

Mg-Gd(Y)合金时效析出相研究进展

王 丹
(天津大学仁爱学院)

摘 要 Mg-Gd(Y)合金由于优异的力学性能成为目前重点研究和开发的镁合金系列。其优异的力学性能主要来源于合金中析出相的析出强化作用。近年来,研究者对 Mg-Gd(Y)合金中析出相的结构、形貌进行了大量研究,通过对 Mg-Gd/Y 合金中不同热处理状态下析出相结构和形貌的总结,增加了对析出相结构和形貌认识的系统性,有利于分析和概括析出相和性能之间的关系,为开发高强镁合金提供参考。

关键词 Mg-Gd 合金; Mg-Y 合金; 析出相; 结构; 形貌

中图分类号 TG146.22; G353.11 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.06.010 开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Research Progress in Precipitation Phase in Mg-Gd(Y) Alloys

Wang Dan
(Ren'ai College, Tianjin University)

Abstract: Due to the excellent mechanical properties, Mg-Gd(Y) alloys have become important object of research and development. Its high mechanical properties are derived from precipitation strengthen. In recent years, the structure and morphology of precipitation in Mg-Gd/Y alloys have been investigated widely. The understanding of systematic characters of precipitation phase including structure and morphology in Mg-Gd(Y) alloys was increased, and the relationship between precipitation and mechanical properties could be easily mapped, providing a reference for developing high strength magnesium alloys.

Key Words: Mg-Gd Alloy, Mg-Y Alloy, Precipitation, Structure, Morphology

作为目前最轻的金属结构材料,镁合金具有比强度和比刚度高,尺寸稳定和导热导电性好,阻尼减振、电磁屏蔽性好,易于加工成形和回收等特点,在国防军事、航空航天、汽车、电子通信等领域得到广泛的应用。其中,镁稀土合金由于其优异的室温和高温力学性能、良好的高温蠕变抗力^[1~5],得到了研究者的广泛关注。目前,镁合金中常用的稀土元素有 Ce、Nd、Gd、Dy、Y 等,其中 Gd 和 Y 元素最为常见。热处理过程中,高温下,Gd 和 Y 元素在镁合金中有很大的固溶度,随着温度降低固溶度减小,伴随有析出相析出。这些析出相阻碍位错滑移,能提高合金的强度^[6],是其中重要的强化相。Mg-Gd(Y)二元合金中的析出相是棱柱面相,对 Mg-Gd(Y)合金中各种析出相的形貌和结构进行分析,旨在为制备高性能稀土镁合金提供参考。

1 Mg-Gd 合金的研究现状

根据研究结果^[7,8],峰时效态 Mg-Gd 合金的屈服

强度随 Gd 含量的增加而增加,如 Mg-10Gd 合金的屈服强度为 223 MPa,Mg-12Gd 合金为 229 MPa,Gd 含量增加至 15%时,屈服强度上升至 232 MPa。屈服强度的提高与合金中析出相的数量、结构和形貌有关。

Zn 或 Ag 等第 3 种元素添加后,Mg-Gd 合金的强度提高。Mg-15Gd 合金中添加 1%的 Zn 后,屈服强度由 232 MPa 增加至 288 MPa^[9]。时效态 Mg-16Gd-2Ag 合金的屈服强度可达到 328 MPa,是目前屈服强度最高的镁合金^[10]。Mg-Gd 合金强度的提高源于添加第 3 种元素后,合金中形成了新的析出相。可见析出相对合金强度具有很大影响,因此系统了解 Mg-Gd/Y 合金中析出相结构和形貌有助于新型高强稀土镁合金的开发。

2 Mg-Gd 合金中的析出相

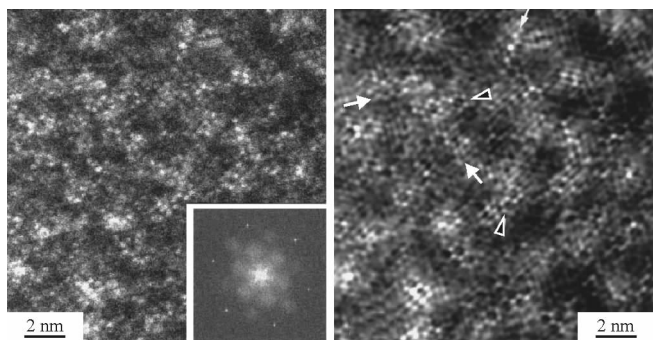
2.1 早期时效析出相

研究发现,Mg-Gd 二元合金中完整的析出相序列为过饱和固溶体(S.S.S.S)→有序固溶原子→有序

收稿日期:2020-09-20;修改稿收到日期:2020-11-15
基金项目:天津市教科研计划资助项目(2019KJ152)
作者简介:王丹,女,1988 年出生,博士研究生,天津(301636),E-mail: wd919006981@163.com
引用格式:王丹. Mg-Gd(Y)合金时效析出相研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(6):713-717.
WANG D. Research progress in precipitation phase in Mg-Gd(Y) alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6):713-717.

$G \cdot P \cdot \text{区} \rightarrow \beta''\text{-Mg}_3\text{Gd} \rightarrow \beta'\text{-Mg}_7\text{Gd} \rightarrow \beta_1\text{-Mg}_3\text{Gd} \rightarrow \beta\text{-Mg}_5\text{Gd}^{[11\sim13]}$ 。

Mg-Gd 合金在时效的早期脱溶阶段有 Gd 溶质团簇出现,见图 1^[14,15]。其中白亮的原子为 Gd 原子,灰暗的原子为 Mg 原子。图 1b 中 Gd 原子有的呈现六角环分布(黑色箭头处),有的呈现“之”字形分布(白色箭头处)。这个六角环就是 Gd 溶质团簇现象所致,这种稀土元素在时效早期的团簇现象也在 Mg-Y 和 Mg-Nd 合金中被观察到^[14]。Gd 原子“之”字形的排布被称为有序 G·P 区,这种排布同样也在 Mg-Y 和 Mg-Gd 合金中出现^[14]。



(a) HAADF-STEM 明场像
(b) 经过除噪处理后
及傅里叶变换图(右下)
的明场像^[15]

图 1 Mg-Gd 合金在时效的早期脱溶阶段有 Gd 溶质团簇

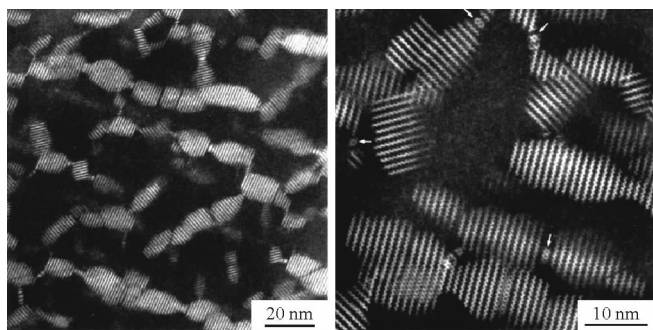
Fig.1 Gd solute cluster in Mg-Gd alloy in de-solution
stage during aging process

2.2 β'' 析出相

随着时效时间延长,合金中出现 β'' 相。目前对 β'' 相的报道较少,只知道 β'' 相具有 $D0_{19}$ 结构,其晶格常数 $a = 0.64 \text{ nm}$, $c = 0.52 \text{ nm}$,与 $\alpha\text{-Mg}$ 的位向关系为: $[0001]_{\beta''} // [0001]_{\alpha}$ 和 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\beta''} // \{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\alpha}$ 。在 Mg-Gd 合金的早期时效阶段常常可以观察到 Gd 溶质的六角环,其可以单独存在于镁基体中,也可以 2~3 个聚在一起。虽然连在一起的这些六角环结构与 β'' 相的 $D0_{19}$ 结构很相似,但其在三维周期性方面还是与 $D0_{19}$ 结构不符。因此,到目前为止,还没有完整尺寸的 β'' 相被观察到。

2.3 β' 析出相

进一步延长时效时间后, β'' 相转化为 β' 相。 β' 相是 Mg-Gd 合金中的主要强化相^[16,17]。其位于密排六方晶格的 $\{1120\}_{\alpha}$ 柱面上,呈凸透镜状,见图 2^[15,16]。 β' 相具有底心正交结构,其晶格常数 $a = 0.650 \text{ nm}$, $b = 2.272 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$,与镁基体的位向关系为: $(010)_{\beta'} // (2\bar{1}\bar{1}0)_{\alpha}$, $[001]_{\beta'} // [0001]_{\alpha}$ 。从图 2b 中可知, β' 相放大后是由许多“之”字形 Gd 溶质原子构成,进一步放大后发现,相邻两个 Gd 原子构成的“之”字形原子列呈镜面对称关系,它们之间的距离约为 1.1 nm,见图 3。



(a) HAADF-STEM (b) β' 相放大

图 2 $\text{Mg}_{95}\text{Gd}_5$ 合金在 200 °C 时效 10 h 后的 β' 时效相的
HAADF-STEM 图像^[15]

Fig.2 HAADF-STEM images of an $\text{Mg}_{95}\text{Gd}_5$ alloy aged at
200 °C for 10 h, showing the lenticular β' precipitates^[15]

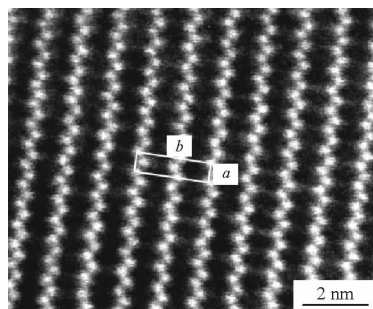
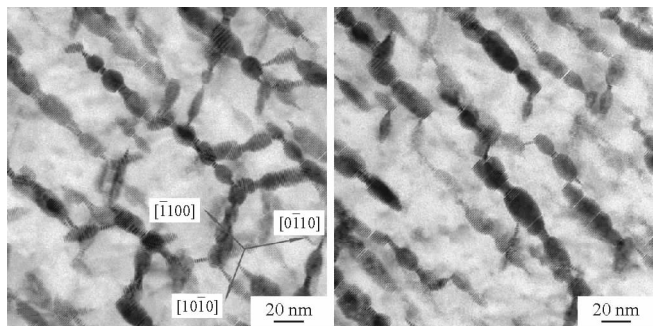


图 3 β' 时效相中“之”字形富 Gd 原子列^[18]

Fig.3 The zigzag array of Gd-rich atomic columns
in the β' precipitate^[18]

一般情况下, β' 相在 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的 $(0001)_{\alpha}$ 面上呈 3 个方向排列,即 3 种变体,其长度方向分别平行于 $[10\bar{1}0]_{\alpha}$ 、 $[0\bar{1}10]_{\alpha}$ 、 $[\bar{1}100]_{\alpha}$ 方向,见图 4。然而在合金的某些局部区域,以 1 种变体方向为主要分布方向的情况也存在,见图 4b。虽然这种以 1 种变体为主要分布方向的情况在另外的合金中观察到^[20],但是相关解释较少。一般这种 β' 相优先在 1 个方向形核和长大的现象在蠕变镁合金中经常观察到^[21],见图 5,但在铸态合金中很少见到。仔细观察会发现,时效态和蠕变后合金中

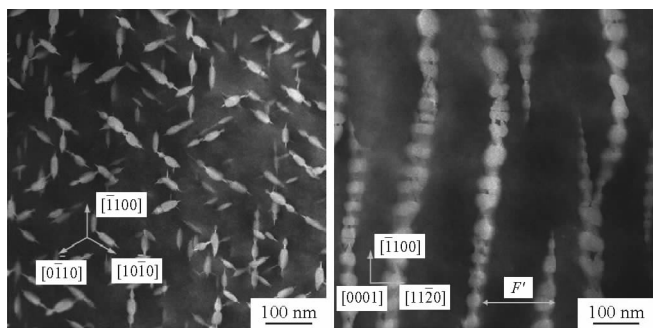


(a) 3 种变体 (b) 1 种变体

图 4 Mg-12Gd 合金在 225 °C 时效 32 h 后的 β' ^[19] 变体

Fig.4 The variants of β' precipitates in the Mg-12Gd alloy
aged for 32 h at 225 °C^[19]

β' 相最大的差别就是蠕变合金中 β' 相的方向性更明显, β' 相链条更长,见图4b和图5b。



(a) 峰时效态

(b) 250 °C×80 MPa×336 h 蠕变后

图5 Mg-2.4Gd合金峰时效态及在250 °C以及80 MPa

的作用力下经过336 h的蠕变后的 β' 析出相形貌^[21]

Fig.5 HAADF-STEM images showing the distribution of β' precipitates in peak-aged Mg-2.4Gd alloy and peak-aged Mg-2.4Gd alloy crept at 250 °C under 80 MPa for 336 h^[21]

2.4 β_1 析出相

时效时间继续延长后, β_1 相析出。 β_1 相位于 $\{10\bar{1}0\}_a$ 晶面上,它总是与2个 β' 相相连,见图6^[22]。 β_1 相具有fcc(面心立方)结构,其与镁基体的位向关系为: $\{1\bar{1}12\}_{\beta_1} // \{1\bar{1}00\}_a, \langle 110 \rangle_{\beta_1} // [0001]_a$ 。随着时效时

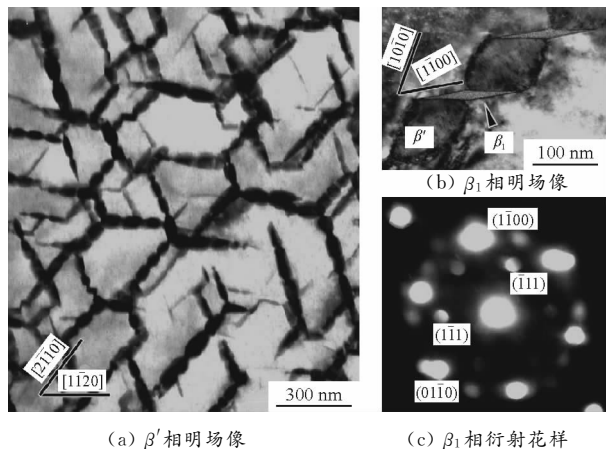
(a) β' 相明场像(c) β_1 相衍射花样

图6 过时效 Mg-10Gd-3Y-0.4Zr合金明场像

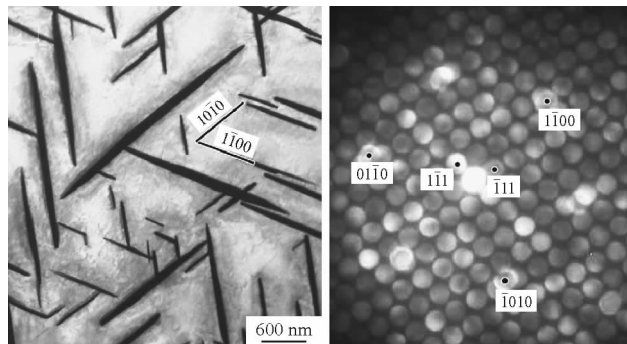
以及衍射花样^[22]

Fig.6 TEM bright-field images and diffraction pattern of overaged Mg-10Gd-3Y-0.4Zr alloy

间延长, β_1 相开始代替 β' 相,数密度逐渐增加, β' 相的数密度逐渐减少。

2.5 β 析出相

时效时间较长时,合金中析出平衡相 β 相。 β 相的也为fcc结构,其晶格常数 $a = 2.23$ nm。 β 相是片状相,同样也位于 $\{10\bar{1}0\}_a$ 晶面上,它与 α -Mg基体的位向关系为: $(\bar{1}12)_{\beta} // (\bar{1}100)_a, (110)_{\beta} // [0001]_a$ 。当时效时间足够长时, β 相完全代替 β_1 相,见图7,成为Mg-Gd系合金中的稳定相^[22]。

(a) β 析出相的明场像(b) β 相的衍射花样图7 Mg-10Gd-3Y-0.4Zr合金中 β 析出相的明场像

以及 β 相的衍射花样^[22]

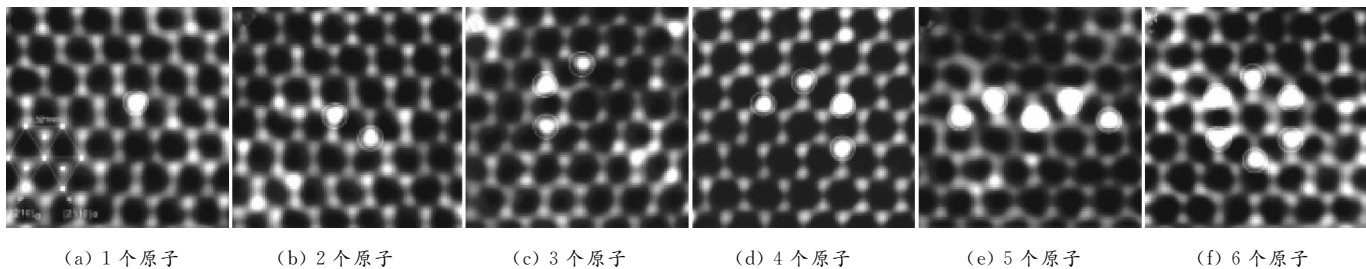
Fig.7 The bright field image of β precipitate and the diffraction pattern recorded from β precipitate in the Mg-10Gd-3Y-0.4Zr alloy^[22]

3 Mg-Y合金中的析出相

3.1 早期时效析出相

相比Mg-Gd合金,Mg-Y合金中的析出序列较简单: $S.S.S.S. \rightarrow$ 有序固溶原子 $\rightarrow$ 有序 $G \cdot P$ 区 $\rightarrow \beta'-Mg_7Y \rightarrow \beta-Mg_{24}Y_5$,没有 β'' 相以及 β_1 相析出^[11,14]。

在NIE J F等^[14]的研究中,讨论了有关Mg-2.32Y(摩尔分数,%)合金在时效早期的有序固溶原子团簇现象,见图8,其中亮点代表的是富Y原子列,因此,这些固溶原子团簇由沿 $[0001]_a$ 方向的1~6个富Y原子列构成。进一步观察发现,无论有序固溶原子团簇是由多少个富Y原子列构成,它们的形貌都是一个完整的六



(a) 1个原子

(b) 2个原子

(c) 3个原子

(d) 4个原子

(e) 5个原子

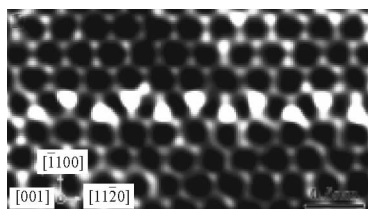
(f) 6个原子

图8 Mg-2.32Y合金在200 °C时效1 h后的固溶原子团簇现象^[14]

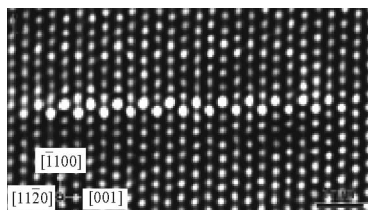
Fig.8 HAADF-STEM images showing a range of isolated solute clusters in the Mg-2.32Y alloy aged for 1 h at 200 °C^[14]

角环或者是六角环的一部分。此外,在 Mg-Nd 合金中也发现类似的富 Nd 原子列构成的有序原子团簇^[14]。

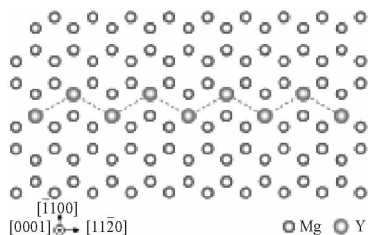
图 9 为 Mg-2.32Y(摩尔分数,%)合金中 G·P 区的形貌。可以看出,Mg-Y 合金中的 G·P 区也具有“之”字形结构,与 Mg-Gd 合金中的相似。



(a) 光束平行于 $[0001]_{\alpha}$ 方向的 HAADF-STEM 图



(b) 光束平行于 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 方向的 HAADF-STEM 图



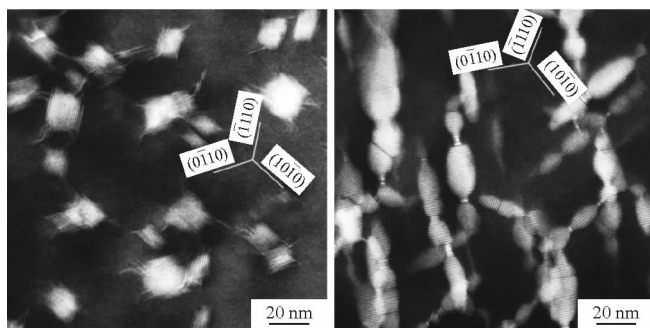
(c) G·P 区中富 Y 原子列“之”字形分布的原子示意图^[14]

图 9 Mg-2.32Y 合金在 150 ℃时效 720 h 后的 G·P 区
Fig.9 HAADF-STEM images showing G·P zones in the Mg-2.32Y alloy aged for 720 h at 150 ℃

3.2 β' 析出相

Mg-Y 合金中 β' 相的结构与 Mg-Gd 合金中的 β' 相相同,都为底心正交结构,但是晶格常数有些不同,Mg-Y 合金中 β' 相的晶格常数: $a=0.64\text{ nm}$, $b=2.223\text{ nm}$, $c=0.521\text{ nm}$,它与镁基体的位向关系为: $(010)_{\beta'}// (2\bar{1}\bar{1}0)_{\alpha}$, $[001]_{\beta'}//[0001]_{\alpha}$ 。Mg-Y 和 Mg-Gd 合金中 β' 相的形貌明显不同,见图 10。有研究认为,Mg-Y 和 Mg-Gd 合金中 β' 相形貌的不同是由于两种合金中 β' 相周围界面能与弹性应变能的各向异性的不同引起的^[21]。

从形貌上看(见图 11),Mg-Y 合金中的 β 平衡相与 Mg-Gd 合金中的 β 平衡相十分相似,同为片状,但是其结构明显不同,Mg-Y 合金中 β 平衡相的结构具有 bcc 结构,其与镁基体的位向关系为惯习面平行于 $\{10\bar{1}0\}_{\alpha}$ 。晶面的严格布拉格关系或者惯习面平行于 $\{31\bar{4}0\}_{\alpha}$ 晶面的近布拉格关系^[23]。



(a) Mg-Y 合金 (b) Mg-Gd 合金

图 10 Mg-Y、Mg-Gd 合金中的 β' 相 HAADF-STEM 形貌图^[21]

Fig.10 HAADF-STEM images showing the different morphologies of the β' phase in Mg-Y and Mg-Gd alloy^[21]

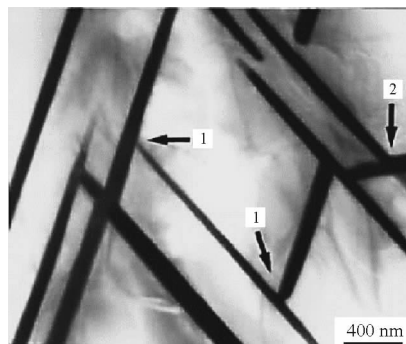


图 11 Mg-10.2Y 合金中 β 相的明场像^[24]

Fig.11 The bright-field image of the β phase in the Mg-10.2Y alloy^[24]

4 结 语

根据强化理论,镁合金主要有固溶强化、析出相强化、细晶强化等,其中析出相强化对合金性能的贡献最大。析出强化的效果与析出相的强度、大小、形貌和分布有关,其中析出相的大小、形貌和分布受合金元素以及时效温度和时间的影响。随着时效时间延长,Mg-Gd 和 Mg-Y 合金中的析出相由时效早期的有序原子团簇转化成片状的平衡相,Mg-Gd 合金的析出序列为:S.S.S.→有序固溶原子(六角环)→有序 G·P 区(“之”字形)→ β'' -Mg₃Gd(D_{019})→ β' -Mg₇Gd(cbc0)→ β_1 -Mg₃Gd(fcc)→ β -Mg₅Gd(fcc);Mg-Y 合金中的析出序列为:S.S.S.→有序固溶原子(六角环或六角环的一部分)→有序 G·P 区(“之”字形)→ β' -Mg₇Y(fcc)→ β -Mg₂₄Y₅(bcc)。

随着镁合金应用不断扩大,开发高强镁合金的需求日益增加。众所周知,镁合金的强度与析出相结构、形貌及大小有直接关系。通过对合金中析出相总结,了解不同条件下析出相的结构和形貌,为后续设计和开发高性能镁合金,为提高镁合金实用性提供参考。

参 考 文 献

- [1] 翟春泉,曾小勤,丁文江,等. 镁合金的开发与应用[J]. 机械工程材料, 2001, 25(1): 6-10.
- [2] HOMMA T, KUNITO N, KAMADO S. Fabrication of extraordinary high-strength magnesium alloy by hot extrusion[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(6): 644-647.
- [3] YU Z, TANG A, WANG Q, et al. High strength and superior ductility of an ultra-fine grained magnesium-manganese alloy[J]. Materials Science & Engineering, 2015, A648: 202-207.
- [4] XU W F, ZHANG Y, TERBUSH J, et al. Effects of alloying elements on creep properties of Mg-Gd-Zr alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2014, A45(9): 4 103-4 116.
- [5] YIN D D, WANG Q D, GAO Y, et al. Effects of heat treatments on microstructure and mechanical properties of Mg-11Y-5Gd-2Zn-0.5Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 1 696-1 704.
- [6] ARDELL A J. Precipitation hardening[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1985, A16: 2 131-2 165.
- [7] 王丹. 砂型铸造 Mg-Gd-Zn 合金显微组织、力学性能和强化机制研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- [8] 容伟. 高强度 Mg-Gd-Zn 系镁合金的研发及强化机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- [9] RONG W, WU Y J, ZHANG Y, et al. Characterization and strengthening effects of γ' precipitates in a high-strength casting Mg-15Gd-1Zn-0.4Zr alloy[J]. Materials Characterization, 2017, 126: 1-9.
- [10] ZHANG Y, WU Y J, PENG L M, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of an ultra-high strength casting Mg-15.6Gd-1.8Ag-0.4Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 615: 703-711.
- [11] NIE J F. Precipitation and hardening in magnesium alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2012, A43 (11): 3 891-3 939.
- [12] WANG D, ZHANG J S, XU J D, et al. Microstructure and corrosion behavior of Mg-Zn-Y-Al alloys with long-period stacking ordered structures[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2014, 1 (2): 78-84.
- [13] GAO X, NIE J F. Enhanced precipitation-hardening in Mg-Gd alloys containing Ag and Zn[J]. Scripta Materialia, 2008, 58(8): 619-622.
- [14] NIE J F, WILSON N C, ZHU Y M, et al. Solute clusters and GP zones in binary Mg-RE alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 106: 260-271.
- [15] NISHIJIMA M, HIRAGA K. Structural changes of precipitates in an Mg-5Gd alloy studied by transmission electron microscopy[J]. Materials Transactions, 2007, 48: 10-15.
- [16] HE S M, ZENG X Q, PENG L M, et al. Microstructure and strengthening mechanism of high strength Mg-10Gd-2Y-0.5Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 427(1-2): 316-323.
- [17] GAO X, HE S M, ZENG X Q, et al. Microstructure evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr alloy during isothermal aging at 250 °C[J]. Materials Science & Engineering, 2006, A431(1-2): 322-327.
- [18] NISHIJIMA M, HIRAGA K, YAMASAKI M, et al. Characterization of β' phase precipitates in an Mg-5Gd alloy aged in a peak hardness condition studied by high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy [J]. Materials Transactions, 2006, 47(8): 2 109-2 112.
- [19] WANG D, FU P H, PENG L M, et al. Development of high strength sand cast Mg-Gd-Zn alloy by co-precipitation of the prismatic β' and β_1 phases [J]. Materials Characterization, 2019, 153: 157-168.
- [20] HOMMA T, OHKUBO T, KAMADO S, et al. Effect of Zn additions on the age-hardening of Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2Zr alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 4 137-4 150.
- [21] LIU H, XU W F, PENG L M, et al. A simulation study of the distribution of β' precipitates in a crept Mg-Gd-Zr alloy[J]. Computational Materials Science, 2017, 130: 152-164.
- [22] HE S M, ZENG X Q, PENG L M, et al. Precipitation in a Mg-10Gd-3Y-0.4Zr alloy during isothermal aging at 250 °C[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 421: 309-313.
- [23] ZHANG M X, KELLY P M. Morphology and crystallography of Mg_{24}Y_5 precipitate in Mg-Y alloy[J]. Scripta Materialia, 2003, 48 (4): 379-384.
- [24] 张宇. Ag 对 Mg-Gd-(Y)-Zr 合金微观组织、力学性能和腐蚀行为的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.

(编辑:张正贺)

《特种铸造及有色合金》征稿启事

《特种铸造及有色合金》杂志,是中国科学技术协会主管,中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊,是对国内外公开发行的中文核心期刊,中国科技论文统计与分析用刊,SA、CA、MA、AJ、Scopus 等国内外权威数据库及检索系统收录期刊,并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国 60 年有影响力的期刊、湖北十大有影响力的自然学术期刊等。

本刊面向国内外广大科技工作者征稿,征稿内容包括:各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料的成形理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验,此外还包括各相关学科和交叉学科,如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、新能源材料、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊接、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术和技术研究成果等。

《特种铸造及有色合金》杂志社

地址:武汉市江岸区江大路 26 号

邮编:430019

电话:027-85358206,85486024

传真:027-85358127

投稿网址:www.special-cast.com

邮箱:tzzz@special-cast.com

