

Ce、Gd 和 Nd 对 Mg-9Li- x RE-0.4Zr- (3Y) 合金组织及力学性能的影响

赵大志¹, 周 晨², 廖启宇¹, 胡文义³, 宝 磊², 李勤学², 乐启炽²

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁沈阳 110819; 3. 龙岩学院化学与材料学院, 福建龙岩 364012)

摘要: 通过添加Ce、Gd、Nd及复合添加Y设计9种新型Mg-9Li- x RE-0.4Zr- (3Y) ($x=5、10$) 合金, 采用模铸及热挤压工艺制备试样, 研究分析了稀土元素对Mg-9Li-0.4Zr合金铸态组织及挤压态微观组织和力学性能的影响。研究发现: 随着Ce、Gd和Nd含量增加, 对合金凝固组织具有细化作用, 改变白色稀土相存在形式及形貌, 共晶组织增多, Gd对合金基体组织细化效果较好, 呈蔷薇状分布; 添加Gd+Y, 合金组织细化并熟化, 呈近等轴晶分布, 有效改善合金基体形貌。Ce、Gd和Nd含量对合金变形强度影响不明显, 伸长率明显提高, 其中Gd含量10%时, 伸长率达到52.2%; Y可增加合金变形组织发生动态再结晶的趋势, 起到细晶强化作用, 添加10%Gd+3%Y, 可获得分布较均匀的变形组织, 颗粒状共晶相增多, 使合金变形组织塑性降低, 合金依然具有较高的抗拉强度和伸长率, 分别为147 MPa和39.1%, 具有良好的塑性变形能力。

关键词: Mg-9Li合金; 微观组织; 稀土元素; 再结晶; 力学性能

作者简介:

赵大志 (1970-), 男, 讲师, 博士, 从事铝、镁合金凝固过程控制及其变形组织和性能研究。E-mail: zhaodz@neu.edu.cn

通信作者:

乐启炽, 男, 教授, 博士。E-mail: qichil@mail.neu.edu.cn

中图分类号: TG249.3;
TG146.22

文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2025)
08-1087-07

基金项目:

国家自然科学基金资助项目
(52274377, 52304391)。

收稿日期:

2025-04-07 收到初稿,
2025-05-13 收到修订稿。

镁锂 (Mg-Li) 合金是目前最轻的金属结构材料, 是发展超轻高强金属材料最具潜力的合金之一^[1-2]。由于镁的晶体结构为密排六方 (HCP), 仅有3个独立滑移系, 无法满足Von-Mises准则对多晶体金属材料均匀塑性变形需要具备5个独立滑移系的要求, 导致镁合金的塑性变形能力较差。镁合金中加入Li可使其轴比 (c/a) 降低, 使合金的相结构由密排六方-密排六方+体心立方 (FCC)-体心立方 (FCC) 逐渐转变, 合金滑移系增多, 有效提升镁合金的塑性变形能力^[3-4]。

Mg-Li合金中Li含量在5.5wt.%<Li<11.5wt.%时, 为 $\alpha + \beta$ 双相组织, 其中 α 相呈板条状分布于 β 相基体中, 具有较低的室温屈服强度和抗拉强度, 制约了合金的工业应用^[5]。添加适量的锆 (Zr), 不仅可以细化Mg-Li合金的凝固组织还可以细化塑性变形后的再结晶组织, 起到细晶强化的作用, 有效提高Mg-Li合金的强度及塑性^[5-6]。近些年研究稀土 (RE) 元素对Mg-Li合金组织性能的研究中发现, 可有效提高合金的再结晶温度, 通过固溶强化和形成弥散的金属间化合物, 使合金可时效强化, 提高Mg-Li合金的力学性能^[7-8]。其中, Ce会与Mg形成金属间化合物分布于晶界和基体内, 起到细化晶粒和强化合金的作用; Nd在合金中不仅细化铸态晶粒, 变形后还会以金属间化合物的形式使变形组织具有固溶强化和细晶强化的作用。在Mg-8Li合金中添加微量的Gd, 可细化微观组织, 提高合金均匀化的力学性能, 并改善其耐腐蚀性, 获得良好的综合性能^[9-10]。在Mg-7Li双相合金中添加8%的Gd, 可获得最佳的细化效果, 合金中Mg₃Gd相的形成量不受加热制度的影响; 研究表明: 稀土元素钇 (Y) 在Mg合金中的固溶度较大 (12wt.%), 可改善基体合金的微观组织和力学性能^[11-13]。但研究多集中在Mg-Li-Al、Mg-Li-Zn以及双相Mg-Li合金中, 针对高Li和高稀土含量在Mg-Li-Zr合金中的作用研究相对较少, 因而有待展开进一步的研究。

本文通过分别添加高含量稀土元素铈 (Ce)、钆 (Gd) 和钕 (Nd), 对具

有 $\alpha + \beta$ 两相组织结构的Mg-9Li-0.4Zr合金和Mg-9Li-0.4Zr-3Y合金进行高稀土元素合金化,分析稀土合金化对Mg-9Li-0.4Zr合金和Mg-9Li-0.4Zr-3Y合金组织及力学性能的影响,进而研究稀土元素合金化对合金塑性变形性能的改善。

1 试验材料与方法

本试验合金选用的原材料为纯Mg (99.95%)、纯Li (99.9%),合金中RE元素和Zr均采用中间合金的形式加入,各中间合金组成(富Ce稀土合金简称为MC)分别为:Mg-25wt.%Gd、Mg-20.11wt.%Nd、Mg-21wt.%MC、Mg-9.42wt.%Y和Mg-30wt.%Zr,根

据项目组前期研究成果^[14-15],确定稀土元素添加量分别为 $x=5\%$ 、 10% ,Y为 3% 。合金熔炼过程中,镁块在 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔化后,继续加热至 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$,先后分别加入Mg-Zr中间合金及Mg-RE中间合金进行合金化;当合金熔体 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,用自制加锂钟罩加入金属锂,搅拌 $3\sim 5\text{ min}$,升温至 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温静置 30 min ,最后浇注到提前预热 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的铁质模具中,模具为内径 60 mm 、高 150 mm 的圆柱形铸铁材质,选取铸锭横截面 $1/2$ 半径处制样观察微观组织。在整个熔铸过程中,用 $\text{CO}_2:\text{SF}_6=20:1$ 混合气体进行保护,制备后的合金成分如表1所示,由表1可知,合金成分的误差均在可接受范围内。

表1 Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y)合金化学成分
Tab. 1 Chemical compositions of the Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y) alloys

序号	名义成分	化学分析成分					
		Li	Y	MC (Ce)	Gd	Nd	Zr
01	Mg-9Li-5MC-0.4Zr (LCK950)	9.09		5.55			0.36
02	Mg-9Li-10MC-0.4Zr (LCK9100)	9.21		9.13			0.45
03	Mg-9Li-10MC-0.4Zr-3Y (LCK9100-3Y)	9.13	3.12	9.45			0.32
04	Mg-9Li-5Gd-0.4Zr (LXK950)	9.05			4.36		0.50
05	Mg-9Li-10Gd-0.4Zr (LXK9100)	9.12			9.45		0.31
06	Mg-9Li-10Gd-0.4Zr-3Y (LXK9100-3Y)	9.23	3.22		9.55		0.47
07	Mg-9Li-5Nd-0.4Zr (LNK950)	9.06				4.12	0.35
08	Mg-9Li-10Nd-0.4Zr (LNK9100)	9.13				9.15	0.36
09	Mg-9Li-10Nd-0.4Zr-3Y (LNK9100-3Y)	9.25	3.24			9.23	0.34

本试验中合金的均匀化处理在 2 kW 的电阻炉中进行,合金经 $320\text{ }^{\circ}\text{C} \times 18\text{ h}$ 均匀化处理后进行挤压变形。挤压过程在 300 t 立式油压机上进行,挤压模具温度和试样温度均控制在 $(100 \pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$,挤压比为 15 。试样沿轴向截面 $1/2$ 半径处制样,经磨削抛光后采用 4% 的硝酸酒精腐蚀液中腐蚀 $15\sim 20\text{ s}$,用酒精冲洗表面并吹干,在Olympus-GX71光学显微镜下进行微观组织观察;拉伸试验在电子万能拉伸试验机AG-X100kN上进行,采用匀速单向位移拉伸,拉伸速率 3 mm/min ,并在扫描电子显微镜JEM-7001F上进行断口观察。根据GB228-87加工拉伸试样每种成分合金各3根,取拉伸结果平均值,拉伸试样尺寸如图1所示。

2 试验结果及讨论

2.1 合金的铸态微观组织

图2为Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y) ($x=5, 10$)合金的铸态微观组织。从图2的LCK950、LXK950和LNK950中可以观察到,当Mg-9Li-0.4Zr合金中分别加

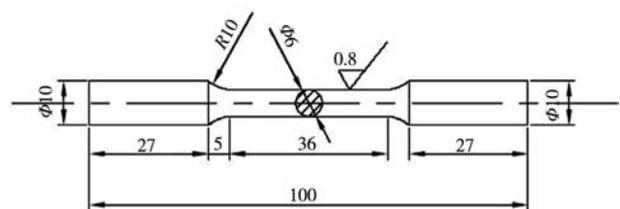


图1 拉伸试样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the tensile specimen

入 5% 的富含Ce的MC中间合金以及Gd、Nd中间合金时,合金粗大的 α -Mg基体内形成大量白色条块状稀土相,晶界上分布有少量的共晶组织,添加Gd和Nd形成的稀土相呈细长的板条状分布,添加Ce所形成的稀土相则呈条状或粗大的块状分布在基体内。其中,添加Nd元素的合金晶粒尺寸最细小,添加Ce的合金组织最粗大;当三种稀土元素分别添加 10% 时,由图2的LCK9100、LXK9100和LNK9100可知,基体内已无白色条块状稀土相形成,在 α -Mg晶粒间有明显的共晶组

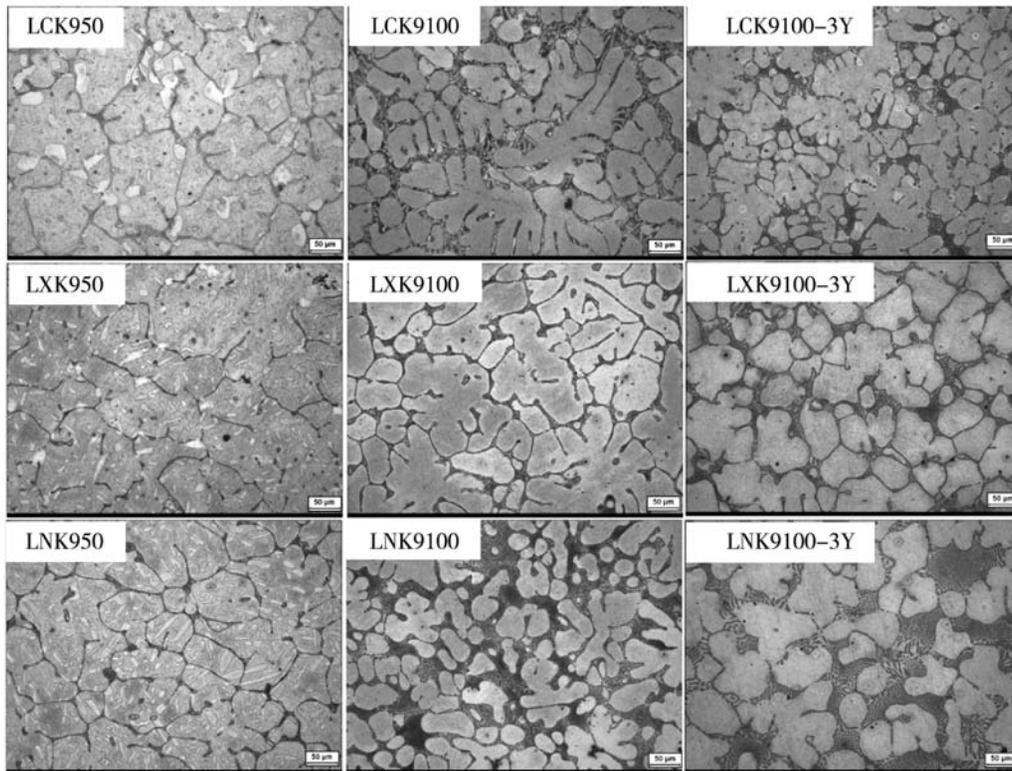


图2 铸态Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y)合金的金相组织图

Fig. 2 Microstructures of the as-cast Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y) alloys

织形成， α -Mg呈明显的枝晶形貌分布，晶粒尺寸明显细化，含Ce合金的共晶组织中形成较多的近似蠕虫状的白色稀土相；由图2的LCK9100-3Y、L XK9100-3Y和LNK9100-3Y所示可知：在分别添加三种稀土元素10%的合金中复合添加3%的Y时，合金基体组织得到明显细化。其中，含Ce合金的晶粒细化后开始熟化，趋于蔷薇状分布，共晶组织形成量变化不明显；含Gd、Nd的合金晶粒细化效果最明显，呈明显的等轴晶形貌分布，且共晶组织形成量明显增加，含Nd合金的增量最明显。

对比分析合金分别添加稀土元素Ce、Gd和Nd以及附加Y元素对其铸态组织的影响可以发现：Ce对合金基体组织的细化效果最弱，共晶组织粗大；Nd对合金组织的细化效果最明显，共晶组织形成量明显增多，Gd对合金基体组织的细化效果较好，并发生熟化，呈蔷薇状分布，晶粒内裹带的共晶量增多；随着稀土元素添加量的增加，白色条块状稀土相的存在形式、尺寸及形貌发生改变；共晶组织形成量的增加幅度较小；稀土Y与Gd、Nd复合添加，在细化凝固组织的同时，可使基体组织趋于等轴晶形貌分布，改善基体树枝晶的形貌，添加Gd+Y的合金晶粒细化效果要优于添加Nd+Y的合金，添加Nd+Y的合金中，共晶组织的增多对合金的后续塑性变形会产生不利的影响。

2.2 合金的挤压态微观组织

图3为Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y) ($x=5, 10$)合金的挤压态微观组织。由图3的LCK950、L XK950和LNK950可知：合金基体组织沿挤压方向呈明显的条带状变形组织分布，合金呈现出不同的变形程度。其中，图3的LCK950中白色稀土相由于挤压变形呈长条状分布在基体上，共晶组织呈不同程度的拉长变形，组织变形不均匀；图3的L XK950中合金组织变形均匀，基体组织沿挤压方向呈带状分布，仅有少量的白色稀土相分布在基体组织上，共晶组织呈尺寸不等的颗粒状分布在基体上，具有较好的变形效果；图3的LNK950中合金组织变形较均匀，基体及共晶组织均呈细长的带状形貌分布，基体上弥散地分布着细小的颗粒相。

由图3的LCK9100、L XK9100和LNK9100可知：随着合金元素添加量的增加，合金呈现不同的变形组织分布。图3的LCK9100中合金基体组织变形后依然具有一定的枝晶形貌，共晶组织呈团聚状分布；图3的L XK9100中合金变形均匀，仅有局部基体组织呈断续、细小的层状分布，共晶组织主要以颗粒相弥散地分布在基体上；图3的LNK9100中合金的基体与共晶相呈明显的层状交替分布；在上述三种合金中分别添加3%的Y后，由图3的LCK9100-3Y和LNK9100-3Y可知：

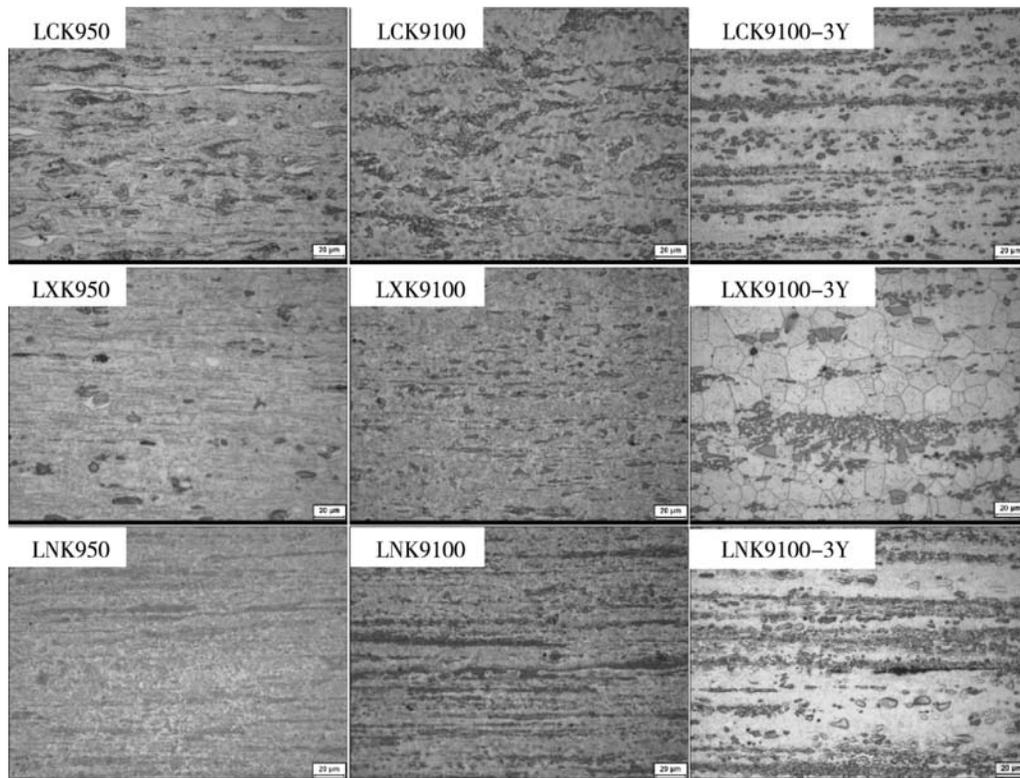


图3 挤压态Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y)合金的金相组织

Fig. 3 Microstructures of the as-extruded Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y) alloys

合金变形后的基体组织与共晶相呈层状交替分布，共晶相呈颗粒状分布，基体组织有局部的再结晶；图3的LXK9100-3Y中可清晰地看到，基体变形组织消失，发生了完全再结晶，呈粗大的等轴晶形貌分布，共晶相以颗粒状分布在基体上。

通过分析可知：随着稀土元素添加量的增加，合金变形程度增加，组织更加致密，合金中复合添加Y，可增加合金的再结晶趋势。添加稀土元素Gd，合金可获得分布更加均匀的变形组织，共晶相主要以颗粒状分布在基体上，可起到强化相的作用，复合添加Y后，合金变形组织发生完全再结晶，有利于改善合金的塑性变形；添加Gd的合金变形组织具有比添加Ce和Nd的合金具有更好的变形效果。

2.3 合金挤压态的力学性能及其断口分析

图4所示为Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y)合金挤压态的力学性能。从图中分析可知：分别添加稀土元素Ce、Gd和Nd的合金强度基本接近，添加量对合金强度的影响不明显，仅有小幅的降低，添加Ce和Nd的合金强度基本相同。稀土元素的添加量可明显增加合金的伸长率，有效改善合金的塑性。其中，Ce和Nd对合金塑性的影响程度基本一致，伸长率基本相同。合金中添加Gd由5%增加到10%，合金的伸长率由32.5%增加到

52.2%，伸长率增幅最明显。其中，稀土Gd对合金的塑性改善效果最明显。Y在合金中的复合添加，可增加共晶相的颗粒强化效果，促使合金变形组织发生动态再结晶的趋势，对合金的强度影响很小，但会使合金的塑性有一定的降低，其中，添加Ce的合金伸长率最低，为23.6%；加Gd的合金由于变形组织发生完全再结晶，伸长率值依然最高，为39.1%，具有良好的塑性。

图5所示为挤压态的Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y)合金的拉伸断口形貌，呈现典型韧性断裂特征。其断面起伏并存在密集分布的细小韧窝，韧窝底部可见第二相颗粒，表明断裂机制以微孔聚集为主导。值得注意的是，不同稀土元素的添加对断口形貌和韧窝尺寸有显著影响，含Ce合金的断口起伏最为显著，韧窝结构最为细小。当Ce含量为10%时，韧窝得到明显拉长，对应伸长率从23.6%提升至35.1%。含Gd合金表现出最优异的塑性，当添加量为10%时，伸长率达到52.2%，韧窝分布均匀。含Nd合金中的稀土相得到细化，并伴随着Nd含量的增加，稀土相减少，共晶相增多，并于韧窝底部弥散分布。对含Ce、Gd和Nd合金分别加入Y元素后，韧窝直径及韧窝尺寸均匀性得到提高，但韧窝深度较浅，导致加入不同元素的合金伸长率都有一定程度下降，同时共晶相粗化。

断口形貌的转变与稀土元素诱导的微观组织转变

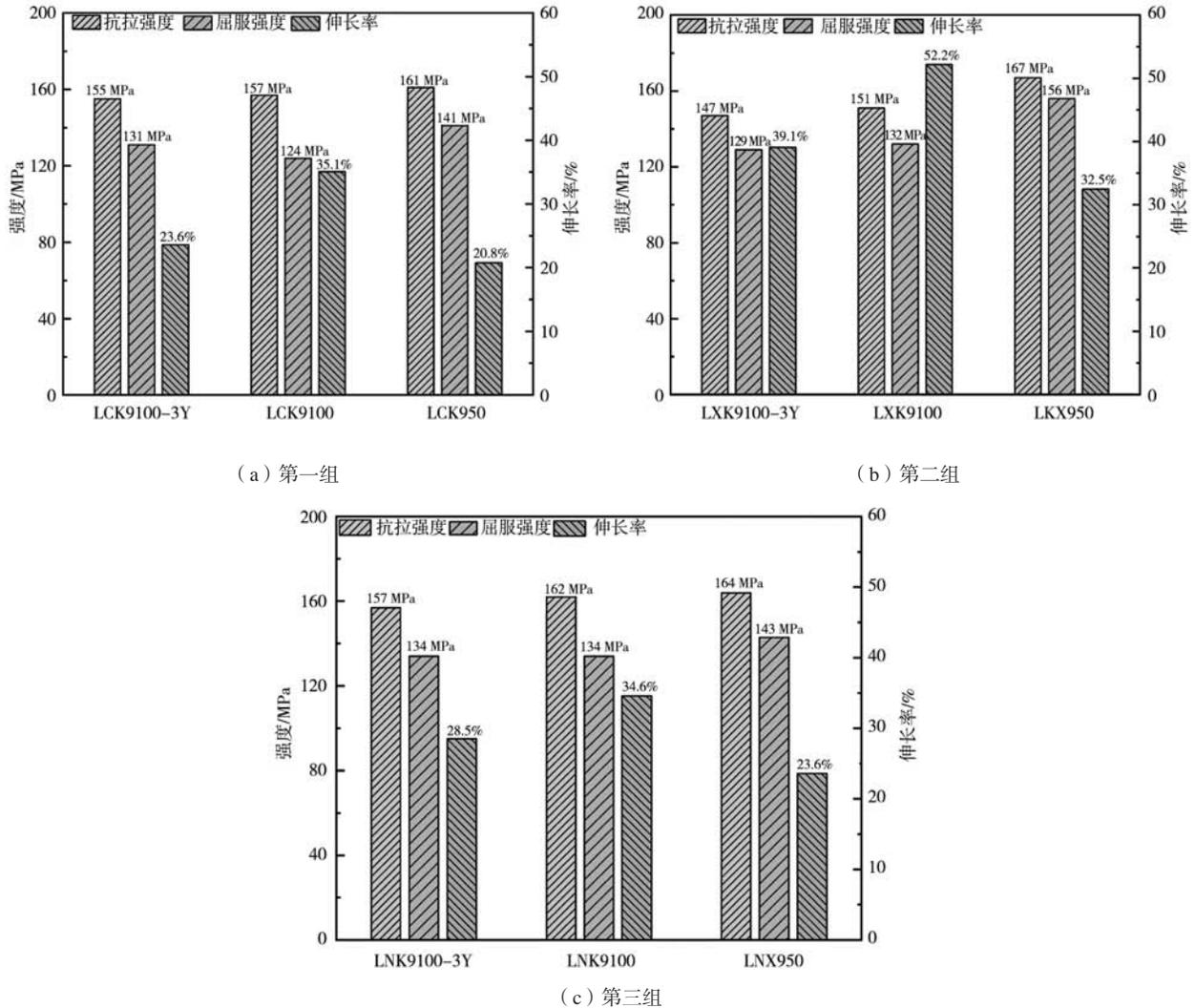


图4 挤压态Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y)合金的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of the as-extruded Mg-9Li-xRE-0.4Zr-(3Y) alloys

有直接关系。低Ce合金(LCK950)中形成了粗大的稀土相和共晶组织,通过阻碍位错运动增强应变硬化能力,促进韧窝拉长。当Ce含量增加至10wt.%时,稀土相细化形成共晶相,在界面强化的同时保持塑性,这也能解释为何能够保持强度的同时使伸长率得到显著提高。Nd元素的加入驱动了共晶相细化,使块状稀土相向共晶结构转变,促使挤压态的合金中共晶相颗粒化后呈带状分布。Gd元素加入后促使合金在挤压过程中,共晶相破碎形成细小的颗粒相分布在晶界上,通过奥罗万强化机制抑制裂纹扩展,合金复合添加Y元素后,促进合金变形组织增大动态再结晶趋势,晶粒尺寸约为20 μm,通过晶界强化使合金的强度影响并不明显,此外,形成的双相结构也使得Gd+Y复合添加的合金强度没有明显变化,当添加10%Gd+3%Y时,合金变形组织由于完全再结晶依然具有较高的伸长率,达到39.1%,使合金具有良好的塑性变形能力。

3 结论

(1) 稀土元素Ce、Gd和Nd随添加量的增加,对合金凝固组织细化作用依次增强,白色稀土相的存在形式及形貌有明显改变,共晶组织形成量依次增多。其中,Gd对合金基体组织细化效果较好,组织呈蔷薇状形貌分布;合金分别添加Gd+Y和Nd+Y,合金基体组织进一步细化并发生熟化,趋于等轴晶形貌分布。

(2) 稀土元素Ce和Nd随添加量的增加,合金变形组织中基体与共晶相呈交替层状分布,对合金的塑性变形组织改善较差;合金中添加Gd,可获得分布比较均匀的变形组织,有利于改善合金的塑性变形,添加Gd+Y,合金变形组织发生动态再结晶,起到细晶强化的作用。

(3) 合金中分别添加Ce、Gd和Nd,对合金变形后的强度影响不明显,伸长率有明显提升,合金中添

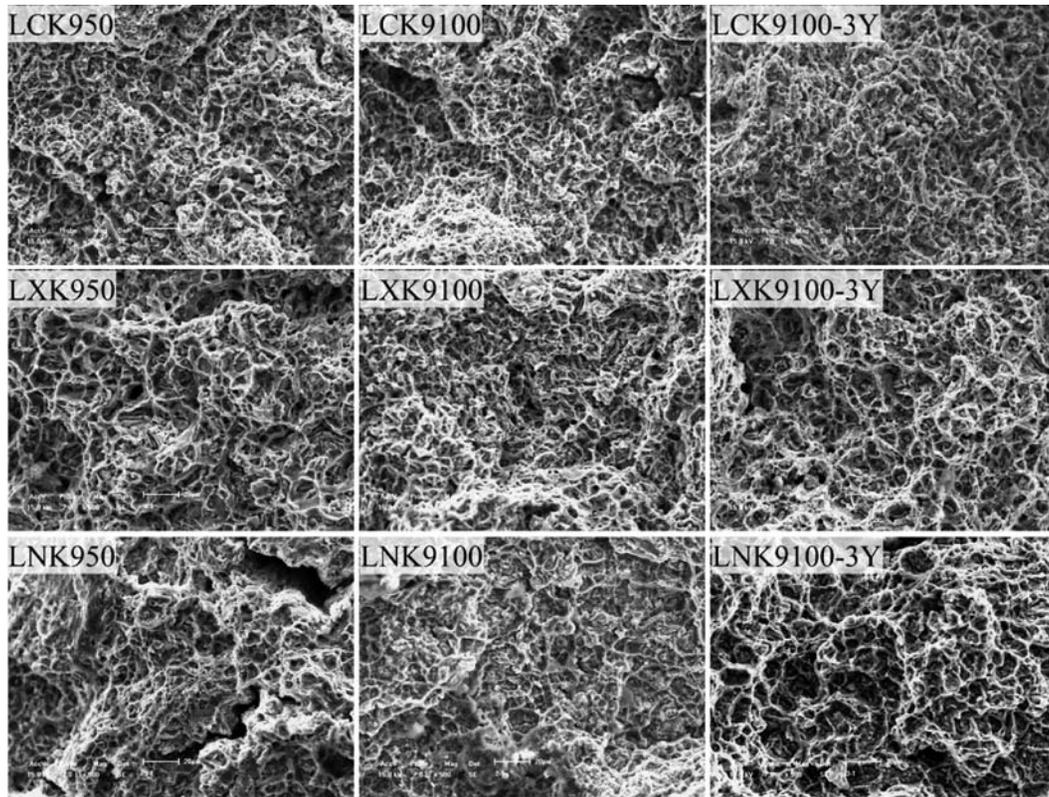


图5 Mg-9Li-xRE-0.4Zr- (3Y) 合金拉伸断口SEM形貌
Fig. 5 SEM fractographies of the Mg-9Li-xRE-0.4Zr- (3Y) alloys

加Gd, 变形组织具有较高的强度和伸长率, 含量为10%时伸长率最高, 达到52.2%, 具有良好的塑性变形能力; 复合添加Y, 共晶相形成量的增加, 增加共晶相的颗粒化强化效果, 同时增加合金变形组织发生动态再结晶的趋势, 起到细晶强化作用, 对合金的强度影

响不明显, 塑性有所降低。添加10%Gd+3%Y时, 合金变形后发生完全再结晶, 其抗拉强度和伸长率分别为147 MPa、39.1%, 使合金的伸长率依然很高, 具有良好的塑性变形能力。

参考文献:

- [1] JIANG B, YIN H M, YANG Q S, et al. Effect of stannum addition on microstructure of as-cast and as-extruded Mg-5Li alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21 (11): 2378-2383.
- [2] CAO F R, ZHOU B J, DING X, et al. Mechanical properties and microstructural evolution in a superlight Mg-7.28Li-2.19Al-0.091Y alloy fabricated by rolling [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 745: 436-445.
- [3] 郁瑞娜. 高强超轻镁锂合金研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- [4] 张密林. ELKIN F M. 镁锂超轻合金 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [5] FENG S, LIU W, ZHAO J, et al. Effect of extrusion ratio on microstructure and mechanical properties of Mg-8Li-3Al-2Zn-0.5Y alloy with duplex structure [J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 692: 9-16.
- [6] FUJITANI W, UMAKOSHI Y. Softening and Recrystallization Behavior of Mg-2Li and Mg-2Li-2Zr Alloys (in Japanese) [J]. Journal of Japanese Institute of Light Metals, 1996, 46 (1): 3-8.
- [7] ZHENG J X, LI Z, TAN L D, et al. Precipitation in Mg-Gd-Y-Zr alloy: Atomic-scale insights into structures and transformations [J]. Materials Characterization, 2016, 117: 76-83.
- [8] BAO L, LE Q, ZHANG Z, et al. Effect of homogenization treatment on microstructure evolution and the distributions of RE and Zr elements in various Mg-Li-RE-Zr alloys [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2013, 1: 139-144.
- [9] MIAO Wei, CHE Chunbo, FU Kunning, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-8Li- (0, 1, 2) Ca- (0, 2) Gd alloys

- [J]. Journal of Materials Engineering and Performance [J]. 2017, 26 (10) : 4831–4837.
- [10] ZHANG Na, DONG Hanwu, WANG Limin, et al. Effects of Gd on the microstructure and mechanical properties of Mg-Li dual-phase alloys [J]. International Journal of Materials Research, 2020, 111 (5) : 432–438.
- [11] PENG Q Z, ZHOU H T, ZHONG F H, et al. Effects of homogenization treatment on the microstructure and mechanical properties of Mg-8Li-3Al-Y alloy [J]. Materials & Design, 2015, 66: 566–574.
- [12] 唐岩. 新型高强镁锂合金组织性能调控与强化机理研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
- [13] SUN Yuehua, WANG Richu, PENG Chaoqun, et al. Effect of Gd on microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of as-homogenized Mg-8Li-3Al-2Zn-0.2Zr alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32 (8) : 2494–2509.
- [14] 陈保龙. 高稀土合金化镁合金半连铸坯料制备及其挤压工艺研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- [15] 刘轩. Mg-Gd-Y-Nd-Zr合金的组织与性能研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013.

Effects of Ce, Gd and Nd on Microstructures and Mechanical Properties of Mg-9Li- x RE-0.4Zr-(3Y) Alloy

ZHAO Da-zhi¹, ZHOU Chen², LIAO Qi-yu¹, HU Wen-yi³, BAO Lei², LI Xue-qin², LE Qi-chi²

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 3. College of Chemistry and Material Science, Longyan University, Longyan 364012, Fujian, China)

Abstract:

In this paper, nine new Mg-9Li- x RE-0.4Zr-(3Y) ($x=5, 10$) alloys were designed by adding Ce, Gd, Nd and Y, and the samples were prepared by mould casting and hot extrusion. The effects of rare earth elements on the as-cast microstructure, as-extruded microstructure and mechanical properties of the Mg-9Li-0.4Zr alloy were studied and analyzed. It is found that with the increase of Ce, Gd and Nd contents, the solidification microstructure of the alloy was refined, the existing form and morphology of white rare earth phase were changed, and the eutectic microstructure was increased. The Gd had a better refining effect on the matrix microstructure of the alloy, showing a rose-like distribution; Adding Gd+Y, the microstructure of the alloy was refined and matured, and tended to equiaxed crystal distribution, which effectively improved the matrix morphology of the alloy. The content of Ce, Gd and Nd had no obvious effect on the strength of the deformed alloy, but the elongation was obviously improved, and the elongation reached 52.2% when the content of the Gd was 10%. The Y can increase the tendency of dynamic recrystallization of the deformed microstructure of the alloy, and play the role of fine grain strengthening. Adding 10%Gd+3%Y obtained a more evenly distributed deformed microstructure. The increase of granular eutectic phase reduced the plasticity of the deformed structure of the alloy, and the alloy still had high tensile strength and elongation, which were 147 MPa and 39.1% respectively, and had good plastic deformability.

Key words:

Mg-9Li alloys; microstructure; RE elements; recrystallization; mechanical properties