

Microstructures and Mechanical Properties of Mg-Gd-Y-Nd-Zr Alloy

Jun Tan¹, Hongji Shi², Yunlai Deng^{1,2}, Kai Zhang², Liqun Guan²

¹Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha Hunan

²School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan

Email: 582455068@qq.com

Received: Apr. 29th, 2016; accepted: May 23rd, 2016; published: May 27th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The microstructure of magnesium alloy whose nominal composition is Mg-8.0Gd-2.5Y-0.5Nd-2.0Zr was investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray texture analysis and transmission electron microscopy, and the mechanical properties were obtained. The results show that the as-cast microstructures of Mg-8.0%Gd-2.5%Y-0.5%Nd-2.0%Zr alloy consists of α -Mg matrix and lamellar second-phase (Mg₅Gd and Mg₂₄Y₅ phase) which distributes around α -Mg matrix. The Mg₅Gd and Mg₂₄Y₅ phase basically disappeared after solution treatment. Then by aging treatment, alloys reach a good mechanical property. The mechanical properties of studied alloy at room temperature, 250°C and 300°C reach 312.04 MPa, 271.99 MPa and 199.81 MPa; the corresponding elongations are 3.4%, 7.0% and 12.7%.

Keywords

Magnesium Alloy, Microstructure, Mechanical Properties, Heat Treatment

Mg-Gd-Y-Nd-Zr合金的微观组织和力学性能

谭 军¹, 石洪吉², 邓运来^{1,2}, 张 凯², 官立群²

¹中南大学, 轻合金研究院, 湖南 长沙

²中南大学, 材料科学与工程学院, 湖南 长沙

Email: 582455068@qq.com

收稿日期：2016年4月29日；录用日期：2016年5月23日；发布日期：2016年5月27日

摘要

利用光学金相显微镜、扫描电镜、X射线衍射和透射电镜等研究了名义成分为Mg-8.0Gd-2.5Y-0.5Nd-2.0Zr的合金的显微组织，测试了合金的力学性能。研究表明，Mg-8.0%Gd-2.5%Y-0.5%Nd-2.0%Zr合金的铸态组织主要由 α -Mg基体和主要沿晶界分布的第二相Mg₅Gd和Mg₂₄Y₅组成，固溶处理后，Mg₅Gd和Mg₂₄Y₅相基本消失，再经时效处理后，合金达到较好的力学性能，其室温、250℃和300℃的抗拉强度分别为312.04 MPa，271.99 MPa和199.81 MPa，其对应的延伸率分别为：3.4%，7.0%和12.7%。

关键词

镁合金，显微组织，力学性能，热处理

1. 引言

镁合金以其较低的密度和变形后优异的室温性能而受到工业界的重视，然而其高温力学性能较差，严重限制了镁合金的应用范围[1] [2]。Mg-RE 系合金是重要的耐热合金，适用于在 200℃~300℃下长期工作。在镁合金中加入 Gd、Y 等稀土元素能有效地提高铸造镁合金的室温及高温强度[3]-[5]，改善其高温蠕变性能以及耐腐蚀性能[6] [7]，使 Mg-RE 合金在航空航天、汽车、军工产品中具有广阔的应用前景[8] [9]。二元 Mg-Gd 合金的抗拉强度随 Gd 含量的增大而提高，然而，合金的密度也随 Gd 含量的增大而变大。耐热镁合金主要的热处理工艺为固溶和时效。由于 Y、Gd 在镁合金中的固溶度较大，表现出很好的固溶强化和析出强化效果。Zr 在镁中的固溶度很小，但具有很强的晶粒细化作用。WE54 耐热合金长期使用温度为 300℃，该合金具有显著的时效硬化效果，室温、高温拉伸性能和抗蠕变性能都非常优越，而且具有优良的抗腐蚀性能[10] [11]。WE43 合金适于 250℃应用，具有较高的室温和高温强度，已被用于赛车及航天飞行器的变速箱上。Mg-Gd-Y-X 系合金具有比 WE54，WE43 和 ZM6 合金更好的高温性能[12]-[15]，但铸锭的室温伸长率偏低。目前，Mg-Gd-Y 稀土镁合金的组织性能优化成为研究的重点[16]-[18]。本文在之前实验的基础上得到一种较好的合金成分，并研究了它的最优热处理制度，得到较好的室温和高温抗拉强度以及较好的延伸率。

2. 实验

实验用合金采用工业纯镁(>99.93 wt%)、Mg-30.15wt.%Nd、Mg-31.25wt.%Gd、Mg-25.48wt.%Y、Mg-30.14wt.%Si 中间合金配置。用电阻炉进行加热，先将铁坩埚预热至 760℃后加入纯镁锭，并用 Ar 气进行保护，待纯镁锭熔化后保温 20 min。然后迅速将温度提升到 780℃并加入所需的 Mg-Gd、Mg-Y、Mg-Nd 和 Mg-Zr 中间合金，待全部熔化后搅拌并精炼 3 min，扒渣后将熔体浇注到尺寸为 $\Phi 50 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的不锈钢模具中。合金名义成分为 Mg-8.0%Gd-2.5%Y-0.5%Nd-2.0%Zr。

根据课题组以往的经验，Mg-Gd-Y-Nd-Zr 合金采用的固溶温度为 520℃，时效温度为 225℃。在熔好的铸锭上切取几个试样进行不同时间的固溶处理，将各个时间处理的试样进行粗磨、细磨和机械抛光后用酒石酸溶液进行腐蚀，腐蚀时间为 15~30 s，将腐蚀后的样品迅速用清水冲洗干净，并立即用冷风吹干，在 XJP-6A 型立式光学显微镜(OM)下进行显微组织的观察，得到最优的固溶制度后再取该制度处理后的试样进行不同时间的时效处理，将各个时间的样品用金相砂纸和无锡砂纸打磨，在 HV-10B 维氏硬度计

上测量其硬度，得到最优的时效制度。X 射线衍射分析(XRD)在日本理学 D/max 2000 型 18 KW 转靶 X 射线衍射仪上完成，在 Tecnai G20 型透射电镜(TEM)下进行显微组织观察。取该最优固溶时效制度下的试样进行室温和高温拉伸，并取其断口进行扫描。室温拉伸实验在 CSS-44100 型万能电子拉伸机上进行，拉伸速率为 1.0 mm/min，拉伸试样按照 GB6397-86 执行，断口扫描和合金铸态、固溶态组织扫描在 Quanta-200 型扫描电子显微镜(SEM)进行。

3. 结果分析

3.1. 合金热处理工艺的确定

3.1.1. 合金的铸态显微组织

图 1 所示为该合金的铸态显微组织。由图可知，合金的铸态显微组织是由 α -Mg 基体与一些分布在晶界处枝晶网胞间的不连续的非平衡共晶组织，以及零星分布在晶粒内的黑色圆形和方形粒子构成的。合金的晶界清晰可辨，晶粒大小均匀，呈等轴晶，平均晶粒尺寸约为 44 μm 。

3.1.2. 合金固溶制度的确定

图 2 所示为该合金在 520 $^{\circ}\text{C}$ 不同时间下的固溶组织。由图 2(c)可知，合金经 520 $^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$ 固溶后非平衡共晶基本全部溶解，晶界和晶内分布着大量黑色粒子，且主要分布在晶界上。而且随着固溶时间的增加，晶粒尺寸出现了一定程度的长大现象。因此，我们确定 520 $^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$ 作为合金较优的固溶制度。

3.1.3. 合金时效制度的探索

图 3 所示为该合金 520 $^{\circ}\text{C}$ 固溶 12 h 后的时效硬化曲线。由图可知，在时效的初始阶段，合金的硬度迅速升高并在 12 h 时达到峰值硬度(105.6 Hv)，随着时效时间的延长，合金的硬度逐渐下降，最后基本保持不变。因此，我们确定该合金固溶后较优的时效制度为 225 $^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$ 。

3.2. 合金的铸态和固溶扫描组织

图 4(a)为合金铸态组织，可以看出，合金铸态组织很不均匀，除 α -Mg 基体，还存在大量分布在晶界处枝晶网胞间的不连续的非平衡共晶组织。图 4(b)为合金局部放大组织，并对不同形貌的粒子进行了 EDS 能谱分析，结果如表 1 所示。由此可知，合金铸态组织中主要存在 4 种不同组织：A 为 α -Mg 基体，B 为大量存在的非平衡伪共晶，C 为晶界少量存在的方片相，D 为晶内少量存在的圆片相。结合 EDS 能谱和后面的 XRD 结果，可知 B 主要为 Mg_5Gd 和 Mg_{24}Y_5 的第二相，C 为富(Gd + Y)相，D 为富 Zr 相，这也进一步证实了 Zr 在 Mg 基体中主要作为晶粒细化剂。富 Zr 晕圈的主要形成机制是包晶反应。

图 5(a)为合金固溶态组织，可以看出，铸态合金中存在的大量的非平衡共晶组织基本已经溶解，剩下极少数的长条组织以及大量的方片相或圆点相。图 5(b)为合金局部放大组织，并对不同形貌的粒子进行了 EDS 能谱分析，结果如表 2 所示。由此可知，合金固溶组织中主要存在 3 种不同组织：A 为 α -Mg 基体，B 为方片相，C 为圆点相。对比铸态的扫描结果可知，合金固溶态中存在的大量圆片相与铸态合金中的圆片相成分相近，只是 Gd 和 Y 成分提高了，可以认为是同一种相，目前普遍认为在铸态下产生这些方片相的数量极少，绝大部分方片相是在固溶过程生成。对比两个状态的 EDS 结果可知，铸态合金中主要的非平衡共晶组织的去向有 3 个： α -Mg 基体、方片相和圆点相。

3.3. 合金的 XRD 与透射分析

图 6 是 Mg-Gd-Y-Nd-Zr 合金 XRD 图谱，从衍射图谱可以看出，铸态合金中含有大量的 α -Mg 以及第二相 Mg_5Gd 和 Mg_{24}Y_5 ，经过固溶处理之后，晶内的第二相基本已经固溶完全，仅存在 α -Mg 固溶态，这

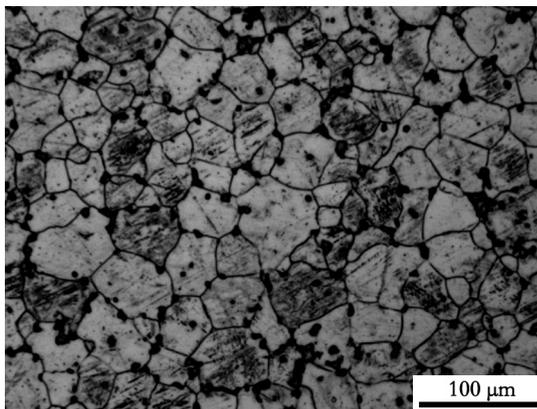


Figure 1. OM images of as-cast alloy

图 1. 合金的铸态 OM 照片

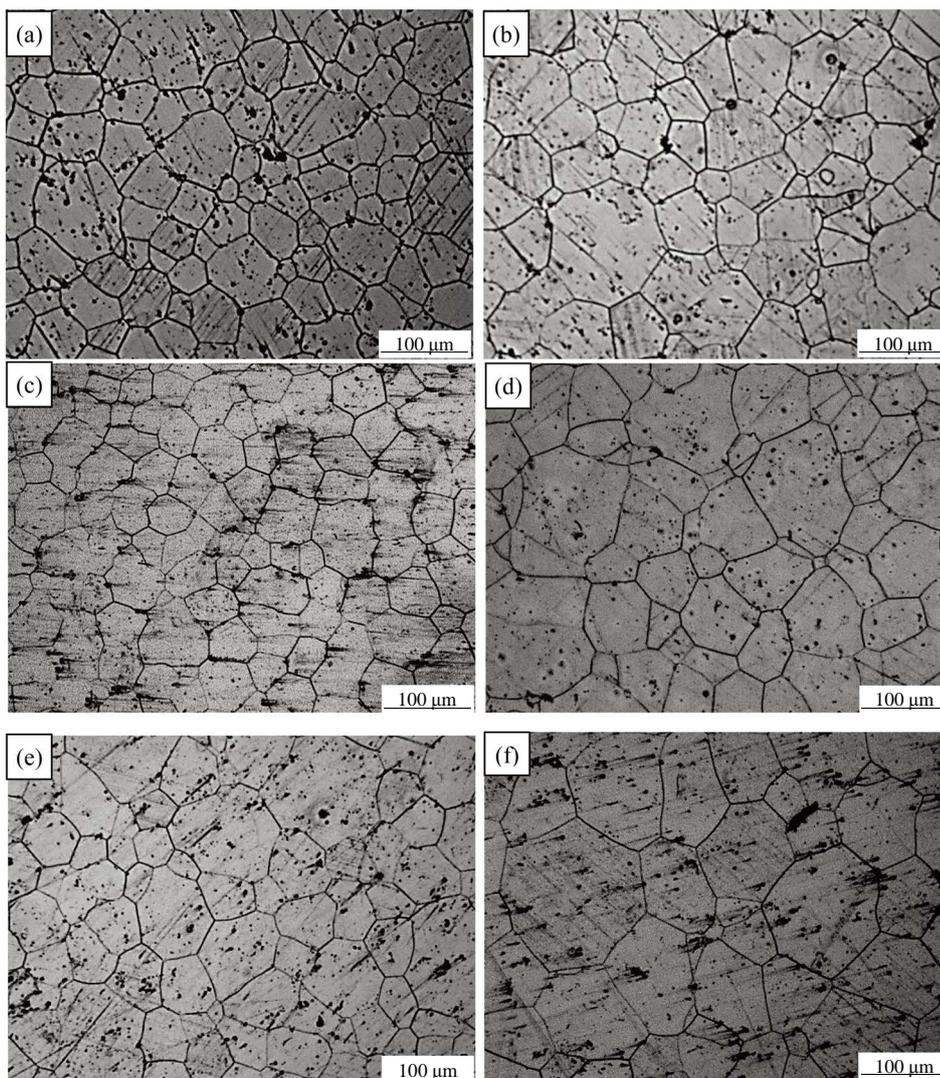


Figure 2. OM images of alloy with different solid solution time. (a) 8 h; (b) 10 h; (c) 12 h; (d) 14 h; (e) 16 h; (f) 18 h

图 2. 合金不同固溶时间金相组织。(a) 8 h; (b) 10 h; (c) 12 h; (d) 14 h; (e) 16 h; (f) 18 h

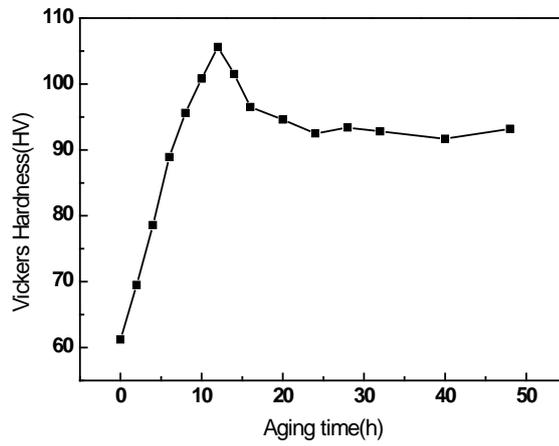


Figure 3. Aging hardening curve of the alloy after solid solution
图 3. 合金固溶后的时效硬化曲线

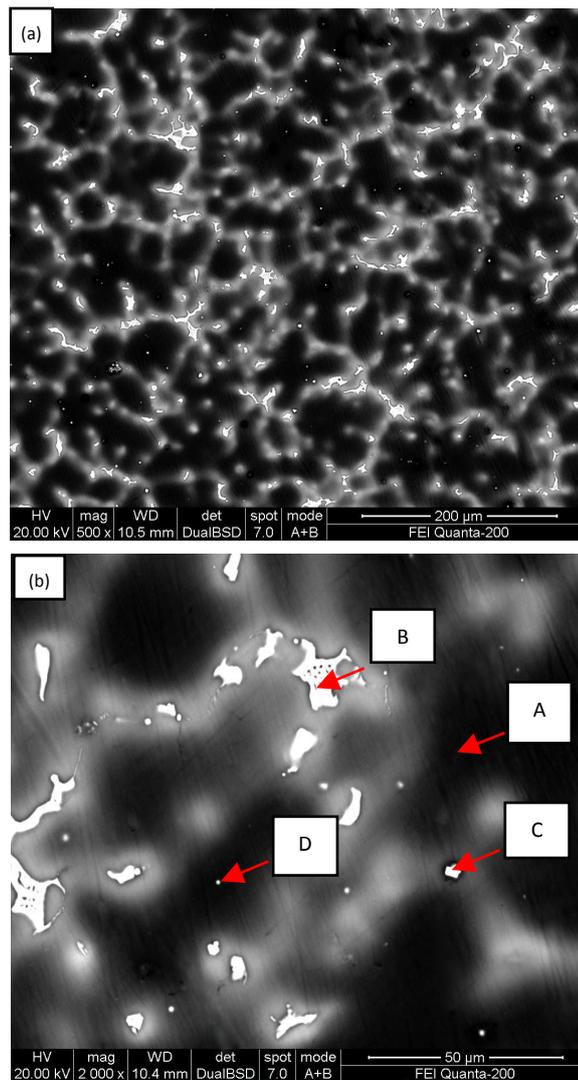


Figure 4. (a) SEM image of as-cast alloy; (b) magnified image of as-cast alloy
图 4. (a) 合金铸态扫描组织; (b) 合金局部放大组织

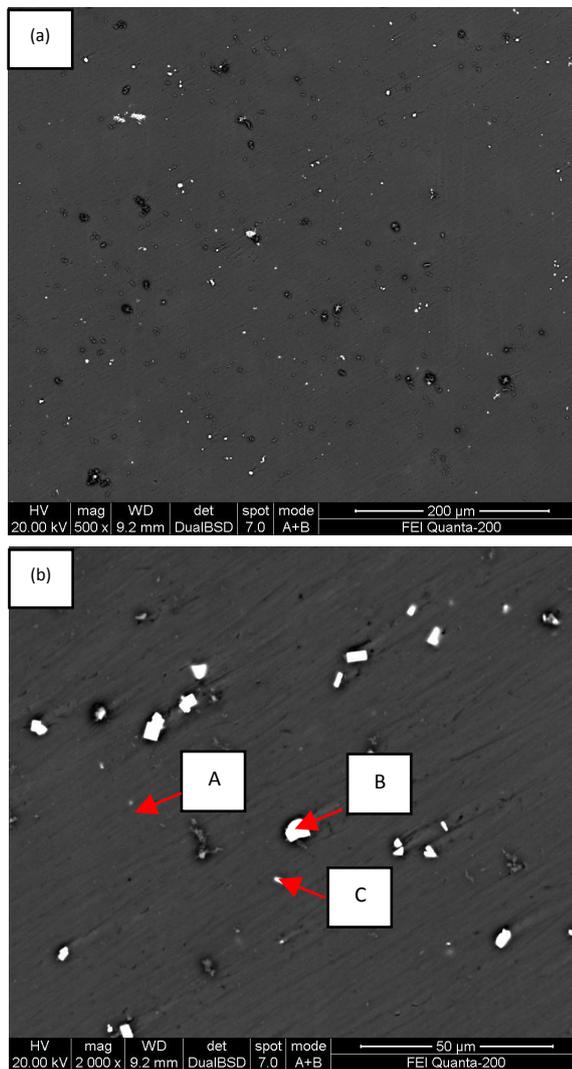


Figure 5. (a) SEM image of alloy of solid solution; (b) magnified image of alloy of solid solution
 图 5. (a) 合金固溶态扫描组织; (b) 合金局部放大组织

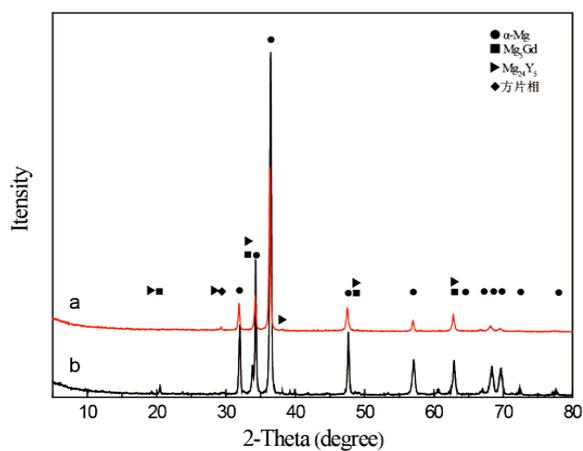


Figure 6. XRD diffraction pattern of Mg-Gd-Y-Nd-Zr alloy. (a) Solid solution; (b) as-cast
 图 6. Mg-Gd-Y-Nd-Zr 合金 XRD 衍射图谱。(a) 固溶态; (b) 铸态

Table 1. EDS result of as-cast alloy
表 1. 合金铸态 EDS 分析

Element	A		B		C		D	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
Mg	95.31	98.68	64.51	91.20	19.65	53.97	78.13	93.29
Y	1.72	0.28	5.66	2.19	36.24	27.22	2.11	0.69
Nd	0.57	0.16	4.65	1.11	1.89	0.88	0.28	0.06
Gd	2.83	0.45	25.18	5.50	42.22	17.93	1.78	0.33
Zr	0	0	0	0	0	0	17.69	5.63

Table 2. EDS result of solid alloy
表 2. 合金固溶态 EDS 分析

Element	A		B		C	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
Mg	92.21	98.43	01.75	08.02	46.62	77.07
Y	2.17	0.63	40.73	51.06	06.50	2.94
Nd	0.80	0.14	2.39	1.85	43.20	19.03
Gd	4.82	0.80	55.13	39.07	0.60	0.17
Zr	0	0	0	0	3.08	0.79

说明上述的固溶制度是比较好的。但是在固溶之后，我们在 $2\theta = 29^\circ$ 的位置发现了一种新的峰，我们初步认为这是方片相的峰，何上明等[19]通过透射，确定方片相为 fcc 结构， $a = 5.25 \text{ \AA}$ ，与基体晶体结构不共格，会影响合金的力学性能，通过理论计算方片相的衍射峰，正好与上述结果相对应。在杨柳等人的研究中，指出方片相实则为氧化稀土相。

图 7 是 Mg-Gd-Y-Nd-Zr 合金峰值时效从 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向的衍射斑点及其明场像照片，从衍射图谱中可以看出，在衍射斑点 $\langle 0000 \rangle$ 与 $\{10\bar{1}0\}$ 之间，存在三个附加的衍射斑点，他们分别位于 $1/4$, $1/2$, $3/4$ 的位置，这与 Mg-Gd 系合金在峰值时效的析出相 β' 相匹配，图 4(b) 是与之对应的明场像照片，从图中可以看出，析出的 β' 相数量较多，分布弥散，这有助于提高合金的室温力学性能及高温力学性能。有研究[20]表明，过饱和富 Gd 固溶体的析出序列为： $\text{ssss} \rightarrow \beta'' (\text{DO}_{19}) \rightarrow \beta' (\text{cbco}) \rightarrow \beta (\text{fcc})$ ，其中，亚稳态 β'' 相对合金起到了强化作用， β'' 相具有底心正交结构，晶格常数为 $a = 2 \cdot a_{\alpha\text{-Mg}} \approx 0.64 \text{ nm}$, $b = 8 \cdot d\{10\bar{1}0\}_{\alpha\text{-Mg}} \approx 2.22 \text{ nm}$, $c = c_{\alpha\text{-Mg}} \approx 0.52 \text{ nm}$ 。在时效初期，析出的主要强化相为 β'' 相，但是，它对合金的强化现象并不明显，随着时效时间的延迟， β'' 相逐渐转化为 β' 相， β' 相对合金的强化具有重要的作用，随着合金中 β' 相的大量析出，合金的硬度迅速增加，在时效时间达到 12 h 时，合金达到峰值时效，硬度达到最大值 105.6 Hv，此时，合金具有最优的室温抗拉强度和高温抗拉强度，随着时效时间的继续延迟， β' 相逐渐转化为 β 相，由于 β 相具有 fcc 结构，与基体非共格，造成较大的晶格畸变，因此，随着 β 相的析出，合金力学性能逐渐下降，抗拉强度逐渐降低，合金表现出较差的室温力学性能和高温力学性能。

3.4. 力学性能测试和断口扫描

表 3 为合金在上述最优固溶制度和最优时效制度下的室温和高温拉伸强度及延伸率，从表中可以看出，室温下，合金能达到比较高的抗拉强度(312.04 MPa)，延伸率也能到达较理想的 3.4%，随着拉伸温度的升高，抗拉强度呈下降趋势，延伸率呈升高趋势，而且 300°C 下合金的抗拉强度下降的很明显，延伸率也升高的很明显。图 8 为 3 个温度下拉伸试样的断口扫描像，从图中可以发现，室温下的断口形貌

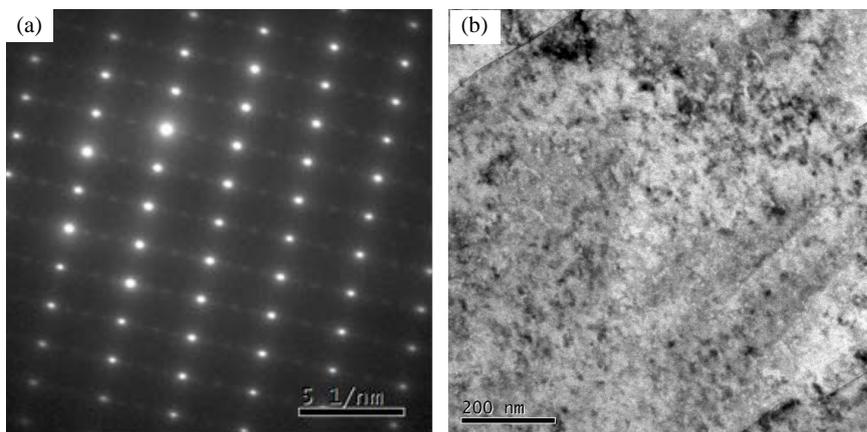
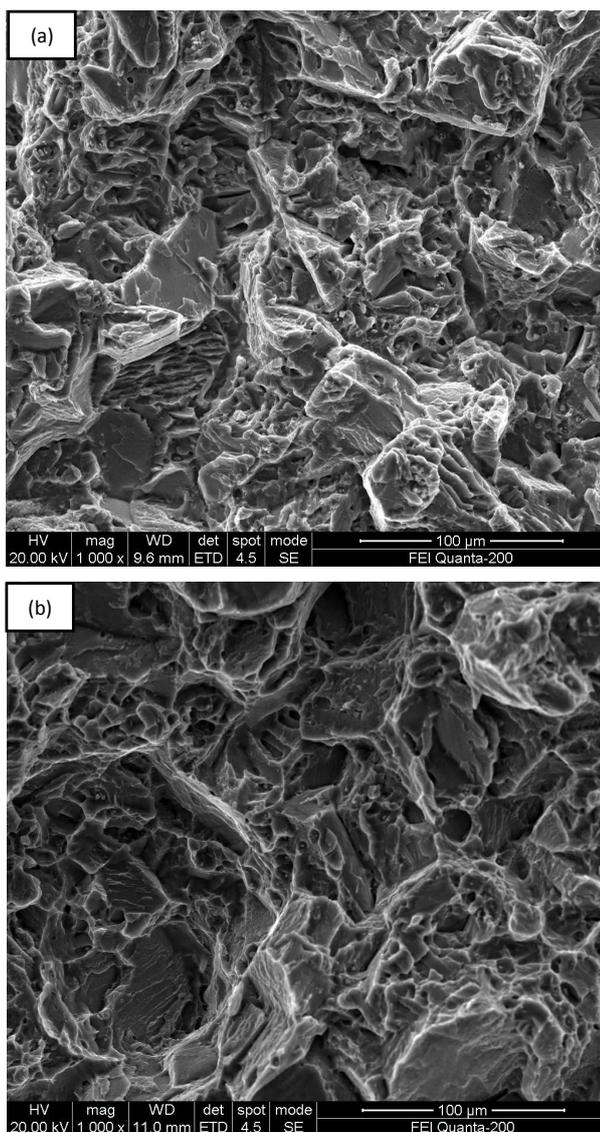


Figure 7. TEM photo of Mg-Gd-Y-Nd-Zr alloy with peak aging. (a) Diffraction spots; (b) bright field image

图 7. Mg-Gd-Y-Nd-Zr 合金峰值时效的 TEM 照片。(a) 衍射斑点；(b) 明场像



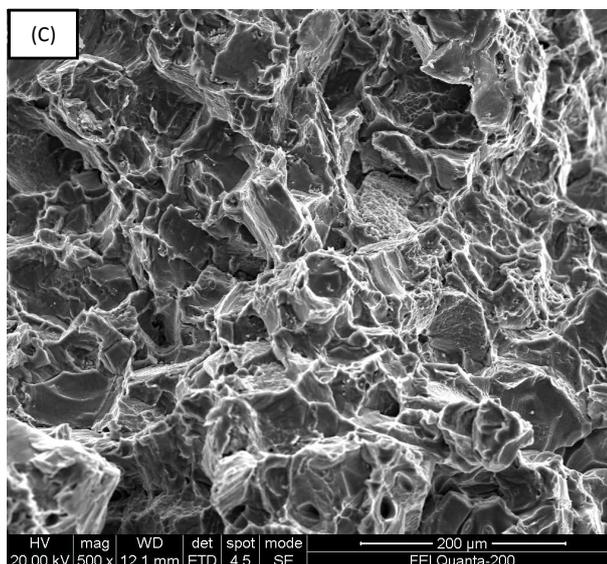


Figure 8. Fracture morphology of alloy, stretched at three temperature. (a) Room temperature; (b) 250°C; (c) 300°C

图 8. 合金 3 个温度下拉伸的断口形貌。(a) 室温; (b) 250°C; (c) 300°C

Table 3. Mechanical properties of studied alloy at room temperature, 250°C and 300°C

表 3. 合金在室温、250°C 和 300°C 的力学性能

温度(°C)	抗拉强度(MPa)	延伸率(%)
室温	312.04	3.4
250°C	271.99	7.0
300°C	199.81	12.7

主要由大量的解理台阶和少量的韧窝组成，表现出准解理断裂的特征，随着拉伸温度的升高，250°C下，解理台阶有所减少，韧窝有所增加，但整体来说和室温下断口形貌相差不大，与其表 2 体现性能变化相符，300°C下，断口只发现少量的解理台阶和较多的韧窝，所以其抗拉强度最小，延伸率很大。

结合之前扫描和透射的分析结果，室温拉伸时，由于晶内、晶界存在大量的强化相 β' 相和固溶原子，无论在晶内还是晶界滑移都难以开始，所以能得到较大的抗拉强度，但延伸率不是很大，断口形貌也呈现出准解理断裂的特征。250°C 高温拉伸时， β' 相逐渐转化为 β 相，粗大析出相和非基面滑移促进晶体变形，造成晶间断裂和比较好的塑性。300°C 高温拉伸时，合金发生动态回复，导致合金软化，使合金的力学性能下降明显，延伸率却很高。

4. 结论

1) Mg5Gd 和 Mg24Y5 相为合金铸态的主要第二相，主要分布在晶界，呈枝状，这些物质影响了合金的力学性能，经固溶处理后基本全部溶解，剩下主要为富(Gd + Y)的方片相，方片相呈 fcc 结构，与基体晶体结构不共格，会影响合金力学性能。富 Zr 相基本都存在 α -Mg 基体中心，呈圆点相，起晶粒细化剂的作用。

2) 合金拉伸的断裂方式为准解理断裂，随着拉伸温度的升高，解理台阶越来越来少，韧窝越来越多。

3) 名义成分为 Mg-8.0%Gd-2.5%Y-0.5%Nd-2.0%Zr 的合金的最优固溶时效制度为: 520°C/12 h, 225°C/12 h。在该制度下得到合金室温, 250°C 和 300°C 下的抗拉强度分别为: 312.04 MPa, 271.99 MPa 和 199.81 MPa, 其对应的延伸率分别为: 3.4%, 7.0% 和 12.7%。

参考文献 (References)

- [1] 李元元, 张卫文, 刘英, 等. 镁合金的发展动态和前景展望[J]. 特种铸造及有色合金, 2004(1): 14-17.
- [2] 崔晓鹏, 张效宾, 胡景辉, 等. Mg-4Al-0.29Mn-0.97Gd 合金的热压缩变形行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(6): 669-672.
- [3] Yuuji, N., Takuhiro, N., Shigeru, I., *et al.* (1994) Aging Characteristics and Tensile Properties of Mg-Gd-Nd-Zr and Mg-Dy-Nd-Zr Alloys. *The Japan Institute of Light Metals*, **44**, 555-561.
- [4] Rokhlin, L.L., Nikitina, N.I. and Dobatkina, T.V. (1996) Solid-State Phase Equilibria in the Mg Corner of the Mg-Gd-Sm Phase Diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, **239**, 209-213.
[http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02239-6](http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388(96)02239-6)
- [5] Smola, B. and Stuliková, I. (2004) Equilibrium and Transient Phases in Mg-Y-Nd Ternary Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **381**, L1-L2. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.049>
- [6] Nie, J.F., Gao, X. and Zhu, S. (2005) Enhanced Age Hardening Response and Creep Resistance of Mg-Gd Alloys Containing Zn. *Scripta Materialia*, **53**, 1049-1053. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.07.004>
- [7] Apps, P.J., Karimzadeh, H., King, J.F., *et al.* (2003) Precipitation Reactions in Magnesium-Rare Earth Alloys Containing Yttrium, Gadolinium or Dysprosium. *Scripta Materialia*, **48**, 1023-1028.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00596-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00596-1)
- [8] 余琨, 黎文献, 王日初, 等. 变形镁合金的研究、开发及应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 277-288.
- [9] 张新明, 彭卓凯, 陈健美, 等. 耐热镁合金及其研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1443-1450.
- [10] Baker, C., Lorimer, G.W. and Unsworth, W. (1987) Proceedings of London Conference on Magnesium Technology. The Institute of Metals, London, 1-141.
- [11] 闵学刚, 孙扬善, 袁广银. Bi, Sb, Ca 和 Si 对 AZ91 合金的组织 and 性能的影响. 中国有色金属学报[J], 2002, 12(1): 166-171.
- [12] 张新明, 陈健美. 高强耐热稀土镁合金[P]. 中国专利, CN 200610031169.9. 2006-07-19.
- [13] Suzuki, M., Sato, H., Maruyama, K., *et al.* (1998) Creep Behavior and Deformation Microstructures of Mg-Y Alloys at 550 K. *Materials Science and Engineering: A*, **252**, 248-255. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00662-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00662-5)
- [14] 张新明, 陈健美, 邓运来, 等. Mg-Gd-Y-(Mn, Zr)合金的显微组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 219-227.
- [15] 陈健美, 张新明, 邓运来, 等. 镁合金熔炼的热力学[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(3): 427-432.
- [16] Kawabata, T., Matsuda, K., Kamado, S., *et al.* (2003) HRTEM Observation of the Precipitates in Mg-Gd-Y-Zr Alloy. *Materials Science Forum*, **303**, 419-425. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.419-422.303>
- [17] Anthony, A.I., Kamado, S. and Kojima, Y. (2005) Aging Characteristics and High Temperature Tensile Properties of Mg-Gd-Y-Zr Alloys. *Materials Transactions*, **42**, 1206-1211.
- [18] Socjusz-Podosek, M. and Lityńska, L. (2003) Effect of Yttrium on Structure and Mechanical Properties of Mg Alloys. *Materials Chemistry and Physics*, **80**, 472-475. [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00549-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00549-7)
- [19] 何上明. Mg-Gd-Y-Zr(-Ca)合金的微观组织演变、性能和断裂行为研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [20] Smola, B., Stulíková, I., Buch, F.V., *et al.* (2002) Structural Aspects of High Performance Mg Alloys Design. *Materials Science & Engineering A*, **324**, 113-117. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01291-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01291-6)