

铸造镁合金 Mg-2.6Nd-1.5Gd-0.5Zn-0.5Zr 组织和性能研究

占 亮^{1,2}, 乐启焱¹, 冯志军², 岳 野², 马英勃²

(1. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁沈阳 110819;

2. 沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022)

摘要: 研究了Mg-2.6Nd-1.5Gd-0.5Zn-0.5Zr铸造镁合金的组织和力学性能。研究表明, 试验合金的铸态组织为近等轴晶, 主要由 α -Mg基体和晶界处的(α -Mg + Mg₁₂Nd)共晶组成。试验确定了合金较优的固溶工艺: 525 °C × 14 h; 时效处理工艺: 200 °C × 16 h。试验合金经固溶时效处理后, 拉伸强度、屈服强度和伸长率在室温条件下分别为295 MPa、165 MPa和7.5%; 在250 °C条件下分别为225 MPa、130 MPa和18.5%。

关键词: 镁合金; 热处理; 显微组织; 力学性能

Mg-Nd-Zn-Zr合金用作耐热镁合金, 在200 °C时的极限抗拉强度为230 MPa (UTS)^[1]。但用在高温250 °C以上 Mg-Nd-Zn-Zr 合金的力学性能由于热稳定性低相的沉淀析出, 而造成随着温度升高而迅速降低其力学性能^[2]。最近发现Gd可以进一步提高Mg-Nd-Zn-Zr合金的屈服强度 (YS) 和耐热性, 因为Gd可以提高第二相的热稳定性, 甚至形成具有高热稳定性的强化相^[3], 因此Gd被广泛应用于镁合金的添加^[4-5]。Gd在Mg基体中的高固溶能力对镁合金的强化起重要作用^[6]。然而, 目前在Mg-Nd合金中添加Gd和Zn元素对其组织及性能的影响尚未被系统的研究。本试验对Mg-2.6Nd-1.5Gd-0.5Zn-0.5Zr合金的热处理工艺、组织和常温、高温力学性能进行了研究。

1 试验方法

试验合金的成分范围 (质量分数): 2.6%~3.1% Nd、1.2~1.8% Gd、0.3~0.7% Zn、0.4%~0.6% Zr、余量Mg。Mg以纯金属 (99.99%) 加入, Nd、Gd和Zr分别以Mg-30Nd、Mg-30Gd和Mg-30Zr中间合金加入, 在740 °C浇注成18 mm × 200 mm的金属型试棒。试样合金化学成分分析结果 (质量分数): 2.65% Nd、1.55% Gd、0.57% Zn、0.45% Zr, Mg为余量。

合金硬度测试在PH600布氏硬度测试仪上进行, 试验合金的室温力学性能和高温瞬时抗拉强度测试在CSS-1120电子万能试验机上进行。实验采用Leica DMIL LED倒置金相显微镜, Sirion200 扫描电镜和自带的Gensis60型能谱仪分别对合金铸态及固溶态中相的分布和成分组成进行扫描电子显微分析 (SEM) 和能谱分析 (EDS), DX-2600型X射线衍射仪分析合金的物相组成。同时用扫描电镜对各种状态下的拉伸试样进行断口分析。进一步采用透射电子显微电镜 (TEM, 型号TecnaiG220) 进行相分析。

2 试验结果与讨论

2.1 试验合金的铸态组织分析

从图1a和1b可以看出, 试验合金的铸态组织为近等轴晶, 晶粒呈花朵状形貌,

作者简介:

占 亮 (1985-), 男, 高级工程师, 主要从事有色合金的铸造技术研究。
电 话: 024-25810360,
E-mail: srifal@163.com

中图分类号: TG172
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977 (2020)
12-1298-06

收稿日期:

2020-11-04 收到初稿,
2020-11-06 收到修订稿。

晶界附近存在较多的线状析出物，同时还可以观察到晶内有弥散的点状沉淀物。此外，在晶界处分布着黑白相间的、呈半连续网状的层片共晶组织和块状组织。据报道，大多数第二相连续分布在晶界处，对合金的整体性能十分有害，通过固溶处理可使之熔入基体^[7]。

为了更好地了解合金的铸态组织，对Mg-2.6Nd-1.5Gd-0.5Zn-0.5Zr合金进行了TEM和SAED分析，具体见图2所示。从图中可以看出，网状结构的化学成分为Mg₃Gd，块状结构的化学成分为Mg₁₂(Nd, Gd)。这也与合金铸态XRD衍射图的分析一致，具体见图3-4所示。

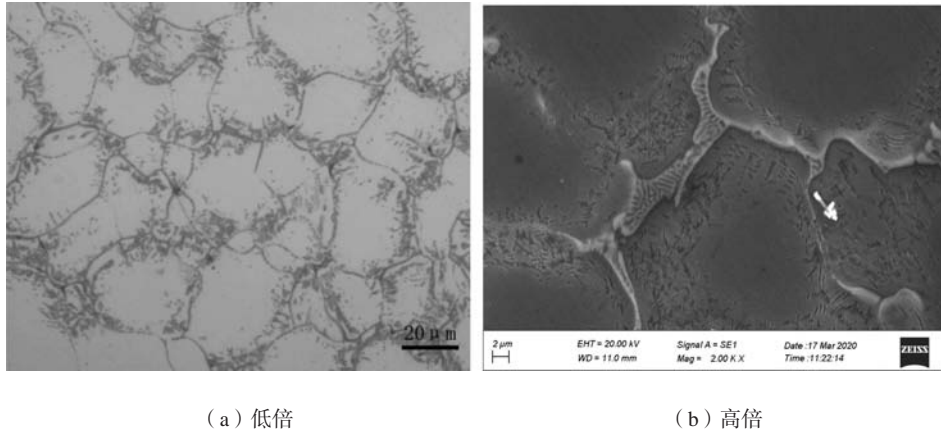
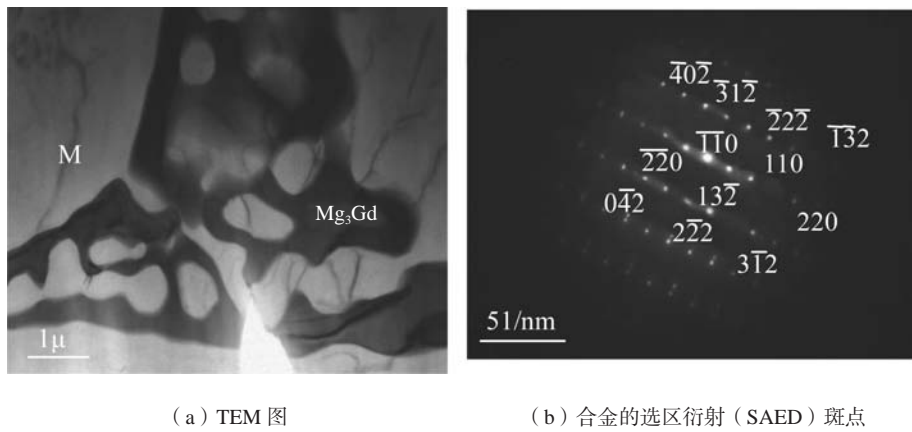


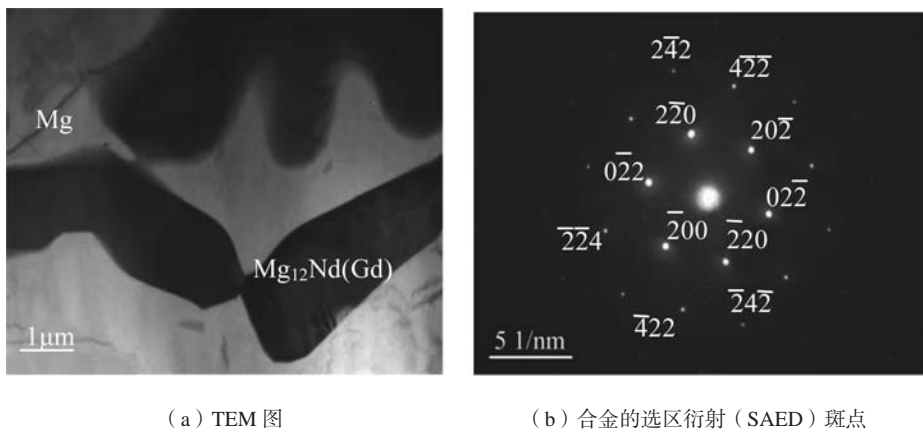
图1 试验合金的铸态显微组织
Fig. 1 Microstructure of as-cast alloy sample



(a) TEM图 (b) 合金的选区衍射 (SAED) 斑点

图2 合金中网状结构 (Mg₃Gd) 的TEM图像及对应的SAED花样

Fig. 2 (a) TEM image of alloy and (b) SAED pattern corresponding to the region marked Mg₃Gd in (a)



(a) TEM图 (b) 合金的选区衍射 (SAED) 斑点

图3 合金中块状结构 (Mg₁₂(Nd, Gd)) 的TEM图像及对应的SAED花样

Fig. 3 (a) TEM image of alloy and (b) SAED pattern corresponding to the region marked Mg₁₂(Nd, Gd) in (a)

2.2 试验合金的固溶处理

为了防止过烧，一般要求合金固溶温度至少低于固相线温度 $10\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。试验合金的固溶处理温度为 $520\sim 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，本试验中合金的固溶试验温度分别为 $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。考虑到铸造镁合金组织中粗大第二相的固溶速度较慢， $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固溶时间分别为 10 h 、 14 h ； $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固溶时间分别为 6 h 和 8 h 。

从图5可以看出，固溶处理后晶粒都较铸态出现了长大现象，晶界处第二相的数量明显减少。在 $520\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ h}$ 、 $520\text{ }^{\circ}\text{C}\times 14\text{ h}$ 和 $525\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ h}$ 固溶处理后，晶界处共晶相未能完全溶进基体。在 $525\text{ }^{\circ}\text{C}\times 14\text{ h}$ 固溶处理后，晶界处的共晶相组织全部溶入基体中。但是经过

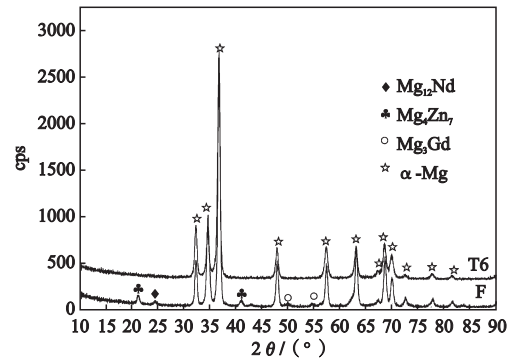


图4 合金铸态与T6态的XRD分析图

Fig. 4 XRD analysis of alloy in as-cast and T6 heat treated conditions

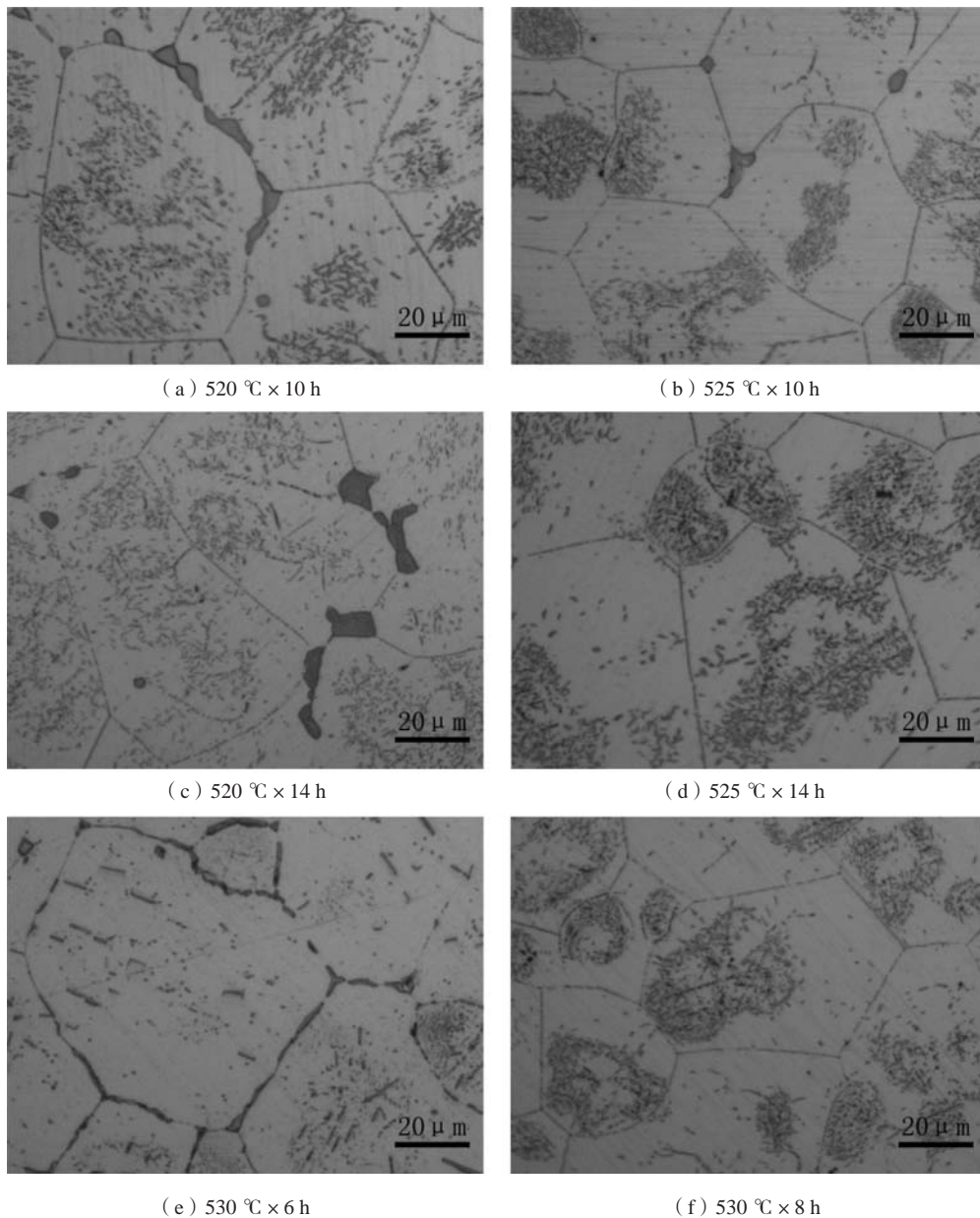


图5 不同固溶处理后合金的显微组织

Fig. 5 Microstructure of alloy with different solution treatment temperatures and holding times

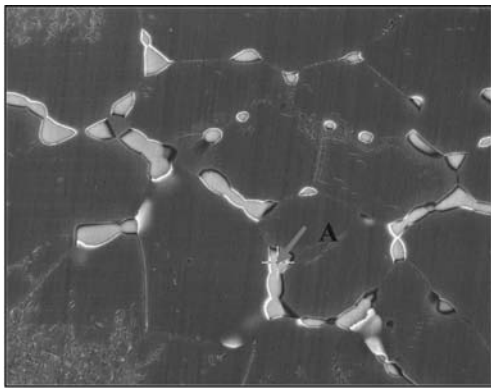
530 °C固溶处理后，晶粒粗化现象更加严重。

图6为试验合金经520 °C × 10 h固溶处理后的SEM图片及EDS分析。从图中可以看出，晶界处有第二相未完全固溶基体中，存在灰白色棒状相（A点）和块状相（B点），其中A点如图6a所示，能谱分析如图6b所示；B点如图6c所示，能谱分析如图6d所示。根据EDS

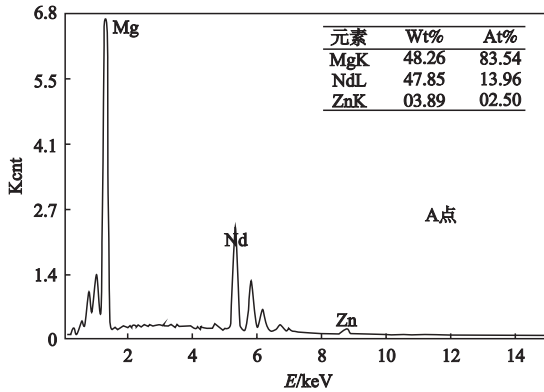
结果可以确定此相为Mg₁₂Nd相。

2.3 试验合金的时效处理

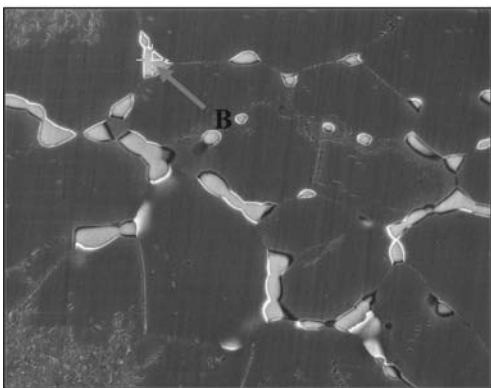
试验合金经525 °C固溶14 h淬火后，分别选定200 °C、225 °C和300 °C的3个时效温度，在5 min~130 h的时段内进行时效处理。



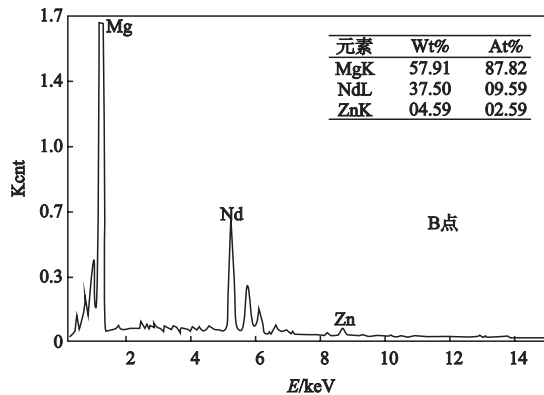
(a) 棒状相A



(b) 棒状相能谱分析图



(c) 块状相B



(b) 块状相能谱分析图

图6 试验合金固溶处理后合金晶界物的EDS分析

Fig. 6 EDS analysis of grain boundary precipitates in alloy after solution treatment

图7是不同时效温度条件下试验合金的硬度（HBW）随时效时间的变化曲线。由图7可见，不同时效温度下的试验合金时效硬化曲线均出现了硬度峰值。在200 °C时效温度条件下，时效到16 h硬度出现了最高峰值，最高峰值硬度（HBW）达82.5；在225 °C时效温度条件下，时效到3 h时出现了最高峰值硬度，最高峰值硬度（HBW）达75；而在300 °C时效温度条件下，仅时效1.5 h时就出现了最高峰值硬度（HBW）达71。确定试验合金较优时效工艺为200 °C × 16 h。试验中合金按照525 °C × 14 h，空冷处理后再进行200 °C × 16 h处理后合金的显微组织如图8所示。合金固溶时效处理后，相比固溶处理，其晶内的析出相数量明显增加，从图8b中可以看出晶内析出大量细小的黑杆状组织和亮条状组织。

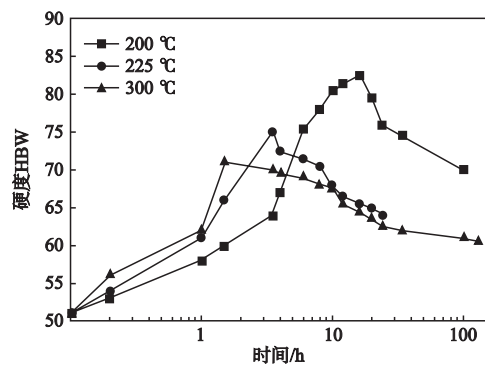
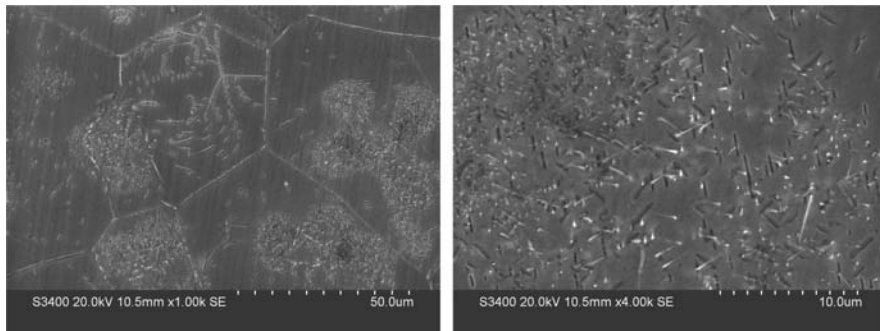


图7 固溶态试验合金在200 °C、225 °C和300 °C的时效硬化曲线

Fig. 7 The hardness-time curves for solution alloy aged at 200 °C, 225 °C and 300 °C, respectively



(a) 低倍

(b) 高倍

图8 试验合金的固相时效处理后的显微组织

Fig. 8 Microstructure of alloy after solution-aging treatment

2.4 力学性能

表1为铸态、固溶态以及峰值时效态的金属型铸造试验合金在室温以及高温下的力学性能。室温下，与铸态相比，固溶态合金伸长率得到大幅度提高（约286%），抗拉强度提高相对较小（约3.5%），屈服强度略微降低（约13%）。固溶态合金消除了铸态晶界处粗大共晶相，晶内仍存在少量细小的线状相和弥散点状相，产生固溶强化作用，使裂纹的产生和扩展变得困难，所以固溶态合金的塑性得到显著提高，抗拉强度也得到提高；而晶粒的长大使得固溶态合金的屈服强度略微降低。时效处理后（525℃×14h+200℃×16h），合金晶内析出相数量明显增加，细小的第二相粒子在晶界处的析出阻碍了位错的运动，促使合金的固溶强化和弥散强化作用得到发挥，并且网络状组织会造成成分的相对均匀化，从而使得抗拉强度和屈服强度得到大幅度提高，而伸长率明显降低。室温下，峰值时效态合金抗拉强度和屈服强度分别为295 MPa和165 MPa，伸长率降为7.5%。在250℃拉伸时平均抗拉强度和屈服强度分别为225 MPa和135 MPa，伸长率达到18.5%。从表1中可以看出，试验合金在高温250℃条件下，高温瞬时抗拉强度和屈服强度要好于ZM6，伸长率略低于1.5%。研究表明^[6-9]，稀土元素Gd的添加，

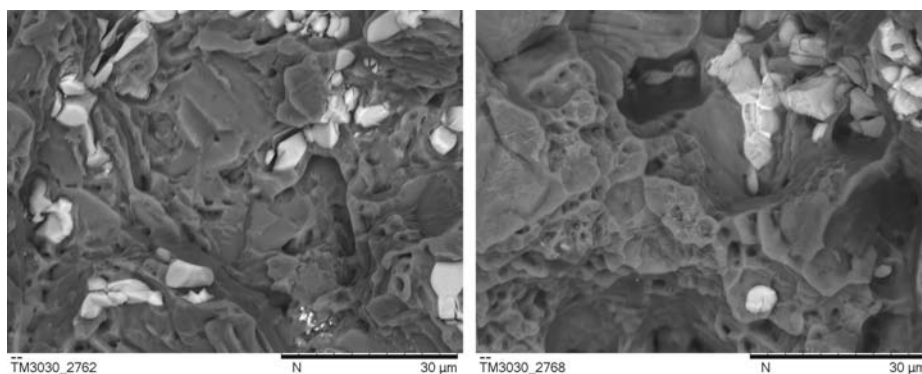
表1 不同状态下的试验合金在室温和高温下的力学性能
Table 1 Mechanical properties of alloy in as-cast and heat treated conditions at room and high temperature

合金状态	拉伸温度/℃	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A/%	
铸态	24	230	138	3.5	
T4	24	238	120	13.5	
试验合金	T6	24	295	165	7.5
	T6	250	225	135	18.5
ZM6	T6	250	188	131	20.0

在一定程度上能够提高 $Mg_{12}Nd$ 化合物相的热稳定性，抑制 $Mg_{12}Nd$ 化合物相的热扩散行为，减缓 $Mg_{12}Nd$ 化合物相的溶解速度，从而使得 $Mg_{12}Nd$ 化合物相在高温下更加稳定，起到增强晶界和钉扎基体的作用。所以试验合金的高温性能较ZM6合金得到提高^[10]。

2.5 断裂行为

图9为试验合金经T6处理后在室温和高温拉伸后断口表面的SEM形貌。图9a为室温拉伸试验合金断口表面，其主要由大量各个方向都有小解理面（非晶体学平面）和少量河流花样的大解理面（晶体学平面）以及少量二次裂纹组成。因此，时效峰值态试验合金



(a) 合金室温拉伸断口

(b) 合金高温拉伸断口

图9 合金室温和高温拉伸断口形貌

Fig. 9 Tensile fracture morphologies of alloy at room and high temperatures

的断裂机制为混合的穿晶准解理断裂和解理断裂,以准解理断裂为主。图9b所示,峰值时效态试验合金250℃时拉伸断口表面主要由较多的浅韧窝、撕裂棱、晶界以及少量二次裂纹组成。韧窝中可以观察到方块相,并且少部分韧窝中含有较大的断裂方块相,这对试验合金的高温塑性产生不利影响;此外,三角晶界处分布着大量的撕裂棱和二次裂纹,并且出现了晶界滑移现象。高温下晶界强度弱于晶内强度,因此在外力作用下,晶界率先发生移动,在三角晶界处很容易引起应力集中导致裂纹萌生。相比室温拉伸断口,其塑性特征明显增加,与其相对较高的断裂伸长率相对应(与表1对应),拉伸断裂机制为沿晶断裂。

参考文献:

- [1] ZHAO Z Y. The application of casting rare earth magnesium alloys in aviation industry [J]. Materials Engineering, 1993, 7: 8-10.
- [2] NING Z L, LIU H H, CAO F Y, et al. The effect of grain size on the tensile and creep properties of Mg-2.6Nd-0.35Zn-xZr alloys at 250℃ [J]. Mater. Sci., 2007, 42: 3908-3913.
- [3] PENG Q M, WU Y M, FANG D Q, et al. Microstructures and mechanical properties of Mg-8Gd-0.6Zr-xNd (x=0, 1, 2 and 3 mass%) alloys [J]. J. Mater. Sci., 2007, 42 (11): 3908-3913.
- [4] MIAO H W, HUANG H, SHI Y J, et al. Effects of solution treatment before extrusion on the microstructure, mechanical properties and corrosion of Mg-Zn-Gd alloy in vitro [J]. Corros. Sci., 2017, 122: 90-99.
- [5] TRIVEDI P, NUNE K C, MISRA R D K, et al. Grain refinement to submicron regime in multiaxial forged Mg-2Zn-2Gd alloy and relationship to mechanical properties [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2016, 668: 59-65.
- [6] CHEN J X, TAN L L, YU X M, et al. Effect of minor content of Gd on the mechanical and degradable properties of as-cast Mg-2Zn-XGd-0.5Zr alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35: 503-511.
- [7] 张新明, 陈健美, 邓运来, 等. Mg-Gd-Y-Nd-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): 219-226.
- [8] 李杰华. Mg-Nd-Zn-Gd/Y系镁合金组织与力学性能研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2010.
- [9] 张宝昌. 有色金属及其热处理 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1993.
- [10] 丁文江. 镁合金科学与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [11] 杨光昱, 卢鑫, 刘少军, 等. 特种铸造及有色合金 [J]. 2012, 32(4): 298-301.

3 结论

(1) 试验合金的铸态组织为近等轴晶,主要由 α -Mg基体和晶界处的(α -Mg+Mg₁₂Nd)共晶组成。

(2) 试验确定了试验合金的热处理工艺。固溶处理工艺: 525℃×14h, 空冷; 时效工艺: 200℃×16h。固溶时效处理后, 合金的晶内析出数量相比固溶处理明显增加。

(3) 合金经固溶时效处理后, 拉伸强度、屈服强度和断面收缩率在室温条件下分别为295 MPa、165 MPa和7.5%, 断裂机制以准解理断裂为主的穿晶准解理和解理的混合断裂; 在250℃条件下分别为225 MPa、130 MPa和18.5%, 断裂机制为沿晶断裂。

Microstructure and Mechanical Properties of Mg-2.6Nd-1.5Gd-0.5Zn-0.5Zr Casting Magnesium Alloy

ZHAN Liang^{1,2}, LE Qi-chi¹, FENG Zhi-jun², YUE Ye², MA Ying-bo²

(1.Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China;2.Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Foundry Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China)

Abstract:

The microstructure and mechanical properties of cast Mg-3.0Nd-1.5Gd-0.5Zn-0.5Zr alloy were investigated. The results show that the microstructure of as-cast Mg-3.0Nd-1.5Gd-0.5Zn-0.5Zr alloy consists of α -Mg matrix and (α -Mg+Mg₁₂Nd) eutectic compounds at the grain boundaries, and the grains are almost equiaxed. The appropriate heat treatment process for the alloy samples is 525℃×14h solution treatment and 200℃×16h aging treatment. The tensile strength, yield strength and elongation of the solution-aging treated alloy are 295 MPa, 165 MPa and 7.5% at room temperature and 225 MPa, 130 MPa and 18.5% at 250℃, respectively.

Key words:

magnesium alloy; heat treatment; microstructure; mechanical properties