

# Gd 元素添加对铸态 AS41 合金组织和性能的影响

许美贤, 高建中, 张增耀, 王红霞

(太原理工大学材料科学与工程学院, 山西太原 030024)

**摘要:** 为研究Gd元素对Mg-4Al-1Si合金组织与拉伸性能的影响, 制备了Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) 合金。利用OM、SEM、XRD、万能电子试验机等分析了合金的显微组织、相组成, 测试了拉伸性能。结果表明: 第二相尺寸和分布在加入Gd元素后得到显著改善, Gd与合金中Si结合形成新的 $Si_3Gd_3$ 相,  $Mg_2Si$ 相由大尺寸鱼骨状变成短小杆状, 少量 $Mg_{17}Al_{12}$ 以颗粒状均匀分布。与Mg-4Al-1Si合金相比, 添加Gd元素有效提高了合金的抗拉强度和伸长率。Gd含量为1wt.%时, 合金的综合力学性能最佳, 其中抗拉强度达到119.7 MPa, 屈服强度为62.3 MPa, 伸长率达到5.5%。

**关键词:** Gd元素; 稀土镁合金; 显微组织; 力学性能

## 作者简介:

许美贤(1976-), 女, 工程师, 主要研究方向为镁合金成形工艺。电话: 13403694832, E-mail: xmeixianty@163.com

中图分类号: TG292

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)11-1167-05

## 基金项目:

山西省重大专项资助项目(20191102008); 山西省镁基材料电脉冲辅助成形科研设施与仪器共享服务平台项目(201805D141005)。

## 收稿日期:

2020-06-27 收到初稿,  
2020-09-01 收到修订稿。

镁合金被认为是目前最轻的金属结构材料, 素有“二十一世纪绿色工程材料”之称, 对实现结构轻量化有着广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。镁合金比强度高、减震性好, 具有良好的铸造和机械加工性能, 可以用于交通、航天、医疗等各个领域的零部件制造<sup>[2]</sup>。然而镁的晶体结构为密排六方, 塑性较差, 抗蠕变性能和耐腐蚀性能不强, 使镁合金难以广泛应用。目前, Mg-Al-Si系(AS系列)合金由于铸造性能良好、室温性能较高而受到广泛关注。但是, Mg-Al-Si系合金中存在网状的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相和大尺寸的 $Mg_2Si$ 相, 导致合金的室温力学性能降低。开发具有高温性能的Mg-Al-Si系合金, 就要降低 $Mg_{17}Al_{12}$ 相和 $Mg_2Si$ 相的尺寸, 并改善相的形态。国内外专家学者发现, 通过快速凝固、热挤压、热处理等加工技术<sup>[3-6]</sup>, 以及添加Y、Ba、Sb、P、Ca<sup>[7-10]</sup>等元素进行变质处理会改善 $Mg_2Si$ 的形貌, 从而提高合金的室温力学性能。但是关于稀土元素Gd对合金中 $Mg_2Si$ 的改性作用的研究非常有限。近些年, 鉴于Gd元素表面活性高, 易富集于凝固界面前沿的优势, 在具有 $Mg_2Si$ 相的镁合金以及铝合金中, 利用元素Gd来细化 $Mg_2Si$ 相成为研究重点<sup>[11]</sup>。但是Gd会与合金形成何种第二相, 以及Gd会对 $Mg_{17}Al_{12}$ 相和 $Mg_2Si$ 相产生何种影响尚不明确。因此, 本试验基于Mg-4Al-1Si(AS41)合金, 熔炼制备了Mg-4Al-1Si-xGd( $x=0, 1, 2$ , 质量分数, 下同)合金, 研究Gd含量对AS41合金中第二相形貌、尺寸和分布及拉伸性能的影响规律。

## 1 试验材料与方法

本试验制备Mg-4Al-1Si-xGd( $x=0, 1, 2$ )目标合金。原材料采用镁锭(99.9%)、铝锭(99.9%)。将所有原材料去除氧化皮后称重, 在180℃下烘干预热。将镁块和铝块在电阻炉中保温10 min并升温至720℃, 熔化后撇去表面浮渣。随后加入中间合金Al-30Si, 升温至750℃保温30 min。再次撇去浮渣后加入中间合金Mg-30Gd, 保温30 min。接着对熔体进行超声振动20 min。降温至720℃时, 将熔体迅速浇注至内径为75 mm的圆柱形铜模中。熔炼和浇注过程需要在保护气氛下进行。本试验采用的保护气氛为 $CO_2+SF_6$ , 气体比例为40:1。

采用Leica 2700M型金相显微镜、TD-3500型X射线衍射仪、MIRA3 TESCAN型扫描电子显微镜 (SEM) 进行合金组织形貌与相结构表征, 并用配备的能谱仪 (EDS) 测定元素含量。利用Image-Pro Plus软件对SEM组织照片 (10张) 进行第二相体积统计分析。金相试样取自浇注棒材距底面10 mm的横截面处。金相样品需要抛光和腐蚀处理, 采用砂纸对金相试样进行打磨, 粒度范围为400<sup>#</sup>~3000<sup>#</sup>, 然后用4000<sup>#</sup>水磨砂纸进一步磨制, 打磨抛光后用无水乙醇清除污渍, 进行腐蚀, 铸态合金的腐蚀剂为4vol%的硝酸酒精溶液。

采用DNS100万能电子试验机进行拉伸试验。图1为试样的形状和尺寸。试样取自铸棒中心并沿纵向截取。拉伸前试样用砂纸打磨至光滑无划痕, 同种材料的试样进行至少三次重复试验, 拉伸结果取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 Mg-4Al-1Si-xGd 合金的相结构与显微组织

图2为Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) 铸态合金的XRD图。分析表明, Mg-4Al-1Si-xGd铸态合金主要包含 $\alpha$ -Mg、 $Mg_{17}Al_{12}$ 和 $Mg_2Si$ 三种相, 第二相 $Si_3Gd_5$ 随着Gd的加入出现, 随着Gd含量的增加, 新相 $Si_3Gd_5$ 增多。

图3为铸态Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) 合金的光学显微组织照片和SEM形貌。表1为EDS数据。由图3a、b可见Mg-4Al-1Si合金中 $\alpha$ -Mg相呈团絮状, 平均尺寸为80  $\mu m$ ; 在Mg-4Al-1Si基体和晶界上分布着鱼骨状或不规则块状的第二相 (记为A相和B相), 结合表1的EDS数据分析, A相只含Mg和Si元素, 可知A相为鱼骨状、尺寸约为42  $\mu m$ 的 $Mg_2Si$ 相。同理B相为 $Mg_{17}Al_{12}$ 相, 由于Al含量的限制, 其体积分数较小, 约为0.672%。添加1%的稀土元素Gd后合金组织如图3c、d,  $\alpha$ -Mg基体由团絮状转变为粗大的树枝晶, 二次枝晶臂间距约20  $\mu m$ , 第二相分布于 $\alpha$ -Mg枝晶间;  $Mg_2Si$ 相由大尺寸鱼骨状转变为细小的短杆状 (记为C相), 平均尺寸约为24  $\mu m$ , 体积分数降低, 团聚大大减少;  $Mg_{17}Al_{12}$ 相由不规则块状变为颗粒状 (记为D相), 其体积分数与Mg-4Al-1Si合金相比并无较大变化, 约为0.661%, 说明Gd的添加优化了 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的形态, 但并不影响相的体积分数, 这与XRD数据并未显示Al-Gd相的结果一致。另外, 在短杆状相端点处出现新的相 (记为E相), 形态与前两者明显不同。结合XRD数据及表1中E相成分比例, E相可能为 $Si_3Gd_5$ 相。添加2% Gd元素后组织见图3e、f, 与Mg-4Al-1Si-1Gd合金相比,  $\alpha$ -Mg相尺寸变化不大,  $Mg_2Si$ 相和 $Mg_{17}Al_{12}$ 相形态及分布变化不大, 但是出现了大块的第二相 (记为Y相和F相), 根据表1中EDS数据分析, 大体积

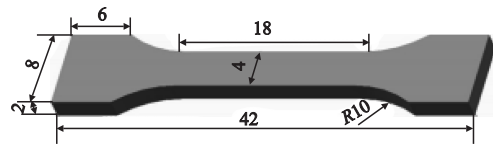


图1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 Tensile specimen size

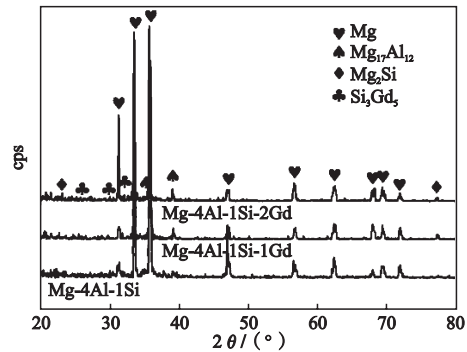


图2 Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) 铸态合金的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) as-cast alloys

表1 铸态Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) 合金EDS数据  
Table 1 EDS analysis results of as-cast Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) alloys

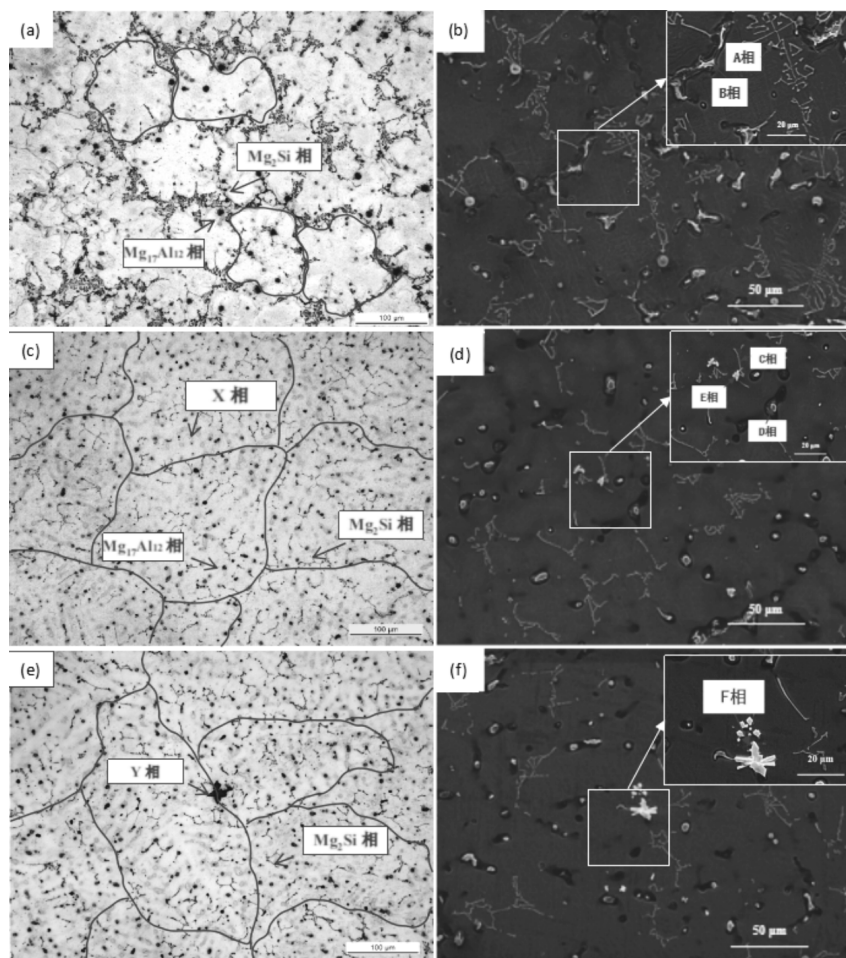
测量位置	相结构	Mg/%	Al/%	Si/%
A	鱼骨状	77.3	0.7	22.0
B	不规则块状	68.0	31.9	0.1
C	短小杆状	75.3	24.7	0
D	颗粒状	67.3	32.7	0
E	块状	46.9	2.3	22.3
F	大块状	49.3	0.0	22.0

的F相也是 $Si_3Gd_5$ 相。说明Gd元素添加量达到2%时开始导致过合金化。

添加Gd元素后,  $\alpha$ -Mg基体形貌由团絮状改变为枝晶状与Gd元素促进形核核心增加和过冷度增大有关。Mg、Al、Si和Gd的电负性分别为1.31、1.61、1.80和1.20<sup>[12, 17]</sup>。Gd与Si、Mg与Gd、Al与Gd以及Mg与Si的电负性差值分别为0.60、0.11、0.41和0.51, 两元素电负性相差越多, 两原子相互结合力越大, 形成的化合物越稳定, 因此合金中优先形成Gd-Si相和Mg-Si相。 $Si_3Gd_5$ 的吉布斯自由能远远小于 $Mg_2Si$ <sup>[12]</sup>, 因此 $Si_3Gd_5$ 在合金中更容易生成, 随着Gd含量继续增加,  $Si_3Gd_5$ 相数量增加, 尺寸增大。合金液开始凝固时, 高熔点的 $Si_3Gd_5$ 相 (1700  $^{\circ}C$ ) 优先析出<sup>[13]</sup>,  $Mg_2Si$ 相 (1085  $^{\circ}C$ ) 次之<sup>[12]</sup>, 初生的 $\alpha$ -Mg也开始形核。由于 $Si_3Gd_5$ 相为hcp结构, 点阵常数 $a=0.387$  nm,  $c=0.418$  nm<sup>[14]</sup>, 与 $\alpha$ -Mg错配度较小, 且 $\alpha$ -Mg低指数棱柱面

(2211)和 $Mg_2Si$ 的低指数(100)面之间的错配度为8.82%<sup>[15]</sup>,根据BRAMFITT建立的二维点阵错配度模型计算理论<sup>[16]</sup>, $Si_3Gd_5$ 和 $Mg_2Si$ 相可作为 $\alpha$ -Mg异质形核的核心,因此提高了合金在凝固过程中非均匀形核速率;另一方面,未添加Gd元素时,成分过冷较小,先从液相析出的 $\alpha$ -Mg初晶只在晶胞上长出锯齿形二次枝晶而呈团絮状,添加Gd元素后,合金凝固时温度下降 $\alpha$ -Mg形核迅速生长,将大量的Gd、Si、Al排出到固液界面前沿,形成较大的成分过冷,晶胞上长出锯齿形二次枝晶快速生长,而且金属型铸造冷却速度较快,使热传递的方向性降低且降低了元素的扩散率,使得二次枝晶只能沿一定方向生长,形成间距较小的树枝晶团。生长过程中二次枝晶生长相互搭接,在枝晶间隙形成较多分布均匀的独立小液岛,液岛中Al含量较高,达到Mg-Al共晶成分,离异析出 $Mg_{17}Al_{12}$ 相,析出过程中,凝固前沿Gd元素富集和 $\alpha$ -Mg枝晶的阻碍其作用使其由不规则块状变成颗粒状。

$Mg_2Si$ 相数量减少,形态由团絮的大尺寸鱼骨状变为短小杆状,且分散均匀。主要是由于Gd元素引入首先形成了 $Si_3Gd_5$ 相,消耗了部分Si元素,导致 $Mg_2Si$ 相数量减少。Gd元素作为表面活性元素,更容易富集在 $Mg_2Si$ 相生长的前沿,产生较大的成分过冷,促进 $Mg_2Si$ 相形核的同时,也阻碍其生长;另一方面, $Si_3Gd_5$ 虽然不能作为 $Mg_2Si$ 相的异质形核粒子,但都是存在于固液界面前沿,阻碍 $Mg_2Si$ 相的生长(图3c、d中E相),使得 $Mg_2Si$ 相无法生长成粗大汉字状,尺寸变小<sup>[12]</sup>;第三,合金中1%Si属于亚共晶组织,凝固时 $Mg_2Si$ 相和 $\alpha$ -Mg以离异共晶方式生长,随温度下降及成分过冷,新析出的 $Mg_2Si$ 依附在原有的 $Mg_2Si$ 上继续长大,离异共晶 $\alpha$ -Mg则依附于先共晶 $\alpha$ -Mg固溶体上,形成 $\alpha$ -Mg+ $Mg_2Si$ 的共晶团,Gd元素的添加使 $\alpha$ -Mg相枝晶间距减小,限制了 $Mg_2Si$ 相生长,使共晶团中的 $Mg_2Si$ 相更加细小,且均匀分布在 $\alpha$ -Mg枝晶间。



(a)、(b) Mg-4Al-1Si; (c)、(d) Mg-4Al-1Si-1Gd; (e)、(f) Mg-4Al-1Si-2Gd

图3 铸态Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ )合金的显微组织

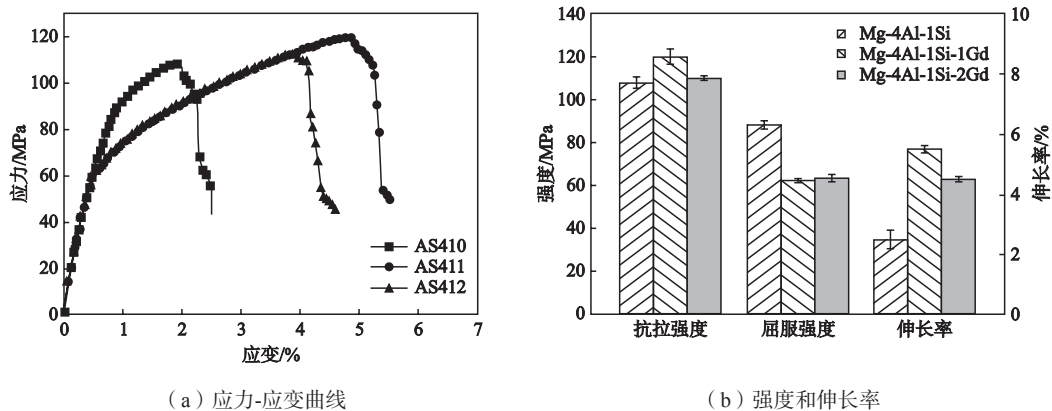
Fig. 3 Microstructures of as-cast Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) alloys

## 2.2 Gd 元素对铸态 Mg-4Al-1Si-xGd 合金力学性能的影响

图4为铸态Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) 合金的室温拉伸应力-应变曲线及对应的拉伸性能变化规律图。由图可见, 铸态Mg-4Al-1Si的抗拉强度为107.7 MPa、屈服强度为88.2 MPa, 伸长率为2.5%。添加1%的稀土Gd元素后, 合金的抗拉强度提高了11.1%, 为119.7 MPa; 伸长率提高了120%, 为5.5%, 然而屈服强度下降至62.3 MPa。添加2%的稀土元素Gd后, 合金抗拉强度和伸长率与Mg-4Al-1Si-1Gd合金相比略有下降, 分别为110 MPa和4.5%, 屈服强度变化不大, 为63.5 MPa。添加Gd元素后合金抗拉强度和伸长率提高

是由于添加Gd元素后,  $\alpha$ -Mg相由团絮状变为间距较小的枝晶状,  $Mg_2Si$ 相由大尺寸鱼骨状变为短小杆状, 棱角变圆, 分布均匀,  $Mg_{17}Al_{12}$ 相也由较大尺寸的不规则块状变为尺寸较小的颗粒状, 对基体的割裂作用减小。合金中缺少了部分第二相颗粒, 削弱了第二相颗粒对晶界的钉扎作用, 拉伸时第二相对位错的阻碍作用下降, 造成了屈服强度的降低。

Gd含量越多, 屈服强度下降值越大, Mg-4Al-1Si-2Gd合金与Mg-4Al-1Si-1Gd合金相比, 抗拉强度和伸长率略有下降主要是由于生成的 $Si_3Gd_5$ 相长大, 对基体的割裂作用导致的。



(a) 应力-应变曲线

(b) 强度和伸长率

图4 铸态Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) 合金的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of as-cast Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) alloys

## 3 结论

(1) 在Mg-4Al-1Si合金中引入1wt.%的稀土元素Gd,  $\alpha$ -Mg相由团絮状变为枝晶间距较小的树枝晶团。Gd元素与部分Si元素生成 $Si_3Gd_5$ 相, 造成合金中 $Mg_2Si$ 体积分数下降, Gd元素富集在合金凝固界面前沿造成成分过冷以及 $Si_3Gd_5$ 相的阻碍作用,  $Mg_2Si$ 相由粗大的鱼骨状变为细小的短杆状;  $Mg_{17}Al_{12}$ 相较少, 以离异共晶方式在有限的空间内析出形成颗粒状。Gd含量提高到2wt.%时开始导致过合金化, 会出现大块 $Si_3Gd_5$ 第二相。

(2) 在Mg-4Al-1Si合金中引入的稀土元素Gd, 提高了合金的抗拉强度和伸长率, 但是由于第二相数量减少, 对晶界和位错的钉扎作用减小, 屈服强度会下降。Gd含量为1wt.%时, Mg-4Al-1Si-1Gd合金性能较好, 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为119.7 MPa、62.3 MPa和5.5%。

### 参考文献:

- [1] 曾小勤, 王渠东. 镁合金应用新进展 [J]. 铸造, 1998 (11): 39-43.
- [2] PAN F, YANG M, CHEN X. A review on casting magnesium alloys: modification of commercial alloys and development of new alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32 (12): 1211-1221.
- [3] MABUCHI M, HIGASHI K. Strengthening mechanisms of Mg-Si alloys [J]. Acta Materialia, 1996, 44 (11): 4611-4618.
- [4] LU Y Z, WANG Q D, ZENG X Q, et al. Behavior of Mg-6Al-xSi alloys during solution heat treatment at 420 °C [J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 301 (2): 255-258.
- [5] MABUCHI M, KUBOTA K, HIGASHI K. Effect of hot extrusion on mechanical properties of a Mg-Si-Al alloy [J]. Materials Letters, 1994, 19 (5-6): 247-250.
- [6] MABUCHI M, KUBOTA K, HIGASHI K. High strength and high strain rate superplasticity in a Mg-Mg<sub>2</sub>Si composite [J]. Scr Metall Mater, 1995, 33: 331-335.
- [7] JIANG Q C, WANG H Y, WANG Y, et al. Modification of Mg<sub>2</sub>Si in Mg-Si alloys with yttrium [J]. Materials Science & Engineering A,

- 2005, 392 (1-2): 130-135.
- [8] 陈可, 李子全, 刘劲松, 等. Ba对原位自生Mg<sub>2</sub>Si/Mg-Zn-Si复合材料组织与力学性能的影响 [J]. 材料工程, 2010 (4): 63-68.
- [9] ALIZADEH R, MAHMUDI R. Effects of Sb addition on the modification of Mg<sub>2</sub>Si particles and high-temperature mechanical properties of cast Mg-4Zn-2Si alloy [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509 (37): 9195-9199.
- [10] KIM J J, KIM D H, SHIN K S, et al. Modification of Mg<sub>2</sub>Si morphology in squeeze cast Mg-Al-Zn-Si alloys by Ca or P addition [J]. Scripta Materialia, 1999, 41 (3): 333-340.
- [11] 王武孝, 申情, 张莎, 等. 复合添加Gd与Ca对Mg-7Al-1Si镁合金显微组织及蠕变性能的影响 [J]. 铸造, 2014, 63 (10): 1038-1042.
- [12] YE L, HU J, TANG C, et al. Modification of Mg<sub>2</sub>Si in Mg-Si alloys with gadolinium [J]. Materials Characterization, 2013, 23 (11): 1-6.
- [13] 崔斌, 杨柳, 邓运来, 等. 添加元素对Mg-3Si合金组织影响 [J]. 材料工程, 2017, 45 (3): 95-101.
- [14] HUANG M, SCHLAGEL D L, SCHMIDT F A, et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Gd-Si system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 441 (1): 94-100.
- [15] 谢超华, 霍瑞, 李亚娥, 等. Si含量对原位内生Mg<sub>2</sub>Si/Mg-9Al复合材料组织及力学性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2014, 43 (6): 122-125.
- [16] BRAMFITT B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron [J]. Metallurgical Transactions, 1970 (7): 1987-1995.
- [17] 李健. Mg-Al-Si-RE耐热镁合金的制备及组织性能研究 [D]. 南昌大学, 2018.

---

## Effect of Gd Element Addition on Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast AS41 Alloy

XU Mei-xian, GAO Jian-zhong, ZHANG Zeng-yao, WANG Hong-xia

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China )

### Abstract:

In the experiment, Mg-4Al-1Si-xGd ( $x=0, 1, 2$ ) alloys were fabricated to study the effect of Gd element on the microstructure and tensile properties of Mg-4Al-1Si alloy. By means of OM, SEM, XRD and universal the electronic testing machine, the microstructure and phase constituents were analyzed, the tensile properties were tested. The results show that the addition of Gd element improves the size and distribution of the second phase; Gd combines with Si in the alloy to form a new Si<sub>3</sub>Gd<sub>5</sub> phase; the fishbone-like large-sized Mg<sub>2</sub>Si phase becomes short rods, and a small amount of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase uniformly distribute in the granular form. Compared with the Mg-4Al-1Si alloy, the addition of Gd element improves the tensile strength and elongation of the alloy. When the Gd content is 1wt.%, the alloy has the good combination of the mechanical properties,, among which the tensile and yield strengths as well as the elongation reach 119.7 MPa, 62.3 MPa and 5.5%, respectively.

### Key words:

Gd element; rare earth magnesium alloy; microstructure; mechanical properties