

稀土鎂合金 — 迅速崛起的工程材料

發佈日期： 2015 年 04 月 13 日 09:38 採編：www.cnfeol.com

鎂合金是工程應用中最輕的金屬結構材料，具有密度低、比強度高、比剛度高、減震性高、易加工、易回收等優點，在航太、軍工、電子通訊、交通運輸等領域有著巨大的應用市場，特別是在全球鐵、鋁、鋅等金屬資源緊缺大背景下，鎂的資源優勢、價格優勢、產品優勢得到充分發揮，鎂合金成為一種迅速崛起的工程材料。面臨國際鎂金屬材料的高速發展，我國作為鎂資源生產和出口大國，對鎂合金開展深入研究和應用前期開發工作意義重大。然而普通鎂合金強度偏低、耐熱耐蝕等性能較差仍然是制約鎂合金大規模應用的瓶頸問題。

大部分稀土元素與鎂的原子尺寸半徑相差在 $\pm 15\%$ 範圍內，在鎂中有較大固溶度，具有良好的固溶強化、沉澱強化作用；可以有效地改善合金組織和微觀結構、提高合金室溫及高溫力學性能、增強合金耐蝕性和耐熱性等；稀土元素原子擴散能力差，對提高鎂合金再結晶溫度和減緩再結晶過程有顯著作用；稀土元素還有很好的時效強化作用，可以析出非常穩定的彌散相粒子，從而能大幅度提高鎂合金的高溫強度和蠕變抗力。因此在鎂合金領域開發出一系列含稀土的鎂合金，使它們具有高強、耐熱、耐蝕等性能，將有效地拓展鎂合金的應用領域。

一、稀土在鎂合金中的主要作用與效果

1、熔體淨化作用

稀土元素在鎂合金熔體中具有除氫、除氧、除硫、除鐵、除夾雜物的作用，達到除氣精煉、淨化熔體的效果。

2、熔體保護作用

鎂合金在熔煉過程中極易氧化燃燒，目前工業生產鎂合金一般採用熔劑覆蓋或氣體保護法熔煉，但都存在不少缺點，如果能夠提高鎂合金熔體自身的起燃溫度則有可能實現鎂合金大氣下直接熔煉，這對鎂合金的進一步推廣應用意義重大。稀土是鎂合金熔體的表面活性元素，能夠在熔體表面形成緻密的複合氧化物膜，有效阻止熔體和大氣的接觸，大大提高鎂合金熔體起燃溫度。

3、細晶強化作用

稀土元素在固液介面前沿富集引起成分過冷，過冷區形成新的形核帶而形成細等軸晶，此外稀土的富集使其起到阻礙 $\alpha_2\text{Mg}$ 晶粒長大的作用，進一步促進了晶粒的細化。

根據 Hall-Petch 公式，合金的強度隨晶粒尺寸的細化而增加，並且相對體心立方和面心立方晶體而言，晶粒尺寸對密排六方金屬強度影響更大，因此鎂合金晶粒細化產生的強化效果極為顯著。

4、固溶強化作用

大部分稀土元素在鎂中具有較高的固溶度，稀土原子溶入鎂基體中，增強原子間的結合力，使基體產生晶格畸變；稀土元素固溶強化的作用主要是減慢原子擴散速率，阻礙位元錯運動，從而強化基體，提高合金的強度和高溫蠕變性能。

5、彌散強化作用

稀土與鎂或其他合金化元素在合金凝固過程中形成穩定的金屬間化合物，這些含稀土的金屬間化合物一般具有高熔點、高熱穩定性等特點，它們呈細小化合物粒子彌散分佈於晶界和晶內，在高溫下可以釘紮晶界，抑制晶界滑移，同時阻礙位錯運動，強化合金基體。

1.1.6 時效沉澱強化作用 稀土元素在鎂中所具有的較高固溶度隨溫度降低而降低，當處於高溫下的單相固溶體快速冷卻時，形成不穩定的過飽和固溶體，經過長時間的時效，則形成細小而彌散的析出沉澱相。析出相與位錯之間交互作用，提高合金的強度。

6、時效沉澱強化作用

稀土元素在鎂中所具有的較高固溶度隨溫度降低而降低，當處於高溫下的單相固溶體快速冷卻時，形成不穩定的過飽和固溶體，經過長時間的時效，則形成細小而彌散的析出沉澱相。析出相與位錯之間交互作用，提高合金的強度。

二、稀土對鎂合金性能的提高

1、提高鎂合金力學性能

如前所述，稀土的添加通過細晶強化、固溶強化、彌散強化及時效沉澱強化（其中的一種或幾種強化機制）提高鎂合金的力學性能，特別是高溫力學性能，使得稀土鎂合金成為高溫抗蠕變、高溫高強鎂合金的重要研發方向。

2、提高鎂合金耐蝕性能

稀土元素能夠與鎂合金中有害雜質（如鐵、鎳等）結合，降低它們的強陰極性作用，並且能夠優化合金組織結構，抑制陰極過程，從而提高合金基體的耐蝕性能。此外，稀土的加入使合金表面生成更加緻密的腐蝕產物膜，抑制合金的進一步腐蝕，因此稀土能夠有效地提高鎂合金耐腐蝕性能。

3、提高鎂合金摩擦磨損性能

稀土元素與氧、硫等雜質元素有較強的結合力，抑制了這些雜質元素引起組織疏鬆的作用；在熔煉過程中，稀土元素能與水氣和鎂液中的氫反應，生成稀土氫化物和稀土氧化物以除去氫氣，減少氣孔、針孔及縮松等鑄造缺陷，提高了鑄件品質，減少了在摩擦過程中裂紋源的產生；稀土元素還可以淨化晶界，增加晶界強度，使裂紋不易在晶界處產生；在材料摩擦過程中，磨損表面不可避免會發生溫度升高，在大氣環境中，幾乎無法避免氧化作用的影響，摩擦表面的氧化物層對摩擦磨損起著非常重要的作用。稀土元素在氧化物膜與基體介面發生了偏聚，提高了氧化物膜的粘著力，細化了膜的組織，有助於提高膜的耐磨性和抗剝離能力，這樣形成的氧化物膜比較穩定，故增強了稀土鎂合金的承載能力。

4、提高鎂合金疲勞性能

一方面稀土的加入抑制了氧、硫等雜質元素引起的組織疏鬆作用，減少了氣孔及縮松等鑄造缺陷，提高了鑄件品質，從而減少在疲勞過程中裂紋源的產生。另一方面，稀土添加引起的晶粒細化、第二相強化及固溶強化增強了鎂合金的抗疲勞性能。

三、鎂合金中常用稀土元素

稀土 Y

Y 加入到鎂合金中可明顯細化組織的晶粒大小。白雲等研究了 Y 對鑄造鎂合金 Mg-6Zn-3Cu-0.6Zr 的微觀組織和力學性能的影響，結果表明：由於 Y 的加入，試樣組織的平均晶粒尺寸有效減小（由 57 μm 降為 39 μm ）。

Y 可以提高鎂合金的耐腐蝕性能。齊偉光等研究了 Y 對 AZ91D 鎂合金微觀組織和腐蝕性能影響，結果表明：結果表明：AZ91D 鎂合金加入 Y 後，顯微組織主要由 α -Mg 基體相、B 相 Mg₁₇Al₁₂、Al₂Y 相和 Al₆Mn₆Y 相組成。加入 1%Y 能顯著降低合金的腐蝕速度，提高合金的平衡電位和腐蝕電位，降低腐蝕電流。

Y 可以明顯提高鎂合金的力學性能。李建平等在高強韌鑄造鎂合金顯微組織和性能的研究中，研究了不同稀土 Y 含量（0%、1.2%、2.2%、3.2%和 4.2wt%）對 GZK1000 鎂合金的顯微組織及其室溫拉伸性能和物理性能的影響。在 GZK1000 合金中加入 Y 元素（0~4.2wt%）可以提高鑄卷 GZK1000 的抗拉強度，其延伸率也相應有所提高，當 Y 含量為 3.2wt% 時，其抗拉強度和延伸率都達到最大，抗拉強度達到 237MPa，延伸率達到 7.2%；經過固溶時效處理後合金的顯微組織由經過固溶時效處理後合金的顯微組織由 α -Mg、Mg₅Gd 和 Mg₂₄Y₅ 組成 α -Mg、Mg₅Gd 和 Mg₂₄Y₅ 組成。

稀土 Ce

Ce 加入到鎂合金中，可以明顯細化組織晶粒。黎文獻等研究了 Ce 對 Mg-Al 鎂合金晶粒尺寸的影響，。在 Mg-Al 系 AZ31 合金中添加微量稀土元素 Ce，可明顯細化合金晶粒，當 Ce 的加入量為了 0.8% 時，晶粒細化效果最好，由未細化前的約 300 μ m 下降到約 20~40 μ m。Ce 在鎂及鎂合金中的細化作用是由於稀土元素在凝固過程中固/液介面前沿富集而引起成分過冷，過冷區形成新的形核帶而形成細等軸晶。凝固過程中溶質再分配造成固液介面前沿成分過冷度增大是稀土元素細化鎂及鎂合金的主要機理。此外，稀土在固/液介面前沿的富集使其起到阻礙 α -Mg 晶粒長大的作用，進一步促進了晶粒的細化。

Ce 可提高鎂合金的抗氧化燃燒性。趙洪金等研究了稀土元素 Ce 對 AZ91D 鎂合金燃點的影響：利用自行開發的溫度採集系統，測試了加入少量稀土元素 Ce 的塊狀 AZ91D 鎂合金及其熔體在加熱過程中表面與心部的溫度。時間曲線。隨 Ce 含量的增加，氧化點與燃燒點均呈上升趨勢。w (Ce) =1% 時，氧化點與燃燒點的平均值較 AZ91D 的分別提高了 33°C 和 61°C。

Ce 可以改善鎂合金的力學性能。陳芙蓉等研究了 Ce 對 AZ91D 鎂合金組織和力學性能的影響。Ce 加入到鎂合金組織後，細化合金組織起到細晶強化作用；使網狀的 β 相細小並彌散分佈於晶界上；同時在晶界形成彌散分佈的 Al₄Ce 化合物起到第二相強化作用，當 Ce 含量為 0.69% 時，合金的抗拉強度、屈服強度、伸長率及硬度分別比 AZ91D 鎂合金提高 15.8%、8.7%、140% 及 15.7%，其綜合力學性能達到最佳。

Ce 能夠改善鎂合金的耐腐蝕性能。楊潔等研究了 Ce 對 AZ91 鎂合金微觀組織及耐蝕性的影響，結果表明：Ce 細化了合金的微觀組織，使 β -Mg₁₇Al₁₂ 相變得斷續、彌散，成分分佈更為均勻，生成了 Al₄Ce 相及 Mg—Al—Mn—Ce—Fe 的金屬間化合物；稀土 Ce 使合金在 3.5%NaCl 溶液中的自腐蝕電位升高，與 A

l、O 生成了不連續的保護性氧化膜，提高了合金的耐腐蝕性能；添加 0.5%Ce 時合金的耐蝕性最佳。

稀土 Nd

Z.L.Ning 等研究了 Nd 對 Mg-0.3Zn-0.32Zr 合金微觀結構和力學性能的影響。

當合金中 Nd 的加入量由 0.21% 逐漸增加至 2.65% 時，合金的晶粒尺寸由 120 μm 減小至 60 μm ，同時晶粒形態從六面體結構轉變為類似玫瑰狀結構。當 Nd 的加入量小於 0.84% 時，Nd 能夠完全溶入鎂基體中，鑄錠中只有單相的 $\alpha\text{-Mg}$ ，當 Nd 的加入量超過 1.62%，通過 X 射線衍射儀測試發現在晶界和晶界三角區有金屬間化合物 Mg_{12}Nd 生成。晶粒和晶界中的 Mg_{12}Nd 相能夠鎖定晶界，減少晶界限滑移和位錯滑移，能夠明顯改善鎂合金高溫下的抗拉強度，和屈服強度，同時伸長率稍有降低。

LiMingzhao 等利用金相顯微鏡，SEM，EDS，XRD 等手段研究了 Nd 對 AZ31 鎂合金微觀結構和力學性能。結果表明：在 AZ31 鎂合金中加入微量的 Nd 能夠在晶界和 $\alpha\text{-Mg}$ 相中生成金屬間化合物 Al_2Nd 和 Mg_{12}Nd ，Nd 的吸收率高達 95%，能夠明顯改善 AZ31 鎂合金的微觀結構和提高合金的力學性能。在 AZ31 鎂合金中加入 0.6wt%，抗拉強度達到 245MPa，屈服強度為 171Mpa 延伸率為 9%。

侯志丹研究了 Nd 對 ZK60 腐蝕性能的影響，研究表明 ZK60-1%Nd 合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 基體和晶界的 MgZn 相、 MgZn_2 相和 Mg_{12}Nd 相組成。晶界結構較為連續和緊實，晶界寬而明顯，晶粒更為細小，大量帶狀或鏈狀組織相互連接成網狀，且晶界的 Nd 與 O 結合生成 Nd_2O_3 鈍化膜，Nd 的加入可明顯提高 ZK60 合金在 3.5%NaCl 水溶液中的耐蝕性。

YanJingli 等研究了 Mg-2wt.%Nd 鎂合金的蠕變性能。在 150 至 250 $^{\circ}\text{C}$ ，應力 30 至 110Mpa 的條件下，在固溶強化和析出強化的作用下合金表現出良好的抗蠕變性能。在蠕變過程中有細小的沉澱物析出，這對限制位錯的運動起到了重要作用。

稀土 Gd

JieYang 等研究了 Gd 對 Mg-4.5Zn 合金微觀組織和力學性能的影響。結果表明，隨著 Gd 的加入，合金的晶粒尺寸逐漸細化，生成了 Mg_5Gd 和 $\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3$ 相，加入 Gd 後，合金的強度大大提高。當 Gd 的加入量為 1.5% 時，合金的強度

最高，抗拉強度和屈服強度分別為 231MPa 和 113 Mpa。和未加入 Gd 前的 Mg-4.5Zn 合金相比，抗拉強度和屈服強度分別提高了 22MPa and 56Mpa。合金強化的主要和晶粒細化，Mg₅Gd 和 Mg₃Gd₂Zn₃ 相的強化作用以及 Gd 原子溶於鎂基體的強化效果有關。

Gd 對鎂合金腐蝕性能的影響。王萍等採用電化學方法研究了 Gd 含量對 ZK 60 系鎂合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蝕行為，並用金相顯微鏡、SEM 觀察了鑄態顯微組織及腐蝕形貌，對腐蝕產物進行了 XRD 分析。結果表明：稀土元素 Gd 可以細化合金晶粒，減少粗大共晶相 MgZn 的含量；在 3.5%NaCl 溶液中，腐蝕產物主要 Mg(OH)₂；通過極化曲線測試，ZK60+1.6%Gd 合金耐蝕性最好。在 Cl 作用下，腐蝕以點蝕為主，同時會形成以第二相 MgZn 和 Mg₅Gd 為陰極， α -Mg 為陽極的電偶腐蝕。

稀土 La

吳國華等研究了稀土 La 對 AZ91D 鎂合金在 NaCl 溶液中耐蝕性的影響，AZ91D 合金中加入 1%La（品質分數）後，不但形成了條狀的 Al₁₁La₃ 相和塊狀的 Al₈LaMn₄ 相，而且在粗大 p 相（Mg₁₇Al₁₂）周圍形成了許多細小的層片狀 β 相，並使 β 相進一步網狀化。這些細小的層片狀 p 相明顯阻礙了腐蝕的擴展，提高了 AZ91D 鎂合金的耐蝕性。條狀的 Al₁₁La₃ 相和塊狀的 Al₈LaMn₄ 相都屬於陰極耐蝕相。其中 Al₁₁La₃ 相由於較小的陰極面積，對加速其周圍鎂基體的腐蝕不起明顯作用；而塊狀的 Al₈LaMn₄ 相陰極面積較大，與基體構成微電偶腐蝕，加速了基體的腐蝕。

JinghuaiZhang 等研究了富 Ce 稀土和 La 對 Mg-4Al-0.4Mn 鎂合金的影響。研究表明：在 Mg-4Al-4RE-0.4Mn（RE=Ce-rich metal）合金中，沿著晶界有 Al₁₁RE₃ and Al₂RE 兩種相生成，而在 Mg-4Al-4La-0.4Mn 合金中的主要相為 α -Mg 相和 Al₁₁La₃ 相。Al₁₁La₃ 相佔據著晶界的大部分區域，且有複雜的形態。當用 La 代替富 Ce 稀土加入到 Mg-4Al-0.4Mn 鎂合金中，改善了晶粒尺寸，並使晶界相分佈一致性能，極大的提高 Mg-4Al-0.4Mn 鎂合金的抗拉強度。在室溫下，Mg-4Al-4La-0.4Mn 的抗拉強度，屈服極限，延伸率分別為 264Mpa，146Mpa，13%，優於 Mg-4Al-4RE-0.4Mn 的 247Mpa，140Mpa，11%。Mg-4Al-4La-0.4Mn 合金晶體附近範圍內的微觀結構的穩定性明顯優於 Mg-4Al-4RE-0.4Mn 合金，其原因是 Al₁₁La₃ 的熱力學穩定性優於 Al₁₁RE₃。在蠕變測試中，Al₁₁La₃ 相能夠有效阻礙晶界附近的晶界滑移和位錯運動。在 Mg-4Al-0.4Mn 鎂合金中加入 La 後的力學性能明顯優於在合金中加入富 Ce 稀土。