

稀土元素对铸造铝合金组织及耐蚀性能影响的研究进展

刘宇婷^{1,2} 赵茂密¹ 付俊伟³ 江鸿杰²

(1. 广西科学院, 广西海洋科学院, 广西近海海洋环境科学重点实验室, 南宁 530007; 2. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004; 3. 中国科学院海洋研究所海洋关键材料重点实验室, 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 青岛 266771)

摘要 总结了稀土元素在铸造铝合金中的作用, 包括晶粒细化、变质、微合金化和提高耐腐蚀性能等, 并综述了常见的单一稀土元素和多稀土元素协同添加对铸造铝合金微观组织和腐蚀性能的影响规律及其相应的机理。展望了未来的研究方向, 提出未来的研究应进一步探索稀土元素与其他元素的协同作用, 以优化铸造铝合金的性能, 推动其在工程领域的广泛应用和发展。

关键词 铸造铝合金; 稀土元素; 微观组织; 腐蚀性能

中图分类号 TG146.21

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20240409

Research Progress in Effects of Rare Earth Elements on Microstructure and Corrosion Resistance of Cast Aluminum Alloys

LIU Yuting^{1,2}, ZHAO Maomi¹, FU Junwei³, JIANG Hongjie²

(1. Guangxi Key Laboratory of Marine Environmental Science, Guangxi Academy of Marine Sciences, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007; 2. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004; 3. Key Laboratory of Marine Key Materials, Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Biofouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266771)

Abstract: The role of rare earth elements in cast aluminum alloys was summarized, including grain refinement, modification, microalloying and improvement of corrosion resistance. The influence law of common single and multiple rare earth elements on microstructure and corrosion properties of as-cast aluminum alloys as well as mechanisms were reviewed. Future direction was proposed that synergy between rare earth elements and other elements need to be further explored to optimize properties of cast aluminum alloys, promoting wide application and development in the engineering field.

Key Words: Cast Aluminum Alloys, Rare Earth Elements, Microstructure, Corrosion Properties

铸造铝合金具有良好的铸造性能、较低的密度和优异的力学性能, 适用于多种复杂形状的零件制造。合金中通常包含 Si、Cu、Mg 等元素, 能通过优化成分提高强度、硬度、耐腐蚀性和抗氧化性。铸造铝合金的特点包括易于成型、加工性能好、热处理后可获得较高的强度和耐磨性。此外, 铸造铝合金的密度小, 有助于减轻整体结构的质量, 广泛应用于航空航天、汽车、电子设备、建筑、机械制造等领域, 特别是在需要高强度和高耐腐蚀性的部件上, 如发动机零部件、车身框架、散热器等。

稀土元素在铝合金中的应用主要是为了改善其性能。在铝合金中添加稀土元素如 Nd、Ce、La 等能够显著提高合金的强度、耐腐蚀性和热稳定性。稀土元素

的添加可以细化铝合金的晶粒组织, 增强其耐磨性, 并优化铝合金的铸造和加工性能。此外, 稀土元素还可以改善铝合金的焊接性能和抗氧化能力, 使其在航空航天、汽车、电子设备等领域中的应用更加广泛和高效。通过精确控制稀土元素的种类和含量, 能够针对不同的工业需求设计出性能优异的铝合金材料。

1 稀土元素在铸造铝合金中的作用

1.1 晶粒细化

稀土元素能够显著减小铝合金的晶粒尺寸, 使晶界占比增大, 从而提高材料的塑性和强度。工业上通

收稿日期: 2024-10-11; 修订日期: 2024-11-29

基金项目: 广西科技计划资助项目(桂科 ZY22096001, 桂科 AB24010250, AA23026007, 桂科 AB23026059); 中国科学院海洋研究所启动基金资助项目(E12822101Q)

第一作者简介: 刘宇婷, 女, 2000 年出生, 硕士研究生, E-mail: 15629152590@163.com

通信作者: 赵茂密, 男, 1985 年出生, 正高级工程师, E-mail: maomi.zhao@gxas.cn

引用格式: 刘宇婷, 赵茂密, 付俊伟, 等. 稀土元素对铸造铝合金组织及耐蚀性能影响的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(10): 1 507-1 522.

LIU Y T, ZHAO M M, FU J W, et al. Research progress in effects of rare earth elements on microstructure and corrosion resistance of cast aluminum alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(10): 1 507-1 522.

常将稀土元素通过细化剂形式加入铝合金熔体中,从而细化铝合金的晶粒尺寸,稀土细化剂大致分为 Al-Ti-B/C-RE、纯 RE 两类^[1-2],对于不同稀土细化剂的机理,国内外研究者做了大量研究。与常规三元基体 Al-5Ti-1B 相比,Al-5Ti-1B-RE 中出现了 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 相,晶粒细化剂主要由 $\alpha\text{-Al}$ 、 TiAl_3 、 TiB_2 和 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 组成。与 Al-5Ti-0.2C 晶粒细化剂相比,晶粒细化效率随着 RE 含量的增加而逐渐提高,这主要归因于 $\alpha\text{-Al}$ 基体中形成了 $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 核壳结构的初级颗粒和不溶性 TiC 核。而纯 RE 细化晶粒的主要过程首先是稀土元素能够在铝合金熔体中形成非常小的核心结构,其可以作为晶核,促进铝合金晶粒的形成和生长^[3]。稀土元素还能够与铝合金中的杂质元素形成化合物或物理夹杂物,有效地减少晶界能量,从而抑制晶粒的长大和结晶的生长速率,这种抑制作用使得铝合金的晶粒能够维持较小的尺寸,从而提高合金的强度和塑性。

WANG Q 等^[4]通过加入重稀土元素铈(Ho)对 A356 合金进行改性,发现 Ho 的添加抑制了 $(111)_{\text{Al}}$ 面的本征取向生长,刺激了 $\alpha\text{-Al}$ 晶体的 $(200)_{\text{Al}}$ 面的生长。添加 0.2% 的 Ho 对 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒的细化效果最好,额外添加 0.4% 的 Ho 导致 $\alpha\text{-Al}$ 晶体的细化和改性效果完全丧失,并导致晶粒异常生长。ZHANG H W 等^[5]添加钆(Gd)到铸造 Al-6Cu-3.5Ni-0.8Fe 合金中,促进了微观结构的改变,其中新的热稳定的微尺寸 Al_3CuGd 相、 Al_3CuNi 和 Al_3FeNi 发生了细化。DING W W 等^[6]研究了一种新型的 Al-3Ti-4.35La 细化剂对次共晶 Al-7Si 合金的细化机理,认为 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{La}$ 和 $\alpha\text{-Al}$ 相具有相同的取向,因此 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{La}$ 可以作为 $\alpha\text{-Al}$ 的异相形核位点,促进晶粒细化。SHI Z M 等^[7]发现 Gd 的加入会在 A356 中引入含 Fe 的 GdAl_2Si_2 化合物,这些化合物以薄片和块状的形式析出,具有细化晶粒的效果。MAO F 等^[8]研究了不同添加量的镨(Dy)对过共晶 Al-Si 合金组织的影响,铸态和 T6 热处理态下过共晶 Al-Si 合金的平均面积、初生 Si 的平均尺寸和 Dy 含量之间的关系见图 1。在铸造条件下,当 Dy 添加量从 0 增加到 0.15% (质量分数,下同)时,初生 Si 平均面积从 $2\,300\ \mu\text{m}^2$ 减小到 $1\,600\ \mu\text{m}^2$,平均尺寸从 $48\ \mu\text{m}$ 下降到 $38\ \mu\text{m}$,显示出明显的细化效果。相反,当 Dy 添加量从 0.15% 增加到 0.3% 时,初生 Si 的平均面积和尺寸逐渐增加。T6 热处理后,随着 Dy 含量从 0 增加到 0.15%,平均面积从 $2\,200\ \mu\text{m}^2$ 减小到 $1\,200\ \mu\text{m}^2$,同时平均尺寸从 $46\ \mu\text{m}$ 减小到 $34\ \mu\text{m}$,减小了 26%,同样显示出显著的细化效果。随后,在 0.2% 的 Dy 添加量下,未观察到初生 Si 的平均面积和尺寸发生明显变化。随着 Dy 进一步增加到 0.3%,平均面积从 $1\,200\ \mu\text{m}^2$ 增大至 $1\,820\ \mu\text{m}^2$,而平均尺寸从 $37\ \mu\text{m}$ 增加

到 $44\ \mu\text{m}$,表明初生开始 Si 粗化,可见稀土元素的添加对铸态和 T6 热处理态下合金的细化具有同样的趋势。

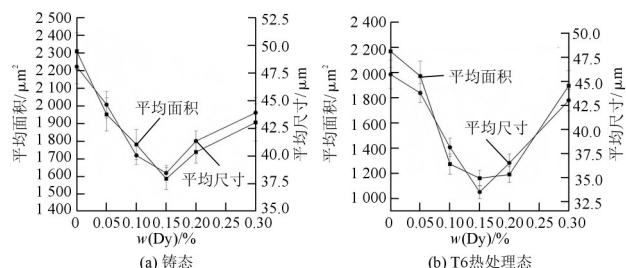


图1 不同状态下合金中初生Si的平均面积、平均尺寸和Dy含量之间的关系^[8]

Fig.1 Relationship between average area or size of primary Si with Dy content in alloys under different states^[8]

TENG D 等^[9]采用氟盐法结合连续流变挤压(CRE)技术制备了 Al-5Ti-0.6C- $x\text{Ce}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0 , 质量分数, %) 中间合金,发现当 Ce 含量为 1.0% 时,得到了最佳的 A356 细化结构。ZHENG Q J 等^[10]基于试验结果和第一性原理计算,设计出了目前对 Al-Si 铸造合金的晶粒细化效率最高的 Al-2La-1B 细化剂,结果表明,加入 0.5% 的 Al-2La-1B 后,Al-7Si 合金的平均晶粒尺寸可细化至 $(67 \pm 5)\ \mu\text{m}$ 。XIA G Q 等^[11]探讨了新开发的细化剂 Al-5Ti-1B-1La 对 Al-10Sr 改性 A356.2 合金组织和力学性能的影响。结果发现,La 的加入可以细化晶粒、减小二次枝晶臂间距,提高合金室温抗拉强度和伸长率。

1.2 变质

变质处理是指在少量变质剂的作用下改变铸态合金组织形态,使金属或合金的组织分散度提高的过程。稀土元素对 Al-Si 铸造合金具有良好的硅相变质效果,未经过变质的 Al-Si 合金中,表面很少会生产孪晶,硅晶体在沿着 $\langle 211 \rangle$ 晶向择优生长成片状或长条状。当在加入稀土元素后,稀土元素在 Si 相上富集,共晶 Si 的生长受到抑制,使共晶 Si 相细化、钝化,引起变质^[12]。发生变质的主要机理是稀土元素通过晶界限制、溶质强化、相组成和热处理过程中的结构调控等多种机制,对铝合金的变质过程产生了影响,从而提高了合金的力学性能和耐腐蚀性能。GUO J L 等^[13]研究了 Eu 添加量对过共晶 Al-16Si 合金硅相发生球化的机理,发现添加 0.8% 的 Eu 在过共晶 Al-16Si 合金中生成了球状初生 Si 和纤维状共晶 Si,初生 Si 的球化可归因于杂质诱导的孪生机制,以及由于 Eu 在平行孪晶、交叉孪晶和 141° 孪晶平面凹穴上的吸附导致的孪晶面凸穴中毒。图 2 为 Eu 添加量对 Al-16Si 合金中初生 Si 三维形貌的影响。可以看出,未改性的 Al-Si 合金的特征是板

状多面初生 Si, 添加 0.3% 的 Eu 并没有改变这种形态。当 Eu 含量为 0.5% 时, 初生 Si 的锋利边缘在一定程度上被钝化。具有一些刻面的球状初生 Si 是 Al-16Si-0.8Eu 合金的主要特征。

上被钝化。具有一些刻面的球状初生 Si 是 Al-16Si-0.8Eu 合金的主要特征。

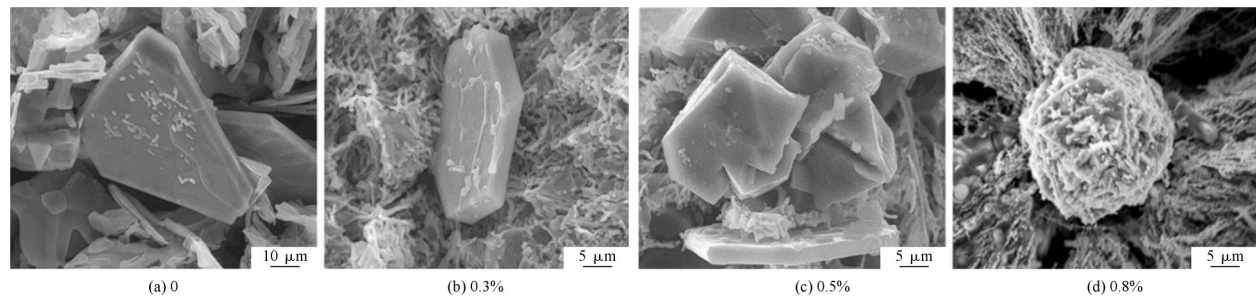


图2 Eu添加量对Al-16Si合金中初生Si三维形貌的影响^[13]

Fig.2 Effects of Eu addition on 3D morphologies of primary Si in Al-16Si alloys^[13]

XU C L等^[14]和SHI W X等^[15]通过Nd改性过共晶铝硅合金(Al-20Si),发现Nd不仅可以改性共晶Si,还可以改性初生Si。LI Q L等^[16-18]研究了添加Er、Ce、Y对过共晶Al-20Si合金的微观组织和力学性能的影响,发现当加入一定含量的Er、Ce、Y时,合金中的初生Si相和共晶Si相明显细化,同时合金的力学性能也明显得到改善。XING P F等^[19]和SHI Z M等^[20]也发现添加Er不仅能够明显提高合金的抗磨性能,减小合金的摩擦因数,并且能够细化铸态A356合金中的 α -Al晶粒和共晶Si相。HU Z等^[21]研究了稀土Sm添加对铸造Al-Si-Cu合金组织和力学性能的影响,发现Sm不仅可以有效地细化 α -Al枝晶和共晶Si,还可以使合金获得良好的抗拉强度和伸长率。ALKAHTANIS A等^[22]在A356合金的基础上分别和组合添加1.5%的La和Ce,发现稀土元素只影响合金的熔化温度,对Al-Si共晶析出温度无明显影响。此外,稀土在1.5%添加量下对金属无改性作用,为了达到明显的共晶Si颗粒的改性效果,稀土金属的浓度应超过1.5%,这同时导致相当大体积分数的不溶性金属间化合物的析出。

1.3 微合金化

稀土元素在铝合金中的微合金化作用是指通过添加极少量的稀土元素改善合金的性能。通过合金熔炼法将稀土元素添加到铝合金中,具体来说,稀土元素粉末或合金化合物在铸造前或铸造过程中被加入到铝合金熔体中。这种方法可以确保稀土元素在合金中的均匀分布,并有效地发挥其细化晶粒、提高强度和耐热性能等作用。

CHEN J Q等^[23]研究了Sc和Zr微合金化的亚共晶Al-Si合金的微观组织和力学性能发现,在Al-Si合金的共晶Si相中,纳米级析出物在没有任何特殊热处理或改性的情况下很明显。在Al-Si合金中加入Sc和Zr增加了纳米析出物的尺寸,并显著促进了共晶Si相内部堆叠故障的形成。此外,共晶Si相在Al-Si基合金

的拉伸变形过程中经历了孪晶变形,并且随着Al-Si基合金抗拉强度的增加,这种孪晶变形更加明显。MAHOUD M G等^[24]在铸造Al-Si-Cu-Mg基合金的基础上添加了过渡金属和稀土金属La和Ce,并在铸态、T5、T6和T7热处理条件下进行测试。结果表明,RE元素对铸造合金的微观结构影响更大,导致形成包含RE、Al-Si-Cu-RE和Al-Ti-RE的新型金属间化合物相。然而,由于含有RE的高体积分数的不溶性金属间化合物的沉淀,添加超过0.2%的RE会对合金力学性能产生不利影响。过量添加RE元素导致沿晶界形成粗的金属间化合物。WANG D T等^[25]研究了微量Mo、Zr、La和Ce添加以及短时人工时效(STAA)对压铸Al-Si-Mg-Zn合金力学性能的强化影响。发现La和Ce的添加能够诱导Al-Si-Mg-Zn合金形成纳米相,而含有微量元素的纳米相和纳米 β' -Mg₂Si的结合提高了Al-Si-Mg-Zn铸造合金的硬度和屈服强度。表1为STAA前后不同合金的力学性能,可见 β' 沉淀物有效地强化了 α -Al基体。同时,不同合金的屈服强度和抗拉强度分别提高了约50和40 MPa,STAA后不同合金的伸长率略有下降。

ZHANG X J等^[26]研究了Sc和Er合金化对Al-Li-

表1 STAA前后不同合金的硬度和力学性能^[25]

Tab.1 Hardness and mechanical properties of different alloys before and after STAA^[25]

状态	合金	硬度 (HV)	屈服强 度/MPa	抗拉强 度/MPa	伸长 率/%
铸态	Al-Si-Mg-Zn-Fe-Mn	96±3	189	300	5.6
	Al-Si-Mg-Zn-Fe-Mn-Zr-Mo	104±3	195	310	5.0
	Al-Si-Mg-Zn-Fe-Mn-Zr-Mo-La-Ce	113±4	210	308	4.3
STA A. 态	Al-Si-Mg-Zn-Fe-Mn	115±3	233	333	5.0
	Al-Si-Mg-Zn-Fe-Mn-Zr-Mo	124±4	242	341	4.9
	Al-Si-Mg-Zn-Fe-Mn-Zr-Mo-La-Ce	136±4	260	362	3.8

Cu-Mg合金在高温下组织演变的影响。结果表明,与等效的Er添加量相比,0.2%的Sc添加量对合金晶粒细化的影响更为显著。LIAN P等^[27]在Al-7Si-0.7Mg中,通过微合金化和凝固控制协同作用形成 $(\text{Al}, \text{Si})_3(\text{Ti}, \text{Sc})$ 相大大细化了 $\alpha\text{-Al}$ 。TAN P等^[28]通过对Zr(Sc或Hf)进行微合金化,形成多尺度第二相,得到了具有非均相层状结构(HLS)的交叉Al-Cu-Zn-Mg合金,发现含Sc合金产生大量的微米级和亚微米级W相颗粒和纳米级的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})/\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Hf}, \text{Zr})$ 分散体,具有核壳结构并能够对材料的强度产生积极影响。

1.4 提高耐腐蚀性

耐腐蚀性是指材料抵抗腐蚀或化学浸蚀的能力。归功于密度低、铸造性好、比强度高特点,近年来铸造铝合金的使用量一直在增长。然而,为了改善铸造特性并获得缺陷含量最低的零件,需要添加更高含量的合金元素(主要是Si),这会导致更大的局部腐蚀趋势。因此,为了克服这一缺点,有必要更好地了解铝铸件的耐腐蚀性,以便使其得到更好的防护^[29]。

近年来,国内外已有研究者就添加稀土元素对铸造铝合金的影响作了一些研究工作,肯定了稀土元素提高铝合金耐腐蚀性能的有益作用。本课题组也对稀土元素在不同腐蚀介质中的铸造铝合金组织和耐蚀性能方面作了一些研究,主要研究了Al-(Fe)-Zr-Nd铝合金的相组成和在不同腐蚀介质(3.5%NaCl、0.1 mol/L H_2SO_4 和0.1 mol/L NaOH)中的腐蚀行为。结果表明,在(质量分数,下同)NaCl溶液中,Nd能减小合金的热力学腐蚀倾向, $\text{Al}_{90}\text{Zr}_5\text{Nd}_5$ 合金的腐蚀是从点蚀开始并扩散到基体Al固溶相,其余合金的腐蚀从缺陷或晶界开始,表现出明显的选择性相腐蚀。在0.1 mol/L

H_2SO_4 溶液中,Nd的加入会加大合金的热力学腐蚀倾向,而Fe的作用恰好相反。并且过量的Nd会对金属在酸性环境中的耐蚀性造成不利影响。在0.1 mol/L NaOH中, $\text{Al}_{90}\text{Zr}_5\text{Nd}_5$ 和 $\text{Al}_{85}\text{Fe}_5\text{Zr}_5\text{Nd}_5$ 合金由于含有较负的Al固溶相,合金因电偶腐蚀而受到破坏^[30-32]。此外,还比较了Fe、Ce、Nd对Al-Zr合金的耐腐蚀性能的影响,结果发现,在铝合金中加入稀土元素后,在NaCl溶液中的钝化过程更明显,钝化电位更负,合金更易钝化,因而改善了合金的耐腐蚀性能。相较而言,含Nd的合金耐腐蚀性能更好^[33]。LIANG Z X等^[34]研究了一种低Cu含量、稀土添加量为1.44%(La、Ce和Nd)的新型铝合金(Si为11.7%,Fe为0.18%,Sr为0.14%),并与A360和A380合金进行了比较,研究表明新合金的腐蚀速率最低。新合金更高的耐腐蚀性与共晶Si形态的改变以及金属间化合物分散均匀性的改善有关。ARRABAL R等^[35]研究了0.4%的Nd改性的重力铸造A356铝合金的微观组织及其在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的腐蚀行为。图3为A356和A356-Nd合金在3.5%的NaCl溶液中浸泡1 h和8 h后的腐蚀形貌。结果表明,A356合金表现出严重的点蚀,而A356-Nd合金由于具有更精细的微观结构和富Nd相的存在,大大提高了抗点蚀能力。CARDINALE A M等^[36]研究了单RE(La、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy和Er)添加对铸造Al-Si合金腐蚀行为的影响。结果表明,在3.5%的NaCl溶液中,RE添加可提高耐腐蚀性。ZOU Y C等^[37]研究了稀土Yb对ADC12铝合金组织和耐腐蚀性能的影响,通过浸泡和电化学试验,发现0.9%的Yb改性合金的耐腐蚀性能最好,其最小质量损失率为 $46 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。TASH M等^[38]向A384合金中添加1.0%的钐(Sm),发现Sm可以提高A384合金的耐磨性和耐腐蚀性。

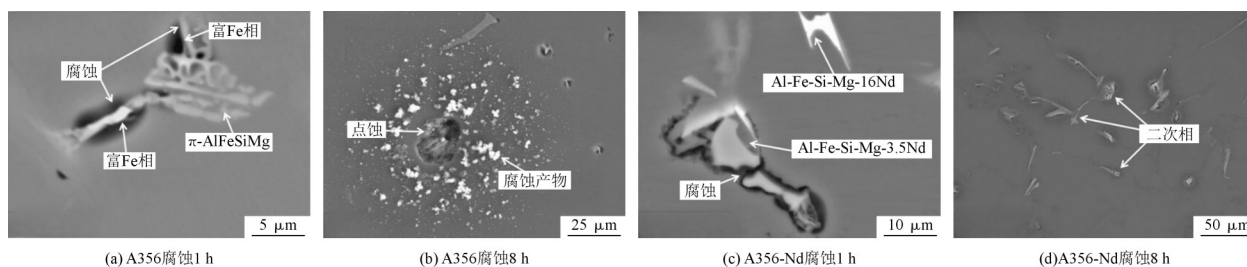


图3 A356和A356-Nd合金腐蚀初期SEM显微照片^[35]

Fig.3 SEM images of A356 and A356-Nd alloys in the initial corrosion period^[35]

此外,随着对材料服役过程中表面现象的研究,新型复合涂层材料开始取代传统的材料。大量研究表明稀土及其氧化物对于改善涂层组织及性能具有重要作用。ZHAO W G等^[39]研究纳米尺度的 Pr_2O_3 对铸造Al-Cu合金腐蚀性能的影响,发现连续致密的 Al_2O_3 和

Pr_2O_3 保护膜的存在增强了改性Al-Cu合金在腐蚀过程中的耐蚀性,而没有连续致密的 Al_2O_3 保护膜导致未改性Al-Cu合金的耐腐蚀性差。WANG H Y等^[40]研究了铝稀土涂层在1 050 °C混合硫酸盐中的热腐蚀行为。结果表明,在热腐蚀的前20 h,涂层表面很难形成保护

性氧化层,抗氧化元素 Al 消耗明显;同时,达到稳态氧化需要 50 h 以上的时间,而稳态氧化仅持续 10 h。可以看出,温度超过 1 000 ℃ 的熔盐不仅是热腐蚀介质,而且会对涂层表面产生化学腐蚀。图 4 为铝稀土涂层在热腐蚀 20 h 和 90 h 后的 X 射线衍射图。可以看到,热腐蚀 20 h 后涂层的各个阶段 NiAl、少量的氧化铝和硫化物基质元素(如 Cr、Ni、Ti)占主导地位,热腐蚀 90 h 后,丰富的硫化物基质元素,如 Cr、Ni、Ti 和少量的 Al_2O_3 和 NiO 占主导地位的阶段。热腐蚀 90 h 后 NiAl 峰的相对强度有所下降。因此,图 4 进一步证明,涂层表面在热腐蚀 20 h 和 90 h 后没有形成保护性氧化膜。MAHTON Y 等^[41]在经铈基转化涂层(CeCC)处理的 Al-Cu-Mg 合金上制备了贻贝启发的聚多巴胺(PDA)涂层,提供了阳极和阴极保护,并显著提高了其在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的耐腐蚀性。WANG G 等^[42]采用火焰喷涂技术制备了 Al-Zn 涂层和 Al-Zn-Ce 涂层,发现 Ce 的加入有利于促进 Al-Zn 合金熔体的迁移率和凝固收缩率,从而提高涂层的密度,同时降低气孔率和粗糙度。此外,Ce 的加入提高了 Al-Zn 涂层的硬度和耐磨性。在浸泡过程中,在 Al-Zn 涂层中加入微量的 Ce 会影响其钝化过程和钝化膜的形成,使涂层具有较强的钝化能力,从而提高涂层的耐蚀性。

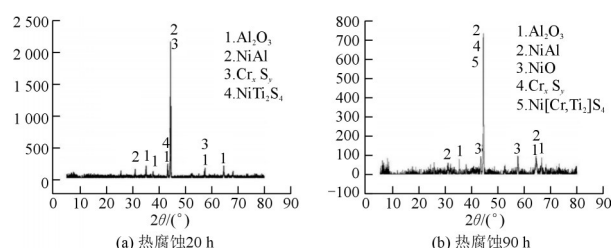


图 4 热腐蚀 20 h 和 90 h 后涂层的表面 XRD 图谱^[40]

Fig.4 Surfacial X-ray patterns of the coating after hot corrosion for 20 h and 90 h^[40]

除以上 4 种作用以外,稀土元素对铸造铝合金的作用还有很多,如净化、除气、除氧化夹杂等作用,对此不作赘述。

2 单一稀土元素对铸造铝合金组织和耐腐蚀性能的影响

2.1 Sc 元素的影响

在 Al-Si 系铸造合金中,Sc 可以作为晶粒细化剂也可以同时改性共晶 Si。此外,Sc 可以将富 Fe 金属间化合物转变为富含 Sc 的金属间化合物,因此在提高力学性能上 Sc 是很好的选择^[43-44]。在 Al-Cu 系铸造合金中,微合金化元素 Sc 和 Cu 与结构缺陷(如空位)之间的相互作用,可以应用于人工控制大晶粒尺寸范围内的

析出行为,从而改变合金的力学性能、腐蚀性能和热稳定性^[45]。TZENG Y C 等^[46]研究了微量 Sc 添加量对 Al-11.6Si 合金组织的影响。结果发现未添加 Sc 的 Al-11.6Si 合金中含 Fe 相以针状形式存在,而微量的 Sc 减少了含 Fe 相的长度和数量。图 5 为铸态含 Sc 的 Al-11.6Si 合金在 250 ℃ 下热暴露 20 h 后的 TEM 图。铝基体中存在高密度的细小、相干且分布均匀的 Al_3Sc 相,见图 5a。值得注意的是, Al_3Sc 相还可以阻碍位错的移动并抑制再结晶,见图 5b。认为 Al_3Sc 的析出可以提高含 Sc 合金在高温下的力学性能和腐蚀性能。ABBASIR N N 等^[47]用 0.2%~0.8% 的 Sc 来增强 Al-Si 合金,并观察组织形貌变化。研究发现,加入 Sc 后 Si 的形貌从针状变为细小的球状颗粒。LU Z 等^[48]在 Scheil-Gulliver 凝固模拟和先前完善的热力学数据库的基础上设计出了 Al-Si-Sc 合金,发现随着 Sc 的添加,共晶 Si 颗粒得到明显细化,初生 α -Al 晶粒由细长晶粒演变为等轴晶粒。在 Sc 微合金化 Al-Si 合金中,产生了主导微合金化反应的 AlSc_2Si_2 相。 AlSc_2Si_2 相与 Al 基体和共晶 α -Al 均部分共晶。半共晶界面使得 Al-Si-Sc 合金可以容纳大量位错,从而提高了强度/硬度和延展性。

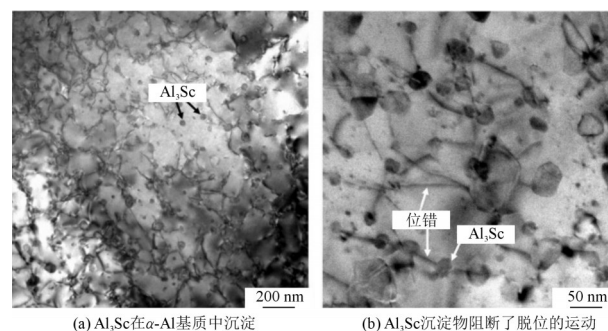


图 5 铸态含 Sc 的 Al-11.6Si 合金在 250 ℃ 下热暴露 20 h 后的 TEM 图像^[46]

Fig.5 TEM images of as-cast Sc-containing Al-11.6Si alloy after thermal exposure at 250 °C for 20 h^[46]

在腐蚀方面,稀土元素 Sc 可以促进铸造铝合金表面形成更加致密和稳定的氧化膜或者钝化膜。这些膜能够有效阻止腐蚀介质的进一步侵蚀,从而显著提升合金的耐腐蚀性能。ROSALBINO F 等^[49]在 0.6 mol/L NaCl 溶液中研究了二元 Al-Sc 合金(Al-0.3Sc 和 Al-1Sc)的腐蚀行为,发现增加 Sc 添加量会导致击穿电位和钝化区范围的增加,表明抗点蚀能力得到提高。PRUKKANON W 等^[50]和 PUPARATTANAPONG K 等^[51]研究了 Sc 添加对 A356 合金流动性和热裂敏感性的影响,发现当 Sc 含量增加到 0.4% 时,由于 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sc}$ 金属间相的形成,合金流动性略有下降。在合金中加入 Sc 后 A356 合金的热裂纹完全减少。YANG W W 等^[52]研究了铸态 Al-12Si-1.0Mn-0.6Mg- x Sc 合金的微

观组织、力学性能及耐腐蚀性能,发现通过添加少量的Sc,合金的耐腐蚀性能得到了提高。MA Y K等^[53]研究了添加Sc的Al-6.5Si-0.45Mg铸造合金的组织 and 腐蚀行为,并与Sr改性合金进行了比较。结果表明,与Sr相比,Sc可以提高测试合金在NaCl溶液中的耐腐蚀性能,但过高的Sc含量不能进一步提高合金的耐腐蚀性能。合金的腐蚀主要发生在合金的共晶区,多为共晶 α -Al溶解。这证实Si相比 α -Al相更具有惰性,并且可以在共晶Si和 α -Al相之间形成电流耦合。LIAN P等^[54]研究了不同Sr和Sc含量对Al-7Si合金组织、力学性能和耐腐蚀性能的影响,发现Sc的加入使 α -Al和共晶Si颗粒之间的边界增加,导致Sr改性的Al-Si合金耐腐蚀性能和抗极化性能下降。WONGKHUENKA EW N等^[55]研究了共晶Al-6Ni铸造合金中Sc添加量(0.2%和0.4%)以及时效处理对0.05 mol/L NaCl溶液中电化学腐蚀行为的影响。结果表明,Sc的添加并没有改变极化曲线的趋势,但降低了阳极电流密度,减缓了腐蚀。Sc添加通过形成 Al_3Sc 纳米沉淀物促进钝化膜的连贯性,影响 Al_3Ni 的分布,从而影响Al-Ni合金对局部腐蚀的敏感性。

2.2 Y元素的影响

稀土Y对共晶Si形貌具有很大的改性作用,Y能够作为晶核形成剂,促使铝合金中形成更细小、均匀的晶粒。LI Q L等^[56]研究了Y添加量(0.2%、0.4%、0.6%、0.8%和1.0%)对多组分Al-Si铸造活塞合金组织和力学性能的影响。结果表明,当添加0.8%的Y时, α -Al相的形貌可以从粗大的枝晶变为相对精细的细胞状结构和均匀的等轴晶粒,相应的二次枝晶臂间距减小了64.6%。同时,稀土Y有效地改变了共晶Si结构,由粗片状和针状结构转变为细小的纤维状和部分颗粒。MAO G L等^[57]研究了Y对A357合金初生 α -Al和析出相的影响。发现Y加入后 α -Al成核更加困难,一次枝晶臂变长变窄,二次枝晶臂更长,间距更小。且随着Y含量的增加, β'' 的数量减少。MEI Z Q等^[58]发现在室温下增加Y含量对T6回火Al-Cu-Mg-Ag合金的力学性能有害,但在300℃时会提高强度。 $\text{Al}_3\text{Cu}_4\text{Y}$ 相沿晶界均匀分布,在300℃拉伸变形后保持稳定,而165℃时 Ω 相的沉淀明显受到Y的抑制,而 θ' 相的形成略有促进,最终导致沉淀物的总密度降低。WANG L Y等^[59]采用重力铸造设计制备了耐热Al-8Ce-xY($x=0,1,2$ 和3)合金,形成了一种新的三元Al-Ce-Y体系。YE P C等^[60]研究了Zr和Y添加量对铸造A356合金组织的影响。结果表明,Y作为表面活性剂引起的结构过冷度增加,导致了晶粒细化。此

外,随着Zr、Y、Zr+Y的加入,共晶Si在基体合金中的平均尺寸分别从8.5 μm 减小到6.2、1.3和1.7 μm ,由于晶粒细化导致的生长空间有限,Zr可以略微细化共晶Si,而Y可以通过IIT机制形成的高密度孪晶将共晶Si的形貌从板状改变为纤维状。FANG X G等^[61]也发现在Al-Si合金中单独使用Y可以细化 α -Al晶粒,但在一定程度上改变共晶Si相。而当Zr和Y同时使用时可以同时起到 α -Al的细化和Si的改性作用。

Y通过细化铸造铝合金的晶粒和改善晶界结构,提高了合金的耐腐蚀性能,广泛应用于航空航天和汽车工业中的高强度铝合金制造。SHENG M等^[62]通过研究单独添加Y以及Y和Al-5Ti-1B组合对亚共晶Al-Si合金的耐腐蚀性能的影响,发现加入Al-5Ti-1B会削弱Al-9Si-0.5Mg合金中Y的改性效果。不同Y添加量的Al-Si合金极化曲线见图6。可以看出,Al-9Si-0.5Mg合金的阴极反应不受Y元素的影响。在阳极极化曲线上可以看到一条近乎平滑的线,这与钝化过程相对应。添加Y后,Tafel曲线向右移动,腐蚀电位向前移动,腐蚀电流密度向后移动。图6b可见合金的腐蚀电流密度随着0.2%的Y的添加而大大降低。当Y的添加量达到0.5%时,腐蚀电流密度略有上升,但仍低于不含Y的合金。腐蚀电流密度的降低表明合金的耐腐蚀性增强,可见添加Y可以增强Al-9Si-0.5Mg合金的耐腐蚀性。

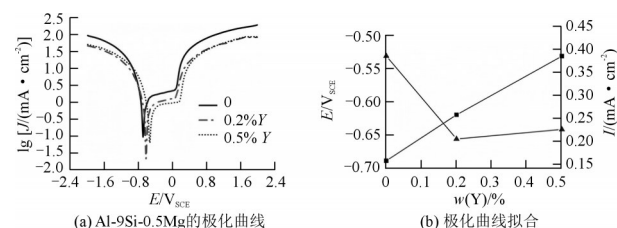


图6 不同Y添加量下Al-9Si-0.5Mg合金的耐腐蚀性能^[62]

Fig.6 Corrosion resistance of Al-9Si-0.5Mg alloy with different Y additions^[62]

2.3 La元素的影响

La元素可以有效地抑制铝合金晶粒的长大,使其晶粒尺寸更细小、更均匀。细小的晶粒结构通常意味着更均匀的结构和更好的耐腐蚀性能。WANG T M等^[63]研究了La对A356-2.5TiB₂复合材料组织和力学性能的影响。结果表明,La的加入可以减小 α -Al晶粒的二次枝晶臂间距(SDAS),并将粗大共晶Si修饰为细纤维颗粒。ZHENG Q J等^[64]研究发现,添加0.06%的La可实现 α -Al晶粒细化、共晶Si改性和合金延展性改善。微合金元素La作为表面活性剂来细化 α -Al晶粒,并通过促进多重双相Si的形成来修饰共晶Si。图7为

不同La添加量下Al-6Si合金的SEM图像,其中灰色基体是 α -Al相,白色颗粒是共晶Si。不含微合金元素La的Al-6Si合金具有片状形态的粗共晶Si颗粒,见图7a。共晶Si颗粒的平均长度和形状因子分别为6.28 μm 和4.78。当La含量低于0.06%时,共晶Si颗粒被部分改性,其中一些显示出薄片状的形态,而另一些则显示出小的蠕虫状形态。当La含量 $<0.06\%$ 时,共晶Si颗粒的平均长度和形状因子随La的增加而呈减小趋势;La含量为0.06%时,所有共晶Si都表现出小的蠕虫状形态;当La含量 $\geq 0.06\%$ 时,共晶Si颗粒的平均长度和形状因子分别减小到3.25 μm 和3.17。

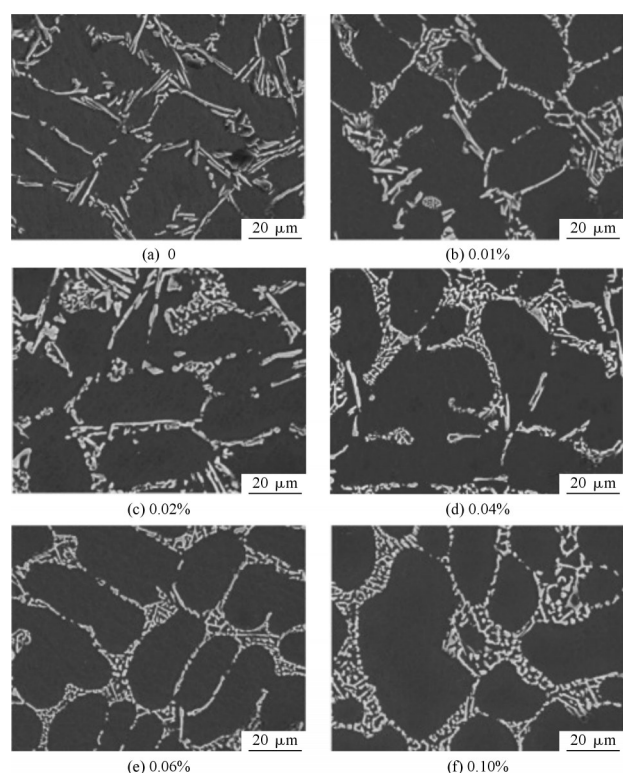


图7 不同La添加量下的Al-6Si合金的SEM图像^[64]

Fig.7 SEM images of Al-6Si alloy with different La contents^[64]

关于镧系元素化合物在金属合金腐蚀保护中的行为的研究较早,发现镧系化合物能够作为一种铝合金的环保型缓蚀剂,证实了其在提高耐腐蚀性能上的意

义。DZIB-PÉREZ L等^[65]用电化学技术研究了采用单向凝固法制备的新型Al-12.6La合金的耐腐蚀性能,发现合金的电化学行为取决于非被动腐蚀产物层的形成。研究基于模拟阻抗结果的等效电路,提出了该合金的电化学行为模型。HEO U等^[66]研究了La含量对Al-10Si和Al-10Si-2Cu合金腐蚀行为的影响。发现由于晶粒细化效应,Al-Si和Al-Si-Cu合金的耐腐蚀性能均有所提高,其中Al-Si-Cu合金的改善效果更大。这是因为作为电偶腐蚀的 Al_2Cu 的生长受到抑制,归因于通过添加La而不是 Al_2Cu 形成Si-Cu-La相。电位分析表明,新形成的Si-Cu-La相与 α -Al相之间的电位差比 α -Al和 Al_2Cu 相之间的电位差低21%。这表明,添加La后,Al-Si-Cu合金的耐腐蚀性能改善效果大于Al-Si合金。YU B B等^[67]研究了不同La含量改性的Al-5Si-1Cu-Mg合金的微观组织和腐蚀行为。研究认为,合金的耐腐蚀性能与微观组织有很大关系,Al-5Si-1Cu-Mg-0.6La合金由于其细小的蜂窝状结构和由La元素包覆的阴极相,表现出最高的耐腐蚀性能,同时,La的覆盖膜阻碍了腐蚀电子在阴极和阳极之间流动。Al-5Si-1Cu-Mg- x La合金在3.5%的NaCl溶液中浸泡60 d的表面形貌见图8。可以看出,基体合金表面有一个大的腐蚀坑,许多剥落层和白色腐蚀产物,见图8a。与基体合金相比,Al-5Si-1Cu-Mg-0.3La具有更轻的表面腐蚀形态、更小的剥离层尺寸和更少的腐蚀产物,见图8b。当La含量增加到0.6%时,Al-5Si-1Cu-Mg-0.6La合金表面的腐蚀面积明显减小,见图8c,没有发现腐蚀坑,腐蚀产物很少。然而,进一步将La含量增加到0.9%,加剧了表面剥落,Al-5Si-1Cu-Mg-0.9La合金的耐腐蚀性恶化,见图8d。CHENG Z J等^[68]研究了稀土La对A356铝合金组织、硬度和耐腐蚀性能的影响。结果表明,0.6%的La改性的A356铝合金的腐蚀电流密度比基体低了24.8%,极化电阻比基体高了235.2%,这可能是因为稀土La的添加显著降低了腐蚀微电池中阴极相的晶粒尺寸,以及形成含有稀土La

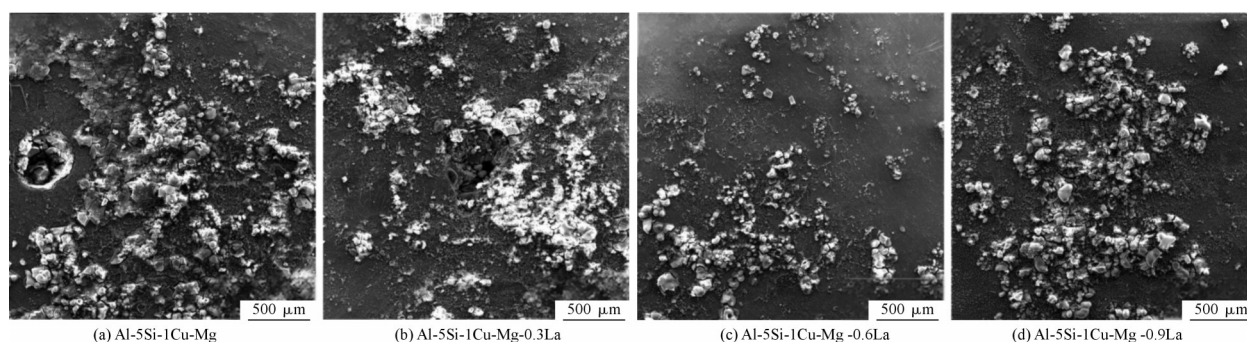


图8 Al-5Si-1Cu-Mg- x La合金腐蚀形貌的SEM图像^[67]

Fig.8 SEM images of corrosion morphologies of Al-5Si-1Cu-Mg- x La alloy^[67]

的金属间化合物,导致腐蚀过程中阴极的反应速率降低。KIM K 等^[69]根据 La 的含量研究了 Al-10Si-2Cu 合金的显微组织和耐腐蚀性能,发现添加 0.5% 的 La 后合金耐腐蚀性能最好,研究还认为这是由于其精细结构导致致密钝化层的快速形成,以及通过增强 Cu 的分散性而形成的析出相。ZHENG Q J 等^[70]研究了微量合金元素 La 对 Al-Mg-Si 合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中腐蚀行为的影响,发现微合金化 La 可形成离散的短棒状 Si 颗粒和富 La 表面壳状 Mg_2Si 颗粒的微观结构;富 La 壳减缓了 Mg_2Si 颗粒的溶解,减轻了 Mg_2Si 颗粒周围的局部腐蚀。孤立的 Si 颗粒阻碍了腐蚀沿晶界的扩展。

2.4 Ce 元素的影响

Ce 对铸造铝合金的微观组织具有一定的影响,同时具有细化和改性效果。GIOVANNI M D 等^[71]通过添加 Ce 或 Ce+Sr 对 Al-Si 合金进行改性,研究了其对共晶 Si 形貌的影响。结果表明,添加 1% 的 Ce 仅导致 Si 相的部分改性,而添加 0.04% 的 (Sr+Ce) 可导致合金完全改性。ZHANG Y L 等^[72]研究了通过添加 La 和 Ce 元素而产生的电导率差异。结果表明,当 Ce 添加量较低时,铸态 Al-Ce 合金中的第二相以颗粒和短棒的形式分布在基体中,而第二阶段集中在晶界处,此时 Ce 添加量较高。以上是铸态 Al-Ce 合金电导率高于铸态 Al-La 合金的主要原因。HU B 等^[73]采用压铸法制备了一系列 $Al-xCe$ ($x=2, 4, 6, 8, 10$) 和 $Al-8Ce-yMg$ ($y=0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) 合金,结果发现引入的 Ce 元素促进了 α -Al 晶粒的形核。由于晶格错配小,为 6.72%,因此 $Al_{11}Ce_3$ 相能够作为 α -Al 的非均相形核衬底。CENGIZ S 等^[74]研究了 Ce 含量对于 Al-12Si 合金组织的影响。发现 Ce 的加入导致 Al_9FeSi_3 、 $Al_{0.85}CeSi_{1.15}$ 和 $AlCeSi_2$ 相的形成,在微米尺度的扫描电镜中采用能量色散光谱法研究了合金的化学成分和现有相,并在三维纳米尺度上采用原子探针断层扫描技术研究了合金的化学成分,发现 Ce 存在于共晶 Si 和富含 Ce 的金属间相中,铸态 Al-12Si 和 Al-12Si- x Ce 合金的扫描电镜组织见图 9。可以看出,未改性的 Al-12Si 合金的微观结构由 α -Al、细共晶薄片 (Al 和 Si 的混合物) 和富 Fe 沉淀物组成,外观呈灰色,Ce 的加入导致初生 Si 颗粒和金属间化合物的消失。此外,Ce 的引入显著减少了共晶层状结构的量,在基体相中出现了含有 Al、Si 和 Ce 的新针状结构。CUI X M 等^[75]通过添加稀土 Ce 对 Al-Si-Mg 铸造合金进行精炼改性机理研究。结果表明,对于 Al-Si 合金,添加 Ce 元素会形成 $AlCeSi_2$ 相,导致富 Fe 相的生长受到阻碍。此外,由于形成的 $AlCeSi_2$ 消耗了部分 Si,导致共晶 Si 的尺寸和数量减少。由于 $AlCeSi_2$ 提供的异

质形核和 Ce 添加引起的组分过冷的存在,使 α -Al 晶粒得到细化。YE K F 等^[76]研究了稀土 Ce 对 α -Al 晶粒细化、共晶 Si 相改性机理以及合金力学性能和断裂形貌的影响。结果表明,稀土 Ce 的加入在合金内部生成含 Ce 相,成为共晶 Si 的非均相核心,改变了共晶 Si 的成核条件。同时研究认为,随着界面处含 Ce 相的生成,共晶 Si 改变其生长方向,与原始方向成 70° 角,堆积的原子有序序列更紧密,在界面处产生并逐渐堆积出更多的孪晶 Si,这直接导致了共晶 Si 形貌的改变。

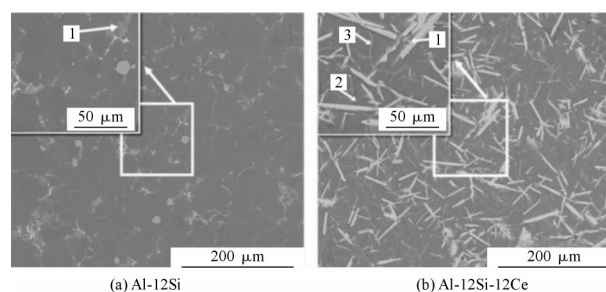


图 9 Al-12Si 和 Al-12Si-12Ce 合金的 SEM 照片^[74]

Fig.9 SEM images of Al-12Si and Al-12Si-12Ce alloys^[74]

添加适量的 Ce 可以提高铸造铝合金的耐腐蚀性能。AL-UQAILY A O M 等^[77]研究的添加 2.5% 的 Ag、2% 的 Ce 元素对 Al-Si 合金的影响,并用电化学方法计算了添加 Ag 和 Ce 前后合金的维氏显微硬度和耐腐蚀性能。结果表明,Ce 的加入导致腐蚀电流减小,这意味着耐腐蚀性能的提高,而 Ag 和 Ce 的共同加入导致腐蚀电流增大,这意味着 Al-Si 合金的腐蚀性能降低。ZHOU X J 等^[78]通过微观组织表征分析、电化学测试和在 3.5% 的 NaCl 溶液中的浸泡测试研究了 $Al-xCe$ 合金的腐蚀行为。发现不同 Ce 添加量的合金表现出不同的腐蚀特性。图 10 为 3 种合金的 Nyquist 和 Bode 图。可以看出,3 种 $Al-xCe$ 合金呈现出相似的 Nyquist 曲线,由高频区电容回路和低频区电感电容回路组成。用图 10c 的等效电路进行拟合,阻抗参数的拟合值见表 2。由表 2 可知,随着 Ce 含量增加, $Al-xCe$ 合金的 R_i 值先减小后增大。 $Al-xCe$ 合金的 Bode 图给出了阻抗模量 ($|Z|$) 与频率的关系,可见 $Al-xCe$ 合金的 $|Z|$ 值与 R_i 值的变化趋势相似。 $|Z|$ 和 R_i 值也反映了 $Al-xCe$ 合金的腐蚀速率,因为交换电流与电化学腐蚀直接相关。由此可见, $Al-30Ce$ 合金的腐蚀速率最小。ZHANG X W 等^[79]研究了不同 Ce 含量对 Al-5Mg-3Zn-1Cu 合金在金属型重力铸造中的组织和耐腐蚀性能的影响。结果表明,合金的显微组织主要由 α -Al、T 相和 Al_2Cu 相组成。Ce 可以细化合金的组织,还可以有效降低 Al-5Mg-3Zn-1Cu 合金的腐蚀速率,提高其腐蚀电位,降低局部腐蚀敏感性。

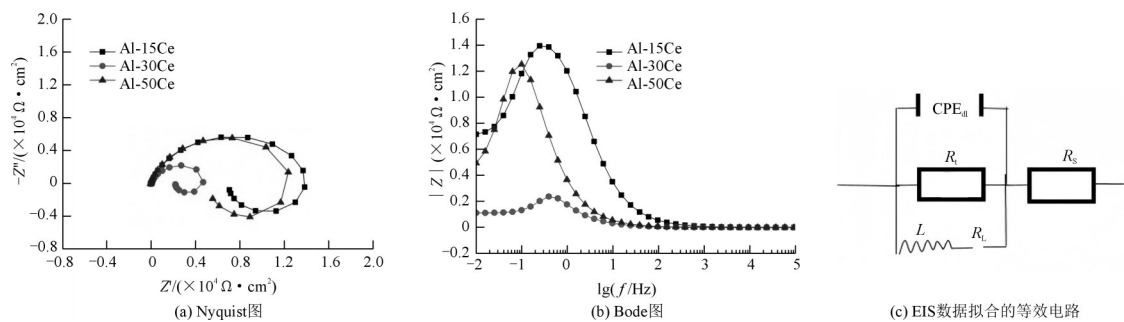


图 10 Al-15Ce、Al-30Ce 和 Al-50Ce 合金在 3.5% NaCl 溶液中的阻抗谱^[78]
Fig.10 Impedance spectra of Al-15Ce, Al-30Ce and Al-50Ce alloys in 3.5% NaCl solution^[78]

表 2 Al-15Ce、Al-30Ce 和 Al-50Ce 合金在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 模拟数据^[78]

Tab.2 EIS simulated data of Al-15Ce, Al-30Ce and Al-50Ce alloys in 3.5% NaCl solution ^[78]						
Al-xCe 合金	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\alpha_{\text{CPE}_{dl}}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$n_1 (0 < n_1 < 1)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L_1/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	R_L/Ω
Al-15Ce	3.386	5.327×10^{-5}	0.843 7	14 950	6.040×10^{-4}	5 787
Al-30Ce	4.95	5.359×10^{-5}	0.800 3	7 077	1.808×10^{-5}	3 251
Al-50Ce	3.686	8.355×10^{-6}	0.830 9	15 120	4.436×10^{-4}	7 556

2.5 Er 元素的影响

Er 的加入对铸造铝合金的组织影响显著,主要通过细化晶粒、提高强度和改善显微组织来增强合金的性能,这些效果使得 Er 成为一种有前景的铝合金强化元素。HU X W 等^[80]研究了稀土 Er 不同添加量(0、0.3%、0.6% 和 0.9%)对压铸 ADC12 铝合金组织发育的影响,发现随着 Er 含量的增加,二次枝晶臂间距(SDAS)会减小,当 Er 含量增加到 0.6% 时,得到的 SDAS 最小。此外,Er 将共晶 Si 从粗糙的板状、针状组织改性为细小的支链状和纤维状组织。李俊颀等^[81]和赵毅红等^[82]研究了 Er 对 A356 铝合金微观组织的影响。结果表明,Er 是一种对 A356 铝合金组织细化的优良变质剂。SAHIN H 等^[83]研究了不同比例的稀土元素 Er 和 Eu 对 A356 合金的影响,观察到添加 Er 和 Eu 后晶粒细化,平均晶粒尺寸减小了 32%,达到 643 μm。XIE H Y 等^[84]研究了微量添加 Er(0.09% 和 0.2%)和不添加 Er 的新型铸造 Al-Cu-Mg-Ag 合金的显微组织,发现添加 Er 的合金在室温下的脆性断裂与 Al₈Cu₄Er 相和富含块状(Mg、Ag、Er、V、Ti)的相直接相关,在变形过程中充当微裂纹的来源。此外,在添加 Er 的合金中未观察到明显的晶粒细化效应。3 种合金经峰值时效处理后的 XRD 图见图 11。对于不含 Er 合金,XRD 图谱仅包含 α-Al 和 θ-Al₂Cu 峰。而在 Er 含量为 0.09% 的合金的 XRD 图谱中,Al₈Cu₄Er 相的衍射峰强度并不明显,因为 Al₈Cu₄Er 相的体积分数很低(<1%),甚至低于 X 射线衍射仪的最低检测水平。对于 Er 含量为 0.2% 的合金,随着 Er 含量的增加,Al₈Cu₄Er 相出现了额外的峰,且

Al₈Cu₄Er 相的峰强度显著增加。经固溶处理后,掺 Er 合金中 Al₈Cu₄Er 相的峰值强度无显著差异,证明了其热稳定性。Al₂Cu 相峰值强度减小但未完全消失,这主要是由于所有合金中 Cu 含量均高于最大固溶度。ZHANG H D 等^[85]研究了稀土 Er 和 Cu-Er 复合元素对 Al-10Si-0.3Mg 合金微观结构的影响及低温力学性能情况。结果表明,随着稀土 Er 和 Cu-Er 复合添加,合金的强度和伸长率都有所增加,稀土 Er 加入后,三维形貌由粗树枝状变为细纤维状,合金的枝晶臂间距减小,晶粒细化。TANG P 等^[86]通过添加少量 Er 和 Al-Ti-C 来改善 Al-Si-Fe 合金的微观组织和力学性能,并研究了这种改性合金的细化和强化机制。结果表明,在共晶 Si 相中,由 Er 和 Al 形成的小 Al₃Er 颗粒对细化共晶 Si 和提高合金强度起重要作用。稀土元素 Er 可以在基体中形成细小的 Al₃Er 颗粒,生成 Al₃Er 和 AlSiEr 相,在合金中起到锚定作用,提高 Al-Si-Fe 合金的强度。

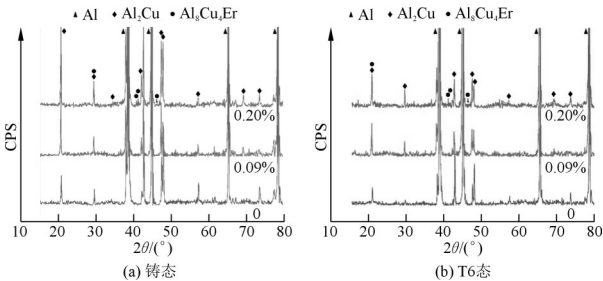


图 11 不同 Er 含量下铸态和 T6 态合金的 XRD 图谱^[84]
Fig.11 XRD patterns of Al-Cu-Mg-Ag, Al-Cu-Mg-Ag-0.09Er, and Al-Cu-Mg-Ag-0.20Er in different states^[84]

在铸造铝合金的改性中,Er 作为添加元素还可以通过优化合金的晶体结构来增强其耐腐蚀性能,提高合金的使用寿命和性能稳定性。COLOMBO M 等^[87]研究了 Er 和 Zr 的添加对 A356 合金腐蚀行为的影响。发现添加 0.3% 的 Er 对 A356 合金的耐腐蚀性能有利,这是由于存在共晶形态的改变和低体积分数的金属间化合物。图 12 为 A356、A356-Er 和 A356-Er-Zr 合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 168 h 横截面的 BSE 显微图。可以看出,A356 在共晶区周围表现出较深的局部腐蚀,

并且有较厚的腐蚀产物层。与 A356 合金相比, A356-Er 合金中腐蚀过程的动力学明显较慢, 导致形成薄腐蚀产物层, 见图 12b。这可能是由于改性的共晶 Si, 导致阴极与阳极面积比降低, 金属间化合物的数量减少。另一方面, 由于 A356-Er 合金的金属间化合物含量更高, A356-Er-Zr 合金的腐蚀作用更强。此外, 枝晶中心区域中含 Zr 的金属间化合物促进了局部腐蚀的额外位点。SHI W N 等^[88]研究了 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相对欠时效状态下添加稀土 Er 的 Al-Cu-Mg 合金腐蚀行为的影响。结果表明, 在 Al-Cu-Mg 合金中加入 Er 可诱导 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的形成, 在再结晶过程中, $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相能显著细化晶粒, 从而抑制晶界处 S 相的连续析出, 提高抗晶间腐蚀能力。最近也有报道在同时添加 Er 和 Zr 的情况下, 核壳结构的

$\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 沉淀物代替 Al_3Er 沉淀。这些热稳定的纳米沉淀物可以显著细化晶粒尺寸, 延缓再结晶, 提高耐腐蚀性能^[89]。HU X L 等^[90]研究了稀土元素 Er 对 Al-Zr 合金的微观组织和耐腐蚀性能的影响。结果表明, 在 Al-Zr 合金中添加 Er 元素不仅有利于细化晶粒, 随着 Er 含量的增加, Al-0.08Zr 合金中第二相的分数逐渐增加。Al 基体中硅和铁杂质含量随着 Er 的添加而降低。Er 的加入使 Al-0.08Zr 合金的导电性和强度增加。在 Al-0.08Zr 合金中添加 Er 元素进一步提高了其耐腐蚀性。YANG T 等^[91]通过第一性原理计算, 研究了低成本稀土元素 $X(X = \text{La}, \text{Ce}$ 和 $\text{Er})$ 替代 Al-Sc 合金中昂贵的 Sc 的潜力。研究认为 Er 是三者中最有前途的候选者, Al_3Er 在热力学上能够取代 Al 中的 Al_3Sc 沉淀。

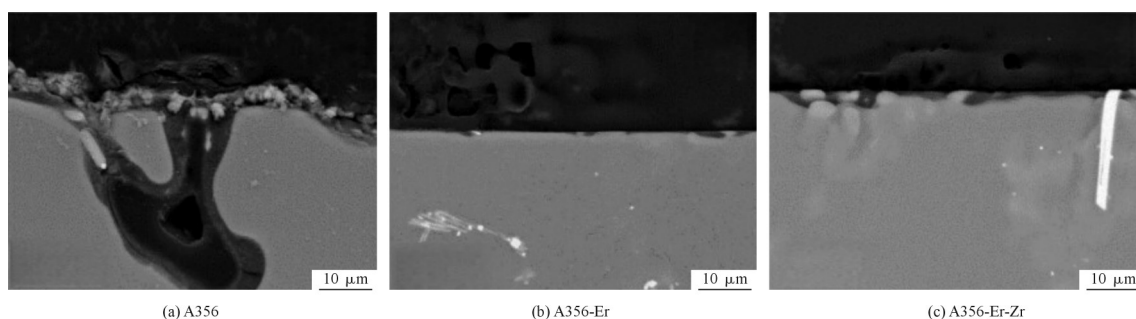


图 12 A356、A356-Er 和 A356-Er-Zr 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 168 h 横截面的 BSE 显微图^[87]

Fig.12 Cross-sectional BSE images of A356, A356-Er, and A356-Er-Zr immersed in 3.5% NaCl solution for 168 h^[87]

2.6 Yb 元素的影响

Yb 的加入可以显著细化铸造铝合金的晶粒, 还能改变合金的相组成和析出物的特性, 促使特定的强化相形成或抑制其他相的析出。KNUUTINEN A 等^[92]研究了 Yb 的添加对 A356.0 (Al-7Si-Mg) 合金中孔隙率形成的影响, 发现与未改性的合金相比, Yb 的添加导致孔隙分布更趋均匀、孔隙尺寸减小, 而孔隙率减小往往意味着耐腐蚀性能提高。HU Z 等^[93]研究了添加 Yb 对于 Al-10Si 合金的微观组织和硅孪晶的影响。结果表明, 在 1.0% 的 Yb 改性合金中观察到 Al-Si-Yb 金属间化合物。当改性合金中 Yb 含量为 0.7% 时, 共晶 Si 的平均孪晶间距值达到 18 nm, 促进了孪晶的形成和共晶 Si 的细化。WANG W 等^[94]新研制出了一种 Al-40Zn- x Yb ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) 铸造合金, 发现在 Al-40Zn 合金中加入 Yb 可以先后形成 $\text{Yb}_3\text{Zn}_{11}$ 和 YbZn_2 金属间化合物。随着 Yb 含量增加, Al-40Zn 合金中的 α -Al 晶粒和 $\alpha + \eta$ 共析结构均得到显著细化, 其中, Yb 含量为 0.3% 时细化效果最好。XIONG J J 等^[95]研究了不同 Yb 添加量对铸造 ADC12 合金组织的影响。结果表明, Yb 的理想含量为 0.8%, 粗大的枝晶状初生 α -Al 相被完全细化, 导致二次枝晶臂间

距减小, 共晶 Si 相的形貌由针状变为短棒状甚至颗粒状, β -Fe 相的结构形态从大块形貌转变为小棒状形貌。

稀土元素 Yb 作为一种重要的合金元素, 对铸造铝合金的耐腐蚀性能具有重要的影响。ZOU Y C 等^[37]研究了稀土 Yb 含量 (0、0.3%、0.6%、0.9% 和 1.2%) 对 ADC12 铝合金组织和耐腐蚀性能的影响。HE J J 等^[96]也发现, Yb 添加量为 0.9% 的合金腐蚀电流密度 ($8.56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 比未处理的合金 ($17.33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 低 50.6%, 极化电阻 ($9\,252 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 比未处理的合金 ($2\,654 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 增加了 248.6%。由于 Yb 的加入, 微电池正极相的腐蚀得到了不同程度的细化, 其中腐蚀过程中的正极反应导致了腐蚀速率的降低。ZHANG S Q 等^[97]研究了固溶处理和稀土 Yb 添加对 Al-11Si-3Cu 合金耐腐蚀性能的影响, 发现添加 0.9% 的 Yb 和固溶处理使该合金具有最佳的耐腐蚀性能。图 13 为合金选定区域的形貌和电位分布。合金中各相的表面电位和尺寸关系为: Al_2Cu (384 mV) > β - Al_5FeSi (350 mV) > Si (290 mV) > Al_3Yb (155 mV) > α -Al (-20 mV)。可以看出, Si、 β - Al_5FeSi 、 Al_2Cu 和 Al_3Yb 均用作阴极相, α -Al 和阴极相之间的电位差分别约为 310、370、404 和 175 mV。因此, 在 Al-11Si-3Cu-0.9Yb 合金中, 各相与

α -Al相之间的电位差从小到大为: $E(\text{Al}_3\text{Yb}/\alpha\text{-Al}) < E(\text{Si}/\alpha\text{-Al}) < E(\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}/\alpha\text{-Al}) < E(\text{Al}_2\text{Cu}/\alpha\text{-Al})$ 。SKPFM分析还表明, Al_2Cu 和 $\alpha\text{-Al}$ 的电位差最大,因

此点蚀首先发生在 Al_2Cu 附近。化学活性低的稀土相,如 Al_3Yb 对腐蚀动力学影响不大,因为其电位低,不能承受大的阴极电流。

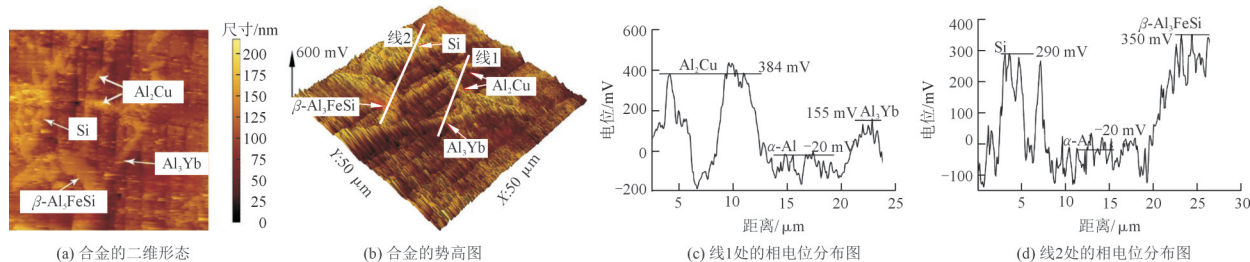


图 13 Al-11Si-3Cu-0.9Yb合金的SKPFM分析^[97]

Fig.13 SKPFM analysis of Al-11Si-3Cu-0.9Yb alloy^[97]

综上所述,添加单一稀土元素在铸造铝合金中不仅通过晶粒细化和晶界强化提高了合金的力学性能,还通过形成保护性氧化物膜提升了合金的耐腐蚀性能。这些特性使得稀土元素在提升铝合金的性能和应用范围方面具有重要的作用和潜力。

3 多种稀土元素对铸造铝合金组织和耐腐蚀性能的影响

从科技发展和市场需求来看,当前的科技水平已经能够有效地混合使用多种稀土元素,并通过先进的分析和制备技术实现精确控制。市场上对高性能铝合金的需求不断增长,尤其是在汽车轻量化、航空航天和高速铁路等领域。多种稀土元素混合加入铝合金的技术正逐渐被广泛接受和应用,以满足这些领域对强度、耐热性和耐腐蚀性能要求更高的需求^[98]。

多稀土元素添加可以更有效地调节铝合金的晶粒结构。不同稀土元素具有不同的晶核形成能力和晶粒细化效果,它们的组合可以优化晶粒的尺寸和分布,找到最佳添加量的稀土组合往往能够给合金带来最佳的改性效果。章爱生等^[99]对比研究了微量稀土元素Y、Sc对A356合金铸态显微组织和力学性能的影响。结果表明,0.3%的Y、0.3%的Sc均能明显减小合金中 α -Al枝晶间距,细化 α -Al晶粒,使片状共晶Si部分纤维化。何兵等^[100]研究发现,当添加0.2%的Sc和0.2%的Y时,对A356合金的组织细化效果最佳。YAN H等^[101-102]通过多种手段评估了(La+Yb)微量添加对AlSi10Cu3合金在热处理条件下组织和力学性能的影响。发现适当添加(La+Yb)量(0.3%或0.6%),将针状 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 相转变为球形 $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相。共晶Si将长针状颗粒精炼成颗粒或圆形颗粒,且最佳添加量为0.6%(La+Yb)。ZHU R X等^[103]研究了稀土元素Ce、La和Sm对压铸铝合金微观组织和力学性能的影响。

发现在单因素试验中,当Ce、La和Sm含量分别为0.6%、0.4%和0.2%时,合金的综合力学性能最佳。Sm对合金综合力学性能的影响最大,Ce、La的影响最小。XU L X等^[104]研究了0、0.3%、0.6%和0.9%稀土(Pr+Ce)混合的ADC12合金的组织,发现0.6%(Pr+Ce)合金的晶粒尺寸最小。ZHANG S B等^[105]发现在250℃高温下,随着La和Sm的加入,Al-Si-Cu合金中的 α -Al得到显著细化,共晶Si由针状变为棒状和颗粒状。QIU M K等^[106-108]研究了Ce和Yb联合添加对Al-6Si-0.6Mg-0.6Cu-0.2Cr铸造合金热处理组织的影响。结果表明,Ce+Yb的最佳添加量为0.4%。YUAN S J等^[109-110]研究了不同稀土Sc和Er添加量对A360合金的影响,发现沉淀相 $\text{Al}(\text{Sc}, \text{Er})_2\text{Si}_2$ 是通过添加Sc和Er元素形成的。此外,共晶Si相从粗块状和不规则多边形演变为颗粒形貌。此外,该合金在Sc-Er添加量为0.6%时表现出出色的机械和耐磨性组合。与未改性合金相比,其抗拉强度从82.7 MPa提高到148.4 MPa,平均摩擦因数从0.689减小到0.504。

此外,多稀土元素的添加还能够更全面地改善合金的耐腐蚀性能。不同稀土元素形成的保护性氧化物膜或其他表面层具有互补的效果,可以更有效地防止铝合金表面的腐蚀和氧化,延长合金的使用寿命。LIN G等^[111]研究了微量Sc和Y对冷拔Al-0.2Ce合金腐蚀行为的影响,发现复合添加Sc和Y可以提高冷拔Al-0.2Ce合金的耐腐蚀性能,且Sc对提高合金耐腐蚀性能的效果更好。RAO Y Q等^[112]研究了T6热处理下压铸Al-10Si-3Cu-0.6(La+Yb)合金的耐腐蚀性能。研究表明,在合金中加入混合稀土时腐蚀程度降低。此外,当合金进行T6热处理后腐蚀程度最低,而加入混合稀土并进行T6热处理能更有效地提高耐腐蚀性能。ZOU Y C等^[113]研究了T6热处理和0.6%(Pr+Ce)添加量对Al-5Si-1Cu-Mg合金组织和耐腐蚀性能的影响。结果表明,T6热处理和0.6%(Pr+Ce)添加

量的组合使合金的耐腐蚀性能最佳。图14为不同改性条件下Al-5Si-1Cu-Mg合金在0.1 mol/L HCl溶液中浸泡12 h的质量损失和析氢率。当通过添加(Pr+Ce)和T6热处理对合金进行改性时,合金的质量损失和析氢速率均达到最小值,分别为12.7 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 和 $1.66\times 10^{-3}\text{ mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$,分别比未改性的低67.2%和55.3%。GENG Y H等^[114]研究了稀土元素(Ce、La、Y、Nd、Gd)对Al-Zn-In-Mg-Ti牺牲阳极性能的影响。结果表明,稀土的加入降低了Al-Zn-In-Mg-Ti阳极的开路电位,提高了其自腐蚀性能和活化性能,同时晶粒细化明显,含有Ce、La、Y和Nd阳极的电流效率分别超过90%。此外,稀土阳极具有显著的抗菌性能。

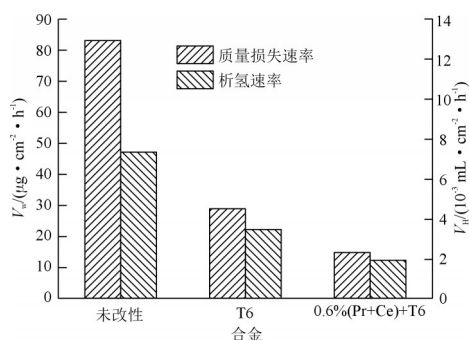


图14 不同改性条件下AlSi5Cu1Mg合金在0.1 mol/L HCl溶液中浸泡12 h时的质量损失和析氢速率^[113]

Fig.14 Weight loss and hydrogen evolution rate of AlSi5Cu1Mg alloy immersed in 0.1 mol/L HCl solution for 12 h under different modification conditions^[113]

综上所述,与添加单一稀土元素相比,将多稀土元素协同添加到铸造铝合金当中,不仅细化合金晶粒的效果更佳,还可以形成更为复杂和多样化的强化相,这些强化相可以在晶界或晶内形成,提供多重的增强机制,显著提高铝合金的力学性能和耐腐蚀性能,以满足特定合金的设计需求。

4 结语与展望

(1)稀土元素在铸造铝合金中的应用已被证实能显著改善合金的微观组织和耐腐蚀性能。通过细化晶粒、强化晶界、提高合金的力学性能和耐腐蚀性能,铸造铝合金在航空航天、汽车、轨道交通等领域中具有广泛的应用前景。

(2)单一稀土元素虽然可以通过细化晶粒和强化晶界来提高合金的性能,但其作用有限且可能受到晶粒细化极限的限制。相比之下,多稀土元素协同添加能够更全面地发挥作用:不同稀土元素间的协同效应可以在更广泛的温度范围内实现晶粒的细化,并形成更复杂的强化相,从而显著提升合金的耐腐蚀性能。

(3)随着科学技术的进步和工艺的发展,未来稀土元素在铸造铝合金中的应用将更加广泛。尽管取得了一定的进展,研究者需要继续探索不同稀土元素的最佳组合和添加量,以进一步优化合金的性能,并选用低成本的稀土元素来取代昂贵的稀土元素,以减少成本,并在环保和资源利用效率上寻求可持续的解决方案。

参考文献

- [1] LIU G Y, REN Y S, MA W H, et al. Development process and future trends of chemical refining agents' influence on grain refinement in aluminum alloys [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 29(2):242-257.
- [2] LIU S Q, ZHAO T, FU J Y, et al. Development of inoculants for aluminum alloy: A review [J]. Materials, 2023, 16(15):5 500-5 519.
- [3] CHEN Z Q, HU W X, SHI L, et al. Effect of rare earth on morphology and dispersion of TiB_2 phase in Al-Ti-B alloy refiner [J]. China Foundry, 2023, 20(2):115-124.
- [4] WANG Q, SHI Z M, LI H, et al. Effects of holmium additions on microstructure and properties of A356 aluminum alloys [J]. Metals, 2018, 8(10):849-862.
- [5] ZHANG H W, LIU Y, FAN T X. Three-dimensional network structure and mechanical properties of Al-Cu-Ni-Fe cast alloys with Gd micro-addition [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2021, A52(6):2 613-2 629.
- [6] DING W W, XU M, GOU L M, et al. Refinement mechanism of the hypoeutectic Al-7Si alloy by adding a novel La-rich rare-earth grain refiner [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2024, A55(9):3 617-3 626.
- [7] SHI Z M, WANG Q, SHI Y T, et al. Microstructure and mechanical properties of Gd-modified A356 aluminum alloys [J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(9):1 004-1 009.
- [8] MAO F, LIU S H, HE Y S, et al. Effect of rare earth Dy (dysprosium) on the microstructures and mechanical properties of hypereutectic Al-Si alloy [J]. International Journal of Metalcasting, 2024, 19(2):1 048-1 066.
- [9] TENG D, ZHANG G Z, ZHANG S, et al. Response of mechanical properties of A356 alloy to continuous rheological extrusion Al-5Ti-0.6C-xCe alloy addition upon different Ce contents [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27(6):209-224.
- [10] ZHENG Q J, ZHANG B, CHEN T, et al. Achieving superior grain refinement efficiency for Al-Si casting alloys through a novel Al-La-B grain refiner [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 30(3):52-60.
- [11] XIA G Q, ZHAO Q, PING X C, et al. Effect of Al-5Ti-1B-La intermediate alloy on microstructure and mechanical properties of A356.2 aluminum alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 30(3):1 458-1 469.
- [12] 张苏, 杨钢, 吴云峰, 等. 稀土La变质处理对A356铝合金显微组织的影响 [J]. 热加工工艺, 2013, 42(17):69-72.
- [13] GUO J L, MAO F, ZHANG G S, et al. Dual modification of hypereutectic Al-Si alloy and spheroidization mechanism of primary silicon with Eu addition [J]. International Journal of Metalcasting, 2024, 18(3):2 562-2 578.
- [14] XU C L, JIANG Q C, YANG Y F, et al. Effect of Nd on primary

- silicon and eutectic silicon in hypereutectic Al-Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 422(1-2):L1-L4.
- [15] SHI W X, GAO B, TU G F, et al. Effect of Nd on microstructure and wear resistance of hypereutectic Al-20%Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 508(2):480-485.
- [16] LI Q L, XIA T D, LAN Y F, et al. Effects of rare earth Er addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2013, A588(30):97-102.
- [17] LI Q L, XIA T D, LAN Y F, et al. Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al-20%Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 562(17):25-32.
- [18] LI Q L, LI B Q, LI J B, et al. Effect of yttrium addition on the microstructures and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2018, A722(14):47-57.
- [19] XING P F, GAO B, ZHUANG Y X, et al. Effect of erbium on properties and microstructure of Al-Si eutectic alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(6):927-930.
- [20] SHI Z M, WANG Q, ZHAO G, et al. Effects of erbium modification on the microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2015, A626(7):102-107.
- [21] HU Z, YAN H, RAO Y S. Effects of samarium addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Al-Si-Cu alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(11):3 228-3 234.
- [22] ALKAHTANI S A, ELGALLAD E M, TASH M M, et al. Effect of rare earth metals on the microstructure of Al-Si based alloys[J]. *Materials (Basel)*, 2016, 9(45):1-13.
- [23] CHEN J Q, LIU C, WEN F, et al. Effect of microalloying and tensile deformation on the internal structures of eutectic Si phase in Al-Si alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3):4 682-4 691.
- [24] MAHMOUD M G, ZEDAN Y, SAMUEL A M, et al. The use of rare earth metals in Al-Si-Cu casting alloys[J]. *International Journal of Metalcasting*, 2022, 16(2):535-552.
- [25] WANG D T, ZHANG X Z, XU S S, et al. Improvement of mechanical properties in micro-alloying Al-Si-Mg-Zn cast alloy[J]. *Materials Letters*, 2021, 283(2):128 810.
- [26] ZHANG X J, WANG H W, YAN B, et al. The effect of grain refinement and precipitation strengthening induced by Sc or Er alloying on the mechanical properties of cast Al-Li-Cu-Mg alloys at elevated temperatures[J]. *Materials Science and Engineering*, 2021, A822(24):141 641.
- [27] LIAN P, MAO H K, WEI Q, et al. The formation of (Al, Si)₃(Ti, Sc) through microalloying and solidification control synergy in Al-7Si-0.7Mg refines α -Al greatly[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 967(38):171 741.
- [28] TAN P, WEI Q, WANG B. Synergistic enhancement the strength and ductility of crossover Al-Cu-Zn-Mg alloys via Zr (Sc or/and Hf) microalloying to create heterogeneous lamellar structure[J]. *Materials Science and Engineering*, 2024, A908(20):146 761.
- [29] OKAYASU M, TAKEUCHI S, SHIRAISHI T. Corrosion and mechanical properties of cast aluminium alloys[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2013, 26(6):319-329.
- [30] 陈红梅, 赵茂密, 王戎丞, 等. Al-Zr-Nd合金在3.5%NaCl溶液中的腐蚀行为[J]. *腐蚀与防护*, 2013, 34(12):1 072-1 076.
- [31] 陈红梅, 赵茂密, 王戎丞, 等. Al-Nd-Zr-(Fe)合金在H₂SO₄溶液中的腐蚀行为研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(6):1 458-1 463.
- [32] 赵茂密. Al-Zr-Nd和Al-Fe-Zr-Nd合金的腐蚀行为研究[D]. 南宁:广西大学, 2012.
- [33] 范常有, 张雷, 赵茂密, 等. Al-Zr-M(M=Fe, Ce和Nd)合金在NaCl溶液中的腐蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2010, 30(6):437-441.
- [34] LIANG Z X, YE B, ZHANG L, et al. A new high-strength and corrosion-resistant Al-Si based casting alloy[J]. *Materials Letters*, 2013, 97(8):104-107.
- [35] ARRABAL R, MINGO B, PARDO A, et al. Microstructure and corrosion behaviour of A356 aluminium alloy modified with Nd[J]. *Materials and Corrosion*, 2015, 66(6):535-541.
- [36] CARDINALE A M, MACCIÒ D, LUCIANO G, et al. Thermal and corrosion behavior of as cast Al-Si alloys with rare earth elements[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695(6):2 180-2 189.
- [37] ZOU Y C, YAN H, YU B B, et al. Effect of rare earth Yb on microstructure and corrosion resistance of ADC12 aluminum alloy[J]. *Intermetallics*, 2019, 110(7):106 487.
- [38] TASH M, KHALIFA W, EL-MAHALLAWI I. Study of solidification thermal analysis, microstructure and mechanical characteristics of A384 cast alloy treated with rare earth (Sm, Tb, Ce and La) elements[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30(6):4 466-4 483.
- [39] ZHAO W G, WANG J G, ZHAO H L, et al. Corrosion mechanism of the modified casting Al-Cu alloy by the nano-scale Pr₂O₃[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479(1):L30-L35.
- [40] WANG H Y, WANG H, ZHAO Q, et al. Investigation on hot corrosion behaviour of aluminum rare earth coating in mixed sulphate at 1 050 °C[J]. *Corrosion Science*, 2018, 135(6):99-106.
- [41] MAHTON Y, KAMDE M A, CHAVAN A, et al. Influence of step-by-step cerium-based conversion and polydopamine duplex coating on stir cast Al-Cu-Mg alloys mitigating saltwater corrosion[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 489(14):131 041.
- [42] WANG G, LI H, LI P, et al. Effect of cerium on the microstructure and anti-corrosion performance of Al-Zn coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 473(22):130 046.
- [43] CHANYATHUNYAROJ K, PATAKHAM U, KOU S, et al. Mechanical properties of squeeze-cast Al-7Si-0.3Mg alloys with Sc-modified Fe-rich intermetallic compounds[J]. *Rare Metals*, 2018, 37(9):769-777.
- [44] ZHANG J Y, GAO Y H, YANG C, et al. Microalloying Al alloys with Sc: A review[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(6):636-650.
- [45] WU S H, YANG C, ZHANG P, et al. Review of Sc microalloying effects in Al-Cu alloys[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2024, 31(5):1 098-1 114.
- [46] TZENG Y C, JIAN S Y. Effects of the addition of trace amounts of Sc on the microstructure and mechanical properties of Al-11.6Si alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2018, A723(15):22-28.
- [47] AB BASIR N N, RAMLI R, MAHAT M M, et al. The effect of

- scandium (Sc) onto mechanical properties and morphologies of aluminium-silicon (Al-Si) alloy[J]. *Journal of Advanced Research in Applied Sciences and Engineering Technology*, 2023, 30(2): 19-28.
- [48] LU Z, ZHANG L J, WANG J, et al. Understanding of strengthening and toughening mechanisms for Sc-modified Al-Si-(Mg) series casting alloys designed by computational thermodynamics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 805(36):415-425.
- [49] ROSALBINO F, DELSANTE S, BORZONE G, et al. Assessing the corrosion resistance of binary Al-Sc alloys in chloride-containing environment[J]. *Materials and Corrosion*, 2017, 68(4):444-449.
- [50] PRUKKANON W, SRISUKHUMBOWORNCHAI N, LIMMANEEVICHITR C. Influence of Sc modification on the fluidity of an A356 aluminum alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487(1):453-457.
- [51] PUPARATTANAPONG K, PANDEE P, BOONTEIN S, et al. Fluidity and hot cracking susceptibility of A356 alloys with Sc additions[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, 71(7):1 583-1 593.
- [52] YANG W W, WANG R C, PENG C Q, et al. Microstructure, properties, and corrosion resistance of as-cast Al-12Si-1.0Mn-0.6 Mg-xSc alloys[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(10):13 279-13 290.
- [53] MA Y K, WANG M X, LIU Y N, et al. Microstructures and corrosion behaviors of Al-6.5Si-0.45Mg-xSc casting alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(2):424-435.
- [54] LIAN P, MAO H K, WEI Q, et al. Tailoring the strength and corrosion resistance of Al-7Si: Eutectic Si modification by Sr and Sc [J]. *Materials Letters*, 2023, 348(19):134 505.
- [55] WONGKHUENKAEW N, SUWANPREECHA C, CHOWWANONTHAPUNYA T, et al. Enhancing electrochemical corrosion resistance in Al-6Ni alloys through trace Sc additions [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 30(3): 3 066-3 078.
- [56] LI Q L, ZHAO S, LI B Q, et al. Modification of multi-component Al-Si casting piston alloys by addition of rare earth yttrium [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(10):106 525.
- [57] MAO G L, LIU S G, WU Z, et al. The effects of Y on primary α -Al and precipitation of hypoeutectic Al-Si alloy[J]. *Materials Letters*, 2020, 271(14):127 795.
- [58] MEI Z Q, LIU Z Y, BAI S, et al. Effects of yttrium additions on microstructures and mechanical properties of cast Al-Cu-Mg-Ag alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 870(21): 159 435.
- [59] WANG L Y, YE B, LIN J J, et al. Enhanced high temperature strength in near-eutectic Al-8Ce alloy through Y addition by gravity casting[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25(4):5 294-5 306.
- [60] YE P C, JIANG F, WU F F, et al. Effects of Zr and Y additions on microstructure and mechanical properties of cast A356 alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 30(3):6 355-6 365.
- [61] FANG X G, ZHANG T Y, DONG B K, et al. Simultaneous refinement of α -Al and modification of Si in Al-Si alloy achieved via the addition of Y and Zr[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 30(3):1 822-1 833.
- [62] SHENG M, TAO Z D, JIA P, et al. Effects of Y and Y combined with Al-5Ti-1B on the microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al-Si alloy[J]. *JOM*, 2015, 67(2):330-335.
- [63] WANG T M, ZHAO Y F, CHEN Z N, et al. The bimodal effect of La on the microstructures and mechanical properties of in-situ A356-TiB₂ composites [J]. *Materials & Design*, 2015, 85(4): 724-732.
- [64] ZHENG Q J, ZHANG L L, JIANG H X, et al. Effect mechanisms of micro-alloying element La on microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 47(10):142-151.
- [65] DZIB-PÉREZ L, GONZÁLEZ-SÁNCHEZ J, PÉREZ T, et al. The role of solidification rate in the corrosion resistance of a directionally solidified novel aluminium-lanthanum alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(3):255-258.
- [66] HEO U, HAN D W, KIM S, et al. Microstructure, mechanical, and corrosion properties of Al-10Si and Al-10Si-2Cu alloys with different La contents[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 32(3):104 005.
- [67] YU B B, YAN H, ZHU J B, et al. Effects of La on microstructure and corrosion behavior of AlSi5Cu1Mg alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2019, 32(4):443-451.
- [68] CHENG Z J, YAN H, ZHANG S Q, et al. Effect of rare earth la on microstructure, hardness and corrosion resistance of A356 aluminum alloy [J]. *Metals and Materials International*, 2024, 30(9): 2 490-2 502.
- [69] KIM K, HEO U, YANG H, et al. Enhancement of the corrosion properties of Al-10Si-2Cu alloys with La addition [J]. *Materials*, 2024, 17(11):2 496-2 508.
- [70] ZHENG Q J, WU J, JIANG H X, et al. Effect of micro-alloying element La on corrosion behavior of Al-Mg-Si alloys[J]. *Corrosion Science*, 2021, 179(2):109 113.
- [71] GIOVANNI M D, KADUK J A, SRIRANGAM P. Modification of Al-Si alloys by Ce or Ce with Sr [J]. *JOM*, 2019, 71(1): 426-434.
- [72] ZHANG Y L, WEI F, MAO J, et al. The difference of La and Ce as additives of electrical conductivity aluminum alloys[J]. *Materials Characterization*, 2019, 158(12):109 963.
- [73] HU B, QUAN B B, LI D J, et al. Solid solution strengthening mechanism in high pressure die casting Al-Ce-Mg alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2021, A812(14):141 109.
- [74] CENGIZ S, ABOULFADL H, THUVANDER M. Effect of Ce addition on microstructure, thermal and mechanical properties of Al-Si alloys [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 34(1): 105 518.
- [75] CUI X M, WANG Z W, CUI H, et al. Study on mechanism of refining and modifying in Al-Si-Mg casting alloys with adding rare earth cerium [J]. *Materials Research Express*, 2023, 10(8): 086 511.
- [76] YE K F, CAI X L, SUN B, et al. Effect of rare earth Ce on the microstructure and mechanical properties of cast Al-7Si alloys [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2023, 8(4): 100 634.
- [77] AL-UQAILY A O M, AL-MURSHDY J M S, HASSAN A A M. The effect of (Ag, Ce) addition on corrosion resistance of (Al-Si)

- alloy[J]. Journal of University of Babylon, 2016,24(2):400-408.
- [78] ZHOU X J, XIONG H Q. Corrosion behavior of Al-Ce alloys in 3.5% NaCl solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022,17(1):220-137.
- [79] ZHANG X W, SUI Y D, JIANG Y H, et al. Effect of Ce on the microstructure and corrosion resistance of Al-5Mg-3Zn-1Cu alloy[J]. Metals, 2022,12(3):371-381.
- [80] HU X W, JIANG F G, AI F R, et al. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012,538(29):21-27.
- [81] 李俊顺, 毛丰, 闫光远, 等. 稀土 Er 对 A356 合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(3):312-315.
- [82] 赵毅红, 曹培, 李靖, 等. Er 对 A356.2 铝合金微观组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(10):1 050-1 052.
- [83] SAHIN H, DISPINAR D. Effect of rare earth elements erbium and europium addition on microstructure and mechanical properties of A356 (Al-7Si-0.3Mg) alloy[J]. International Journal of Metalcasting, 2023,17(2):2 612-2 621.
- [84] XIE H Y, ZHAO J G, CAO J, et al. Effect of minor Er additions on the microstructures and mechanical properties of cast Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Materials (Basel), 2021, 14(15):4 212-4 228.
- [85] ZHANG H D, CHEN B, HAO J F, et al. Effects of Cu/Er on tensile properties of cast Al-Si alloy at low temperature[J]. Materials, 2023, 16(3):902-916.
- [86] TANG P, LU J S, YANG Y X, et al. Effect of various Er/Al-Ti-C ratios on microstructure and tensile properties of the as-cast Al-10Si-0.8Fe alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 968(39):172-237.
- [87] COLOMBO M, BUZOLIN R H, GARIBOLDI E, et al. Characterization of localized corrosion of heat treated Er- and Zr-containing A356 alloys in 3.5% NaCl aqueous solution[J]. Materials and Corrosion, 2018,70(2):246-258.
- [88] SHI W N, ZHOU H F, ZHANG X F. Effects of Al₃Cu₄Er phase on corrosion behavior of Al-Cu-Mg alloy with Er addition[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020,33(5):1 379-1 387.
- [89] WU X L, SUN M, HONG L, et al. Er-containing microalloyed aluminum alloys: A review[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59(4):9 685-9 696.
- [90] HU X L, WANG C X, MA G R, et al. Effect of Er on microstructure, electrical conductivity, mechanical properties, and corrosion resistance of an Al-Zr alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2024,34(10):6 026-6 034.
- [91] YANG T, YU W Y, XUE H T, et al. Substitution potential of La/Ce/Er for high-cost Sc in rare-earth Al alloys: A comprehensive first-principles study[J]. Physica,2024,B688(17):416-134.
- [92] KNUUTINEN A, KAZUHIRO N, MCDONALD S D, et al. Porosity formation in aluminium alloy A356 modified with Ba, Ca, Y and Yb[J]. Journal of Light Metals, 2001,1(4):229-240.
- [93] HU Z, ZHOU D, ZHENG Y, et al. Solidification behavior, microstructure and silicon twinning of Al-10Si alloys with ytterbium addition[J]. Journal of Rare Earths, 2018,36(6):662-668.
- [94] WANG W, YI D Q, HUA W, et al. High damping capacity of Al-40Zn alloys with fine grain and eutectoid structures via Yb alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,870(21):159-485.
- [95] XIONG J J, YAN H, ZHONG S G, et al. Effects of Yb addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast ADC12 alloy[J]. Metals, 2019,9(1):108-120.
- [96] HE J J, YAN H, ZOU Y C, et al. Microstructure and corrosion behavior of as-cast ADC12 alloy with rare earth Yb addition and hot extrusion[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(7): 1 654-1 665.
- [97] ZHANG S Q, HE J J, LU X B, et al. Effect of solution treatment and addition of rare-earth Yb on the microstructure and corrosion resistance of AlSi11Cu3 alloy[J]. International Journal of Metalcasting, 2022,17(3):1 845-1 858.
- [98] AYDIN F. A review of recent developments in the corrosion performance of aluminium matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023,949(20):169-508.
- [99] 章爱生, 龚远兴. Y 和 Sc 对 A356 合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(10):1 032-1 034.
- [100] 何兵, 覃铭, 黄蓓, 等. Sc 和 Y 复合作用对 A356 合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(12):1 385-1 389.
- [101] YAN H, CHEN F H, LI Z H. Microstructure and mechanical properties of AlSi10Cu3 alloy with (La-Yb) addition processed by heat treatment[J]. Journal of Rare Earths, 2016,34(9):938-944.
- [102] LI Z H, YAN H. Modification of primary α -Al, eutectic silicon and β -Al₃FeSi phases in as-cast AlSi10Cu3 alloys with (La-Yb) addition[J]. Journal of Rare Earths, 2015,33(9):995-1 003.
- [103] ZHU R X, SU Y, QIN X Y, et al. Effect of rare earth elements on the microstructure and properties of a die-cast aluminum alloy[J]. Mp Materialpruefung-Mp Materials Testing, 2019,61(2):159-163.
- [104] XU L X, YAN H, LIU W, et al. Effects of rare earth Pr/Ce on tribological behavior of ADC12 alloy[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2021,36(1):136-142.
- [105] ZHANG S B, SU Y, GONG W G. Effects of rare earth elements on microstructure and tensile properties of Al-Si-Cu alloy at 250 °C[J]. China Foundry, 2021,18(6):474-480.
- [106] QIU M K, DU X D, ZHANG Z, et al. The effects of combined addition of Ce and Yb on microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg-Cu-Cr casting alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2022,32(8):3 443-3 451.
- [107] QIU M K, DU X D, ZHANG Z, et al. Hot deformation combined with heat treatment on the microstructure and mechanical behavior of (Ce + Yb)-modified Al-Si-Mg-Cu-Cr casting alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2022, 32(8): 3 577-3 589.
- [108] QIU M K, WANG S L, LEI X X, et al. Synergistic effects of the combined addition of (Ce+Yb) on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg-Cu-Cr casting alloy[J]. International Journal of Metalcasting, 2021,16(3):1 206-1 220.
- [109] YUAN S J, PENG J F, WANG W L, et al. A new strategy for a combination of permanent magnet stirring and La-Ce addition toward the solidification of A356 aluminum alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2024,A55(10):3 968-3 981.
- [110] YUAN S J, PENG J F, WANG W L, et al. Effects of Sc-Er rare earth on solidification microstructure and mechanical properties of A360 alloy[J]. International Journal of Metalcasting, 2024,19(3): 1 532-1 545.
- [111] LIN G, PAN Q L, WANG W Y, et al. The role of trace Sc and Y in the corrosion resistance of cold drawn Al-0.2Ce based alloys with high electrical conductivity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,882(33):160-708.