

稀土镁合金 — 迅速崛起的工程材料

发布日期： 2015 年 04 月 13 日 09:38 采编：www.cnfeol.com

镁合金是工程应用中最轻的金属结构材料，具有密度低、比强度高、比刚度、减震性高、易加工、易回收等优点，在航天、军工、电子通讯、交通运输等领域有着巨大的应用市场，特别是在全球铁、铝、锌等金属资源紧缺大背景下，镁的资源优势、价格优势、产品优势得到充分发挥，镁合金成为一种迅速崛起的工程材料。面临国际镁金属材料的高速发展，我国作为镁资源生产和出口大国，对镁合金开展深入研究和应用前期开发工作意义重大。然而普通镁合金强度偏低、耐热耐蚀等性能较差仍然是制约镁合金大规模应用的瓶颈问题。

大部分稀土元素与镁的原子尺寸半径相差在 $\pm 15\%$ 范围内，在镁中有较大固溶度，具有良好的固溶强化、沉淀强化作用；可以有效地改善合金组织和微观结构、提高合金室温及高温力学性能、增强合金耐蚀性和耐热性等；稀土元素原子扩散能力差，对提高镁合金再结晶温度和减缓再结晶过程有显著作用；稀土元素还有很好的时效强化作用，可以析出非常稳定的弥散相粒子，从而能大幅度提高镁合金的高温强度和蠕变抗力。因此在镁合金领域开发出一系列含稀土的镁合金，使它们具有高强、耐热、耐蚀等性能，将有效地拓展镁合金的应用领域。

一、稀土在镁合金中的主要作用与效果

1、熔体净化作用

稀土元素在镁合金熔体中具有除氢、除氧、除硫、除铁、除夹杂物的作用，达到除气精炼、净化熔体的效果。

2、熔体保护作用

镁合金在熔炼过程中极易氧化燃烧，目前工业生产镁合金一般采用熔剂覆盖或气体保护法熔炼，但都存在不少缺点，如果能够提高镁合金熔体自身的起燃温度则有可能实现镁合金大气下直接熔炼，这对镁合金的进一步推广应用意义重大。稀土是镁合金熔体的表面活性元素，能够在熔体表面形成致密的复合氧化物膜，有效阻止熔体和大气的接触，大大提高镁合金熔体起燃温度。

3、细晶强化作用

稀土元素在固液界面前沿富集引起成分过冷，过冷区形成新的形核带而形成细等轴晶，此外稀土的富集使其起到阻碍 $\alpha_2\text{Mg}$ 晶粒长大的作用，进一步促进了晶粒的细化。

根据 Hall-Petch 公式，合金的强度随晶粒尺寸的细化而增加，并且相对体心立方和面心立方晶体而言，晶粒尺寸对密排六方金属强度影响更大，因此镁合金晶粒细化产生的强化效果极为显著。

4、固溶强化作用

大部分稀土元素在镁中具有较高的固溶度，稀土原子溶入镁基体中，增强原子间的结合力，使基体产生晶格畸变；稀土元素固溶强化的作用主要是减慢原子扩散速率，阻碍位错运动，从而强化基体，提高合金的强度和高温蠕变性能。

5、弥散强化作用

稀土与镁或其他合金化元素在合金凝固过程中形成稳定的金属间化合物，这些含稀土的金属间化合物一般具有高熔点、高热稳定性等特点，它们呈细小化合物粒子弥散分布于晶界和晶内，在高温下可以钉扎晶界，抑制晶界滑移，同时阻碍位错运动，强化合金基体。

1.1.6 时效沉淀强化作用

稀土元素在镁中所具有的较高固溶度随温度降低而降低，当处于高温下的单相固溶体快速冷却时，形成不稳定的过饱和固溶体，经过长时间的时效，则形成细小而弥散的析出沉淀相。析出相与位错之间交互作用，提高合金的强度。

6、时效沉淀强化作用

稀土元素在镁中所具有的较高固溶度随温度降低而降低，当处于高温下的单相固溶体快速冷却时，形成不稳定的过饱和固溶体，经过长时间的时效，则形成细小而弥散的析出沉淀相。析出相与位错之间交互作用，提高合金的强度。

二、稀土对镁合金性能的提高

1、提高镁合金力学性能

如前所述，稀土的添加通过细晶强化、固溶强化、弥散强化及时效沉淀强化（其中的一种或几种强化机制）提高镁合金的力学性能，特别是高温力学性能，使得稀土镁合金成为高温抗蠕变、高温高强镁合金的重要研发方向。

2、提高镁合金耐蚀性能

稀土元素能够与镁合金中有害杂质（如铁、镍等）结合，降低它们的强阴极性作用，并且能够优化合金组织结构，抑制阴极过程，从而提高合金基体的耐蚀性能。此外，稀土的加入使合金表面生成更加致密的腐蚀产物膜，抑制合金的进一步腐蚀，因此稀土能够有效地提高镁合金耐腐蚀性能。

3、提高镁合金摩擦磨损性能

稀土元素与氧、硫等杂质元素有较强的结合力，抑制了这些杂质元素引起组织疏松的作用；在熔炼过程中，稀土元素能与水气和镁液中的氢反应，生成稀土氢化物和稀土氧化物以除去氢气，减少气孔、针孔及缩松等铸造缺陷，提高了铸件质量，减少了在摩擦过程中裂纹源的产生；稀土元素还可以净化晶界，增加晶界强度，使裂纹不易在晶界处产生；在材料摩擦过程中，磨损表面不可避免会发生温度升高，在大气环境中，几乎无法避免氧化作用的影响，摩擦表面的氧化物层对摩擦磨损起着非常重要的作用。稀土元素在氧化物膜与基体界面发生了偏聚，提高了氧化物膜的粘着力，细化了膜的组织，有助于提高膜的耐磨性和抗剥离能力，这样形成的氧化物膜比较稳定，故增强了稀土镁合金的承载能力。

4、提高镁合金疲劳性能

一方面稀土的加入抑制了氧、硫等杂质元素引起的组织疏松作用，减少了气孔及缩松等铸造缺陷，提高了铸件质量，从而减少在疲劳过程中裂纹源的产生。另一方面，稀土添加引起的晶粒细化、第二相强化及固溶强化增强了镁合金的抗疲劳性能。

三、镁合金中常用稀土元素

稀土 Y

Y 加入到镁合金中可明显细化组织的晶粒大小。白云等研究了 Y 对铸造镁合金 Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr 的微观组织和力学性能的影响，结果表明：由于 Y 的加入，试样组织的平均晶粒尺寸有效减小（由 57 μm 降为 39 μm ）。

Y 可以提高镁合金的耐腐蚀性能。齐伟光等研究了 Y 对 AZ91D 镁合金微观组织和腐蚀性能影响，结果表明：结果表明：AZ91D 镁合金加入 Y 后，显微组织主要由 α -Mg 基体相、B 相 Mg₁₇Al₁₂、Al₂Y 相和 Al₆Mn₆Y 相组成。加入 1% Y 能显著降低合金的腐蚀速度，提高合金的平衡电位和腐蚀电位，降低腐蚀电流。

Y 可以明显提高镁合金的力学性能。李建平等在高强韧铸造镁合金显微组织和性能的研究中，研究了不同稀土 Y 含量（0%、1.2%、2.2%、3.2%和 4.2wt%）

对 GZK1000 镁合金的显微组织及其室温拉伸性能和物理性能的影响在 GZK1000 合金中加入 Y 元素 (0~4.2%wt) 可以提高铸卷 GZK1000 的抗拉强度, 其延伸率也相应有所提高, 当 Y 含量为 3.2%wt 时, 其抗拉强度和延伸率都达到最大, 抗拉强度达到 237MPa, 延伸率达到 7.2%; 经过固溶时效处理后合金的显微组织由经过固溶时效处理后合金的显微组织由 α -Mg、Mg5Gd 和 Mg24Y5 组成 α -Mg、Mg5Gd 和 Mg24Y5 组成。

稀土 Ce

Ce 加入到镁合金中, 可以明显细化组织晶粒。黎文献等研究了 Ce 对 Mg-Al 镁合金晶粒尺寸的影响, 。在 Mg-Al 系 AZ31 合金中添加微量稀土元素 Ce, 可明显细化合金晶粒, 当 Ce 的加入量为了 0.8% 时, 晶粒细化效果最好, 由未细化前的约 300 μ m 下降到约 20~40 μ m。Ce 在镁及镁合金中的细化作用是由于稀途元素在凝固过程中固/液界面前沿富集而引起成分过冷, 过冷区形成新的形核带而形成细等轴晶。凝固过程中溶质再分配造成固液界面前沿成分过冷度增大是稀土元素细化镁及镁合金的主要机理。此外, 稀土在固/液界面前沿的富集使其起到阻碍 α -Mg 晶粒长大的作用, 进一步促进了晶粒的细化。

Ce 可提高镁合金的抗氧化燃烧性。赵洪金等研究了稀土元素 Ce 对 AZ91D 镁合金燃点的影响: 利用自行开发的温度采集系统, 测试了加入少量稀土元素 Ce 的块状 AZ91D 镁合金及其熔体在加热过程中表面与心部的温度。时间曲线。随 Ce 含量的增加, 氧化点与燃烧点均呈上升趋势。w (Ce) =1% 时, 氧化点与燃烧点的平均值较 AZ91D 的分别提高了 33 $^{\circ}$ C 和 61 $^{\circ}$ C。

Ce 可以改善镁合金的力学性能。陈芙蓉等研究了 Ce 对 AZ91D 镁合金组织和力学性能的影响。Ce 加入到镁合金组织后, 细化合金组织起到细晶强化作用; 使网状的 β 相细小并弥散分布于晶界上; 同时在晶界形成弥散分布的 Al₄Ce 化合物起到第二相强化作用, 当 Ce 含量为 0.69% 时, 合金的抗拉强度、屈服强度、伸长率及硬度分别比 AZ91D 镁合金提高 15.8%、8.7%、140% 及 15.7%, 其综合力学性能达到最佳。

Ce 能够改善镁合金的耐腐蚀性能。杨洁等研究了 Ce 对 AZ91 镁合金微观组织及耐蚀性的影响, 结果表明: Ce 细化了合金的微观组织, 使 β -Mg₁₇Al₁₂ 相变得断续、弥散, 成分分布更为均匀, 生成了 Al₄Ce 相及 Mg—Al—Mn—Ce—Fe 的金属间化合物; 稀土 Ce 使合金在 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电位升高, 与 Al、O 生成了不连续的保护性氧化膜, 提高了合金的耐腐蚀性能; 添加 0.5%Ce 时合金的耐蚀性最佳。

稀土 Nd

Z.L.Ning 等研究了 Nd 对 Mg-0.3Zn-0.32Zr 合金微观结构和力学性能的影响。

当合金中 Nd 的加入量由 0.21% 逐渐增加至 2.65% 时, 合金的晶粒尺寸由 120 μ m 减小至 60 μ m, 同时晶粒形态从六面体结构转变为类似玫瑰状结构。当 Nd 的加入量小于 0.84% 时, Nd 能够完全溶入镁基体中, 铸锭中只有单相的 α -Mg, 当 Nd 的加入量超过 1.62%, 通过 X 射线衍射仪测试发现在晶界和晶界三角区有金属间化合物 Mg₁₂Nd 生成。晶粒和晶界中的 Mg₁₂Nd 相能够锁定晶界, 减少晶界限滑移和位错滑移, 能够明显改善镁合金高温下的抗拉强度, 和屈服强度, 同时伸长率稍有降低。

LiMingzhao 等利用金相显微镜, SEM, EDS, XRD 等手段研究了 Nd 对 AZ31 镁合金微观结构和力学性能。结果表明: 在 AZ31 镁合金中加入微量的 Nd 能够在晶界和 α -Mg 相中生成金属间化合物 Al₂Nd 和 Mg₁₂Nd, Nd 的吸收率高达 95%, 能够明显改善 AZ31 镁合金的微观结构和提高合金的力学性能。在 AZ31 镁合金中加入 0.6wt%, 抗拉强度达到 245MPa, 屈服强度为 171Mpa 延伸率为 9%。

侯志丹研究了 Nd 对 ZK60 腐蚀性能的影响, 研究表明 ZK60-1%Nd 合金由 α -Mg 基体和晶界的 MgZn 相、MgZn₂ 相和 Mg₁₂Nd 相组成。晶界结构较为连续和紧实, 晶界宽而明显, 晶粒更为细小, 大量带状或链状组织相互连接成网状, 且晶界的 Nd 与 O 结合生成 Nd₂O₃ 钝化膜, Nd 的加入可明显提高 ZK60 合金在 3.5%NaCl 水溶液中的耐蚀性。

YanJingli 等研究了 Mg-2wt.%Nd 镁合金的蠕变性能。在 150 至 250 $^{\circ}$ C, 应力 30 至 110Mpa 的条件下, 在固溶强化和析出强化的作用下合金表现出良好的抗蠕变性能。在蠕变过程中有细小的沉淀物析出, 这对限制位错的运动起到了重要作用。

稀土 Gd

JieYang 等研究了 Gd 对 Mg-4.5Zn 合金微观组织和力学性能的影响。结果表明, 随着 Gd 的加入, 合金的晶粒尺寸逐渐细化, 生成了 Mg₅Gd 和 Mg₃Gd₂Zn₃ 相, 加入 Gd 后, 合金的强度大大提高。当 Gd 的加入量为 1.5% 时, 合金的强度最高, 抗拉强度和屈服强度分别为 231MPa 和 113 Mpa。和未加入 Gd 前的 Mg-4.5Zn 合金相比, 抗拉强度和屈服强度分别提高了 22MPa and 56Mpa。合金强化的主要和晶粒细化, Mg₅Gd 和 Mg₃Gd₂Zn₃ 相的强化作用以及 Gd 原子溶于镁基体的强化效果有关。

Gd 对镁合金腐蚀性能的影响。王萍等采用电化学方法研究了 Gd 含量对 ZK 60 系镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为,并用金相显微镜、SEM 观察了铸态显微组织及腐蚀形貌,对腐蚀产物进行了 XRD 分析。结果表明:稀土元素 Gd 可以细化合金晶粒,减少粗大共晶相 MgZn 的含量;在 3.5%NaCl 溶液中,腐蚀产物主要 Mg(OH)₂;通过极化曲线测试,ZK60+1.6%Gd 合金耐蚀性最好。在 Cl 作用下,腐蚀以点蚀为主,同时会形成以第二相 MgZn 和 Mg₅Gd 为阴极, α -Mg 为阳极的电偶腐蚀。

稀土 La

吴国华等研究了稀土 La 对 AZ91D 镁合金在 NaCl 溶液中耐蚀性的影响,AZ91D 合金中加入 1%La(质量分数)后,不但形成了条状的 Al₁₁La₃ 相和块状的 Al₈LaMn₄ 相,而且在粗大 β 相(Mg₁₇Al₁₂)周围形成了许多细小的层片状 β 相,并使 β 相进一步网状化。这些细小的层片状 β 相明显阻碍了腐蚀的扩展,提高了 AZ91D 镁合金的耐蚀性。条状的 Al₁₁La₃ 相和块状的 Al₈LaMn₄ 相都属于阴极耐蚀相。其中 Al₁₁La₃ 相由于较小的阴极面积,对加速其周围镁基体的腐蚀不起明显作用;而块状的 Al₈LaMn₄ 相阴极面积较大,与基体构成微电偶腐蚀,加速了基体的腐蚀。

JinghuaiZhang 等研究了富 Ce 稀土和 La 对 Mg-4Al-0.4Mn 镁合金的影响。研究表明:在 Mg-4Al-4RE-0.4Mn(RE=Ce-richmischmetal)合金中,沿着晶界有 Al₁₁RE₃andAl₂RE 两种相生成,而在 Mg-4Al-4La-0.4Mn 合金中的主要相为 α -Mg 相和 Al₁₁La₃ 相。Al₁₁La₃ 相占据着晶界的大部分区域,且有着复杂的形态。当用 La 代替富 Ce 稀土加入到 Mg-4Al-0.4Mn 镁合金中,改善了晶粒尺寸,并使晶界相分布一致性能,极大的提高 Mg-4Al-0.4Mn 镁合金的抗拉强度。在室温下,Mg-4Al-4La-0.4Mn 的抗拉强度,屈服极限,延伸率分别为 264Mpa, 146Mpa, 13%, 优于 Mg-4Al-4RE-0.4Mn 的 247Mpa, 140Mpa, 11%。Mg-4Al-4La-0.4Mn 合金晶体附近范围内的微观结构的稳定性明显优于 Mg-4Al-4RE-0.4Mn 合金,其原因是 Al₁₁La₃ 的热力学稳定性优于 Al₁₁RE₃。在蠕变测试中,Al₁₁La₃ 相能够有效阻碍晶界附近的晶界滑移和位错运动。在 Mg-4Al-0.4Mn 镁合金中加入 La 后的力学性能明显优于在合金中加入富 Ce 稀土。