

# Sm 对 Mg-10Gd-0.5Zr 合金组织及力学性能的影响

朱利敏<sup>1,2</sup>, 李全安<sup>1,2</sup>, 周 耀<sup>1</sup>, 严景龙<sup>1</sup>

(1. 河南科技大学, 河南 洛阳 471023)

(2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

**摘 要:** 采用熔炼铸造法制备了添加 1%~5%Sm(质量分数)的 Mg-10Gd-0.5Zr 合金, 通过拉伸性能测试、扫描电镜、X 射线衍射分析研究了 Sm 对合金显微组织和力学性能的影响。结果表明: Sm 的加入形成了 Mg<sub>41</sub>Sm<sub>5</sub> 相, 并促进了 Mg<sub>5</sub>Gd 相析出。固溶时效处理后, 晶界处粗大共晶组织溶解, 析出相弥散分布, 3%Sm 的合金晶粒较细小, 5%Sm 的合金中出现短棒状 Mg<sub>5</sub>Gd 相。在相同实验温度下, 随着 Sm 含量的增加, 合金的强度先升高后降低, 3%Sm 的合金抗拉强度最大。对于同一种合金, 随着拉伸温度的升高抗拉强度先升高后降低, 加入 0%~1% Sm 的合金抗拉强度峰值出现在 200 °C, 加入 3%~5%Sm 的合金抗拉强度峰值出现在 250 °C。抗拉强度具有明显的反常温度效应, 而且 Sm 的加入强化了这种反常温度效应并使强度峰值出现的温度升高。

**关键词:** Sm; Mg-Gd-Zr 合金; 显微组织; 固溶时效; 抗拉强度

中图分类号: TG146.2.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0171-06

近年来, 对工业产品的节能环保要求不断提高, 产品的轻量化越来越受到重视, 使得高性能镁合金的探索 and 开发成为研究的焦点<sup>[1-3]</sup>。重稀土元素 Gd 在 Mg 中的溶解度高达 23.5% (质量分数), 并且随着温度下降固溶度快速降低, 可以在镁合金中实现固溶强化和时效强化的作用, 提高室温及高温的力学性能, 因此, Mg-Gd 系稀土耐热镁合金得到广泛研究<sup>[4-6]</sup>。董丽君等人<sup>[7]</sup>研究了稀土元素 Gd 对 Mg-Y 合金组织和高温力学性能的影响, 发现随着 Gd 含量的升高, 合金的高温抗拉强度得到较大提高。付三玲等人<sup>[8]</sup>研究了 6%~12%Gd 的 GW 系镁合金组织和力学性能, 发现合金的抗拉强度随着 Gd 含量的升高而逐渐升高, 同时, 合金的强度具有反常温度效应。有研究指出, Gd 质量分数达到 10% 从上才能达到时效强化的效果<sup>[9,10]</sup>, 而 Gd 元素的大量加入不仅导致合金的韧性降低, 同时造成镁合金成本增加。这就使得人们寻求一种或几种其他元素进行复合添加, 以期降低 Gd 的含量。由于 Y 最大固溶度 12%, 有良好的析出强化效果, 得到深入的研究<sup>[11-13]</sup>。Sm 是典型的轻稀土元素, 在镁中的最大固溶度为 5.8%, Sm 作为复合添加元素对 Mg 合金的影响已有报道<sup>[14,15]</sup>。本实验主要研究 Sm 对 Mg-Gd 系合金组织和性能的影响、对 Mg-Gd 系的相析出是否有促进作用、以及能否在不增加 Gd 含量的基础上通过添加合适含量的 Sm 提高合金高温强度。

## 1 实 验

实验用原材料为纯镁锭、Mg-30Gd、Mg-25Sm、Mg-30Zr (质量分数, %) 中间合金, 原料去除氧化皮, 熔炼前进行干燥处理。在感应炉中进行熔炼, 熔炼过程中通入 1 vol%SF<sub>6</sub>+99 vol%CO<sub>2</sub> (体积分数) 混合气体, 首先将纯镁锭熔化, 升温至 720~730 °C 加入中间合金, 将合金液升温到 750 °C, 原材料完全熔化后静置 3 min, 浇注到预热 300 °C 的金属模型中。

合金的固溶处理为 525 °C, 8 h, 固溶过程中试样用 MgO 粉末覆盖, 然后进行 225 °C, 12 h 时效处理。实验合金的设计成分为 Mg-10Gd-xSm-0.5Zr (x=0,1,3,5), 研究稀土元素 Sm 对镁合金组织和性能的影响。采用带能谱装置的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察分析材料的组织及成分, 利用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪确定相的组成, 拉伸实验在岛津 AG-I 250kN 精密万能试验机拉伸设备上, 拉伸速率 1 mm/min, 试验温度分别为 25, 200, 250, 300 °C, 拉伸试样按照国家标准 GB6397-1986 《金属拉伸实验试样》加工的圆柱形标准拉伸试样, 两端加工有 M10 的螺纹, 以保证拉伸试验装置的夹持要求。

## 2 结果与分析

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51171059, 51571084); 河南省重点科技攻关 (152102210072)

作者简介: 朱利敏, 女, 1977 年生, 博士, 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023, E-mail: zhulimin7705@163.com

### 2.1 Sm 对 Mg-10Gd-0.5Zr 合金铸态组织的影响

图 1 为不同 Sm 含量 Mg-10Gd-0.5Zr 铸态合金的背散射电子像。由图 1 可知，未添加 Sm 的基体合金 Mg-10Gd-0.5Zr 铸态组织为等轴晶，晶内存在成分偏析现象，合金组织由  $\alpha$ -Mg 基体和细小点状的化合物组成。当 Sm 含量为 1% 时，组织中化合物数量仍较少，同基体合金相比，化合物数量无明显变化。当 Sm 添加量为 3% 和 5% 时，化合物数量明显增多，并呈断续网状分布于晶界。从图 1 还可以看出，Sm 的加入，合金的晶粒得到一定程度细化，尤其是加入量为 3% 时。图 2 为不同 Sm 含量 Mg-10Gd-0.5Zr 铸态合金的

XRD 图谱。由 XRD 标定结果可知，铸态合金中出现的化合物应该为  $Mg_5Gd$  和  $Mg_{41}Sm_5$ 。当 Sm 含量为 0%~1% 时，由于析出的化合物较少，并未检测到  $Mg_5Gd$  和  $Mg_{41}Sm_5$ ，添加 Sm 为 3% 和 5% 时，XRD 谱中明显出现  $Mg_5Gd$  和  $Mg_{41}Sm_5$  的峰，且  $Mg_5Gd$  峰的强度随着 Sm 含量的增加而升高，说明 Sm 的加入促进了  $Mg_5Gd$  相的析出。这是因为 Gd 和 Sm 分别属于 Y 组和 Ce 组稀土元素，不同组的稀土元素会相互降低对方在  $\alpha$ -Mg 中的固溶度<sup>[10,16]</sup>，促进了稀土化合物的析出。

### 2.2 Sm 对 Mg-10Gd-0.5Zr 合金固溶时效态组织的影响

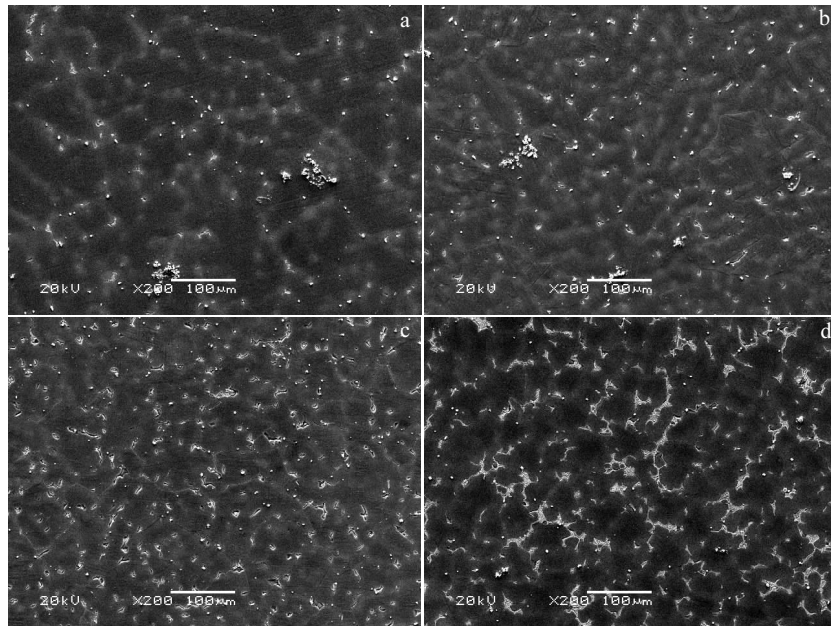


图 1 不同 Sm 含量 Mg-10Gd-0.5Zr 铸态合金的背散射电子像

Fig.1 Backscattered electron (BSE) images of Mg-10Gd-0.5Zr cast alloys with different Sm contents: (a) 0%Sm, (b) 1%Sm, (c) 3%Sm, and (d) 5%Sm

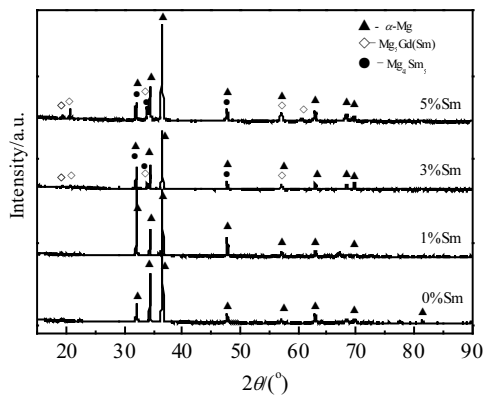


图 2 不同 Sm 含量的 Mg-10Gd-0.5Zr 铸态合金 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Mg-10Gd-0.5Zr cast alloys with different Sm contents

图 3 是铸态合金经过 525 °C, 8 h 固溶处理以及 225 °C, 12 h 时效处理后的背散射电子像。从图 3 可以看出，经过固溶时效处理，基体中成分偏析现象消除，晶界清晰，合金组织由  $\alpha$ -Mg 基体和弥散分布的呈点状或细小粒状的化合物组成，加入 Sm 使化合物的分布更加均匀。当 Sm 含量为 3% 时，晶粒最细小。当 Sm 含量为 5% 时，出现短棒状析出物。固溶时效处理后的 XRD 谱如图 4 所示。由图 4a 可知，固溶处理后未加 Sm 的合金只有  $\alpha$ -Mg 基体，加入 Sm 的合金主要由  $\alpha$ -Mg 和  $Mg_{41}Sm_5$  组成，和对应的铸态 XRD 谱相比， $Mg_{41}Sm_5$  峰强度降低， $Mg_5Gd$  峰消失。说明经过固溶处理后 Gd 和部分的 Sm 固溶到基体中。从图 4b 可以看出，经过时效处理，所有合金都重新析出了  $Mg_5Gd$ ，加入 Sm 的合金除了  $Mg_5Gd$  外，还保留着  $Mg_{41}Sm_5$ 。

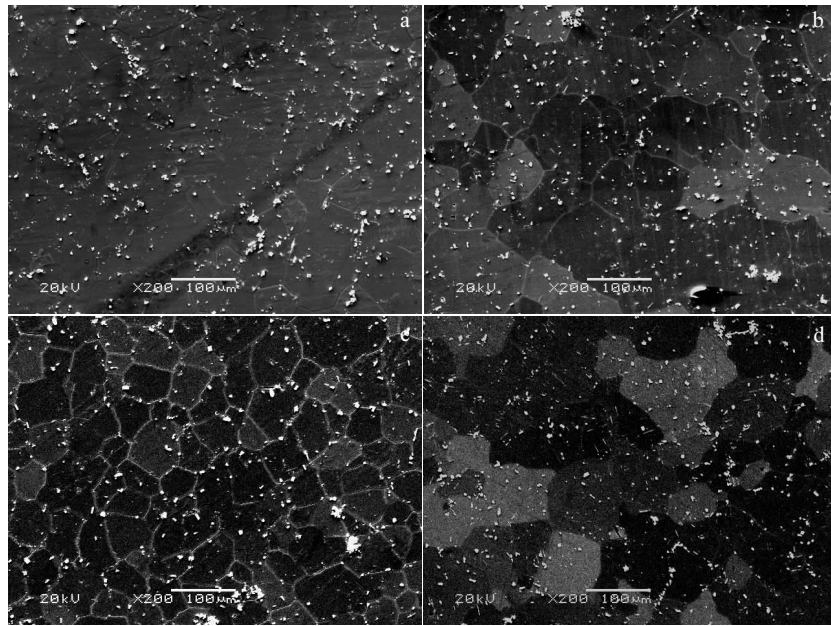


图 3 不同 Sm 含量 Mg-10Gd-0.5Zr 合金时效处理后的背散射电子像

Fig.3 Backscattered electron images of Mg-10Gd-0.5Zr alloys after aging treatment: (a) 0%Sm, (b) 1%Sm, (c) 3%Sm, and (d) 5%Sm

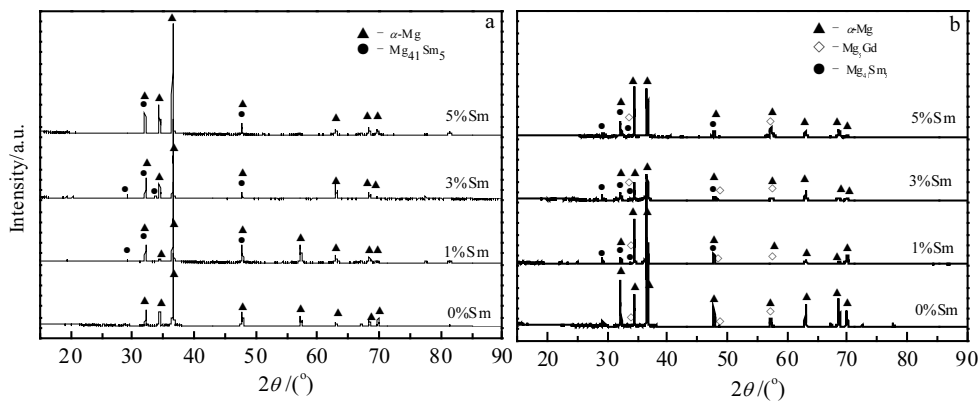


图 4 不同 Sm 含量的 Mg-10Gd-0.5Zr 合金热处理后 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Mg-10Gd-0.5Zr alloys with different Sm contents: (a) solution treated at 525 °C for 8 h and (b) aging treated at 225 °C for 12 h

对 Mg-10Gd-5Sm-0.5Zr 时效后组织中的析出物分析如图 5 所示。短棒状析出物直径约 1 μm，长度小于 20 μm，经能谱分析，Gd 含量比较高，结合 XRD 的分析结果(图 4)，应该为 Mg<sub>5</sub>Gd。脆性相呈棒状分布，对基体造成割裂作用，并容易产生应力集中，对合金的性能是有害的。Sm 的加入，促进了合金中 Mg<sub>5</sub>Gd 相的析出，同时，也改变了析出相的形态，应该控制 Sm 的加入量，抑制棒状相的产生。

Mg-10Gd-3Sm-0.5Zr 时效后透射电镜照片及电子衍射花样如图 6 所示。合金时效后，除了存在 α-Mg 的斑点，还存在小斑点，经过标定，为析出的 β'-Mg<sub>5</sub>Gd

相，具有底心正交结构，其晶格常数为  $a=0.64$  nm,  $b=2.2$  nm,  $c=0.52$  nm。β'相的析出会导致合金强度的提高。

### 2.3 Sm 对 Mg-10Gd-0.5Zr 合金力学性能的影响

表 1 为不同 Sm 含量 Mg-10Gd-0.5Zr 铸态和固溶时效态合金的室温及高温的抗拉强度。由表 1 可知，4 种合金铸态时室温的抗拉强度均较低，随 Sm 含量增加，抗拉强度分别为 115, 168, 178, 168 MPa，强度先升高后降低，在 3%Sm 达到峰值，同不添加 Sm 的合金相比增加了 54.78%。这是由于随着稀土元素的增加，基体中的 Sm 固溶度增加，同时组织中的化合物

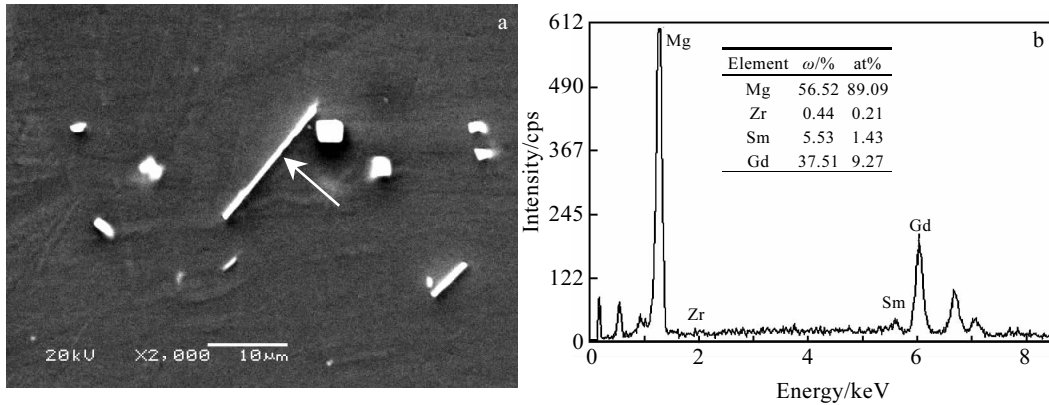


图 5 Mg-10Gd-5Sm-0.5Zr 合金时效处理后的背散射电子像及能谱分析

Fig.5 Backscattered electron image (a) and EDS analysis (b) of Mg-10Gd-5Sm-0.5Zr alloy after aging treatment

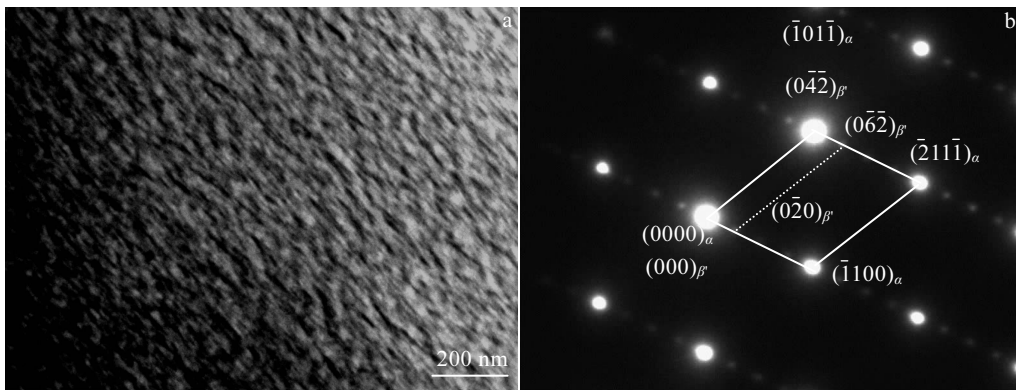


图 6 Mg-10Gd-3Sm-0.5Zr 合金时效后透射电镜照片及电子衍射花样

Fig.6 TEM image (a) and electron diffraction pattern (b) of Mg-10Gd-3Sm-0.5Zr alloys after aging treatment

表 1 实验合金的抗拉强度

Table 1 Tensile strength of tested alloys (MPa)

Alloy	As-cast	Aged at 225 °C for 12 h			
	25 °C	25 °C	200 °C	250 °C	300 °C
Mg-10Gd-0.5Zr	115	136	153	151	131
Mg-10Gd-1Sm-0.5Zr	168	231	237	226	188
Mg-10Gd-3Sm-0.5Zr	178	216	267	276	198
Mg-10Gd-5Sm-0.5Zr	168	206	253	268	172

也增多，晶粒细化（见图 1c），即固溶强化、第二相强化以及细晶强化的作用。当 Sm 含量增加到 5% 时，由于过多化合物在晶界接近连续网状分布（见图 1d）造成强度下降。

从表 1 可以看出，4 种合金固溶时效后的强度均比铸态强度高，例如拉伸温度为 25 °C 时，随 Sm 含量增加，抗拉强度相比铸态分别增加 18.3%，37.5%，21.4%，22.6%。对于同一种合金，随着拉伸温度的升高抗拉强度先升高后降低。未加 Sm 和加入 1%Sm 的

合金抗拉强度峰值出现在 200 °C，加入 3%Sm 和 5%Sm 的合金抗拉强度峰值出现在 250 °C。抗拉强度具有明显的反常温度效应<sup>[17]</sup>，这种现象主要与合金中的析出相以及晶格常数变化有关。付三玲<sup>[18]</sup>研究发现，镁合金中添加 Gd、Y 等合金元素能够减小镁的晶轴比和基面的分切应力，尤其在 200 和 250 °C 高温时，晶轴比的降低可促进非基面滑移，对塑性变形有利，使合金断裂前吸收更大能量，表现为形变强化增强和断裂强度提高；经过原位加热相变研究，发现在 200 和 250 °C 时合金中底心正交的 β' 相转变为面心立方的 β<sub>1</sub> 相，β<sub>1</sub> 相耐热性更强、形态圆整、尺寸更加细小、分布更弥散，这有利于高温抗拉强度的提高，300 °C 时 β<sub>1</sub> 相演变为粗大短条状 β 相，β 相与基体不共格，使抗拉强度下降。Sm 的加入强化了这种反常温度效应并使出现强度峰值的温度升高。对于不同 Sm 含量的合金，在相同的实验温度下，随着 Sm 含量的增加，抗拉强度先升高后降低，在 3%Sm 达到峰值。例如在

250 °C 拉伸, 4 种合金的抗拉强度分别为 151, 226, 276, 268 MPa, 3%Sm 的合金比未添加 Sm 的合金强度升高 82.8%。在高温下, Sm 依然对合金起到明显的强化作用。主要是 Sm 的加入改善了合金的组织形态, 增加了高温强化相稀土化合物的析出。

从表 2 中的伸长率数据可知, 随着拉伸温度的升高, 伸长率增加。当拉伸温度高于 200 °C 时, 在相同的实验温度下, 随着 Sm 含量的增加, 伸长率降低, 材料脆性增加, 这种现象可以从图 7 得到验证。图 7 是不同 Sm 含量 Mg-10Gd-0.5Zr 时效态合金 250 °C 拉伸断口形貌。当 Sm 含量 0%~1% 时, 断口主要为穿晶断裂, 有明显解理面, 部分区域为韧窝断口(图 7a、

7b), 当 Sm 含量为 3%~5% 时, 如图 7c、7d 所示, 断口呈现冰糖状, 为典型的沿晶脆性断裂特征。

表 2 实验合金的伸长率

Alloy	Table 2 Elongation of tested alloys(%)				
	As-cast		Aged at 225 °C for 12 h		
	25 °C	25 °C	200 °C	250 °C	300 °C
Mg-10Gd-0.5Zr	1.4	1.33	5.27	6.67	8.47
Mg-10Gd-1Sm-0.5Zr	0.8	2.13	3.53	4.87	7.2
Mg-10Gd-3Sm-0.5Zr	0.93	2	2.87	3.87	6.53
Mg-10Gd-5Sm-0.5Zr	1.53	2.93	2.47	4	6.67

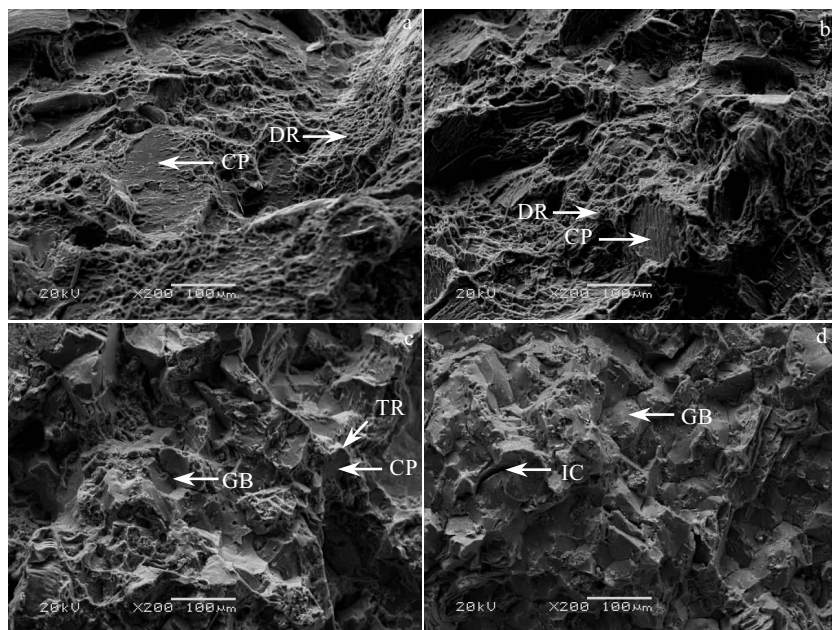


图 7 不同 Sm 含量 Mg-10Gd-0.5Zr 时效态合金 250 °C 拉伸断口 SEM 照片

Fig.7 SEM images of tensile fracture for the Mg-10Gd-0.5Zr alloys at 250 °C after aging treatment: (a) 0%Sm, (b) 1%Sm, (c) 3%Sm, and (d) 5%Sm (DR: dimple region, CP: cleavage plane, GB: grain boundary, TR: tear ridge, IC: intergranular crack)

### 3 结论

1) 随着 Sm 含量的增加, 实验合金铸态组织中  $Mg_{41}Sm_5$ 、 $Mg_5Gd$  增多, 逐渐呈断续网状沿晶界分布, Sm 的加入促进了  $Mg_5Gd$  相析出。固溶时效处理使晶界处粗大共晶组织溶解, 析出相弥散分布。3%Sm 的合金晶粒较细小, 5%Sm 的合金中, 出现短棒状  $Mg_5Gd$  相。

2) 在相同实验温度下, 随着 Sm 含量的增加, 合金的强度先升高后降低, Sm 含量为 3% 时, 抗拉强度最大。

3) 对于同一种合金, 随着拉伸温度的升高抗拉强度先升高后降低, 出现反常温度效应, 0%~1%Sm 的

合金抗拉强度峰值出现在 200 °C, 3%~5%Sm 的合金抗拉强度峰值为 250 °C。Sm 的加入强化了这种反常温度效应, 并使出现强度峰值的温度升高。

### 参考文献 References

- [1] Ding Wenjiang(丁文江), Wu Yujuan(吴玉娟), Peng Liming(彭立明) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(8): 37
- [2] Wu guohua(吴国华), Chen Yushi(陈玉狮), Ding Wenjiang(丁文江). *Manned Spaceflight*(载人航天)[J], 2016, 22(3): 281
- [3] Jiang Yanbin, Guan Lei, Tang Guoyi *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2015, 22(4):

- 411
- [4] Tork N B, Razavi S H, Saghafian H *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2016, 18(1): 156
- [5] Li R G, Xin R L, Liu Q *et al. Materials Characterization*[J], 2015, 109: 43
- [6] Srinivasan A, Dieringa H, Mendis C L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 649: 158
- [7] Dong Lijun(董丽君), Xia Chang(夏长清), Zhou Yan(周岩). *Foundry(铸造)*[J], 2014, 63(11): 1149
- [8] Fu Sanling(付三玲), Li Quanan(李全安), Jing Xiaotian(井晓天) *et al. Foundry(铸造)*[J], 2014, 63(1): 53
- [9] Zhang Zhenyan, Peng Liming, Zeng Xiaoqin *et al. Materials Characterization*[J], 2009, 60(6): 555
- [10] Rokhlin L L, Dobatkina T V, Nikitina N I. *Materials Science Forum*[J], 2003, 419: 291
- [11] Shi X Y, Luo A A, Sutton S C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 650: 622
- [12] Xiao Hongchao, Tang Bei, Liu Chuming *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 645: 241
- [13] Alizadeh R, Mahmudi R, Ngan A H W *et al. Journal of Materials Science*[J], 2015, 50(14): 4940
- [14] Liu Ningyuan, Zhang Zhenyan, Peng Liming *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 627: 223
- [15] Zhang Qi(张奇), Sun Liangcheng(孙良成), Lu Fei(鲁飞) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2015, 29(5): 105
- [16] Rokhlin L L, Nitikina N I, Dobatkina T V. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 239: 209
- [17] Li Quanan(李全安), Li Kejie(李克杰), Zhang Qing(张清). *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2011, 32(12): 84
- [18] Fu Sanling(付三玲). *These for Doctorate(博士学位论文)*[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2016: 69

## Effect of Sm on Microstructures and Mechanical Properties of Mg-10Gd-0.5Zr Alloy

Zhu Limin<sup>1,2</sup>, Li Quan'an<sup>1,2</sup>, Zhou Yao<sup>1</sup>, Yan Jinglong<sup>1</sup>

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metal, Henan Province, Luoyang 471023, China)

**Abstract:** Mg-10Gd-0.5Zr alloys with 1wt%~5wt% Sm addition were prepared by a melting and casting method. The effect of Sm on microstructures and mechanical properties were investigated by tensile tests, SEM and XRD. The results show that the Mg<sub>41</sub>Sm<sub>5</sub> phase is found because of Sm addition, and Sm promotes the precipitation of Mg<sub>5</sub>Gd. After solution-aging treatment, the coarsening eutectic structures at grain boundary are dissolved and the precipitation disperses homogeneously. The finer grain size is observed when the content of Sm comes to 3wt%. Some of Mg<sub>5</sub>Gd phase become short rod-like when Sm addition is 5wt%. At the same experimental temperature, the strength of tested alloys increases at first and then decreases, and the peak strength appears when the content of Sm is 3wt%. For the same alloy, with increasing of test temperature, the strength increases at first and then decreases too. When the Sm content is 0~1wt%, the temperature of tensile strength peak is 200 °C while when Sm content is 3wt%~5wt% the temperature is 250 °C. There is an abnormal temperature effect in tensile tests; the Sm addition reinforces the effect and increases the temperature of tensile strength peak.

**Key words:** Sm; Mg-Gd-Zr alloy; microstructures; solution-aging; tensile strength

Corresponding author: Li Quan'an, Ph. D., Professor, School of Materials Science Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, E-mail: q-ali@163.com