

固溶处理对 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金组织和性能的影响

刘 健¹ 王武孝² 李武钊² 赵 宇² 何 娜²

(1.西安理工大学印刷包装与数字媒体学院; 2. 西安理工大学材料科学与工程学院)

摘 要 为进一步提高 Mg-Gd 系合金的力学性能,同时降低其密度和成本,向 Mg-10Gd 合金中复合添加了 2% (质量分数) 的 Al 和 Gd,研究了固溶处理对 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金微观组织和力学性能的影响。结果表明,复合添加 Al 和 Gd 后, α -Mg 由粗大的枝状晶转变为细小的等轴晶。固溶处理后,(Mg, Al)₃Gd 相发生部分溶解,形貌由鱼骨状或花瓣状转变为颗粒状,部分 α -Mg 晶内析出相互平行排列的短棒状二次增强相,由于 Al₂Gd 相在晶界的钉扎作用,晶粒没有发生明显的粗化。固溶态 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的硬度、抗拉强度、屈服强度和伸长率较铸态 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金分别提高了 16.7%、21.9%、19.7% 和 54.7%。铸态和固溶态的 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金力学性能均优于 Mg-10Gd 合金。

关键词 Mg-Gd 合金; 复合添加; 固溶处理; 微观组织; 力学性能

中图分类号 TG146.22; TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.08.002 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**

Effects of Solution Treatment on Microstructure and Mechanical Properties
of Mg-10Gd-1Al-1Ca Alloys

Liu Jian¹, Wang Wuxiao², Li Wuzhao², Zhao Yu², He Na²

(1. Faculty of Printing, Packaging and Digital Media, Xi'an University of Technology;

2. School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology)

Abstract: To further improve mechanical properties of Mg-Gd series Mg alloys with density and cost reduction, 2% Al and Gd were added to Mg-10Gd alloys. The effects of solution treatment on microstructure and mechanical properties of Mg-10Gd-1Al-1Ca alloy were investigated. The results indicate that α -Mg is transformed from coarse dendritic crystals to fine equiaxed crystals after compound addition of Al and Gd. After solid solution treatment, the (Mg, Al)₃Gd phase is partially dissolved, and the morphology is converted from fishbone-like or petal shaped to granular, and short rod-like secondary strengthening phases arranged in parallel to each other are precipitated in some α -Mg grains. Absence of obvious grain coarsening occurs due to the pinning effect of Al₂Gd phase on grain boundary. The hardness, tensile strength, yield strength and elongation of solution-treated Mg-10Gd-1Al-1Ca alloy are increased by 16.7%, 21.9%, 19.7% and 54.7%, respectively, compared with those of the as-cast ones. The mechanical properties of as-cast and solution-treated Mg-10Gd-1Al-1Ca alloy are superior to those of Mg-10Gd alloy.

Key Words: Mg-Gd Alloy, Compound Addition, Solution Treatment, Microstructure, Mechanical Properties

Mg-Gd 系合金具有优异的铸造性能,其强度高、耐热性能好,在航空航天领域应用前景广阔。然而,Gd 是重稀土元素,大量添加会增加 Mg 合金密度、提高成本,使塑性降低,无法满足新型镁合金轻质、高强韧、低成本的设计要求。添加更轻的、成本更低的非稀土元素部分代替 Gd 形成新的强化相,结合热处理调控合金中金属间化合物的形貌和分布,可以在有效改善镁合金性能的同时降低合金的成本^[1]。DAI J C 等^[2]研究发现,Al 可

有效细化 Mg-10Gd 合金的晶粒尺寸,当加入 0.8%~1.3% 的 Al 后,原位生成的 Al₂Gd 颗粒为 α -Mg 提供了异质形核位置,从而显著细化了晶粒,并且在固溶处理过程中抑制晶界迁移和 α -Mg 晶粒粗化。碱土元素 Ca 的晶格($a=0.623$ nm, $c=1.012$ nm)与 Mg 相似,向 Mg 合金中加入适量的 Ca 可以促进 α -Mg 晶粒的形核,提高液固界面前沿扩散层的成分过冷度,降低共晶反应的速度,有利于晶粒的细化。此外,反应生成的 Mg₂Ca

收稿日期:2023-05-15
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52275377);陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2022JM-236)
第一作者简介:刘健,男,1982 年出生,副教授,西安(710054),E-mail: liujian@xaut.edu.cn
引用格式:刘健,王武孝,李武钊,等. 固溶处理对 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(8):1 021-1 024.
LIU J, WANG W X, LI W Z, et al. Effects of solution treatment on microstructure and mechanical properties of Mg-10Gd-1Al-1Ca alloys [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(8):1 021-1 024.

具有良好的热稳定性,可以阻碍晶界滑移、降低晶界处溶质的扩散速率,进而提高合金的室温强度和蠕变抗力^[3]。加入适量 Ca 可以细化晶粒,但过量 Ca 不仅会引起晶粒粗大,而且会在晶界上形成脆性共晶相,导致合金的抗拉强度和伸长率降低。

Gd 在 Mg 中具有较高的平衡固溶度,548 ℃时达到 4.53% (体积分数),采用固溶处理使 Gd 在 α -Mg 中以置换原子形式存在,形成过饱和固溶体,造成 α -Mg 晶格畸变,可达到固溶强化效果。此外,通过固溶处理还可以调控 Mg-Gd-Al 或 Mg-Gd-Ca 合金中的成分和金属间化合物的形貌,进而改善镁合金的力学性能^[4-6]。本研究通过向 Mg-10Gd 合金中复合加入少量的 Al 和 Ca,系统地研究了固溶处理前后 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的微观组织力学性能变化,探讨了固溶处理对 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的强韧化机制,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料及方法

采用纯镁(99.9%,质量分数,下同)、纯铝(99.9%)以及 Mg-30Gd、Mg-30Ca 中间合金制备 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金。将 SG2-7.5-12A 型井式电阻炉升温至 700 ℃,放入纯镁和纯铝,待其熔化后放入 Mg-30Gd 和 Mg-30Ca 中间合金,将炉温升至 750 ℃保温 20 min,降温至 700 ℃并扒渣后浇注到金属型中,冷却至室温后取出铸锭。为防止合金氧化燃烧,整个熔炼过程用 RJ2 覆盖剂保护。

从铸锭中心截取 10 mm×10 mm×10 mm 试样,采用箱式电阻炉进行固溶处理。固溶温度选择共晶线附近,由 Mg-Gd 二元合金相图可知合金的共晶温度为 548 ℃,固溶温度为 500 ℃,保温时间为 24 h。为防止试样在固溶处理过程中发生氧化,整个保温过程用石墨粉覆盖试样,之后在 25 ℃的水中迅速冷却。金相试样经磨制、抛光后用苦味酸-冰乙酸混合溶液(乙二醇 60mL+醋酸 20 mL+浓硝酸 1 mL+蒸馏水 19 mL)腐蚀,采用 Olympus GX71/50-2000X 光学显微镜和 JSM-6700F 场发射扫描电镜观察合金的显微组织;采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪表征合金的相组成;用 Nano Measurer1.2 软件统计晶粒尺寸;拉伸测试在 HT-2402 材料试验机上进行,拉伸速率为 1 mm/min,拉伸试样为标距尺寸 15 mm×5 mm×2 mm 的板状试样;在 TUKON2100B 维氏硬度计上测定合金的维氏硬度,载荷为 49 N,加载时间为 15 s,在试样的不同位置进行 5 次测试,取其平均值。

2 试验结果与分析

2.1 微观组织

图 1 为 Mg-10Gd 和 Mg-10Gd-1Al-1Ca 铸态镁合金的 XRD 图谱。可以看出,Mg-10Gd 合金主要由 α -Mg 和 Mg_5Gd 构成;复合添加 Al 和 Ca 后合金中出现了 Al_2Gd 、 $(Mg,Al)_3Gd$ 、 Mg_2Ca 相的衍射峰,这些相的形成消耗了大量 Gd 元素,导致共晶 Mg_5Gd 相的衍射峰显著降低。

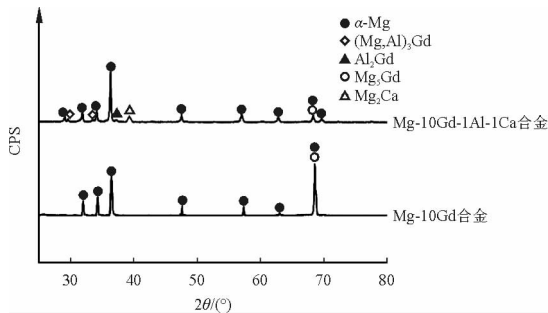
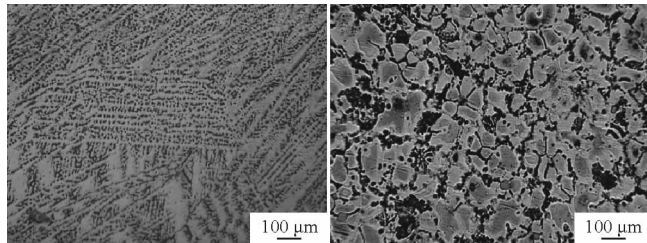


图 1 铸态 Mg-10Gd 和 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的 XRD 结果
Fig.1 XRD patterns of as-cast Mg-10Gd alloy and Mg-10Gd-1Al-1Ca alloys

图 2 为 Mg-10Gd 和 Mg-10Gd-1Al-1Ca 铸态镁合金的金相组织。可以看出,Mg-10Gd 合金组织由粗大的树枝晶和黑色第二相组成(见图 2a),其中黑色第二相的形态呈颗粒状、块状和非连续网状,非连续网状的第二相间存在连续的灰色区域,为 Gd 的富集区^[7]。当复合加入 1% 的 Al 和 1% 的 Ca 后,晶粒转变为等轴晶,平均尺寸为 84.98 μm 。晶界处有黑色的第二相,呈非连续网状分布(见图 2b)。Mg-10Gd-Al-Ca 合金中的晶粒细化主要归因于合金中 Al_2Gd 相与 α -Mg 的晶格常数相近,为 α -Mg 晶粒的细化提供了异质形核衬底。此外,作为良好的晶粒细化剂,Ca 的加入提高了凝固过程中固液界面的过冷度,促进了晶粒细化。



(a) Mg-10Gd 合金 (b) Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金

图 2 铸态镁合金的金相组织

Fig.2 Metallographic structure of as-cast Mg alloys

图 3 为两种铸态镁合金的 SEM 照片。从图 3a 可以看到,Mg-10Gd 合金由灰白色网状区域和亮白色点状相组成,亮白色点状相的 $x(Mg):x(Gd)$ 约为 5:1,

结合 XRD 衍射结果可知该相为 Mg_5Gd 相,灰白色网状区域则为 Gd 富集区。固溶处理后,Gd 富集区基本消失,只剩下白色的颗粒相(见图 3b)。对该白色颗粒进行能谱分析,推断该相为 Mg_2Gd 相(见图 3b),说明固溶处理过程中 Mg_5Gd 相已发生溶解。在平衡凝固条件下,Mg-10Gd 合金的成分应为 $\alpha-Mg$ 固溶体 + Mg_5Gd 相,但本试验采用金属型浇注,冷速较快,在实际冷却过程中,溶质原子来不及扩散,整个凝固过程为非平衡凝固,因此形成了 Mg_2Gd 偏析相^[8]。 Mg_2Gd 相具有高熔点和低扩散系数^[9],所以在 500 ℃固溶处理中保持较好的热稳定性。由于 Mg_2Gd 相的含量较低,因此 XRD 图谱中没有检测到。

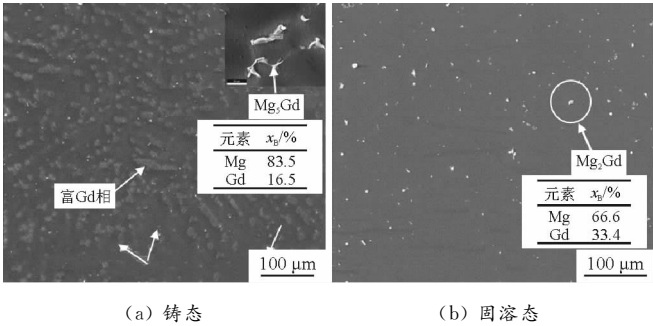


图 3 Mg-10Gd 合金的 SEM 图片及 EDS 结果

Fig.3 SEM image and EDS results of Mg-10Gd alloys

图 4 为铸态和固溶态 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的 SEM 图。由图 4a 可以发现,加入 Al 和 Ca 后,由于 Al 与 Gd 发生反应消耗了部分 Gd,所以合金中的 Gd 富集区基本消失。Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金主要由块状 Al_2Gd 、

鱼骨状或花瓣状 $(Mg, Al)_3Gd$ 相^[5] 和晶界呈网状分布的灰白色相组成。根据 SHI L L 等^[4] 和 FEI H J 等^[10] 的研究,晶界处网状结构的灰白色相为 Mg-Gd-Ca 三元体系中发生共晶反应生成的三元共晶组织 ($\alpha-Mg + Mg_2Ca + Mg_5Gd$)。固溶处理后, $(Mg, Al)_3Gd$ 相发生部分溶解,形貌从鱼骨状或花瓣状演变为细小的颗粒状,但 Al_2Gd 相表现出良好的热稳定性,并未发生溶解(见图 4b)。

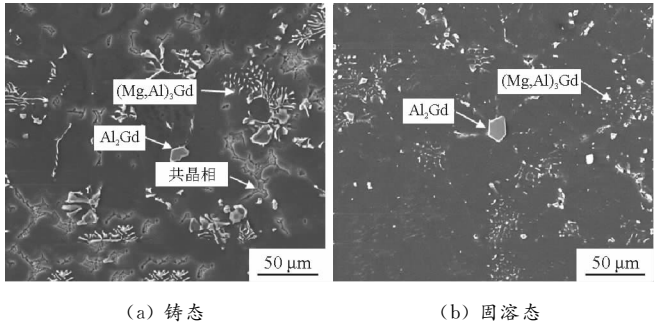


图 4 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的 SEM 图

Fig.4 SEM images of Mg-10Gd-1Al-1Ca alloys

图 5 为 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金在固溶处理前后的显微组织。对比图 5a 和图 5b 可以发现,经固溶处理后合金中的晶粒尺寸变化不大。晶界处的 Mg-Gd-Ca 共晶相 ($\alpha-Mg + Mg_2Ca + Mg_5Gd$) 已大部分溶解。Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金在固溶处理过程中没有发生晶粒异常长大现象,说明 $\alpha-Mg$ 晶粒具有良好的热稳定性,其主要原因是晶界处的 Al_2Gd 相起到钉扎晶界、阻碍晶界迁移、抑制晶粒长大的作用。此外,部分 $\alpha-Mg$ 晶粒

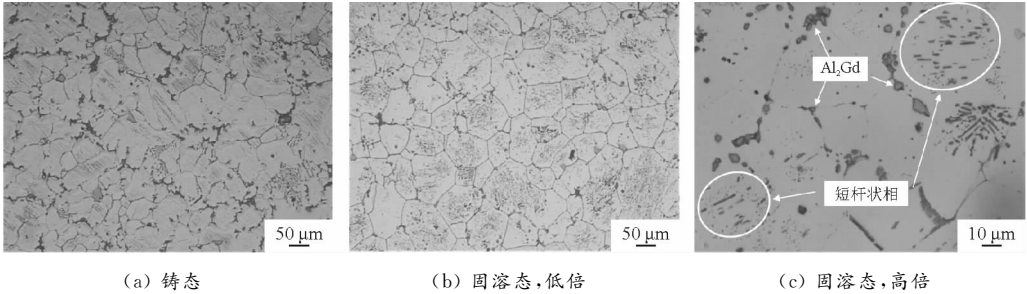


图 5 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的金相组织

Fig.5 OM images of Mg-10Gd-1Al-1Ca alloys

内析出相互平行排列的短杆状相,根据能谱分析结果,该相为 $Mg_{90}Al_{8.2}Gd_{1.8}$,可作为二次强化相提高合金的强度^[5]。

2.2 力学性能

图 6 为 Mg-10Gd 和 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金固溶处理前后的维氏硬度。可以看出,铸态 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的硬度较 Mg-10Gd 合金提高了 95.3%。固溶处理后 Mg-10Gd 合金的硬度提高了 80.2%,Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的硬度较铸态提高了 16.7%,且仍然高于固溶态 Mg-10Gd 合金的硬度。

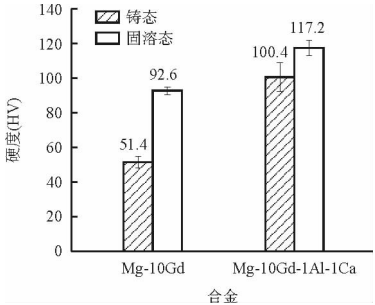


图 6 Mg-10Gd 和 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的维氏硬度

Fig.6 Vickers hardness of Mg-10Gd and Mg-10Gd-1Al-1Ca alloys

在固溶处理过程中合金硬度的变化与固溶元素在合金基体中的固溶度及第二相的数量、分布情况有关。在固溶处理过程中, Mg_5Gd 相发生溶解, Gd 元素固溶入 Mg 基体中形成晶格畸变, 产生较强的固溶强化作用导致 Mg-10Gd 合金的硬度大幅提高; 与 Mg-10Gd 合金相比, 铸态 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的硬度大幅提高, 其主要原因在于晶粒细化以及晶界处连续网状的共晶相提高了晶界强度。固溶处理后, Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金中的 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒未发生明显粗化, 且 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒内析出的短杆状相起到增强相的作用, 因此其硬度进一步提高。

图 7 为 Mg-10Gd 和 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金固溶处理前后的力学性能。从图 7a 可以看出, 固溶处理后 Mg-10Gd 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别较铸态 Mg-10Gd 合金提高了 22.4%、39.5% 和 102.4%, 抗拉强度和屈服强度的提高主要是因为 Gd 元素产生较强的固溶强化作用, 产生的晶格畸变可有效阻碍位错的运动。铸态 Mg-10Gd 合金基体中存在较多的 Gd 元素偏析区, 这些元素偏析区域会存在局部的组织缺陷, 使裂纹萌生造成开裂, 降低合金的塑性, 而固溶处理改善了 Gd 元素的偏析, 提升了合金的伸长率。从图 7b 可以看出, 固溶处理后 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率较铸态 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金提高了 21.9%、19.7% 和 54.7%, 其增强机理与 Mg-10Gd 合金相似。铸态 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金中的 $(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Gd}$ 相呈花瓣状, $(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Gd}$ 相具有发散状的针状分支, 其端部容易引起应力集中, 而固溶处理后 $(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Gd}$ 相的形貌转变为颗粒状, 有效减小了应力集中, 促进了合金伸长率的提升。对比 Mg-10Gd 和 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的力学性能发现, 固溶处理前后 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的力学性能始终优于 Mg-10Gd 合金。

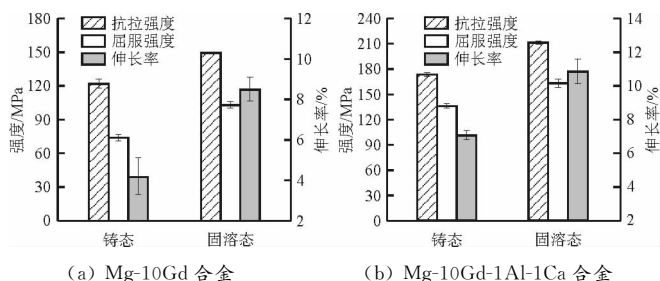


图 7 Mg-10Gd 和 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的力学性能

Fig.7 Mechanical properties of Mg-10Gd and Mg-10Gd-1Al-1Ca alloys

Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率均较 Mg-10Gd 合金同步提高, 其强韧化机理在于复合添加 Al 和 Ca 细化了 $\alpha\text{-Mg}$, 且固溶处理过程中晶粒没有发生异常粗化。此外, Mg-10Gd-1Al-1Ca 合

金中的 Al_2Gd 和 Mg_2Ca 相可作为增强相强化晶界, 因此其屈服强度在固溶处理前后均高于 Mg-10Gd 合金。因此, 向 Mg-10Gd 合金中复合添加微量的 Al 和 Ca 同步提高了 Mg-10Gd 合金的硬度、强度和塑性, 通过固溶处理进一步提高了其力学性能。

3 结 论

(1) Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的主要成分为 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Gd}$ 、 Al_2Gd 和 $(\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_5\text{Gd} + \text{Mg}_2\text{Ca})$ 共晶相, $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒由 Mg-10Gd 的枝状晶转变为等轴晶, 说明复合添加 Al 和 Ca 细化了晶粒尺寸。

(2) 固溶处理后 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金中的 Mg_5Gd 相大部分溶入基体, $(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Gd}$ 相的形貌由鱼骨状或花瓣状转变为颗粒状, $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒尺寸未发生异常粗化, 表现出良好的热稳定性。部分 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒内析出相互平行的短杆状二次强化相 $\text{Mg}_{90}\text{Al}_{8.2}\text{Gd}_{1.8}$ 。

(3) 固溶处理提高了 Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的力学性能, 无论在铸态还是固溶态, Mg-10Gd-1Al-1Ca 合金的硬度和力学性能均优于 Mg-10Gd 合金。

参 考 文 献

- [1] 钟诗宇, 张丁非, 赵阳, 等. Mg-Gd 系合金力学性能研究进展[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(9): 1-16.
- [2] DAI J C, EASTON M, ZHU S M, et al. Grain refinement of Mg-10Gd alloy by Al additions[J]. Journal of Materials Research, 2012, 27: 2 790-2 792.
- [3] CHEN H W, LIU C L, LI Z Q, et al. Effect of Ca addition on microstructures of aged Mg-15Gd-0.5Zr alloy[J]. Materials Characterization, 2019, 156: 109 838.
- [4] SHI L L, HUANG Y D, YANG L, et al. Mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Gd-Ca-Zr alloys for medical applications[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2015, 47: 38-48.
- [5] ZHUANG Y P, ZHOU P W, WANG H X, et al. The formation mechanism of the lamellar phase precipitated during solid solution treatment in the Mg-Gd-Al alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5): 11 392-11 401.
- [6] 曾航航, 边丽萍, 赵元亮, 等. Ca 和 Al 对 Mg-Gd-Zn 合金中的 LPSO 相及力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(6): 1 996-2 001.
- [7] 李春雨, 刘运, 宋洁, 等. 热处理对 Mg-10Gd-2Y-0.5Zn-0.5Zr 合金组织和性能影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(11): 1 402-1 407.
- [8] TONG X, YOU G Q, LUO J C, et al. Rapid cooling effect during solidification on macro- and micro-segregation of as-cast Mg-Gd alloy[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2021, 31: 68-76.
- [9] YANG L, YUAN Y, CHEN T, et al. Diffusion behavior and mechanical properties of binary Mg-Gd system[J]. Intermetallics, 2021, 133: 107 171.
- [10] FEI H J, XU G L, LIU L B, et al. Phase equilibria in Mg-rich corner of Mg-Ca-RE (RE=Gd, Nd) systems at 400 °C[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(4): 881-888.

(编辑: 彭瑾)