

Ca 和 Al 对 Mg-Gd-Zn 合金中的 LPSO 相及力学性能的影响

曾航航, 边丽萍, 赵元亮, 杨 璠, 万 骞, 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: 通过普通重力铸造方法熔炼制备了 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 、 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 和 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ (at%, 下同) 3 种合金, 考察了合金元素 Ca 与 Al 对铸态 Mg-Gd-Zn 合金中长时间堆垛有序结构相 (LPSO) 相形成的影响及经固溶热处理和热挤压后微观组织的演变及力学性能变化。结果表明, 少量 Ca 添加到铸态 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金中促进 W 相偏聚长大、结成网状, 经固溶处理炉冷后形成粗大 14H-LPSO 胞结构和弥散分布于胞内的块状 18R 相, 经挤压后形成长纤维状, 显著提高了合金的强度和塑性。铸态 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金由等轴状 α -Mg 晶粒及分布于晶界的大量网状 18R LPSO 相、少量网状共晶 Al_2Gd 相组成; 经固溶处理后, 网状 18R 相因部分分解转变为 14H 而形成取向随机、离散分布的条状 18R 相; 其在挤压变形过程中促进 14H、 α -Mg 晶粒发生显著动态再结晶而导致 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金相比于 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 强度略低、塑性略高。

关键词: Mg-Gd-Zn 合金; LPSO; 合金元素; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-1996-06

长周期堆垛有序结构相 (long period stacking ordering structure, LPSO) 增强镁合金, 以其独特的结构, 优越的强度/塑性结合在高性能镁合金领域具有广阔的应用前景, 在近年来引起了广泛的关注^[1-6]。Mg-Gd-Zn 系一般为第二类镁合金, 在铸态下难以形成 LPSO 相^[2]。Du^[7]在铸态 Mg-Gd-Zn 合金中形成了部分 18R LPSO 相, Bian^[8]通过复合添加微量 $AlCa_2$ 促使 W 相几乎完全转变为 18R LPSO 相, 显著提高了合金的力学性能。Ca 可显著提高 Mg-Gd-Zn 合金的抗高温蠕变性^[9]、细化组织并提高铸态 Mg-Y-Zn-Mn 合金中形成的 LPSO 体积分数^[10]。Al 能与 Mg、Gd 元素结合形成 LPSO 相^[11]; 与 Y、Gd 结合形成金属间化合物、促进镁基体动态再结晶、降低织构, 从而显著提高 Mg-5Gd-2.5Y-2Zn 合金塑性^[12]。

本研究考察在 Mg-Gd-Zn 合金中添加 Ca、进而添加 Al 后合金中 LPSO 相的形成规律及在固溶热处理、热挤压过程中的组织演变及力学行为变化, 揭示初始组织对挤压后合金组织和力学性能的影响规律。

1 实 验

收稿日期: 2018-06-23

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: 曾航航, 男, 1990 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: 1028193613@qq.com

以纯 Mg(99.93%)、纯 Zn(99.8%)、纯 Al(99.85%)、Mg-30Gd、Mg-30Ca 中间合金为原料, 采用普通重力铸造方法在氩气保护下熔炼制备 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 和 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金, 并制备 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金作为对比。铸棒用铝箔包裹、埋于石墨粉中在 SX-2-8-10 箱式高温电阻炉中进行 500 °C、45 h 固溶热处理, 炉冷后进行热挤压。热挤压设备为 50 t 油压机, 挤压温度为 390 °C, 挤压前试样设备为保温 0.5 h, 挤压比为 16:1, 挤压速度为 18 mm/min。

采用光学显微镜(Leica DM2500)、带能谱仪(EDS)的 TESCAN-MIRA3 扫描电子显微镜(SEM)以及 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)对铸态、热处理、挤压态合金分别进行微观组织观察、成分结构分析。用 SANS DNS100 型万能试验机对金属材料进行室温拉伸试验, 拉伸速率为 0.2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 铸态合金微观组织

图 1 为铸态 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 、 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 、 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金的微观组织图。如图 1a, 1d

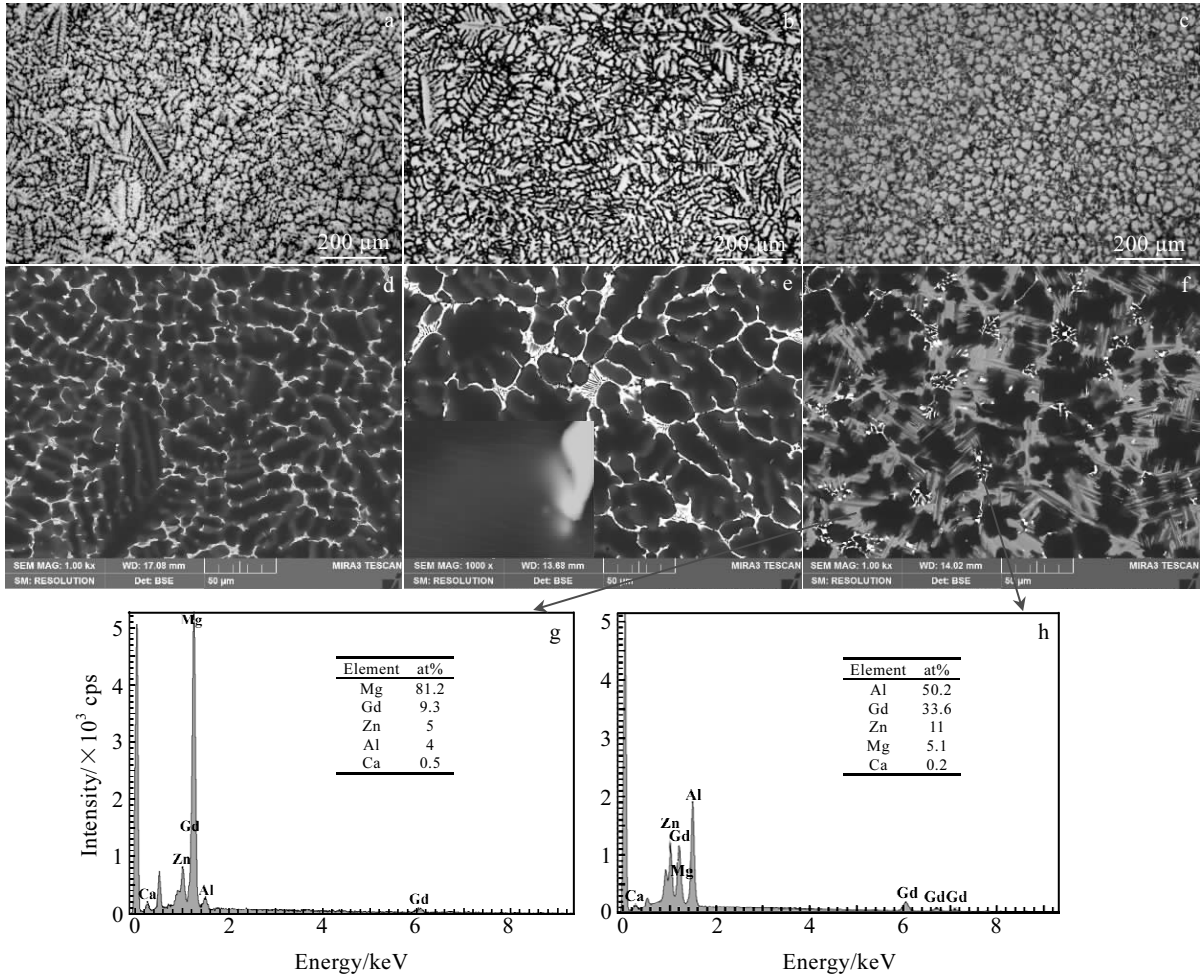


图 1 铸态合金的 OM 和 SEM 像及 EDS 能谱

Fig.1 OM images (a~c), SEM images (d~f) and EDS spectra (g, h) of as-cast alloys: (a, d) $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$; (b, e) $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$; (c, f, g, h) $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$

所示, 铸态 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金由 α -Mg 枝晶基体、分布于晶界的分散、不连续的条状或短网状共晶 W 相 ($(Mg, Zn)_3Gd$) 以及偏聚于晶界的溶质原子偏聚区组成。如图 1b, 1e 所示, 添加微量 Ca 后, $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金中的共晶 W 相相互连接形成发达的网状分布于晶界, α -Mg 枝晶晶粒尺寸增加, 晶界处仍有大量溶质原子偏聚区(见 1e 插图)。而进一步添加 Al 元素后, 如图 1c, 1f 所示, $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金由等轴状 α -Mg 晶粒及分布于晶界的大量网状 18R LPSO 相(灰色)、少量网状共晶 Al_2Gd 相(白色)组成。图 1g 为图 1f 中的灰色块状相的 EDS 能谱图。由元素原子比知, 该灰色相为 $Mg_{10}Gd_1(Zn, Al)_1$ 型 18R LPSO 相。图 1h 为图 1f 中的白色共晶相的 EDS 能谱。由图知, 该白色相所含元素的成分为: 50.2 at% Al、33.6 at% Gd、11.0 at% Zn、5.1 at% Mg、0.2 at% Ca; 结合 Mg-Gd-Al 相图分析, 该白色共晶相为 Al_2Gd 金属间化

化合物相。这表明: Ca 元素添加促成了 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金中 W 相的大量形成与偏聚, 但不能促进 Mg-Gd-Zn 合金中 W 相向 LPSO 相的直接转变; 而 Al 元素则能诱导 Mg-Gd-Zn 合金中晶界处的 W 相在铸态下几乎完全转变为 18R LPSO 相。

2.2 固溶处理合金微观组织

图 2 为经固溶处理合金的微观组织形貌。如图 2a, 2c 所示, $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金经固溶处理后晶界处发达的网状 W 相几乎消失, 形成平均尺寸约为 $321 \mu m$ 的层片状胞结构(图 3 TEM 像及 SAED 花样确认为该层片状相为 14H 相); 胞内弥散分布着大量尺寸为 $5\sim 10 \mu m$ 的灰色颗粒相(图 2c 箭头标注处较大块状灰色相的 EDS 成分为: 87.4 at% Mg、6.0 at% Gd、5.7 at% Zn、0.9 at% Ca, 确定为 18R 相), 个别颗粒达到 $20\sim 30 \mu m$, 尤其胞晶界处灰色块状相较大; 白色相为残余未转变完的 W 相。由图 2c 插图可知, 白色相 W 相已部

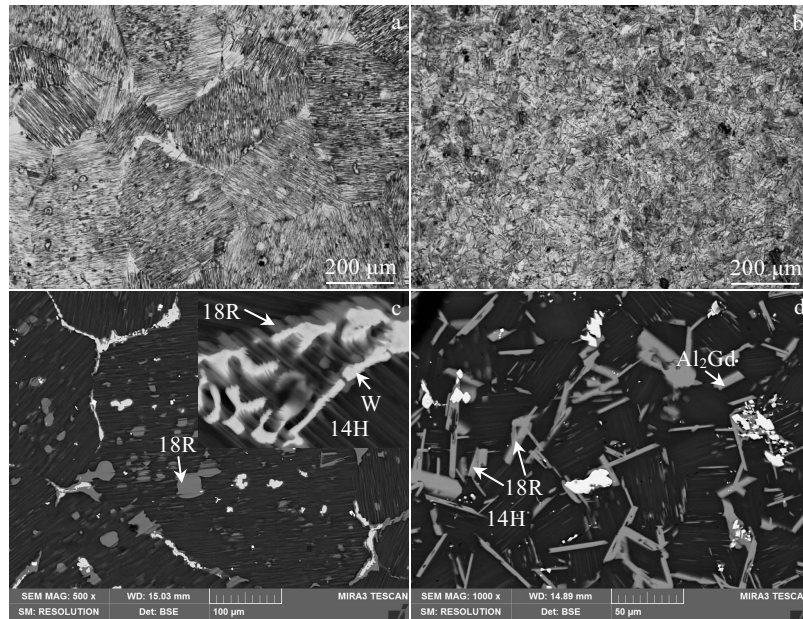


图 2 固溶处理合金的 OM 和 SEM 像

Fig.2 OM images (a, b) and SEM images (c, d) of as-solution alloys: (a, c) $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ and (b, d) $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$

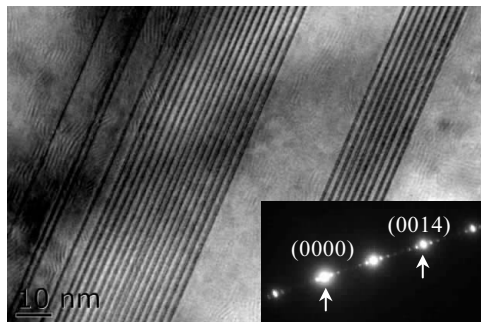


图 3 固溶处理 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金的 TEM 像及 SAED 花样

Fig.3 TEM image and corresponding SAED pattern of solid-solution $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ alloy

分分解转变为 18R 相，而 18R 相又向 14H 转变。这表明， $Mg_{96.5}Gd_2Zn_1Ca_{0.5}$ 合金在长时间高温固溶处理过程中，发生了 $W \rightarrow 18R \rightarrow 14H$ 转变反应。图 4 为固溶 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金的 SEM 像及 EDS 元素面扫描、灰色块状和亮白色颗粒的 EDS 点成分分析结果。进一步确认了灰色块状颗粒为 18R 相、亮白色颗粒为 W 相，同时确认了 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金中存在大量细小的 Mg_2Ca 颗粒相（如图 4a 箭头所示的尺寸较大的灰色颗粒相）弥散分布于 14H、18R 相内。

图 2b, 2d 为固溶态 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金的微观组织。由图知，原先铸态下在晶界处连成网状的

18R 相经高温长时间热处理后部分分解转变为 14H，形成取向随机、离散分布的长度为 30~50 μm 、宽度为 3~5 μm 的条状相；层片状 14H 胞尺寸约为 45 μm ，同时层片状 14H 胞内可观察到显著含量的与 14H 取向相同的未曾完全转变完的白色针状 18R 相，以及成聚集或离散分布的亮白色 Al_2Gd 颗粒相。

2.3 挤压态合金微观组织

图 5 为热挤压后合金的微观组织。如图 5a 所示， $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金由取向平行于挤压方向、尺寸为几百个微米的拉长的 14H 胞和 18R 相，以及在 18R/14H 相界附近、个别 14H 胞内的动态再结晶（dynamic recrystallization, DRX） α -Mg 晶粒及少量伴生于 18R 晶内、晶界的 W 相颗粒组成。图 5a 插图显示，发生动态再结晶的 α -Mg 晶粒表面有显著含量的细小析出相，表明合金在发生部分动态再结晶的同时发生了动态析出。这是由于发生动态再结晶的镁晶粒内 Gd、Zn 溶质原子溶解度下降所致。如图 5b 所示， $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金挤压后的组织发生了极其显著的动态再结晶现象，合金由尺寸约为 2 μm 的动态再结晶 α -Mg 晶粒基体，以及大量 5~30 μm 的块状 18R 相、显著含量的几十个微米的沿挤压方向拉长的未完全动态再结晶的层片状 14H LPSO 晶胞相和 5~10 μm 的 Al_2Gd 白色颗粒组成。从图 5b 中可观察到在块状 18R 相周围， α -Mg 再结晶晶粒尺寸稍大，而远离 18R 位置处则较小。这表明，18R 相在热挤压过程中进一

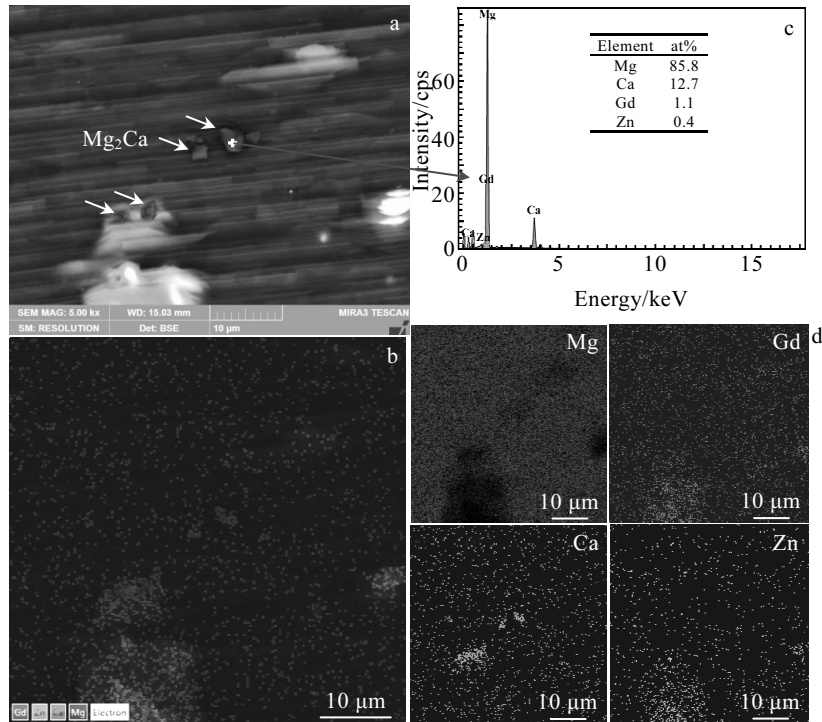


图 4 固溶处理 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金的 SEM 像及 EDS 元素面扫描谱、点扫描谱

Fig.4 SEM image (a, b), EDS spectrum of greyish particle in Fig.4a (c); EDS element mappings corresponding Fig.4b (d) for solid-solution $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ alloy

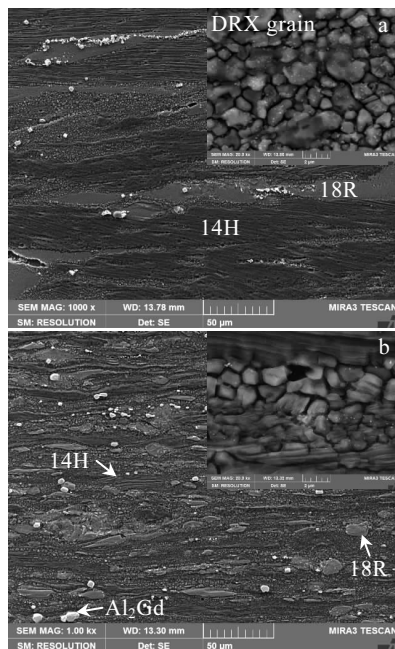


图 5 挤压合金的 SEM 像

Fig.5 SEM images of as-extruded alloys: (a) $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ and (b) $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$

步分解部分转变成 14H 相, 形成大量离散、分布较为均匀的短块状; 并在变形过程中由于与镁基体变形的不协调性导致在块状 18R 相周围的镁基体中产生较大的应力集中, 从而在镁基体中通过颗粒刺激形核 (particulate stimulated nucleation, PSN) 机制优先发生动态再结晶^[13, 14]、进而向外部扩展, 造成 14H 相动态再结晶程度加剧以及靠近 18R 相周围的镁基体晶粒发生长大而较为粗大。此外, 图 5b 插图表明 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金中发生动态再结晶的镁晶粒动态析出程度较 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金明显减弱。这是由于 Al 参与了 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金中 LPSO 相的形成、并形成了显著含量结构稳定的 Al_2Gd 相, 镁晶粒内溶质原子溶解度发生变化所致。

2.4 挤压态合金力学性能

图 6 为铸态和挤压态合金的室温拉伸力学性能。如图所示, 铸态 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 、 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 两种合金的屈服强度、抗拉强度、断后伸长率分别为 77、87 MPa; 155、173 MPa; 3.2%、4.4%; 后者较前者分别增加 13%、11.6%、37.5%。其原因在于: (1) Al 添加促进了 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金中网状 W 硬脆相几乎完全转变为高强度、高塑性的 LPSO

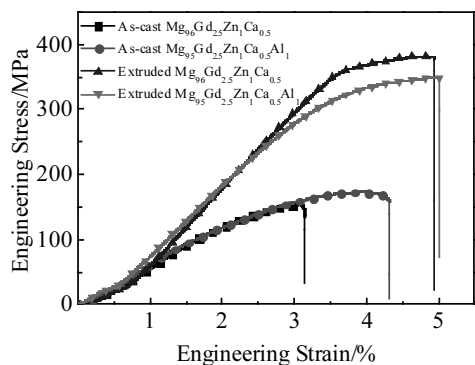


图 6 铸态和挤压态合金室温拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Room-temperature tensile stress-strain curves of as-cast and extruded alloys

相^[2, 4]、并形成少量 Al_2Gd 颗粒，其强韧化效果远高于 W 相。(2) LPSO 相的形成也显著细化了 $\alpha-Mg$ 晶粒，使其由原来粗大的树枝晶转变为细小的等轴晶，细晶强化效果大大增强。由此铸态 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金的综合力学性能显著高于 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金。

挤压态 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 和 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 两种合金的屈服强度、抗拉强度、断后伸长率分别为 246、191 MPa；389、350 MPa；4.9%、5.1%；后者较前者屈服、抗拉强度分别降低 28.8%、11.1%，而伸长率增加 4.1%。其原因在于两种合金的微观组织不同、作用机理及产生的强化效果相异所致，具体为：(1) LPSO 相强化：LPSO 相为强烈各向异性结构。18R 与 14H 结构差异对合金室温力学性能的影响较弱^[15]而对形貌影响更强^[14]。具有强烈基面织构、平行于挤压方向的几百个微米长度的细层片状 14H 胞结构通过长纤维增强强化机制而大大提高 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金的强度，强化效果远高于 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金中的短块状 18R 相、短 14H 晶胞相。(2) 细晶强化：LPSO 相促进了镁基体、14H 发生动态再结晶而细化镁基体晶粒，通过 Hall-Petch 公式可知晶粒细化可提高合金的强度、塑性，但由于再结晶镁晶粒基面织构大大弱化，更有利于提高合金的塑性^[14, 16]。 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金中动态再结晶程度远高于 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金，因而其强度略低、塑性略高。(3) 颗粒强化： $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金中弥散分布于 LPSO 相内的 Mg_2Ca 、残余的细小 W 相、纳米尺度动态析出相通过颗粒弥散强化和沉淀强化机制显著提高合金的强度。而 $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ 合金中为 5~10 μm 的 Al_2Gd 粗颗粒，细小析出相较少，强化效果较弱。

3 结 论

1) 在铸态 $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ 合金中添加少量 Ca，不能诱导 LPSO 的形成，但促进了 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金中 W 相的偏聚长大结成发达的网状；经固溶处理随炉冷却后，形成 14H 胞结构和弥散分布于胞内的块状 18R 相；经 390 °C 挤压后，合金强度达 389 MPa、塑性为 4.9%，综合性能最高。

2) $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金中进一步添加微量 Al 后，诱导 Mg-Gd-Zn-Ca 合金中 W 相在铸态下直接转变为网状的 $Mg_{10}Gd_1(ZnAl)_1$ 18R 型 LPSO 相，并生成 Al_2Gd 共晶化合物相；经固溶热处理后，18R 相部分分解转变为 14H 相而形成离散分布的条状相；经 390 °C 热挤压后，18R 继续分解转变为 14H 相而形成不连续短块状，同时激发镁基体、14H 相发生大范围的动态再结晶，强化效果较 $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ 合金有所减弱、而塑性略有增加。

参考文献 Reference

[1] Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A *et al. Materials Transaction* [J], 2001, 42: 1172

[2] Kawamura Y, Yamasaki M. *Materials Transaction*[J], 2007, 48: 2986

[3] Xu C, Zheng M Y, Xu S W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 547: 93

[4] Zhang J S, Zhang W B, Ruan X Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 560: 847

[5] Xu C, Nakata T, Qiao X G *et al. Scientific Reports*[J], 2017, 7: 40 846

[6] Liu H, Ju J, Yang X W *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 704: 509

[7] Du Y X, Wu Y J, Peng L M *et al. Materials Letters*[J], 2016, 169: 168

[8] Bian L P, Wang L P, Zhou Y Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 698: 12

[9] Xu C, Nakata T, Oh-ishi K *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 139: 34

[10] Wang J, Zhang J S, Zong X M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 648: 37

[11] Yokobayashi H, Kshida K, Inui H *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59: 7287

[12] Fang C F, Liu G X, Hao H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 686: 347

[13] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1996

[14] Hagihara K, Kinoshita A, Sugino Y *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(19): 6282

- [15] Hagihara K, Kinoshita A, Sugino Y *et al. Intermetallics*[J], 2010,18(5):1079
- [16] Chino Y, Sassa K, Kamiya A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 473(1-2): 195

Influence of Ca and Al on LPSO Phase in Mg-Gd-Zn Alloys and Their Mechanical Properties

Zeng Hanghang, Bian Liping, Zhao Yuanliang, Yang Fan, Wan Qian, Liang Wei, Zhao Xingguo
(Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnesium-based Materials,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Three alloys of $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$, $Mg_{96}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ and $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ were prepared by a conventional gravity casting method. The influence of Ca and Al alloying elements on long-period stacking ordered structure (LPSO) phase formation in as-cast Mg-Gd-Zn alloy and their microstructural evolution and mechanical properties after solution treatment and hot extrusion were investigated. The results show that a small amount of Ca added to the as-cast $Mg_{96.5}Gd_{2.5}Zn_1$ alloy promotes W phase to segregate, grow and connect to networks, which further develops into coarse 14H-LPSO cell structure and block 18R phase dispersed in the cell after solid solution treatment, and into long fibers after extrusion that significantly improves the strength and ductility of the alloy. The as-cast $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ alloy consists of equiaxed α -Mg grains, a large number of network 18R LPSO phases distributed in the grain boundary, and a small amount of network eutectic Al_2Gd phase. After solution treatment, part of the network 18R is decomposed into 14H to form a randomly oriented, discretely distributed 18R strips, which promote considerable dynamic recrystallization of 14H and α -Mg grains during extrusion deformation and result in the slightly lower strength and higher ductility of $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}Al_1$ alloy compared to those of $Mg_{95}Gd_{2.5}Zn_1Ca_{0.5}$ alloy.

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

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