

Zn 对 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 镁合金组织和性能的影响

袁 淑¹ 张 奇¹ 李林峰¹ 李上民¹ 谭 磊¹ 胡 捷¹ 杨明波^{1,2}

(1.重庆理工大学材料科学与工程学院; 2.重庆文理学院微纳米材料工程与技术重庆市高校重点实验室)

摘 要 通过在 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 合金中添加 Zn,采用 SEM、XRD 及万能拉伸试验机,研究了 Zn 添加对其铸态组织和力学性能的影响。结果表明,Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 合金的铸态组织主要由 α -Mg、 $Mg_5(Gd,Y)$ 和 $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ 相组成,而添加质量分数为 0.5%~1.5% 的 Zn 后,合金的铸态组织主要由 α -Mg、 $Mg_5(Gd,Y,Zn)$ 、 $Mg_{24}(Y,Gd,Zn)_5$ 及 $Mg_{12}(Gd,Y)Zn$ 相组成。添加 0.5% 的 Zn 后,合金的室温力学性能明显提高,当 Zn 含量高于 1.0% 后,镁合金的室温力学性能开始逐步降低。当 Zn 含量为 0.5% 时,合金具有较佳的综合力学性能,其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 197 MPa、160 MPa 和 4.37%。Zn 对 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 合金铸态力学性能的影响与其铸态组织中 $Mg_5(Gd,Y,Zn)$ 、 $Mg_{24}(Y,Gd,Zn)_5$ 和 $Mg_{12}(Gd,Y)Zn$ 第二相及其数量有关。

关键词 镁合金;稀土;组织;力学性能;Zn

中图分类号 TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.02.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Zn on As-cast Microstructures and Tensile Properties of Mg-10Gd-2Y-0.5Zr Magnesium Alloys

Yuan Shu¹, Zhang Qi¹, Li Linfeng¹, Li Shangmin¹, Tan Lei¹, Hu Jie¹, Yang Mingbo^{1,2}

(1.Materials Science and Engineering College, Chongqing University of Technology;

2.Chongqing University Key Laboratory of Micro/Nano Materials Engineering and Technology, Chongqing University of Arts and Sciences)

Abstract: The effects of Zn addition on the as-cast microstructure and tensile properties of Mg-10Gd-2Y-0.5Zr magnesium alloy were investigated. The results show that the as-cast structure of Mg-10Gd-2Y-0.5Zr magnesium alloy is mainly composed of α -Mg, $Mg_5(Gd,Y)$ and $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ phase, and after adding 0.5%~1.5% Zn, the as-cast structure of the measured alloy is mainly composed of α -Mg, $Mg_5(Gd,Y,Zn)$, $Mg_{24}(Y,Gd,Zn)_5$ and $Mg_{12}(Gd,Y)Zn$ phase. In addition, the addition of Zn also has a obvious effect on the as-cast ambient tensile properties of the Mg-10Gd-2Y-0.5Zr magnesium alloys. After adding 0.5% Zn, the ambient tensile properties of the measured magnesium alloys are significantly increased. After adding 1.0% and 1.5% Zn, the ambient tensile properties of the alloys are gradually decreased. The magnesium alloy with 0.5% Zn has the satisfied comprehensive mechanical properties, and its tensile strength, yield strength and elongation reach up to 197 MPa, 160 MPa and 4.37%, respectively. The influence of Zn content on the as-cast tensile properties of Mg-10Gd-2Y-0.5Zr alloys may be related with the formation and quantity of the second phase of $Mg_5(Gd,Y,Zn)$, $Mg_{24}(Y,Gd,Zn)_5$ and $Mg_{12}(Gd,Y)Zn$ in the as-cast structure of Zn-containing magnesium alloys.

Key Words: Magnesium Alloy, Rare Earth, Microstructure, Mechanical Properties, Zn

汽车、航空航天和电子等行业的飞速发展对节能减排和轻量化提出了更高的要求,因此对高强韧、高性能轻质合金的需求更加迫切。镁合金因具有密度小、比强度和比刚度高、铸造性能好和易回收等特点^[1~3],在汽车零部件上得到了快速应用。然而,镁合金的强度较低

和塑性较差等限制了其在汽车、航空航天等领域的应用^[4~6]。向镁合金中添加稀土可以明显提高其综合力学性能。已有研究表明,Mg-Gd-Y-Zr 系镁合金是一种有发展前途的高强韧镁合金,如 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 镁合金铸态抗拉强度、屈服强度和伸长率可分别达到 256

收稿日期:2020-10-08;修改稿收到日期:2020-11-23
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51805064);微纳米材料工程与技术重庆市高校重点实验室开放基金资助项目(KFJJ2003)
第一作者简介:袁淑,女,1996 年出生,硕士研究生,重庆(400054),E-mail: 1641453330@qq.com
通信作者:杨明波,男,1971 年出生,教授,重庆(400054),E-mail: yangmingbo@cqut.edu.cn
引用格式:袁淑,张奇,李林峰,等. Zn 对 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 镁合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(2):163-167.
YUAN S, ZHANG Q, LI L F, et al. Effects of Zn on as-cast microstructures and tensile properties of Mg-10Gd-2Y-0.5Zr magnesium alloys [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(2):163-167.

MPa、209 MPa 和 2.3%，而固溶时效处理后的抗拉强度、屈服强度和伸长率可分别达到 327 MPa、279 MPa 和 3.3%^[7~10]。目前，尽管国内外围绕 Mg-Gd-Y-Zr 系镁合金的制备及其组织和性能控制已开展了较多的研究，但总体而言，其力学性能仍然难以满足工业发展的要求，因此有必要进一步通过合金化、微合金化以及热处理等来改善和提高该合金的力学性能。现有研究表明，在镁合金中加入 Zn 元素可降低其垛层错能，限制位错在基面滑移，从而有利于提高合金的强度。同时，在含 Y 的镁合金中加入 Zn 还可产生对合金力学性能有利的 LPSO 长周期结构^[11]。因此，Zn 合金化和/或微合金化是改善和提高 Mg-Gd-Y-Zr 系镁合金力学性能的一种有效方法。基于此，本课题针对 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 镁合金，研究 Zn 添加量对合金铸态组织和力学性能的影响，以期对 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 系高强韧镁合金的开发和应用提供参考。

1 试验材料和试验方法

试验的 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr-xZn 镁合金的化学成分见表 1。原材料分别为纯镁(99.99%，质量分数，下同)、纯锌(99.99%)以及 Mg-30.68Gd、Mg-19.44Y 和 Mg-27.8Zr(均为质量分数)中间合金。使用坩埚电阻炉进行熔炼，在熔炼及浇注过程中均通入 CO₂ 和 SF₆ 混合保护气体。熔炼前，首先将合金原材料和所用扒渣勺等工具进行烘干，防止水气进入熔体，然后将石墨坩埚预热至通红时加入纯镁块，调节炉温并将镁块加热到 740℃，待其完全熔化后再添加中间合金和纯 Zn。最后，待合金全部熔化并升温到 760℃后进行 C₂Cl₆ 精炼处理，随后用预热好的扒渣勺顺时针迅速除去表面浮渣，然后搅拌 3~5 min，使各元素混合均匀，再将合金液升温至 740℃并静置 20 min 后，浇注到已经预热的金属型模具中，待其冷却凝固后取样做显微组织分析和拉伸性能测试。

表 1 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr-xZn 的化学成分
Tab.1 The chemical compositions of the Mg-10Gd-2Y-0.5Zr-xZn alloys

编号	w _B				%
	Gd	Y	Zn	Zr	
1	9.82	1.97	0	0.44	余量
2	9.88	1.98	0.51	0.46	余量
3	9.85	1.96	0.98	0.42	余量
4	9.86	1.98	1.39	0.45	余量

铸态试样经粗磨、细磨、抛光后，采用体积分数为 8% 的硝酸溶液腐蚀，然后分别在 Olympus 光学显微镜和 JOEL JSM-6460LV 型扫描电镜上观察显微组织，并用 Oxford 能谱仪(EDS)进行微区成分分析。同时，用

DX-2500 型 X 射线衍射仪进行物相分析，衍射角(2θ)为 20°~80°、扫描速度为 4°/min。此外，还通过 DSC 差热分析确定相的临界转变温度。DSC 差热试验在耐驰 STA449F3 装置上进行，从合金铸坯上取 10 g 试样，在氩气保护下加热到 700℃并保温 5 min，然后冷却到 100℃，其中加热和冷却速率控制在 15℃/min。力学性能测试在 CMT-5000 型拉伸试验机上进行，其中拉伸速率为 2 mm/min。

2 试验结果与分析

2.1 Zn 添加量对合金组织的影响

图 1 为不同 Zn 含量的镁合金铸态组织的 XRD 图谱。可以看到，不含 Zn 的 1 号合金的铸态组织主要由 α-Mg、Mg₅(Gd,Y) 和 Mg₂₄(Y,Gd)₅ 相组成，而当 Zn 含量为 0.5%~1.5% 时，铸态组织由 α-Mg、Mg₅(Gd,Y,Zn)、Mg₂₄(Y,Gd,Zn)₅ 及 Mg₁₂(Gd,Y)Zn 相组成。当 Zn 含量从 0.5% 增加到 1.5%，铸态组织中的 Mg₁₂(Gd,Y)Zn 相(LPSO 相)的衍射峰强度逐渐增加，而 Mg₅(Gd,Y,Zn) 和 Mg₂₄(Y,Gd,Zn)₅ 相的衍射峰强度逐渐降低，这主要是由于在 Mg-Gd-Y-Zr 基合金中添加 Zn 会促进 LPSO 相的形成，而 LPSO 相的形成会消耗 Gd 和 Y。Zn 对 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 合金铸态组织中合金相类型及其数量的影响还可从 DSC 分析结果得到进一步证实。图 2 为镁合金铸态组织的 DSC 曲线。可以看到，4 种不同 Zn 含量镁合金的 DSC 冷却曲线比较相似，均有两个很明显的放热峰存在，其中一个放热峰在 610℃附近，很显然这是 α-Mg 相凝固对应的放热峰，而另一个放热峰分别在 537.4℃(1 号)、521.7℃(2 号)、517.7℃(3 号)和 508.2℃(4 号)出现，这说明不同试验镁合金发生第二相转变的温度存在差异。

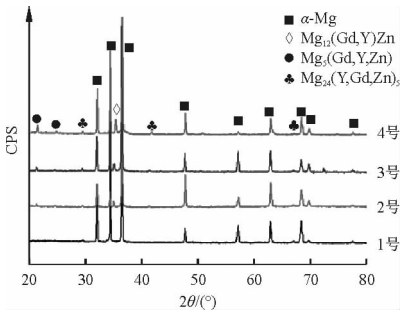


图 1 4 种不同 Zn 含量的镁合金铸态组织的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the as-cast microstructures of the magnesium alloys with different Zn contents

图 3 为不同 Zn 含量时镁合金的铸态组织。可以看到，不同 Zn 含量镁合金的铸态组织均主要由 α-Mg 枝晶和分布在枝晶间的黑色第二相组成。然而，不含

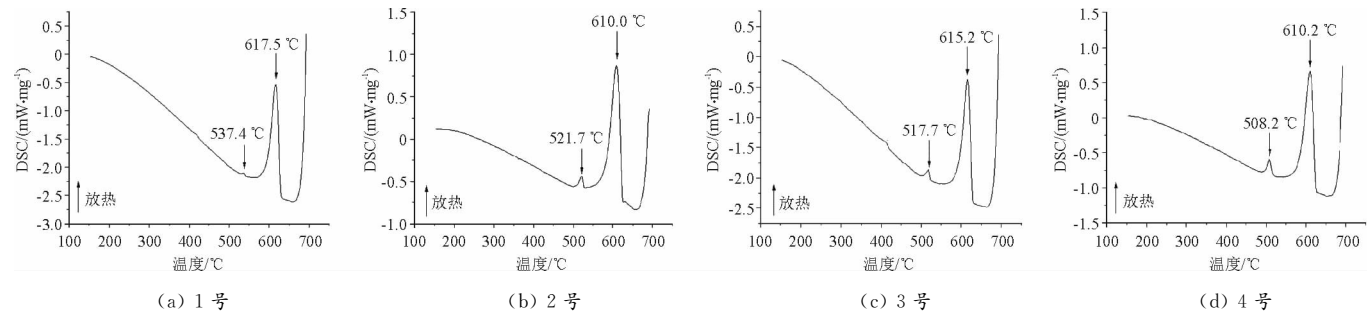


图 2 4 种镁合金的 DSC 冷却曲线

Fig.2 The DSC cooling curves of the magnesium alloys with different Zn contents

Zn 的 1 号合金铸态组织中的黑色第二相数量较少且主要呈颗粒状分布,而随着 Zn 含量增加,铸态组织中的黑色第二相数量逐渐增多且逐渐向颗粒状、块状或断续网状转变,并且这种趋势随着 Zn 含量的增加愈发明显。图 4 和图 5 分别为镁合金铸态组织的低倍和高倍 SEM 图。可以看到,镁合金的铸态组织中均存在大量的 Gd 和 Y 的富集区(见图 4 和图 5 中的灰色区域),这可能主要与 Gd 和 Y 在凝固过程位于凝固前沿且在 Mg 中固溶度较大有关。根据镁合金的 EDS 分析结果(见表 2)和 XRD 结果(见图 1),铸态组织中的颗粒状/方块状第二相为 $Mg_{24}(Y, Gd)_5$ 或 $Mg_{24}(Y, Gd, Zn)_5$

相,长块状第二相为 $Mg_5(Gd, Y)$ 和/或 $Mg_5(Gd, Y, Zn)$ 相,而片层状第二相则为 $Mg_{12}(Gd, Y)Zn$ 相(LPSO 相)。从图 4 和图 5 可以进一步看到,不含 Zn 的 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 镁合金铸态组织中的白色 $Mg_5(Gd, Y)$ 和 $Mg_{24}(Y, Gd)_5$ 第二相数量较少且主要呈颗粒状或块状分布,而添加 0.5%~1.5% 的 Zn 后,铸态组织中的白色 $Mg_5(Gd, Y, Zn)$ 、 $Mg_{24}(Y, Gd, Zn)_5$ 及 $Mg_{12}(Gd, Y)Zn$ 第二相数量增多且逐渐向颗粒状、块状或断续网状转变,并且随着 Zn 含量的增加愈发明显。这与 XRD 结果一致,说明 Zn 含量对 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 镁合金的铸态组织有较为明显的影响。

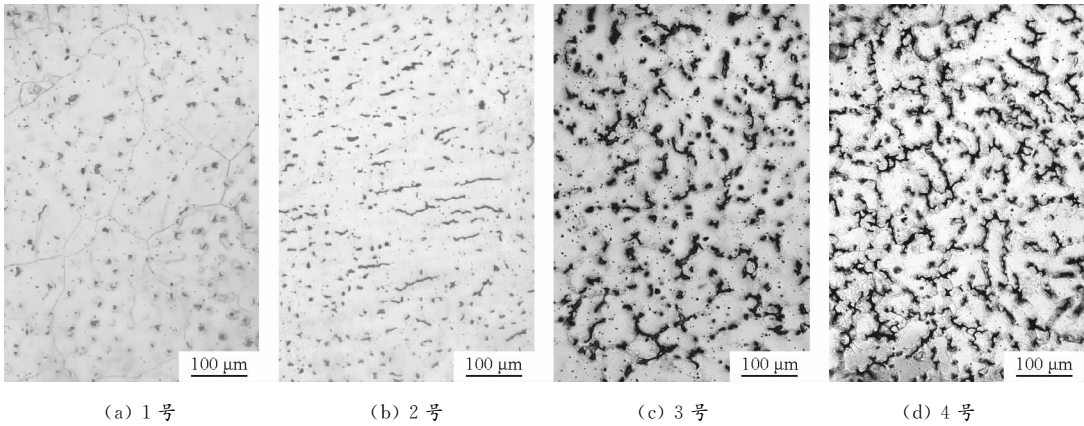


图 3 4 种镁合金铸态组织的金相组织

Fig.3 The as-cast microstructures of the experimental alloys with different Zn addition by OM

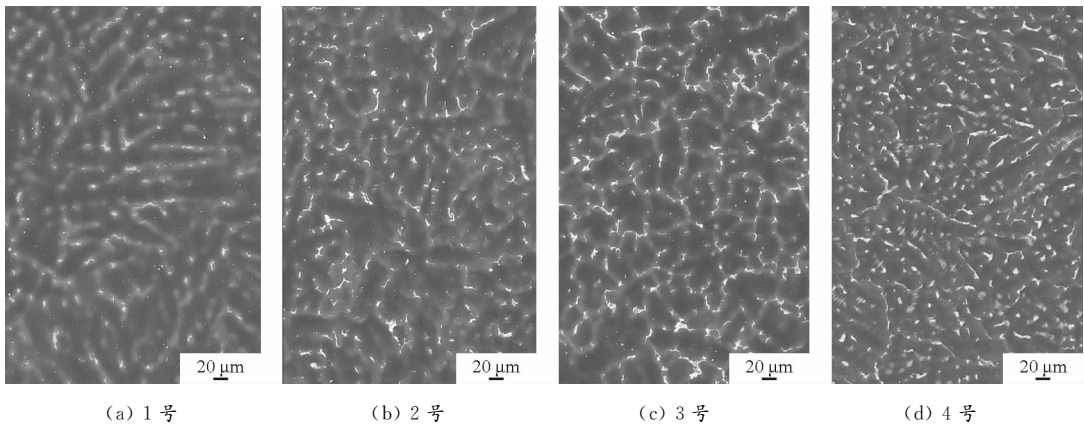


图 4 4 种镁合金铸态组织的低倍 SEM 图

Fig.4 Low-magnification SEM images of as-cast microstructure of the experimental alloys with different Zn addition

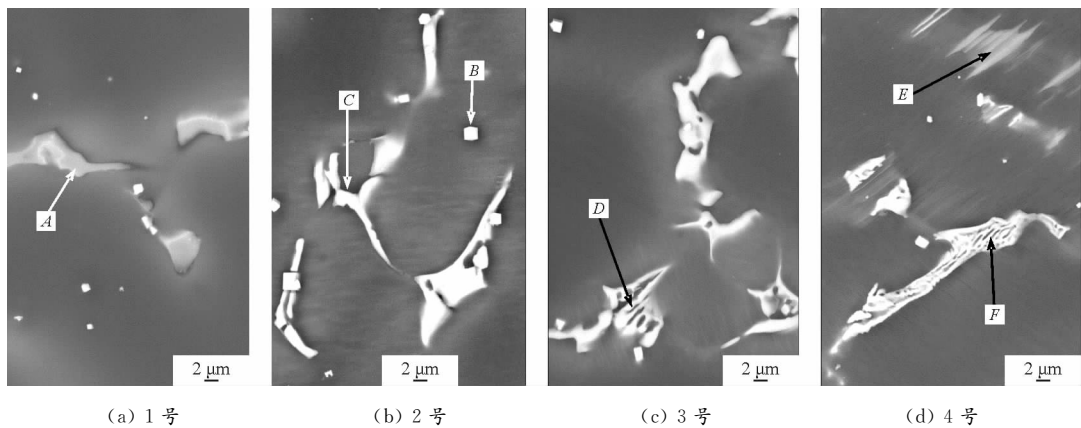


图 5 试验合金铸态组织的高倍 SEM 图片

Fig.5 High-magnification SEM images of as-cast microstructure of the experimental alloys with different Zn addition

表 2 图 5 中镁合金铸态组织的各点 EDS 结果

Tab.2 EDS results of different points in the as-cast microstructures for the experimental alloys in the Fig.5 %

位置	w_B				x_B			
	Mg	Gd	Y	Zn	Mg	Gd	Y	Zn
A	60.41	34.11	5.47	—	89.92	7.89	2.18	—
B	26.27	42.22	31.31	0.19	62.24	16.00	21.58	0.18
C	49.88	38.88	5.58	5.66	83.77	10.14	2.56	3.53
D	54.41	35.12	4.26	0.42	86.00	8.58	1.84	3.58
E	69.96	18.64	4.48	7.22	91.11	3.77	1.60	3.51
F	49.96	32.69	5.95	11.40	82.07	8.30	2.67	6.96

2.2 Zn 含量对镁合金力学性能的影响

表 3 为不同 Zn 含量时镁合金的铸态室温力学性能。可以看到,不含 Zn 含量的镁合金的铸态室温力学性能相对较低,而添加 0.5% 的 Zn 后,镁合金的室温抗拉强度、屈服强度和伸长率明显增加,但 Zn 含量为 1.0%~1.5% 时,镁合金的室温力学性能又降低。在合金中添加 Zn 不但会使第二相的数量增加而且还会形成 $Mg_{12}(Gd,Y)Zn$ 相(LPSO 相),这些均对合金性能的改善有利。当然,在 Mg-Gd-Y-Zr 合金中添加 Zn 可显著降低 Gd 和 Y 在 Mg 基体中的固溶度,从而导致更多的稀土参与初生相的形成;同时,Zn 还可降低合金的

层错能^[12~14],而大量的层错会促进 $Mg_{12}(Gd,Y)Zn$ 相的形成。由于 LPSO 相作为一种有效的增强相,相对于其他第二相,其具有更高的强度和韧性,可在阻碍位错运动的同时,协调 α -Mg 基体的变形过程,从而使合金具有更好的强度和韧性。然而,如果 Zn 含量过高(1.5%),将会在合金组织中形成呈大块状或断续网状的第二相,对合金性能不利。此外,对于 Mg-Gd-Y-Zr 合金,在稀土含量一定的情况下,适量添加 Zn 会形成 LPSO 相,从而有利于提高镁合金的强度^[14]。

表 3 4 种镁合金的铸态室温力学性能

Tab.3 Mechanical properties of the as-cast ambient alloys with different Zn content

编号	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
1	175	155	2.7
2	197	160	4.4
3	185	167	2.8
4	174	150	1.9

可见,当 Zn 含量为 0.5% 时,具有相对较佳的综合力学性能,其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 197 MPa、160 MPa 和 4.4%。图 6 为镁合金铸态室温拉伸断口的 SEM 照片。可以看出,4 种镁合金拉伸断口中均含有大量的解理台阶和撕裂棱,呈现出解理和准解理

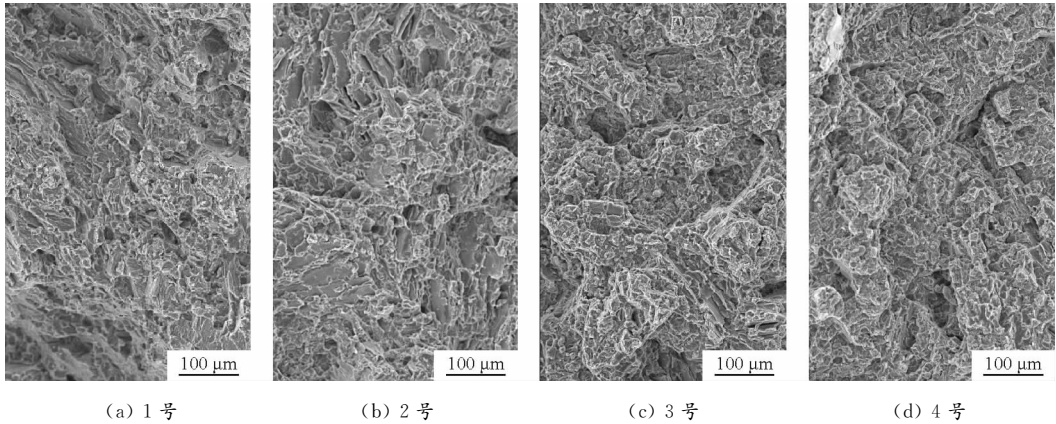


图 6 4 种镁合金铸态室温拉伸断口的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the tensile fractures of the ambient alloys with different Zn contents

断裂特征,说明 Zn 对 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 合金的断裂方式没有明显影响。然而,从图 6 进一步看到,Zn 含量为 0.5% 时,镁合金拉伸断口的深度较浅,同时解理台阶较少且伴随着许多细小的韧窝,因而该合金表现出了相对较高的综合室温力学性能。

3 结 论

(1)Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 合金的铸态组织主要由 α -Mg、 $Mg_5(Gd,Y)$ 和 $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ 相组成, $Mg_5(Gd,Y)$ 和 $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ 第二相数量较少且主要呈颗粒状和/或块状分布,而 Zn 含量为 0.5%~1.5% 时,镁合金的铸态组织则主要由 α -Mg、 $Mg_5(Gd,Y,Zn)$ 、 $Mg_{24}(Y,Gd,Zn)_5$ 及 $Mg_{12}(Gd,Y)Zn$ 相组成。合金铸态组织中的 $Mg_5(Gd,Y,Zn)$ 、 $Mg_{24}(Y,Gd,Zn)_5$ 及 $Mg_{12}(Gd,Y)Zn$ 第二相数量逐渐增多且逐渐向颗粒状、块状或断续网状转变,并且这种趋势随着 Zn 含量的增加愈发明显。

(2)Zn 含量对铸态 Mg-10Gd-2Y-0.5Zr 镁合金的力学性能有较大影响。添加 0.5% 的 Zn 后,镁合金的室温力学性能明显增加,而添加 1.0% 和 1.5% 的 Zn 后,室温力学性能又开始逐步降低。Zn 含量为 0.5% 时,镁合金具有相对较佳的综合力学性能,其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 197 MPa、160 MPa 和 4.4%。Zn 含量对镁合金铸态力学性能的影响与铸态组织中 $Mg_5(Gd,Y,Zn)$ 、 $Mg_{24}(Y,Gd,Zn)_5$ 和 $Mg_{12}(Gd,Y)Zn$ 第二相及其数量有关。

参 考 文 献

- [1] LIU N Y, ZHANG Z Y, PENG L M, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Sm-Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2015, A627: 223-229.
- [2] LI B, TENG B G, CHEN G X. Microstructure evolution and me-

chanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy during equal channel angular pressing[J]. Materials Science and Engineering, 2019, A744: 396-405.

- [3] 朱嘉楠,李志清,陈洪美,等. Mg-Gd-Y-Zn-Zr 稀土镁合金的组织性能[J]. 特种铸造及有色合金,2018,38(5):571-574.
- [4] 韩二锋,高洁,黄瑞,等. 固溶时效对 Mg-Gd-Y 合金显微组织和力学性能的影响[J]. 金属热处理,2017,42(5):78-83.
- [5] DING Z B, ZHAO Y H, LU R P, et al. Effect of Zn addition on microstructure and mechanical properties of cast Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(4): 722-734.
- [6] XU C, NAKATA T, FANG G H, et al. Microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Gd-Y-Zn alloy with Mn or Zr addition[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(14): 10 473-10 488.
- [7] 吴文祥,靳丽,董杰,等. Mg-Gd-Y-Zr 高强耐热镁合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报,2011,21(11):2 709-2 718.
- [8] 胡耀波,邓娟,赵冲,等. 稀土 Mg-Gd 系合金的研究现状与展望[J]. 材料导报,2010,24(12):96-99.
- [9] XIAO Y, ZHANG X M, CHEN B X, et al. Mechanical properties of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloy[J]. Trans. Nonferrous Metals Soc. China, 2006,16(10): 1 669-1 672.
- [10] 肖阳,张新明,陈健美,等. Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态的高温组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报,2006,16(4):709-714.
- [11] 孙明,吴国华,王玮,等. Mg-Gd 系镁合金的研究进展[J]. 材料导报,2009,23(6):98-103.
- [12] HONMA 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.
- [13] 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 and Engineering, 2006, A431(1): 322-327.
- [14] 郑明毅,徐超,乔晓光,等. 超高强韧 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 变形镁合金研究进展[J].中国材料进展,2020,39(1):19-30.

(编辑:张正贺)

中国首套铝锂合金大型锻件下线

日前,中国首套应用于航空航天等高端领域的大直径铝锂合金棒材及管材(锻件),在河北宏润核装备科技股份有限公司挤压完成并成功下线。

铝锂合金作为第三代铝基材料,相对于第一、二代铝基材料,质量减轻,强度及弹性模量显著提升,将逐步替代我国一代铝镁合金和二代铝铜合金。此前,铝锂合金大型锻件只有美国和俄罗斯具备较为成熟的生产制造能力,该铝锂合金材料的成功挤压,为中国铝锂合金行业发展及轻量化产业发展奠定了基础。

“这种材料比纯铝材料还要轻 3%,但是通过挤压成形后,强度提高了 6%,比铝铜合金、铝镁合金强度要高,而且产品附加值高。大直径铝锂合金棒材及管材的下线,为实现中国 4~7 m 直径铝合金环形锻件高精度高性能设计制造提供了有力保障,也为企业发展奠定了坚实基础,拓宽了发展领域”。

据悉,铝锂合金大型锻件由该公司与江苏豪然喷射成形合金有限公司共同合作完成,这是该公司继 2020 年以来完成四代核电快堆压力管、核级 P11 Φ 1079 管道、316H Φ 1020 管道、650 °C 高温 G115 科研三通、P92 钢管、镍基合金棒材、7075 大口径铝合金挤压成形产品等多项特殊产品后的又一创新产品。

(摘自沧州日报)