

Al、Ca 微合金化对 Mg-Gd 合金组织及力学性能的影响

李武钊 王武孝 陈晓港 刘董超 刘争争
(西安理工大学材料科学与工程学院)

摘 要 利用光学显微镜、扫描电镜、X 射线衍射仪、EDS 能谱分析等手段研究了 Al、Ca 含量对 Mg-10Gd- x Al- y Ca ($x+y=2$) 合金力学性能的影响。结果表明,用 Ca 元素替换 Mg-10Gd-2Al 合金中的 Al 元素,Mg-10Gd-2Al 合金中 (Mg, Al)₃Gd 相形貌由花瓣状变为短棒状、颗粒状,合金抗拉强度随 Ca 含量的增加呈先增大后减小的趋势;Ca 含量为 0.5% 时,没有发现新相形成,Ca 元素全部固溶入基体,产生较强的固溶强化效果,Mg-10Gd-1.5Al-0.5Ca 合金的力学性能较好,其抗拉强度、伸长率分别为 210.3 MPa、15.6%;当 Ca 含量超过 0.5% 时,合金中出现沿晶界分布的粗大共晶相,割裂了基体,降低了合金的力学性能。随着 Ca 含量增加,合金断裂方式向脆性断裂转变。

关键词 Mg-Gd 系合金;Al;Ca;组织;力学性能

中图分类号 TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.06.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Effects of Al and Ca Microalloying on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Gd Alloy

Li Wuzhao, Wang Wuxiao, Chen Xiaogang, Liu Dongchao, Liu Zhengzheng
(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology)

Abstract: The effects of different Al and Ca contents on the mechanical properties of Mg-10Gd- x Al- y Ca ($x+y=2$) alloy were investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffractometry and energy dispersive spectroscopy. The results show that morphology of the (Mg, Al)₃Gd phase in Mg-10Gd-2Al alloy is converted from petal shape to short rod shape and granular shape by replacing Al element with Ca element, and the tensile strength of the alloy is increased firstly and then decreased. When the content of Ca is 0.5%, absence of new phase can be observed, and Ca elements are all solid dissolved into the matrix, resulting in strong solid solution strengthening effect. The mechanical properties of Mg-10Gd-1.5Al-0.5Ca alloy are desirable, where the tensile strength and elongation reach up to 210.3 MPa and 15.6%, respectively. When the content of Ca exceeds 0.5%, the coarse eutectic phase along the grain boundary appears in the alloy, which splits the matrix and reduces the mechanical properties of the alloy. With the increase of Ca element, the fracture mode of the alloy is changed to brittle fracture.

Key Words: Mg-Gd Alloy, Al, Ca, Microstructure, Mechanical Properties

镁合金的比强度、比刚度高,同时具有优良的减震吸振性能,在航空航天、船舶化工等领域得到了广泛的应用^[1-3]。重稀土元素 Gd 的相对原子质量为 157.25,密度为 7.89 g/cm³,在镁中具有较大的固溶度,542 ℃ 时可达 23.49% (质量分数,下同),200 ℃ 时下降为 3.82%,在镁合金中可产生优异的固溶强化及时效强化效果^[4-5]。近年来,Mg-Gd 系稀土镁合金因其优异的室温及高温力学性能得到了研究者的广泛关注。但二元

Mg-Gd 合金中稀土含量很高,综合力学性能不能满足要求^[6],通过合金化方法优化成分配比,制备出优良的新型合金是改善 Mg-Gd 系合金性能并降低成本的有效方法。

Al 可有效改善 Mg-Gd 系合金的铸态组织,并且可以生成高熔点 Al₂RE 相,提高合金的力学性能。张子延等^[7]研究了 Al 对铸态 Mg-9Gd-2Nd 合金显微组织和力学性能的影响,发现加入 Al 后,合金中产生了新

收稿日期:2022-09-10;修改稿收到日期:2022-10-22
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51771146);陕西省自然科学基金资助项目(2022JM-236)
第一作者简介:李武钊,男,1998 年出生,硕士研究生,西安(710048),E-mail:liwuzhao2022@163.com
通信作者:王武孝,男,1966 年出生,教授,西安(710048),E-mail:wangwuxiao@163.com
引用格式:李武钊,王武孝,陈晓港,等. Al、Ca 微合金化对 Mg-Gd 合金组织及力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(6):836-840.
LI W Z, WANG W X, CHEN X G, et al. Effects of Al and Ca microalloying on microstructure and mechanical properties of Mg-Gd alloy[J].
Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(6):836-840.

相 Al_2Gd 和 Al_2Nd , 组织明显细化, 当 Al 添加量为 0.8% 时, 合金的抗拉强度最大。随着 Al 含量增加, 合金的断裂方式向韧性断裂转变。POURBAHARI B 等^[8] 研究了 Al、Gd 含量比对 Mg-Gd-Al-Zn 合金的组织及力学性能的影响, 发现当 Al、Gd 质量比为 1 时, 合金的力学性能最佳, 抗拉强度和伸长率分别提升了 60% 和 250%。但添加过量的 Al 生成的 Al_2RE 相会消耗大量的稀土元素, 从而降低稀土元素的利用率^[9]; 另一方面, 单一元素的强化作用有限, 多种元素复合添加, 实现多种强化方式协同作用, 可以最大程度提升合金的力学性能。Ca 元素价格低廉, 可以与 Al、Mg 元素发生反应生成 Al_2Ca 、 Mg_2Ca 等高熔点强化相^[10-11], 有效调控 Mg-Gd 系合金的微观组织, 因此研究 Al、Ca 元素对 Mg-Gd 系合金组织及力学性能的影响, 探究元素含量变化时第二相种类的演变规律, 实现合金元素之间的合理搭配, 可以拓展 Mg-Gd 系合金化设计的研究方向。

本研究以 Mg-10Gd-2Al 合金为基体, 以碱土元素 Ca 代替部分 Al, 在保证总质量分数为 2% 的情况下改变 Al、Ca 元素的含量, 研究不同 Al、Ca 配比下 Mg-Gd 合金第二相种类的变化情况以及对合金力学性能的影响, 为 Mg-Gd 系合金的应用提供参考。

1 试验材料与方法

熔炼设备为 SG2-7.5-12A 型井式电阻炉, 将炉温升至 700 ℃, 放入纯镁锭 (99.9%, 质量分数, 下同)、纯铝锭 (99.9%), 待其熔化后放入 Mg-30Gd、Mg-30Ca 中间合金, 将炉温升至 750 ℃ 保温 20 min, 扒渣后降温至 700 ℃ 浇注到金属型内, 冷却至室温后取出铸锭, 铸锭尺寸为 $\phi 53\text{ mm} \times 110\text{ mm}$ 。为防止合金氧化燃烧, 整个熔炼过程用 RJ2 覆盖剂保护, 熔炼后的合金成分见表 1。

金相试样截取自铸锭中心处, 金相试样经磨制、抛光后用苦味酸、乙醇、冰乙酸及蒸馏水的混合溶液腐蚀, 显微组织观察采用 Olympus 倒置型 GX71 金相显微镜; 采用 JEM-5700F 冷场发射扫描电镜对合金相组成、

表 1 Mg-10Gd-xAl-yCa 合金的化学成分

序号	Tab.1 Chemical composition of Mg-10Gd-xAl-yCa alloys %			
	w_B			
	Gd	Al	Ca	Mg
1	10	2.0	-	余量
2	10	1.5	0.5	余量
3	10	1.0	1.0	余量
4	10	0.5	1.5	余量

断口形貌进行表征; 拉伸试样尺寸见图 1, 拉伸设备为 HT-2402 材料试验机, 拉伸速率为 1 mm/min。在维氏硬度计 (HV-120) 上测定维氏硬度, 载荷为 49 N, 保持时间为 15 s, 在每个试样的不同位置进行 5 次测试并取平均值。

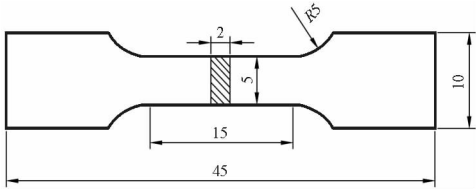


图 1 拉伸试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of tensile specimen

2 试验结果与分析

2.1 Mg-10Gd-xAl-yCa 合金物相分析

图 2 为 Mg-10Gd-xAl-yCa 合金的显微组织。结合 WANG X D 等^[12] 的研究可知, 1 号合金主要由层状分支结构的花瓣状 $(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Gd}$ 相和块状 Al_2Gd 相构成, 见图 2a; 加入 Ca 后, Al 含量降低, 2 号合金中 $(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Gd}$ 相尺寸明显变小 (见图 2b), 金相组织中未观察到新相出现; 由图 2c 可以看到, 随着 Ca 含量增加, 晶界处开始出现黑色新相, 呈半连续网状分布, $(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Gd}$ 相尺寸和体积分数大幅下降; Ca 含量进一步增加, 晶界处部分黑色相开始呈颗粒状在基体中分布, $(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{Gd}$ 相则变为短棒状, 见图 2d。

为确定 Mg-10Gd-xAl-yCa 合金具体的相组成及 Al、Ca 含量变化时第二相的变化情况, 对 4 种合金进行 XRD 分析, 见图 3。可以看出, 1 号合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 、

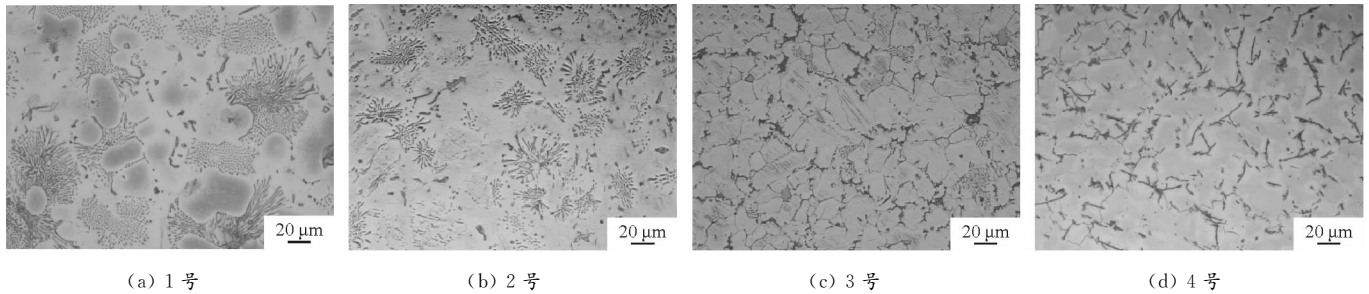


图 2 Mg-10Gd-xAl-yCa 合金的显微组织

Fig.2 Microstructure of Mg-10Gd-xAl-yCa alloy

Mg₅Gd、Al₂Gd、(Mg, Al)₃Gd 相 4 相组成;加入 0.5% 的 Ca 并降低 Al 含量后,2 号合金相组成没有发生变化,但 Al₂Gd、(Mg, Al)₃Gd 相的衍射峰有所减弱,表明加入 0.5% 的 Ca 后,合金中没有新相生成;而当 Ca 含量增加至 1.0% 时,开始出现 Mg₂Ca 的衍射峰;当 Ca 含量增加至 1.5% 时,Al₂Gd、(Mg, Al)₃Gd 相的衍射峰进一步减弱。

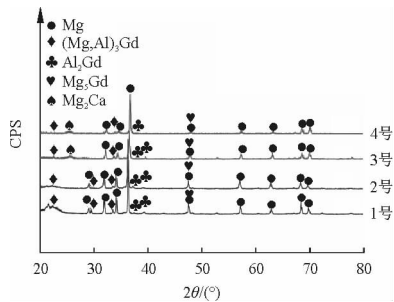


图 3 Mg-10Gd-*x*Al-*y*Ca 合金的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of Mg-10Gd-*x*Al-*y*Ca alloy

为进一步分析 Mg-10Gd-*x*Al-*y*Ca 合金的相演变情况,对合金进行 SEM 及 EDS 分析,图 4 为 4 种合金的 SEM 图。从图 4a 可以看出,(Mg, Al)₃Gd 相形貌呈

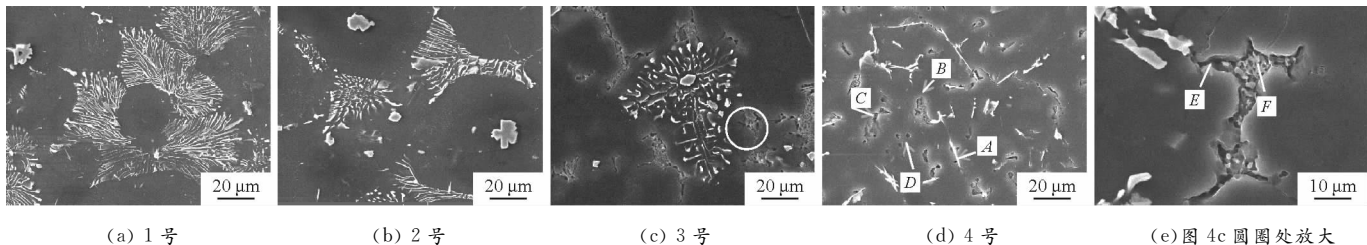


图 4 Mg-10Gd-*x*Al-*y*Ca 合金的 SEM 图
Fig.4 SEM images of Mg-10Gd-*x*Al-*y*Ca alloy

花瓣状,具有较长的针状分支结构,针状结构呈辐射型生长,分支末端有明显的弧度,这可能和基体内较小的表面张力有关。Gd 元素为表面活性元素,可以产生正吸附作用,在 Mg 中加入 Gd 元素会降低 Mg 熔体的表面张力,因此在 Mg-10Gd 基体内较小的表面张力对 (Mg, Al)₃Gd 相的生长的限制作用较小,可以使其在一定范围内自由生长,形成花瓣状形貌。呈针状的纵向生长是因为纵向生长会在端面形成明显的台阶,为溶质原子的迁移提供场所,生长时所需克服的热力学能垒较小^[13]。随着 Al 含量降低,Mg-10Gd-1.5Al-0.5Ca 中花瓣状 (Mg, Al)₃Gd 相的尺寸变小,但依然呈针状向外生长(见图 4b);3 号合金中的 (Mg, Al)₃Gd 相的花瓣状形貌基本消失,呈短棒状和颗粒状聚集在整个晶粒内(见图 4c),这是因为 Al 含量降低,Al 原子的析出驱动力显著降低,原子迁移速率减慢,减小了纵向生长速率,造成 (Mg, Al)₃Gd 相呈颗粒或短棒状分布。随着 Al 含量进一步降低,晶粒内富 Al 区减少,达不到 (Mg, Al)₃Gd 相形成所需的原子条件,因此 4 号合金内的 (Mg, Al)₃Gd 相体积分数大幅度降低,呈颗粒状、棒状零散(A 点)地分布在基体中,见图 4d。

出,灰白色衬度的相(F 点)*x*(Mg) : *x*(Gd)接近 5 : 1,为 Mg₅Gd 相,并且固溶有少量 Ca 元素;黑色衬度的相 Ca 含量(E 点)有所提高,*x*(Mg) : *x*(Ca)大于 2 : 1,应该是 α-Mg+Mg₂Ca 两相的混合物,并固溶有少量 Gd 元素。在较快的冷却速率下,随着共晶 Mg₅Gd 相的析出,液相排出多余的 Ca 原子,为共晶 Mg₂Ca 的析出创造了条件,两相以共晶“搭桥”机制相互依附,交替析出,从而不需要反复形核。此后剩余的液体以共生生长的方式进行共晶转变,因此会形成蜂窝状的共晶团。随着

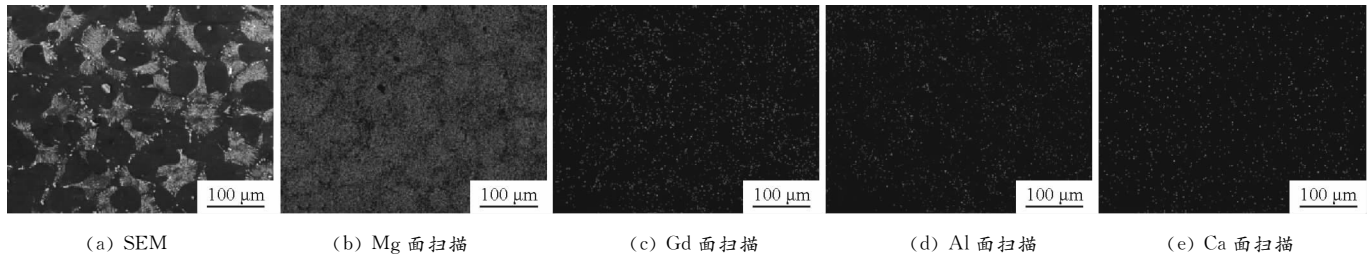


图 5 Mg-10Gd-1.5Al-0.5Ca 的 SEM 及元素面扫描
Fig.5 SEM images and EDS mapping of Mg-10Gd-1.5Al-0.5Ca alloy

表 2 图 4 中各区域的 EDS 分析结果

Tab.2 EDS analysis results of each region in Fig.4 %				
分析点	x_B			
	Mg	Gd	Al	Ca
A	21.15	25.07	53.78	—
B	79.0	13.2	—	7.8
C	76.1	9.0	—	14.9
D	86.3	7.4	—	6.3
E	86.5	2.3	—	11.2
F	78.9	16.2	—	4.9

Ca 含量增多,合金偏离共晶成分,Mg-10Gd-0.5Al-1.5Ca(4 号)合金中共晶相以不规则团状、颗粒状(B、C、D 点)分布在基体中,见图 4d。

2.2 Al、Ca 含量对 Mg-10Gd 合金力学性能的影响

图 6 为 Mg-10Gd- x Al- y Ca 合金的显微硬度。可以看出,Mg-10Gd-2Al 合金的维氏硬度(HV)为 87.7,随着 Al 含量降低,Ca 含量增加,合金的硬度先降低后增大,其中 Mg-10Gd-1.5Al-0.5Ca 合金的硬度(HV)最低,为 80.8,这是由于 Al 含量降低,花瓣状 Mg-Al-Gd 相的尺寸和体积分数减少,但 0.5%的 Ca 全部固溶于基体,未能在合金中产生新相来提升合金的硬度。当 Ca 含量增加到 1.5%时,Mg-10Gd-1.5Ca-0.5Al 合金的硬度(HV)达到最大,为 107.32。

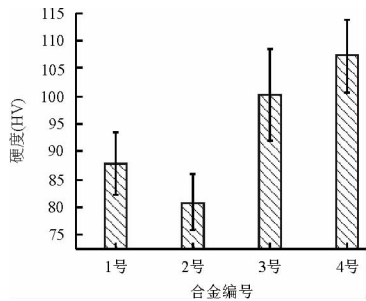


图 6 Mg-10Gd- x Al- y Ca 合金的显微硬度
Fig.6 Vickers-hardness of Mg-10Gd- x Al- y Ca alloy

图 7 为 Mg-10Gd- x Al- y Ca 合金的常温力学性能。可以看出,合金的抗拉强度(σ_b)和伸长率(δ)随 Al 含量的减少、Ca 含量的增加呈现出先升高后降低的趋势,Mg-10Gd-2Al 合金的抗拉强度为 205.7 MPa,伸长率为

10.2%,复合添加 1.5%的 Al、0.5%的 Ca 后合金的抗拉强度和伸长率达到最大,分别为 210.3 MPa、15.6%。之后随着 Al、Ca 质量比的降低,合金的抗拉强度不断下降。当 Ca 含量为 1.5%时,Mg-10Gd-1.5Ca-0.5Al 合金的抗拉强度下降为 152.9 MPa,伸长率下降为 6.7%。

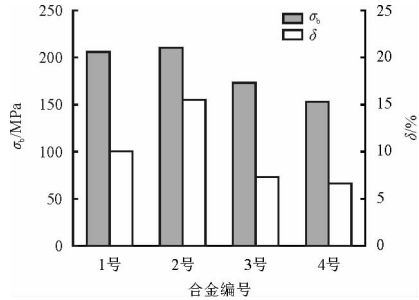


图 7 Mg-10Gd- x Al- y Ca 合金的力学性能
Fig.7 Mechanical properties of Mg-10Gd- x Al- y Ca alloy

1 号和 2 号合金表现出较高的抗拉强度及伸长率,可能和基体内的(Mg,Al)₃Gd 相有关。由图 2a、图 2b 可以看出,1 号和 2 号合金中的花瓣状(Mg,Al)₃Gd 相的体积分数占比最大,对合金力学性能的影响也应该最大。(Mg,Al)₃Gd 相具有很多针状的分支结构,这些分支大多呈现出细长弯曲的形貌,可以很好地分散应力并且有效阻碍位错的运动,从而提高合金的抗拉强度。另外,2 号合金中没有生成粗大的共晶组织,Ca 全部固溶进基体,Ca 与 Mg 的原子尺寸差为 24,可以产生较大的晶格畸变,增大位错运动的阻力,产生较强的固溶强化效果,加上(Mg,Al)₃Gd 相对合金的强化作用,使得 2 号合金的整体力学性能要大于 1 号的。当 Ca 含量超过 0.5%时,随着 Ca 含量增加,合金的抗拉强度呈现递减的趋势。这是由于 Ca 含量超过 0.5%时,晶界处开始生成(α -Mg+Mg₂Ca+Mg₅Gd)共晶相,这些粗大的共晶相偏聚在晶界处,割裂了基体,可能会引起应力的集中,在这些位置裂纹易于萌生和进一步扩展,从而降低合金的力学性能。

图 8 为 Mg-10Gd- x Al- y Ca 合金的拉伸断口形貌,可见 1 号合金中撕裂棱较多,出现大量小而浅的韧窝;2 号合金中韧窝较 1 号合金变深,撕裂棱增加;随着 Ca 含

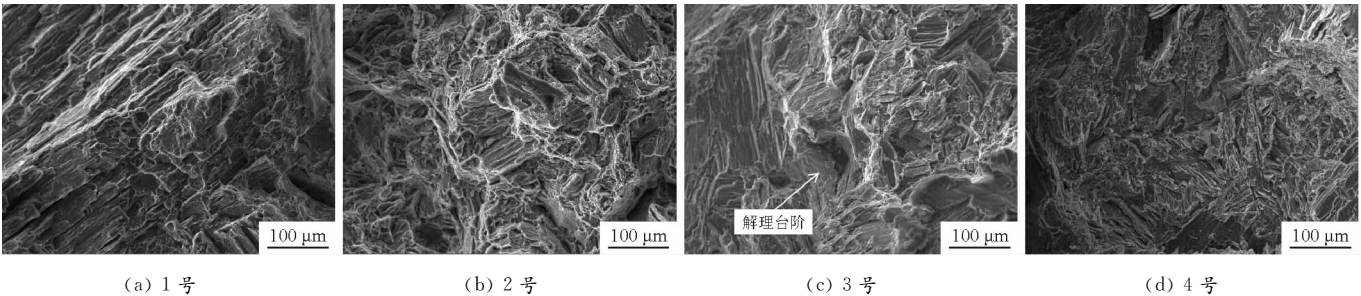


图 8 Mg-10Gd- x Al- y Ca 合金室拉伸断口形貌
Fig.8 Tensile fracture morphologies of Mg-10Gd- x Al- y Ca alloy

量进一步增加,粗大的共晶相聚集在晶界,为裂纹源的形成创造了条件,合金的韧窝开始减少,解理台阶数量增加,合金断裂方式有向脆性断裂转变的趋势。

断口附近与断口表面垂直的纵向组织能较好地反应裂纹起源和拓展情况,图 9 为 3 号合金的拉伸纵剖面,可以看出合金裂纹沿着晶界扩展,进一步证明 Mg-10Gd- x Al- y Ca 合金晶界处的粗大共晶相在拉伸过程中易作为裂纹源,使裂纹萌生并沿着晶界扩展,造成合金在晶界处开裂,降低合金的力学性能。

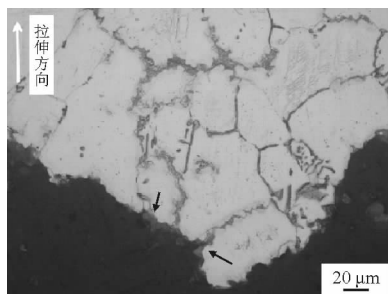


图 9 3 号合金拉伸断口附近的纵向金相组织

Fig.9 Longitudinal metallographic structure of Mg-10Gd-1Al-1Ca alloy near tensile fracture

3 结 论

(1) Mg-10Gd-2Al 合金主要由 α -Mg、Mg₅Gd、Al₂Gd、(Mg,Al)₃Gd 相组成,随着 Ca 含量增加,Al 含量减少,Mg-10Gd-2Al 合金中花瓣状 (Mg,Al)₃Gd 最终转变为颗粒状、短棒状。

(2) 当 Ca 含量超过 0.5% 时,Mg-10Gd- x Al- y Ca 中会发生三元共晶反应,生成沿晶界分布的粗大共晶相,容易引起应力集中,促使裂纹萌生,降低合金的力学性能。

(3) Mg-10Gd-1.5Al-0.5Ca 合金中 Ca 元素全部固溶入基体,未参与新相的形成,在第二相强化及固溶强化的协同作用下,合金的抗拉强度和伸长率达到最大,分别为 210.3 MPa、15.6%。

参 考 文 献

- [1] XU T C, YANG Y, PENG X D, et al. Overview of advancement and development trend on magnesium alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(3): 536-544.
- [2] ZHOU Y X, LI Q, XING Z G, et al. Effect of Al on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-8Gd-4Y-1Zn alloy[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2020, 67(1): 101-105.
- [3] KULA A, JIA X H, MISHRA R K, et al. Mechanical properties of Mg-Gd and Mg-Y solid solutions[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2016, 47(6): 3 333-3 342.
- [4] STULIKOVA I, SMOLA B, CIZEK J, et al. Natural and artificial aging in Mg-Gd binary alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 738: 173-181.
- [5] LIU Y, SONG Y, LI N, et al. Mechanical properties and microstructure evolution of Mg-Gd alloy during aging treatment[J]. Metals, 2021, 12(1): 39-44.
- [6] 张清,李全安,张兴渊,等.Mg-Gd 系耐热镁合金的研究进展[J].铸造, 2011, 60(11): 1 080-1 083.
- [7] 张子延,陈君,陈晓亚,等.铝对铸态 Mg-9Gd-2Nd 合金显微组织和力学性能的影响[J].中国稀土学报, 2022, 40(3): 469-477.
- [8] POURBAHARI B, MIRZADEH H, EMAMY M. Toward unraveling the effects of intermetallic compounds on the microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Al-Zn magnesium alloys in the as-cast, homogenized, and extruded conditions[J]. Materials Science & Engineering, 2017, A680: 39-46.
- [9] 唐昌平,左国良,李志云,等.Mg-Gd 系合金的合金化研究进展[J].材料导报, 2018, 32(21): 3 760-3 767.
- [10] MAKWANA D, BHINGOLE P P. Effects of Ca and Al on microstructural and tribological behavior of Mg-Al-Ca ternary alloy[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 27(2): 1 319-1 323.
- [11] ZHOU J X, MASOUMI M, HU H. Effect of Ca contents on tensile properties of squeeze cast Mg-Al-Ca alloys[J]. Materials Science Forum, 2016, 4 073(859): 111-117.
- [12] WANG X D, DU W B, LIU K. Microstructure, tensile properties and creep behaviors of as-cast Mg-2Al-1Zn- x Gd ($x=1, 2, 3$, and 41%) alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 522: 78-84.
- [13] 吴孝泉.合金元素对铝基体中 Al-Ti 金属间化合物形貌的影响[J].热加工工艺, 2016, 45(13): 21-25.
- [14] 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:张正贺)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- | | | |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网 | ● 行业动态 | ● 联系我们 |
| ● 微商城 | ● 铸造前沿 | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例 | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂 | ● 产品库 |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库 |