

添加 Y 对 Mg-Gd 合金显微组织和性能的影响¹

张伟, 侯利锋, 卫英慧, 郑晓东, 杨丽景

太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 (030024)

E-mail: zhangwei375@126.com

摘要: 在氩气和 SF₆ 联合保护下熔炼 Mg-8Gd 和 Mg-8Gd-5Y 两种合金, 研究了 Y 对 Mg-Gd 合金显微组织和热处理性能的影响。结果表明, Mg-8Gd 合金的铸态组织由 α -Mg 固溶体基体和少量分布在晶界和晶内的颗粒状化合物 Mg₅Gd 组成; 而加入 5% Y 的合金, 晶粒得到细化, 并且析出物数量增加, 形态呈岛状, 经分析为化合物 Mg₅(Gd,Y) 和 Mg₂₄(Y,Gd)₅; 添加 5% Y 使合金铸态硬度提高了 41%; Mg-8Gd 合金经过固溶处理和 250℃ 等温时效, 有轻微的析出硬化现象, 而 Mg-8Gd-5Y 合金经同样处理有明显的时效硬化效应, 两合金最高硬度比各自固溶态分别提高了 17% 和 45%; 后者时效硬化效应主要归因于基体中均匀析出大量细小凸透镜状的亚稳相 β' -Mg₁₅(Gd,Y)₃。

关键词: 镁合金; 钇; 钇; 显微组织; 热处理

中图分类号: TG146.2

1. 引言

在人类日益重视节能减排的背景下, 镁合金作为结构材料以其质量轻、比强度高、吸振性能好等特点得到越来越多的应用。然而较低的高温 (>180℃) 力学性能 (相对铝合金) 限制了镁合金的广泛应用^[1-3]。研究表明, 稀土元素可以通过固溶强化、析出强化和增强原子间结合力等途径改善镁合金的室温和高温性能^[2-4]。

Gd 在镁中的固溶度较高 (548℃ 为 23.49wt.%), 并随温度的降低而急剧下降 (200℃ 为 3.82wt.%)^[5-7]。镁和钆形成的化合物有较高的硬度和高温稳定性^[8], 构成了理想的析出硬化型合金。但是如果 Gd 含量低于 10wt.%, 合金没有明显的时效硬化效应^[9]; 而加入更多的 Gd 会导致合金密度增大和成本升高。在 Mg-Gd 合金中加入 Y、Nd、Sc 等元素可以减少 Gd 在镁中的固溶度, 从而增强合金的时效硬化效应^[10-14]。Gao 等^[15] 人研究了 Mg-15Gd-0.5Zr 合金^[15] 经固溶处理、250℃ 等温时效过程中该合金的析出序列为: S.S.S.S. → β'' (D0₁₉) → β' (cbco) → β_1 (fcc) → β (fcc), 并在 8h 达到硬度峰值, 其值比固溶态提高了 43%, 经分析这归因于三角排列的棱镜片状析出相 β' , 此相在 250℃ 等温 500h 内保持着自身结构和数量上的稳定性。He 等^[16] 在研究 Mg-10Gd-3Y-0.4Zr 合金固溶处理、250℃ 等温时效时得到同样的析出序列, 并在 16h 左右达到硬度的峰值, 其值比固溶态提高了约 33%, 并指出时效硬化的主要原因为基体析出体积分数占绝对优势的凸透镜状亚稳相 β' 。而 Peng 等^[17] 在对 Mg-7Gd-5Y 合金固溶处理、220℃ 等温时效时, 经 120h 达到硬度的高峰, 其值比固溶态提高 22%, 指出时效硬化的主要因素为细小弥散的稳定相 β -Mg₅(Gd,Y)。Wang 等^[18] 在对 Mg-10Gd-5Y-0.4Zr 合金固溶处理、250℃ 等温时效时, 在 5h 使硬度达到固溶态的 41%, 指出时效硬化的主要因素为以三角排布的棱镜片状析出相 β' 。

由此可见, Mg-Gd-Y 系合金通过析出强化来实现强度的改善还不成熟, 主要表现在最佳的 Gd 含量, Y 对 Mg-Gd 系性能的影响, 析出相结构、形态、数量等随时效时间的演化规律及强化机制等等, 这些都阻碍了该合金系的实际应用。在本文中, 作者制备了 Mg-8Gd 和 Mg-8Gd-5Y 两种合金, 较全面地比较了其时效行为、显微组织及力学性能, 分析了 Y 对 Mg-Gd 系合金的影响。

¹本课题得到太原市明星专项基金(项目编号: 08121018)、山西省青年学术带头人基金资助项目的资助

2. 实验

本试验设计熔炼Mg-8Gd和Mg-8Gd-5Y两种合金,原料采用纯度为99.98%的镁锭、Mg-19.6%Gd和Mg-20.5%Y中间合金,熔炼在气体保护电阻炉中进行,以石墨坩埚为容器,采用氩气和SF₆联合保护,气流流速分别为10ml/min、1L/min。熔体经过搅拌,升温至760℃均匀化20min,再冷却至约720℃浇注到约200℃的钢模中,铸锭形状为Φ14×100 (mm)圆柱体。采用Iris Intrepid II XSP型电感耦合等离子发射光谱仪分析合金的化学成分,结果列于表1中。将两合金试样均在530℃固溶处理8h,淬入约60℃的水中,随后在250℃等温时效处理。固溶和时效处理均采用MgO粉体掩埋试样以防其氧化。

采用 Y-2000 型 X 射线衍射系统分析合金的相组成, Cu 靶, 镍滤波片, 扫描步长为 0.05°。在铸锭中间部位截取金相试样, 对其横截面打磨、抛光、腐蚀 (3vol.%硝酸乙醇溶液), 采用 MBA2100 型金相显微镜观察合金显微组织; 用 HV-50 型维氏硬度计进行硬度测试, 载荷 5kg 持续 15s。从 Mg-8Gd-5Y 合金时效处理 12h 试样上用线切割切下 1mm 厚的薄片, 磨至 50μm 再进行离子减薄, 得到透射电镜试样。在 H-800 型透射电镜进行显微组织分析, 工作电压为 200KV。

表 1 合金的化学成分(wt.%)
Tab.1 Constituents of alloys (wt.%)

元素 名义成分	Gd	Y	Mg
Mg-8Gd	7.8	—	余量
Mg-8Gd-5Y	7.9	4.6	余量

3. 实验及结果分析

3.1 XRD分析

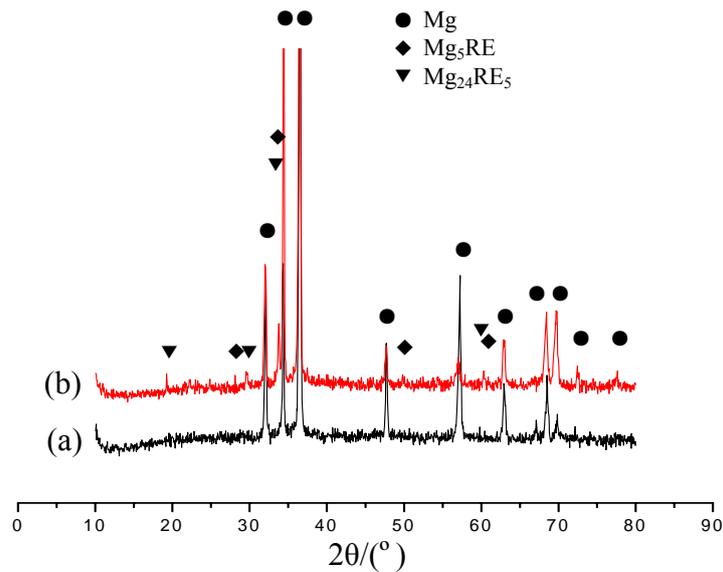


图 1 合金铸态 XRD 分析图谱 (a)Mg-8Gd; (b)Mg-8Gd-5Y
Fig1 X-ray diffraction patterns of as-cast alloys (a)Mg-8Gd; (b)Mg-8Gd-5Y

图1为Mg-8Gd和Mg-8Gd-5Y两种合金铸态下的XRD图谱,可见,Mg-8Gd合金中只检测到 α -Mg相,几乎检测不到Mg-Gd化合物,这可能是由于析出的Mg-Gd相过少所致。在Mg-8Gd-5Y合金中,除了 α -Mg相外,还存在 Mg_5RE 和 $Mg_{24}RE_5$ 两种析出相(RE为Gd或Y)。

3.2 显微组织分析

图2为两种合金的铸态组织,Mg-8Gd合金组织是由大小不一的树枝状晶和少量颗粒状析出物组成的,平均晶粒尺寸为 $130\mu m$;而在Mg-8Gd-5Y合金中,不同的是晶粒尺寸明显减小,平均约为 $70\mu m$ 。另外晶界和晶内分布的析出物数量增多,形态呈孤岛状。

结合XRD分析,并参考Mg-Gd和Mg-Y二元合金相图^[5],可以确定:Mg-8Gd合金铸态组织中基体相为溶有Gd的固溶体 α -Mg相,颗粒状析出相为 Mg_5Gd 化合物;Mg-8Gd-5Y合金铸态组织中基体相为溶有Gd、Y的固溶体 α -Mg相,晶界和晶内分布的析出物为 $Mg_5(Gd,Y)$ 和 $Mg_{24}(Y,Gd)_5$ 。

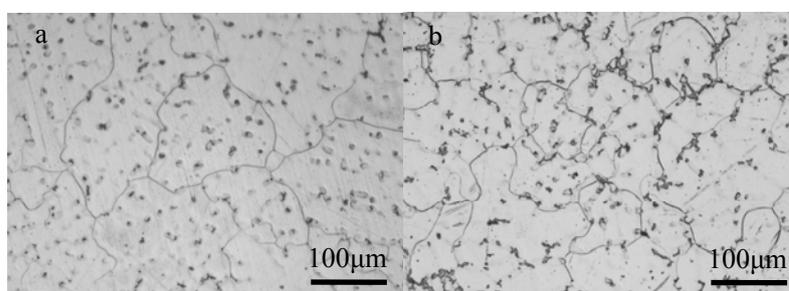


图2 合金铸态金相组织 (a) Mg-8Gd; (b) Mg-8Gd-5Y
Fig2 Optical microstructure of as-cast alloys (a) Mg-8Gd; (b) Mg-8Gd-5Y

采用维氏硬度计测得Mg-8Gd和Mg-8Gd-5Y两合金铸态硬度分别为 $63\pm 4HV$ 和 $89\pm 5HV$,添加5%Y使铸态硬度提高了41%。Mg-8Gd-5Y合金铸态硬度的优势主要归因于组织中较多的硬质析出相、相对细小的晶粒度和其 α -Mg固溶体中较大的溶质(Gd+Y)分数。

3.2 热处理性能

图3为两合金在 $530^\circ C$ 固溶处理8h后的显微组织,由图可见,两合金中的析出相几乎全部溶入了基体,晶界残存少量的颗粒状化合物和夹杂,晶粒无明显长大。经测定Mg-8Gd和Mg-8Gd-5Y合金淬火后的硬度分别为 $54\pm 4HV$ 和 $82\pm 4HV$,后者比前者提高了近52%。两合金固溶处理后硬度的降低主要归因于组织中高硬度化合物相的减少。

对合金淬火试样进行 $250^\circ C$ 等温时效处理,得到时效硬化曲线如图4所示,由图可见,Mg-8Gd合金的硬度随时间的延长有轻微的增大,在14h左右有最高的硬度值 $63HV$,比淬火态提高了17%;而Mg-8Gd-5Y合金有显著的时效硬化现象,在12h左右内达到了 $119HV$ 的硬度高峰,比淬火态提高了45%。Y的加入增强了Mg-Gd合金的时效硬化效应。

对Mg-8Gd-5Y合金等温时效12h的微观组织结构借助透射电镜分析,结果如图5所示。图5a为电子束入射方向近似平行 $[0001]_{\alpha-Mg}$ 的暗场像,可见一种析出相以绝对数量优势存在,形状类似竹叶,宽约 $10nm$,长约 $30nm$,以三个方向排布,互成 120° ;选区电子衍射花样(图5b)表明此析出相为亚稳相 $\beta^{[16]}$;图5c为电子束平行 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 入射时的暗场像,此时该相数

量仍占绝对优势，呈竹叶状，宽约 10nm，长约 40nm，朝同一方向排列；进行追踪分析得知此 β' 相以凸透镜形状存在，在合金结构中的占绝对优势，在 α -Mg 三棱柱面 $\{2\bar{1}10\}$ 上形成。该相的结构和形态与 He 等^[16]人报道的 Mg-10Gd-3Y-0.4Zr 合金时效析出序列中的 β' 相相符，与基体保持共格，对基体有有效地强化作用。本文中 Mg-8Gd-5Y 合金时效硬化效应归因于上述 β' 相-Mg₁₅(Gd,Y)₃。

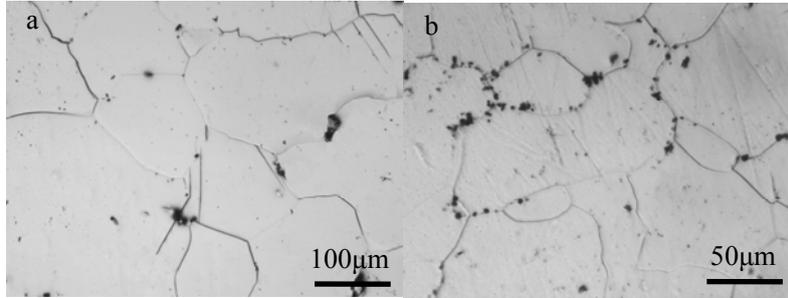


图 3 合金经固溶处理的金相组织 (a)Mg-8Gd; (b)Mg-8Gd-5Y
Fig3 Optical microstructure of solid solution treated alloys (a)Mg-8Gd; (b)Mg-8Gd-5Y

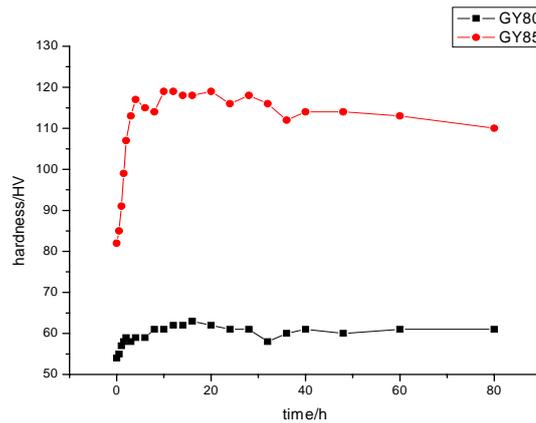


图 4 合金在 250°C 的时效硬化曲线
Fig4 Age hardening curve at 250°C for alloys

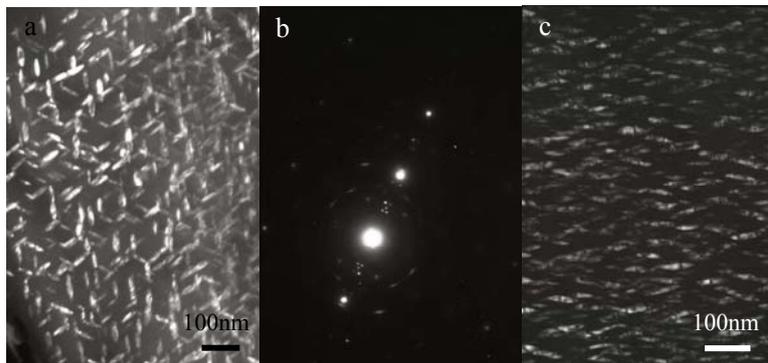


图 5 Mg-8Gd-5Y 合金经 250°C 的时效 12h TEM 分析 (a)电子入射方向为 $[0001]_{\alpha}$ 的暗场像;
(b)对应的选取电子衍射花样;(c)电子入射方向 $[10-10]_{\alpha}$ 的暗场像
Fig5 TEM images of Mg-8Gd-5Y alloy aged at 250°C for 12h (a)Dark field image taken along $[0001]_{\alpha}$ zone axis;
(b)Corresponding SAED pattern; (c)Dark field image taken along $[10-10]_{\alpha}$ zone axis

4. 讨论

Gd 和 Y 与 Mg 的电负性差分别为 0.11 和 0.09, 另外 Gd、Y 与 Mg 的原子半径差均为 12.6%^[19], 可以推断在 Mg-Gd-Y 合金凝固过程中, Y 很容易取代 α -Mg 中的 Gd。即 Y 的加入减少了 Gd 在 Mg 中的固溶度。故在同样的冷却条件下, Mg-8Gd-5Y 合金析出物 Mg_5RE (RE=Gd, Y) 相增多; 同样, Mg-8Gd-5Y 合金在时效过程中的析出的富 Gd 相比 Mg-8Gd 合金多。

在合金凝固过程中, 溶质再分配造成固液界面前沿成分过冷度增大是稀土元素细化镁及镁合金的主要机理^[20]。在本文中, Mg-8Gd-5Y 合金在凝固时由于固/液界面前沿 Gd 和 Y 的富集, 使得成分过冷度增大, 过冷区形成新的形核带, 形核率增加, 故合金的晶粒因 Y 的加入而大幅减小。

经过固溶处理, 两合金基体均为 Gd 或 Y 的过饱和固溶体 α' -Mg, 因 Mg-8Gd-5Y 合金的 α' -Mg 溶解了较多稀土元素, 导致硬度比 Mg-8Gd 合金高 52%, 而铸态下的硬度差值为 41%, 说明经过固溶处理 Mg-8Gd-5Y 合金更大程度地提高了力学性能。

合金在 250℃ 等温时效, α' -Mg 过饱和固溶体中的稀土原子扩散速度加快, 脱溶析出富稀土的化合物, 存在时效硬化效应。Mg-8Gd-5Y 合金因在时效过程中 Y 取代了固溶体中的部分 Gd, 使析出的富 Gd 相比 Mg-8Gd 合金多, 形成了数量较大的均一稠密的 β' 相- $Mg_{15}(Gd, Y)_3$, 增强了时效硬化效应, 所以时效硬化现象更为明显。Mg-8Gd-5Y 合金在 250℃ 等温时效 12h 达到硬度峰值, 基体析出这种与基体共格的亚稳相 β' , 有很好的时效硬化效果。

5. 结论

1) Mg-8Gd 合金的铸态组织 α -Mg 固溶体基体和少量分布在晶界和晶内的颗粒状化合物 Mg_5Gd 组成; 而加入 5%Y 的合金, 晶粒得到细化, 并且析出物数量增加、呈现岛状, 经分析为 $Mg_5(Gd, Y)$ 和 $Mg_{24}(Y, Gd)_5$ 。

2) 添加 5%Y 使 Mg-8Gd 合金铸态硬度提高了 41%。

3) Mg-8Gd 合金经过固溶处理和 250℃ 等温时效, 有轻微的析出硬化现象; 而 Mg-8Gd-5Y 合金经同样处理有明显的时效硬化效应, 两合金最高硬度分别比各自固溶态提高了 17% 和 45%; 后者时效硬化效应主要归因于基体均匀析出大量细小凸透镜状的亚稳相 β' - $Mg_{15}(Gd, Y)_3$ 。

参考文献

- [1] B. L. Mordike, T. Ebert. Magnesium Properties-applications-potential[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A302: 37~45.
- [2] M. O. Pekguleryuz, A. A. Kaya. Creep Resistant Magnesium Alloys for Powertrain Applications[J]. Advanced Engineering Materials, 2003,12: 866~878.
- [3] C. J. Bettles, M. A. Gibson. Microstructural Design for Enhanced Elevated Temperature Properties in Sand-castable Magnesium Alloys[J]. Adv. Eng. Mater., 2003, 12: 859~865.
- [4] 卢志文,汪凌云,范永革,等.新型抗蠕变镁合金的研究[A].中国材料研究学会.2002年中国材料研讨会论文集[C], 北京:中国材料研究学会,2002.
- [5] Massalski. T B, Murray. J L, Bennett. L H, Baker. H. Binary Alloy Phase Diagrams[M]. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.
- [6] L. L. Rokhlin, N. I. Nikitina, Z. Metall. Magnesium-gadolinium and magnesium-gadolinium-yttrium alloys[J]. Z. Metallkd, 1994, 85: 819.
- [7] L. L. Rokhlin, N. I. Nikitina. Recovery after ageing of Mg-Y and Mg-Gd alloys[J]. Alloys and Compounds, 1998,279: 166~170.
- [8] P. Vostr'y, I. Stul'ikov'a, B. Smola, F. von Buch, B. L. Mordike. Microstructure evolution in isochronally heat treated Mg-Gd alloys[J]. Phys Status Solidi, 1999, A175: 491.
- [9] B. L. Morike. Creep-resistant magnesium alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2002,A324: 103~112.
- [10] Ifeanyi Anthony, Anyanwu, Shigeharu Kamado, Yo Kojima. Creep properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys. Materials Transactions 2001; 42:1212~1218.
- [11] Ifeanyi Anthony, Anyanwu, Shigeharu Kamado, Yo Kojima. Aging characteristics and high temperature tensile properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys. Materials Transactions, 2001,2: 1206~1211.
- [12] Apps PJ, Karimzadeh H, King JF, Lorimer GW. Precipitation reactions in Magnesium-rare earth alloys containing Yttrium, Gadolinium or Dysprosium. Scripta Materialia, 2003, 48: 1023~1028
- [13] Apps PJ, Karimzadeh H, King JF, Lorimer GW. Phase compositions in Magnesium-rare earth alloys containing Yttrium, Gadolinium or Dysprosium. Scripta Materialia, 2003, 48: 475~481
- [14] Stul'iková I, Smola B, von Buch F, Mordike BL. Development of creep resistant Mg-Gd-Sc alloys with low Sc cotent. Materwiss Werksttech,2001,20~24:32.
- [15] Gao X., He S. M., Zeng X. Q., Peng L. M., Ding W. J., Nie J. F.. Microstructure evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr(wt.) alloy during isothermal aging at 250 °C. Materials Science and Engineering. A431(2006)322~327
- [16] He S. M., X. Q. Zeng, Peng L. M., Gao X., Nie J. F., Ding W. J.. Precipitation in a Mg-10Gd-3Y-0.4Zr(wt.) alloy during isothermal ageing at 250°C. Alloys and Compounds, 2006, 421: 309~313
- [17] Peng Q. M., Wu Y. M., Fang D. Q., Meng J., Wang L. M.. Alloys and Compounds, 2001, 430: 252~256
- [18] Jun Wang, Jian Meng, Deping Zhang, Dingxiang Tang. Effect of Y for enhanced age hardening response and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2007,A456: 78~84
- [19] 黎文献.镁及镁合金[M].中南大学出版社,2005
- [20] 余琨,黎文献,张世军. Ce 对镁及镁合金中晶粒的细化机理. 稀有金属材料与工程, 2005,34(7)

Influence Of Y on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Gd Alloy

Zhang Wei, Hou Lifeng, Wei Yinghui, Zheng Xiaodong, Yang Lijing
Department of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan,
(030024)

Abstract

Mg-8Gd and Mg-8Gd-5Y alloys were prepared by melting under a mixed atmosphere of argon and SF₆. The effect of on the microstructure and heat treatment behavior after adding Y to the Mg-Gd alloy was investigated. The results showed the structure of as cast Mg-8Gd alloy consisted of solid solution (α -Mg phase) and a small amount eutectic compound along the grain boundaries and small quantity precipitated phase scattered within grains; When adding 5%Y, however, the grain size reduced significantly, and the compound phase increased which had a island-like presence, was confirmed as compounds Mg₅(Gd, Y) and Mg₂₄(Y, Gd)₅. The hardness of as cast alloy increased by 41% after adding 5%; After solid solution treated and aged at 250°C, the Mg-8Gd had a slight increase in hardness, however, the Mg-8Gd-5Y alloy exhibited significant age-hardening effect, the peak hardness of the two alloys increased by 17% and 45% than the solution treated sample, respectively; The age-hardening effect of the latter is attributed to the precipitation of a mass of small convex lens-like metastable phase β' from the matrix.

Keywords: Magnesium Alloy; Gadolinium; Yttrium; Microstructure; Mechanical Property

作者简介: 张伟, 男, 1982年生, 硕士研究生, 主要研究方向是稀土镁合金。