

# 固溶温度对 Mg-10Gd-3Y-1.2Zn-0.5Zr 合金的组织演变规律和时效硬化行为的影响

黄太红, 宋 鹏, 周会会, 陆建生

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

**摘 要:** 利用 OM、XRD、SEM 和 TEM 研究了 Mg-10Gd-3Y-1.2Zn-0.5Zr (质量分数, %) 铸态合金的显微组织和不同温度下固溶热处理后的组织演变规律。结果表明: Zn 含量为 1.2% 的合金在等温固溶条件下, 随着时间的延长, 晶界处 LPSO 层状生长, 同时层状相向晶内延伸, 层状相的层片变粗。随温度的升高铸态组织中已有的层状相溶解, 而沿晶界化合物则向晶内有更宽的层状相生成, 并随着温度的提高而变宽。此合金经不同温度的固溶后时效硬度最高可达 1150 MPa。

**关键字:** 固溶温度; 镁合金; 长周期有序相; 时效硬化

中图分类号: TG146.2\*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0431-05

由于镁合金具有较高的比强度和比刚度以及良好的减震降噪等性能, 广泛应用于航空、航天、通讯、汽车等行业, 但其较低的力学性能和较弱的塑性变形能力制约了镁合金的应用<sup>[1]</sup>, 新型镁合金的研究成为热点。近来研发的 Mg-Gd-Y-Zr 合金, 与传统商业牌号稀土镁合金包括 WE54 (Mg-5Y-2Nd-2Hf, 质量分数, %) 合金相比较具有较高的强度<sup>[2]</sup>。此外, 随着其它元素的添加 (如 Zn 等), Mg-Gd-Y(-Zr)合金系表现出更加优异的力学性能。国内外学者<sup>[3-10]</sup>研究表明: 在 Mg-Gd-Y-Zr 合金中添加 Zn, 能形成一种长周期有序堆垛 (LPSO) 的结构, 形态为层片状, 硬度高于基体相, 且 Zn 的加入可细化晶粒, 提高合金的塑性和强度。K. Yamada 等人<sup>[11]</sup>研究在 Mg-2Gd-1.2Y-0.2Zr (mol%) 合金中分别添加 0.5 mol%, 0.75 mol%, 1 mol% Zn 对力学性能的影响, 发现热轧后它们的延伸率, 拉伸强度均显著提高。T. Ozaki 等人<sup>[12]</sup>对 Mg-3.2Gd-0.5Zn-0.2Zr 微观组织与力学性能的研究指出: 随 Zn 含量的上升, 共晶化合物和 LPSO 相的体积分数上升, 平均晶粒度下降。Yamada<sup>[13]</sup>根据时效序列, 在时效工艺上做了创新, 采用 180 °C 预时效再在 225 °C 时效的 2 步时效法, 得到合金的硬度与单级时效相比明显增加。但上述的研究者均没有对 Zn 含量为 1.2% 的 Mg-10Gd-3Y-1.2Zn-0.5Zr 合金中长时间堆垛 LPSO 结构在固溶处理中的演变规律进行研究。

本实验以 Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 合金作为基体合金, 通过添加 1.2% 的 Zn, 研究铸态和固溶态的微观组织结构, 特别是长周期堆垛 LPSO 结构在固溶热处理中的演变过程, 结合合金的时效硬度曲线, 进一步了解元素以及组织结构对镁合金性能的影响。

## 1 实 验

制备 Mg-10Gd-3Y-1.2Zn-0.5Zr 合金的熔炼工艺为: 先将纯镁、Mg-Gd、Mg-Y、Mg-Zr 中间合金原料先预热后再将纯镁放入 SF<sub>6</sub>/CO<sub>2</sub> 气体保护的电阻炉中熔化, 在 720~740 °C 时加入 Mg-Y 等中间合金和纯 Zn, 精炼后静置一段时间, 随炉冷却至 690~720 °C 后进行浇铸。T4 处理后, 时效在 225 °C 恒温油浴炉中进行, 取出试样后淬水冷却。

光学金相以及 SEM 制样过程中, 粗磨采用 320 号氧化铝耐水砂纸, 细磨采用 W14(03)号金相砂纸, 粗抛选用粒度为 W5 的金刚石研磨膏, 细抛选用粒度为 W1 的金刚石研磨膏, 腐蚀剂选用 4% 硝酸乙醇。透射电镜样品制样过程: 通过线切割取样厚度为 0.5 mm 的薄片, 在砂纸上磨至厚度约为 40 μm 后对薄片进行凹坑研磨处理, 磨至中心薄处厚 10~20 μm, 利用离子减薄仪进行离子减薄得到透射电镜样品。

## 2 结果与讨论

收稿日期: 2015-01-31

基金项目: 云南省应用基础研究面上项目 (2013FB016); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目 (教外司 (2013) 1792 号); 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题 (20125314110002, 20135314120003)

作者简介: 黄太红, 男, 1987 年生, 博士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65138328, E-mail: songpengkm@163.com

含量为 1.2%Zn 的镁合金铸态组织主要由 4 相组成 (如图 1): 平坦的白色基体相为  $\alpha$ -Mg 固溶体 (如图 1a)。黑色物质沿晶界分布为共晶次生相, 内为黑白层片骨骼状的 Mg-RE-Zn 化合物相。周围有向晶粒内蔓延过渡的表面凹凸褶皱的层状相 (如图 1b 所示), 这层状相与文献[10]中所提出的观点不同而与文献[14]中所提相似。其中层状相以较高的比例覆盖晶粒边界, 而晶粒中心并无层状相。层状相具有长周期有序堆垛 (LPSO) 结构, 层片方向沿着一定的晶面方向, 所以不同晶粒内的层状相方向不同。另外在基体中零星分布着少量的方块相 (如图 1c 箭头所示)。

在 475 °C 下随着固溶时间的增加, 铸态组织中原有的层状相逐渐溶解, 同时沿晶界层状相向晶内生长出比原铸态组织更宽的与化合物同高度同色的层状相 (如图 2 所示)。固溶 18 h 后, 只有少量较短的毛刺形态的层状相沿化合物边界分布, 原有的部分化合物逐渐固溶于基体中。层状相外围边界形态和铸态组织相似都为弯曲无规则。

与 475 °C 固溶比较, 500 和 525 °C 条件下合金中层状相数量明显增多 (如图 3 所示)。在相同固溶时间下, 随温度上升, 层状相数量增多, 层间距变大。上述现象的主要诱因为: 温度越高, 原子扩散速度越快, 从而促进层状相的生长。但是从相生长的理论来看, 层状相生长有一个加速阶段, 本研究的镁合金可能从

24~30 h 开始, 层状相生长加快, 当达到最高速度后, 开始降低速度直至扩散平衡, 从而层状相维持一定的比例。根据扩散中界面推移公式:

$$v = \frac{D_\alpha (\frac{\partial C_\alpha}{\partial y})_{\text{界面}} - D_\beta (\frac{\partial C_\beta}{\partial y})_{\text{界面}}}{C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta}} \quad (1)$$

其中  $\alpha$  为 LPSO 相,  $\beta$  为 Mg 合金相,  $c^{\beta\alpha}$  为从  $\alpha$  相中析出  $\beta$  相,  $c^{\alpha\beta}$  为从  $\beta$  相中析出  $\alpha$  相。

扩散距离 (层状相距离):

$$\eta \propto \sqrt{Dt}$$

$$v = \frac{D_\beta (C^{\beta\alpha} - C_0) \exp(-\frac{\eta^2}{4D_\beta t})}{\sqrt{\pi D_\beta t} (C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta}) [1 - \operatorname{erf}(\frac{\eta}{2\sqrt{D_\beta t}})]} \quad (2)$$

因为扩散距离正比于  $\sqrt{Dt}$ , 现把晶界移动距离定义为:

$$\eta = 2\alpha_1 \sqrt{D_\beta t} \quad (3)$$

其中  $\alpha_1$  为一个速度系数, 故:

$$v = \alpha_1 \sqrt{\frac{D_\beta}{t}}$$

$$\alpha_1 = \frac{(C^{\beta\alpha} - C_0) \exp(-\alpha_1^2)}{\sqrt{\pi} (C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta}) [1 - \operatorname{erf}(\alpha_1)]} \quad (4)$$

取  $\alpha_1=0.9$ ,  $\operatorname{erf}(\alpha_1)=0.81$ 。故  $v = 0.9 \sqrt{\frac{D_\beta}{t}}$ , 表明随着时间的延长, 扩散速度即层状相生长速度开始降低。



图 1 合金的铸造态光学以及 SEM 照片

Fig.1 Optical microstructures (a) and SEM images (b, c) of the cast alloys

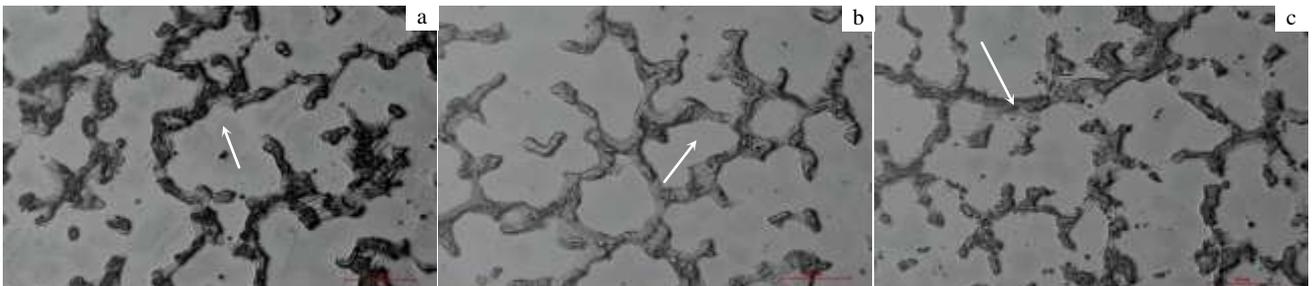


图 2 在 475 °C 固溶 6, 12, 18 h 后的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructures at 475 °C after 6 (a), 12 (b), and 18 h (c) solution

故  $\eta = 1.8\sqrt{D_{\beta}t}$ ，表明随时间的延长，层状相间距变大，但呈抛物线规律变大，即层间距变化的速度由快变慢。

图 3 显示了 2 种温度条件下，层状相数量均随固溶时间增长而增多。同时，层状相向晶内延伸长大并且层片变粗，与之相应的晶界处化合物减少。根据原子扩散距离与固溶时间成正比理论，层状相界面的浓度梯度激发 Mg、Gd 和 Y 原子向基体内扩散，并固溶到 Mg 基体中<sup>[14]</sup>。

另外需要注意的是固溶一定时间后，晶粒中心区域出现大片集中的富 Zr 相(如图 3c 所示)。对于 500 °C 的固溶组织，大约在 18 h 后出现该特征组织，而 525 °C

条件下 6 h 可观察到。但在 475 °C 下 18 h 后仍没出现该特征(如图 2 c 所示)，其形态仍然和铸态组织类似。上述现象说明温度和时间对富 Zr 相的出现时间具有明显的影响。另外，在 525 °C 固溶条件下，方块相的数量明显增多(如图 3f 所示)。

图 4a 是 500 °C 固溶 96 h 后的 SEM 形貌，可以看到层状相具有一定的生长方向，图 4a 中的晶界黑色块状已经呈现出层状化的趋势，表明铸态组织中树枝状共晶次生相在固溶处理过程中可向层状相转变。从图 4b 可见固溶组织中典型的方块相。方块相几乎总是突出于观察平面，说明它硬度比较高，耐磨，且腐蚀剂对它作用不大。而且所观察到的方块相表面规整，没有在试样制备过程中被拽出形成表面凹坑。

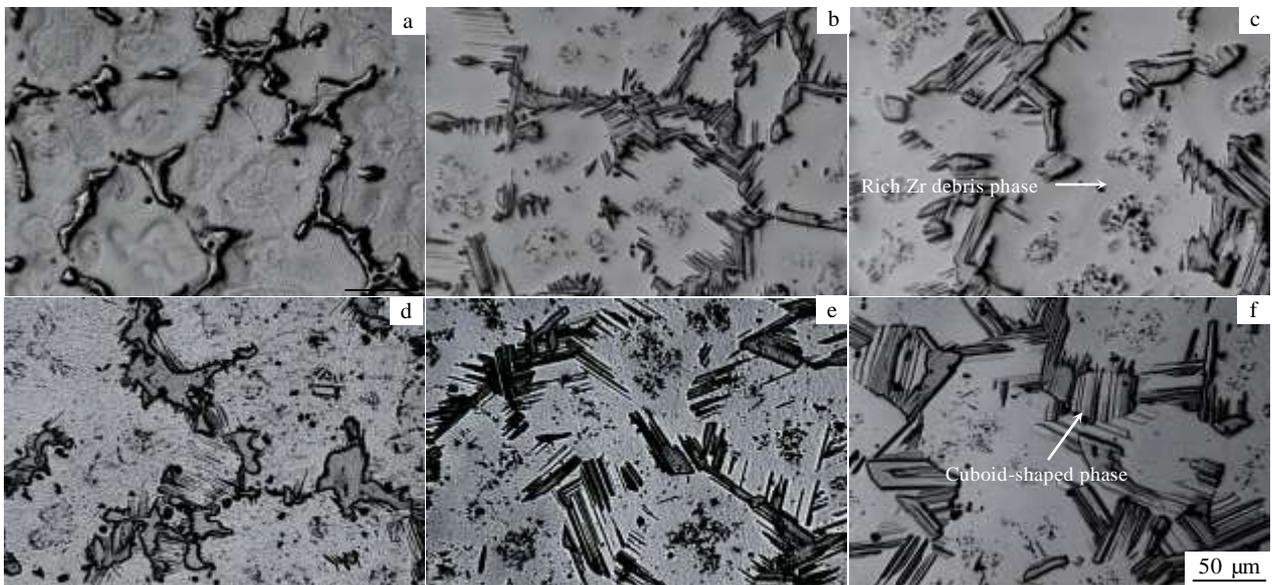


图 3 固溶 6, 48, 96 h 后的光学显微组织

Fig.3 Optical microstructures after 6 h (a, d), 48 h (b, e), and 96 h (c, f) h solution at 500 °C (a~c), and 525 °C (d~f)

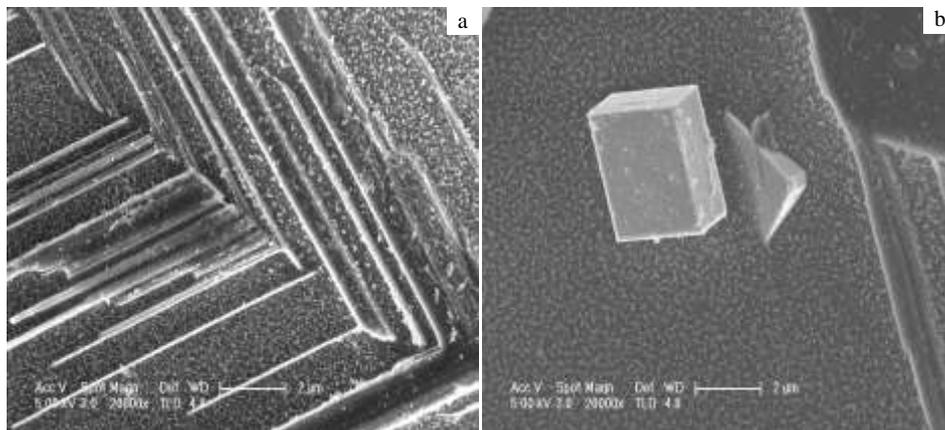


图 4 500 °C 固溶 96 h 的层状相和方块相形貌

Fig.4 SEM morphologies of the lamellar phase (a) and block phase (b) after 96 h solution at 500 °C

图 5 是 500 °C 固溶 48 h 以后层状相的 TEM 形貌和相应的电子衍射花样，电子束方向平行于  $[11\bar{2}0]_{Mg}$ ，从 TEM 结果可以确定层状相为 14H-LPSO 结构，这与文献[15]中的结果相同。另外应该指出的是，本实验中 TEM 没有观察到任何共晶化合物。

为了研究合金的时效硬化性能，对该合金在 475~525 °C 进行了短时间的不同时间的固溶处理，并在 225 °C 进行了等温时效。从图 6 可以发现 475 °C，12 h 固溶以后的样品等温时效 48 h 后达时效硬度峰值为 1070 MPa；500 °C，6 h 固溶的样品 32 h 后达时效硬度峰值为 1070 MPa；525 °C，6 h 固溶的样品 48 h 后达时效硬度峰值为 1150 MPa。从上述结果可以发现，合金

在 3 种状态下到达硬度峰值所需时间大致为 48 h。由于固溶 525 °C，6 h 固溶态有较多过饱和固溶体，析出强化相的数量相对多，导致其峰值硬度最大。但随时效处理时间的增加，合金时效硬度迅速下降，这主要由于时效时间增加发生过时效现象，析出的强化相聚合长大，强化相密度降低，强化效果减弱，硬度值下降。由时效硬化曲线可以得知该合金具有一定时效硬化效果，只是峰值硬度与未添加 Zn 的相比有一定程度的下降，这主要是由于 Zn 元素添加以后与稀土元素形成了难溶的化合物，在短时间固溶以后稀土元素不能完全溶解，故时效析出量减少，时效硬化效果下降。

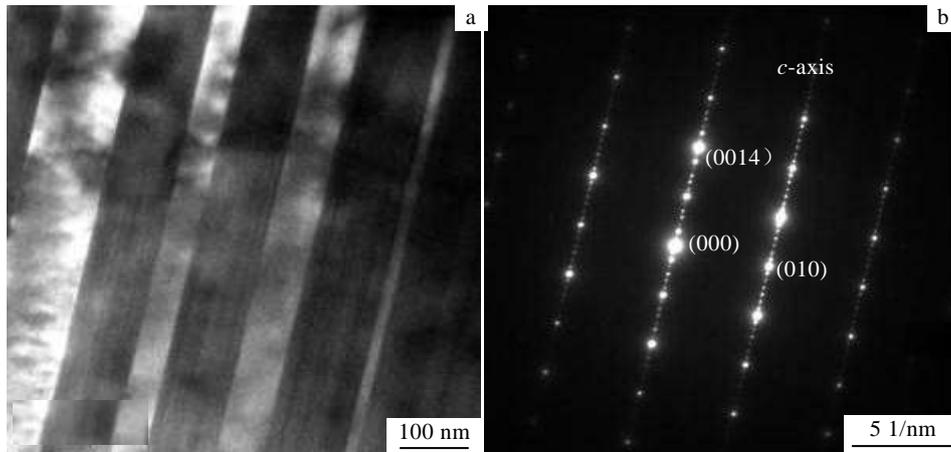


图 5 500 °C 固溶 48 h 后层状相的 TEM 形貌和相应的电子衍射花样

Fig.5 TEM morphology of the lamellar phase (a) and the electron diffraction patterns (b) after 48 h solution at 500 °C

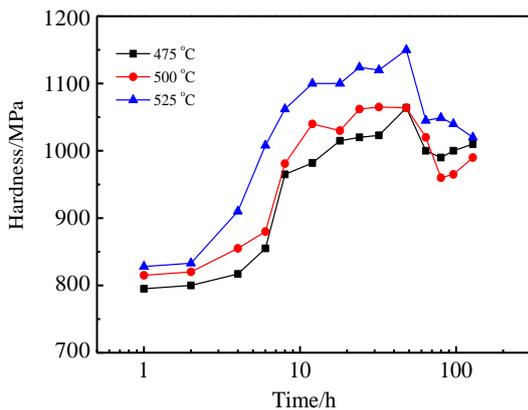


图 6 不同固溶工艺下的时效硬度曲线

Fig.6 Aging hardness curves in different solution processes

### 3 结 论

1) 等温固溶条件下，随时间的延长，层状相组织体积分数升高。同时，层状相长大向晶内延伸且层片

变粗；与之相应的是晶界其它化合物减少。在相同固溶时间下，随温度上升，层状相变多，层间隔变粗，525 °C 固溶以后层状相的比例及单个层状相的尺寸明显比 475 °C 大。

2) 经 500 °C 不同时间固溶处理以后，合金铸态组织中原有的层状相溶解，沿晶界化合物向晶内有比铸态组织中更宽的层状相生成，并且随固溶时间增加，层状相逐渐变宽，具有 14H-LPSO 结构。另外，在固溶过程中产生为数不少的方块相。

3) 合金经 475~525 °C 不同温度的固溶样品于 32~64 h 后达到时效硬度峰值，525 °C 固溶样品硬度最高，为 1150 MPa。

### 参考文献 References

[1] Yan Yunqi(闫蕴琪), Zhang Tingjie(张廷杰), Deng Ju(邓 炬). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(6): 561  
 [2] Xiao Yang(肖 阳), Zhang Xinming(张新明), Chen Jianmei(陈

- 健美). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(11): 1887
- [3] Lee S W, Wang H Y, Chen Y L *et al. Adv Eng Mater*[J], 2004, 6: 948
- [4] Kawanura Y, Kasahara T, Izumi S *et al. Scripta Mater*[J], 2006, 55: 453
- [5] Abe E, Kawamura Y, Hayashi K *et al. Acta Mater*[J], 2002, 50: 3845
- [6] Itoi T, Tseimiya, Kawamura Y *et al. Scripta Mater*[J], 2004, 51: 107
- [7] Fu Jianqiang(付建强), Sun Wei(孙 威), Xie Zhongzhu(谢中柱). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(4): 428
- [8] Wang Hongmei(王红梅), Wang Yufei(王宇飞). *Materials Review*(材料导报)[J], 2010, 5(24): 467
- [9] Gao Yan(高 岩), Wang Qudong(王渠东), Zhao Yang(赵 阳) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2008, 22(1): 94
- [10] Zeng Xiaoqin(曾小勤), Wu Yujuan(吴玉娟), Peng Liming(彭立明) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(9): 19
- [11] Yamada K, Okubo Y, Shiono M. *Materials Transactions*[J], 2006, 47: 1066
- [12] Ozaki T, Kuroki Y, Yamada K. *Materials Transactions*[J], 2008, 49: 2185
- [13] Yamada K, Tatsuo S, Akihiko K. *Materials Science Forum*[J], 2000, 331: 669
- [14] Li D J, Zeng X Q, Dong J *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2008, 18: s117
- [15] Li D J, Zeng X Q, Dong J *et al. J Alloy Compd*[J], 2009, 468: 164

## Effects of Solution Temperature on Microstructure Evolution and Aging Hardness of Mg-10Gd-3Y-1.2Zn-0.5Zr Alloy

Huang Taihong, Song Peng, Zhou Huihui, Lu Jiansheng  
(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The microstructures of cast Mg-10Gd-3Y-1.2Zn-0.5Zr alloy and the microstructure evolution of the alloy with solution heat treatment at different temperatures were studied by optical microscope, XRD, SEM and TEM. The results show that the LPSO lamellar phase grows with prolonging the time under the conditions of isothermal solution, when the Zn content is 1.2%. At the same time, the lamellar phase extends into grains which induce the lamellar to become wide. The original cast lamellar phase dissolves with the temperature increasing; however, a wider lamellar phase appears along compound located at the grain boundary. The new lamellar phase width increases with the temperature increasing. The hardness of the alloy could reach 1150 MPa after solution treatment at 525 °C.

**Key words:** solution temperature; magnesium alloy; long-period ordered phase; aging hardness

---

Corresponding author: Song Peng, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65138328, E-mail: songpengkm@163.com