

稀土对 Al-Mg-Si 材料改性的研究进展

任玉艳, 刘桐宇, 李英民

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870)

摘要: 稀土元素因对铝镁硅系合金的室温与高温力学性能、成形性及耐蚀性有较大的影响, 近年来受到越来越广泛的重视。微量稀土元素的加入不仅可以细化铝镁硅系合金的组织、提高室温和高温强度, 而且还能改善铝镁硅系合金的抗蠕变性能、耐蚀性及铸造成型性能。本文就稀土对铝镁硅系合金的影响来作论述。

关键词: 稀土; Al-Mg-Si 系合金; 综述

铝镁硅系合金是目前实际应用中最轻的金属结构材料, 具有密度小, 比强度和比刚度高, 阻尼性、切削加工性好等优点, 在航空航天、汽车行业及 3C 产品具有广阔应用前景。但铝镁硅系合金室温与高温强度低、抗蠕变性能与耐腐蚀性能差, 且在熔炼、浇注及加工过程中易氧化燃烧, 从而限制铝镁合金在某些方面的应用。为此, 通常采用合金化, 尤其是稀土合金化方法来改善铝镁合金铸造性能、显微组织、室温及高温性能、抗蠕变强度和耐蚀性。此外, 铸造铝、镁合金熔炼一般要精炼、变质处理, 有的还需晶粒细化。铝合金精炼多属于吸附精炼^[1], 如用 ZnCl 、 MnCl 、 C_2Cl_6 、 Cl_2 (气) 等有毒精炼剂以及 N_2 (气)、 Ar (气) 和各种无公害精炼剂。变质方面, 上世纪 80 年代以来发展了以 Sr 为代表的长效变质剂, 但含铈的铝合金有一个副作用是极易吸气。近几年出现的精炼变质细化一体化材料, 大都是含钠的氯盐、氟盐、硝酸、碳酸类盐和碳粉混合物, 利用置换出来的金属钠作变质剂, N_2 和 CO_2 气泡作精炼处理。但无公害精炼剂的作用远比 Cl_2 和 C_2Cl_6 差, 而 Cl_2 和 C_2Cl_6 毒性大, 在许多场合又被禁用。现在希望能够找到一种方法(或材料), 它既能精炼铝合金, 去除铝合金熔体中的杂质、氧化皮和氢, 又能将这种经过精炼, 清洁的熔体在铸造温度下, 保持较长时间, 而且又要能细化铝合金晶粒和共晶硅, 达到 5~7h 以上的长效变质。在精炼和变质过程中对环境不造成任何污染, 即所谓绿色铸造熔体处理技术。如果能达到上述三个目标, 可算是一种绿色集约化铸造方法。这种方法采用的材料就是稀土合金。本文主要综述稀土在 Al-Si、Al-Mg 及 Al-Mg-Si 合金中的研究、应用现状。

1 稀土对 Al-Si 系合金影响

稀土在铸造 Al-Si 合金中主要起变质作用。近年来的研究表明: 稀土变质剂具有很好的长效性和重熔稳定性, 并无腐蚀作用^[2,3]。文献[2]系统研究了 11 个单一稀土和混合稀土在 Al-Si 合金中的变质作用, 结果发现 Eu 的变质作用最强, 其次是 La, 再次是 Ce、Pr、Nd 和混合稀土, 如表 1 所示。稀土元素能提高 Al-Si 合金的力学性能, 如将混合轻稀土($w(\text{Ce})=50\%\sim 52\%$ 、 $w(\text{La})=20\%\sim 22\%$ 、 $w(\text{Nd})=15\%\sim 17\%$ 、其余元素 $w=15\%$)添加到过共晶 Al-Si 活塞合金中, 能使共晶 Si 由长针状转变为短杆状和颗粒状, 提高合金的延展性, 同时还能提高合金的耐热耐磨性和高温强度。稀土元素具有较强的去气净化能力, 如在 ZL104 合金中添加稀土元素, 其精炼效果比添加其他溶剂要好。有实验结果表明: 添加 $w=0.2\%$ 的稀土的除氢效果相当于添加 $w(\text{C}_2\text{Cl}_6)=0.4\%$ 的精炼剂。稀土元素还具有较强的固氢作用和减少氧化夹杂的能力, 并能提高 Al-Si 合金的导电性和线膨胀系数^[4,5]。稀土元素还能改变 Al-Si 合金的组织, 提高结构稳定性。如在激光熔覆 ZL108 Al-Si 合金中添加稀土元素 Ce, 能提高 Ce 在合金中的固溶度, 增强 Al 中的电子浓度, 减少堆垛层错, 有利于孪晶组织的形成^[6], 在激光快凝 ZL108 Al-Si 合金中还能得到类珠光体共晶组织^[7,8]。此外, 在焊接 Al-Si 合金中添加稀土元素还能提高焊接区的浸润性和光亮度^[9]。

表 1 稀土元素的变质能力和原子半径的关系

元素	开始变质加入量 w/%	原子半径/mm	变质能力 $V_C/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$
Eu	0.02	0.202	最强
La	0.03	0.187	强 (22)
Ce	0.02	0.183	中
RE	0.05	0.18~0.19	中
Pr	0.04	0.182	中
Nd	0.03	0.182	中
Sm	0.02	0.181	弱 (147~285)
Y	0.05	0.181	弱 (182)
Gd	—	0.179	弱
Tb	—	0.177	弱
Ho	—	0.176	弱
Er	—	0.175	无

注: V_C 为临界变质冷却速度

2 稀土对 Al-Mg 系合金影响

由于镁元素化学性质活泼, 易与 O_2 和 H_2O 反应形成 MgO , 使得镁合金中含有氧化夹杂物, 降低了镁合金的质量和使用性能。氧化夹杂物一般存在于镁合金铸件的基体或晶界上, 导致合金产生疲劳裂纹, 且降低了力学性能和耐腐蚀性能等^[10-12]。而稀土元素的添加, 不仅可以减少夹杂物的数量, 还能细化晶粒, 提高合金的性能^[13-19]。张丁非等人还发现, 稀土元素 Y 加入 AZ91 镁铝合金中, 析出的物象发生了很大的改变, 当 Y 含量在 0.6%~0.9% 时强度达到最大值^[20]。

季小兰等人发现稀土 Er 可以有效细化 Al-Mg 铸态晶粒, 当 Er 含量达 0.7% 时, 基本上消除枝晶, 且晶粒大小仅为不加 Er 时 Al-5Mg 合金的 1/10。硬度也有了明显的提高^[21]。当稀土元素 Ce 添加到 AM50 镁合金中, Ce 起到净化合金的作用, 减少了如 Fe、Ni 等杂质^[13]。Y 的添加能够减小挤压 Mg-Zn-Zr 合金的晶粒尺寸, 晶粒尺寸从不含 Y 的 $14.2\mu\text{m}$ 减小到 3% (质量分数) 的 $3.2\mu\text{m}$, 降幅高达 77%^[15]。

3 稀土对 Al-Mg-Si 系合金影响

对金属间化合物的研究早在 20 世纪初已经开始, 国内是在 20 世纪末期对 Mg_2Si 固相反应的的热力学特性进行了评估^[22]。 Mg_2Si 具有低密度、高熔点、高强度的优异性能, 同时又具有室温脆性的致命缺陷, 直接应用的可能性很小, 许多材料工作者为克服这一缺点, 深入研究了增韧和改性问题。目前, 研究人员主要将其嵌入到塑性较好的金属(如 Al、Mg 和 Ti 等)基体中, 从而制备具有一定塑性和强度相结合的材料, 既发挥了 Mg_2Si 金属间化合物的优点, 又使基体金属的到了强化。金属 Al 由于轻质、量大、韧性好等特点可以和 Mg_2Si 相复合, 制备出具有高的比强度、比刚度、好的耐磨性能和耐高温性能的 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Al}$ 复合材料, 可以在耐磨材料方面大显身手。

呈大块状或树枝状的 Mg_2Si 增强颗粒在 Al 基体中分布, 使复合材料表现出较差的韧性和较高的脆性, 而且, 随着 Mg_2Si 含量的增高, 其脆性增加, 材料容易在外力作用下脆断。因此, 改善 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Al}$ 基复合材料中 Mg_2Si 颗粒的尺寸、形貌和分布, 成为研究的焦点。细化 Mg_2Si 的方法可以分为物理方法和化学方法两类, 本文主要介绍采用化学方法外加稀土元素变质处理复合材料熔体, 促进 Mg_2Si 相形核, 增加形核数目, 抑制晶粒长大, 以达到细化颗粒尺寸、形貌和改善颗粒分布状态的目的。相比之下, 变质处理工艺简单, 细化效果显著, 因而得到国内外学者广泛的关注。

早在 1987 年, 王绍苓等人就利用稀土 Ce 时效变形 Al-Mg-Si 合金使组织得到细化, 材料性能得

到提高^[23]。

1998 年,刘书珍等人发现稀土对 Al-Mg-Si 系合金微观结构的影响,同时还测定了这些合金的耐腐蚀及力学性能。结果表明,该体系的稀土铝合金中大约含 0.1% 稀土就可以细化组织,提高使用性能^[24]。

1999 年,张健博士等人采用混合稀土(MM)变质处理了 15% Mg_2Si /Al 复合材料,使复合材料中的初晶和共晶 Mg_2Si 相均得到较好的细化效果^[25]。

2004 年,李赤枫等人研究了 Sr 和 Ce-Sr 复合变质剂对 25% Mg_2Si /Al-Si 复合材料凝固组织的影响规律^[26]。研究结果表明,单独加入 Sr 时,复合材料的组织细化不如 Ce-Sr 复合处理时稳定,并且加入 1.0%Ce+0.7%Sr 后, Mg_2Si 增强体以细小的短棒状出现,平均粒径减小到 12 μm ,比未经细化处理的增强体粒径降低 52%,且单位面积上 Mg_2Si 晶粒数目明显增加。Sr 和 Ce-Sr 复合变质剂对复合材料的共晶组织也由一定的细化作用,细化变质前后,共晶组织呈现由长针片状结构向颗粒状结构发展的趋势。

随后,吉林大学在 Mg_2Si /Al 基复合材料方面的研究较为深入,秦庆东采用富 Ce 稀土变质处理 Mg_2Si /Al-Si-Cu 复合材料后,发现初生 Mg_2Si 颗粒的尺寸由 70 μm 减小到 20 μm 左右,初生 Mg_2Si 的形态也由不规则形状变为非常规则的多边形或者三角形^[27,28]。他们用 Sr 变质处理 Mg_2Si /Al 复合材料后,发现初晶 Mg_2Si 尺寸减小到约 40 μm 左右,其形貌由枝晶状转变为多变形状或四边形形状,然后利用萃取技术得到了 Mg_2Si 晶体,发现未变质处理的 Mg_2Si 晶体生长方向一致,且呈现出八面体状,变质处理后其形貌呈现出规则的立方结构^[29]。

2010 年,董国升^[30]等人研究发现通过向 Al-30 Mg_2Si 合金中加入稀土元素 Sc、La、Y、Ce、Pr、Gd 适量的稀土元素都能一定程度的细化 Mg_2Si 初生相,改善 Mg_2Si 相的形态与分布,使初生 Mg_2Si 棱角得到一定程度的圆整,减少初晶 Mg_2Si 的偏聚分布,抑制共晶纤维形成与生长。

2011 年,孙顺平等人制备了不同铈元素含量的 Al-Mg-Si 合金在 Al-Mg-Si 合金中,Er 元素的添加可以有效细化铸态晶粒,减小枝晶间距。Al-Mg-Si-Er 合金凝固过程时可形成 $\alpha(Al)+Er_5Si_3$ 初生共晶组织,显微组织呈鱼骨状,合金中大量 Er_5Si_3 相的形成,使可时效析出的 Mg_2Si 相减少,合金硬度值减小^[31]。

2012 年,武晓峰等人^[32]在原位内生 Mg_2Si /Al 复合材料中加入稀土 Nd,研究了其对复合材料的组织与干滑移性的影响,研究结果表明随着 Nd 的加入,初生和共生相 Mg_2Si 均得到了细化,且晶粒尺寸从 47.5 μm 减小到了 13.0 μm 。

4 展望

稀土在铝镁硅系合金中的应用发展迅速,经济效益和社会效益不错,但应用尚不广泛,各领域之间应用不平衡,某些领域还未打开局面,作用机理的研究落后于实际要求。在应用领域内,对已开发成功的经济效益好的科研成果应尽快向生产转化,并在全中国推广。稀土在高强耐热合金、超塑性合金、铝锂合金、高强度低密度的非晶合金、提高铝合金表面耐磨性能和铝合金表面强化共渗等方面的应用很有前途,是今后研究的一个方向。

在基础领域内,今后一段时间应把力量放在以下几个方面:

(1) 研究稀土与铝镁硅系合金中各元素的交互作用和制定稀土铝镁硅系合金的合金设计原则。不要认为稀土就是“工业味精”,只要是合金,都可以往里面放稀土。只有把稀土与铝镁硅系合金中各元素的相互作用认识清楚,才能解释稀土在其中所起的作用。弄清了稀土影响铝镁硅系合金的性能、生产工艺的机理,才能避免在开发其产品上少走弯路。

(2) 要研究对稀土改善合金耐蚀、抗氧化、耐热、导电、着色和加工等性能的作用机理。

(3) 要研究各种单一及其混合稀土加入铝镁硅系合金中的量对合金性能的影响,以及生产工艺的完善。

参考文献:

- [1] 黄良余, 张少宗. 铝合金精炼理论要点和工艺原则[J]. 特种铸造及有色合金, 1998, (2): 40-42.
- [2] 张启运. 稀土元素对 Al-Si 共晶合金的变质作用[J]. 金属学报, 1981, 17(2): 130-136.
- [3] 陈玉勇, 贾均, 马顺龙. 氯化稀土对 ZL102 合金变质作用及性能影响的研究[J]. 稀有金属, 1989, 13(6): 472-476.
- [4] 符莉, 边玉梅, 姜耀伟. 稀土对铝合金组织及性能影响的研究[J]. 铸造技术, 1990, (5): 40-43.
- [5] CHANG J, MOON I, CHOL C. Refinement of cast microstructure of hypereutectic Al-Si alloys through the addition of rare earth metals[J]. J of Mater Sci, 1998, 33: 501-5023.
- [6] HU J. Structural stability and stacking faults in a laser-melted ZL108Al-Si alloy containing rare earth [J]. J of Mater Sci, 1992, 27: 671-674.
- [7] 宁远涛, 周新铭, 戴红. 稀土元素在 Al 中固溶度亚稳扩展研究[J]. 金属学报, 1992, 28(3): 95-99.
- [8] JIANDONG H, YONGBING L, ZHANG L. Pearlite-like eutectic of ZL108 aluminium-silicon alloy containing rare-earth elements rapidly solidified by laser [J]. J of Mater sci, 1990, (9): 587-588.
- [9] 马永庆, 关德林, 杨道正, 等. 稀土铝合金综合变质处理的研究[J]. 材料工程, 1991, (6): 27-29.
- [10] 李娜, 刘建睿, 王栓强, 等. 稀土在镁及镁合金中的应用 [J]. 铸造技术, 2009, 27(10): 1133-1136.
- [11] 乔丽英, 何聪, 谈安强, 等. 硅烷化处理在镁合金表面防腐中的应用[J]. 功能材料, 2013, 44(9): 1217-1225.
- [12] 刘蒙恩, 盛光敏, 尹丽晶. 高能喷丸对 AZ31 镁合金耐腐蚀性及硬度的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(19): 2702-2704.
- [13] Faruk M, Carsten B, Ulrich K K, et al. Influence of cerium additions on the corrosion behavior of high pressure die cast AM50 alloy[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 145-151.
- [14] Liu Tingting, Pan Fusheng, Zhang Xiyan. Effect of Sc addition on the work-hardening behavior of ZK60 magnesium alloy[J]. Materials and Design, 2013, 43: 572-577.
- [15] Wang Jingfeng, Song Pengfei, Gao Shan, et al. Influence of Y on the phase composition and mechanical properties of as extruded Mg-Zn-Y-Zr magnesium alloy[J]. J mater Sci, 2012, 47(4): 2005-5010.
- [16] Wang Jun, Zhu Xiurong, Wang Rong, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-xY-1.5MM-0.4Zr alloys[J]. Journal of Rare Earth, 2011, 29(5): 454-459.
- [17] Wang Lidong, Xing Chengyao, Hou Xiuli, et al. Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-5Y-13Nd-Zr-xGd(x=0, 2% and 4%) alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(7-8): 1891-1895.
- [18] Zhang Jinghuai, Leng Zhe, Liu Shujuan, et al. Structure stability and mechanical properties of Mg-Al-based alloy modified with Y-rich and Ce-rich misch metals [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(20): L187-L193.
- [19] Yang Mingbo, Pan Fusheng. Preliminary investigations about effects of Zr, Sc and Ce additions on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-1Mn (wt.%) magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(15): 4973-4981.
- [20] 张丁非, 谌夏, 潘复生, 蒋璐瑶, 等. 稀土元素对镁合金力学性能影响的研究进展[J]. 功能材料, 2014, 45(5): 2001-2008.
- [21] 季小兰, 聂祚仁, 邢泽炳. 稀土元素 Er 对 Al-5Mg 合金铸态组织的影响[J]. 轻合金加工技术, 2005, 33: 19-28.
- [22] 姜洪义, 冷永刚, 张联盟. Mg₂Si 固相反应的热力学评估及工艺优化[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(8): 7-10.
- [23] 王绍苓, 周小平, 童华, 等. 铈对 Al-Mg-Si 合金显微组织及性能的影响[J]. 武汉大学学报, 1987.
- [24] 刘书珍, 王冰. 稀土对 Al-Mg-Si 系合金结构和性能的影响[J]. 稀土, 1998, 3.
- [25] J. Zhang, Z. Fan, Y.Q. Wang, B.L. Zhou. Microstructure and mechanical properties of in-situ Al-Mg₂Si composites[J]. Material Science and Technology, 2000, 16(8): 913-918.
- [26] 李赤枫, 王俊. 自生 Mg₂Si 颗粒增强 Al 基复合材料的组织细化[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 233-237.
- [27] 赵宇光, 秦庆东, 路洪洲. 富铈稀土变质对原位 Mg₂Si /Al-Si-Cu 复合材料显微组织的影响[J]. 汽车工艺与材料, 2004, 7: 40-42.
- [28] Y.G. Zhao, Q.D. Qin, W. Zhou, et al. Microstructure of the Ce-modified in-situ Mg₂Si /Al-Si-Cu composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389: L1-L4.

- [29] Q.D. Qin, Y.G. Zhao, W. Zhou, et al. Strontium modification and formation of cubic Primary Mg_2Si crystals in Mg_2Si /Al composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, xxx: in press.
- [30] 董国升. 稀土元素对 Mg_2Si /Al 合金组织与性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2010.
- [31] 孙顺平, 易丹青, 陈振湘, 等. Er 在 Al-Mg-Si 合金中的存在形式及其热力学分析[J]. 材料热处理学报, 2011, (1): 138-144.
- [32] Wu X F, Zhang G G, Wu F F. Microstructure and dry sliding wear behavior of cast Al-Mg₂Si in-situ metal matrix composite modified by Nd [J].Rare Metals, 2013, 32(3): 284-289.