

# Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金的组织演变及力学行为

赵元亮<sup>1</sup>, 边丽萍<sup>1</sup>, 赵兴国<sup>1</sup>, 曾航航<sup>1</sup>, 梁伟<sup>1</sup>, 孟械朴<sup>2</sup>

(1. 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)

(2. 山西省技术市场管理办, 山西 太原 030024)

**摘要:** 通过磁悬浮熔炼铜模吸铸工艺制备了 Mg-10Y-2.45Zn 和 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 2 种合金, 考察复合添加高含量 Ca 及少量 Al 合金元素对铸态 Mg-10Y-2.45Zn 合金中 LPSO 相形成的影响及其在固溶热处理及高温高应力下的组织演变规律及力学行为变化。结果表明, 铸态下高含量 Ca 及少量 Al 促进了 18R-LPSO 的大量形成; 在高温下, 不同于 Mg-10Y-2.45Zn 合金, Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 中的 18R-LPSO 大量溶解并在晶界处长大,  $\alpha$ -Mg 晶粒粗化; 在高温大塑性变形条件下, 大块状 18R-LPSO 扭折、分层或破碎, 18R-LPSO 相界附近发生动态再结晶,  $\alpha$ -Mg 基体内析出大量细小棒状 14H-LPSO 相, 显著提高了合金的力学性能。

**关键词:** Mg-Y-Zn-Ca-Al; 长周期堆垛有序结构; 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)07-2165-06

长周期堆垛有序结构相 (Long Period Stacking Ordering Structure, LPSO) 增强 Mg-RE-Zn 合金由于独特的晶体学特性和优异的力学性能在近年来引起了人们广泛的研究兴趣<sup>[1-4]</sup>。LPSO 相的数量、大小和转变机制对 Mg-Y-Zn 合金的力学性能有极为重要的影响。研究表明, Ca 可显著细化铸态 Mg-Y-Zn-Mn 合金组织并增加形成的 LPSO 体积分数<sup>[5]</sup>。含铝金属间化合物通常用作镁合金的强化相, 以改善其力学性能<sup>[6]</sup>。Al 与 Gd、Y 形成  $Al_2Gd$ 、 $Al_2Y$  和  $Al_2(GdY)$  作为镁基体的异质形核剂, 可有效细化 Mg-10Gd-(3Y) 合金, 并在固溶时发现片状 18R-LPSO 相析出<sup>[7]</sup>。Yokobayashi 和 Kishida 等<sup>[8]</sup>研究了均匀化退火热处理后 Mg-Gd-Al 合金中形成的大量结构不同于其他 Mg-TM-RE 中的 18R-LPSO 相和少量 14H-LPSO 相的结构<sup>[9]</sup>。Bian<sup>[10]</sup>通过在 Mg-Gd-Zn 合金中复合添加 0.5%  $AlCa_2$  (质量分数) 促使 W 相几乎完全转变为 18R-LPSO 相, 细化组织并增加 LPSO 相的体积分数, 显著提高了挤压态合金的力学性能。而 Ca 和 Al 复合添加对 Mg-Y-Zn 中 LPSO 相的形成及转变规律尚未见报道。

本研究考察复合添加高含量 Ca 及少量 Al 合金元素对 Mg-10Y-2.45Zn 合金中 LPSO 相和  $Mg_3Zn_3Y_2$  的形

成规律的影响。探究固溶热处理和等通道转角挤压过程中的组织演变及对挤压态合金力学性能的影响。

## 1 实验

以纯 Mg(99.96%)、Zn(99.80%)、Al(99.90%)、Mg-30Y 和 Mg-30Ca 中间合金为原料, 其中 Ca 和 Al 以 Mg-10Al-27Ca (质量分数, %) 中间合金方式添加, 采用高频感应加热磁悬浮熔炼炉和负压吸铸铜模具在氩气保护下熔炼制备 Mg-10Y-2.45Zn 和 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al (质量分数, %) 2 种合金。2 种合金铸棒用铝箔包裹随后埋于石墨粉在 SX-2-8-10 箱式高温电阻炉中进行 500 °C 不同时间 (10、20 和 30 h) 固溶处理, 冷水淬火。对经固溶处理 20 和 30 h 的 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al (质量分数, %) 合金试样在 360 °C 进行 1 道次等通道转角挤压 (ECAP)。模具内弧角  $\varphi=90^\circ$  和外弧角  $\psi=20^\circ$ , 等效应变  $\varepsilon \approx 1$ 。挤压速率为 4 mm/min。采用光学显微镜 (Leica DM2500) 和 TESCAN-MIRA3 扫描电子显微镜 (带能谱仪) 对铸态、热处理和挤压态合金分别进行微观组织观察和成分结构分析。采用 JEM 2100FEG 型透射电镜在 200 kV, 电子波长为  $2.51 \times 10^{-3}$  nm 下观察并拍摄合金的微观组织形貌和第二相选区电子衍射花样。采用 SANS

收稿日期: 2018-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(51401143); 山西省青年科技研究基金项目 (2014021017-1)

作者简介: 赵元亮, 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: 2226515534@qq.com

DNS100 型万能试验机对铸态和等通道挤压态合金进行室温拉伸试验，拉伸速率为 0.4 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铸态合金微观组织

图 1 为铸态 Mg-10Y-2.45Zn 合金和 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金的 XRD 图谱。Mg-10Y-2.45Zn 合金由  $\alpha$ -Mg、18R-LPSO 和  $Mg_3Zn_3Y_2$  相组成。添加 Ca 和 Al 后，合金中新增  $Mg_5(Y, Al)_2Zn_1$  相；与 18R-LPSO 相对应的衍射峰强度增加及  $Mg_3Zn_3Y_2$  相峰强度减弱，表明添加 Ca/Al 促进 18R-LPSO 相形成和抑制  $Mg_3Zn_3Y_2$  相的形成。

如图 2a、2c 所示，铸态 Mg-10Y-2.45Zn 合金由粗大初生  $\alpha$ -Mg 枝晶、分布于晶界的连续网状 18R-LPSO 相及少量网状  $Mg_3Zn_3Y_2$  相组成。EDS 分析结果表明，图 2a 中黑色球形颗粒相中心富含 Y，外围富含 Mg 元素。图 2b、2d 为 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金微观组织。图 2b、2d 中箭头所指 A、B 和 C 相 EDS 分析表明，块状相 A: Mg-(6.1±3.1)%Y-(5.8±2.4)%Zn-(0.5±0.2)%Ca-(0.2±0.1)%Al(原子分数)，为 18R-LPSO ( $Mg_{10}Y_1Zn_1$ ) 相；网状共晶相 B: Mg-(21.3±5.6)%Y-(28.7±4.7)%Zn-(0.2±0.1)%Ca(原子分数)，为  $Mg_3Zn_3Y_2$  相；树枝状 C: Mg-(18.7±5.4)%Y-(10.1±3.3)%Zn-(20.3±3.5)%Al-(0.4±0.2)%Ca(原子分数)，为  $Mg_5(Y, Al)_2Zn_1$  相。结果表明，添加 Ca 和 Al 后，Mg-Y-Zn 合

金组织显著细化、18R-LPSO 相大量生成并随机均匀分布于镁基体中；初生  $\alpha$ -Mg 枝晶相更为细小和均匀分布；枝晶晶界处 18R-LPSO 相周围(图 2d 亮灰色块状相)可观察到大量溶质原子偏聚的层错(SF)区(图 2d 暗灰色区域)。其原因在于 Al 能够降低镁合金层错能，促进形成层错，从而显著增加 18R-LPSO 相体积分数。

### 2.2 固溶处理态合金微观组织

图 3 为 2 种合金在 500 °C 固溶处理 10、20 和 30 h 的微观组织演变。如图 3a~3c 所示，Mg-10Y-2.45Zn

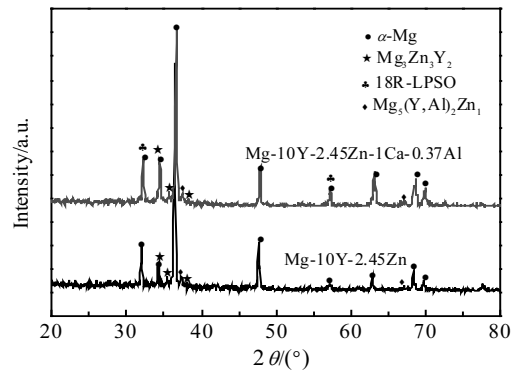


图 1 铸态 Mg-10Y-2.45Zn 和 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the as-cast Mg-10Y-2.45Zn and Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al alloys

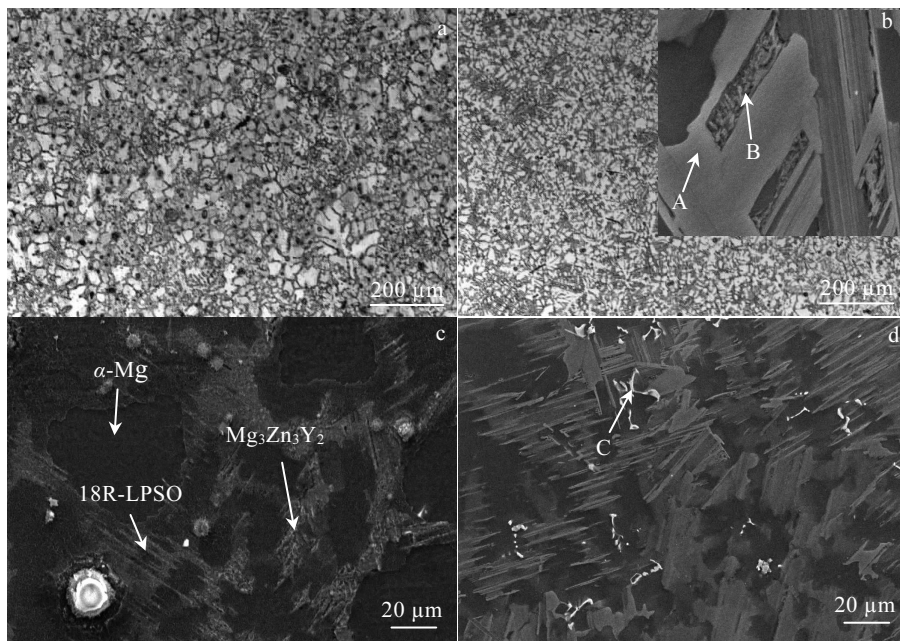


图 2 铸态 Mg-Y-Zn(-Ca-Al)合金显微组织

Fig.2 Microstructures of as-cast Mg-Y-Zn(-Ca-Al) alloys: (a, c) Mg-10Y-2.45Zn and (b, d) Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al

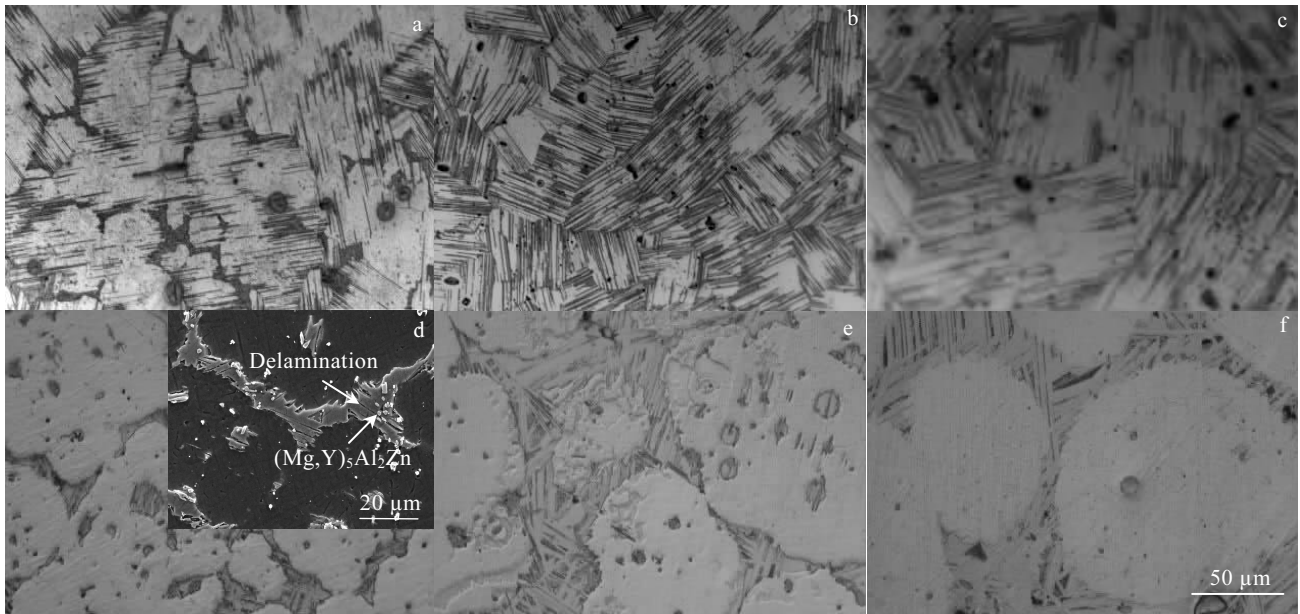


图 3 不同固溶时间合金的 OM 照片

Fig.3 OM images of Mg-10Y-2.45Zn (a-c) and Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al (d-f) alloys with solid solution of different pre-solution time: (a, d) 10 h, (b, e) 20 h, and (c, f) 30 h

合金固溶处理 10 h 后, 晶界处的 18R-LPSO 相发生  $18R-LPSO \rightarrow 14H-LPSO$  反应, 部分转变为 14H-LPSO 相, 并逐步向晶内延伸; 固溶 20 h 后, 完全由贯穿  $\alpha-Mg$  晶粒的细小层片状 14H-LPSO 相与  $\alpha-Mg$  层交替存在的  $\sim 40 \mu m$  的胞结构组成, 同时晶界处网状 W 相几乎完全溶入基体中; 固溶 30 h 后, 14H-LPSO 相发生溶解、数量减少, 胞尺寸急剧增加到  $50 \sim 100 \mu m$ 。即组织演变过程为:  $18R-LPSO \rightarrow 14H-LPSO \rightarrow$  溶解于  $\alpha-Mg$ 。关于 Mg-RE-Zn 中 18R-LPSO 转变机理存在多种说法, 尚未形成统一认识。铸态 Mg-Y-Zn 合金在  $350 \sim 500^\circ C$  热处理时, 18R-LPSO 结构会逐渐转变为 14H-LPSO 结构<sup>[11-15]</sup>。Abe 报道称 LPSO 的形成涉及 2 个过程, 在  $\alpha-Mg$  基体中形成堆垛层错和提供溶质元素 (Y、Zn) 到层错层中<sup>[16]</sup>。高温时溶质原子 Y 和 Zn 原子的扩散迁移率加速, 通过堆垛层错形成的高扩散率通道较容易地扩散到层错层中, 达到化学有序将形成 14H-LPSO 结构并随时间的推移而长大<sup>[17,18]</sup>。由于晶界处溶质原子含量充足且位错密度较高,  $18R-LPSO \rightarrow 14H-LPSO$  转变易于从晶界向晶内进行。这些层片状 14H-LPSO 相的形成属于扩散控制过程, 在  $500^\circ C$  长时间保温过程中不稳定、继而发生回溶现象。

图 3d~3f 所示, Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金随着固溶处理时间的延长 (10、20 和 30 h), 18R-LPSO 逐步溶入镁基体中, 数量急剧减少且在晶界处连接成

片形成大块状; 过饱和  $\alpha-Mg$  基体晶粒持续粗化, 在 30 h 时晶胞尺寸高达  $\sim 150 \mu m$ 。原先分布于基体中的树枝状  $Mg_5(Y, Al)_2Zn_1$  相发生分解形成颗粒状。块状 18R-LPSO 上的条状黑色物是  $\alpha-Mg$  层, 部分为  $\alpha-Mg$  和未溶解的  $Mg_3Zn_3Y_2$  共晶相。即组织演变过程为:  $18R-LPSO \rightarrow$  溶解于  $\alpha-Mg$ 。

这表明, 在相同的热处理工艺过程中, 2 种合金由于高含量 Ca 和少量 Al 的添加, 形成的 18R-LPSO 相在成分和结构上有所差异<sup>[8]</sup>, 导致热处理过程中二者组织演变规律不同, 即 Al 元素和 Ca 元素参与了 18R-LPSO 相的形成, 抑制了  $18R-LPSO \rightarrow 14H-LPSO$  反应的进行。同时, 铸态 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金中 18R-LPSO 相周围大量堆垛层错 SF 的存在, 也为固溶热处理过程中 18R-LPSO 中的 Gd、Zn、Al 等组元元素向基体的扩散提供了快速通道, 因而在同样固溶处理时间内 (10~30 h), 含 Ca 和 Al 元素合金能够发生  $18R-LPSO \rightarrow$  溶解于  $\alpha-Mg$  的转变。

### 2.3 挤压态合金微观组织

图 4 为固溶 20 h 后等通道挤压态 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金 TEM 照片及 SAED 花样。图 5 为 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金在  $500^\circ C$  分别固溶 20 和 30 h, 再经 ECAP 挤压后的微观组织。如图 5 所示, 合金主要由  $\alpha-Mg$  基体 (部分区域发生动态再结晶)、细小析出相和大块状 18R-LPSO 相组成, 其它少量破碎的  $Mg_3Zn_3Y_2$  和  $Mg_5(Y, Al)_2Zn_1$  相小

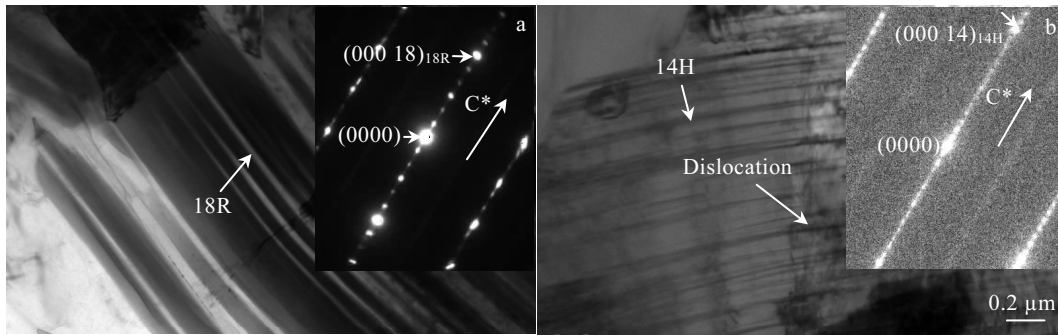


图 4 固溶 20 h 后等通道挤压态 Mg-10Y-2.45Zn-1.0Ca-0.37Al 合金 TEM 照片及相应 SAED 花样

Fig 4 TEM images and corresponding SAED patterns of Mg-10Y-2.45Zn-1.0Ca-0.37Al after by solid solution at 500 °C for 20 h followed by ECAP: (a)18R and (b)14H

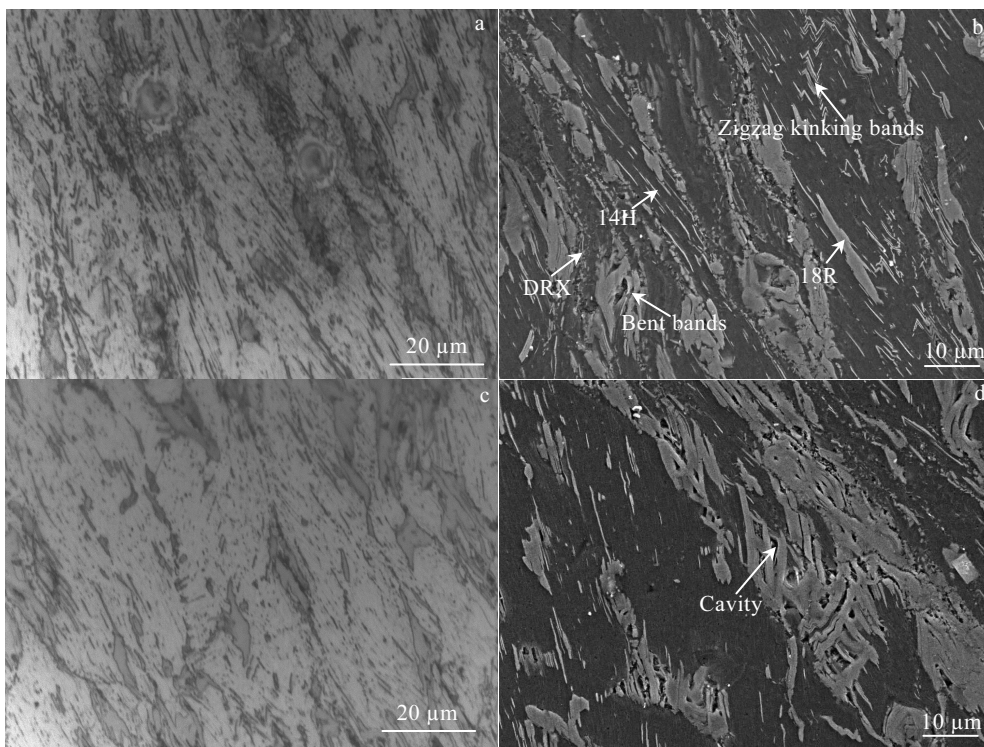


图 5 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金固溶不同时间+ECAP 挤压后的 OM 和 SEM 照片

Fig.5 OM (a, c) and SEM (b, d) images of Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al alloy after solid solution for various durations followed by ECAP: (a, b) 20 h and (c, d) 30 h

颗粒弥散分布于  $\alpha$ -Mg 基体中。从图 4 TEM 照片及 SAED 花样确认图 5b 中的大块状相为 18R-LPSO 相 (图 4a)，高密度细小析出相为 14H-LPSO (图 4b)。由图 4a 表明在高温高剪切应力作用下，由于 LPSO 相与 Mg 弹性模量差异，LPSO/ $\alpha$ -Mg 界面处易产生应力集中和位错累积而优先产生微裂纹，导致块状 18R-LPSO 发生扭折、LPSO/ $\alpha$ -Mg 界面分离发生 18R-LPSO 分层及至破碎。18R-LPSO 扭折带的形成能

显著改善 LPSO 相的塑性变形能力。图 4b 中箭头所示细小的 14H-LPSO 相弯曲成锯齿形，但很少破碎，表明其具有良好的塑性，宽度为几十个纳米尺度的长纤维状 14H-LPSO 相间分布有高密度位错，表明大量细小 14H-LPSO 析出相能够有效钉扎和累积位错，阻止位错运动。同时，由于 LPSO 相与镁基体变形的不协调性而产生应力集中，硬质 18R-LPSO 相周围的镁基体区域中产生高密度位错，成为理想的再结晶形核点，

从而使镁基体通过颗粒刺激形核 (particulate stimulated nucleation, PSN) 机制优先在 18R-LPSO 相界附近发生动态再结晶 (dynamic recrystallization, DRX) [19,20]。在粗大的块状 18R-LPSO 中可观察到空洞微裂纹聚集连接形成的较大尺寸裂纹 [21], 在图 5d 中由于固溶时间较长, 剩余的块状 18R-LPSO 尺寸更大, 裂纹形成更为严重。

#### 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。铸态 Mg-10Y-2.45Zn 和 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金的屈服强度、抗拉强度和断后伸长率分别为 113 MPa、212 MPa、193 MPa、245 MPa; 3.5%、7.1%, 后者较前者分别增加 7.1%、26.9%和 102.8%。其原因在于 Ca 和 Al 添加促进了 Mg-10Y-2.45Zn 合金中小尺寸离散分布的高强度和 高塑性的 LPSO 相体积分数的增加并抑制了粗大网状脆性  $Mg_3Zn_3Y_2$  相的形成, 同时显著细化了  $\alpha$ -Mg 晶粒, 强化韧化效果大大增强。

Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金分别固溶 20 和 30 h, 再经 ECAP 挤压后的屈服强度、抗拉强度和断后伸长率分别为 138、129 MPa; 266、255 MPa; 9.2%、5.0%; 前者较后者分别增加 6.9%、4.3%和 84.0%。其原因在于合金的微观组织和作用机理及产生的强化效果相异所致。经 500 °C/20 h 固溶热处理的挤压态合金中, 大量纳米宽度长条状 14H-LPSO 相的析出, 块状 18R-LPSO 相扭折、分层、破碎细化和均匀分散, 以及基体晶粒细化、应变硬化和树枝状化合物颗粒强化等多种强化机制导致挤压后合金的力学性能显著优于铸态合金。同时, 对于固溶 30 h 合金, 由于固溶处理时间较长, 剩余的 18R-LPSO 尺寸更大、分布更不均匀, 产生裂纹倾向严重, 强化效果减弱, 因而相比于固溶 20 h 合金, 经 ECAP 挤压后力学性能略低。

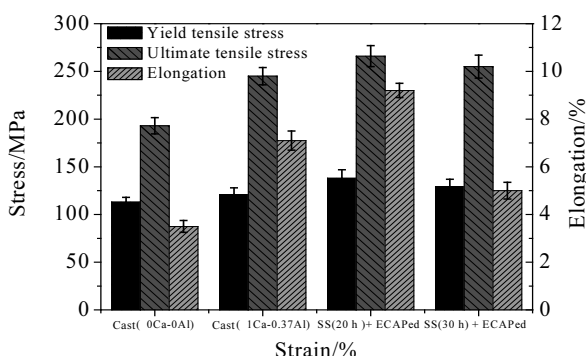


图 6 铸态和 ECAP 挤压态 Mg-10Y-2.45Zn(-1Ca-0.37Al)合金室温拉伸性能

Fig.6 Room-temperature tensile properties of as-cast and ECAPed Mg-10Y-2.45Zn(-1Ca-0.37Al) alloys

### 3 结论

1) 在铸态 Mg-10Y-2.45Zn 合金中复合添加 Ca 和 Al 能显著增加 18R-LPSO 相的体积分数, 且抑制网  $Mg_3Zn_3Y_2$  共晶相的形成, 显著提高合金力学性能。

2) Mg-Y-Zn 合金在固溶热处理过程中发生 18R-LPSO → 14H-LPSO → 溶解于  $\alpha$ -Mg 的组织转变过程。而 Ca 和 Al 的添加抑制了 Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金固溶处理过程中 14H-LPSO 相的析出, 18R-LPSO 逐步溶解于  $\alpha$ -Mg 基体并在晶界处合并长大。

3) 高温高剪切应力下, Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al 合金晶界上的块状 18R-LPSO 相彼此分层、扭折或破碎细化;  $\alpha$ -Mg 基体内析出大量细小弥散的 14H-LPSO 相条状相; 基体晶粒发生部分动态再结晶而细化, 显著提高合金的力学性能。经 500 °C/20 h 固溶热处理的挤压态合金的性能最高, 抗拉强度、屈服强度及伸长率分别达到 266 MPa、138 MPa 和 9.2 %。

#### 参考文献 References

- [1] Matsuda M, Ii S, Kawamura Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 386: 447
- [2] Hagihara K, Kinoshita A, Sugino Y *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58: 6282
- [3] Shao X H, Yang Z Q *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(14): 4760
- [4] Yang Zhiqing, Chisholm Matthew F *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61: 350
- [5] Yang Mingbo, Duan Chengyu *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 574: 165
- [6] Chen Hong, Zhang Ke *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 330: 393
- [7] Dai Jichun(戴吉春). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014
- [8] Yokobayashi H, Kishida K, Inui H *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(19): 7287
- [9] Kishida K, Yokobayashi H, Inui H *et al. Intermetallics*[J], 2012, 31: 55
- [10] Bian Liping, Wang Lipeng, Zhou Yuyue *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 698: 12
- [11] Zhu Y M, Morton A J, Nie J F *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(8): 2936
- [12] Matsuda M, Li S, Kawamura Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 393: 269
- [13] Zhu Y M, Weyland M, Morton A J *et al. Scripta Materialia*[J],

- 2009, 60 : 980
- [14] Wang Jingfeng, Song Pengfei, Huang Song *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 563: 36
- [15] Itoi T, Seimiya T, Kawamura Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2004, 51: 107
- [16] Abe E, Kawamura Y, Hayashi K *et al. Acta Materials*[J], 2002, 50: 3845
- [17] Zhang Jinshan, Chen Changjiu, Que Zhongping *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 552: 81
- [18] Liu Huan, Xue Feng, Bai Jing *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 585: 261
- [19] Tong L B, Li X H, Zhang H J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 563: 177
- [20] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1996
- [21] Itoi T, Seimiya T, Kawamura Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2004, 51(2): 107

## Microstructural Evolution and Mechanical Behavior of Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al Alloy

Zhao Yuanliang<sup>1</sup>, Bian Liping<sup>1</sup>, Zhao Xingguo<sup>1</sup>, Zeng Hanghang<sup>1</sup>, Liang Wei<sup>1</sup>, Meng Yupu<sup>2</sup>

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

(2. Shanxi Province Technology Market Management Office, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Mg-10Y-2.45Zn and Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al alloys were fabricated by magnetic levitation induction smelting coupled with copper-mould suction casting technique. The combination effect of high-content Ca and a small amount of Al alloying element addition on the formation of LPSO phase in as-cast Mg-10Y-2.45Zn alloy were investigated. And the microstructural evolution and mechanical behaviors during subsequent solid solution treatment and under high temperature and high stress conditions of the alloys were explored. The results show that high content of Ca and a small amount of Al co-addition promote the formation of profuse 18R-LPSO in the as-cast state. In contrast to Mg-10Y-2.45Zn alloy, a large number of 18R-LPSO phases of Mg-10Y-2.45Zn-1Ca-0.37Al alloy are dissolved into the  $\alpha$ -Mg matrix at high temperature, coalesced and grown up at the grain boundaries. Meanwhile,  $\alpha$ -Mg grains become coarsened severely. Under high temperature and severe plastic deformation conditions, however, massive 18R-LPSO is kinked, delaminated or crushed. Concomitantly, dynamic recrystallization of the matrix at the vicinity of the 18R-LPSO phase boundary occurs. And a large number of fine rod-like 14H-LPSO phases are precipitated from  $\alpha$ -Mg matrix. These structural features significantly enhance the mechanical properties of the alloy.

**Key words:** Mg-Y-Zn-Ca-Al alloy; long-period stacking ordered structure; 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