

添加元素Ti的Mg-3Gd-2Zn-0.5Zr合金组织及力学性能研究

王杰, 高磊, 高恩志, 徐荣正, 童文辉, 武保林

(沈阳航空航天大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136)

摘要: 本工作制备了Mg-3Gd-2Zn-0.5Zr-xTi (GZ32K-xTi) ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5\text{wt}\%$) 镁合金, 研究了元素Ti添加量对铸态和挤压态GZ32K-xTi合金组织和力学性能的影响。随着元素Ti的加入, 铸态GZ32K合金的 $\alpha\text{-Mg}$ 基体得到细化, 晶界处不连续网状分布的W ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2$) 相变得均匀细小, 团簇状的Zr颗粒与Ti元素相互伴生且呈弥散分布; 铸态GZ32K-1.5Ti合金中的 $\alpha\text{-Mg}$ 平均晶粒尺寸最小为49.84 μm , 且尺寸分布最均匀。Ti元素的加入阻碍了动态再结晶的生长过程, 使挤压后的GZ32K-xTi合金发生了完全再结晶, 晶粒得到细化, 同时发现Ti元素的加入促进了 γ' 相的析出。添加Ti元素的挤压态合金退火后, 获得了含Ti的壳体结构纳米析出相, 使得挤压态GZ32K-1.5Ti合金在退火后获得最佳的力学性能 ($YS=260.78\text{ MPa}$, $UTS=322.69\text{ MPa}$, $EL=15.17\%$)。该添加Ti元素的合金性能增强主要是由于晶粒细化、细小W相以及含Ti的壳体结构纳米析出相的存在。

关键词: Mg-Gd-Zn-Zr合金; 元素Ti; 挤压; 拉伸性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)10-2607-13

1 引言

镁合金具有密度低和比强度高的特点, 在航空航天和医疗领域应用广泛。但是其强度较低、弹性模量较低和冷变形能力较差等性能特点限制了其进一步发展^[1-5]。在提高镁合金强度的方法中, 合金化是一种简单有效的强化方式, 其强化效果取决于所加入的合金化元素。通过添加稀土元素(RE)和其他合金元素(如Zn和Zr)可以改善镁合金的力学性能^[6-11]。

现阶段稀土镁合金的力学性能面临着强度和塑性无法同时提高的难题, 其力学性能受到晶粒尺寸, 析出相和变形工艺等影响。Yan^[3]研究Mg-9Gd-4Y-2Zn-0.5Zr合金, 平均晶粒尺寸为22 μm , 屈服强度为258 MPa, 断后延伸率为17%; 同样Wu^[9]制备的Mg-9.32Gd-3.72Y-1.68Zn-0.72Zr合金, 虽然屈服强度提高到302.30 MPa, 但是断后延伸率仅有8.70%; 将Gd的含量提高到15%, 在加入1%的Zn, 虽然会将抗拉强度提高到接近400 MPa, 但是其断后延伸率仅有3%^[12]; 通过对Mg-15Gd-0.5Zr(wt%)^[13]进行250 $^{\circ}\text{C}$ 的时效处理后, 发现整个时效过程的析出序列为 $\beta''(\text{DO}19)\rightarrow\beta'(\text{cbco})\rightarrow\beta_1(\text{fcc})\rightarrow\beta(\text{fcc})$, 沿 $\{11\bar{2}0\}$ 面析出的 β' 相起到了关键的强化效果, 但是Gd的含量至少要达

到10%以上^[14]。由此可见高稀土含量可以增加合金的强度但是会降低合金的塑性。为了同时提高镁合金塑性和强度, 选择合适的合金化元素至关重要。

作为增强镁合金性能的备选材料, 硬质金属颗粒可以更好地平衡其高强度和高塑性, Ti元素是铝合金的有效晶粒细化剂, 但是其对镁合金晶粒细化也有一定的影响^[15]。Ti和Mg的错配度均小于或等于10%, 特别是 $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{Mg}} // \langle 11\bar{2}3 \rangle_{\text{Ti}}$ 方向和 $\{0002\}_{\text{Mg}} // \{10\bar{1}0\}_{\text{Ti}}$ 平面的错配度分别为4%和2%, 表明Ti可以使镁合金发生晶粒细化^[16]。“生长限制因子”(growth restriction factor, Q)通常用于评估镁合金中溶质细化晶粒的能力^[17]。Stjohn等人^[18]理论上计算出Ti的 Q 值为59 500。该值比镁合金中常用的晶粒细化剂Zr(38.29)高出3个数量级以上, 因此理论上Ti的细化效果会优于Zr。Wang等^[19]在合金AZ31中添加0.01%Ti并在约为6 K/s的冷却速度下, 获得了最低的晶粒尺寸, 这是由于0.01%Ti的添加量达到了 Q 值的临界值而产生的结构性过冷; 同时Ti对Mg-Y-Ni^[20]合金和Mg-Zn-Zr-Ca^[21]合金均有细化作用, 特别是在Mg-0.4%Zn-1.0%Zr-1.5%Ca(wt%)中添加0.8wt%的Ti而使铸态合金表现出39 μm 的最佳晶粒尺寸。在分布上, Ti元素要比Zr元素更分散, Cheng等^[22]用0.8wt%的Ti获得了最细的晶粒, 铸态合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 和细化的 $\text{Mg}_5(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Zn})$ 相

收稿日期: 2024-10-06

基金项目: 国家自然科学基金(51405312)

作者简介: 王杰, 男, 1980年生, 博士, 沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89724198, E-mail: 20113227@sau.edu.cn

组成,沿其晶界可以发现Zr和Ti;固溶处理后,Zr仍集中在晶界附近,而Ti均匀分散在 α -Mg基体中。因此,在镁合金中加入Ti后,会使合金晶粒细化,同时提高其强度和塑性。

Ti元素也会影响镁合金中第二相的形成,从而有利于合金变形^[23]。在AZ61镁合金加入Ti,加速了 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出相的溶解,此外位错密度分析表明,Ti弥散阻碍了位错和晶界的移动,加速了位错的堆积^[24];将纯Ti通过挤压法引入AZ31合金中,导致合金在塑性变形中发生异质变形诱导强化(HDI)和HDI应变强化,抑制了裂纹扩展,提高了合金的延展性^[25];相比其他AZ系列的合金,在AZ81合金中加入Ti颗粒,不仅可以提高合金的性能,而且促进其非均质组织的增加^[26];在Mg-9Gd-4Y-1Zn-1Mn中加入Ti颗粒,会降低挤压合金的再结晶率和织构强度^[27];此外,在 $Mg_{94}Zn_{2.5}Y_{2.5}Mn_1$ 中加入适量的Ti元素会阻碍Zn和Y原子的迁移,抑制Zn和Y浓度区的形成,促进LPSO相的形成,同时随着Ti含量的增加,屈服强度、抗拉强度和断后延伸率均得到了提高^[28]。

上述研究都集中在通过添加纯钛来改善镁合金的力学性能,但仍未探究Ti元素对Mg基体和晶界上金属间化合物形成的影响、如何协调Ti元素和Zr元素进而细化合金组织、Ti元素在合金中的存在形式以及优化微观组织来提高力学性能的方法。因此,为研究上述问题,本研究制备了Mg-3Gd-2Zn-0.5Zr-xTi(GZ32K-xTi)($x=0, 0.5, 1.0, 1.5wt\%$)合金,对比分析Ti元素对GZ32K合金组织和力学性能的影响,为制备高性能Mg-Gd-Zn-Zr系合金提供参考。

2 实验

镁合金熔炼制备在坩埚电阻炉中进行,在750℃下将纯Mg(99.99wt%),纯Zn(99.99wt%),Mg-30wt%Gd以及Mg-30wt%Zr中间合金放入低碳钢坩埚中进行熔化;熔炼时采用 $CO_2+SF_6(10:1, vol\%)$ 进行气体保护;合金熔化后搅拌均匀,然后降温至720℃时,将纯Ti粉加入熔体中搅拌均匀,熔体保温10 min后浇注在预热到80℃的金属模具中并进行自然冷却,获得 $\Phi 50 mm \times 100 mm$ 的GZ32K-xTi($x=0, 0.5, 1.0, 1.5wt\%$)合金铸锭;制备完成后使用差热分析仪(differential scanning calorimeter, DSC)分析合金的相变温度,根据DSC结果确定均匀化处理的

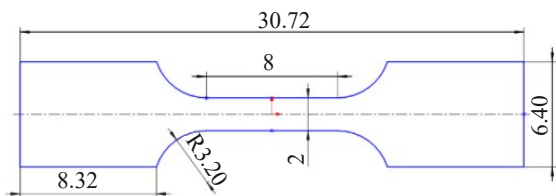


图1 拉伸试样尺寸图

Fig.1 Dimensional diagram of tensile specimen

工艺为490℃×12 h,在热水中淬火,然后加工成 $\Phi 45 mm \times 60 mm$ 的圆柱在500 T挤压机上进行挤压实验,挤压比为21,挤压温度选择380℃,挤压至 $\Phi 10 mm$,挤压出口的挤压速度为3 mm/s,挤压后的样品自然冷却,对挤压后样品进行200℃×0.5 h退火处理,然后沿着挤压方向切取室温拉伸试样。拉伸试样尺寸如图1所示(单位mm),每组合金取3个试样进行测试,然后取其平均值。采用万能试验机(AI-7000-LA20)进行室温拉伸实验,拉伸速率为2 mm/min。

采用光学显微镜(Olympus)和扫描电子显微镜(JEM-6700F)观察试样的显微组织,并采用能量散射光谱仪(EDS)分析相的成分。使用腐蚀液(5 g 苦味酸+10 mL 冰醋酸+10 mL 蒸馏水+70 mL 无水乙醇)进行腐蚀;使用软件Image-Pro plus 6.0计算晶粒平均尺寸。用10% $HClO_4$ 和90% C_2H_5OH 溶液在-30℃下对EBSD样品进行电化学抛光,用JSM-6700F扫描电子显微镜进行EBSD检测;将用于TEM(FEI Tecnai Talos/F300)观察的样品研磨至30 μm 的厚度,将其冲压出来以获得 $\Phi 3 mm$ 圆盘,随后放置在离子减薄机中进行减薄。Gatan Microscopy Suite(GMS)软件用于高分辨率图像的快速傅立叶变换(FFT)。取10 mm×10 mm×5 mm的试样,通过X射线衍射仪(Rigaku Smart Lab, Japanese Rigaku Corp)在 $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 范围内用Cu-K α 辐射样品,采集衍射图样,扫描速率为5°/min。

3 结果与讨论

3.1 铸态合金的显微组织及力学性能

图2为铸态GZ32K-xTi($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$)合金的金相显微组织。铸态合金的显微组织由 α -Mg基体和晶界处的不连续网状共晶化合物以及晶内分布的颗粒状第二相组成。随着元素Ti的添加,GZ32K-xTi合金的晶粒尺寸逐渐变小,晶界处的不连续网状共晶化合物分布更加均匀细小,晶内分布的第二相颗粒变小。经过软件统计得到的GZ32K-xTi合金的晶粒分布如图3所示,GZ32K的平均晶粒尺寸为103.67 μm ,随着元素Ti的含量增加,GZ32K-xTi合金平均晶粒尺寸呈下降趋势;当元素Ti的添加量为1.5wt%时,GZ32K-1.5Ti的平均晶粒尺寸为49.84 μm ,且晶粒尺寸分布均匀。

从图2中可以看出在晶粒间存在大量的第二相,晶界处和晶界内的第二相尺寸差异很大;通过图3看出晶粒尺寸分布不均匀而且尺寸跨度较大。因此,铸态GZ32K-xTi合金内部组织不均匀,这是由于冷却过程较快,容易形成晶内偏析和区域偏析。如果后续进行挤压,需要对合金进行均匀化处理。

研究表明,Mg-Gd-Zn中不同的Zn/Gd原子比值会形成不同的第二相,当为0.56时,产生 $W(Mg_3Zn_3Gd_2)$ 相;

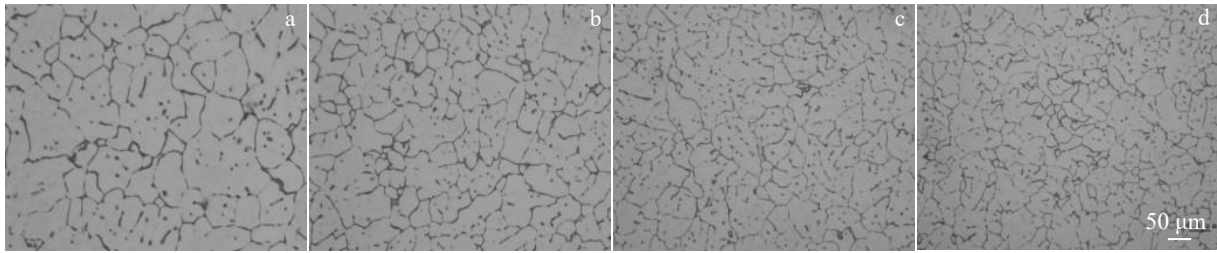


图2 铸态GZ32K-xTi(x=0, 0.5, 1.0, 1.5)合金的金相组织

Fig.2 Optical micrographs of the as-cast GZ32K-xTi (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) alloys: (a) x=0, (b) x=0.5, (c) x=1.0, and (d) x=1.5

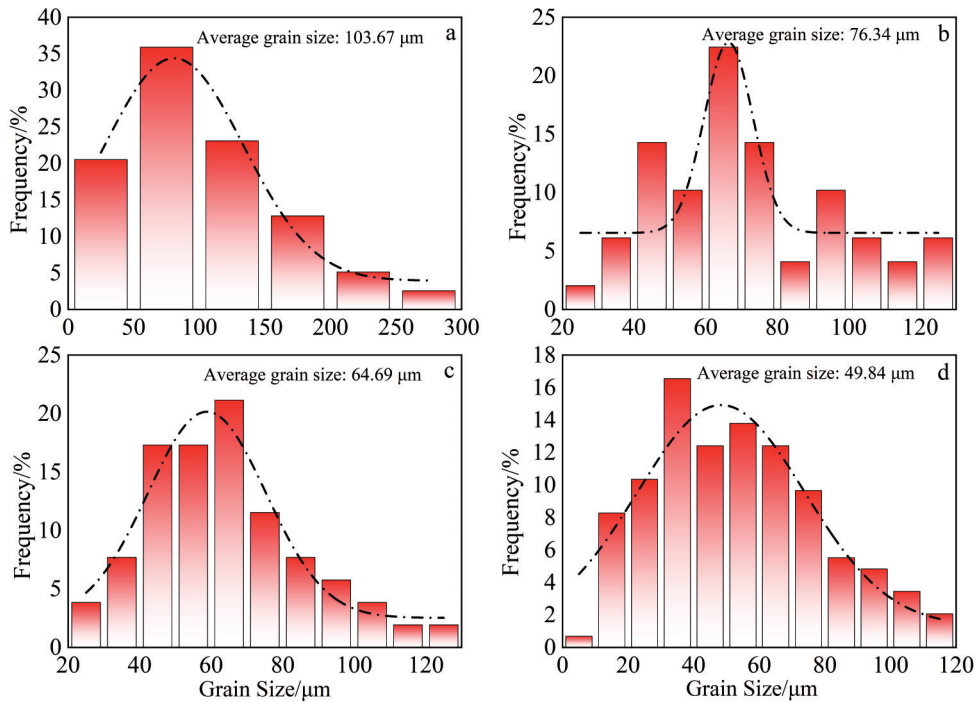


图3 GZ32K-xTi(x=0,0.5,1.0,1.5)合金的晶粒尺寸分布

Fig.3 Grain size distribution of the GZ32K-xTi (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) alloys: (a) x=0, (b) x=0.5, (c) x=1.0, and (d) x=1.5

比值为1.4时，产生W相+I相(Mg₃Zn₆Gd)^[29]。本实验GZ32K-xTi合金中Zn/Gd的比值约为0.67，理论为W相和少量的I相。并且共晶相W多出现在三晶界交界处形成，I相则出现在两晶界交界处^[30]。图4的XRD中也可以看出中间相为W(Mg₃Zn₃Gd₂)。同时可以看出Ti含量的增加并不会改变合金中原有的相组成。

图5为铸态GZ32K-xTi(x=0,0.5,1.0,1.5)的SEM及对应区域的EDS面扫描。从图5a中可以发现，在铸态GZ32K镁合金中呈长条状和颗粒状的W相分布在晶界和晶粒内部，Gd和Zn元素在晶界和晶粒内部分布一致，并且通过EDS中元素分布(表1)可以看出Gd和Zn元素比接近1.7，因此推测晶间相为Mg-Gd-Zn相。

GZ32K合金中的Zr有细化晶粒的作用^[31]，在晶粒内部呈细小颗粒状分布，并存在团簇现象，同时也和少量颗粒状W相伴生在一起(如图5a中A点)。通过SEM面扫

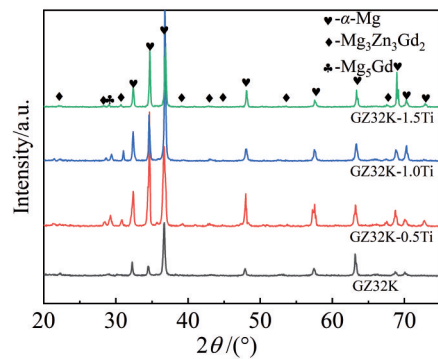


图4 铸态GZ32K-xTi(x=0,0.5,1.0,1.5)合金的XRD谱

Fig.4 XRD patterns of as-cast GZ32K-xTi (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) alloys

描可以发现，随着合金中元素Ti的添加，合金中条状W相变得细、短，添加到合金中的元素Ti较均匀地分布在合金中，同时也发现Zr颗粒团簇现象减少了，且元素Ti

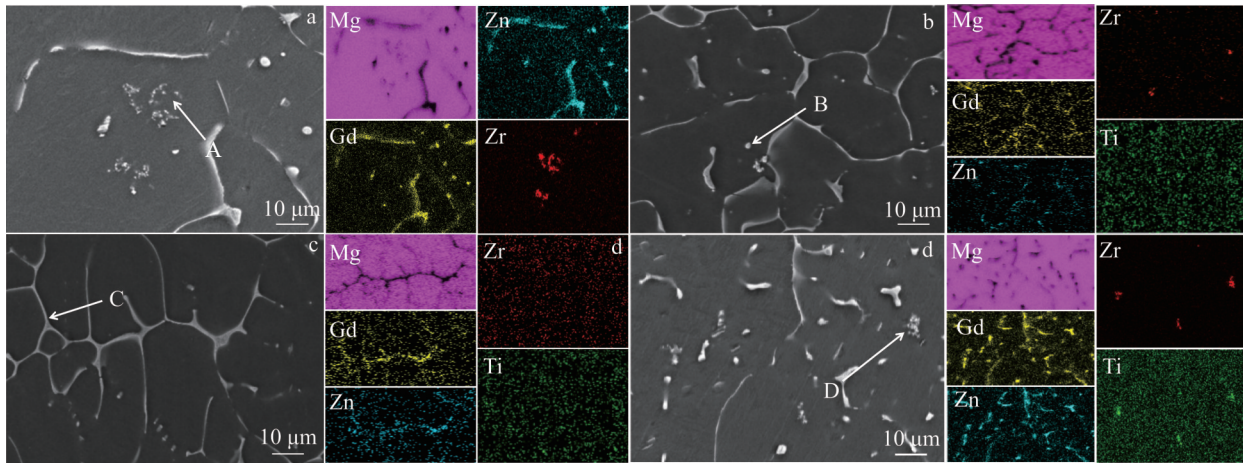


图5 铸态GZ32K-xTi合金的SEM照片及EDS面分布

Fig.5 SEM images and EDS element mappings of as-cast GZ32K-xTi alloys: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, and (d) $x=1.5$

表1 图5中各点的元素含量

Table 1 Element contents of points marked in Fig.5 (at%)

Point	Mg	Gd	Zn	Zr	Ti
A	73.64	0.28	0.50	25.58	-
B	89.08	4.31	6.55	0.03	0.03
C	89.06	6.70	1.65	-	-
D	84.44	0.80	0.98	12.13	1.65

和Zr颗粒相互伴生在一起,在Zr颗粒聚集的区域也存在元素Ti的聚集,原因为Zr在元素周期表中属于IVB族,与Ti相同,已知具有与Ti相似的化学性质。因此Ti和Zr具有良好的相容性^[32-33]。随着元素Ti含量增加,Zr颗粒聚集现象减少了,说明Ti和Zr颗粒相互伴生促进了Zr颗粒的均匀扩散。

图6为铸态GZ32K-xTi($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$)合金的典型拉伸曲线。与不含Ti的GZ32K相比,加入Ti之后,合金的YS值和UTS值同时提高,同时断后延伸率也增加。合金的屈服强度从不含Ti的67.24 MPa逐渐增高到

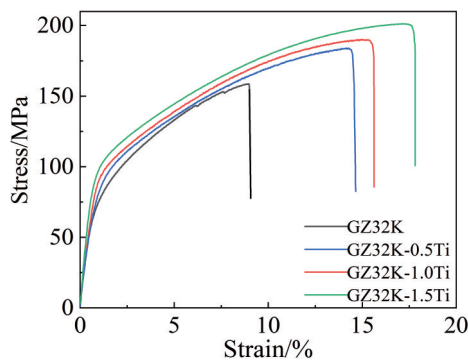


图6 铸态GZ32K-xTi($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$)合金的典型拉伸曲线

Fig.6 Tensile stress-strain curves of as-cast GZ32K-xTi ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) alloys

109.26 MPa; 抗拉强度从158.23 MPa逐渐增高到201.63 MPa; 断后延伸率从7.63%逐步增加到16.03%。

3.2 挤压后合金的显微组织

图7为铸态GZ32K合金在挤压前进行 $490\text{ }^{\circ}\text{C}\times 12\text{ h}$ 的均匀化处理的金相显微组织。可以发现经过均匀化处理之后,存在的W相大部分都固溶进 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中,铸态合金GZ32K合金中不连续网状共晶化合物以及部分骨状共晶相消失,难以发现连续的W相组织,取而代之的是颗粒状的W相;并且与铸态的GZ32K相比,固溶之后的晶粒存在微小的长大趋势。

GZ32K-xTi($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$)在 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行了挤压,合金的挤压态组织如图8所示。可以看出,在铸态组织中晶界处的W($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2$)相的半连续网状的结构被破坏,并且破碎的颗粒状W相呈弥散分布。相比于铸态组织,挤压之后的晶粒变的更加的细小,因此可以表明在挤压过程中发生了再结晶。相比于挤压态的GZ32K,加入Ti的GZ32K-xTi合金在挤压后细化效果明显。

通过图9晶粒尺寸分布得知,挤压态GZ32K的平均晶



图7 铸态GZ32K合金均匀化的金相显微组织

Fig.7 Metallographic microstructure of as-cast GZ32K alloy after homogenization

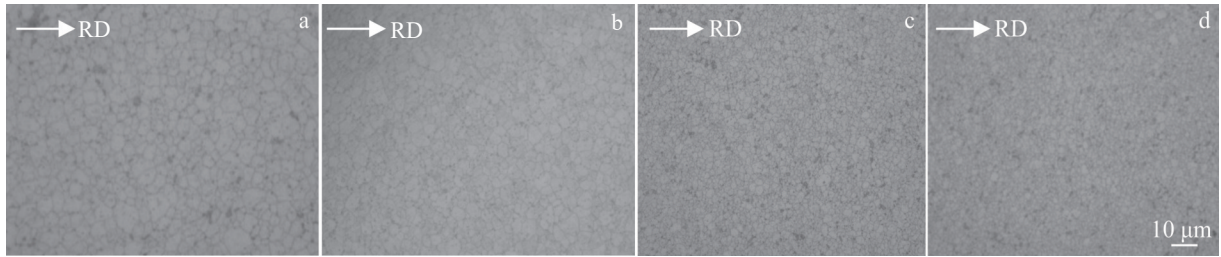


图 8 挤压态 GZ32K-xTi 合金的金相组织

Fig. 8 Optical micrographs of as-extruded GZ32K-xTi alloys: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, and (d) $x=1.5$

粒尺寸约为 $4.41 \mu\text{m}$ ，晶粒尺寸主要分布在 $1\sim 8 \mu\text{m}$ 范围内；GZ32K-0.5Ti 合金中晶粒尺寸主要分布在 $2\sim 6 \mu\text{m}$ 范围内，GZ32K-1.0Ti 合金中晶粒尺寸主要分布在 $0\sim 5 \mu\text{m}$ 范围内；随着 Ti 含量越多，合金平均晶粒尺寸减小，而 GZ32K-1.5Ti 合金中晶粒尺寸主要分布在 $0\sim 4 \mu\text{m}$ 范围内，其平均晶粒尺寸约为 $1.98 \mu\text{m}$ 。这是由于在挤压过程中，不溶于基体的 Ti 作为非均匀形核的质点，促使更多的晶粒形成而细化。

通过 SEM 的进一步观察(图 10)，发现许多相弥散分布在合金晶界和晶粒内部，并且尺寸都在 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 。这是在经过挤压过程，体积较大的半连续网状和短棒状相破碎，并在挤压过程中的热量中获得能量，从而可以在基体中自由扩散。通过 EDS 对中间的相分析可以得到，A 点、B 点、C 点、D 点和 E 点成分(表 2)，均为 W 相。有研究表

明，I 相倾向于在 Zn/Gd 比率较高的镁合金中形成^[34]。因此 Ti 的加入在挤压后也不会改变相的组成。

图 11 是挤压态 GZ32K-xTi($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$)合金纵向截面的 SEM 照片。在挤压过程中，未溶解相破碎并分散在 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中，且呈与挤压方向平行排列的条形状组织；并且经过挤压破碎后的相成分基本和铸态组织成分保持一致。这说明在挤压过程中并没有新相的生成，在挤压过后破碎的第二相基本都是 $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2)$ 。

图 12 是 GZ32K 和 GZ32K-1.5Ti 合金在挤压后的 EBSD 数据中获得的取向图(OM)、KAM 图和极图。从图 12a 和 12b 中的取向图(OM)可以看出，合金挤压后是完全再结晶状态。大量的再结晶晶粒均匀分布，这些小再结晶颗粒的界面有利于合金退火后的强度和性能的改变。

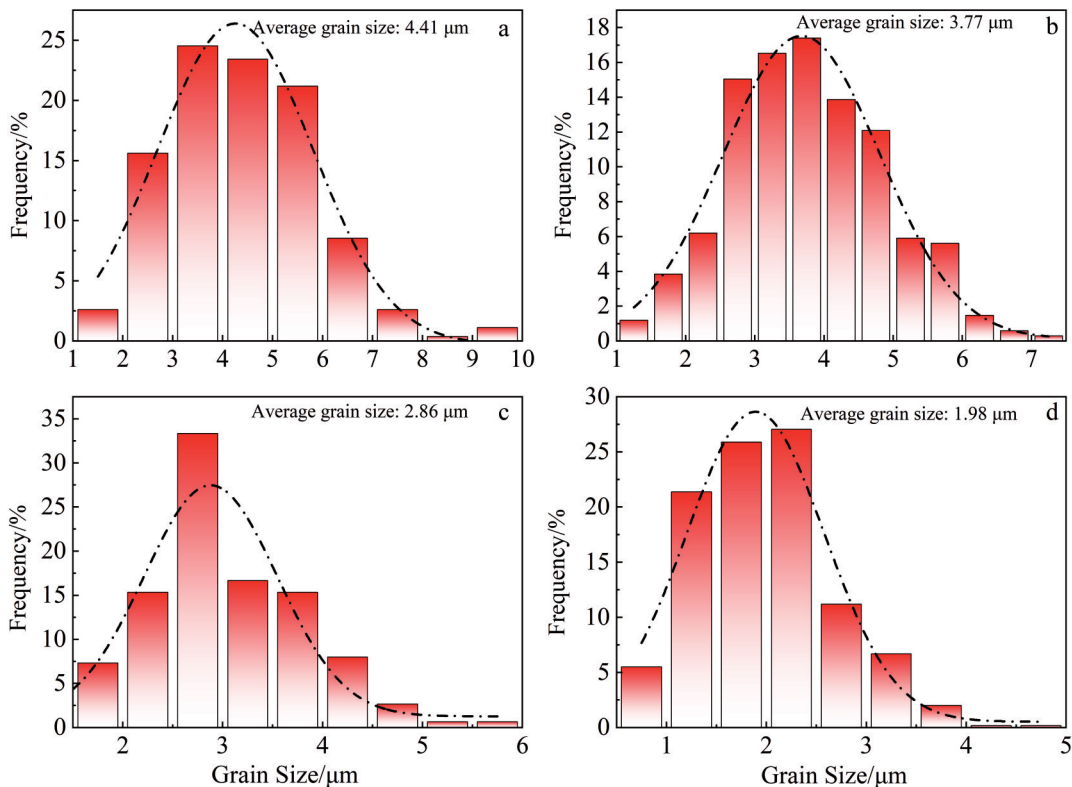


图 9 挤压态 GZ32K-xTi 合金的晶粒尺寸分布

Fig.9 Grain size distribution of as-extruded GZ32K-xTi alloys: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, and (d) $x=1.5$

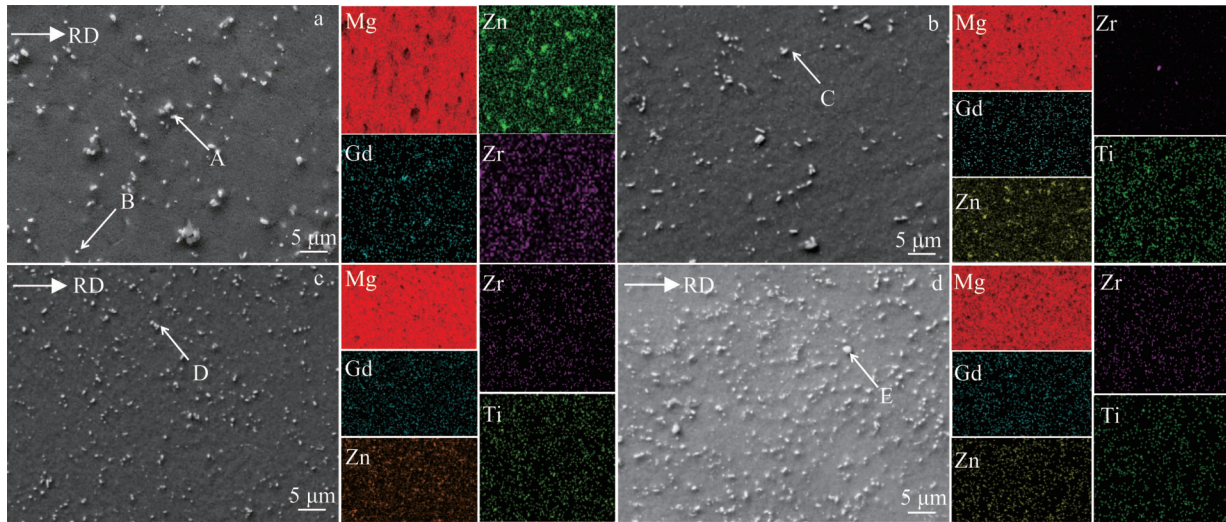


图 10 挤压态 GZ32K-xTi 合金横截面的 SEM 照片及元素面分布

Fig.10 SEM images and EDS element mappings of as-extruded GZ32K-xTi alloys: (a) x=0, (b) x=0.5, (c) x=1.0, and (d) x=1.5

表 2 图 10 中各点的元素含量

Table 2 Element contents of points marked in Fig.10 (at%)

Point	Mg	Gd	Zn	Zr	Ti
A	74.36	10.22	15.42	-	-
B	98.42	0.38	1.09	0.06	-
C	63.35	12.96	23.56	0.06	0.07
D	95.45	1.68	2.79	0.07	0.01
E	98.63	0.34	0.87	0.13	0.34

善。图 12c 和 12d 可以直观地反映合金的位错密度。从 KAM 图可以看出,在变形晶粒的晶界附近的完全再结晶区域中,局部取向差异相对较小,表明该区域的位错密度较低,并且已经发生了完全再结晶。晶界附近晶粒内部的黄绿色区域位错密度较高,这是一个包含位错亚结构的不完全再结晶区域。位错密度较高的不完全再结晶区的存在可以提高合金退火后的强度,有利于时效过程中强化相的析出。图 12e 和 12f 则是合金的极图和反极图,发现在合金中只存在少量的织构。图 13a 和 13b 为晶粒

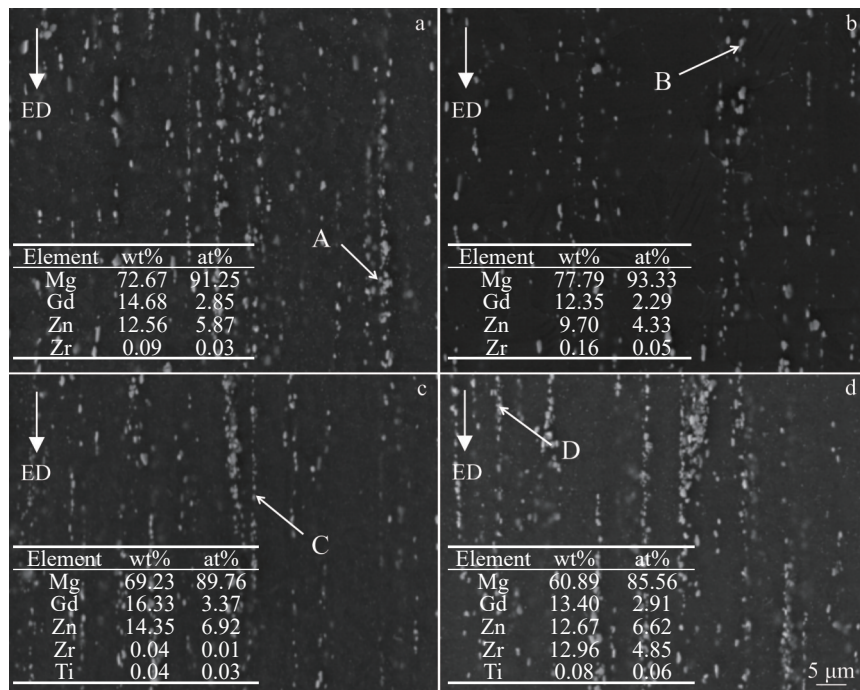


图 11 挤压态 GZ32K-xTi 合金在 ED 方向的 SEM 照片

Fig.11 SEM images of as-extruded GZ32K-xTi alloys along the ED direction: (a) x=0, (b) x=0.5, (c) x=1.0, and (d) x=1.5

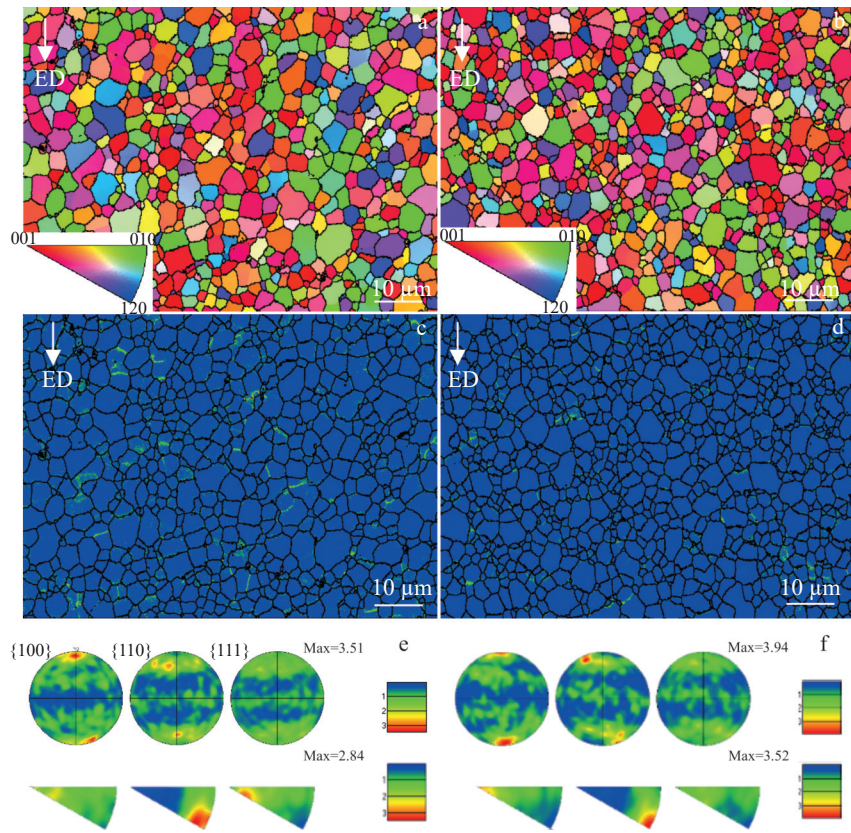


图12 挤压态GZ32K和GZ32K-1.5Ti合金的EBSD数据中获得的取向图、KAM图、极图

Fig.12 Orientation maps (a–b), KAM maps (c–d), and pole maps (e–f) obtained from EBSD data of as-extruded GZ32K (a, c, e) and GZ32K-1.5Ti (b, d, f) alloys

尺寸统计，研究发现相比于GZ32K，加入1.5Ti的GZ32K-1.5Ti合金在挤压之后的晶粒尺寸更小，这是由于Ti元素的加入阻碍了动态再结晶的生长过程，更利于提高合金的强度。

图14为挤压后GZ32K(图14a)和GZ32K-1.5Ti(图14b)的HAADF-STEM图像及EDS面分布。观察到很多破碎的第二相以及细小的析出相。可以看出到第二相尺寸大部分小于1 μm，个别尺寸超过1 μm。这说明

在挤压过程中W相破碎，破碎成细小的Mg₃Zn₃Gd₂。同时对其中的析出相进行分析，为了进一步揭示这些相的结构，图14c和14d为GZ32K-1.5Ti在[000 $\bar{1}$]和[11 $\bar{2}$ 0]方向的TEM明场像和选区电子衍射照片；图14c中可以看出第二相尺寸为1 μm左右，并且通过FFT说明第二相为W相；同时在图14d可以看出里面存在细小长棒状析出相，尺寸小于100 nm，经FFT得知为γ'相。说明由于Ti元素加入，促进了γ'相析出。

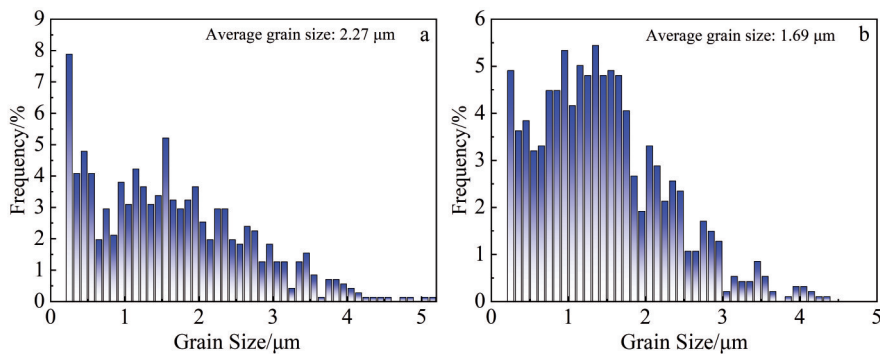


图13 挤压态GZ32K和GZ32K-1.5Ti合金ED方向的晶粒尺寸统计

Fig.13 Grain size statistics of the as-extruded GZ32K (a) and GZ32K-1.5Ti (b) alloys along the ED direction

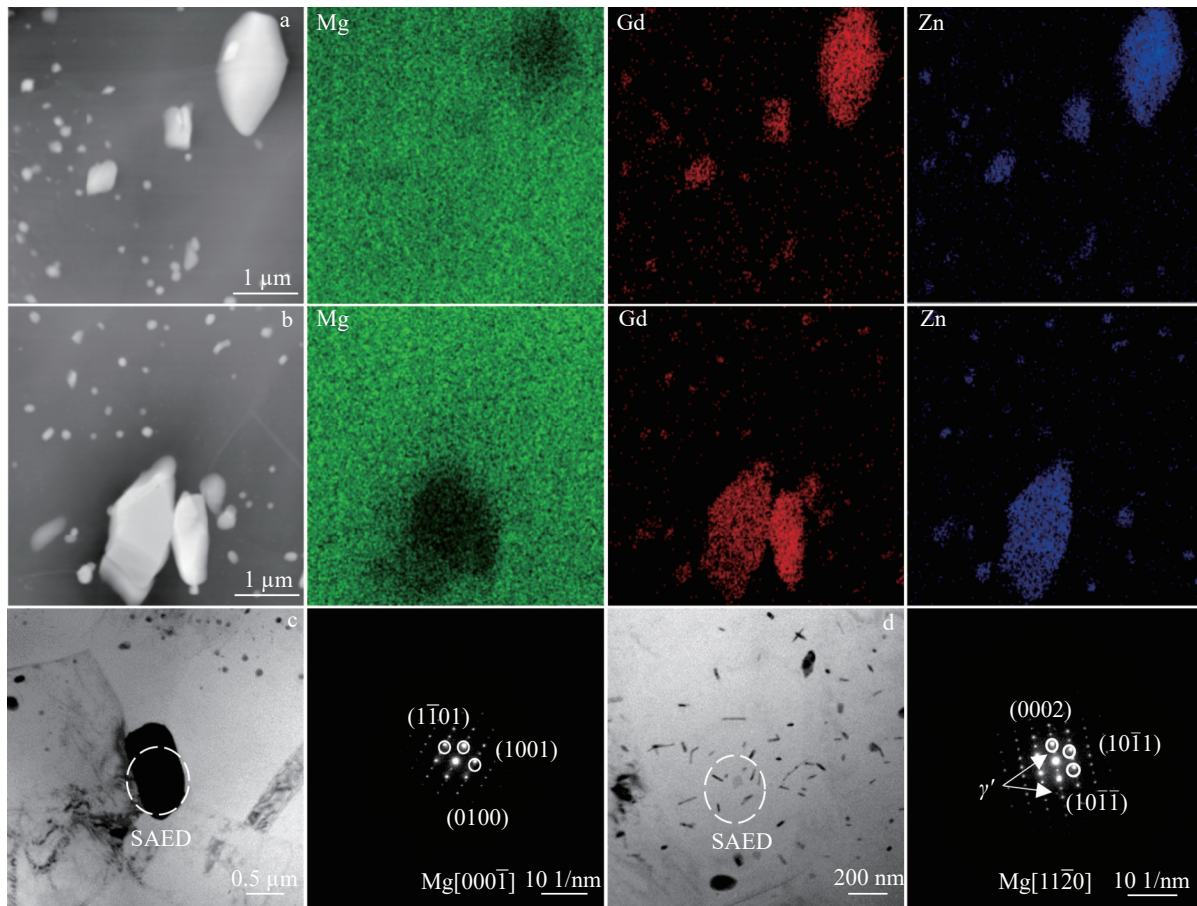


图 14 挤压态 GZ32K 和 GZ32K-1.5Ti 的 HAADF-STEM 图像和 EDS 面分布以及 GZ32K-1.5Ti 的 TEM 明场像和相应的 SAED
Fig.14 HAADF-STEM images and EDS element mappings of as-extruded GZ32K (a) and GZ32K-1.5Ti (b) alloys; TEM bright-field images and corresponding SAED patterns of as-extruded GZ32K-1.5Ti alloy along [000 $\bar{1}$] (c) and [11 $\bar{2}$ 0] (d)

图 15 为挤压退火后 GZ32K (15a) 和 GZ32K-1.5Ti (15b~15d) 的 HAADF-STEM 图像及 EDS 结果。在挤压态下的 GZ32K 和 GZ32K-1.5Ti 合金经过退火处理后,合金内部的细小 W 相均匀分散。通过 EDS 发现 GZ32K-1.5Ti 合金中弥散分布的 W 相更多,尺寸更细小。对 GZ32K-1.5Ti 其中的细小相进一步观察发现了 60 和 10 nm 左右且由 Mg、Gd、Zn、Zr 以及 Ti 5 种元素组成的析出相(图 15c 和 15d)。这些细小相分布分散,存在也很多,并且通过观察可以发现,Zn 和 Gd 的分布类似,均匀分布在相周围,而 Zr 分布在相的中心位置,充当“形核质点”,而 Ti 则分布于 Zr 的周围,最终成为壳体结构,这种 Zr 元素和 Ti 元素相互复合并形成壳体结构的细小析出相在以往研究中鲜有报道。这说明挤压退火更有利于 Zr 元素和 Ti 元素相互复合形成细小析出相,同时在 SEM 中未单独发现 Ti 元素。这种以 Zr-Ti 结合的方式而存在的析出相会大幅度提高合金的力学性能。

3.3 力学性能及拉伸断口分析

图 16a 为挤压后的 GZ32K-xTi (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) 的室温拉伸曲线。挤压态的屈服强度先减小后增加,从

GZ32K 的 193.80 MPa 最高增加到 GZ32K-1.5Ti 的 222.53 MPa;但是随着 Ti 含量的增多,抗拉强度逐渐增加,从 244.96 MPa 一直增加到 302.96 MPa;断后延伸率先增加后减小,最大为 GZ32K-1.0Ti 的 33.36%。由此可以看出,挤压后的样品由于存在的 W 相破碎变小,并经过挤压过程中温度的升高,进一步均匀扩散到合金内部,导致其性能的全方位提升。有研究表明,在 Mg-2.5Zn-2.5Y-1Mn 中加入适量的 Ti 元素甚至可以促进 LPSO 相的形成,无论拉伸还是压缩,屈服强度、抗拉强度和伸长率都随着 Ti 含量的增加先增大后减小^[28]。

图 16b 是合金挤压后经过退火处理的 GZ32K-xTi (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) 合金在室温下的拉伸曲线。表 3 为挤压退火处理的 GZ32K-xTi (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) 的拉伸性能数值。从图 16b 中可以看出,在经过退火后的 GZ32K-1.5Ti 具有最高的屈服强度和抗拉强度,分别为 260.78 和 322.69 MPa,但是断后延伸率为 15.17%。可以看出随着退火工艺的加入,合金性能进一步提高。退火后的 GZ32K,屈服强度提高了 43.96 MPa,抗拉强度提高了 53.29 MPa,断后延伸率提高了 6.12%;退火后的 GZ32K-1.5Ti,屈服强度提高了 25.45 MPa,抗拉强度提高

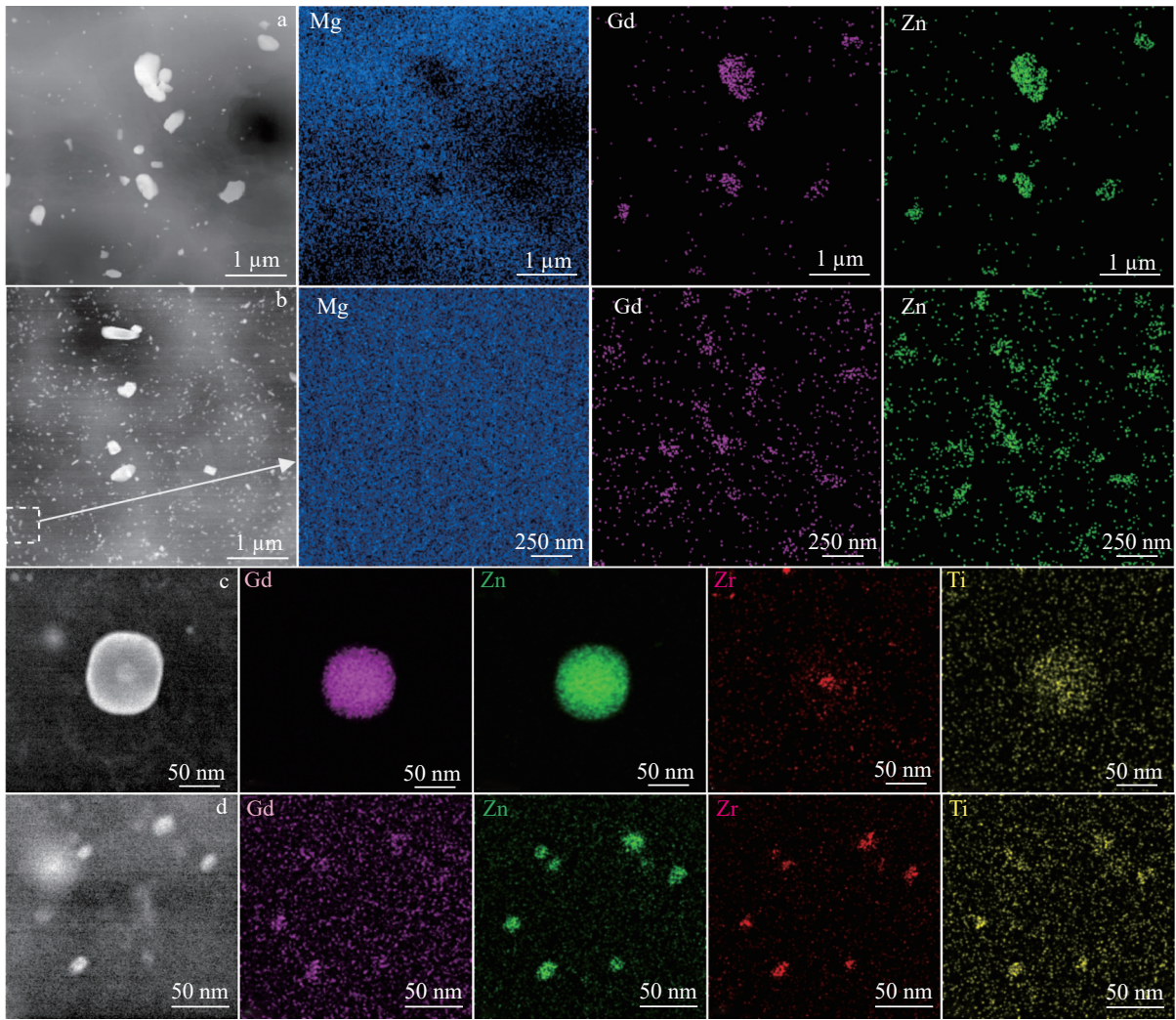


图15 挤压退火后GZ32K和GZ32K-1.5Ti合金的HAADF-STEM图像和EDS元素面分布

Fig.15 HAADF-STEM images and EDS element mappings of as-extruded GZ32K (a) and GZ32K-1.5Ti (b-d) alloys after annealing

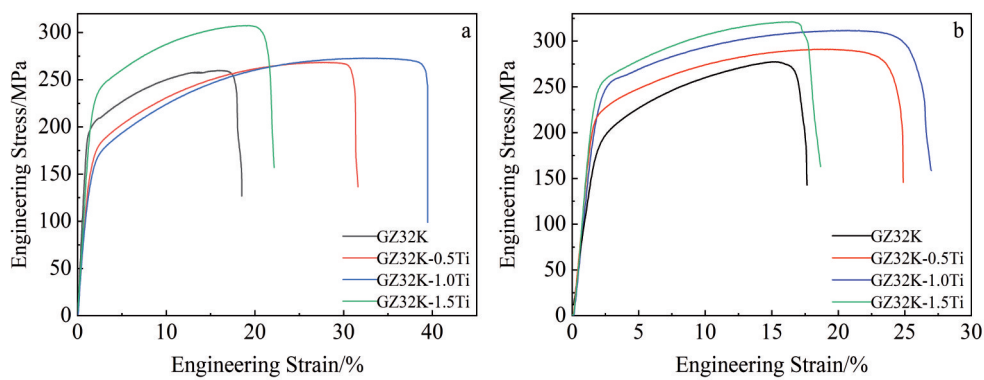


图16 GZ32K-xTi(x=0, 0.5, 1.0, 1.5)合金在室温下不同状态的拉伸曲线

Fig.16 Engineering stress-engineering strain curves of GZ32K-xTi(x=0, 0.5, 1.0, 1.5) alloys at room temperature under various states: (a) extruded state and (b) extruded state followed by annealing treatment

了15.54 MPa,但是断后延伸率降低了。这表明随着Ti的加入和退火工艺可以提高此种合金的综合力学性能。

图17为挤压态GZ32K-xTi(x=0, 0.5, 1.0, 1.5)合

金退火处理的断裂拉伸试样断裂表面的SEM图像。可以看出随着Ti含量的增加,合金以韧性断裂为主,伴少量准解理断裂。断口组织主要由解理面、

表3 挤压态 GZ32K-xTi(x=0,0.5,1.0,1.5)合金退火处理后的拉伸性能

Table 3 Tensile properties of as-extruded GZ32K-xTi(x=0, 0.5, 1.0, 1.5) alloys after annealing treatment

Sample	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%
GZ32K	193.01	276.77	14.64
GZ32K-0.5Ti	226.35	292.24	21.29
GZ32K-1.0Ti	246.14	311.03	23.08
GZ32K-1.5Ti	260.78	322.69	15.17

撕裂棱、韧窝和少量微裂纹组成。如果裂纹的数量随尺寸的增大而增大,则合金的塑性越小,较深的韧窝表现出最好的塑性,这与拉伸试样的结果一致。

3.4 机理分析

本次实验中设计的 Mg-Gd-Zn-Zr 合金,通过添加 Ti 元素,热处理以及挤压工艺等方式来提升材料的力学性能。图 18 为本次研究的合金与其他学者发表的类似成

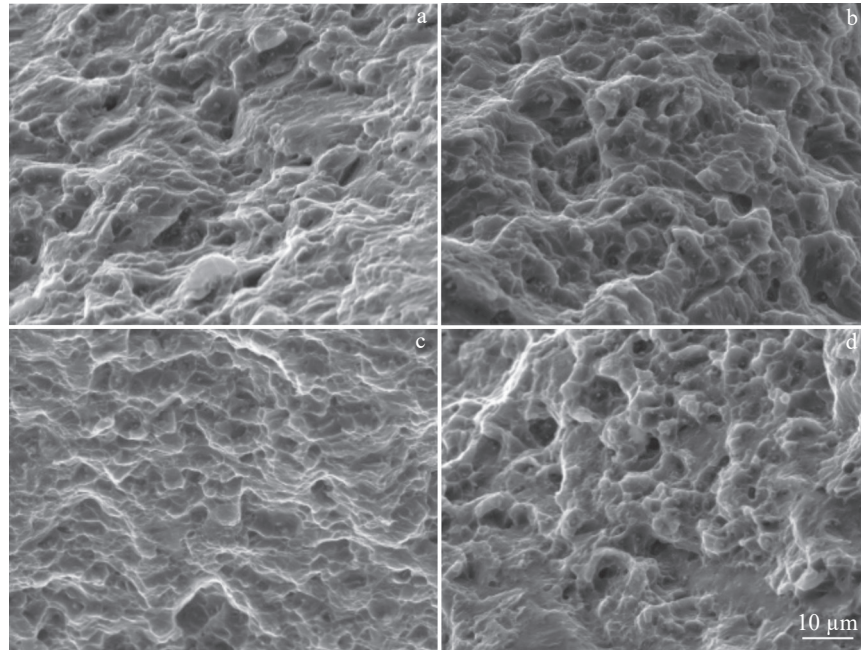


图 17 挤压态 GZ32K-xTi 合金退火后的拉伸断口形貌

Fig.17 Fracture morphologies of as-extruded GZ32K-xTi alloys after annealing treatment: (a) x=0, (b) x=0.5, (c) x=1.0, and (d) x=1.5

分的合金性能的对比如。目前采用添加较高含量的稀土含量或者添加多种稀土元素来提高合金的性能。可以看出本设计的合金不添加较高含量的稀土,不添加多种稀土元素,不采用较高成本而获得较高的力学性能。

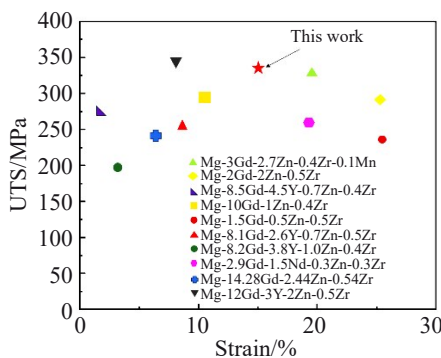


图 18 Mg-Gd-Zn-Zr 合金性能统计图

Fig.18 Performance statistics of Mg-Gd-Zn-Zr alloys^[35-44]

从合金的组织观察来看,影响挤压态 Mg-Gd-Zn-Zr 合金强度的因素有晶界强化(σ_{gb})、固溶强化(σ_{ss})、位错强化(σ_{dis})以及沉淀强化(σ_p)^[44]。材料的强度可以由公式(1)表示。下面将定量分析各部分对屈服强度的影响。

$$\sigma_y = \sigma_{gb} + \sigma_{ss} + \sigma_p + \sigma_{dis} \quad (1)$$

根据 Hall-Petch 关系,晶界的强化贡献可以表示为:

$$\sigma_{gb} = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2)$$

其中, σ_0 为纯 Mg 的屈服强度(11.00 MPa); k 为常数,本合金属于稀土镁合金,一般取 $k=188.00 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ ^[45-46];通过软件计算出挤压后 GZ32K 的平均晶粒尺寸为 $4.41 \mu\text{m}$ 。将以上数据带入公式(2)可得出该部分对合金屈服强度贡献为 100.53 MPa。

对于多组分合金的固溶强化, Gypen 和 Deruyttere^[47-48]提出了在不同元素之间不相互作用的假设下,定量计算合金强度的模型:

$$\sigma_{ss} = \left(\sum_i k_i^{1/n} c_i \right)^n \quad (3)$$

其中, k_i 和 c_i 分别为强化常数和溶质 i 的浓度, n 为 1/2 或

2/3 的常数。本研究只考虑 Gd 和 Zn 对固溶强化的贡献。Gd 和 Zn 的浓度分别为 1.67at% 和 0.43at%，分别用于本合金。假设所有 Zn 原子与 Gd 原子反应，且 Zn/Gd 比为 1:1^[49-50]。Gd 的固溶体含量约为 1.24at%，取 $n=2/3$, $k_{Gd}=1168.00 \text{ MPa} (\text{at}\%)^{-2/3}$ ，因此计算出 GZ32K 的固溶强化为 62.60 MPa^[45,51]。

由于合金在经过均匀化处理后的位错密度较低，对性能影响不大，故该部分强化效果 σ_{dis} 可忽略不计^[52]。

二次相强化在很大程度上取决于形貌、体积分数和尺寸。 σ_p 的贡献可由下公式所得^[53]：

$$\sigma_p = \sigma_f v_f \left(1 - \frac{\sigma_f d}{2l\sigma_m} \right) \quad (4)$$

式中， σ_f 为块体相在复合材料中屈服时所承受的应力， σ_m 为基体相的屈服应力， v_f 为块体相的体积分数， l 和 d 为块体相的长度和直径。通过计算得出为 8.10 MPa。

将以上结果相加，得出合金理论屈服强度为 171.23 MPa，屈服强度为 193.01 MPa，与计算结果误差接近 10%。其中随着 Ti 的加入，改变了晶粒尺寸，增大了晶界强化 (σ_{gb}) 的贡献。上述分析表明，在本合金的强化机制中，晶界强化 (σ_{gb}) 的贡献最大。强度贡献分布如图 19 所示。

图 20 为研究 GZ32K-1.5Ti 合金在不同过程中主要

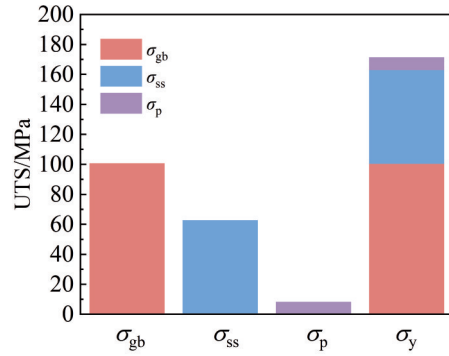


图 19 强度贡献分布图

Fig.19 Strength contribution distribution map

组织演化机理示意图。铸态 GZ32K 合金表现出较粗的第二相和晶粒，如图 20a 所示，在晶界和晶间可以发现大尺寸的第二相 (W 相) 和团簇分布的 Zr 元素；如图 20b 所示，加入 Ti 后，细化晶粒的同时，Ti 与 Zr 伴生在一起，并且二者伴生的位置较为分散；如图 20c 所示，在挤压过程中，W 相破碎，Ti 与 Zr 继续伴生在一起，同时在合金内部扩散均匀；如图 20d 所示，经过退火处理，不仅其中的组织进一步均匀分布，并且其中的 Ti 和 Zr 融合在一起。

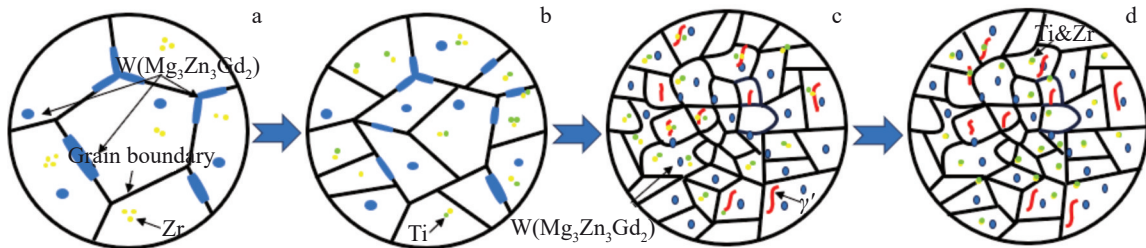


图 20 GZ32K-1.5Ti 合金在不同过程中的组织演变机理示意图

Fig.20 Schematic diagram of microstructure evolution mechanism of GZ32K-1.5Ti alloy in different processes: (a) as-cast, (b) Ti added, (c) as-extruded, and (d) after annealing

4 结论

1) 铸态 GZ32K 合金的显微组织主要为 α -Mg 基体和晶界处的不连续网状共晶化合物 $W(\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2)$ 相和在晶内呈颗粒状分布的 $W(\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2)$ 相，以及团簇状的 Zr 颗粒组成。添加元素 Ti 后，GZ32K 合金中 α -Mg 基体和 W 相均得到了细化，团簇状的 Zr 颗粒则呈弥散分布，且元素 Ti 和 Zr 颗粒伴生存在；合金晶粒尺寸从 GZ32K 的 103.67 μm 降到 GZ32K-1.5Ti 的 49.84 μm 。铸态的 GZ32K-1.5Ti 合金获得最佳的力学性能 (YS=109.26 MPa, UTS=201.63 MPa, EL=16.03%)。

2) GZ32K-xTi 合金挤压变形中发生了完全再结晶，合金的平均晶粒尺寸从 4.41 μm 降至 1.98 μm ，；

添加的元素 Ti 充当形核质点，促进合金内部析出 γ' 相；挤压退火处理的合金中 Zr 元素和 Ti 元素相互复合并形成壳体结构细小析出相，进一步提高合金的力学性能。挤压态 GZ32K-1.5Ti 合金在退火后获得最优的力学性能 (YS=260.78 MPa, UTS=322.69 MPa, EL=15.17%)。

3) 挤压态 GZ32K 合金的强度主要受到晶界强化 (σ_{gb})、固溶强化 (σ_{ss}) 以及沉淀强化 (σ_p) 的影响。这其中晶界强化 (σ_{gb}) 的贡献最大。加入元素 Ti 之后，会减小晶粒尺寸，进一步扩大了晶界强化 (σ_{gb}) 所带来的贡献。

参考文献 References

[1] Wu Xuan, Wang Yong, Chen Yi *et al.* *Journal of Materials*

- Research and Technology*[J], 2022, 21: 929
- [2] Zhang Yuan, Liu Wei, Liu Yun *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(9): 3065
- [3] Yan Lin, Zhang Zhimin, Xue Yong *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 906: 164406
- [4] Gong Yuan, He Junguang, Wen Jiuba *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(2): 508
- [5] Zhang Yuwenxi, Fan Lingling, Guo Yangyang *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2023, 460: 142594
- [6] Tong Xin, Wu Guohua, Easton MA *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2023, 67: 103487
- [7] Liu Wei, Zhao Yuhong, Zhang Yuntao *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2023, 164: 103573
- [8] Li Yongfei, Zhang Ang, Li Chuangming *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 2919
- [9] Wu Guoqin, Li Zhaocan, Yu Jianmin *et al.* *Materials & Design*[J], 2023, 232: 112114
- [10] Lu Ruopeng, Jiao Kai, Li Nanting *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2022, 12(3): 1131
- [11] Yang Bowen, Ma Chuanchuan, Xue Chuan *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(1): 125
- [12] Rong Wei, Wu Yujuan, Zhang Yu *et al.* *Materials Characterization*[J], 2017, 126: 1
- [13] Gao X, He S M, Zeng X *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 431(1–2): 322
- [14] Nie Jianfeng. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(11): 3891
- [15] Easton M, Stjohn D. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30(6): 1613
- [16] Xiao L, Liu L, Esmaeili S *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43: 598
- [17] Ali Y, Qiu Dong, Jiang Bin *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 639
- [18] Stjohn D H, Qian M, Easton M A *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36: 1669
- [19] Wang Yingxin, Zeng Xiaoqin, Ding Wenjiang *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2007, 38(6): 1358
- [20] Wu Shouzhong, Zhang Jinshan, Zhang Zhifu *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 648: 134
- [21] Chen Jingai, Sun Yan, Zhang Jinshan *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2015, 3(2): 121
- [22] Cheng Peng, Zhao Yuhong, Lu Ruopeng *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 708: 482
- [23] Nan Xiaolong, Wang Huiyuan, Wu Zhiqiang *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 68(7): 530
- [24] Yu Huan, Sun Yu, Hu Lianxi *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 704: 537
- [25] Chen Xiang, Xia Dabiao, Jia Qixiang *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 185: 69
- [26] Chen Gong, Song Jiangfeng, Yang Hong *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 29: 2238
- [27] Pu Dongmei, Chen Xianhua, Wang Jingfeng *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 879: 145278
- [28] Hao Jianqiang, Zhang Jinshan, Xu Chunxiang *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 735: 99
- [29] Yin Siqi, Zhang Zhiqiang, Liu Xuan *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 695: 135
- [30] Qiao Mingliang, Sha Jianchun, Yin Siqi *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 18: 1607
- [31] Song G L, Stjohn D. *Journal of Light Metals*[J], 2002, 2(1): 1
- [32] Ho W F, Chen W K, Wu S C *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2008, 19: 3179
- [33] Okazaki Y, Rao S, Asao S *et al.* *Mater Trans JIM*[J], 1998, 39(10): 1053
- [34] Liu Yong, Yuan Guangyin, Zhang Song *et al.* *Materials Transactions*[J], 2008, 49(5): 941
- [35] Gui Zhenzhen, Kang Zhixin, Li Yuanyuan. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 222
- [36] Hu Yaobo, Zhang Chao, Zheng Tianxu *et al.* *Materials*[J], 2018, 11(10): 1942
- [37] Xia Xiangsheng, Guo Yiwen, Li Ming *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 30: 2458
- [38] Ma Yajie, Liu Chuming, Jiang Shunong *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 1509
- [39] Ma Dong, Xu Chunjie, Qi Yuanshen *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 6974
- [40] Xu C, Zheng M Y, Wu K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 559: 364
- [41] Zhang Junyi, Kang Zhixin, Zhou Lianli. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 647: 184
- [42] Cao Lijie, Wu Yujuan, Peng Liming *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(12): 3785
- [43] Xu C, Zheng M Y, Xu S W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 559: 844
- [44] Luo Shifeng, Wang Nan, Wang Yan *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 849: 143476
- [45] Hagihara K, Kinoshita A, Sugino Y *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58(19): 6282
- [46] Lyu S, Xiao W L, Zheng R X *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 732: 178
- [47] Gypen L, Deruyttere A. *Journal of Materials Science*[J], 1977, 12: 1028
- [48] Gypen L, Deruyttere A. *Journal of Materials Science*[J], 1977, 12: 1034
- [49] Zhang Duxiu, Tan Zhen, Huo Qinghuan *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 715: 389

- [50] Liao H, Kim J, Lee T *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(4): 1120
- [51] Gao L, Chen R S, Han E H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481(1–2): 379
- [52] Zou Yan, Wu Xiaodong, Tang Songbai *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 85: 106
- [53] Xiao Lei, Yang Guangyu, Qin He *et al.* *Vacuum*[J], 2020, 181: 109651

Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-3Gd-2Zn-0.5Zr Alloy with the Addition of Element Ti

Wang Jie, Gao Lei, Gao Enzhi, Xu Rongzheng, Tong Wenhui, Wu Baolin

(College of Material Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: In this work, Mg-3Gd-2Zn-0.5Zr- x Ti (GZ32K- x Ti) ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5\text{wt}\%$) alloys were prepared, and the effect of Ti addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast and extruded GZ32K- x Ti alloys was investigated. The results indicate that with the addition of element Ti, the α -Mg matrix of as-cast GZ32K- x Ti alloy is refined, the discontinuous network distribution of $W(\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2)$ phase at the grain boundary becomes uniform and fine, and the clustered Zr particles and element Ti are accompanied by each other and diffusely distributed. The average grain size of α -Mg in as-cast GZ32K-1.5Ti alloy is the smallest of 49.84 μm , and the size distribution is the most uniform. The addition of Ti hinders the growth process of dynamic recrystallization, which causes the complete recrystallization of the extruded GZ32K- x Ti alloys and the refinement of the grains, and promotes the precipitation of the γ' phase. After annealing of the extruded alloy with element Ti, the nanoprecipitate phase of the shell structure containing Ti is obtained, so that the best mechanical properties of the extruded GZ32K-1.5Ti alloy are obtained after annealing (YS=260.78 MPa, UTS=322.69 MPa, EL=15.17%). The enhancement of mechanical properties of the alloys with Ti is mainly due to the grain refinement, fine W phase and the Ti-containing nanoprecipitate phase with shell structure.

Key words: Mg-Gd-Zn-Zr alloy; elemental Ti; extrusion; tensile property

Corresponding author: Gao Enzhi, Ph. D, Associate Professor, College of Material Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, E-mail: ezgao@sau.edu.cn