

时效处理对 Mg-6Al-1Nd-xGd 合金组织及高温力学性能的影响

王武孝¹, 秦子禾¹, 陈晓港¹, 李武钊¹, 刘 健²

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710048; 2. 西安理工大学印刷包装与数字媒体学院, 陕西西安 710054)

摘要: 采用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、EDS能谱分析等手段研究了Mg-6Al-1Nd-xGd (0, 0.5, 1, 1.5) 合金的时效硬化行为及时效处理 (T6) 对合金高温拉伸性能的影响, 结果表明: Gd元素的加入使Mg-6Al-1Nd合金的时效过程延长, 随Gd含量的增多, 合金在200 °C时效时的硬度峰值从28 h延迟到36 h附近, 且Gd含量为1%时合金峰值硬度最大, 达到HV51.1。T6处理后, 合金的强度及塑性都有所提升, Mg-6Al-1Nd-1Gd合金在200 °C的抗拉强度为146 MPa, 伸长率为22.3%, 较铸态分别提高27.5%和29.7%, 合金表现出良好的综合高温拉伸性能。

关键词: Mg-6Al-1Nd-xGd合金; 时效硬化; 金属间化合物; 高温拉伸

作者简介:

王武孝(1966-), 男, 教授, 博士, 研究方向为轻金属强韧化及复合材料。电话: 029-82312557, E-mail: wangwuxiao@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

03-0346-05

基金项目:

国家自然科学基金 (51771146); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2019JM-180)。

收稿日期:

2020-10-22 收到初稿,
2020-11-23 收到修订稿。

镁合金作为最轻的金属结构材料之一, 在新能源汽车、5G通信、轻型武器和装备等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。然而, 由于镁合金具有密排六方结构, 室温下塑性变形滑移方向较少, 主要由(0001)基面上的两个独立的滑移方向[11 $\bar{2}$ 0]、[T2T0]来控制^[4], 导致其室温强度低、塑性差。另外, 镁合金的强化相 β -Mg₁₇Al₁₂在超过120 °C的工作条件下, 会迅速软化和粗化, 失去对位错滑移及晶界滑动的阻碍作用^[5], 造成镁合金的高温性能变差, 这两方面都严重限制了镁合金的应用。

研究表明, 添加稀土的镁合金主要的强化方式是沉淀强化和弥散强化。在合金中加入不同的稀土元素可以减少彼此在镁基体的固溶度, 从而有利于合金的沉淀强化^[6-7]。张金玲^[8]等通过研究不同La含量的AZ91合金时效硬化行为, 发现改变时效时间和La含量能够影响第二相的数量及分布, 从而提高合金的室温力学性能。崔红卫^[9]等向铸态Mg-6Al合金中添加Er元素, 发现合金的抗拉强度及伸长率受Er含量的影响, 过量的Er元素会降低材料的力学性能。Gd元素在Mg中具有优异的时效强化作用^[10] (548 °C时在Mg中最大固溶度为23.5wt.%, 200 °C时下降到3.82wt.%) , 能够在晶内弥散析出高熔点金属间化合物, 阻碍晶内的位错。稀土元素Nd是镁合金的重要强化晶界的合金化元素, 它与镁合金中的Al元素形成的金属间化合物基本分布在合金的晶界上, 能够起到强化晶界的作用。通过复合添加这两种元素, 同时实现晶内强化及晶界强化, 从而改善合金性能。因此, 研究Nd、Gd稀土元素的添加及时效工艺对合金显微组织及高温力学性能的影响十分必要。在前期研究的基础上^[11], 通过对添加不同Gd含量的Mg-6Al-1Nd合金进行固溶时效处理, 重点研究时效处理后合金的显微组织及高温力学性能的变化, 分析时效过程中不同Gd含量的Mg-6Al-1Nd合金的时效硬化行为及其作用机制, 为研发新型耐热镁合金提供基础数据。

1 试验材料与方法

将纯镁锭 (99.7%)、纯铝锭 (99.98%) 放入SG2-7.5-12A型井式电阻炉中进行

熔炼, 熔炼过程中采用RJ-2覆盖剂进行保护, 以防止合金氧化燃烧。当炉温升至700 ℃时, 炉内的纯铝及镁锭完全融化后, 加入中间合金Mg-30%Gd、Mg-30%Nd, 继续升温至740 ℃保温10 min, 扒渣后将合金液浇注于已预热到200 ℃的金属型中, 待冷却至室温, 取出铸锭。将铸锭在箱式电阻炉中进行420 ℃×24 h固溶处理, 水冷, 随后分别进行200 ℃×4、12、16、20、24、28、32、36、40、44、48 h的时效处理, 空冷。热处理时为防止试样氧化燃烧, 全程用石墨粉覆盖。

金相试样磨制、抛光后用乙二醇、醋酸、浓硝酸及蒸馏水的混合溶液进行腐蚀。在HT-2402材料试验机上进行高温拉伸试验, 拉伸速率为1 mm/min, 拉伸试样采用圆形横截面标准试样, 按照标准GB/T 6397—1986进行加工, 拉伸试样如图1所示。采用Olympus光学显微镜进行显微组织观察, 采用场发射扫描电子显微镜表征合金的相组成及断口形貌分析。采用Image-Pro Plus 6.0 分析软件对时效处理过程中Mg-6Al-1Nd-1Gd合金金属间化合物的体积分数及晶粒尺寸进行分析。

2 结果与分析

2.1 时效处理后 Mg-6Al-1Nd-xGd (0, 0.5, 1, 1.5) 合金的相组成

图2为Mg-6Al-1Nd-xGd (0, 0.5, 1, 1.5) 合金在200 ℃时效处理后的X射线衍射 (XRD) 图。可知, 时效后的Mg-6Al-1Nd合金显微组织主要由 α -Mg基体、 β -Mg₁₇Al₁₂相和Al₂Nd相三相组成。随着Gd元素的加入, Mg-6Al-1Nd-0.5Gd合金中由 α -Mg基体、 β -Mg₁₇Al₁₂相、Al₂Nd和Al₂Gd相四相组成, 出现了新相Al₂Gd。当Gd含量增加到1%时, 时效处理时脱溶的Al元素会优先与Nd、Gd稀土元素结合生成金属间化合物, 造成合金中 β -Mg₁₇Al₁₂相的衍射峰消失, 而金属间化合物Al₂Nd和Al₂Gd的衍射峰值则有所上升。

2.2 时效处理对 Mg-6Al-1Nd-xGd (0, 0.5, 1, 1.5) 合金硬度的影响

对Mg-6Al-1Nd-xGd (0, 0.5, 1, 1.5) 合金在200 ℃时不同时效时间的试样进行硬度测试, 绘制硬度变化规律曲线图, 如图3所示。

由图3可以看出, 在Mg-6Al-1Nd合金中, 添加了Gd元素后时效峰都有不同程度的后移, 这是因为Gd元素的原子半径为0.18 nm, 大于Al元素的原子半径 (0.142 9 nm), 随着Gd元素的加入, 使Al元素的扩散系数减少^[12], 从而推迟了合金的时效过程。当Gd含量为1%时, 合金硬度达到最大值HV53.1, Gd含量增加到1.5%时, 合金硬度则下降至HV38.1。合金硬度随Gd含

量变化的原因主要是Gd含量的增多, 使 β -Mg₁₇Al₁₂相数量减少甚至消失, 而Al与Nd、Gd产生的金属间化合物Al₂Nd和Al₂Gd作为硬质相, 能够对合金产生优良的弥散强化作用, 从而提高合金硬度。随着Gd含量继续增加到1.5%时, 金属间化合物会出现偏聚及粗化现象^[11], 造成应力集中, 这对合金的硬度是不利的。综合两方面作用, 造成Mg-6Al-1Nd-1.5Gd合金的硬度有所下降。

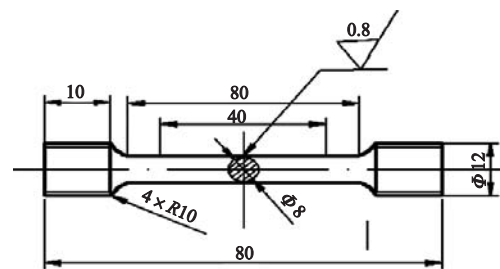


图1 拉伸试样加工图

Fig. 1 Machining drawing of tensile specimen

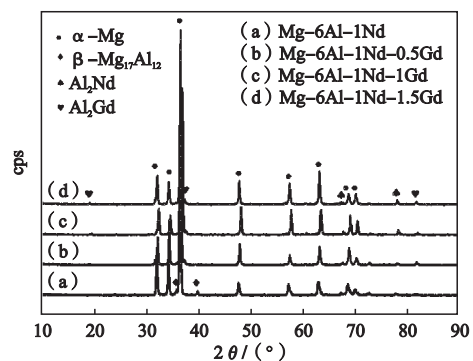


图2 时效态Mg-6Al-1Nd-xGd合金的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of Mg-6Al-1Nd-xGd alloy after aging heat-treatment

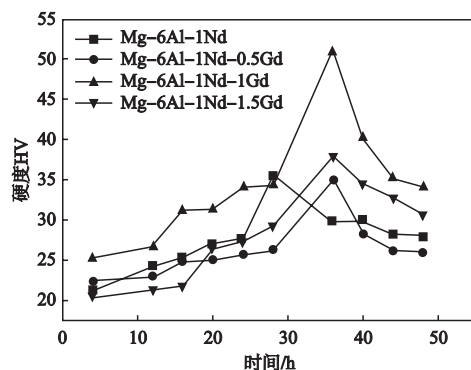


图3 不同时效处理时间Mg-6Al-1Nd-xGd (0, 0.5, 1, 1.5) 合金的硬度曲线

Fig. 3 Change of Vickers-hardness of Mg-6Al-1Nd-xGd alloy with extension of aging treatment time

另外,从图3中还可以看出,合金的显微硬度随着时效时间的增加而增加,当增加到一定程度后,显微硬度随着时间的增加而有所下降,说明合金分别经过了欠时效、峰时效和过时效三个时效阶段。为了研究合金在这三个状态下显微组织的变化,对Mg-6Al-1Nd-1Gd合金不同时效时间的显微组织进行观察,如图4所示。

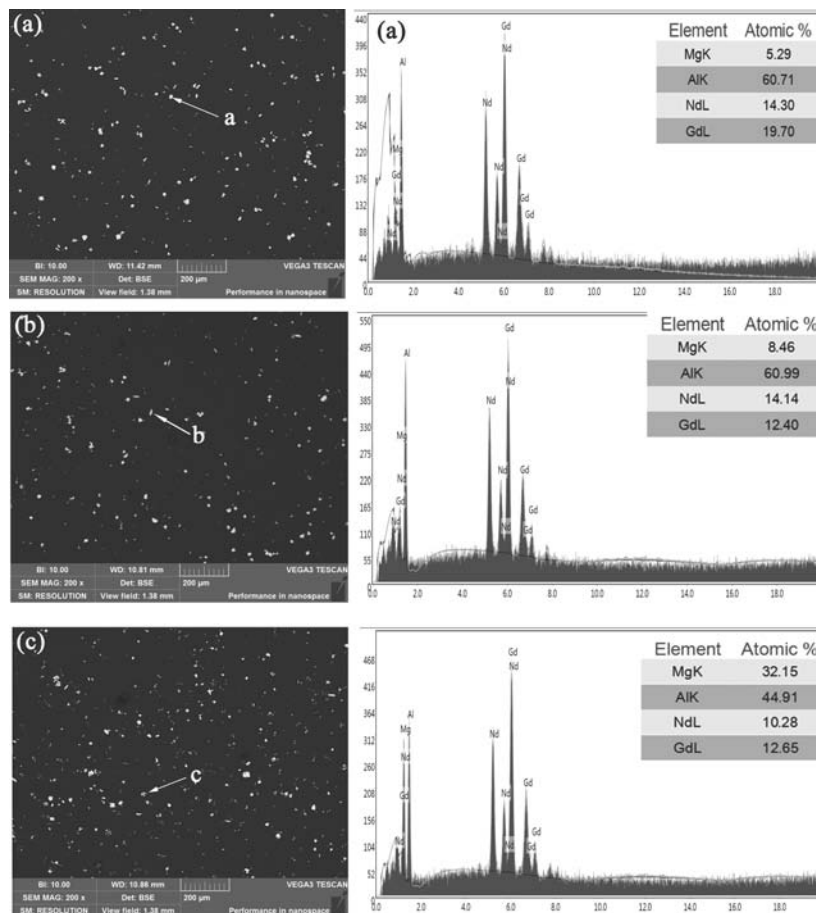
不同形貌的a、b、c三点均为金属间化合物 Al_2RE (Nd、Gd),说明时效过程中有金属间化合物的析出。时效初期(图4a),金属间化合物的体积分数较小,为1.59%。随着时效时间的增加,合金中金属间化合物的体积分数逐渐增加,到达峰时效时(图4b),金属间化合物的体积分数为1.87%,且分布较为均匀。继续增加时效时间,合金处于过时效状态(图4c),可以发现,此时金属间化合物的体积分数增大,但出现了粗化和偏聚现象。

对于合金不同时效阶段显微组织变化的原因,分析认为,合金在形成时,会有一部分Nd、Gd原子残留在 α -Mg基体中。而稀土元素Gd、Nd在镁合金中的极

限固溶度为23.5wt%和3.6wt%^[13],在时效处理过程中,它们的固溶度急剧下降,使合金表现出良好的析出强化作用。时效初期, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相已全部溶入基体中,分布在基体中的Al元素由于电负性原因会优先与Nd、Gd结合析出,随着保温时间的增加,原子的活动能力增加,析出的金属间化合物也随之增多,析出强化作用增强,合金到达峰时效状态,此时合金硬度最高。继续延长时效时间,晶内已形成的 Al_2RE (Nd、Gd)相周围Nd、Gd元素的浓度较低,根据扩散定律^[14],稀土相附近的Nd、Gd原子会扩散至 Al_2RE (Nd、Gd)相周围形核长大,造成金属间化合物的偏聚以及粗化长大,产生应力集中,此时合金处于过时效状态,合金硬度也随之减小。

2.3 时效处理对Mg-6Al-1Nd-1Gd合金高温拉伸性能的影响

为了进一步探究时效处理对合金高温力学性能的影响,在200℃的条件下对Mg-6Al-1Nd-1Gd合金铸态、固溶态(420℃×24h)以及时效态(420℃×



(a) 16 h; (b) 36 h; (c) 48 h

图4 不同时效时间的Mg-6Al-1Nd-1Gd合金SEM图

Fig. 4 SEM images of Mg-6Al-1Nd-1Gd alloy with extension of aging treatment time

24 h+200 °C × 36 h) 的高温拉伸性能进行测试, 结果如图5所示。经过热处理后的合金抗拉强度和伸长率较铸态都有所提升, T4态的抗拉强度和伸长率分别为138 MPa和24.8%。T6态的抗拉强度和伸长率分别为146 MPa和22.3%, 较铸态时的抗拉强度分别提升了18.7%和27.5%, 伸长率提升了44.2%和29.7%, 其中T6态合金的抗拉强度达到最大值, T4态合金的伸长率达到最大值。

T6态合金抗拉强度提高的原因主要是源于弥散强化和析出强化作用。经过较长时间的固溶时效处理, Al_2Nd 和 Al_2Gd 金属间化合物体积分数有所增加, 对拉伸过程中产生的位错有良好的阻碍作用^[15]。另外, $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相在超过120 °C时会出现软化现象^[5], 这对合金的高温力学性能是不利的。经过固溶处理, $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相溶入基体中, 在随后的时效处理中, 基体中的Al会优先与Nd、Gd元素结合生成热稳定性良好的金属间化合物, 使 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相不再析出, 以上因素使T6态合金抗拉强度升高。

图6为200 °C下的Mg-6Al-1Nd-1Gd合金热处理前后的拉伸断口形貌, 可以发现, 铸态时合金的断面主要由韧窝及撕裂棱组成, 是典型的准解理断裂^[16]。T4态时合金断面由撕裂棱、韧窝及解理面组成, 但总体

韧窝数量较铸态时有所增多, 而T6态的撕裂棱较多, 但韧窝较T4态时浅(图6b、c)。另外, 在T6态的断口中发现了部分偏聚的 Al_2RE (Nd、Gd)相, 如图6d所示。分析认为, 合金中原子在高温条件下的活动能力增加, 位错运动能力也随之增加, 而分布于合金晶内及晶界的高硬度金属间化合物 Al_2RE (Nd、Gd)在拉伸过程中能够阻碍位错运动^[17], 但偏聚的 Al_2RE (Nd、Gd)相会成为微孔形成的核心, 产生小而浅的韧窝, 因此会导致合金高温塑性的降低。

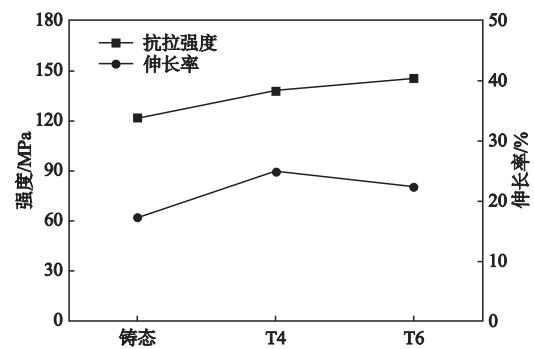
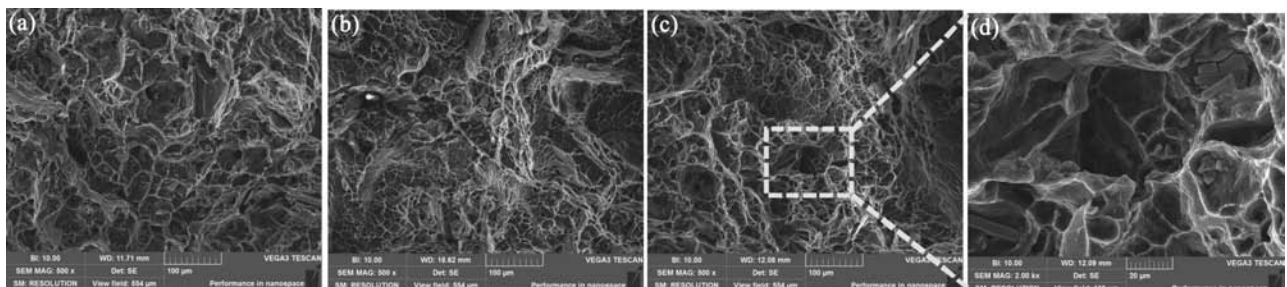


图5 热处理前后Mg-6Al-1Nd-1Gd合金在200 °C时拉伸力学性能
Fig. 5 Tensile mechanical properties of Mg-6Al-1Nd-1Gd alloy at 200 °C



(a) 铸态

(b) T4态

(c) T6态

(d) c图的局部放大

图6 Mg-6Al-1Nd-1Gd合金在200 °C时拉伸断口形貌

Fig. 6 Tensile fracture morphology of Mg-6Al-1Nd-1Gd alloy at 200 °C

3 结论

(1) 不同Gd含量的Mg-6Al-1Nd合金在200 °C时效后, 组织中出现了新相 Al_2Gd , 且随着Gd元素的增加, 时效处理后合金中的 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相含量减少, 当Gd含量为1%时, 时效处理后的合金几乎检测不到 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 相的存在。

(2) Gd元素的加入使Mg-6Al-1Nd合金的时效过程延长, 不同Gd含量的合金在200 °C时效, 硬度峰值延长至36 h左右, 且Gd含量为1%时合金硬度最大, 达到HV51.1。

(3) T6处理后, 合金的强度及塑性都有所提升, 合金在200 °C下的抗拉强度为146 MPa, 伸长率为22.3%, 较铸态分别提高27.5%和29.7%, 合金表现出良好的综合高温拉伸性能。

参考文献:

- [1] LUO Q, GUO Y L, LIU B, et al. Thermodynamics and kinetics of phase transformation in rare earth-magnesium alloys: A critical review [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 44: 171-190.
- [2] MA Z D, MA L N, LIU G, et al. Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical property of Mg-6Zn-1Cu-0.5Ce alloy [J]. *Vacuum*, 2018, 157: 1-8.
- [3] MENG M, CHE X, ZHANG Z M, et al. Study on the hot tensile behavior, microstructure and fracture of Mg-13Gd-4Y-2Zn-0.5Zr alloy [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5 (5): 056530.
- [4] WANG J, LUO L, HUO Q H, et al. Creep behaviors of a highly concentrated Mg-18wt%Gd binary alloy with and without artificial aging [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 1036-1045.
- [5] MAJHI J, DAS T, BASU A, et al. An analysis of microstructure and impression creep response of squeeze-cast AZ91-xBi-ySr alloys [J]. *Materials Science and Technology*, 2020, 36 (6): 731-742.
- [6] MO N, MCCARROLL I, TAN Q Y, et al. Roles of Nd and Mn in a new creep-resistant magnesium alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 779: 139152.
- [7] JIN X Z, XU W C, LI K L, et al. Influence of heat treatment on the evolution of microstructure and mechanical properties of Mg-7Gd-5Y-0.6Zn-0.8Zr magnesium alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 729: 219-229.
- [8] 张金玲, 冯芝勇, 胡兰青, 等. 不同La含量AZ91合金的时效硬化行为 [J]. *金属学报*, 2012, 48 (5): 607-614.
- [9] 崔红卫, 张甜甜, 余晖, 等. 稀土Er对铸态Mg-6Al合金显微组织和力学性能的影响 [J]. *铸造*, 2017, 66 (12): 1256-1261.
- [10] PORBAHARI B, EMAMY M, MIRZADEH H. Synergistic effect of Al and Gd on enhancement of mechanical properties of magnesium alloys [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27 (2): 228-235.
- [11] 王武孝, 王娜, 秦子禾, 等. Gd对Mg-6Al-1Nd合金高温蠕变行为与力学性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2020, 41 (9): 67-75.
- [12] 张莎, 王武孝, 申情, 等. 热处理对Al₂O₃/Mg-6Al-0.5Nd-xGd复合材料组织及硬度的影响 [J]. *金属热处理*, 2019, 44 (4): 109-113.
- [13] WANG X D, DU W B, LIU K, et al. Microstructure, tensile properties and creep behaviors of as-cast Mg-2Al-1Zn-xGd (x=1, 2, 3, and 4wt.%) alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 522: 78-84.
- [14] 崔忠圻, 覃耀春. *金属学与热处理* [M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 43-45.
- [15] 李梅菊, 丁雨田. 稀土元素Gd和Sm对AZ81镁合金组织及力学性能的影响 [J]. *铸造*, 2015, 64 (2): 105-109.
- [16] 杨庆波, 吴迪, 陈荣石, 等. Gd元素含量对砂型铸造Mg-Gd-Y合金微观组织和力学性能的影响 [J]. *铸造*, 2015, 64 (9): 887-892.
- [17] 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 and Engineering: A*, 2017, 680: 39-46.

Effect of Aging Treatment on Microstructure and High Temperature Mechanical Properties of Mg-6Al-1Nd-xGd Alloy

WANG Wu-xiao¹, QIN Zi-he¹, CHEN Xiao-gang¹, LI Wu-zhao¹, LIU Jian²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi, China; 2. Faculty of Printing, Packaging Engineering and digital media technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract:

Age hardening behavior of Mg-6Al-1Nd-xGd(0, 0.5, 1, 1.5) alloys and effect of aging treatment on mechanical properties of Mg-6Al-1Nd-1Gd alloy were investigated by means of optical microscope (OM) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results show that when alloys with different Gd content are aged at 200 °C, the time of reaching the peak hardness is prolonged from 28 h to 36 h and the peak hardness of the alloy is the largest to HV51.1 when the Gd content is 1%. After T6 treatment, the strength and plasticity of the alloy have been improved. The tensile strength and elongation of the alloy at 200 °C are 146 MPa and 22.3%, respectively, which are 27.5% and 29.7% higher than those in the as-cast state, respectively.

Key words:

Mg-6Al-1Nd-xGd alloys; age hardening; intermetallic compound; high temperature tensile