的Mg-Gd系、Mg-Y系、Mg-Gd-Y系和Mg-Y-Gd系稀土镁合金具有高强度、耐高温以及耐腐蚀等优异性能, 已被应用于工业生产当中^[4]。但是由于Gd、Y等元素成本高, 限制了其广泛应用, 而传统的含低成本的Nd元素的稀土镁合金例如WE54和WE43已经成功商业化^[5-6], 因此, 开发低成本高强度的Mg-Nd系新型稀土镁合金一直是国内外研究的热点。

在Mg中加入Nd可以产生明显的固溶强化和时效硬化效果, Nd是提升镁合金性能的重要元素。对于固溶处理来说, 在显微组织不发生过热的前提下, 固溶温度应尽可能高, 固溶时间应尽可能长, 使难溶相充分回溶到基体中, 为后续时效处理作准备。长时间高温环境下会使晶粒长大, 导致合金力学性能降低。当合金成分设计超过固溶度极限后, 在固溶处理过程中, 晶界上存在第二相可以阻碍晶粒长大。同时“低温长时-高温短时”的双级固溶处理工艺可以使晶粒在不发生明显长大的同时使难溶相固溶到基体当中, 形成过饱和固溶体, 并且能够有效提高合金的力学性能。因此本文以Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr镁合金为研究对象, 探究双级固溶处理对其显微组织和力学性能的影响, 为Mg-Nd系镁合金双级固溶处理工艺探索奠定基础。

1 试验制备与方法

本试验材料为Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr镁合金, 具体的化学成分如表1所示。试样采用砂型铸造, 以纯Mg、纯Zn、Mg30Nd中间合金、Mg-20Gd中间合金和Mg-30Zr中间合金为原材料; 采用氩气保护。具体熔炼步骤如下: 纯Mg熔化, 将纯Mg放进预热过的铁制坩埚中, 升温至 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温直至纯Mg完全熔化; 中间合金熔化, 加入Mg-30Nd中间合金、Mg-20Gd中间合金和纯Zn, 搅拌3~5 min, 静置5~6 min; 然后升

作者简介:

李蒙(1987-), 男, 工程师, 博士, 主要从事轻合金材料开发和精密成形技术研究。电话: 13506204632, E-mail: 13506204632@163.com

中图分类号: TG146.2;

TG113

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

11-1554-07

收稿日期:

2023-11-17 收到初稿,

2024-01-25 收到修订稿。

表1 Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr合金化学成分
Table 1 Chemical composition of Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr alloy

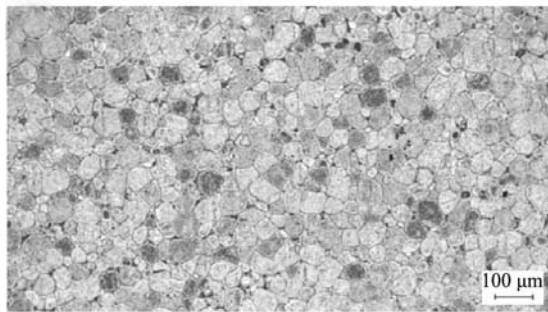
	Nd	Gd	Zn	Zr	Mg
$w_B/\%$	4.1	1.3	0.3	0.6	余量

温至780 ℃，加入Mg-30Zr中间合金，进行充分搅拌；浇注，采用重力浇注，用舀包将合金液浇到准备好的树脂砂型中，得到铸态试样。

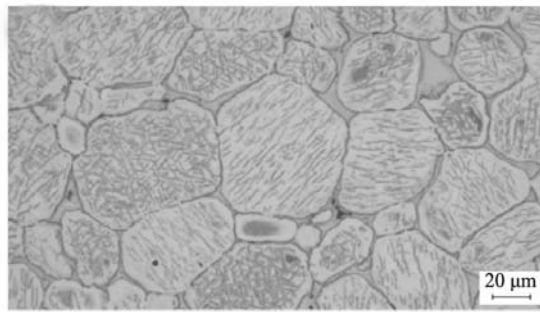
使用马弗炉对铸态试样进行双级固溶处理和时效处理。根据前期研究和文献报道，确定本文的具体的热处理制度工艺参数如表2所示。将6种热处理制度对应的样品编号为S1-S6。

表2 热处理工艺参数
Table 2 Heat treatment process parameters

编号	一级固溶处理	二级固溶处理	时效处理
S1	490 ℃ × 15 h		
S2	500 ℃ × 15 h	540 ℃ × 5 h	
S3	520 ℃ × 15 h		
S4	490 ℃ × 20 h		200 ℃ × 18 h
S5	500 ℃ × 20 h	540 ℃ × 10 h	
S6	520 ℃ × 20 h		



(a) 低倍



(b) 高倍

图1 Mg-4Nd-1Gd-0.6Zn合金铸态显微组织

Fig. 1 Microstructure of Mg-4Nd-1Gd-0.6Zn alloy as cast

表3 图3位置对应的点分析结果
Table 3 Analysis results of points corresponding to the positions in Fig. 3

位置	Mg	Nd	Gd	Zn
1	89	8.9	0.2	1.9
2	89	7.9	2.3	0.08

颗粒富Zr元素。因此，判断白色颗粒为 α -Zr相，作为 α -Mg的形核核心^[7]。

采用型号为Zeiss Axiovert 2000MAT光学显微镜对不同状态下的样品进行金相显微组织观察，并利用截线法对晶粒尺寸进行统计。使用配备牛津色散X射线能谱仪(EDS)的FEI QUANTA 450型扫描电子显微镜(SEM)对样品进行显微组织、化学元素以及断口组织分析。采用Tecnai G2F20-TWIN型透射电镜对析出相进行微观表征。使用电子万能试验机按照GB/T 228.1测试样品的拉伸性能，拉伸试样标距25 mm，直径5 mm，应变速率2 mm/min，每组热处理制度取三根拉伸试验，取平均。

2 试验结果与分析

2.1 铸态显微组织

图1为Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr合金的铸态显微组织。可以看出合金的铸态金相组织是由基体相和晶界处的不连续相组成。结合EDS面分布图(图2)，晶界处的不连续相富Nd元素，对晶界处的相进行EDS点分析，如图3所示。根据表3所列的点分析结果，Mg/Nd的原子比为10:1和11:1，与 $Mg_{12}Nd$ 的Mg/Nd原子比相似，因此确定其为 $Mg_{12}Nd$ 相。说明铸态显微组织主要是由 α -Mg基体相和 $Mg_{12}Nd$ 相组成，晶粒尺寸大小约为45 μm 。另外，从图2a的铸态SEM图像看出晶粒内部分布一些白色颗粒的第二相，根据EDS面分布图可知，该

2.2 显微组织

2.2.1 显微组织的演变

图4为合金在不同双级固溶处理下的T6态金相组织。从图中可以看出，经过不同双级固溶处理过后的金相组织仍然是由基体相和晶界处的不连续相组成。结合EDS点分析，如图5所示，结果表明，晶界处的相(1位置)富Nd元素，且Mg元素与Nd元素的原子比约为10.3，因此，可以确定晶界处的相仍然为 $Mg_{12}Nd$ 。但是，与铸态组织相比，经过热处理后的合金晶界

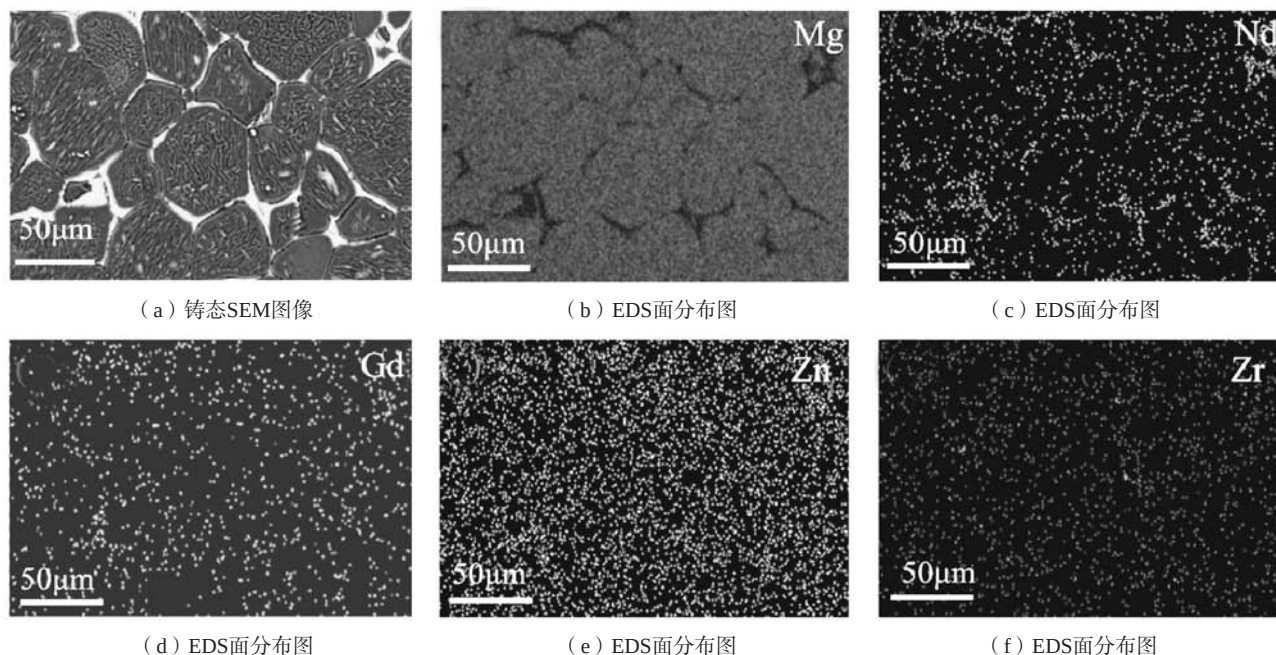


图2 铸态SEM图像 (a) 以及EDS面分布图 (b-f)

Fig. 2 SEM image of alloy as cast (a) and EDS mapping (b-f)

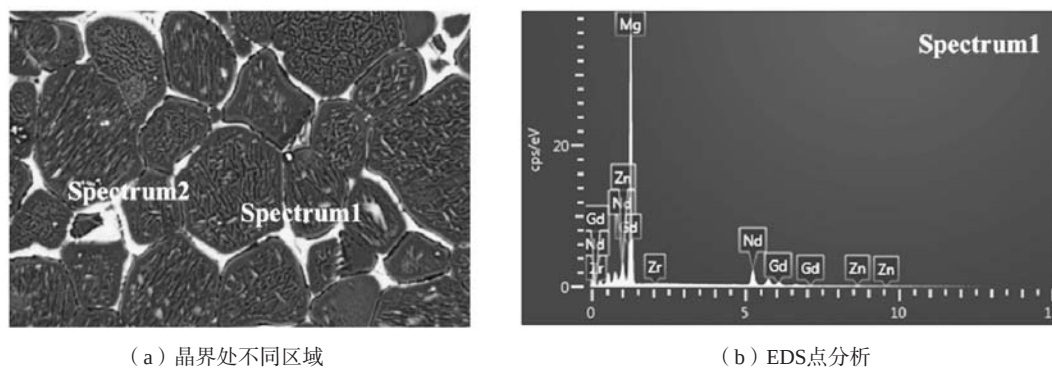


图3 晶界处不同区域的EDS点分析

Fig. 3 EDS point analysis in different regions at grain boundaries

处的共晶相的面积明显减小，多数分布在三角晶界处。这说明经过不同双级固溶处理后，共晶组织发生了不同程度的回溶，但是回溶不够充分。本试验的合金Nd元素含量约为4.1wt.%，对于Mg-Nd二元合金，在548℃共晶温度下Nd元素在Mg中最大固溶度约为3.7wt.%^[9]，因此难以完全回溶进基体。图6统计了不同热处理后金相组织的晶粒尺寸。与铸态组织的晶粒尺寸相比，双级固溶处理后的T6态金相组织均发生了长大现象，但是随着固溶时间延长以及一级固溶时间的增加，各个组织之间的晶粒尺寸并没有明显差别，这可能是因为晶界处未回溶的共晶相对晶界起钉扎作用，对晶粒长大起一定的阻碍作用。另外，从图4可以看出晶粒内部都产生了不同团聚程度的“黑斑”，且从图5a和图7a的SEM图像中还观察到在“黑斑”中的白色颗粒。根据图7b-f EDS面分布图可以看出，该

白色颗粒富Zr和Zn元素，同样根据图5b中2位置点分析结果来看，Zr元素与Zn元素的原子比约为1.73:1，这与 Zn_2Zr_3 的原子百分比相近。因此，推断白色颗粒为 Zn_2Zr_3 。付彭怀等人研究表明：Mg-2.75Nd- x Zn-Zr ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$ 和 2.0 at.%)合金固溶处理后，晶粒内部也观察到了同样的“黑斑”和白色颗粒。他认为晶粒内部“黑斑”区域是由 ZrH_2 相和 Zn_2Zr_3 相组成的^[10]，并认为 ZrH_2 相是固溶处理过程中Zr与H反应形成的， Zn_2Zr_3 相是Zn和Zr元素在晶粒内部团聚形成的，所以“黑斑”区域的出现可以归因于含Zr第二相。

2.2.2 沉淀相分析

图8为合金经过500℃×20h+540℃×10h/200℃×18h热处理后的TEM分析结果。图8a为沿[0001]Mg晶带轴的电子衍射花样图案，该电子衍射花样为典型

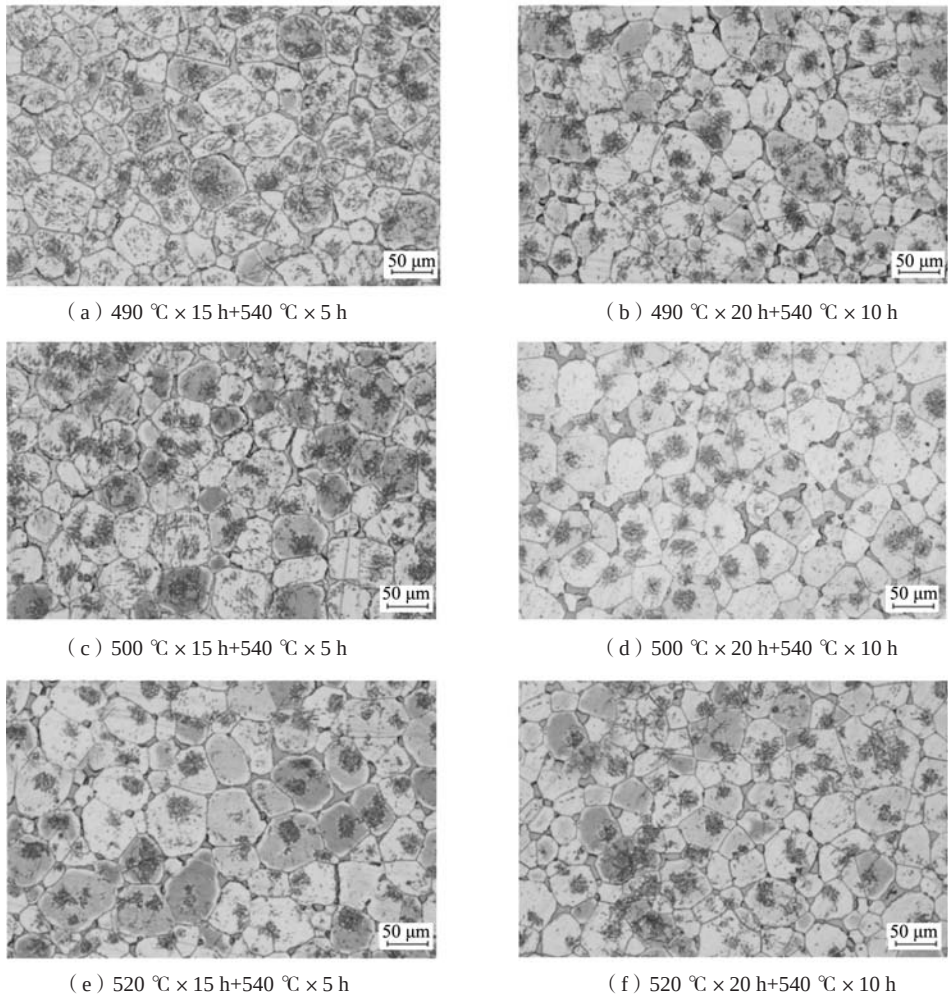
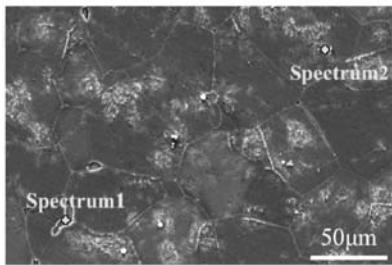


图4 在不同双级固溶处理下的合金T6态金相显微组织
Fig. 4 Metallographic microstructure of alloy T6 state under different two-stage solution treatment



(a) SEM图

位置	Mg	Nd	Gd	Zn	Zr
1	89.3	8.7	0.2	1.8	-
2	88.2	0.6	-	4.1	7.1

(b) SEM图对应点的点分析结果

图5 双级固溶制度为490 °C × 15 h+540 °C × 5 h时T6态合金的SEM图以及图对应点的点分析结果
Fig. 5 SEM image of T6 state alloy under two-stage solution system of 490 °C × 15 h+540 °C × 5 h and point analysis results of corresponding points

的密排六方结构晶体的衍射花样，除了出现了衬度较亮的一套衍射斑点外（黄色括号），还存在一套衬度较暗的衍射斑点，如图8a红色圈标注，并且两套电子衍射斑点相互平行，说明产生了与基体相共格的析出相。从图8b的明场像可知：这些沉淀相均匀，细小，弥散分布在 α -Mg基体中。图8c-d为沿 $[11\bar{2}0]$ Mg方向的析出相的HADDF-STEM图像，可以看出该析

出相原子排列呈六方环状结构，这与Mg-Nd二元合金中发现的 β' 相相似^[11]。Nie^[12]等在综述中认为Mg-Nd二元合在时效过程中的微观结构化为： $SSSS \rightarrow GP区 \rightarrow \beta''(D019) \rightarrow \beta'(Mg_7Nd) \rightarrow \beta_1(Mg_3Nd) \rightarrow \beta(Mg_{12}Nd) \rightarrow \beta_e(Mg_{41}Nd_5)$ 。同样，Gu等人研究双级时效对EV31A显微组织和力学性能的影响时，也认为 β' 相为主要析出相。因此，判断该合金的主要析出

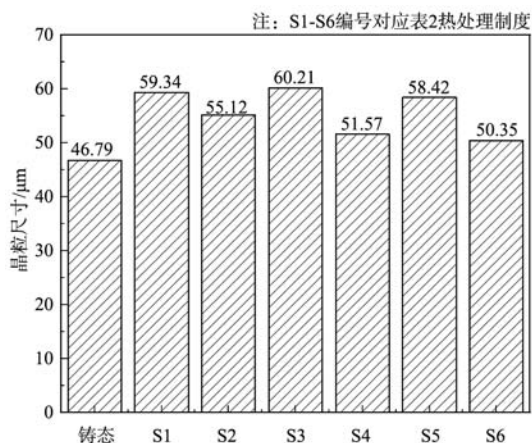
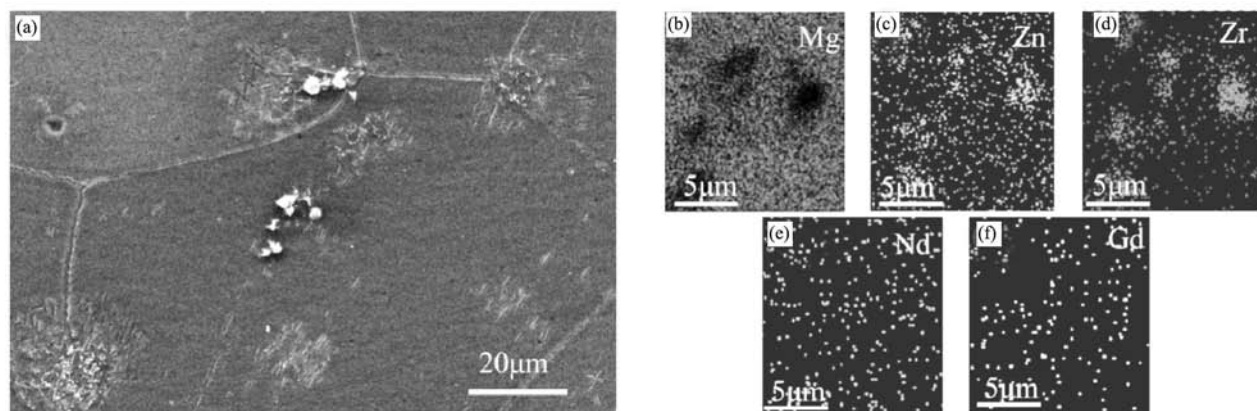


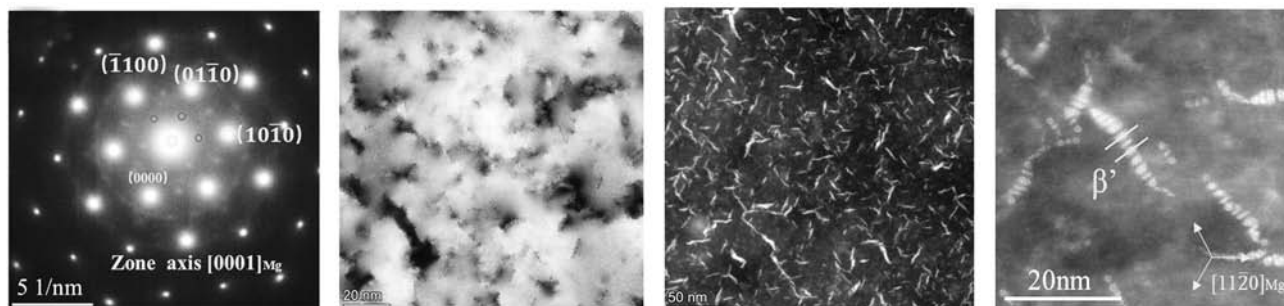
图6 晶粒尺寸统计柱状图

Fig. 6 Histogram of grain size statistics

时,在相同的固溶温度下,从 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \times 15\text{ h} + 540\text{ }^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$ 到 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h} + 540\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$,合金的抗拉强度从 255.85 MPa 提高至 268.65 MPa ,屈服强度从 171.28 MPa 提高至 175.39 MPa ,伸长率从 3.54% 降低至 3.33% ;抗拉强度提高了 12.8 MPa ,屈服强度提高了 4.11 MPa ,而伸长率只降低了 0.21% 。说明合金的在一级固溶温度为 $490\sim 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度区间范围内,固溶时间对合金力学性能的影响较大,这是因为固溶时间的延长,固溶进基体的原子数量相对就会变多,使得后续时效析出的析出相数量增加,析出相强化效果增强,根据上述分析这里的析出相主要为 β' 相。另外,当固溶时间为 30 h 时,随着固溶温度的升高,合金的抗拉强度提高,屈服强度基本保持不变,但是,伸长率下降。综上所述,当双级固溶制度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h} + 540\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ 时,



(a) 合金的SEM图; (b-f) EDS面分布

图7 双级固溶制度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h} + 540\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ 时T6态合金的SEM图(a)以及图5(a)对应的EDS面分布图(b-f)Fig. 7 SEM image of T6 state alloy under the two-stage solution system of $500\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h} + 540\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ (a) and the corresponding EDS mapping (b-f)(a) 晶带轴 $[0001]\text{Mg}$ 方向的电子衍射花样图像

(b) 明场像

(c) HADDF-STEM图像

(d) 图c放大HADDF-STEM图像

图8 在 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h} + 540\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h} / 200\text{ }^{\circ}\text{C} \times 18\text{ h}$ 热处理后合金的TEM分析Fig. 8 TEM analysis of the alloy after heat treatment at $500\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h} + 540\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h} / 200\text{ }^{\circ}\text{C} \times 18\text{ h}$

强化相为 β' 相^[13]。

2.3 力学性能

图9为不同双级固溶处理下T6态的合金力学性能

柱状图,从图中可以看出,随着一级固溶温度的升高($490\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $520\text{ }^{\circ}\text{C}$),合金的力学性能无明显差别,说明 $490\sim 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间的固溶温度对合金的力学性能影响不大。但是随着固溶保温时间从 20 h 延长至 30 h

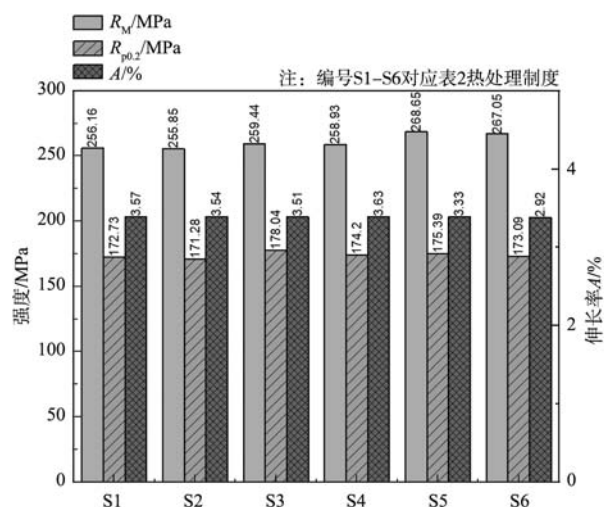
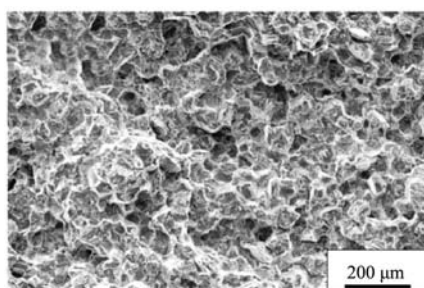
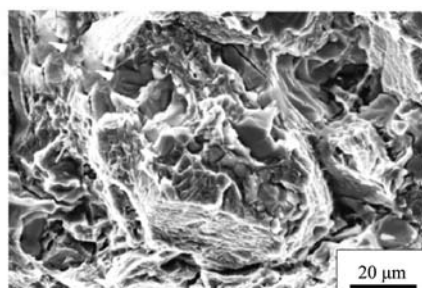


图9 不同热处理状态的试样不同双级固溶处理下T6态的合金力学性能柱状图

Fig. 9 Column diagram of mechanical properties of T6 state alloy under different two-stage solution treatment



(a) 低倍



(b) 高倍

图10 合金的断口组织SEM图

Fig. 10 SEM image of the fracture structure of the alloy

值为60.21 μm ，而铸态合金晶粒尺寸大小为46.71 μm ，晶粒并未发生明显长大；时效析出强化相主要为 β' 相。

(3) 当双级固溶制度为500 $^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ h} + 540 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ h}$ 时，合金的综合力学性能最佳。合金的抗拉强度为268.65 MPa，屈服强度为171.28 MPa，伸长率为

合金的综合力学性能最佳。

与此同时，对经过500 $^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ h} + 540 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ h}$ 的T6态拉伸试样断口进行显微组织分析，如图10所示。从图10a的低倍SEM图可以看出，断口组织基本由类冰糖状的破碎颗粒组成，但是从高倍SEM图像中还可以看出少量韧窝，如图10b中的黄色箭头所指，另外还观察类准解理的片层状断裂面^[14]，如图10b中的红色箭头所指，因此，推断该合金的断裂类型为韧脆混合断裂。

3 结论

(1) Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr镁合金的铸态显微组织由基体相 α -Mg和晶界处不连续的共晶相 Mg_{12}Nd 组成。

(2) 经过不同双级固溶处理后的T6态合金的显微组织仍然由 α -Mg和 Mg_{12}Nd 组成，但是晶界处的 Mg_{12}Nd 的面积明显减少，发生了回溶；在不同双级固溶处理后的合金晶粒尺寸变化不明显，晶粒尺寸最大

3.33%；在一级固溶温度区间为490~520 $^{\circ}\text{C}$ 范围内，影响合金力学性能的主要因素为固溶时间。

(4) Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr镁合金的断裂类型为韧脆混合断裂。

参考文献:

- [1] WANG Y X, GUAN S K, ZENG X Q, et al. Effects of RE on the microstructure and mechanical properties of Mg-8Zn-4Al magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2006, 416: 109-118.
- [2] 郭志宏, 候华, 赵宇宏, 等. 镁合金挤压铸造研究进展 [J]. 铸造技术, 2011, 32 (3): 392-393.
- [3] 刘志杰, 吴国华, 庞松, 等. Mg-Nd系合金及Nd在镁合金中的应用与展望 [J]. 铸造技术, 2012, 33 (2): 151-154.
- [4] 廖军, 杨心伟. 高性能稀土镁合金研究与应用研究 [J]. 中国金属通报, 2020 (16): 113-114.
- [5] MO N, MCCARROLL I, TAN Q, et al. Roles of Nd and Mn in a new creep-resistant magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020 (2): 779-782.
- [6] DE OLIVEIRA P C, MONTORO L A, PEREZ P M T, et al. Development of segregations in a Mg-Mn-Nd alloy during HPT processing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 802: 140423.

- [7] MEIER J M, CARIS J, LUO A A. Towards high strength cast Mg-RE based alloys: phase diagrams and strengthening mechanisms [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10 (6) : 1401-1427.
- [8] 李泽华, 李春晖, 苏鑫, 等. Mg-Nd-Gd-Zn-Zr-xY合金的组织及力学性能 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2021 (4) : 462-465.
- [9] MEIER J M, CARIS J, LUO A A. Towards high strength cast Mg -RE based alloys: phase diagrams and strengthening mechanisms [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10 (6) : 1401-1427.
- [10] 付彭怀. Mg-Nd-Zn-Zr合金微观组织, 力学性能和强化机制的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [11] SAITO K, HIRAGA K. The structures of precipitates in an Mg-0.5at.% Nd age-hardened alloy studied by HADDF-STEM technique [J]. *Materials Transactions*, 2011, 52 (10) : 1860-1867.
- [12] NIE J F. Precipitation and hardening in magnesium alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43 (11) : 3891-3939.
- [13] KAN G U, ZENG X Q, CHEN B, et al. Effect of double aging on mechanical properties and microstructure of EV31A alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31 (9) : 26062614.
- [14] 张志俊. 热处理工艺对Mg-Nd-Gd-Zn稀土镁合金组织与性能的影响 [J]. *轻金属*, 2010 (1) : 51-53.

Effect of Two-Stage Solid Solution Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr Alloy

LI Meng, LI Hui, ZHANG Xu-liang, PAN Long, YOU Hui-hui, JIANG Li-chao, JIANG Qiang, LI Ting-xiong, WANG Shu-ke

(Xinjiang Technology (Jiangsu) Co., Ltd., Nantong 22600, Jiangsu, China)

Abstract:

The effects of two-stage solution temperature and time on the microstructure and mechanical properties of Mg-4Nd-1Gd-0.3Zn-0.6Zr magnesium alloy were studied by OM, SEM, TEM and an electronic universal testing machine. The results showed that the microstructure of the as-cast alloy was mainly composed of α -Mg matrix and eutectic $Mg_{12}Nd$ on the grain boundary. After different two-stage solid solution treatments, the microstructure of the alloy was composed of α -Mg matrix, $Mg_{12}Nd$, and aging precipitates β' phase. When the two-stage solution system was 500 °C $\times$ 20 h + 540 °C $\times$ 10 h, the comprehensive mechanical properties of the alloy was optimal. The tensile strength of the alloy was 268.65 MPa, the yield strength was 171.28 MPa, and the elongation was 3.33%. The main fracture mode of the alloy was mixed fracture.

Key words:

two-stage solution; rare earth magnesium alloy; microstructure; mechanical properties
