

相图计算在 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 新型变形镁合金 热处理工艺设计中的应用

赵娟¹, 李建平¹, 郭永春¹, 杨忠¹, 杨觉明¹, 梁民宪^{1,2}

(1. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710032; 2. 中国兵器科学研究院, 北京 100089)

摘要: 本文以相图热力学计算为基础, 计算了 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 新型合金的垂直截面图, 并结合扎克哈罗夫经验公式和合金的 DSC 曲线分析设计了该合金的热处理工艺, 并用 CMT5105A 型电子万能试验机和显微硬度计测试了该合金的力学性能。结果表明: 在计算所得的 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 相图指导下制定的热处理工艺是正确的; 挤压态 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 合金的最佳热处理工艺为: 200 °C 时效 63 h, 抗拉强度 σ_b 为 430 MPa, 比挤压态提高了 30.9 %。

关键词: 稀土镁合金; 相图计算; 热处理工艺; Mg-Gd-Y; DSC

中图分类号: TG146.2+1; TG156 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8365(2007)04-0531-04

Application of Calphad to Neotype Deforming Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr Heat-treat Process Design

ZHAO Juan¹, LI Jian-ping¹, GUO Yong-chun¹, YANG Zhong¹, YANG Jue-ming¹, LIANG Min-xian^{1,2}

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technology University, Xi'an 710032, China; 2. Ordnance Science Institute of China, Beijing 100089, China)

Abstract: On the basis of the calculation results of Phase Diagram Thermodynamics, the neotype phase diagram of Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr alloy of Mg-rich corner was calculated using Calphad software Pandat and heat-treat process was designed combining with M. V. Zakharov empirical formula and DSC curve, as well as, mechanical property and microhardness of this alloy was tested using CMT5105A material test machine and Vickers micro-indenter. The result shows that the phase diagram of Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr is feasibility for the design of the heat treatment process in this alloy, the heat treatment process for as-extruded Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr is aging at 200 °C for 63 h and $\sigma_b = 430$ MPa, increased by 30.9 %.

Key words: Phase diagram calculation; Heat-treatment processing; Mg-Gd-Y; DSC

稀土元素化学活性特强, 它可以净化镁合金溶液、改善合金流动性和加工性能。除此之外, 稀土元素在 Mg 基体中还具有一定的极限固溶度, 而且随温度的下降, 固溶度变化很大, 满足与镁形成时效硬化型合金的必要条件^[1,2], 因此向镁中加入稀土元素, 可以有效地改善合金组织、提高合金的室温及高温力学性能、增强合金的耐蚀性能。由于 Gd、Y 元素在镁合金中具有较大的固溶度(分别为 23.5 %和 12.6 %), 在稀土镁合金的研发中, Mg-Gd-Y 系合金作为最有希望获得热处理强化的镁合金已日益引起各国研究界的关注, 成为

镁合金研究的热点^[3~6]。

然而, 由于稀土镁合金相图特别是多元变温纵截面相图的匮乏^[7~9], 使得研究者在选配合金成分和热处理工艺时, 主要采用传统的试验法, 工作量非常大; 而且单凭试验来构筑多元体系平衡及亚稳相图时间冗长、耗资巨大, 提供的信息也非常有限, 从而制约了稀土镁合金的发展。为加速变形稀土镁合金的研发, 本文研究利用相图热力学计算方法建立 Mg-xGd-3Y 三元体系平衡相图, 预测富镁区合金热处理过程的相转变, 以期指导其具体热处理制度的设计, 达到“通过理论设计来‘订做’具有特殊性能的新材料”的目的。

1 Mg-xGd-3Y 三元合金体系的相图热力学计算

现代相图计算方法(CALPHAD)依赖于有限的相平衡及热力学数据, 可以广泛地进行二元、三元及多元体系相平衡的热力学研究, 建立与热力学数据相一

收稿日期: 2007-00-00; 修订日期: 2007-00-00

基金项目: 国家重大基础研究发展规划资助项目(513300114A)

作者简介: 赵娟(1982-), 河北省石家庄人, 硕士生。主要从事镁合金方面的研究。

Email: dongxue221@163.com

致的计算相图^[10,11]。图1是用 Pandat 相平衡热力学计算软件计算的固定 Y 含量为 3%, Gd 含量为 0~40% 的 $\text{Mg}-x\text{Gd}-3\text{Y}$ 合金系的垂直截面图。从图中我们可以看出,该系合金富镁区的垂直截面由 2 个单相区、5 个两相区和 2 个三相区组成, Gd 元素在 Mg 固溶体中的最大溶解度为 12.46%。

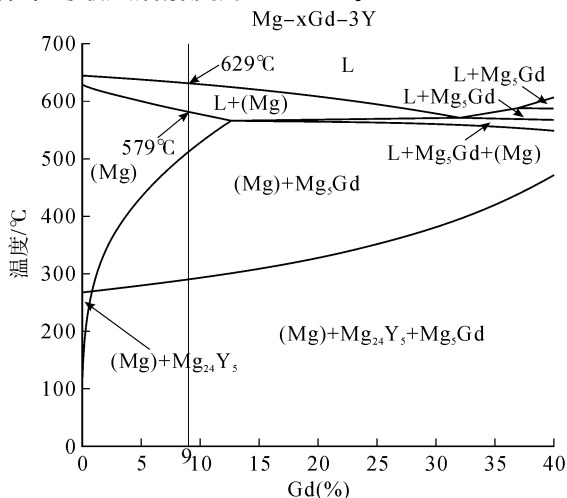
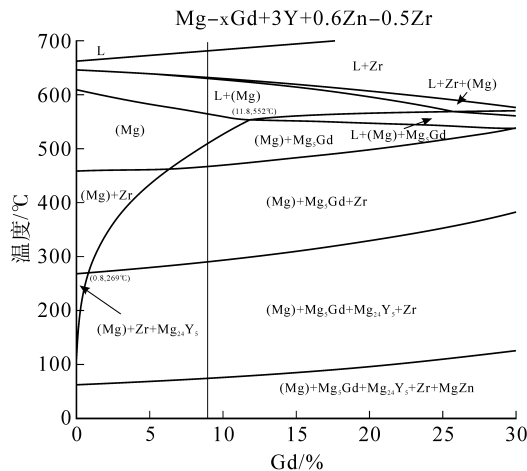


图1 $\text{Mg}-x\text{Gd}-3\text{Y}$ 合金系垂直截面图 ($0\% < \text{Gd}\% < 40\%$)

Fig.1 Vertical section of $\text{Mg}-\text{Gd}-\text{Y}$ with 3% Y, 0%~40% Gd

从图1中我们还可以看出,随着温度的降低, Gd 元素在 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体中的溶解度大幅度下降,并且从 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体中连续析出 Mg_5Gd 相,表明该系合金满足热处理强化的必要条件;随着温度的进一步降低,在



(a) $\text{Mg}-x\text{Gd}-3\text{Y}-0.6\text{Zn}-0.5\text{Zr}$ 合金系垂直截面图

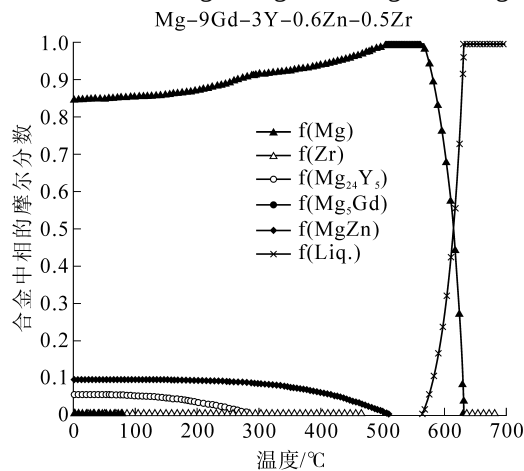
室温组织中出现了 Mg_{24}Y_5 相。因此,该系合金的室温平衡组织为: $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \text{Mg}_5\text{Gd}$ 。

2 $\text{Mg}-9\text{Gd}-3\text{Y}-0.6\text{Zn}-0.5\text{Zr}$ 合金热处理工艺设计

根据已有文献报道,稀土镁合金中添加微量的 Zr 元素能细化晶粒,改善合金性能,如果 Zr 的添加量合适,合金强度可进一步提高;向镁合金中添加 Zn 元素可以提高合金的耐蚀性和力学性能^[12,13]。由于多元体系相图计算非常复杂,本文作者计算 $\text{Mg}-\text{Gd}-\text{Y}-\text{Zn}-\text{Zr}$ 体系相图时将成分选定为: 0.6% Zn, 0.6% Zr, 3% Y, 0%~30% Gd, 余量为 Mg, 如图 2a 所示。

从图 2a 中我们可以看出, Zr 元素不参加反应,与镁不形成化合物,凝固时 Zr 首先以 $\alpha\text{-Zr}$ 质点的形式析出, $\alpha(\text{Mg})$ 包在 $\alpha\text{-Zr}$ 质点外部,又由于 $\alpha\text{-Zr}$ 和 Mg 的晶格常数接近,因此 $\alpha\text{-Zr}$ 符合作为晶粒形核核心的“尺寸结构匹配”原则,可作为 $\alpha(\text{Mg})$ 的结晶核心,大大减小合金的晶粒尺寸,与文献[13]中所述 Zr 元素细化晶粒作用相符。

同样,随着温度的降低, Gd 元素在 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体中的溶解度有大幅度的下降,并且从 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体中连续析出 Mg_5Gd 相,故此,本文作者认为 Gd 含量在大于 0.8% 小于 11.8% 时,可以通过 Mg_5Gd 相的脱溶析出来提高合金的性能;随着温度的进一步降低,在室温组织中又出现了 Mg_{24}Y_5 相和 MgZn 相,该系合金的室温平衡组织为: $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \text{Mg}_5\text{Gd} + \text{MgZn}$ 。



(b) $\text{Mg}-9\text{Gd}-3\text{Y}-0.6\text{Zn}-0.5\text{Zr}$ 合金相含量随温度变化曲线

图2 $\text{Mg}-\text{Gd}-\text{Y}-\text{Zr}-\text{Zr}$ 系合金垂直截面图及相含量随温度变化曲线

Fig.2 (a) Vertical section of $\text{Mg}-x\text{Gd}-3\text{Y}-0.6\text{Zn}-0.5\text{Zr}$, (b) Phase fractions vs temperature of $\text{Mg}-9\text{Gd}-3\text{Y}-0.6\text{Zn}-0.5\text{Zr}$

图 2b 是计算所得的 $\text{Mg}-9\text{Gd}-3\text{Y}-0.6\text{Zn}-0.5\text{Zr}$ 合金中相的摩尔分数随温度的变化曲线。可以看出,当合金液温度高于该合金的液相线温度 690 时,该合金为单一液相,当温度低于 690 时,逐渐从液体中析出 $\alpha\text{-Zr}$,直至温度降到大约 637 时,开始从镁合金液中析出 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体,当温度降至大约 567 时,凝固结束;温度降至 510 左右时,从 $\alpha\text{-Mg}$ 中开始析出

Mg_5Gd 相,其含量随温度的降低而增多,直至 260 左右时, Mg_5Gd 相的数量基本不再随温度的变化而变化;当温度降至 300 左右时,从 $\alpha\text{-Mg}$ 中开始析出 Mg_{24}Y_5 相,温度降至 100 左右时, Mg_{24}Y_5 相的数量基本不再随温度的变化而变化;当温度降至 80 左右时, MgZn 相开始析出,该合金的室温 (25) 平衡组织为: $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_5\text{Gd} + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \text{MgZn} + \text{Zr}$, 各相

所占的摩尔分数分别为 $\alpha\text{-Mg} = 0.82$ 、 $\text{Mg}_{24}\text{Y}_5 = 0.06$ 、 $\text{Mg}_5\text{Gd} = 0.1$ 、 $\text{MgZn} = 0.01$ 、 $\text{Zr} = 0.01$ 。

结合图 2(a) 和图 2(b) 分析可知,对于 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 合金而言,当时效温度低于 190 时,在工业生产中应用已无任何意义,且时效时间过长易出现时效不足现象,因此时效温度至少要高于 190;时效温度过高又将导致合金组织发生软化,晶粒长大从而降低材料的性能。根据扎克哈罗夫定律^[14],某合金取得最大强度和硬度所需的时效温度,是其固相线温度(以绝对温标计)的恒定分数:

$$T_{\text{ag}} = (0.5 \sim 0.6) T_{\text{m.p.}} \quad (1)$$

计算得该合金的时效处理温度区间为 147 ~ 231 ($T_{\text{m.p.}} = 567$),再结合相图分析结果拟定其时效处理温度区间为:200 ~ 230。

3 实验

以相图热力学计算为指导,设计了如下关键试验以研究 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 形变合金的热处理工艺。本研究所用的试验合金用电阻炉熔配。熔化工艺为:将纯镁、纯钇、纯铈、Mg-30.6% Gd 和 Mg-30.33Zr% 中间合金添加到铸铁坩埚中,在熔剂覆盖和 CO_2 气氛保护条件下加热,待合金完全熔化及熔体成分均匀后,浇入预热到 300 的金属型模具中,铸成直径为 $\phi 45$ mm 的试棒。然后,对铸态试棒在 520 下进行均匀化处理 10 h 并在 70 左右的热水中淬火,随后在 330 下对淬火试样进行挤压处理得到

$\phi 12$ mm 的挤压棒。

本实验以相图计算结果和扎克哈罗夫经验公式为依据,选择 200、225、250 对挤压态 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 合金在不同时间下进行时效处理。用显微硬度仪对 200、225、250 下时效处理的试棒做显微硬度测试,绘制时效硬化曲线,用 CMT5105A 型电子万能试验机对该合金不同时效时间的试棒做力学性能测试,并用 DSC823E 型差示热量扫描仪对该合金的时效析出序列做了进一步研究。

4 结果分析

图 3a 是挤压态 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 合金分别在 200、225、250 下进行时效处理所获得的时效硬化曲线。硬度值的大小实质是表示金属表面抵抗外物压入所引起的塑性变形的抗力大小,一般压入硬度值和金属抗拉强度值之间近似成正比关系^[15]。从图 3a 中可以看出,该合金在 250 下时效时,时效硬化峰值最低且硬度降低很快,时效强化效果很弱,并且这一温度已超过相图理论预测的时效温度区间的上限值,充分说明了相图预测的准确性。在 200 和 225 下时效时,合金的时效硬化峰值均很高,分别为 108 HV 和 126 HV,均可达到良好的时效强化效果。然而,随着合金硬度值的增大合金抗拉强度增大但塑性值会显著下降。因此,结合本研究设计目标:在保证一定伸长率($\delta \geq 7\%$)的情况下尽可能提高合金的强度,选取挤压态 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 合金的时效处理温度为 200。

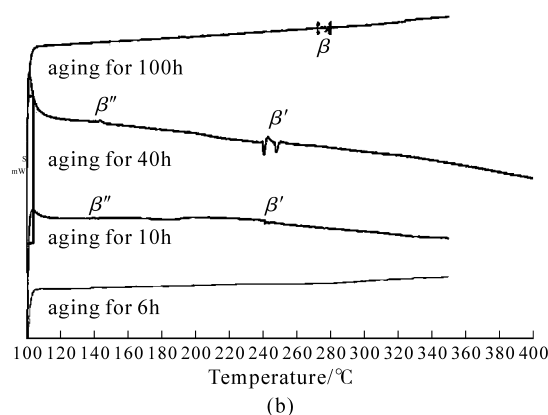
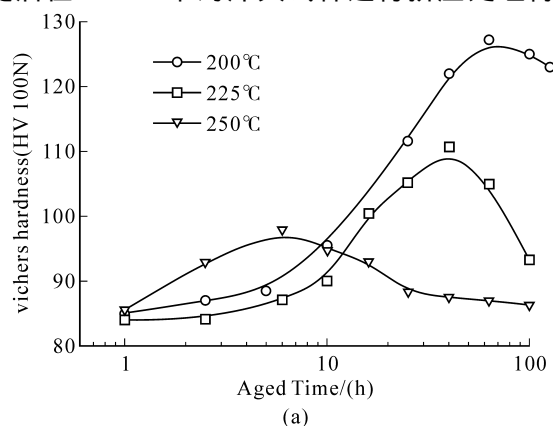


图 3 (a) Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 不同温度下的时效硬化曲线 (b) 225 时效不同时间的 DSC 曲线

Fig. 3 (a) Aging curve of as-extruded specimens aged at different temperature (b) DSC curve at 225

图 3(b) 是 T5 态 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 合金 225 下时效不同时间所测得的 DSC 曲线。从图中可以看出,时效 6 h 无亚稳相析出;当时效时间达到 10 h 后,在 140 左右析出亚稳相 β' ,240 左右析出亚稳相 β'' ,但析出峰均比较弱;而当时效时间达 40 h 后, β' 、 β'' 相的析出峰十分显著;当时效时间继续延长达 100 h 后, β 和 β' 两相溶解,只有稳定相 β 的存在,说明此时合金已进入过时效阶段。通过以上分析表

明,当时效时间大于 40 h 后该合金组织中将有大量的次稳相 β 和较稳相 β' 的存在,对合金可起到强化效果。因此,本文作者在实验中按照黄金分割法则选取该合金的时效时间分别 40、63、100、126 h。

表 1 是挤压态 Mg-9Gd-3Y-0.6Zr-0.5Zr 合金 200 时效不同时间的力学性能测试结果。可以看出,200 时效 63 h 合金的抗拉强度最大为 $\sigma_b = 430$ MPa,比挤压态提高了 30.9%, $\delta = 9.5\% > 7\%$,满

足本研究设计目标,表明相图理论计算的可用性和准确性。

表 1 Mg-9Gd-3Y-0.6Zn-0.5Zr 不同状态下的室温拉伸性能

Tab. 1 Room temperature tensile properties of GWZ930 alloy at different states

条件	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ / MPa	抗拉强度 σ_b / MPa	伸长率 EL (%)
铸态	170	230	7.0
挤压态	208	297	17.6
挤压 + 时效(200 / 40 h)	310	395	13.7
挤压 + 时效(200 / 63 h)	375	430	9.5
挤压 + 时效(200 / 100 h)	340	422	12.9
挤压 + 时效(200 / 126 h)	320	407	14.3

5 结论

(1) 以相图热力学计算为基础,结合扎克哈罗夫经验公式和合金的 DSC 曲线分析设计新型变形 Mg-9Gd-3Y-0.6Zn-0.5Zr 合金的热处理工艺是可行的,为合金热处理工艺的设计提供了一条新思路。

(2) 以相图热力学计算为指导选定的热处理温度范围下,挤压态 Mg-9Gd-3Y-0.6Zn-0.5Zr 合金的最佳热处理工艺为:200 时效 63 h。

(3) 挤压态 Mg-9Gd-3Y-0.6Zn-0.5Zr 合金经 200 时效 63 h 后的抗拉强度值最大为 430 MPa,屈服强度值最大为 375 MPa,分别比挤压态下提高了 30.9%和 44.5%。

参考文献

- [1] 余坤,黎文献,李松瑞,等.含稀土镁合金的研究与开发[J].特种铸造及有色合金,2002,(1):41-43.
- [2] 刘斌,刘顺华,金文中.稀土在镁合金中的作用及影响[J].上海有色金属,2003,24(1):27-31.
- [3] Apps P J, Karimzadeh H, King J F, et al. Phase compositions in magnesium-rare earth alloys containing

yttrium, gadolinium or dysprosium [J]. Scrip. Mater., 2003,(48):475-481.

- [4] Drits M E, Sviderskaya Z A, Rokhlin L L, et al. Effect of alloying on the properties of Mg-Gd alloys[J]. Metall-ovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov, 1979,21(11):62-64.
- [5] Negishi Y, Nishimura T, Iwasawa S, et al. Aging characteristics and tensile properties of Mg-Gd-Nd-Zr alloys[J]. Light Metals, 1994,44(10):555-561.
- [6] S. M. He, X. Q. Zeng, L. M. Peng, et al. Microstructure and strengthening mechanism of high strength Mg-10Gd-2Y-0.5Zr alloy [J]. J. Alloy. and Comp., 2006,427(16):316-323.
- [7] Drits M E, Rokhlin L L, Nikitina N I. State diagram of the Mg-Y-Gd system in the range rich in magnesium[J]. Izv. Akad Nauk SSSR, Metall., 1983,(5):178-181.
- [8] Drits M E, Rokhlin L L, Nikitina N I. Phase diagram for Mg-Y-Gd in the magnesium-rich region[J]. Izv. Akad. Nauk SSSR, Metall., 1983,(5):215-219.
- [9] Drits M E, Dobatkina T V. Developments in studies of the phase diagrams of magnesium alloys[J]. Magnesium alloy for modern techniques, 1992,(6):53-59.
- [10] 乔芝郁,郝士明.相图计算研究的进展[J].材料与冶金学报,2005,4(2):166-170.
- [11] 郝士明.镁的合金化与合金相图[J].材料与冶金学报,2002,1(3):166-170.
- [12] 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,(6):917-922.
- [13] 余坤,黎文献,王日初,等.变形镁合金的研究、开发及应用[J].中国有色金属学报,2003,(13):277-288.
- [14] H. H. 诺维柯夫.金属热处理理论[M].王子祐,译.北京:机械工业出版社,1987:316-321.
- [15] 孙茂才.金属力学性能[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2005.

福州正演金属制品有限公司人才招聘

1. 铝铸造车间主任:熟悉铝合金重力铸造以及热处理工艺,并有现场生产、管理实务至少一年以上工作经验,有模具开发经验者优先。

2. 铝铸造操作员:熟悉电炉熔炼操作,铁模浇注等,实际操作至少 3 年。

3. 热处理炉操作员:熟悉铝合金热处理工艺及操作,具有 3 年以上经验。

有意者:请将履历,希望待遇传真至 0591 - 83757600 或 Email 至 dooris-fjtt@163.com 林总收
联系电话:0591 - 83786022