

Y 和 Gd 含量对 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 合金组织与性能的影响

刘文才¹ 温璐¹ 孟德浩² 张秋¹ 吴国华¹

(1.上海交通大学材料科学与工程学院,轻合金精密成型国家工程研究中心; 2.北京宇航系统工程研究所)

摘 要 活性稀土元素 Y 在镁合金熔炼过程中极易形成 Y₂O₃ 夹杂,降低含 Y 镁合金铸件的合格率,已成为含 Y 镁合金推广应用的瓶颈之一。以 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 合金为研究对象,在保持稀土总质量分数不变的前提下,用 Gd 来部分替代 Y,研究了 Mg-*x*Gd-(12-*x*)Y-0.5Zn-0.5Zr (*x*=9, 10, 11, 12)合金的微观组织与力学性能。结果表明,铸态合金相组成主要为 α-Mg 基体和 (Mg, Zn)₅(Gd, Y) 共晶相,经固溶处理后,第二相基本完全固溶,残余第二相粒子为 Mg₅Gd、Mg₃Gd 或 Mg₂Gd 相;在 225 ℃下,含 Y 的镁合金在 16 h 即可达到峰值硬度,而 Mg-12Gd-0.5Zn-0.5Zr 合金在 64 h 时才达到硬度峰值,且峰值硬度明显低于其他含 Y 的镁合金;在铸态、固溶态和峰时效态下,Mg-9Gd-3Y-0.5Zn-0.5Zr 和 Mg-12Gd-0.5Zn-0.5Zr 合金的伸长率较低。

关键词 Mg-Gd 系合金;合金化;微观组织;力学性能

中图分类号 TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.04.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Y and Gd Content on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr Alloys

Liu Wencai¹, Wen Lu¹, Meng Dehao², Zhang Qiu¹, Wu Guohua¹

(1.National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University; 2.Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering)

Abstract: The active rare earth element Y can easily transform to yttrium oxide inclusions during the melting and casting of magnesium alloys, resulting in the yield reduction of Y-containing magnesium alloy castings, which has become one of the key bottlenecks in the promotion and application of Y-containing magnesium alloys. The microstructure and mechanical properties of Mg-*x*Gd-(12-*x*)Y-0.5Zn-0.5Zr (*x*=9, 10, 11, 12) alloy were investigated with part of Y substituted for Gd under the premise of keeping the fixed total mass fraction of rare earths. The results indicate that the phase composition of the as-cast alloy is mainly composed of α-Mg matrix and (Mg, Zn)₅(Gd, Y) eutectic phase, and the second phase is almost completely dissolved after solution treatment, with the second phase particles of Mg₅Gd, Mg₃Gd or Mg₂Gd remaining. Alloys containing Y element can reach the peak hardness at 16 h, while the Mg-12Gd-0.5Zn-0.5Zr alloy reaches the peak hardness at 64 h, which is significantly lower than that of the other alloys contained Y. In three states of as-cast, solid solution and peak aging, Mg-9Gd-3Y-0.5Zn-0.5Zr and Mg-12Gd-0.5Zn-0.5Zr alloys always exhibit a lower elongation.

Key Words: Mg-Gd Series Alloy, Alloying, Microstructure, Mechanical Properties

高强耐热铸造镁合金是镁合金的研究热点之一^[1,2],其中 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 合金是综合性能最好的合金之一,在军事和航空航天等领域具有巨大的应用潜力。但活性稀土元素 Y 容易在熔炼时与 O₂ 形成氧化夹杂^[3,4],显著降低铸件的合格率,增加铸件的相对成本,成为 Mg-Gd-Y 合金铸件生产和应用的瓶颈之一。

本课题针对 Mg-9Gd-3Y-0.5Zn-0.5Zr 合金中 Y₂O₃ 夹杂难以去除的问题,对合金成分进行优化。在保持稀土总质量分数不变的前提下,使用 Gd 来部分替代 Y,研究了 Mg-*x*Gd-(12-*x*)Y-0.5Zn-0.5Zr (*x*=9, 10, 11, 12)合金的微观组织与力学性能,探寻开发低 Y 含量稀土镁合金的可行性。

收稿日期:2020-09-14
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51771115);国家科技重大专项资助项目(2017ZX04006001);航天一院高校联合创新基金资助项目(CALT2020-TS07)
第一作者简介:刘文才,男,1980 年出生,副研究员,上海(200240),E-mail: liuwc@sjtu.edu.cn
引用格式:刘文才,温璐,孟德浩,等. Y 和 Gd 含量对 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(4):397-401.
LIU W C, WEN L, MENG D H, et al. Effects of Y and Gd content on microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(4):397-401.

1 试验材料与方法

设计的 $\text{Mg-}x\text{Gd-(12-}x\text{)Y-0.5Zn-0.5Zr}$ ($x=9, 10, 11, 12$, 质量分数, 下同) 合金中, 元素 Gd、Y、Zr 分别以 Mg-30Gd 、 Mg-30Y 、 Mg-20Zr 中间合金的形式加入熔体, 而元素 Mg 和 Zn 以纯 Mg 和纯 Zn 的形式加入。合金的实际成分通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP, Perkin Elmer, Plasma 400) 测得。

在 CO_2 和 SF_6 混合保护气氛下进行熔炼, 经过精炼和浇注后得到 4 种镁合金铸锭, 其名义成分和实测成分见表 1。试验中对 4 种合金均分别进行固溶和时效处理, 其中, 固溶处理工艺为 $500\text{ }^\circ\text{C} \times 6\text{ h}$, 时效处理温度为 $225\text{ }^\circ\text{C}$ [5,6]。

表 1 $\text{Mg-}x\text{Gd-(12-}x\text{)Y-0.5Zn-0.5Zr}$ 合金的化学成分

Tab.1 The chemical compositions of the $\text{Mg-}x\text{Gd-(12-}x\text{)Y-0.5Zn-0.5Zr}$ alloys

编号	名义成分	$w_B/\%$				
		Gd	Y	Zr	Zn	Mg
1	$\text{Mg-9Gd-3Y-0.5Zr-0.5Zn}$	8.95	3.12	0.43	0.49	余量
2	$\text{Mg-10Gd-2Y-0.5Zr-0.5Zn}$	10.03	2.21	0.52	0.51	余量
3	$\text{Mg-11Gd-1Y-0.5Zr-0.5Zn}$	10.95	0.89	0.45	0.45	余量
4	$\text{Mg-12Gd-0.5Zr-0.5Zn}$	11.81	—	0.48	0.52	余量

采用 X 射线衍射 (Ultima IV, XRD) 分析合金的物

相组成; 采用 Zeiss Axio Observer 光学显微镜 (OM) 观察合金的金相组织; 采用 Phenom XL 扫描电镜 (SEM) 观察固溶态合金的微观组织, 并利用 EDS 分析合金元素的分布情况。采用 JEM-2100 透射电镜 (TEM) 的明场相结合选区电子衍射花样对峰值时效态下的析出相进行鉴定和表征。

在 HV-30 维氏硬度计上进行硬度测试, 载荷为 50 N, 保压 15 s, 卸去载荷后根据菱形压痕对角线长度的平均值, 查表得到该点显微维氏硬度值。为了减小误差, 取 5 个以上的点进行硬度测量, 并取平均值。室温拉伸试验在 Zwick/Roell Z020 电子力学性能万能试验机上进行。

2 试验结果与分析

2.1 微观组织

2.1.1 铸态组织

图 1 为铸态 $\text{Mg-}x\text{Gd-(12-}x\text{)Y-0.5Zn-0.5Zr}$ 合金的金相显微组织。可以看出, 含 Y 合金 (见图 1a~图 1c) 的晶粒主要为晶界平直的等轴晶, 而不含 Y (4 号) 的合金的晶粒大多为树枝晶 (见图 1d)。4 种铸态合金的组织均主要由初生的 $\alpha\text{-Mg}$ 基体和分布在晶界处的

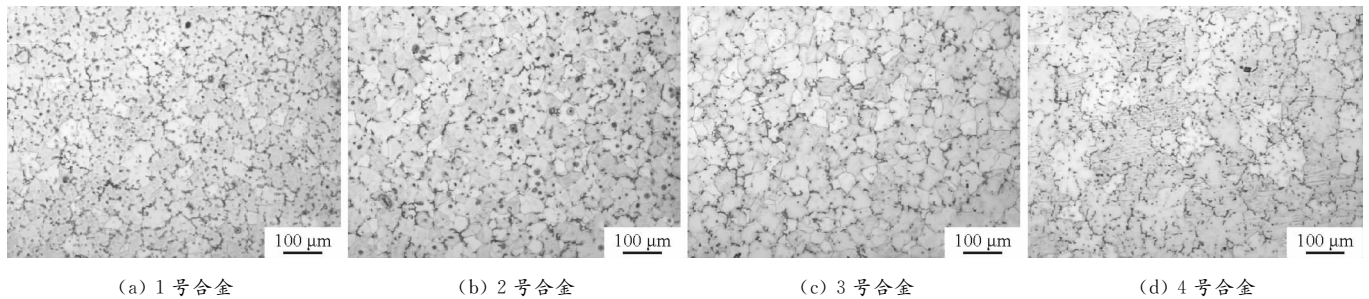


图 1 铸态 $\text{Mg-}x\text{Gd-(12-}x\text{)Y-0.5Zn-0.5Zr}$ 合金的金相组织

半连续短棒状第二相组成。

另外, 从图 1a 和图 1b 中观察到一些晕圈状富 Zr 环, 这是凝固速度较大造成的, 这些富 Zr 颗粒相在合金凝固过程中能够促进晶粒形核, 细化晶粒 [7~9]。

Y 的存在对 $\text{Mg-}x\text{Gd-(12-}x\text{)Y-0.5Zn-0.5Zr}$ 合金的晶粒尺寸影响较大。铸态含 Y 合金的平均晶粒尺寸相近, 均为 $45\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 而铸态不含 Y 的合金晶粒较粗大, 平均晶粒尺寸可达 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上, 这是由于 Y 和 Gd 的相对原子质量不同 (Y 和 Gd 的相对原子质量分别为 89 和 157), 在稀土的质量分数保持一定的情况下, 其对应的摩尔分数略有差异。在合金凝固过程中, 由于 $\text{Mg-12Gd-0.5Zn-0.5Zr}$ 合金固液前沿稀土的浓度低, 成分过冷度较小, 晶粒细化效果较差, 导致其铸态晶粒尺寸远大于含 Y 的合金, 并且晶界周围的共晶第二相体积分

数最低。

图 2 为铸态 1 号合金和 4 号合金的 XRD 图谱。可以看出, 1 号合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体和 $(\text{Mg, Zn})_5(\text{Gd, Y})$ 第二相组成, 而 4 号合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体和 $\text{Mg}_5(\text{Gd, Zn})$ 组

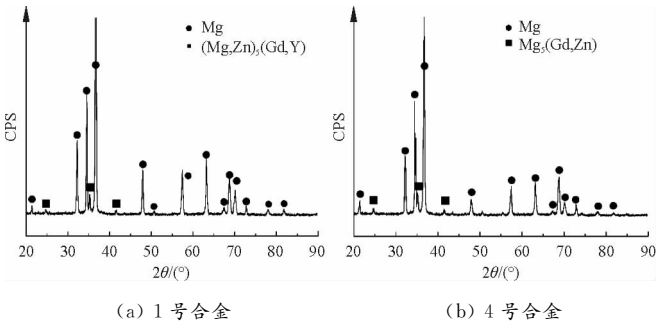


图 2 1 号和 4 号合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of alloy 1 and alloy 4

成。

2.1.2 固溶态组织

图 3 为 4 种合金在 500 ℃×6 h 固溶处理后的金相组织。可以看出,4 种合金中的共晶第二相较固溶前均有所减少,同时晶粒尺寸增大。固溶态 1 号~3 号合金的晶界处均出现了细小的层片状组织,而 4 号合金中并未出现。层片状的组织主要分布在晶界处,由晶界向晶

内生长,并且在每个晶粒内部的取向一致,表明层片状组织与 α-Mg 基体间存在特定的取向关系。相关研究表明,层片状组织为 14H-LPSO 结构^[10~12]。α-Mg 基体与层状 14H-LPSO 结构的位向关系为 (0001) LP-SO// (0001)α-Mg 和 <010>LPSO//<110>α-Mg,并且相交的两个晶面完全共格,无原子错排。因此,α-Mg 基体与层状 14H-LPSO 结构不会造成晶格畸变而导致

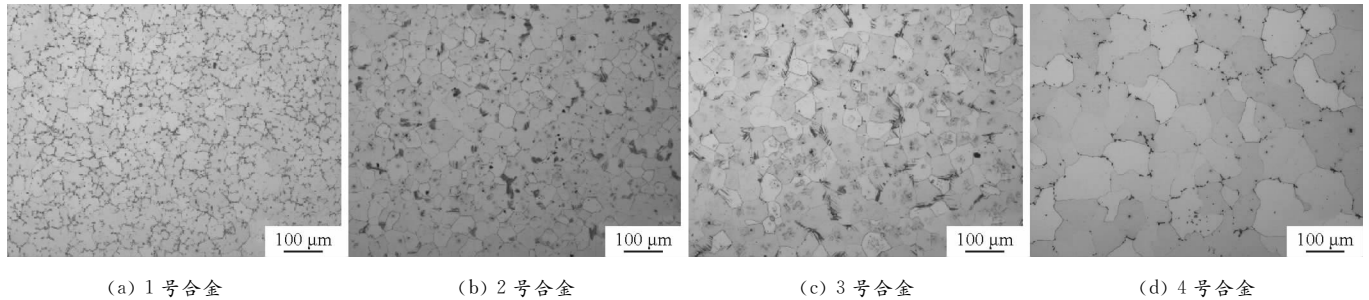


图 3 固溶态 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金的金相组织(500 ℃×6 h)

Fig.3 The metallographic structure of solution-treated Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr alloys at 500 ℃ for 6 h

应力集中。

图 4 和表 2 分别为固溶态 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr合金的 SEM 和 EDS 分析结果。可以看出,固溶态合金的晶界附近存在颗粒状的残余相,随着 Y 含

量降低,残余第二相的数量也随之下下降。肖阳等^[13]对固溶态 Mg-15Gd-0.6Zr 合金的研究发现,Mg-Gd 合金在固溶处理后仍有 Mg₅Gd、Mg₃Gd 及 Mg₂Gd 相残余,认为 Mg₃Gd 及 Mg₂Gd 相的形成消耗了更多的 Gd,导

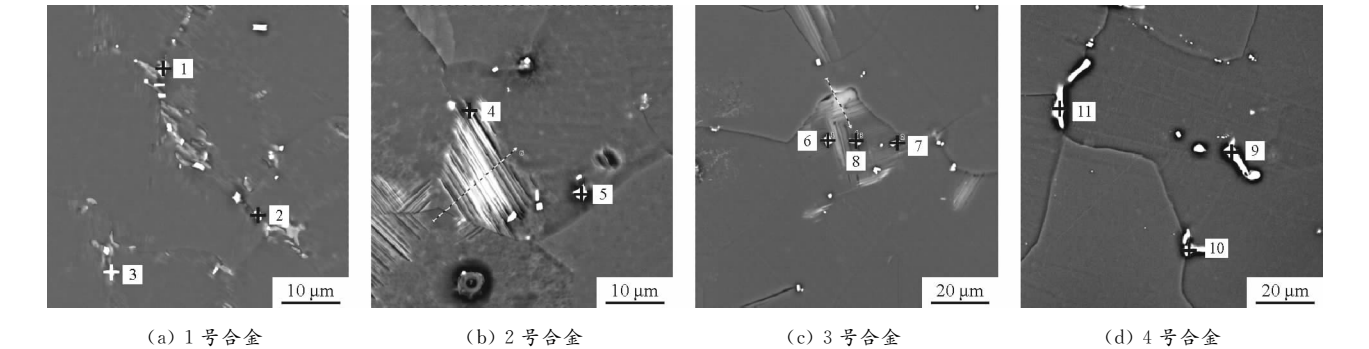


图 4 固溶态 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金的 SEM(500 ℃×6 h)

表 2 固溶态 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金的 EDS 分析结果(500 ℃×6 h)

Tab.2 EDS results of the solution-treated Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr alloys at 500 ℃ for 6 h %						
位置	x_B					
	Gd	Y	Gd+Y	Zn	Zr	Mg
1	5.01	8.06	13.07	0.59	0.05	余量
2	12.80	24.83	37.63	0.26	0.75	余量
3	7.97	13.23	21.20	0.26	0.29	余量
4	6.96	5.05	12.01	0.12	0.06	余量
5	5.90	3.40	9.30	0.00	0.00	余量
6	21.61	9.36	30.97	0.48	0.20	余量
7	33.68	4.47	38.15	0.08	0.00	余量
8	27.44	2.50	29.94	0.04	0.00	余量
9	30.97	—	30.97	0.48	0.20	余量
10	38.15	—	38.15	0.00	0.08	余量
11	36.94	—	36.94	0.04	0.00	余量

致基体中 Gd 的固溶度较低,不利于 Gd 的固溶强化和时效强化。根据 EDS 成分分析结果(见表 2),残余第二相粒子的主要元素组成为 Mg、Gd 和 Y,而 Zn 和 Zr 的含量接近于 0,并且根据(Gd+Y)所占比例的不同,大致可以分为两类:一类粒子中 $x(Gd+Y)$ 约为 10%,另一类中 $x(Gd+Y)$ 约为 30%。1 号和 2 号合金中,两类粒子均被检测到;而在 3 号和 4 号合金中,仅检测到了(Gd+Y)含量相对较高的粒子。推测第一类粒子为 Mg₅Gd 相,而第二类粒子为 Mg₃Gd 或 Mg₂Gd 相。

图 5 为固溶态 1 号和 4 号合金的 XRD 图谱。可以看出,经过固溶处理后,(Mg,Zn)₅(Gd,Y)第二相对应的衍射峰基本消失,进一步证明了第二相基本固溶完全,固溶态合金的相组成为过饱和的 α-Mg 固溶体。此外,由于残余第二相的数量较少和尺寸较小,XRD 能谱

结果中未出现对应的衍射峰。

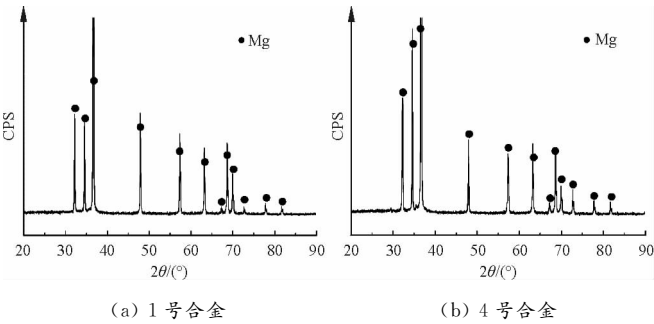


图 5 固溶态 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of the solution-treated Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr alloys

2.1.3 峰值时效态组织

图 6 为峰值时效态合金的透射电镜明场相及对应的电子衍射花样,入射电子束方向均为(0001)方向。可以看出,4 种合金中均有密集的析出相,呈“Y”字形分布。对比发现,随着 Y 含量降低和 Gd 含量增加,析出相的体积分数和分布密度均有所下降,不含 Y 的合金中析出相的数量明显少于含 Y 的合金。由图 6e 可以看出,2 号合金析出相呈串珠状,由 β' 和 β_1 相连接组成。根据 NIE J F^[14] 对镁合金中析出相强化效果的理论计算,在棱柱面分布的高密度和大长宽比的析出相强化效果最佳,所以 β' 和 β_1 相是镁合金中的主要强化相。

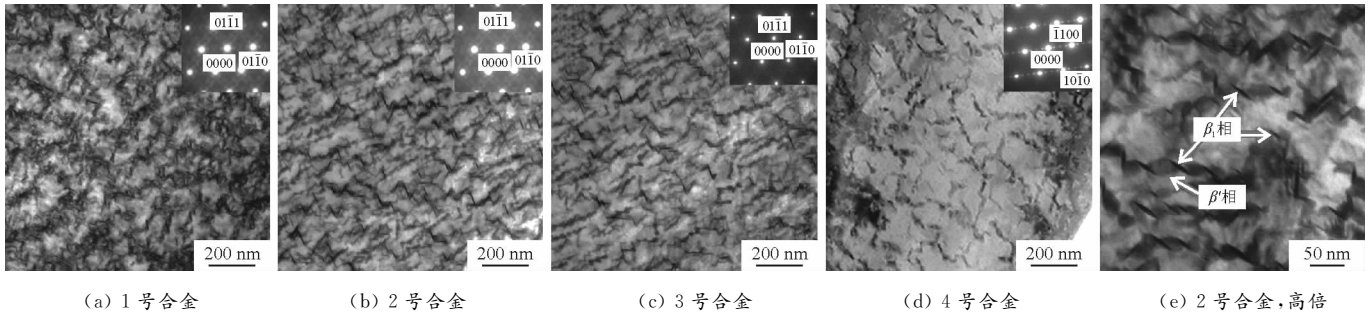


图 6 峰值时效态 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金的透射电镜明场相及对应的选区电子衍射花样

Fig.6 TEM bright-field images and corresponding SAED patterns of peak-aged Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr alloys

图 7 为 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金在 225℃ 下时效处理的硬化曲线。可以看出,4 种合金的时效响应相似,在 2~4 h 后硬度增长缓慢,此阶段合金中的

析出相为 β'' 相。随时效时间的延长, β' 和 β_1 相开始析出,合金硬度上升速度明显加快。含 Y 合金均在 16 h 时达到硬度峰值,且峰值硬度接近;而不含 Y 的合金在 64 h 时才达到硬度峰值,且峰值硬度明显低于其他 3 种合金。

2.2 力学性能

图 8 为不同状态的 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金在室温下的拉伸试验结果。可以看出,对于铸态 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金而言,成分差异对屈服强度和抗拉强度影响不大,约为 140 MPa 和 240 MPa。经过固溶处理后,由于固溶强化效应的作用,所有合金的力学性能略微上升,同时由于第二相固溶到基体中,合金的伸长率也有一定改善,所有合金的屈服强

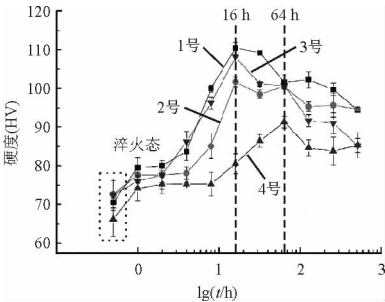


图 7 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金的时效硬度曲线
Fig.7 Aging hardness curves of Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr alloys

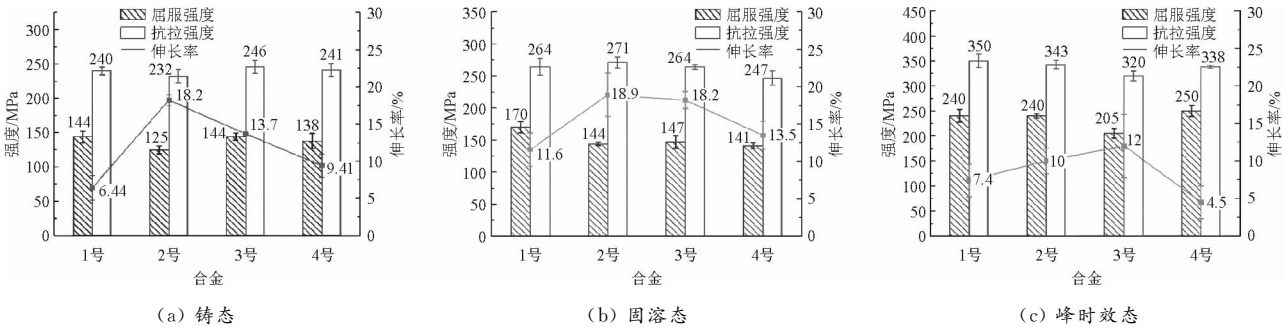


图 8 不同状态 Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金的室温拉伸性能

Fig.8 RT tensile properties of Mg-xGd-(12-x)Y-0.5Zn-0.5Zr alloys in various states

度和抗拉强度约为 140 MPa 和 260 MPa,无明显差距。经过 225 ℃时效处理后,所有合金都呈现出显著的时效强化响应,峰时效态的 Mg- x Gd-(12- x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金的塑性明显下降,强度显著提升,但不同合金的强度依然未展现出明显的差距,合金室温下的屈服强度和抗拉强度约为 240 MPa 和 340 MPa。

3 种状态下,1 号和 4 号合金始终呈现出较低的伸长率,这是由于 1 号合金中稀土 Y 的摩尔分数最大,所以第二相强化、固溶强化和析出强化的倾向更大,降低了合金的塑性。而 4 号合金的晶粒尺寸远大于其他 3 种合金,所以塑性也相对较差。

3 结 论

(1)铸态 Mg- x Gd-(12- x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金的相组成主要为 α -Mg 基体和(Mg,Zn)₅(Gd,Y)共晶相。Y 的存在对铸态合金尺寸影响较大,铸态含 Y 的合金平均晶粒尺寸均为 45 μm 左右,而铸态不含 Y 的合金晶粒平均晶粒尺寸可达 100 μm 以上。

(2)固溶态 Mg- x Gd-(12- x)Y-0.5Zn-0.5Zr 合金第二相基本固溶完全,相组成主要为 α -Mg 基体。Mg-9Gd-3Y-0.5Zn-0.5Zr 和 Mg-10Gd-2Y-0.5Zn-0.5Zr 合金中残余第二相粒子为 Mg₅Gd、Mg₃Gd 或 Mg₂Gd 相,而 Mg-11Gd-1Y-0.5Zn-0.5Zr 和 Mg-12Gd-0.5Zn-0.5Zr 合金中的残余第二相粒子仅含 Mg₃Gd 或 Mg₂Gd 相。

(3)随时效时间的延长, β' 和 β_1 相开始析出,合金硬度的上升速度明显加快。含 Y 合金均在 16 h 时达到硬度峰值,且峰值硬度接近,而 Mg-12Gd-0.5Zn-0.5Zr 合金在 64 h 时才达到硬度峰值,且峰值硬度明显低于其他 3 种合金。

(4)Gd 和 Y 含量差异对铸态合金的强度影响不大,经固溶时效后,合金强度略有上升,塑性有所改善,225 ℃峰值时效后,合金强度明显上升,但塑性下降显著。此外,在铸态、固溶态和峰时效态下,Mg-9Gd-3Y-0.5Zn-0.5Zr 和 Mg-12Gd-0.5Zn-0.5Zr 合金伸长率较低。

参 考 文 献

- [1] GAO X, HE S M, ZENG X Q, et al. Microstructure evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr alloy during isothermal aging at 250 ℃[J]. Materials Science & Engineering, 2006, A431(1): 322-327.
- [2] 邢清源, 孟令刚, 杨守杰, 等. 新型稀土镁合金的研究进展[J]. 铸造, 2018, 67(4): 317-322, 326.
- [3] 逢玉台. 稀土在镁及镁合金中的应用[J]. 铸造技术, 2006, 27(10): 1 133-1 136.
- [4] 童文辉, 王杰, 周吉学, 等. 气体保护熔炼条件下 Mg-Gd-Y-Zr 合金的夹杂物[J]. 金属学报, 2012, 48(1): 63-69.
- [5] CUI W D, XIAO L, LIU W C, et al. Effect of Zn addition on mi-

crostructure and mechanical properties of Mg-9Gd-3Y-0.5Zr alloy [J]. Journal of Materials Research, 2018, 33(6): 733-744.

- [6] 崔凡平, 李德江, 曾小勤, 等. 低压铸造镁合金转向节的数值模拟与性能研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(4): 361-365.
- [7] 田倩. Mg-RE-Zr 合金的细化机理及影响因素的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [8] 孟志军. 镁铝合金中富锆环形成机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [9] 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, 59(3): 255-259.
- [10] WEN K, DU W B, LIU K, et al. Precipitation behavior of 14H-LPSO structure in Mg-12Gd-2Er-1Zn-0.6Zr alloy[J]. Rare Metal, 2016, 35(5): 367-373.
- [11] YAMASAKI M, SASAKI M, NISHIJIMA M, et al. Formation of 14H long period stacking ordered structure and profuse stacking faults in Mg-Zn-Gd alloys during isothermal aging at high temperature[J]. Acta Materialia, 2007, 55(20): 6 798-6 805.
- [12] DING W J, WU Y J, PENG L M, et al. Formation of 14H-type long period stacking ordered structure in the as-cast and solid solution treated Mg-Gd-Zn-Zr alloys [J]. Journal of Materials Research, 2011, 24(5): 1 842-1 854.
- [13] 肖阳, 张新明, 陈健美, 等. Mg-15Gd-0.6Zr 合金的组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(11): 1 888-1 894.
- [14] NIE J F. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(8): 1 009-1 015.

(编辑:彭瑾)

“大尺寸薄壁新能源车铝结构件产业化”项目通过成果评价

中国铸造协会通过视频会议的形式主持召开了由江苏文灿压铸有限公司、华南理工大学、雄邦压铸(南通)有限公司、天津雄邦压铸有限公司、南通大学共同完成的“大尺寸薄壁复杂新能源汽车铝合金结构件制备技术的研发与产业化”项目的科技成果评价会。

该项目开发了高真空压铸模具系统关键技术,制造出铝合金轻量化鹰翼门内板、后纵梁、减震塔等新能源汽车结构件,最小壁厚为 1.3 mm,最大尺寸为 1 400 mm×510 mm×350 mm。

通过微合金化处理,优化了合金成分;采用精炼、静置技术,获得了高纯净度铝合金熔体;研发了新能源汽车结构件热处理方法和低温短时固溶处理技术,解决了压铸件热处理“起泡”和变形缺陷。

研发了一种新能源汽车铝合金结构件的智能机加工系统,通过七轴机器人实现多角度加工切削,替代了传统多工序、多设备的加工模式,多组机器人组合成柔性生产单元,在行业内首次实现了大型、复杂、薄壁件多角度一体化加工。

(摘自压铸周刊)