# 不同状态的 Mg-6Gd-2Y 合金的显微组织特征

## 杨 忠,王战华,段洪波,郭永春,高培虎,李建平

(西安工业大学,陕西 西安 710021)

**摘 要:**综合运用 OM、XRD、FEGSEM 和 HRTEM 手段深入分析了 Mg-6%Gd-2%Y(质量分数)(记为 GW62)合金 铸态、固溶态和时效态的显微组织特征及演变过程。GW62 合金铸态组织主要由 α(Mg)和呈不连续网状的 Mg<sub>5</sub>(Gd,Y)相 组成,在紧邻 Mg<sub>5</sub>(Gd,Y)处有少量非平衡凝固相 Mg<sub>2</sub>(Gd,Y);对合金进行 520 ℃固溶处理,随着固溶时间延长,半连续 状 Mg<sub>5</sub>(Gd,Y)相尺寸逐渐缩小,直至溶解,并在晶界形成大量细小 fcc 结构的富稀土相 Mg(Gd,Y)<sub>2</sub>,明显阻止了 α(Mg) 晶粒的长大;合金在 175~225 ℃时效处理时,175 ℃时效硬化效果最明显,时效析出过程包括:时效初期(4~32 h),过 饱和 α(Mg)析出 β″相;快速析出期(32~100 h),α(Mg) 析出 β′相,100 h 达到峰值时效,析出相为 β″、β′相;过时效期区 (>100 h),β′相尺寸逐渐增大,并转化成 β<sub>1</sub>和向稳定的 β 相转变。

关键词: Mg-Gd-Y 合金; 显微组织; 固溶时效处理; 富稀土相; 组织演变

中图法分类号: TG146.2<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2017)03-0716-06

与传统高性能镁稀土合金相比, Mg-Gd-Y 系合金 具有更优异的拉伸性能、抗疲劳性能和抗蠕变性能, 在航空航天、兵器和交通车辆汽车领域具有非常广阔 的应用前景,因而受到国内外研究者的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。 Honma 等<sup>[5,6]</sup>利用 TEM 和 EPMA 研究了 Zn 对 Mg-2.1Gd-0.6Y-0.2Zr(at%)合金 200 ℃时效析出行为的 影响,发现添加 Zn 可以降低合金的时效硬化效果, 并在过时效阶段形成 14H 长程有序相。Okubo 等<sup>[7]</sup>研 究了不同 Zn 量对 Mg-11Gd-3.8Y-0.5Zr 合金的显微组 织和力学性能的影响,发现添加一定量的 Zn 可以提 高合金的力学性能,当 Zn 含量为 1.7%(质量分数)时, 合金力学性能最优, 抗拉强度达到 450MPa, 延伸率 为 10%。He 等<sup>[8,9]</sup>对 Mg-10Gd-xY-0.4Zr(质量分数,%) 合金沉淀相的析出过程和强化机制进行了深入研究, 发现该合金在 250 ℃时效时, 主要时效强化相为 β'相, 且具有很好热稳定性,随着时效的进行,β'相分解并 转变成 β1相。肖阳等<sup>[10]</sup>研究了 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr(质量 分数,%)合金的力学性能,发现该合金挤压并进行人 工时效处理(T6)后的抗拉强度为 347 MPa,延伸率 为 4.5%。国内外对于 Mg-Gd-Y 合金的研究主要是高 稀土含量的合金,由于固溶到 α(Mg)的稀土元素多, 时效硬化特征显著,时效析出的组织演变过程也容易 被观察到。然而,高稀土含量的 Mg-Gd-Y 合金的成本 高,性价比较低,致使该系列合金难以在普通工业上

广泛应用。而国内外对 Gd、Y 含量相对较低的镁合金研究不多,且这种成本相对低廉的高性能镁合金在轻质民用装备上具有非常广阔的应用前景。因此,以GW62 合金为研究对象,系统研究该合金不同状态下的显微组织、相组成及其转变规律,为进一步研究该合金的制备工艺及力学性能提供参考。

#### 1 实 验

试验原材料为纯 Mg (>99.5%)、纯 Gd (>99.8%)和 纯Y(>99.8%),按一定比例加入气氛保护熔镁炉中进 行合金熔配,合金的名义成分用 Bruker Q4TASMAN 型光谱仪测定,见表 1。当熔体成分合格后,浇入尺 寸为 180 mm × 20 mm × 60 mm 的金属型模具中,获得板 状试样。再将板状试样切割成尺寸为 25 mm×20 mm×12.5 mm 块状试样, 然后进行后续的热处理和显 微组织分析。其中一部分试样直接进行铸态显微组织 分析; 一部分试样经过 520 ℃保温 8、16、24 h 后进 行 60~80 ℃水淬,获得不同固溶时间的显微组织分析 试样。然后再将 520 ℃保温 24 h 后水淬的试样分别在 175、200 和 225 ℃保温 1~200 h, 制备不同时效工艺 的试样。采用光学显微镜(Nikon Epiphot-300)、带能 谱和场发射扫描电镜(JSM-6460)、X射线衍射仪 (XRD-6000) 和高分辨透射电镜(JEM2010)分析不同 处理状态下合金的显微组织、相组成及其转变规律。

收稿日期: 2016-03-16

基金项目: 陕西省教育厅产业化项目(2012JC13); 西安市科技局项目(CXY1342-3)

作者简介:杨 忠,男,1975年生,博士,副教授,西安工业大学材料与化工学院,陕西西安 710021, E-mail: yz750925@163.com

 表1 试验合金的化学成分

 Table 1
 Chemical composition of experimental alloy (ω/%)

 Gd
 Y
 Ce
 Ho
 Mg

 6.109
 2.024
 0.079
 0.022
 Bal.

合金的时效硬化行为采用 HB3000 型硬度计进行测试,载荷为2500 N,压头直径为5 mm,保压时间为30 s,不同处理状态下合金分别测试6次,取平均值,分别摘取最大值、平均值和最小值做出时效硬化曲线。

### 2 结果与分析

#### 2.1 铸态 GW62 合金的显微组织和相组成

图 1 为铸态 GW62 合金的显微组织。可以看出: 该合金的铸态显微组织包括 α(Mg)等轴晶和 3 种不同 形态的第二相,即 2 种沿晶界分布不规则形状的共晶 化合物(见图 1b 中 1、2 箭头),EDS 分析结果表明, 该相的化学成分分别为 84.53Mg-11.81Gd-3.65Y 和 87.62Mg-9.72Gd-2.66Y。结合 Mg-Gd-Y 合金相图<sup>[11]</sup> 和 EDS 结果分析,可以推知该相为 Mg<sub>5</sub>(Gd,Y)。另外, 在晶界处还存在少量规则的颗粒状化合物(见图 1b 中 3 箭头),EDS 分析结果表明,其成分为 66.17Mg-12.71Gd-21.12Y。结合 Mg-Gd-Y 合金相图<sup>[11]</sup>和 EDS 结 果分析,该颗粒状化合物为非平衡结晶的 Mg<sub>2</sub>(Gd,Y)。

图 2 为 GW62 合金的铸态和固溶态 XRD 图谱。 可以看出,铸态 GW62 合金的相组成为 α(Mg)固溶体 和 Mg<sub>5</sub>(Gd,Y)相,而经过 520 ℃保温 24 h 固溶处理后, 错误!



图 1 铸态 GW62 合金的显微组织







Fig.2 XRD patterns of GW62 alloy: (a) as-cast and (b) homogenized at 520  $\,^\circ\!\mathrm{C}\,$  for 24 h

合金的相组成为 α(Mg)固溶体和未知相, 未发现 Mg<sub>5</sub>(Gd, Y)相衍射峰,说明合金在固溶处理时,Mg<sub>5</sub>(Gd, Y)相全部溶解到 α(Mg)固溶体中。

#### 2.2 GW62 合金固溶处理过程中显微组织演变

图 3 为 GW62 合金经过 520 ℃固溶不同时间的显 微组织。可以看出, GW62 合金的固溶态显微组织由 α(Mg)固溶体和沿晶界分布的不同形状的第二相组成。 随着固溶时间的延长,虽然晶界附近不规则的第二相 逐渐消失,但 α(Mg)晶粒没有发生明显长大。合金经 过 520 ℃/8 h 固溶处理,晶界的 Mg5(Gd,Y)相变得细 小并且数量减少,并且在晶粒内及晶界处出现颗粒状 的富稀土相(见图 3a);合金经过 520 ℃/16 h 固溶处理, 晶界的 Mg5(Gd, Y)相呈孤立的不连续分布,细小规则 的富稀土相数量逐渐增多 (见图 3b)。合金经过 520 ℃/24 h 固溶处理, 晶界的 Mg5(Gd, Y) 相基本消失, 在 α(Mg)晶粒内部和晶界处形成大量细小的规则的富 稀土相,颗粒尺寸约为 0.5~2 µm (见图 3c)。合金在 520 ℃固溶处理过程中晶粒没有发生明显长大的原因 是未能溶解到基体的非平衡相 Mg2(Gd, Y)和新形成的 细小富稀土相钉扎在晶界处,阻碍了晶界的迁移,进 而减缓了晶粒的长大。

图 4 为 GW62 合金经 520 ℃/24 h 固溶处理时形 成的富稀土相 SEM 形貌、TEM 形貌、EDS 分析和选区 电子衍射花样。可以看出,该相为 Gd、Y 富集相,尺 寸为 0.5~2 µm,化学成分为 Mg:Y:Gd=35.37:44.31:20.32 (见图 4a 和图 4c),记为 Mg(Gd, Y)<sub>2</sub>。分别选取 2 个 晶带轴上(*B*//[001]、*B*//[ī22])对该相进行衍射分析发 现:该规则富稀土相具有面心立方结构(fcc),且 *a*=0.56 nm(见图 4d 和图 4e),该相与 XRD 图中的未知峰正 好相互对应(图 2b)。这种面心立方结构(fcc)的规则



图 3 GW62 合金经 520 ℃不同时间固溶处理的显微组织

Fig.3 Microstructures of GW62 alloy homogenized at 520 °C for different time: (a) 8 h, (b) 16 h, and (c) 24 h



图 4 GW62 合金固溶后细小规则富稀土相 SEM 形貌、TEM 形貌、EDS 分析和选区电子衍射花样

Fig.4 SEM image (a), TEM image (b), EDS spectrum of the refined regular rare earth phases (c) and corresponding SAED patterns of B/[001] (d),  $B/[\overline{1}22]$  (e) for the homogenized GW62 alloy

富稀土相在 Mg-Gd-Y 系合金已经得到许多学者证 实<sup>[12-15]</sup>,但其晶体结构和形成机制及其对合金力学性 能的影响仍需进一步研究。

#### 2.3 GW62 合金时效处理过程中显微组织演变

图 5 为 GW62 合金经 520 ℃/24 h 固溶处理后在 175、200 和 225 ℃人工时效的硬化曲线。可以看出, 该合金的时效硬化曲线均是随着人工时效时间的延 长,合金的硬度先逐渐增大,达到峰值后,快速降低。 不同时效温度下时效硬化效果显著不同: 175 ℃时效 时硬化效果最明显,最高硬度 HB 为 880.6 MPa,比固 溶态的硬度提高了 54.39%,比铸态合金硬度提高了 25.18%;而在 200、225 ℃时效时的硬化效果不明显。 并且 GW62 合金 175 ℃时效硬化曲线可以分为 3 个区



图 5 GW62 合金分别在不同温度的时效硬化曲线

Fig.5 Precipitation hardening curves of GW62 alloy aged at different temperatures

域:时效初期(4~32 h),随着时效的进行,合金的硬 度基本保持不变;快速析出期(32~100 h),随着时效 的进行,合金的硬度快速增大;当硬度达到峰值后(100 h),进入过时效期区,随着时效的进行,合金的硬度 逐渐降低。为了分析合金175 ℃时效时硬度变化的原 因,分别对欠时效(175 ℃,4~32 h)、峰值时效 (175 ℃/100 h)、过时效(175 ℃/200 h)的试样进行 TEM 分析。

图 6 为合金在欠时效状态下 TEM 形貌和选取电 子衍射花样。可以看出,合金基体中均匀地分布着近 似球状的沉淀颗粒,尺寸小于 20 nm。相应的选区衍 射花样可知,在{0111}和{2021}这 2 组面衍射斑点间 距的 1/2 处存在较弱的衍射班点,计算其晶格参数为  $a=2a_{Mg}\approx0.64$  nm,  $c=c_{Mg}\approx0.52$  nm,为 DO<sub>19</sub>结构的  $\beta''$ 相。它与  $\alpha(Mg)基体共格,且存在[0001]_{\beta''}/[0001]_{\alpha},$ [1120]<sub> $\beta''</sub>//[1120]_{\alpha}$ 的位相关系(见图 6a,入射电子束平 行于[0112]\_{\alpha})。同理,当 175 ℃时效 32 h 后,合金中 析出的  $\beta''$ 相更多,该相的衍射峰更明显(图 6b,入射 电子束平行于[ $\overline{2423}_{3}_{\alpha}$ )。</sub>

图 7 为 GW62 合金 175 ℃, 100 h 峰值时效时的 TEM 形貌和选区衍射花样。可以看出,合金中析出凸



- 图 6 GW62 合金在 175 ℃欠时效状态的 TEM 形貌和 选区电子衍射花样
- Fig.6 Bright field TEM images and corresponding SAED patterns recorded from GW62 alloy aged at 175 °C for 4 h (a) and 32 h (b)



- 图 7 GW62 合金 175 ℃, 100 h 峰值时效的 TEM 形貌和 选区电子衍射花样
- Fig.7 Bright field TEM image (a) and corresponding SAED pattern (b) recorded from GW62 alloy aged at 175 °C for 100 h

透镜状沉淀相,并以一定角度交错排列,尺寸为 30 nm×10 nm (见图 7a)。选区电子衍射分析表明:在a(Mg)的{1010}面的 1/4、1/2 及 3/4 处存在 3 个衍射斑点, 由理论计算可知,该衍射斑点为析出  $\beta$ '相引起,其晶体结构为 c-bco 结构, a=0.64 nm, b=2.22 nm, c=0.52 nm。另外,在a(Mg)的{1010}和{1102}这 2 组面间距的 1/2 处存在衍射点,其亮度高于该点周围的衍射点, 这种衍射特征由沉淀相  $\beta$ "相引起,说明该阶段仍有  $\beta$ " 相存在(见图 7b)。需要指出的是,a(Mg)的{1010}和 {1102}面的 1/2 处的衍射点是由 $\beta$ "和 $\beta$ '相的衍射叠加 而成。因此,合金的峰值时效时的析出相为 $\beta$ "和 $\beta$ '相,  $\beta$ "相a(Mg)共格, $\beta$ '相与a(Mg)半共格,在合金中均匀 分布,强化了基体,合金的硬度达到最高。

图 8 为 GW62 合金 175 ℃,200 h 过时效的 TEM 形貌和选区电子衍射花样。可以看出,合金 α(Mg)中 也存在着凸透镜状沉淀相,并以一定角度交错排列, 但其尺寸明显增大,此时沉淀相的尺寸为(80~200) nm×(20~50) nm,分布密度降低,且在沉淀相中观察到 黑色相(见图 8a)。选区衍射分析可知:此时 α(Mg)中 仍存在 β′相(见图 8b),并且 α(Mg)中发现 β 相, fcc 结



- 图 8 GW62 合金 175 ℃, 200 h 过时效的 TEM 形貌和 选区电子衍射花样(B//[1213])
- Fig.8 Bright field TEM image (a), SAED patterns recorded of  $\beta'$ phases (b), and  $\beta$  phases (c) from GW62 alloy aged at 175 °C for 200 h

构, 晶格参数 a=2.2 nm,  $\beta$  相与基体的取向关系为 [110]<sub> $\beta$ </sub>//[0001]<sub> $\alpha$ </sub>, (110)<sub> $\beta$ </sub>//(0001)<sub> $\alpha$ </sub> 和(110)<sub> $\beta$ </sub>//(0001)<sub> $\alpha$ </sub> (见图 8c)。

图 9 为 GW62 合金 175 ℃时效 200 h 沉淀相的高 分辨形貌。可以看出:在 2 个  $\beta$ '相之间形成了具有 fcc 结构的  $\beta_1$ 相,其晶格常数 *a*=0.74 nm。结合图 8 和图 9 可知,合金过时效的沉淀相组成为  $\beta$ '、 $\beta_1$ 和  $\beta$  相,  $\beta$ '



- 图 9 GW62 合金 175 ℃时效 200 h 的高分辨相形貌 (B//[0001]<sub>a</sub>)及选区电子衍射花样
- Fig.9 HRTEM image and SAED pattern(insert) recorded from GW62 alloy aged at 175 °C for 200 h taken along [0001]Mg

向 β<sub>1</sub>转化并逐渐向稳定的 β 相转化。合金硬度在此阶 段降低的主要原因是沉淀相的长大和界面共格的破坏 所致。

综上所述, GW62 合金在 175 ℃时效时, 时效析 出过程包括: 时效初期 (4~32 h), 从过饱和  $\alpha$ (Mg)中析 出  $\beta$ "相, 此时的沉淀相主要为  $\beta$ "相; 快速析出期 (32~100 h), 从过饱和  $\alpha$ (Mg)中析出  $\beta$ '相, 此时的沉淀 相主要为  $\beta$ "相和  $\beta$ '相共存, 并随着时效的进行,  $\beta$ '相 逐渐增多, 100 h 达到峰值时效, 析出相为  $\beta$ "、 $\beta$ '相 综合强化效果最好, 硬度达到最大; 过时效期区 (>100 h),  $\beta$ '相尺寸逐渐增大, 并向  $\beta_1$ 和稳定的  $\beta$  相转化。 因此, 合金在 175 ℃时效时, 随着时效时间的延长, 时 效析出序列为  $\alpha$ (Mg)(S.S.S.S.)→ $\beta$ "(D019)→ $\beta$ ′(cbco)→  $\beta_1$ (fcc)→ $\beta$ (fcc)。

## 3 结 论

 1) 铸态 GW62 合金显微组织由 α(Mg)等轴晶、平 衡相 Mg<sub>5</sub>(Gd, Y)及非平衡相 Mg<sub>2</sub>(Gd, Y)等组成。在
 520 ℃固溶过程中,随固溶时间延长,半连续状 Mg<sub>5</sub>(Gd, Y)相尺寸逐渐缩小,直至溶解,α(Mg)晶粒尺 寸没有明显长大。

2) 合金 520 ℃固溶过程中在晶界上及晶粒内新 形成的富稀土相,其具有面心立方结构,*a*=0.56 nm, 原子比为 Mg:Y:Gd=35.4:44.3:20.3,接近 Mg(Gd, Y)<sub>2</sub>, 在固溶过程中能够阻止 *a*(Mg)等轴晶的长大。

3) GW62 合金在 175 ℃时效的显微组织演变过程 为时效初期 (4~32 h), α(Mg)析出 β"相;快速析出期 (32~100 h), α(Mg)析出 β'相转变,100 h 时达到峰值时 效,沉淀相为 β"、β'相;过时效期区(>100 h),β'相尺 寸增大,并转化成 β<sub>1</sub>和向稳定的 β 相转变。

#### 参考文献 References

- [1] Liang Shuquan, Guan Dikai, Chen Liang. *Materials and Design*[J], 2011, 32(1): 361
- [2] Mordike B L, Ebert T. Materials Science and Engineering A[J], 2001, 302(1): 37
- [3] Yang Z, Li J P, Guo Y C et al. Materials Science and Engineering A[J], 2007, S454-455(16): 274
- [4] Apps P J, Karimzadeh H, King J F et al. Scripta Materialia[J], 2003, 48(5): 1023
- [5] Honma T, Ohkubo T, Hono K et al. Materials Science and Engineering A[J], 2005, 395(1-2): 301
- [6] Honma T, Ohkubo T, Kamado et al. Acta Materialia[J], 2007, 55(12): 4137
- [7] Kamado S, Okubo Y, Kamado S et al. Advanced Materials

Research[J], 2005(11-12): 417

- [8] He S M, Zeng X Q, Peng L M et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2006, 421(1-2): 309
- [9] He S M, Zeng X Q, Peng L M et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 427(1-2): 316
- [10] Xiao Yang (肖 阳), Zhang Xinming (张新明), Chen Jianmei (陈健美) et al. Journal of Central South University(中南大 学学报)[J], 2006, 37(5): 850
- [11] Guo Yongchun, Li Jianping, Li Jinshan et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2008, 450(1-2): 446

- [12] Gao X, He S M, Zeng X Q et al. Materials Science and Engineering A[J], 2006, 431(431): 322
- [13] Gao Yan, Wang Qudong, Gu Jinhai et al. Materials Science and Engineering A[J], 2007, 459(1): 117
- [14] Li D H, Dong J, Zeng X Q et al. Materials Characterization[J], 2007, 58(10): 1025
- [15] Gao Yan(高 岩). Microstructure, Properties and Creep Behavior of Mg-Y-Gd-Zn-Zr Alloys(Mg-Y-Gd-Zn-Zr 镁合金 组织、性能及其蠕变行为研究)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009

#### Microstructure Characteristics of Mg-6Gd-2Y Alloy at Different States

Yang Zhong, Wang Zhanhua, Duan Hongbo, Guo Yongchun, Gao Peihu, Li Jianping (Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The microstructures characteristics and evolution rule of the Mg-6wt%Gd-2wt%Y (GW62) alloy at as-cast, homogenized and aging states were investigated by OM, SEM, EDS, XRD and HRTEM. The microstructure of the as-cast GW62 alloy is composed of isometric  $\alpha(Mg)$  crystals, equilibrium phase Mg<sub>5</sub>(Gd, Y) and non-equilibrium phase Mg<sub>2</sub>(Gd, Y). With the increase of solution treatment time, the sizes of the semicontinuous Mg<sub>5</sub>(Gd, Y) phases gradually decrease until dissolved. Rare-earth-rich phases Mg(Gd,Y)<sub>2</sub> with fcc structures are newly generated in the alloy at grain boundaries and inside grains after solution treatment, which could hinder the growth of isometric  $\alpha(Mg)$  crystals in the solution process. The maximum hardness of the GW62 alloy is significantly different for different aging temperatures (175~225 °C). The age-hardening effect is most apparent at 175 °C. The microstructural evolution of the alloy after aging at 175 °C is as follows: the  $\beta''$  phase precipitates from  $\alpha(Mg)$  in the under-aging stage (4~32 h); then, the  $\beta'$  phase precipitates from  $\alpha(Mg)$  until peak aging of 100 h (32~100 h) and the precipitated phases are the  $\beta'$  and  $\beta''$  phases; finally, during over-aging (> 100 h), the size of  $\beta'$  phase continually increases and it transforms into  $\beta_1$  and  $\beta$  phases.

Key words: Mg-Gd-Y alloy; microstructure; solution and aging treatment; RE-rich phase; microstructures evolution

Corresponding author: Li Jianping, Ph. D., Professor, School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, Tel: 0086-29-83208080, E-mail: jpli01@xatu.edu.cn