

# Gd 和 Y 偏析对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 和 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金组织性能的影响

肖 阳, 张新明, 蒋 浩, 陈部湘

(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 利用光学显微镜、扫描电镜、透射电镜及能谱分析对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金和 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 进行组织观察。结果表明: Gd 和 Y 元素容易产生如枝晶偏析、晶界偏析和重力偏析等严重的局部组织缺陷; Gd 元素偏析程度比 Y 的大, 降低 Gd 的含量能减少合金的偏析; Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 的偏析程度比 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 的低; Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金经固溶处理后基本上消除偏析, 并且该合金的强度损失较少, 延伸率大幅度提高, 这有利于提高合金的综合力学性能; Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金中稀土元素偏析形成的稀土粒子能塞积位错和阻碍晶界运动, 是合金变形过程中形成裂纹的源头, 能降低合金的塑性, 并对合金的断裂产生较大影响。

**关键词:** Mg-Gd-Y-Zr 合金; 耐热镁稀土合金; 偏析

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)01-0024-06

## Influence of Gd and Y elements segregation on microstructure and mechanical properties of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr and Mg-7Gd-4Y-0.6Zr alloys

XIAO Yang, ZHANG Xin-ming, JIANG Hao, CHEN Bu-xiang

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The microstructures of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr and Mg-7Gd-4Y-0.6Zr alloys were investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and energy dispersion X-ray analysis. The results show that the segregation of Gd and Y elements leads to many local defects such as dendritic segregation, grain-boundary segregation and gravity segregation. The degree of Gd segregation is larger than that of Y, and it can be reduced by decreasing Gd concentration. The segregation degree of Mg-7Gd-4Y-0.6Zr is smaller than that of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr, and it can be eliminated almost completely by solution heat treatment. The strength of Mg-7Gd-4Y-0.6Zr reduces less and the elongation of this alloy rises more, which is useful to improve the combination mechanical properties. The particles formed by the rare earth segregation can pile-up dislocations and inhibit grain boundary motion, but these particles are sites of crack initiation, resulting in lower plasticity and exerting influence on fracture mode of the alloy.

**Key words:** Mg-Gd-Y-Zr alloy; heat resistant magnesium-rare earth alloy; segregation

M.E.Drits 等<sup>[1-4]</sup>通过研究发现在镁中添加重稀土元素如 Gd 后能显著提高镁合金的性能, 并试制出 Mg-9Gd-4Y-0.6Mn 合金; I.A.Anyanwu 等<sup>[5-9]</sup>在此基础上试制出 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金, 这 2 类合金的力学

性能都明显优于 Mg-Y-Nd 系中 WE54 和 WE43 合金的力学性能。目前, 许多研究者对合金的化学成分和力学性能进行了研究, 而对合金组织和性能之间的关系的研究很少, 更没有涉及稀土元素偏析的问题。本文

收稿日期: 2000-04-18

基金项目: 国家基础研究项目(5133001E); 国家“863”计划项目(2004AA741062, 2003AA741043)

作者简介: 肖 阳(1975-), 男, 湖南怀化人, 博士研究生, 从事耐热镁合金的研究

通讯作者: 肖 阳, 男, 博士研究生; 电话: 0731-8830265(O); E-mail: 905xy@163.com

作者在对自行研制的 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的组织性能进行研究时<sup>[10-13]</sup>, 发现稀土元素的偏析严重地降低了 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的性能。在此, 将 Gd 的成分降低 2%, 配制出一种新的 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金, 比较 2 种合金中稀土元素的偏析情况, 并侧重分析偏析的稀土元素对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金组织性能的影响。

## 1 实验方法与检测

用铁坩埚在普通电阻炉中进行熔炼, 合金元素 Gd, Y 和 Zr 分别以 Mg-Gd, Mg-Y 和 Mg-Zr 中间合金的形式添加配制出 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 和 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 2 种成分的合金, 合金熔炼后浇注到 60 mm×150 mm(直径×高)的铁模中急速水冷, 用 JY38S 型电感耦合等离子体光谱仪分析 2 种合金的实际成分, 分别为 Mg-8.6Gd-4.2Y-0.4Zr 和

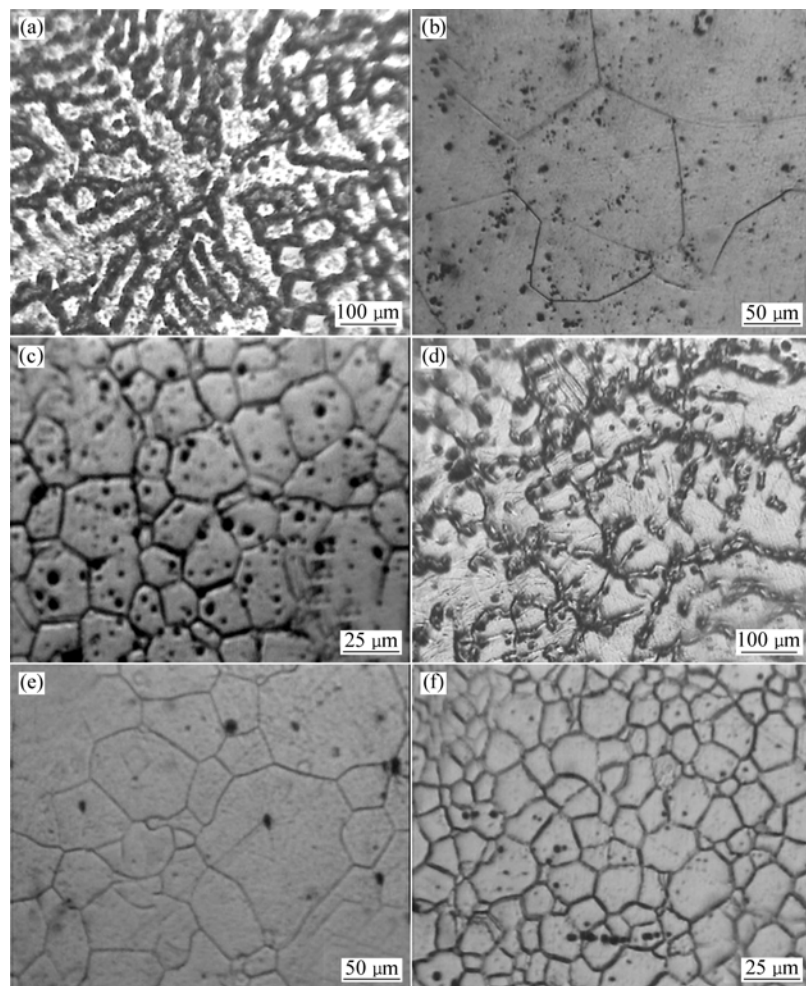
Mg-6.8Gd-4.0Y-0.4Zr。然后, 对铸锭进行 520 °C/8 h 的固溶处理, 再用 500 t 挤压机进行挤压, 挤压温度为 440 °C, 挤压比  $\lambda=16$ , 挤压后的棒材在 225 °C/24 h 的时效制度下进行 T5 态峰值时效处理。

分别用 XJP-6A 型立式光学显微镜、KYKY2800 型和 Sirion200 型扫描电镜、Tecnai G<sup>2</sup> 20 型透射电镜及 Genesis 60S 型能谱分析仪对合金组织进行观察。金相试样用体积分数为 3% 的硝酸水溶液腐蚀。透射薄膜是先将试样机械研磨减薄到厚度为 0.08 mm, 再冲压出直径为 3 mm 的圆片, 用体积分数为 30% 的硝酸甲醇溶液进行双喷减薄, 双喷溶液用液氮冷却、温度为 -30 °C, 双喷电压为 30 V。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 金相组织

图 1 所示为 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 和 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr



(a) Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金铸态组织; (b) Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金经 520 °C/8 h 的固溶组织;  
(c) Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金 440 °C 时的挤压棒材组织; (d) Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金铸态组织;  
(e) Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金经 520 °C/8 h 的固溶组织; (f) Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金 440 °C 时的挤压棒材组织

图 1 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 和 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金的金相组织

Fig. 1 Optical microstructures of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr and Mg-7Gd-4Y-0.6Zr alloys

合金在铸态、固溶态和挤压态的金相组织对比结果。可以看出, Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 的铸态(图 1(a))存在严重的枝晶偏析, 固溶处理后(图 1(b))仍有部分稀土元素难以固溶到镁基体中, 挤压后仍残留在组织内(图 1(c))。Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 由于降低合金元素 Gd 的含量, 铸态(图 1(d))的枝晶偏析程度比 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 的低, 枝晶小, 枝晶臂的间距短, 形成的铸态共晶量少; 固溶处理后(图 1(e))基本上消除稀土元素产生的偏析。图中枝晶的完全消除了也说明合金的固溶处理工艺制定合理, 挤压组织(图 1(f))中也很少存在第二相。

从图 1 可以看出, 在相同的工艺条件下, Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 由于降低了 Gd 的含量, 其偏析程度比 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 的要低, 固溶处理后能基本上消除稀土元素的偏析; Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金通过固溶处理仍无法消除金相组织中的黑点。I.A.Anyanwu 等<sup>[5-6]</sup>发现固溶处理后金相组织中也有大量的黑点存在, 这也说明 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金在熔铸过程中非常容易偏析, 这种偏析用固溶处理的方法难以消除。

## 2.2 力学性能

对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 和 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 2 种合金的挤压态和挤压 T5 态进行拉伸试验, 拉伸结果见表 1。可见, 在挤压态中, Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 的强度比 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 的强度下降 4.8%, 延伸率上升 2.8%; 在挤压 T5 态中, Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 的强度比 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 的强度下降 7.6%, 延伸率上升 2.1%。可见, 降低 Gd 含量, Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金的强度损失较少, 而延伸率提高较多, 这对提高合金的综合性能非常有利。在 Mg-Y-Nd 系中, WE54 合金尽管强度很高, 但室温延伸率较低, 不能应用于一些对延伸率要求高的领域。在此基础上开发出的 WE43 合金就是通过降低合金元素的含量以降低部分强度使其延伸率提高获得的, 因此, 在制备 Mg-Gd-Y-Zr 合金的时也可参照 WE43 合金的制备方法, 开发综合性能较好的 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金。

表 1 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 和 Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金的  
拉伸性能

Table 1 Tensile properties of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr and  
Mg-7Gd-4Y-0.6Zr alloy

| 合金              | 状态      | $\sigma_b$ /MPa | $\sigma_{0.2}$ /MPa | $\delta$ /% |
|-----------------|---------|-----------------|---------------------|-------------|
| Mg-9Gd-4Y-0.6Zr | 挤压态     | 312             | 274                 | 4.8         |
| Mg-7Gd-4Y-0.6Zr | 挤压态     | 297             | 256                 | 7.6         |
| Mg-9Gd-4Y-0.6Zr | 挤压 T5 态 | 370             | 319                 | 4.0         |
| Mg-7Gd-4Y-0.6Zr | 挤压 T5 态 | 342             | 291                 | 6.1         |

## 2.3 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金的偏析

Mg-7Gd-4Y-0.6Zr 合金经固溶处理后基本上能消

除偏析, 而 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金中的偏析固溶处理难以完全消除, 偏析元素会形成局部组织缺陷, 从而影响合金的力学性能。

图 2 所示为 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金在固溶态和挤压态中观察到的局部组织缺陷。图 2(a)左上角所示为未溶解稀土元素产生的严重局部偏析, 固溶处理无法消除; 图 2(b)~(d)所示为挤压棒材横截面的局部偏析组织, 从中可看到稀土元素形成的晶界偏析; 图 2(b)所示为偏析的稀土元素在晶界附近形成的稀土粒子; 图 2(c)和 2(d)所示为稀土元素在晶界上形成的网状偏析; 图 2(e)和 2(f)所示为挤压棒材纵截面的局部偏析组织; 图 2(e)所示为偏析的稀土元素经挤压后拉长的流线组织; 图 2(f)所示为偏析的大块稀土粒子。可以看出稀土元素的局部偏析造成明显的组织缺陷。这是由于 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金中 Gd 和 Y 元素的浓度高, 溶质的凝固平衡系数  $K < 1$ , 使合金在凝固过程中易产生枝晶偏析、晶界偏析和重力偏析, 导致组织中存在严重的局部缺陷。

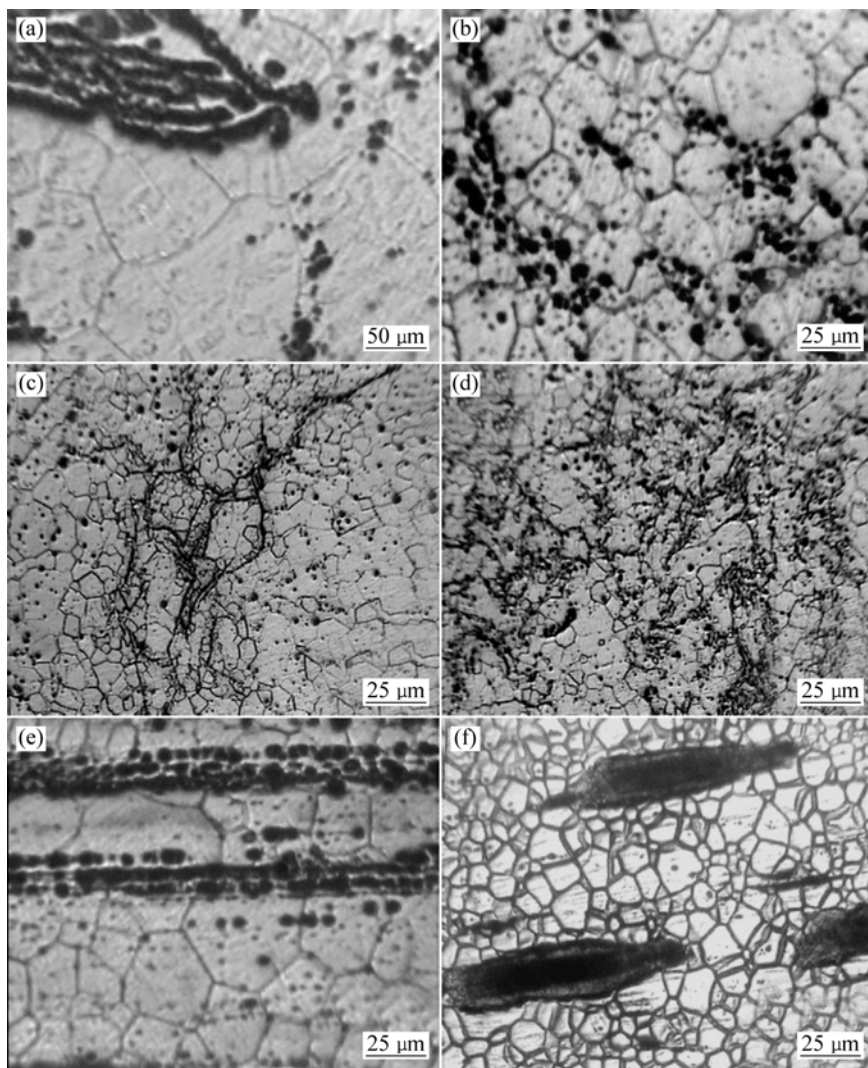
对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金中稀土元素偏析形成的稀土粒子进行能谱分析, 结果见图 3。其中, 图 3(a)所示为用扫描电镜对挤压态富集在晶界 A 点白色粒子进行观察所得的能谱图, 图 3(b)所示为用透射电镜对挤压 T5 态 B 点黑色方块粒子进行观察所得的能谱图。分析图 3(a)所得 K 峰 Mg 的质量分数为 62.8%, 原子数分数为 90.1%; L 峰 Gd 的质量分数为 27.4%, 原子数分数为 0.1%; K 峰 Y 的质量分数为 9.9%, 原子数分数为 3.9%。

能谱分析结果表明, 稀土粒子中 Gd 和 Y 的含量比平均值要高得多, 且稀土粒子中 Gd 原子数分数比 Y 的高。尽管 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金中 Gd 和 Y 元素的原子数分数比为 1:1, 但由于 Gd 元素的相对密度为 7.89, 是镁的 4.53 倍, Y 元素的相对密度为 4.47, 是镁的 2.57 倍, 造成 Gd 比 Y 在熔铸过程中更容易产生偏析。能谱分析结果也表明 Gd 产生局部偏析的程度比 Y 的大。

## 2.4 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金偏析对断裂性能的影响

分别用扫描电镜和透射电镜观察挤压 T5 态在拉伸过程中稀土粒子对裂纹形成的影响。

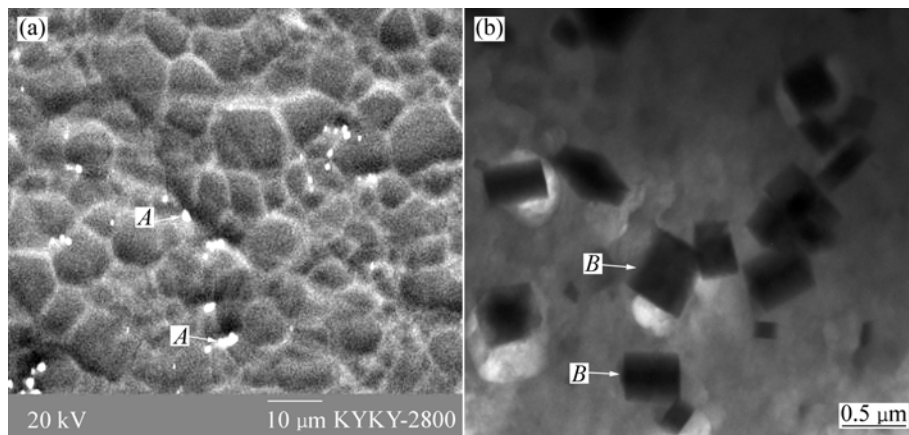
对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态拉伸断口的扫描组织及能谱进行分析, 结果见图 4。其中, 图 4(a)所示为合金的断口组织, 裂纹源在晶内的大块稀土粒子处形成, 之后裂纹源先在粒子内快速扩展, 使粒子解理断裂, 再扩展引起合金断裂。在拉伸断口附近的纵截面上观察到裂纹扩展形成的放射状花样, 对图中花样中心 C 点进行能谱分析, 分析结果为富 Gd 粒子



(a) 固溶态中块状稀土粒子组织; (b) 挤压态中晶界附近的点状稀土粒子组织; (c) 挤压态中横截面的网状偏析; (d) 挤压态中横截面的严重晶界偏析; (e) 挤压态中纵截面稀土粒子的链状组织; (f) 挤压态中纵截面的块状稀土粒子组织

图 2 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金中的局部组织缺陷

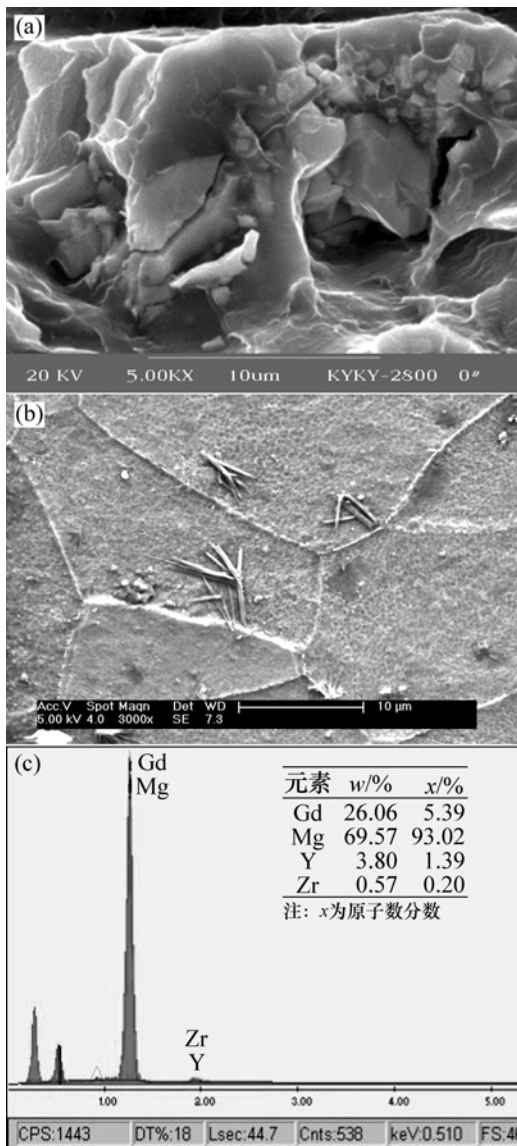
Fig.2 Local microstructure defects of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloy



(a) 挤压态的扫描组织; (b) T5 态的透射组织

图 3 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金中稀土粒子

Fig. 3 The rare earth particles in Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloy



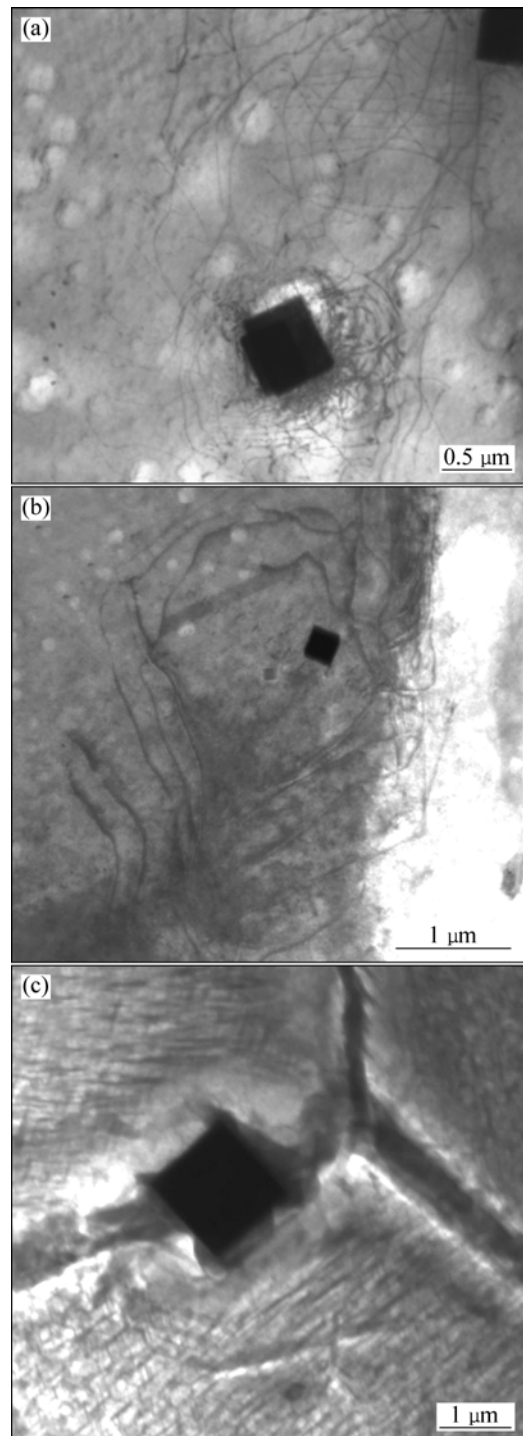
(a) 拉伸断口; (b) 拉伸断口附近的纵截面;  
(c) (b)中 C 点的能谱分析

图 4 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态的  
拉伸断口扫描组织及能谱分析

Fig. 4 SEM image and EDAX analysis of the tensiled  
fracture of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloy in Ext-T5 state

(见图 4(c))。这说明稀土粒子在变形过程中形成裂纹源, 裂纹以稀土粒子为核心呈放射状快速扩展, 从而形成放射状花样。

Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金挤压 T5 态拉伸的透射组织见图 5。图 5(a)所示为稀土粒子钉扎位错运动形成的位错缠积现象; 图 5(b)所示的拉伸断口附近纵截面中, 粒子尺寸较大, 近  $1\ \mu\text{m}$ , 位错线难以绕过粒子, 从而在粒子下方的尖角处形成位错塞积现象; 位错缠积和位错塞积现象都使随后的位错运动阻力大增, 并产生应力集中, 是合金在变形中形成裂纹的源头。稀土粒



(a) 位错缠积; (b) 位错塞积; (c) 稀土粒子阻碍晶界运动  
图 5 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 挤压 T5 态拉伸试样的透射组织

Fig. 5 TEM structure of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr tensiled specimen  
in Ext-T5 state

子在三叉晶界上阻碍晶界运动, 引起晶界部分畸变, 在晶界上易产生应力集中, 使裂纹在晶界上形成并扩展(见图 5(c))。

通过以上分析可知, 大块、富集在一起的稀土粒子是合金在变形过程中形成裂纹的源头, 对合金的断

裂有非常大的影响,降低了合金的塑性。

### 3 结论

**a.** Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金在凝固过程中易产生枝晶偏析、晶界偏析和重力偏析,造成稀土元素局部严重偏析和组织不均匀,经固溶退火也不能消除偏析;而Mg-7Gd-4Y-0.6Zr合金的偏析程度较低,经固溶退火后基本上能消除偏析。

**b.** Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金在室温下强度较高,但延伸率较低;降低Gd含量后Mg-7Gd-4Y-0.6Zr合金强度损失较少,但延伸率有较大幅度提高,这对提高合金的综合性能非常有利。

**c.** 在Gd和Y元素偏析形成的稀土粒子中,Gd的偏析程度要比Y的大。

**d.** 偏析形成的稀土粒子阻碍位错和晶界运动,易产生局部的应力集中,是合金变形过程中形成裂纹的源头,降低了合金的塑性。

#### 参考文献:

- [1] Drits M E, Sviderkaya Z A, Rokhlin L L, et al. Effect of alloying on properties of Mg-Gd alloys[J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1979, 21(6): 62-64.
- [2] Rokhlin L L, Nikitina N I. Mg-Gd and Mg-Gd-Y alloys[J]. *Zeitschrift für Metalkunde*, 1994, 85(12): 819-823.
- [3] Drits M E, Rokhlin L L and Nikitina N I. State diagram of the Mg-Y-Gd system in the range rich in magnesium[J]. *Metall*, 1984, (5): 215-219.
- [4] Rokhlin L L. and Nikitina N I. Electron microscopic investigation of the structure of decomposed superaturated solid solution Mg-22wt.%Gd[J]. *Fizika Metallov I Metallovedenie*, 1986, 62(4): 781-786.
- [5] Anyanwu I A, Kamado S, Kojima Y. Aging characteristics and high temperature tensile properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(7): 1206-1211.
- [6] Anyanwu I A, Kamado S, Kojima Y. Creep properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(7): 1212-1218.
- [7] Kawabata T, Matsuda K, Kamado S, et al. HRTEM observation of the precipitates in Mg-Gd-Y-Zr alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2003, 419-422: 303-306.
- [8] Honma T, Ohkubo T, Hono K, et al. Chemistry of nanoscale precipitates in Mg-2.1Gd-0.6Y-0.2Zr (at.%) alloy investigated by the atom probe technique[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 395: 301-306.
- [9] Honma T, Ohkubo T, Hono K, et al. Corrigendum to "Chemistry of nanoscale precipitates in Mg-2.1Gd-0.6Y-0.2Zr(at.%) alloy investigated by the atom probe technique"[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 404: 330-331.
- [10] 彭卓凯, 张新明, 陈健美, 等. Mn, Zr对Mg-Gd-Y合金组织与力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(6): 917-922.  
PENG Zhuo-kai, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, et al. Effects of Mn and Zr on microstructure and properties of Mg-Gd-Y alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(6): 917-922.
- [11] PENG Zhuo-kai, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, et al. Grain refining mechanism in Mg-9Gd-4Y alloys by zirconium[J]. *Materials Science and Technology*, 2005, 21(6): 722-726.
- [12] 肖阳, 张新明, 陈健美, 等. 高强耐热Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金的性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(5): 850-855.  
XIAO Yang, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, et al. Performance of Mg-9Gd-4Y-0.6Zr alloy with high strength and heat resistance[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2006, 37(5): 850-855.
- [13] 陈健美, 张新明, 邓运来, 等. 镁合金熔炼的热力学[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(3): 427-431.  
CHEN Jian-mei, ZHANG Xin-ming, DENG Yun-lai, et al. Thermodynamics of melting and refining of magnesium alloy[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2006, 37(3): 427-431.