

DOI:10.16356/j.1005-2615.2024.05.020

铸态 EV31A 合金中稀土元素的分布及 对显微组织和力学性能的影响

李 洋^{1,2}, 沈以赴³, 马 涛²

(1. 南京航空航天大学机电学院, 南京 210016; 2. 中国航发哈尔滨东安发动机有限公司, 哈尔滨 150066;

3. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211106)

摘要: 利用光学显微镜 (Optical microscope, OM)、X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD)、扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM)、能谱分析仪 (Energy dispersive spectrometer, EDS)、透射电镜 (Transmission electron microscope, TEM) 和电子万能试验机等手段对传统砂型重力铸造方法制备的 EV31A 合金的显微组织和性能进行了深入研究。实验结果表明: 铸态 EV31A 合金的显微组织由 α -Mg 和 α -Mg + $Mg_{41}(Nd_{0.9}Gd_{0.1})_5$ 共晶相组成, 由于稀土元素含量较少, 共晶反应发生在 α -Mg 结晶后期, 表现为除少量固溶于 α -Mg 基体中, 含稀土元素的 $Mg_{41}(Nd_{0.9}Gd_{0.1})_5$ 相主要分布在 α -Mg 的晶界处。 $Mg_{41}(Nd_{0.9}Gd_{0.1})_5$ 相为 bcc 结构, 晶格常数为 0.285 nm, 呈鱼骨状, 尺寸在数十微米。合金中 α -Mg 基体的晶粒尺寸为 56.8 μm 。EV31A 铸态合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 207 MPa、124 MPa 和 7.0%。合金具有优异力学性能主要归因于 Zr 元素所带来的细晶强化, Gd、Nd、Zr 等溶质原子的固溶强化, 共晶 $Mg_{41}(Nd_{0.9}Gd_{0.1})_5$ 相所带来的第二相强化等多种强化方式的协同作用。

关键词: 砂型重力铸造; EV31A 合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG292

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2024)05-0968-05

Distribution of Rare Earth Elements in As-Cast EV31A Alloy and Their Effect on Microstructure and Mechanical Properties

LI Yang^{1,2}, SHEN Yifu³, MA Tao²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Aero-China Harbin Dongan Engine Co., Ltd., Harbin 150066, China; 3. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: The microstructure and mechanical properties of as-cast EV31A alloys are investigated by using optical microscope (OM), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), transmission electron microscope (TEM), and electronic universal testing machine. Experimental results show that the microstructure of as-cast EV31A alloys is the α -Mg matrix and $Mg_{41}(Nd_{0.9}Gd_{0.1})_5$ eutectic phase. Due to the low content of rare earth elements, the eutectic reaction occurs in the late stage of α -Mg crystallization, manifested as the $Mg_{41}(Nd_{0.9}Gd_{0.1})_5$ phase containing rare earth elements mainly distributed at the grain boundaries of α -Mg, except for a small amount of solid solution in the α -Mg matrix. The $Mg_{41}(Nd_{0.9}Gd_{0.1})_5$ phase has a bcc structure with a lattice constant of 0.285 nm. The grain size of α -Mg in the alloy is 56.8 μm . The ultimate tensile strength, yield strength and elongation are 207 MPa, 124 MPa and 7.0%, respectively. The excellent mechanical properties of alloys are mainly attributed to the fine

收稿日期: 2024-07-27; 修订日期: 2024-09-05

通信作者: 沈以赴, 男, 教授, 博士生导师, E-mail: yifushen@nuaa.edu.cn。

引用格式: 李洋, 沈以赴, 马涛. 铸态 EV31A 合金中稀土元素的分布及对显微组织和力学性能的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 2024, 56(5): 968-972. LI Yang, SHEN Yifu, MA Tao. Distribution of rare earth elements in as-cast EV31A alloy and effect on microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2024, 56(5): 968-972.

grain strengthening brought by Zr, solid solution strengthening of solute atoms such as Gd, Nd, Zr, etc, and the synergistic effect of multiple strengthening methods such as second phase strengthening brought by eutectic $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}, \text{Gd}_{0.1})_5$ phase.

Key words: sand gravity casting; EV31A alloys; microstructure; mechanical properties

全球基础材料行业的迅速发展对各国的社会、经济与文化产生了深远影响。作为全球最大的镁资源国,中国的镁盐和镁矿石资源十分丰富,菱镁矿与白云石这两种关键矿物,是制造镁合金材料的主要来源,其中菱镁矿的储量全球领先^[1-2]。中国镁资源丰富,更多关于镁合金的研究与发展为镁合金的应用带来了新的机遇与挑战^[3-4]。镁合金具有较低的密度、高的比强度、比刚度、阻尼减震性、电磁屏蔽性能,是重要的金属结构材料^[5-6]。中国自行开发了 10 多种型号镁合金并成功应用于航空航天、国防军工、汽车等领域^[7-8]。特别是在航空航天领域,镁合金用于制造飞机蒙皮、机匣、滑油泵等产品被广泛应用,具有代表性的镁合金为 ZM6。ZM6 镁合金主要成分为 Nd、Zn 和 Zr,研究人员从 20 世纪 70 年代起就分析了钕(Nd)元素增强镁合金的机制,发现在 Mg-Nd 合金中,过饱和固溶体在经历低温时效后,会生成多个有序的亚稳相,这些分散的亚稳相有效地提升了合金的强度^[9]。有研究报道^[10],在镁-稀土(Mg-RE)合金中加入 Zr 元素可以显著细化晶粒。经过细化后的合金晶粒尺寸减小,合金的强度有大幅度的提高。但随着飞机的发展,对材料的冶金质量、力学性能、防腐蚀性能、耐高温性能要求越来越高^[11]。ZM6 合金综合力学性能、防腐蚀性能、耐温性能不够优异,很难满足飞机的未来发展要求^[12-13]。因此,有必要开发一种高强耐热且铸造性能优异的新型镁合金。EV31A 合金是近年来开发的一种新型镁合金,具有强度高、耐热性能好、铸造工艺性能优异等特点,已成为飞机传动系统最具潜力的合金材料^[14-15]。这种合金可在周围环境超过 200 ℃下工作,并已经通过了 AMS4429 标准。该材料铸造性能好,在工程化生产过程中,工艺控制较为简单。同时该材料还具有较好的焊接性能和耐腐蚀性。Gd 元素属于重稀土元素,Nd 元素属于轻稀土元素,研究结果表明,轻稀土元素和重稀土元素的复合添加,可以提高合金的热处理强化能力,更能充分地挖掘出合金的力学性能潜力^[16]。但针对 EV31A 合金,目前大多集中在热处理后的组织及性能研究,对于铸态合金的研究较少,并不能充分挖掘出 EV31A 合金的最优性能。

本文采用传统砂型重力铸造方法制备了 EV31A(Mg-Gd-Nd-Zn-Zr)合金。通过光学显微镜(Optical microscope, OM)、X 射线衍射仪(X-ray

diffractometer, XRD)、扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)、能谱分析仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)、透射电镜(Transmission electron microscope, TEM)和电子万能试验机对合金的铸态微观组织和力学性能进行了深入研究,阐明了稀土元素分布对合金显微组织和力学性能的影响,揭示了强化机制,为该合金在航空航天领域的应用提供了参考。

1 实验材料及方法

本实验采用的原材料为纯镁(重量百分数大于等于 99.8%)、纯锌(重量百分数大于等于 99.8%)、Mg-30%(重量百分数,下同)Gd 中间合金、Mg-30%Nd 中间合金、Mg-30%Zr 中间合金。采用井式电阻炉和镁合金专用坩埚对合金进行熔炼。熔炼前先将坩埚预热至 700 ℃,之后加入纯镁和纯锌合金锭并在坩埚上盖气体保护盖,熔炼时使用 SF₆和 CO₂的混合气体对合金液进行保护;将熔化温度设置为 770 ℃,等到坩埚底部合金全部熔化后依次加入提前在 150 ℃下预热 30 min 的中间合金,中间合金熔化后在不破坏液面的前提下搅拌 10 min;之后将八角精炼器沉入坩埚底并通入氩气进行合金精炼,通气速率为 15 L/min,精炼时间为 12 min。精炼完成后合金液静置 40 min,最后开始浇注。对浇注的试样进行化学成分分析,合金实际化学成分见表 1。

表 1 EV31A 铸态合金实际化学成分				
Table 1 Actual chemical composition of as-cast EV31A alloy				
Gd	Nd	Zr	Zn	Mg
1.5	3.0	0.4	0.5	余量

使用光学显微镜(XD30M 型)和扫描电子显微镜(Apreo C 型)对合金微观组织进行观察与分析,并用扫描电子显微镜携带的 OXFORD 型能谱仪来分析合金元素的分布与相的组成。采用 4% 硝酸乙醇溶液和苦味酸试剂(4.2 g 苦味酸+50 mL 乙醇+5 mL 乙酸+10 mL H₂O)的混合液作为腐蚀试剂,以便能更清楚地观察合金的微观组织。使用 X Pert PRO 型 X 射线衍射仪对合金物相进行检测,采用 Cu 靶 K_α射线,扫描速度为 5 °/min,扫描角度为 10°~90°。通过透射电子显微镜(型号为

JEM-2100)观察分析金属间相的形貌和结构,使用线切割的方式尽可能切下较薄的合金试样,然后将合金试样通过砂纸研磨(从较低的目数至较高的目数)至厚度为50至70 μm ,接着利用机械冲压工艺制成直径为3 mm的圆形试样片。最后,采用Gatan 691型离子减薄仪对这些合金试样进行精细减薄处理。采用截线法在金相组织中测量试样平均晶粒尺寸。使用电子万能试验机对合金的力学性能进行测试,拉伸速率为1 mm/min,取3~5个试样的力学性能平均值作为测试结果。拉伸试样的详细尺寸见图1。

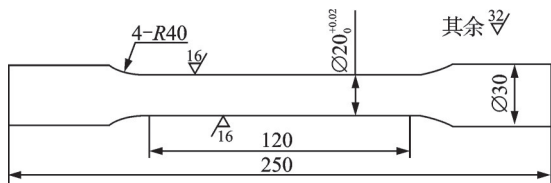


图1 拉伸试样尺寸

Fig.1 Tension sample size

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织分析

图2为EV31A合金铸态显微组织,可以看出显微组织由 α -Mg基体和非平衡 α -Mg+ $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_5$ 共晶相组成,合金中第二相分布较为均匀,呈鱼骨状,尺寸在数十微米,合金的 α -Mg晶粒呈现等轴晶形貌。在Mg-RE合金中的Zr元素主要以异质形核质点的形式存在,能够显著细化晶粒组织,一般可以细化至50 μm 左右,同时合金的力学性能和抗腐蚀性能也会得到显著提升。图3为EV31A合金铸态组织偏光照片,通过截线法测得合金平均晶粒尺寸为56.8 μm 。

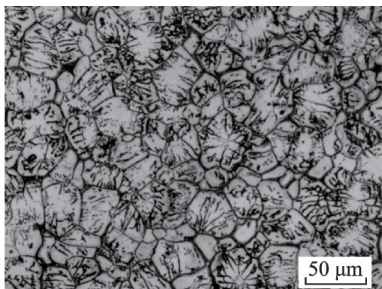


图2 EV31A合金显微组织

Fig.2 Microstructure of EV31A alloy

为确定合金中的物相组成,对EV31A铸态合金进行XRD分析,图4为EV31A合金XRD图谱。从图中可以明显看出 α -Mg的衍射峰,但还存在少量第二相的衍射峰。对XRD图谱中衍射峰进行标定,初步判断第二相的衍射峰为 $\text{Mg}_{41}(\text{Gd}, \text{Nd})_5$

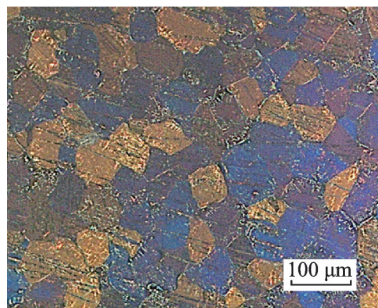


图3 EV31A合金组织偏光照片

Fig.3 Polarized image of EV31A alloy structure

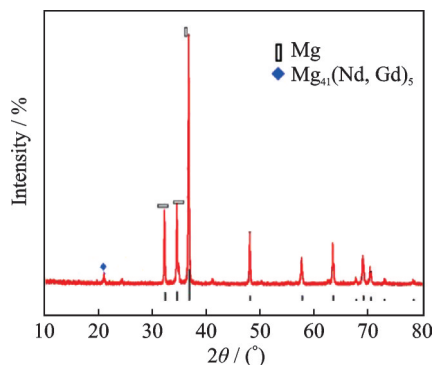


图4 铸态EV31A合金XRD图谱

Fig.4 XRD pattern of as-cast EV31A alloy

相。与Mg-Nd系合金 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 第二相的衍射峰对比可知,衍射峰的位置及强度基本相同。

为了确定第二相的尺寸大小以及元素构成,对铸态合金进行面扫与点扫来进一步分析合金相的化学成分。图5为铸态合金的SEM形貌及EDS分析结果,可以看出合金由晶内黑色衬度的 α -Mg基体与在晶界上断续分布的灰色衬度的网状相、鱼骨状相组成。结合EDS分析结果可以看出,Mg-RE析出相主要集中在晶界上呈鱼骨状,基体中只含有少量的稀土元素Nd和Gd,原子百分比含量分别为

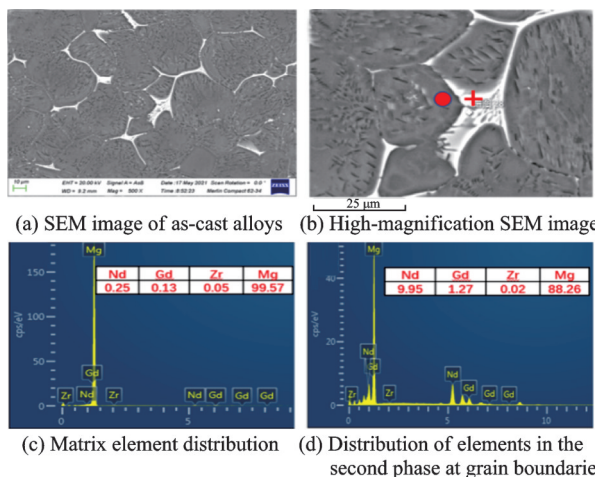


图5 铸态EV31A合金SEM组织及EDS分析结果

Fig.5 SEM structure and EDS analysis results of as-cast EV31A alloy

0.25% 和 0.13%, 而 Zr 的含量为 0.05% (图 5(c))。晶界处富集 RE 的析出相成分如图 5(d) 所示, 含有较高的 Nd 和 Gd, 原子百分比含量分别为 9.95% 和 1.27%, 而 Zr 的原子百分比含量仅为 0.02%, Mg 的原子百分比含量为 88.26%。Mg 与稀土 Nd 和 Gd 的原子比接近 8:1, 结合前文 XRD 的分析结果确认该相为 $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}, \text{Gd})_5$ 相。此外, 稀土 Nd 和 Gd 的原子百分比为 9:1, 所以晶界处第二相为 $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}, \text{Gd}_{0.1})_5$ 相。

图 6 为 EV31A 合金铸态组织面扫分析。基体以 Mg 元素为主, 并有少量的 Zr 元素。稀土元素 Gd 和 Nd 主要集中在晶界, 以 $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}, \text{Gd}_{0.1})_5$ 共晶化合物的形式存在, 稀土元素 Gd 和 Nd 在与 Mg 元素的二元相图富 Mg 端均为共晶反应, 共晶反应温度为 548 ℃, 当合金凝固时, 初生 α -Mg 相优先生成, 合金中的 Mg 元素浓度逐渐降低, 当降低至共晶温度时富集在固液面前沿的 Gd 和 Nd 原子在发生共晶反应时, 生成 $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}, \text{Gd}_{0.1})_5$ Nd 相, 因此稀土元素 Gd 和 Nd 主要富集在晶界处。

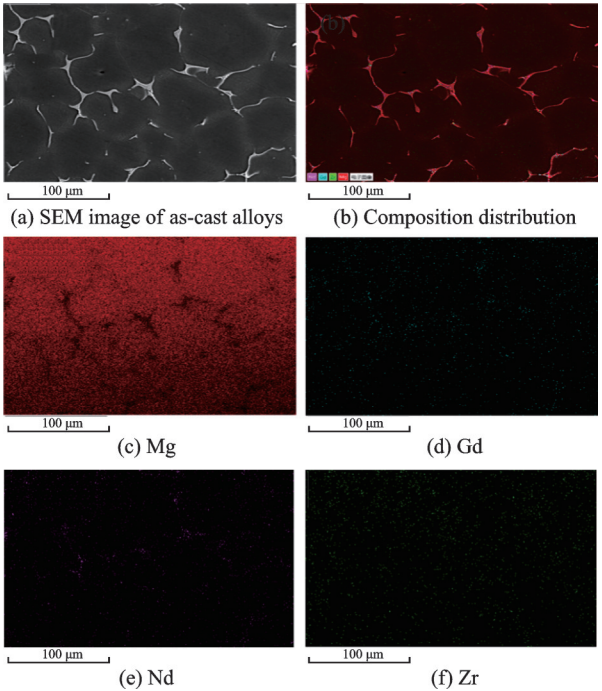


图 6 铸态 EV31A 合金面扫分析结果
Fig.6 Surface scanning analysis results of as-cast EV31A alloy

为了分析合金基体和析出相的晶体结构, 对铸态合金进行透射电子显微分析, 结果如图 7 所示。其中图 7(a) 为 EV31A 合金铸态组织明场像照片, 图中 A 处标记为基体, B 处标记为晶界上的骨骼状相, C 为晶内片状相。通过衍射形貌可知, $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}, \text{Gd}_{0.1})_5$ 第二相与基体有着明显的界面, 第二相各处宽度不同。根据图 7(b) 对其进行选区电子衍射 (Selected area electron diffraction, SAED) 并对特征斑点进行

标定可知, 基体为 hcp 结构, 晶格常数 $a=0.319$ nm、 $c=0.515$ nm, 这与 α -Mg 相比略小。当溶质原子以固溶形式溶入 α -Mg 基体时, 由于溶质原子的尺寸与基体 Mg 原子相差较大而导致基体晶格发生畸变, 使位错运动受阻造成合金的强度提高。图 7(c) 为 $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}, \text{Gd}_{0.1})_5$ 相衍射斑点, 其结构为 bcc 结构, 晶格常数为 0.285 nm。

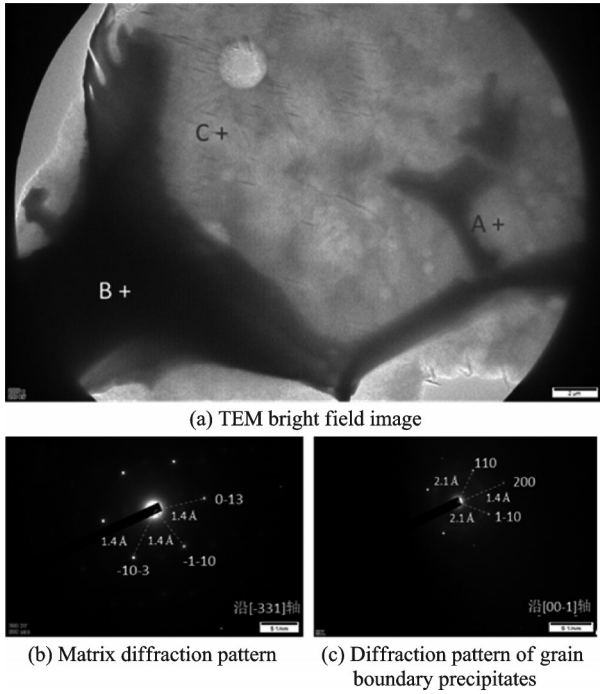


图 7 铸态 EV31A 合金 TEM 图片及 SAED 花样
Fig.7 TEM image and SAED patterns of as-cast EV31A alloy

2.2 力学性能分析

铸态 EV31A 合金的力学性能见表 2。从实验结果来看, 合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 207 MPa、124 MPa 和 7.0%。对于镁合金而言, 晶粒尺寸极大地影响着合金的强度, Zr 元素在晶粒细化中起到关键作用, 这一过程通过增加晶界面积, 增强了其对位错滑移的阻挡能力, 从而有效提高了材料的整体强度。其次, 铸态合金中的骨骼状的 $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}, \text{Gd}_{0.1})_5$ 相, 能有效地阻碍晶界滑动, 所以铸态合金优异的力学性能得益于第二相强化。此外, 由于 Gd、Nd、Zn 等元素部分溶于基体中, 形成了置换固溶体, 造成较高的晶格畸变, 在附近形成弹性应变场, 弹性应变场可有效地阻碍位错

表 2 EV31A 合金力学性能			
Table 2 Mechanical properties of EV31A alloy			
编号	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	延伸率/%
1	208	128	7.0
2	207	120	7.0
3	206	124	7.0

运动^[17]。综上所述,合金具有优异力学性能主要归因于细晶强化、第二相强化、固溶强化等多种强化机制的共同作用。

3 结 论

(1) 铸态 EV31A 合金显微组织由 α -Mg 基体和晶界 $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}, \text{Gd}_{0.1})_5$ 第二相组成,第二相呈鱼骨状分布,尺寸在数十微米,原子结构为 bcc 结构,晶格常数为 0.285 nm。

(2) 铸态 EV31A 合金平均晶粒尺寸为 56.8 μm , Zr 元素主要以异质形核质点的形式存在于基体中,稀土元素 Nd 和 Gd 主要以第二相的形式分布在晶界处。

(3) 铸态合金 EV31A 的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 207 MPa、124 MPa 和 7.0%,合金具有优异力学性能主要归因于 Zr 元素所带来的细晶强化, Gd、Nd、Zr 等溶质原子的固溶强化,共晶 $\text{Mg}_{41}(\text{Nd}_{0.9}, \text{Gd}_{0.1})_5$ 相所带来的第二相强化等多种强化机制的共同作用。

参考文献:

- [1] 张永奎. 我国菱镁矿的开发利用现状及前景分析[J]. 科技信息, 2013(5): 424-425.
ZHANG Yongkui. The development status and utilization prospects of Chinese magnesite[J]. Science & Technology Information, 2013(5): 424-425.
- [2] 李芳, 管仁国, 铁镛, 等. 我国先进镁合金材料产业 2035 发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 76-83.
LI Fang, GUAN Renguo, TIE Di, et al. Development strategies for China's advanced magnesium alloy industry toward 2035[J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(5): 76-83.
- [3] 董文学. 固溶处理对 EV31A 镁合金组织性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2024, 52(1): 58-63.
DONG Wenxue. Effect of solution treatment on mechanical properties and microstructure of EV31A magnesium alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2024, 52(1): 58-63.
- [4] 刘正, 王中光, 王越, 等. 压铸镁合金在汽车工业中的应用和发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金, 1999, 19(5): 55-58.
LIU Zheng, WANG Zhongguang, WANG Yue, et al. Application and developing tendency of magnesium die casting alloys in automobile industry[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1999, 19(5): 55-58.
- [5] 刘子利, 王文静, 刘希琴, 等. Er 对镁合金固溶强化作用的第一性原理研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2016, 48(4): 577-582.
LIU Zili, WANG Wenjing, LIU Xiqin, et al. First-principles study on solid solution strengthening effect of Er on Mg alloy[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2016, 48(4): 577-582.
- [6] GÄRTNEROVÁ V, TROJANOVÁ Z, JÄGER A, et al. Deformation behaviour of Mg-0.7wt.% Nd alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 378(1/2): 180-183.
- [7] PING D H, HONO K, NIE J F. Atom probe characterization of plate-like precipitates in a Mg-RE-Zn-Zr casting alloy[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(8): 1017-1022.
- [8] QIAN M, DAS A. Grain refinement of magnesium alloys by zirconium: Formation of equiaxed grains[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(5): 881-886.
- [9] GU K, ZENG X Q, CHEN B, et al. Effect of double aging on mechanical properties and microstructure of EV31A alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(9): 2606-2614.
- [10] YANG H, ZANDER D, JIANG B, et al. Effects of heat treatment on the microstructural evolution and creep resistance of Elektron21 alloy and its nanocomposite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 789: 139669.
- [11] SU X, HUANG J F, DU X D, et al. Influence of a low-frequency alternating magnetic field on hot tearing susceptibility of EV31 magnesium alloy[J]. China Foundry, 2021, 18(3): 229-238.
- [12] STANFORD N, ATWELL D, BEER A, et al. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(7): 772-775.
- [13] GAO X, HE S M, ZENG X Q, et al. Microstructure evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr (wt.%) alloy during isothermal aging at 250 °C[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 431(1/2): 322-327.
- [14] GILL L R, LORIMER G W, LYON P. The effect of zinc and gadolinium on the precipitation sequence and quench sensitivity of four Mg-Nd-Gd alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2007, 9(9): 784-792.
- [15] NIE J F. Precipitation and hardening in magnesium alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(11): 3891-3939.
- [16] XIE H, WU G, ZHANG X, et al. The role of Gd on the microstructural evolution and mechanical properties of Mg-3Nd-0.2Zn-0.5Zr alloy[J]. Materials Characterization, 2021, 175: 111076.
- [17] 何翰霖, 王丽萍, 冯义成, 等. Zn 元素对 Mg-6Al-2Nd-2Ca 组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(9): 3482-3491.
HE Hanlin, WANG Liping, FENG Yicheng, et al. Effects of Zn on microstructure and mechanical property of Mg-6Al-2Nd-2Ca alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(9): 3482-3491.