

Li 对快速凝固 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金 微观组织和力学性能的影响

王力鹏, 边丽萍, 赵元亮, 曾航航, 梁伟, 赵兴国

(太原理工大学 山西省先进镁基材料重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 考察了快速凝固条件下不同含量 Li 元素添加对长周期有序结构相增强 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金微观组织和力学性能的影响。结果表明, 随着 Li 元素的添加, 铸态合金中 Gd、Zn 溶质原子在镁基体晶粒中的过饱和度降低、 $(Mg,Zn)_3Gd$ 晶界析出相增加、镁基体晶粒尺寸减小。而固溶处理后, 随着 Li 含量的增加, 合金中 14H 型长周期堆垛有序结构相 (LPSO) 的形成受到抑制, 同时纳米/亚微米 $(Mg,Zn)_3Gd$ 颗粒相大量析出, 当 Li 为 7.6 at% 时合金中 LPSO 相急剧减少。经热挤压变形后, 合金中块状 14H 相发生扭折分层开裂、层片状 14H 相发生不同程度溶解、 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相破碎细化、基体发生不同程度再结晶; 不加 Li 的 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 表现出最佳的力学性能 ($R_m=325$ MPa, $\delta=9.5\%$), 而含 Li 合金则随 Li 含量的增加, 力学性能逐步下降。对合金在不同条件下的组织转变机理及力学行为变化进行了分析。

关键词: Mg-Gd-Zn 合金; 长周期堆垛有序结构; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3223-05

稀土镁合金 (Mg-RE) 的室温和高温力学性能优良、耐热性好、抗腐蚀能力及抗高温蠕变性能强, 在 Mg-RE 合金中添加少量 Zn 元素形成一种新的长周期堆垛有序结构相 (long period stacking ordered phase, LPSO 相) 可进一步提高合金的室温力学性能和抗高温蠕变性能, 呈现出巨大的应用潜力^[1-3]。因此, 含 LPSO 相的稀土镁合金成为近年来镁合金研究领域的一大热点。2001 年, Kawamura^[4]等通过快速凝固粉末冶金法制备出屈服强度高 600 MPa、延伸率达到 5% 的 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 镁合金, 其高强韧性是由于合金中存在长周期堆垛有序结构相 (LPSO)。但常规熔炼铸造在晶界处形成的粗大块状长周期有序结构相强度高、硬度大, 在后续热挤压过程中难以细化, 对进一步提高稀土镁合金的力学性能不利。

Li 作为表面活性元素, 少量添加将对镁合金组织有明显细化作用^[5-8]; 同时, Li 能够降低 Mg 的 c/a 比, 显著提高镁合金的塑性^[9-11]。Zhang^[12]等对 $Mg-8Li-6Y-2Zn$ (质量分数, %) 合金研究发现, Li 虽然抑制了铸态 Mg-Y-Zn 合金中 18R LPSO 的析出, 但通过后续热处理可以有效控制 LPSO 相的析出方式、数量和形态。Wei^[13]等人对 $Mg_{96-x}Gd_3Zn_1Li_x$ ($x=0, 2, 4, 6$, at%) 合金进行热处理实验表明, 一定量 Li 的加入能够抑制晶界上块状 LPSO 相的析出而不影响晶内细层片状 LPSO 相含量,

从而使合金获得优异的力学性能 ($R_m=226$ MPa, $\delta=5.8\%$)。此外, 相比于普通重力铸造, 快速凝固一方面可以得到细小的晶粒组织, 另一方面使 Gd、Zn 元素在非平衡凝固状态下降低成分偏析, 为后续通过热处理控制 LPSO 结构、形状、大小和分布提供条件。因此, 本研究在快速凝固条件下, 以 $Mg_{96.5-x}Gd_{2.5}Zn_1Li_x$ ($x=0.0, 3.9, 7.6$, at%) 合金为研究对象, 探究不同含量的 Li 添加对含 LPSO 增强相的镁合金组织与力学性能的影响。

1 实验

制备了 3 种成分为 $Mg_{96.5-x}Gd_{2.5}Zn_1Li_x$ ($x=0.0, 3.9, 7.6$, at%) 的合金。以纯 Mg(99.9%)、Zn(99.9%)、Li(99.9%)、Mg-30Gd 为原料, 在氩气保护的磁悬浮熔炼炉中进行熔炼, 熔炼均匀后通过铜模吸铸得到 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ 的铸棒。铸棒用铝箔包裹、埋于装有石墨粉的铁桶中, 在 SX-2-8-10 箱式高温电阻炉中进行固溶热处理。固溶温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 10 h, 之后随炉冷却。对固溶处理试样采用 50 t 的油压机进行热挤压, 挤压温度为 $410\text{ }^\circ\text{C}$, 挤压前试样保温时间为 1 h, 挤压比为 12:1, 挤压速度为 10 mm/min 。采用光学显微镜 (Leica DM2500)、XRD、带能谱仪 (EDS) 的 TESCAN- MIRA3 扫描电子显微镜 (SEM) 以及 JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM) 对铸

收稿日期: 2017-10-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51401143); 山西省青年科技研究基金 (2014021017-1); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2014-029); 山西省电力公司科技项目

作者简介: 王力鹏, 男, 1989 年生, 硕士生, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018398, E-mail: 121355384@qq.com

态、固溶、挤压态合金分别进行组织观察、相组分、结构成分分析。显微组织观察前，合金试样均采用 4%硝酸乙醇溶液进行腐蚀。用 INSTRON-5544 型万能材料试验机进行室温拉伸试验，拉伸速率为 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 铸态合金组织分析

图 1 为铸态 $Mg_{96.5-x}Gd_{2.5}Zn_1Li_x$ ($x=0.0, 3.9, 7.6$) 合金试样的显微组织。由图 1a 可知，在铜模吸铸产生的快速凝固条件下，铸态 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金的显微组织是由粗大的 α -Mg 等轴枝晶和离散、不连续分布的条状共晶 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相组成^[14]，部分 α -Mg 晶粒内可观察到明显的 Gd、Zn 溶质原子偏析相。当加入 3.9 at% Li 后（图 1b）， $Mg_{92.6}Gd_{2.5}Zn_1Li_{3.9}$ 合金中 α -Mg 晶粒变得均匀细小而圆整，晶粒内溶质偏析较为明显；合金中的共晶 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相趋于连接成网状骨架分布于 α -Mg 基体晶界。添加 7.6 at% Li 后（图 1c）， $Mg_{88.9}Gd_{2.5}Zn_1Li_{7.6}$ 合金中 α -Mg 晶粒尺寸更为均匀细小，晶粒内溶质偏析大大减弱；共晶 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相数量显著增加，并完全连接形成发达的网状结构分布于 α -Mg 基体晶界。所测得的 3 种合金中 α -Mg 平均晶粒大小分别为 21、15、11 μm 。这表明 Li 添加降低了快速凝固条件下 Gd、Zn 溶质元素在镁基体晶粒内的过饱和固溶度，而显著增加了晶界共晶 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相的数量，同时细化镁基体晶粒尺寸。

2.2 固溶态合金组织分析

图 2 为 $Mg_{96.5-x}Gd_{2.5}Zn_1Li_x$ ($x=0.0, 3.9, 7.6$) 合金试样经 500 °C 固溶处理 10 h 后的微观组织和 EDS 成分分析。图 3 为固溶态 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 的 TEM 像及对应的选区电子衍射花样和不同 Li 含量的固溶态合金的 XRD 图谱。如图 2a、2d 所示， $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金经固溶处理后，镁基体晶粒内出现大量贯穿晶粒的细长层片状 14H 长周期有序结构相，晶胞尺寸为几百个微米，同时原先在铸态晶界处的共晶 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相大部分转化为块状相。图 2g EDS 分析结果表明，图 2d 中浅灰色块状相 A 成分为

$Mg-8.2Gd-4.1Zn$ (at%)；白色颗粒相 B 成分为 $Mg-24.7Gd-23.7Zn$ (at%)（图 2h）。结合图 3a 中块状相的 TEM 图和选区电子衍射花样，以及图 3b 中固溶态合金的 XRD 分析结果，确认该块状相 A 为 14H 长周期结构相，B 为残余未转化的 β - $(Mg,Zn)_3Gd$ 共晶颗粒。

如图 2b、2e 所示，固溶 $Mg_{92.6}Gd_{2.5}Zn_1Li_{3.9}$ 合金由贯穿于镁基体晶粒的层片状 14H 胞状晶（50~60 μm ）、分布于晶界未转化的 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相和显著含量分布于晶内的针状相 C 和靠近晶界的 2~3 μm 白色方块相 D 组成。图 2i、2j EDS 分析表明，C 点处针状相成分为 $Mg-7.5Gd-4.3Zn$ (at%)，与块状相的成分相近，表明针状相也是 14H；D 点处白色方块相成分为 $Mg-62.9Gd-0.8Zn$ (at%)，该富钐相多出现在镁基体晶界附近或晶内。

如图 2c、2f 所示，固溶 $Mg_{88.9}Gd_{2.5}Zn_1Li_{7.6}$ 合金镁基体晶粒内层片状 14H LPSO 相急剧减少，大量纳米、亚微米尺度小颗粒密集弥散分布于基体晶粒内；晶界处为粗大不连续颗粒或骨架状 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相。这表明，Li 的大量添加抑制了 LPSO 相的形成。其原因可能在于 Li 对凝固过程中 Gd、Zn 溶质元素在镁熔体中的溶质再分配有影响，降低其在镁晶粒内部的固溶度、增加了晶界 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相的析出。同时，Li 增加镁的层错能^[15]，不利于 Gd、Zn 溶质原子沿镁层错面的偏聚，也是高 Li 含量 Mg-Gd-Zn 中 LPSO 相不易形成的原因。

2.3 挤压态合金组织分析

图 4 为 $Mg_{96.5-x}Gd_{2.5}Zn_1Li_x$ ($x=0.0, 3.9, 7.6$) 合金经固溶热挤压后横截面的微观组织。如图 4a、4d 所示， $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金经热挤压后，固溶态下原先分布于基体晶界的平均尺寸约为 24 μm 的大块状 LPSO 相发生扭折变形或分层开裂；而原先贯穿于基体晶粒的细长层片状 LPSO 相被拉长变形、扭折弯曲，溶解碎化的现象极为明显，大量 2~5 μm 的细小层片状 LPSO 团簇，纳米/亚微米尺度颗粒均匀弥散、随机分布于合金基体中；同时部分区域可观察到明显的再结晶现象，再结晶晶粒尺寸为 5~8 μm 。

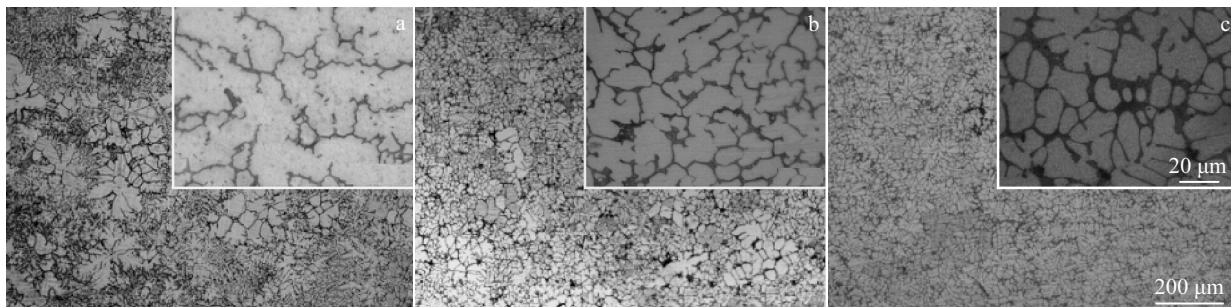


图 1 铸态合金的 OM 照片

Fig.1 OM images of as-cast alloy $Mg_{96.5-x}Gd_{2.5}Zn_1Li_x$: (a) $x=0.0$, (b) $x=3.9$, and (c) $x=7.6$

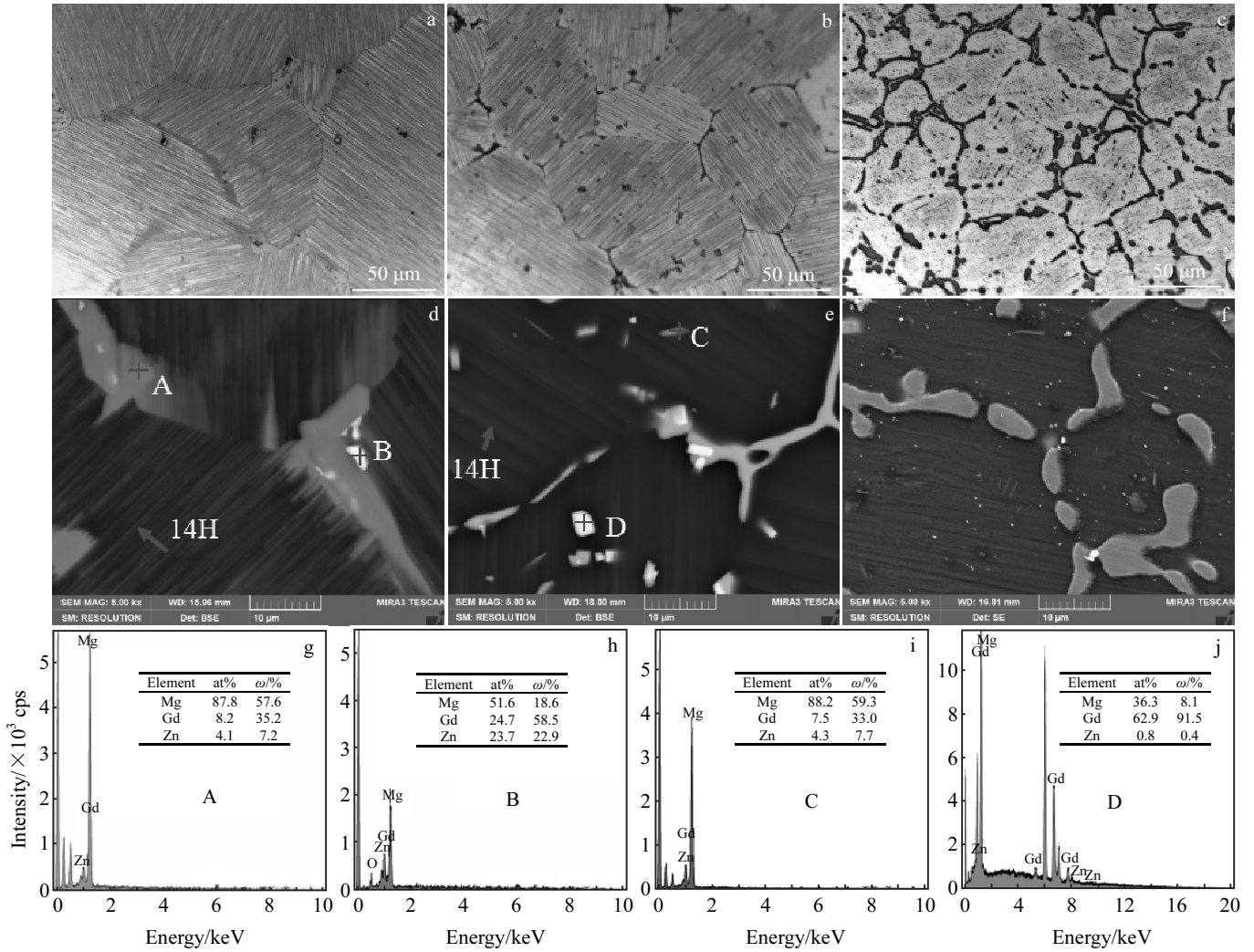


图 2 在 500 °C 固溶处理 10 h 后的合金微观组织图及对应的 A、B、C 和 D 点的微区成分能谱分析
 Fig.2 Micrographs of the alloys after solid-solution treatment at 500 °C for 10 h: (a, d) $x=0.0$, (b, e) $x=3.9$, (c, f) $x=7.6$;
 EDS analysis corresponding point A (g), point B (h), point C (i) and point D (j) in Fig.2d and 2e

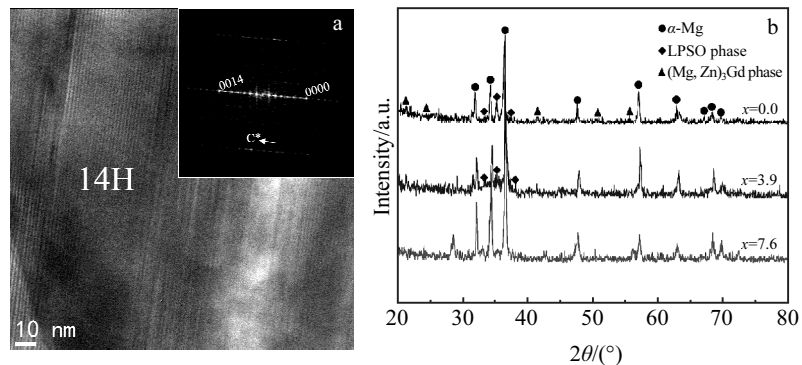


图 3 固溶态 Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn₁ 的 TEM 像以及对应的选区电子衍射花样和不同 Li 含量固溶态合金的 XRD 图谱

Fig.3 TEM image and SAED pattern of solid-solution Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn₁ alloy (a) and XRD patterns of solid-solution alloys with different Li contents (b)

如图 4b、4e 所示, Mg_{92.6}Gd_{2.5}Zn₁Li_{3.9} 合金经热挤压后发生了完全动态再结晶, 平均晶粒尺寸约为 7 μm; 层

片状 LPSO 相溶解碎化形成密集的纳米颗粒或 1~2 μm 长的棒状弥散分布于基体晶界或晶粒内部; 晶界处粗大

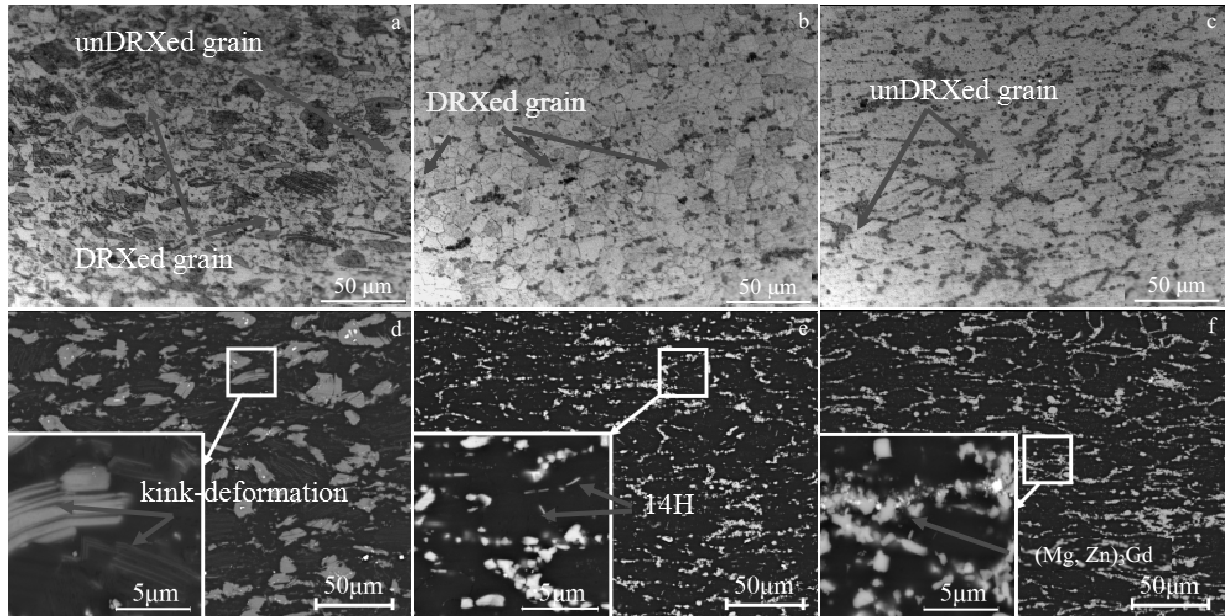


图 4 挤压态合金横截面的 OM 和 SEM 图

Fig.4 OM (a~c) and SEM (d~f) images of cross-section of the extruded alloy $Mg_{96.5-x}Gd_{2.5}Zn_1Li_x$: (a, d) $x=0.0$, (b, e) $x=3.9$, and (c, f) $x=7.6$

的 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相被破碎细化为约 $2\ \mu m$ 的颗粒,沿晶界聚集分布。颗粒对合金再结晶的影响取决于颗粒大小、分布、体积分数。粗颗粒主要通过颗粒刺激形核(PSN)促进动态再结晶的进行;而细小颗粒则可通过 Zener 钉扎抑制再结晶的进行^[16-18]。热挤压 $Mg_{92.6}Gd_{2.5}Zn_1Li_{3.9}$ 合金中完全动态再结晶的形成原因可能是固溶态下基体晶粒内一定数量离散分布的微米尺度针状 14H 相和颗粒状硬粒子 ($\geq 1\ \mu m$),由于在挤压过程中其周围易形成一个高密度位错聚集区,通过颗粒周围基体中位错累积、亚晶界的快速迁移、旋转形成大角度晶界即所谓的颗粒刺激形核 (particle stimulated nucleation) 而诱发连续动态再结晶的进行^[16]。

如图 4c、4f 所示, $Mg_{88.9}Gd_{2.5}Zn_1Li_{7.6}$ 合金经热挤压后,组织被显著细化,晶界处粗大的 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相被显著破碎细化为约 $2\ \mu m$ 的颗粒,并呈流线沿晶界偏聚分布;合金基体内可观察到显著含量的纳米颗粒钉扎于晶界或弥散分布于基体晶粒内,局部区域可观察到再结晶现象的发生。这表明固溶态下基体晶粒内密集分布的纳米颗粒相通过 Zener 钉扎机制^[17]在一定程度上抑制了合金在热挤压过程中动态再结晶的进行。

2.4 挤压态合金的力学性能分析

表 1 为 3 种合金热挤压后的室温拉伸性能。由表 1 可知, $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金的室温屈服强度 σ_s 为 248 MPa、抗拉强度 R_m 为 325 MPa、伸长率 δ 为 9.5%;而随着 Li 元素的加入, $Mg_{92.6}Gd_{2.5}Zn_1Li_{3.9}$ 合金和 $Mg_{88.9}Gd_{2.5}Zn_1Li_{7.6}$ 合金的屈服强度、抗拉强度、伸长率分别降至 235、185

表 1 挤压态合金的力学性能

Table 1 Mechanical properties of as-extruded alloys

Alloy	σ_s/MPa	R_m/MPa	$\delta/\%$
$Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$	248	325	9.5
$Mg_{92.6}Gd_{2.5}Zn_1Li_{3.9}$	235	275	8
$Mg_{88.9}Gd_{2.5}Zn_1Li_{7.6}$	185	225	7.5

MPa, 275、225 MPa 和 8%、7.5%;相比于未加 Li 合金,分别降低 5.2%、25.4%, 15.4%、30.8%和 15.8%、21%。这表明, $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金由于存在显著含量约 $24\ \mu m$ 块状 LPSO 相和大量 $2\sim 5\ \mu m$ 的细小弥散分布的层片状 LPSO 团簇所产生的强化、韧化作用,以及纳米/亚微米尺度颗粒产生的弥散强化和合金细晶强化、应变强化,使合金综合力学性能最佳。而在添加不同含量 Li 元素后,由于塑韧性优良的 LPSO 相的大量消失、微米尺度 $(Mg,Zn)_3Gd$ 硬脆相颗粒的大量产生和偏聚分布,大大恶化了材料的综合力学性能,因此,其力学性能显著下降。

3 结 论

1) 在快速凝固条件下,铸态 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金在添加不同含量 Li 后,合金中 Gd、Zn 溶质原子在镁基体晶粒中的过饱和度降低、基体晶界 $(Mg,Zn)_3Gd$ 析出相增加、镁基体晶粒尺寸减小。

2) 经固溶处理后, $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 、 $Mg_{92.6}Gd_{2.5}Zn_1Li_{3.9}$ 合金中晶界共晶 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相转变为块状 14H LPSO 相,基体晶粒内析出贯穿晶粒的层片状 14H LPSO 相;相比于未加 Li 合金, $Mg_{92.6}Gd_{2.5}Zn_1Li_{3.9}$ 合金中的 LPSO

相晶胞尺寸显著减小,且胞内析出大量针状、棒状颗粒相,其在后续热挤压过程中促进了合金完全动态再结晶的进行。而 $Mg_{88.9}Gd_{2.5}Zn_1Li_{7.6}$ 合金经固溶处理后发生晶界网状 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相的部分溶解和晶内纳米/亚微米 $(Mg,Zn)_3Gd$ 颗粒相的大量析出, LPSO 相显著减少。这表明, Li 的大量加入,抑制了 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金中 LPSO 相的形成,而促进共晶 $(Mg,Zn)_3Gd$ 相的大量形成。

3) 经热挤压处理后, $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金中块状 LPSO 相扭折、分层开裂;层片状 LPSO 相拉长扭折、部分溶解碎化,发生部分动态再结晶,综合力学性能最佳。 $Mg_{92.6}Gd_{2.5}Zn_1Li_{3.9}$ 合金发生完全动态再结晶,但层片状 LPSO 相完全溶解、形成纳米颗粒弥散于晶内或钉扎于晶界,粗大 $(Mg,Zn)_3Gd$ 破碎细化、偏聚分布于晶界,力学性能有所下降。 $Mg_{88.9}Gd_{2.5}Zn_1Li_{7.6}$ 合金发生部分动态再结晶,微米尺度颗粒数量增加、偏聚加重,力学性能显著下降。

参考文献 References

- [1] Zeng Xiaoqin(曾小勤), Lin Dongliang(林栋樑), Chen Bin(陈彬) *et al. Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2010, 8: 37
- [2] Zeng Xiaoqin(曾小勤), Wu Yujuan(吴玉娟), Peng Liming(彭立明) *et al. Acta Metall*(金属学报)[J], 2010, 46(9): 1041
- [3] Hu Yaobo(胡耀波), Yang Shengwei(杨生伟), Yao Qingshan(姚青山) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 135
- [4] Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A *et al. Materials Transaction*[J], 2001, 42(7): 1172
- [5] Ashtari P, Tezuka H, Sato T. *Scripta Materialia*[J], 2004, 51(1): 43
- [6] Azarbarmas M, Emamy M, Alipour M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 582: 409
- [7] Son H T, Kim Y H, Kim D W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 564: 130
- [8] Yong-Ho K I M, Hyeon-Taek S O N. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(3): 697
- [9] Drits M E, Elkin F M, Gur'ev I I. *Magnesium-Lithium Alloys*[M]. Moscow: Metallurgia, 1980
- [10] Haferkamp H, Boehm R, Holzkamp U *et al. Materials Transactions*[J], 2001, 42(7): 1160
- [11] Yang C W, Chen Y W. *Procedia Engineering*[J], 2014, 75: 88
- [12] Zhang J H, Zhang L, Leng Z *et al. Scripta Materialia*[J], 2013, 68: 675
- [13] Wei Liyun, Zhang Jinshan, Liu Wei. *China Foundry*[J], 2016, 13(4): 256
- [14] Wu Y J, Zeng X Q, Lin D L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 477: 193
- [15] Han J, Su X M, Jin Z H *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 64(8): 693
- [16] Nes E, Ryum N, Hunderi O. *Acta Materialia*[J], 1985, 33: 11
- [17] Humphreys F J, Ardakani M G. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(7): 2717
- [18] Kuang K, LogéR E. *Materials and Design*[J], 2016, 111: 548

Effects of Li Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Rapidly Solidified $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ Alloy

Wang Lipeng, Bian Liping, Zhao Yuanliang, Zeng Hanghang, Liang Wei, Zhao Xingguo

(Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnesium-based Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The effects of different amounts of Li addition on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ alloy were investigated. The results indicate that the supersaturation of Gd and Zn solute atoms of the as-cast alloys decreases in the Mg matrix grains, and the $(Mg,Zn)_3Gd$ precipitates located at the grain boundaries increase and the grain size of Mg matrix decreases with the Li addition. After solid-solution treatment, the formation of 14H type of long-period stacking phase in the alloys is inhibited and the nano- or submicron $(Mg,Zn)_3Gd$ phase precipitates in large amounts with the increase of Li addition. And as the Li content is 7.6 at%, the volume fraction of LPSO phase in the alloy declines dramatically. After hot extrusion deformation, the block 14H phase in the alloys is kinked and delaminated, and the lamellar 14H dissolves to some extent in the matrix. $(Mg,Zn)_3Gd$ phase is fragmented and refined, and different degrees of recrystallization occur in the matrix. $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ alloy exhibits the best comprehensive mechanical properties with the $R_m=325$ MPa and the $\delta=9.5\%$, whereas the mechanical properties of the alloys with Li addition decline gradually with the increase of Li addition. The microstructure evolution mechanism and mechanical behavior response under various conditions were analyzed.

Key words: Mg-Gd-Zn alloy; long-period stacking ordered structure; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Bian Liping, Ph. D., Associate professor, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018398, E-mail: bianliping_724@126.com