

含高丰度稀土元素的镁合金研究进展

李德江 姚繁锦 曾小勤 丁文江
(上海交通大学材料科学与工程学院, 轻合金精密成型国家工程研究中心)

摘要 镁合金质量轻、比强度和比刚度高、储量丰富、易回收再生, 成为双碳背景下的研究热点, 但其力学性能欠佳、耐蚀性差等问题制约了其更广泛的应用。近年来, 国内外将镁和高丰度稀土两种优势资源相结合, 针对含高丰度稀土镁合金的结构和功能特性开展了广泛研究。重点综述了 Y、Sm、Ce、La 等高丰度稀土元素对镁合金显微组织、力学性能、耐蚀性能以及导热性能的影响规律及研究进展, 提出了含高丰度稀土镁合金亟待解决的问题及未来深入研究的方向。

关键词 高丰度稀土; 镁合金; 力学性能; 耐蚀性能

中图分类号 TG146.22; G353.11 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.08.001 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**

Research Progress in Magnesium Alloys Containing High Abundance Rare Earth

Li Dejiang, Yao Fanjin, Zeng Xiaoqin, Ding Wenjiang

(National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University)

Abstract: Magnesium(Mg) alloys exhibit the characteristics of light weight, high specific strength and stiffness, abundant reserves, and easily recyclable, which becomes a research hotspot in the context of carbon peaking and carbon neutrality. Nevertheless, the poor mechanical properties and corrosion resistance restrict the wider application of Mg alloys. The superior resources of Mg and high abundance rare earth were integrated, and fruitful investigations on the structural and functional properties of Mg alloys containing high abundance rare earth were conducted in recent years. The influence of high abundance rare earths(Y, Sm, Ce, and La) on the microstructure, mechanical properties, corrosion properties, and thermal conductivities of Mg alloys as well as research progress were primarily reviewed, and the urgent issues as well as future direction of in-depth research for Mg alloys containing high abundance rare earths were proposed.

Key Words: High Abundance Rare Earth, Mg Alloy, Mechanical Properties, Corrosion Resistance

镁合金由于密度低、比强度和比刚度、阻尼性能好、储量丰富、易回收再生等特点, 被誉为 21 世纪最佳的绿色工程材料^[1-2], 在 3C 产品、航空航天、轨道交通领域具有广阔的发展前景, 并取得了可观的应用成果^[3-6]。尤其是在“碳达峰”和“碳中和”背景下, 镁合金的轻质性带来了显著的减重减排效果, 而极丰富的储量又为其广泛应用提供了有力的保障。因此, 镁及镁合金的发展与普及是实现双碳目标最佳的解决方案之一^[7]。然而, 现阶段镁合金的多领域、深层次应用仍需克服许多困难, 如力学性能欠佳^[8-10]、耐蚀性差^[11-14]等, 这限制其在结构材料领域的应用。

我国是稀土储量第一大国, 拥有极其丰富的稀土资源, 约占全球总储量的 38%^[15]。同时, 我国是主要的稀

土生产国之一, 占比超过了世界稀土原材料产量的 80%^[16], 出口量也位居世界前列^[17]。其中, 高丰度稀土(定义为储量丰富、成本低、有大批量应用前景的稀土元素)资源 Y(钇)、Sm(钐)、Ce(铈)、La(镧)是我国的优势资源, 其储量丰富, 占我国稀土总量的 70% 以上, 并且成本较低, 有望大批量工业应用。研究表明, 适量高丰度稀土的添加, 可细化晶粒, 起到固溶强化和第二相强化的作用, 还可促进再结晶以弱化织构, 改善镁合金的显微组织、力学性能和铸造工艺性能等^[18-24]。同时, 适量高丰度稀土的引入还能促进第二相向低腐蚀电位第二相的转化、组织的均匀细化及形成更稳定的氧化膜, 优化镁合金的耐蚀性能等^[25-27]。因此, 镁和高丰度稀土两种优势资源的整合成为了近年来的研究热点。

收稿日期: 2023-05-01
基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFB3501002); 国家自然科学基金资助项目(52271009)
第一作者简介: 李德江, 男, 1979 年出生, 副研究员, 上海(200240), E-mail: lidejiang@sjtu.edu.cn
引用格式: 李德江, 姚繁锦, 曾小勤, 等. 含高丰度稀土元素的镁合金研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(8): 1 009-1 020.
LI D J, YAO F J, ZENG X Q, et al. Research progress in magnesium alloys containing high abundance rare earth[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(8): 1 009-1 020.

本研究以含高丰度稀土镁合金为切入点,全面阐述总结了近年来 Y、Sm、Ce、La 高丰度稀土对镁合金显微组织、力学性能、耐蚀性能以及导热性能的影响规律,并指出了含高丰度稀土镁合金亟待解决的问题及未来深入研究的方向,以期对未来结构功能一体化的含高丰度稀土镁合金设计与开发提供参考。

1 Y 和 Sm 对镁合金力学性能的影响

Y 是迄今为止镁合金中研究最丰富、强化效果最好、应用最广泛的稀土元素之一。Y 和 Sm 在 Mg 中有较高的固溶度,主要通过固溶强化、时效强化、第二相强化、晶粒细化来增强变形和铸造镁合金的力学性能^[28-29]。

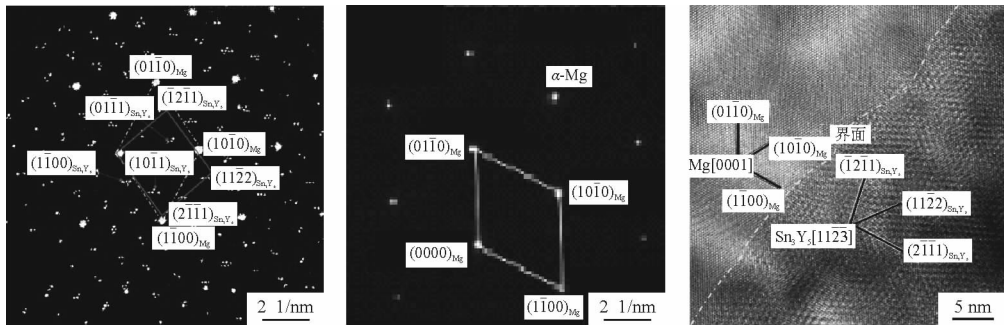
1.1 Y 的强化机制

Y 加入镁合金中易生成含 Y 第二相^[30],挤压态 Mg-1Al- x Y($x=3,5,8, \%$,质量分数)合金中,高热稳定性、高硬度的 Al_2Y 相在挤压后被分解成更细的颗粒并均匀分散,强化了合金的力学性能^[31]。铸态 Mg-5Li-3Al-2Zn-0.8Sn-1.2Y 和 Mg-4Li-3Al-1.5Y 合金中的 Al_2Y 相亦发挥了明显的第二相强化作用^[32-34]。WANG Z 等^[35]研究了 Y 对等通道转角挤压(ECAP)制备的 ZC61+ x Y($x=0,1,2,3$,质量分数,下同,%)合金显微组织和力学性能的影响。随着 Y 含量增加到 3%,合金压缩屈服强度从 142 MPa 提高到 342 MPa,主要归功于 I 相(Mg_3YZn_6)和 W 相($\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$)的第二相强化效应。类似地,挤压态 Mg-Gd-(Y)-Zn-Mn 合金时效处

理后形成了椭圆形 β' 纳米相,强度提高了 100 MPa^[36]。此外,1% 的 Y 还可显著细化 Mg-10Gd-0.2Zn-0.4Zr 合金中 β' 沉淀并增加其数量密度,阻碍位错运动,提高合金的力学性能^[37-38]。

在 Mg-Ni、Mg-Zn、Mg-Cu、Mg-Co 合金中引入 Y 后会形成长周期堆垛有序结构(LPSO, Long period stacking ordered)^[39-40],其本质是一种周期性的堆垛层错^[41],包括 6H、10H、14H、18R 及 24R,其中数字代表原子堆垛层数,而 H、R 则分别代表六面结构和棱面结构。LPSO 相首次发现于 KAWAMURA Y 等^[42]制备的 Mg-2Y-1Zn 合金中,通过相图计算率先从理论上提出了含 Mg、Y、Zn 的 LPSO 相,其形成机制是固溶原子 Y 和 Zn 在晶界的偏聚,使 LPSO 可在该区域形核并沿基面生长。一般地,合金中 LPSO 相的体积分数和尺寸随 Y 含量的增大而增加^[43]。LPSO 可协同优化合金的强度与塑性,获得综合力学性能良好的合金^[44],包括阻碍位错运动提高强度和阻碍晶粒粗化以提高塑性,还能引起 α -Mg 基体的纳米硬度增强及更均匀的硬度分布^[45]。

Y 在工艺过程中反应生成或时效析出的热稳定第二相有利于镁合金的高温力学性能。QIAN X Y 等^[46]将 0.3% 的 Y 添加到 Mg-0.5Sn 合金中, Sn_3Y_5 与 α -Mg 晶体学错配度小,可作为 Mg 基体的异质形核质点,导致晶粒细化,见图 1,进而使室温抗拉强度和伸长率分别提高 21% 和 191%。随着 Y 含量升高,挤压态 Mg-0.5Sn-3.5Y 合金中形成大量的高热稳定性 Sn_3Y_5 纳米颗粒,优化了镁合金的高温力学性能^[47-48]。



(a) $[0001]_{\text{Mg}}//[1123]_{\text{Sn}_3\text{Y}_5}$ 电子衍射图谱 (b) Mg 基体的衍射图 (c) Mg 基体和 Sn_3Y_5 界面的高分辨图像

图 1 Mg-0.5Sn-0.3Y 合金的 TEM 结果^[46]

Fig.1 TEM images of Mg-0.5Sn-0.3Y alloys

除第二相强化外,Y 还能产生明显的晶粒细化效果,原因在于 Y 是镁合金中的一种表面活性元素,在凝固过程中可以在晶界形成第二相,阻碍晶粒长大^[49]。当然,Y 在 α -Mg 中的高固溶度带来的固溶强化效应也不容忽视^[50]。YANG W 等^[51]探究了 Mg- x Y($x=1,5, \%$)合金在 ECAP 过程中的组织和性能演变。与 Mg-1Y 合金相比,Mg-5Y 合金具有更细小的晶粒,强

度和塑性可同时提高,这是由固溶强化、晶粒细化和组织均匀化共同导致的。Y 含量为 0.6% 时,轧制态 Mg-8Li-1Al- x Y-0.6Ce 合金具有良好的力学性能及各向同性,力学性能的优化主要是通过固溶强化、第二相强化、晶粒细化实现的^[52]。

1.2 Y 的组织弱化效应

镁合金的组织弱化通常触发于再结晶和晶粒长大

过程中^[53],含 Y 第二相可通过颗粒激发成核(PSN)促进动态再结晶(DRX)过程,从而弱化镁合金的基面织构。挤压态 Mg-6Zn-*x* Y-0.5Ce-0.4Zr 合金 DRX 区域的面积分数随 Y 增加,归因于 PSN 机制^[54],当 Y 含量为 0.2%时合金力学性能最优。ANSARI N 等^[55]发现,在轧制和退火条件下,Y 含量增加会显著削弱镁的基面织构。HU Y B 等^[56]在 Mg-4Al-2Sn-0.4Mn 合金中添加了 0.5%和 1.0%的 Y,导致不规则多晶块状 Al₂Y 相的

形成,通过较小 Al₂Y 颗粒的 PSN 促进 DRX,从而削弱了基面织构,Y 含量为 1.0%的挤压态合金获得了最佳的综合力学性能。GUO J 等^[57]在 Mg-9Li-3Al 合金中加入 2.0%的 Y,降低了 α 相的体积分数和基面织构的强度。由于促进了 α 相中的<*c* + *a*>锥面滑移,导致合金塑性提高。此外,块状 LPSO 相能通过 PSN 机制促进 DRX,弱化织构,而片状 LPSO 相的高稳定性使其有效阻碍晶粒长大同时降低 DRX 程度。表1为部分含

表 1 部分含 Y 镁合金力学性能及强化机制^[30-33, 36, 43-47, 51, 54, 56-57]

合金	状态	温度/℃	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	主要机制
Mg-0.5Sn-0.3Y	挤压态	室温	141	288	30.3	晶粒细化强化
Mg-0.5Sn-2Y	挤压态	室温	132	299	-	分散和晶粒细化强化
Mg-0.5Sn-2Y	挤压态	250	110	213	-	分散和晶粒细化强化
Mg-0.5Sn-3.5Y	挤压态	室温	165	297	-	分散和晶粒细化强化
Mg-0.5Sn-3.5Y	挤压态	250	151	223	-	分散和晶粒细化强化
Mg-14Gd-2Y-1Zn-0.5Mn	挤压-T5	室温	448	520	3.5	晶粒细化强化
Mg-14Gd-2Y-1Zn-0.5Mn	挤压-T5	250	322	344	18.8	晶粒细化强化
Mg-2Y-3Gd-2Nd-0.5Zn-0.5Zr	铸态-T5	室温	198	281.7	11.1	沉淀强化
Mg-2Y-3Gd-2Nd-0.5Zn-0.5Zr	铸态-T5	250	171.6	216.7	16.1	沉淀强化
Mg-4Gd-1Y-1Zn-0.5Ca-1Zr	铸态	室温	93.1	204.2	12.5	沉淀和晶粒细化强化
Mg-4Gd-3Y-1Zn-0.5Ca-1Zr	铸态	室温	104.6	212.6	10.1	沉淀和晶粒细化强化
Mg-4Gd-5Y-1Zn-0.5Ca-1Zr	铸态	室温	112.7	215.3	8.4	沉淀和晶粒细化强化
Mg-10Gd-0.2Zn-1Y-0.4Zr	铸态-T5	室温	233	370	4.8	沉淀强化
Mg-5Y	ECAP	室温	273.9	306.4	23.9	晶粒细化强化和固溶强化
Mg-9.8Y-6.6Ni	挤压态	室温	502	542	4.5	沉淀和晶粒细化强化
Mg-3.7Y-2.5Ni	挤压态	室温	390	415	9.2	沉淀和晶粒细化强化
Mg-6.7Y-4.3Ni	挤压态	室温	465	510	7.2	沉淀强化
Mg-4Li-3Al-0.5Y	挤压态	室温	-	259	22.8	沉淀、固溶和晶粒细化强化
Mg-4Li-3Al-1.5Y	挤压态	室温	-	248	27.1	沉淀、固溶和晶粒细化强化
Mg-5Li-3Al-2Zn-0.8Sn-1.2Y	铸态	室温	166.2	228.6	14.8	晶粒细化强化和沉淀强化
Mg-8Li-1Al-0.6Y-0.6Ce	轧制态	室温	-	278.7	15.0	固溶、分散和晶粒细化强化
Mg-9Li-3Al-2Y	挤压态	室温	187	239	43.8	沉淀和晶粒细化强化
Mg-4Al-2Sn-1Y-0.4Mn	挤压态	室温	242	318	13.3	晶粒细化强化
Mg-4Al-2Sn-0.5Y-0.4Mn	挤压态	室温	223	307	14.5	晶粒细化强化
Mg-1Al-3Y	挤压态	室温	163	252	13.2	分散和晶粒细化强化
Mg-1Al-5Y	挤压态	室温	150	316	17	分散和晶粒细化强化
Mg-1Al-8Y	挤压态	室温	174	288	20	分散和晶粒细化强化
Mg-6Zn-0.2Y-0.5Ce-0.4Zr	挤压态	室温	322	378	8.6	晶粒细化强化和沉淀强化

Y 镁合金室温及高温力学性能及强化机制的总结。

1.3 Sm 的强化机制

Sm 主要通过第二相强化和细晶强化增强镁合金的力学性能^[58-59]。研究表明,Sm 的加入明显提高了铸态 Mg-14Gd-0.5Zr 合金的室温和高温强度。Sm 含量为 1%时,抗拉强度达 495 MPa,主要归因于细晶强化和动态析出物的第二相强化^[60-61]。铸态 Mg-6.0Zn-0.5Zr合金的晶粒因 Sm 引入而细化,并且主要金属间相从 MgZn₂转变为 Mg₃Sm₂Zn₃相。Sm 的加入导致挤压态基体中形成更细、更稳定的球形纳米级沉淀,进一步提高了 ZK60 合金的强度,主要强化机制为细晶强化和第二相强化^[62]。挤压态 Mg-9Li-5Al 合金中添加 Sm

导致了粒状 Al₂Sm 相的形成^[63],该合金的最高抗拉强度为 283 MPa,比原合金高约 25%,主要原因是 Al₂Sm 作为 α-Mg 相的有效异质成核基底,细化了晶粒。另外细小的Al₂Sm颗粒阻碍位错运动,在其附近形成位错堆积^[64]。通过添加 Sm,Mg-5Y-2Nd-*x* Sm-0.5Zr 合金的晶粒得到细化,Mg(Nd,Sm)析出物变多。该合金塑性的优化归因于晶粒细化、Sm 促进非基面<*c* + *a*>滑移位错的激活以及孪晶和<*c* + *a*>位错之间的相互作用,强化机制主要包括细晶强化、第二相强化和固溶强化^[65]。

1.4 Sm 对再结晶及合金元素偏析的影响

Sm 通过动态沉淀激活颗粒激发成核机制,显著促

进了动态再结晶过程^[66],导致更细的再结晶晶粒和更低的织构强度^[67]。ZHU L M 等^[68]发现 Sm 降低了 Mg-8Gd-3Sm-0.5Zr 合金中 DRX 的临界应变,易于再结晶。Sm 诱导该合金在热压缩过程中产生了更多的动态沉淀,提高了 DRX 的成核速率,细化了动态再结晶晶粒。其动态再结晶机制为连续动态再结晶(CDRX)和 PSN 机制。类似地,Sm 促进了挤压态 Mg-Gd(-Sm)-Zr 合金的动态沉淀,可以激活 PSN 机制以促进 DRX 成核^[69]。ZHANG T T 等^[70]通过 Sm 合金化制备了挤压态 Mg-5.5Zn-0.8Zr-4Sm 合金,形成了新的

微米(Mg,Zn)₃Sm 和纳米 Mg₄₁Sm₅ 相,对促进 DRX 和晶粒细化有显著作用。

Sm 还可促进其他合金元素的晶界偏析。ZHANG Z 等^[71]发现微量 Sm 可显著增加挤压态 Mg-Zn-Ca-Mn 合金中 Zn 和 Ca 的晶界偏析,见图 2 和图 3,提高屈服强度、优化晶粒的热稳定性,并抑制晶粒生长和退火期间偏析原子与晶界的分离。由于 Sm 的原子半径介于 Zn 和 Ca 之间,这有助于进一步优化晶界处的弹性应变,即 Zn、Ca 和 Sm 沿晶界共偏析的主要驱动力被认为是由溶质原子和 Mg 原子之间的尺寸失配引起的晶界

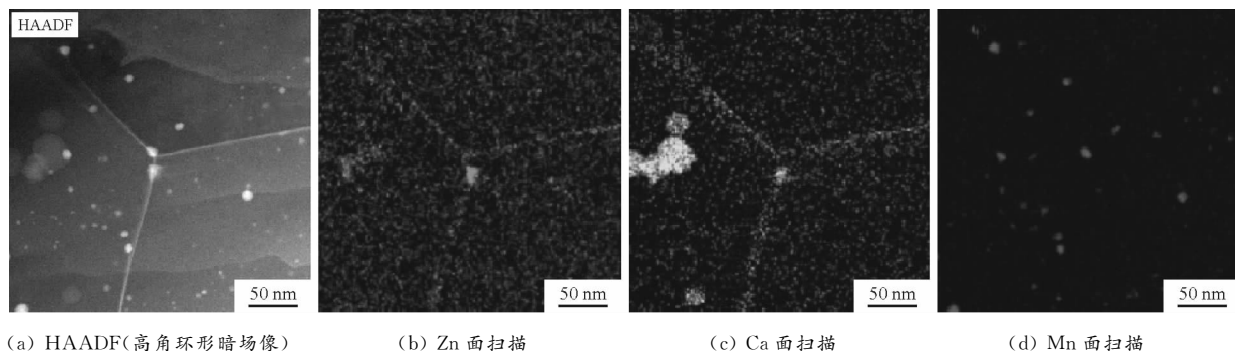


图 2 挤压态 Mg-0.75Zn-0.35Ca-0.35Mn 晶界偏析 HAADF-STEM 图像和 EDS^[71]

Fig.2 HAADF-STEM images and EDS analysis of GB segregation of as-extruded Mg-0.75Zn-0.35Ca-0.35Mn alloys^[71]

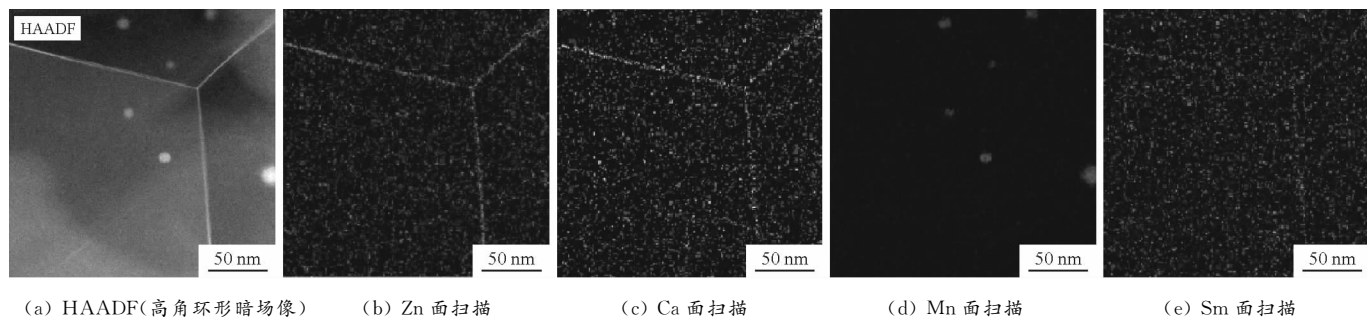


图 3 Mg-0.75Zn-0.35Ca-0.35Mn-0.15Sm 合金的晶界偏析 HAADF-STEM 图像和 EDS^[71]

Fig.3 HAADF-STEM images and EDS analysis of GB segregation of Mg-0.75Zn-0.35Ca-0.35Mn-0.15Sm alloys^[71]

中位错的弹性应变。

2 Ce 和 La 对镁合金力学性能的影响

Ce 在 Mg 中的固溶度较低,固溶强化效果有限,但易通过第二相强化和细晶强化增强镁合金的力学性能,此外,Ce 还常用于调控镁合金的织构。La 是在 Mg 中极限平衡固溶度最低的常用稀土元素之一,在镁合金中的微量添加可影响第二相、再结晶过程从而改善镁合金的力学性能。

2.1 Ce 的织构弱化效应

颗粒激发成核机制、稀土原子与位错和晶界的相互作用(如溶质拖拽效应等^[72])将显著影响镁合金的再结晶行为,从而改变其织构强度。Ce 是有效的镁合金织

构改进剂,常用于改善变形镁合金的织构特征和塑性^[73]。MISHRA R K 等^[74]在纯 Mg 中加入 0.2% 的 Ce,合金伸长率明显增加,原因是 Ce 的引入明显弱化了挤压态合金的织构(见图 4)。微量 Ce 原子可促进 Mg 基体中非基面位错的激活,含 Ce 第二相可通过 PSN 机制促进 DRX,导致织构弱化^[75],两种机制共同作用提高了塑性^[76]。Mg-Sn-Ca 三元合金中第二相的体积分数随 Ce 含量增加而增加,导致合金的织构弱化。由于强基面滑移的激活和均匀分布的拉伸应变,添加 0.2% 的 Ce 的挤压态合金的伸长率达到最大值 27.6%,比 Mg-Sn-Ca 三元合金提高了约 26%。然而,Ce 的过量添加(0.5% 和 1.0%)使第二相颗粒变粗,损害塑性。由于织构弱化和带状分布第二相粒子增加,Ce 的加入极大改善了挤压态 Mg-Sn-Ca 三元合金的拉压

屈服不对称性^[77]。

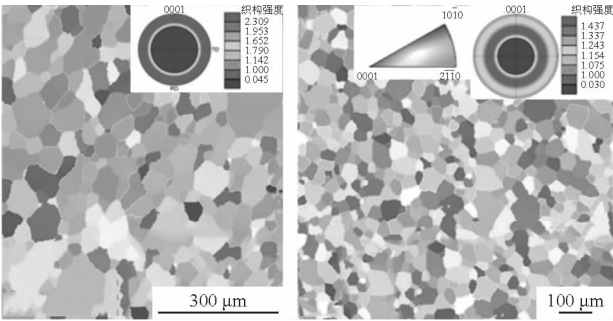


图 4 完全再结晶纯镁和 Mg-0.2Ce 合金的 EBSD 分析和轴向织构图^[74]

Fig.4 EBSD analysis and axial texture plots of fully recrystallized Mg and Mg-0.2Ce alloy

2.2 Ce 的强化机制

Ce 在镁合金中可引发细晶强化及第二相强化^[78]。LI B S 等^[79]发现 0.5% 的 Ce 细化了铸态 Mg-8Gd-1.2Zn-0.5Zr 合金晶粒尺寸,并导致主要金属间相 Mg₃RE 的晶格膨胀,提高了变形合金的室温和高温强度,这归因于更细的 DRX 晶粒、更高体积分数的 DRX 区域和更多的 Mg-RE 金属间化合物颗粒。Ce 的晶粒细化效应归因于 Ce 有效地诱导 Mg-Al-Ca-Ce 合金中沿晶界和位错的溶质偏析(见图 5),从而导致 Mg-Al-Ca-Ce 合金晶粒尺寸减至 0.7~0.8 μm。亚晶粒的形成、偏析产生的残余位错和大量的纳米沉淀共同作用有助于提高 Mg-Al-Ca-Ce 合金的屈服强度^[80]。

Ce 的加入可引起合金中第二相成分和形貌的转变^[81-82]。LI J S 等^[83]研究了微量 Ce(0,0.1,0.3,%,质量分数)对轧制 Mg-0.6Al-0.5Mn-0.2Ca 合金板材的微观结构演变和力学性能的影响。发现加入 0.1% 的 Ce 时,部分 Al₈Mn₅相转变为 Al₅Mn₄Ce 相,随 Ce 添加量增加而出现 Al-Ce 相。向 Mg-4Sn 合金中添加 1%,2% 和 4% 的 Ce 则会产生新的金属间化合物相(Ce₅Sn₄和

MgSnCe)^[84]。而向 Mg-Sn-Ca 三元合金中添加 Ce,第二相的种类从 CaMgSn 转变为 (Ca, Ce) MgSn 和 Mg₁₂Ce^[77]。FU T 等^[80]在 Mg-1.2Al-0.4Ca 基体中添加微量(0.2%)Ce,板状 Al₂Ca 纳米相转变为 Al-Ce 相。Ce 的加入细化了挤压 Mg-1Gd-0.5Zn-*x*Ce 板材的晶粒尺寸,并促进了 Mg₁₂Ce 相的形成,其体积分数随 Ce 的增加而增加。综上,第二相强化和晶粒细化同时提高了合金的强度^[85]。

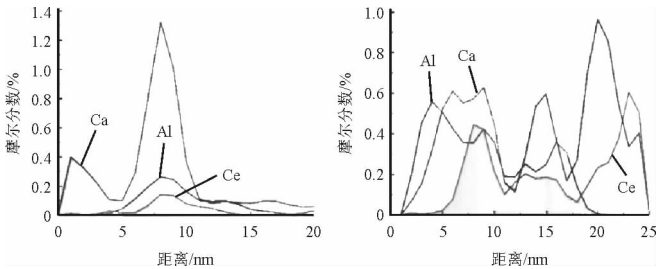


图 5 挤压态 Mg-1.2Al-0.4Ca-0.2Ce 试样的原子探针断层扫描(APT)图^[80]

Fig.5 APT maps of as-extruded Mg-1.2Al-0.4Ca-0.2Ce specimens

2.3 La 的强化机制

La 的引入可形成新的含 La 第二相,其形貌随添加量而改变^[86],具有第二相强化作用。XUE H S 等^[87]在 AZ80 镁合金中加入 La 和 Ce,随着 La 含量增加,La 取代了 Al₁₁Ce₃中的部分 Ce 转变为 Al₁₁RE₃相。La 的掺杂将导致晶格畸变,增加 Al₁₁RE₃相生长表面上的表面能,并加速其在(001)方向上的生长速率,导致管状 Al₁₁RE₃相的形成。0.5% 的 La 明显改善了热挤压 Mg-9Gd-3Y-0.5Zr 合金的力学性能,其屈服强度为 480 MPa,伸长率为 6%。少量 La 的加入使存在于晶界和晶粒中的金属间化合物增多(见图 6 中箭头),阻碍了晶粒长大而形成更细的晶粒,即少量 La 的加入通过晶粒细化改善了该合金的强度和塑性,见图 7^[88]。

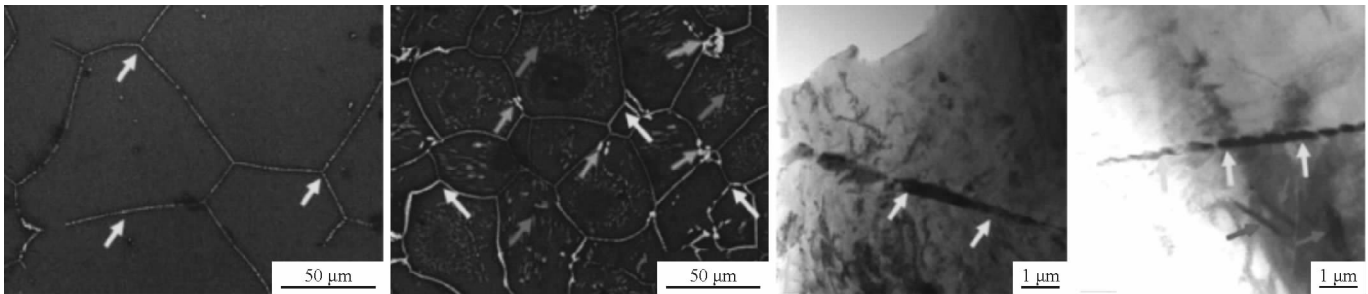


图 6 Mg-9Gd-3Y-0.5Zr 和 Mg-9Gd-3Y-0.5Zr-0.5La 铸锭的背散射 SEM 和 BF-TEM 图像

Fig.6 Backscatter SEM and BF-TEM images of Mg-9Gd-3Y-0.5Zr and Mg-9Gd-3Y-0.5Zr-0.5La ingots

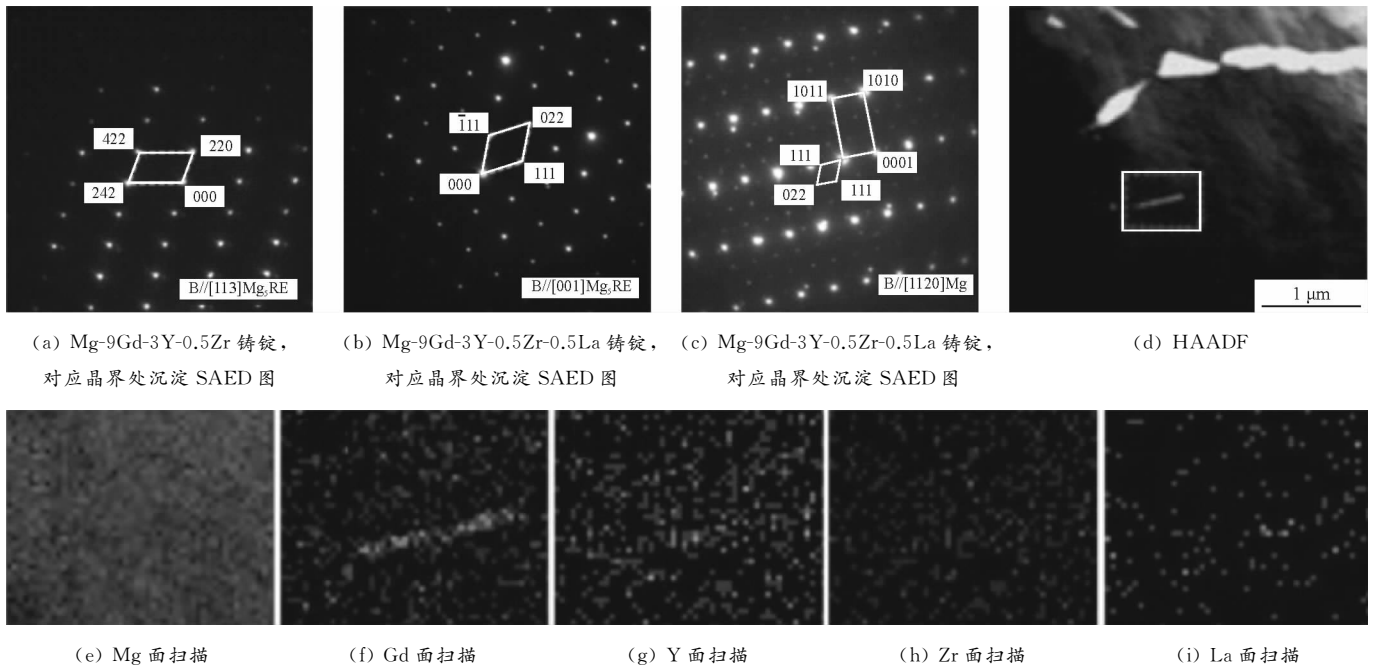


图 7 铸锭晶界处沉淀 SAED 图、HAADF-STEM 图及其 EDS 图
Fig.7 SAED、BF-TEM images and EDS results of precipitates of ingots at grain boundaries

2.4 La 对再结晶的影响

La 具有影响再结晶、弱化织构的作用，添加少量 La 可显著促进 Mg-Dy 合金双孪晶的激活，导致 Mg-Dy-La 合金退火后的再结晶更快，晶粒尺寸更细，织构较弱^[89]。向 ZK60 合金中添加 0.5% 和 1.0% 的 La 会导致半连续网状 Mg-Zn-La 三元相的形成，挤压后，第二相破碎成沿挤压方向分布的细颗粒，通过 PSN 机制刺激其周围新晶粒的成核，并在挤压过程中促进 DRX，

DRX 分数增加，基面织构强度也随之降低(见图 8)^[90]。FU L 等^[91]发现 Mg-0.5Zn-0.2Mn-0.2Sm (0.3La)-0.4Ca 合金表现出良好的塑性，其伸长率为 27.5%~30.5%。根据 EBSD 分析，通过 DDRX(非连续动态再结晶)和 PSN 机制，挤压态合金中存在较少的孪晶和丰富的 DRX 晶粒，因此，基面织构减弱，施密特因子增加。这种微观结构和织构有利于增强挤压合金的强度和塑性。

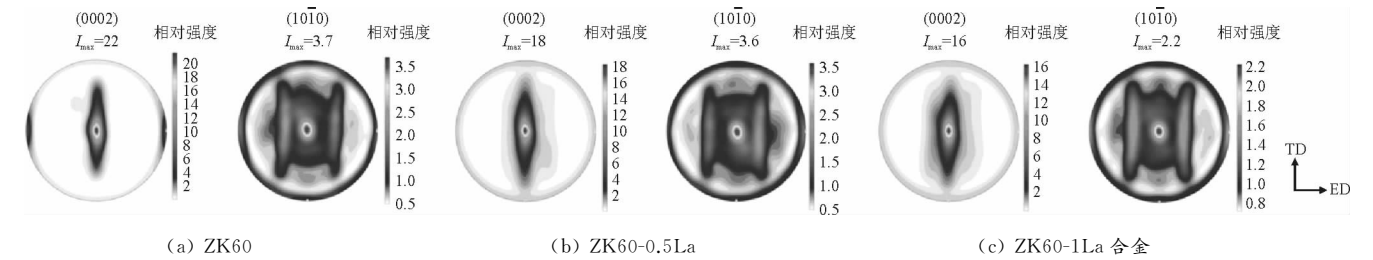


图 8 ZK60, ZK60-0.5La 和 ZK60-1La 合金在 300 °C 下挤压的(0002)和(1010)极图^[90]

Fig.8 (0002) and (1010) pole plots of ZK60, ZK60-0.5La and ZK60-1La alloys extruded at 300 °C

3 高丰度稀土对镁合金耐蚀性能的影响

镁合金固有的高电化学活性以及较疏松的表面膜是其耐腐蚀性差的根本原因，而解决镁合金的耐蚀性问题是其在结构材料领域广泛应用的前提条件。Mg 合金的主要腐蚀类型是电偶腐蚀，其标准电化学电位要低于绝大部分金属(-2.37 V)^[25]，故当其与电位较高的金属 Fe、Cu、Ni、Si 接触时，电位较低的 Mg 作为阳极则会发生严重的电偶腐蚀。此外，第二相或固溶体由于与

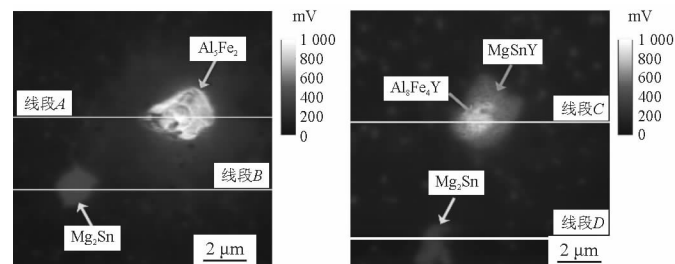
镁基体存在电位差，还会导致微电偶腐蚀。

大量研究证实，高丰度稀土可改善镁合金的耐蚀性能，其机理在于，高丰度稀土的引入导致高电位第二相向低电位第二相的转变、基体与第二相电位差的缩小、更稳定氧化膜的形成、更细小晶粒的形成以及第二相的细化 and 均匀分布等。

3.1 含 Y/Sm 第二相对耐蚀性能的影响

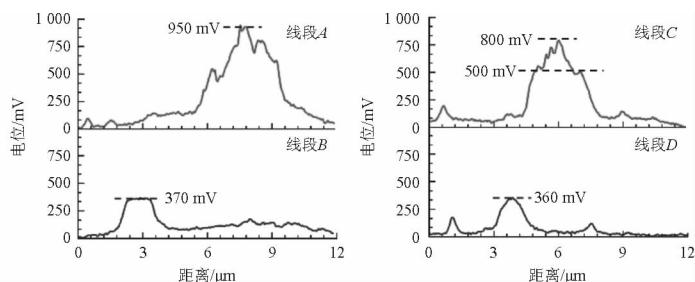
Y 加入镁合金中可形成腐蚀电位较低和细小均匀分布的第二相以及更细的晶粒，优化了镁合金的耐蚀性

能。ZENGIN H 等^[92]发现随着 Y 含量增加,挤压态 Mg-6Zn-0.5Zr-1Nd 合金的平均晶粒尺寸显著减小,形成了细小均匀分布的 I 相 ($\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Y}$) 和 W 相 ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$),故添加 1% 的 Y 改善了合金耐蚀性。LEE D S 等^[27]在挤压态 Mg-8Sn-1Zn-1Al 合金中添加 0.04% 的 Y,发现添加前后合金的平均腐蚀速率分别为 12.7 和 4.2 mm/a。耐蚀性的优化归因于高电位 Al_5Fe_2



(a) Mg-8Sn-1Zn-1Al

(b) Mg-8Sn-1Zn-1Al-0.04Y 合金



(c) A、B 电势分布

(d) C、D 电势分布

图 9 Mg-8Sn-1Zn-1Al 和 Mg-8Sn-1Zn-1Al-0.04Y 合金的电势图,其中电势分布沿着图中的线段 A 和 B 以及线段 C 和 D^[27]

Fig.9 Potential diagram of Mg-8Sn-1Zn-1Al and Mg-8Sn-1Zn-1Al-0.04Y alloys with potential profiles along the line A to D

性。LI J G 等^[94]发现 Y 和 Zn 的复合添加提高了 Mg-6.5Li 合金的耐蚀性,具有 LPSO 相的 Mg-6.5Li-0.8Y-0.3Zn 合金由于其表面形成的微电流最小而具有最少的腐蚀坑,耐蚀性最佳。但过高的 $x(\text{Y})/x(\text{Zn})$ 比会恶化耐蚀性,原因是分散细小的板状 LPSO 相加剧了微电偶腐蚀,进一步增加了析氢速率^[95]。另外,Mg-3Al-1Zn-0.05Mn-0.03Y 合金的腐蚀速率为 0.91 mm/a,比 Mg-3Al-1Zn-0.3Mn 合金降低了 75%,其机理同样是 Y 使平均电位值较高的 Al-Mn 颗粒转化为平均电位值较低的 $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Y}$ 颗粒,从而降低了微电偶腐蚀敏感性^[96]。

Sm 微合金化可形成低电位第二相、细化组织,改善镁合金的耐蚀性。Sm 微合金化(0.4%)促进了 Mg-2Zn-0.3Ca 合金中分散颗粒 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{-Sm}$ 的形成,降低了第二相和基体的电位差,表现出优异的耐腐蚀性(1.26 mm/a)^[97]。类似地,0.02% 的 Sm 微合金化显著提高了热轧 Mg-8Sn-1Al-1Zn 合金的耐蚀性,其腐蚀速率从 19 降至 2.7 mm/a,原因是 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Sm}$ 颗粒替代了腐蚀电位更高的 Al_5Fe_2 颗粒^[98]。HU Z 等^[99]研究了 Sm 对 AZ91 合金显微组织和腐蚀行为的影响。发现 Sm 与 Al 的优先反应导致 Al_2Sm 的形成,细化了 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相并降低了其面积分数,AZ91-Sm 合金的腐蚀速率随 Sm 含量的增加而降低。

3.2 Ce/La 的成膜特性对耐蚀性能的影响

Ce/La 不仅能形成低电位第二相,还能改善镁合金

颗粒向低电位双相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Y-MgSnY}$ 颗粒的转变(见图 9),降低了 $\alpha\text{-Mg}$ 与第二相的电位差,从而降低了合金对微电流腐蚀的敏感性。在 Mg-Li-Al-(Y) 合金体系中,Mg-10Li-3Al-0.6Y 合金具有更好的耐腐蚀性(2.14 mm/a),原因是高含量短棒状 $\alpha\text{-Mg}$ 相的均匀分布形成了腐蚀屏障,抑制了 $\beta\text{-Li}$ 基体的局部溶解^[93]。

Y 和 Zn/Mn 的复合添加也可优化镁合金的耐蚀

的氧化/保护膜结构,优化镁合金的耐蚀性能。LI M X 等^[100]研究表明,微量 Ce 的加入导致了 Mg-0.6Al-0.5Mn-0.25Ca-xCe ($x = 0.1\% \sim 0.3\%$) 合金中 $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$ 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的形成,其比原第二相 Al_8Mn_5 的腐蚀电位低。Ce 含量为 0.3% 的合金具有最低的平均腐蚀速率,为 4.13 mm/a,约为无 Ce 合金的 18%,致密复合氧化膜(MgO-CeO_2)以及含 Ce 相中杂质 Fe 的富集优化了镁合金的耐蚀性。WANG C M 等^[101]发现轧制 Mg-1.5Sn-0.5Ca-0.1Ce 合金的腐蚀产物主要为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和少量 Ce 氧化物/氢氧化物。Ce 氧化物/氢氧化物可以填充 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜中的孔,从而形成更致密的保护膜,其抑制了 Cl^- 的渗透并减少了由第二相颗粒在合金表面上引起的活性位点,因此 Mg-1.5Sn-0.5Ca-0.1Ce 合金的腐蚀速率降低,但过量 Ce 对耐蚀性也会有负面影响^[84]。

纯镁与 La 合金化($x = 0.2\% \sim 0.8\%$)降低了其腐蚀速率,归因于合金表面形成的含 La_2O_3 的保护膜,最低的腐蚀速率为 2.4 mm/a^[102],可作为镁-空气电池的潜在阳极材料。La 含量进一步升高(5%),可显著提高耐腐蚀性和放电活性(见图 10)^[103],原因是 La 减少了 $\alpha\text{-Mg}$ 相的自腐蚀并加速了腐蚀产物的剥落。而过量添加(10%)会形成大面积 LaMg_{12} 相,加速自腐蚀。在 Mg-10Dy 合金中引入 0.7% 的 La,该合金在室温下具有优异的耐蚀性能^[104]。与 AZ91 镁合金相比,其活化能和氧化物(Dy_2O_3 、 La_2O_3 、 MgO 和 MgCO_3) 浓度更高,故 Mg-10Dy-0.7La 合金耐蚀性显著提高^[105]。

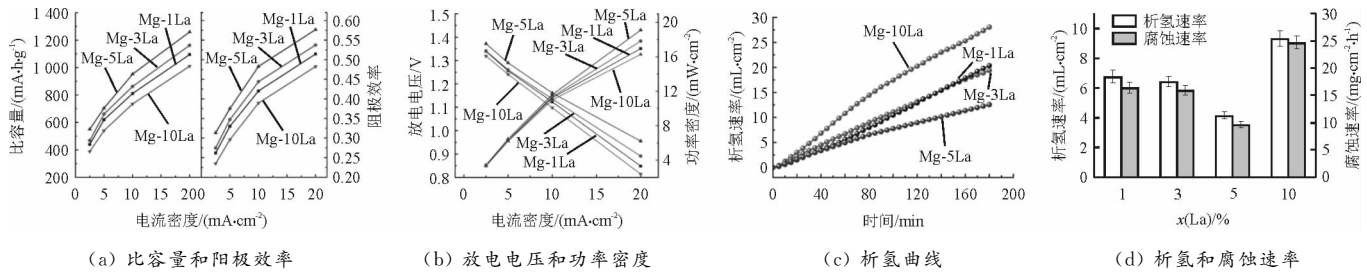


图 10 组装 Mg-*x*La 合金空气电池的比容量、阳极效率、放电电压和功率密度的变化趋势和实时析氢曲线以及 Mg-*x*La 阳极在 10 mA/cm², 3 h 内的腐蚀速率以及析氢速率^[103]

Fig.10 Variation trend of specific capacity, anodic efficiency, discharge voltage and power density of assembled Mg-*x*La alloys air batteries and real-time hydrogen evolution curves as well as corrosion rates and hydrogen evolution rates of Mg-*x*La anodes at 10 mA · cm⁻² for 3 h

4 高导热 Ce/La 镁合金

对力学性能有积极贡献的固溶原子、大部分第二相等都会弱化镁合金的导热性能,尤其是固溶原子,其会引起基体严重的晶格畸变,改变晶格常数,导致晶格完美度降低,从而降低热导率,见下式:

$$a_1 = \sum_{i=1}^n \frac{c_i |r_i - \bar{r}|}{\bar{r}} \quad (1)$$

$$\lambda_e = \frac{1}{3} c_v^e \bar{v}_e l_e \quad (2)$$

$$\lambda_p = \frac{1}{3} c_v^p \bar{v}_p l_p \quad (3)$$

式中, a_1 为原子偏离理想位置的总位移; c_i 为第 i 个原子的摩尔分数; r_i 为对应的原子半径; $\frac{|r_i - \bar{r}|}{\bar{r}}$ 为第 i 个原子与理想态原子的无量纲位移^[106]。晶格畸变越大,原子偏离理想位置的位移 a_1 越大,电子和声子散射加剧,电子和声子的平均自由程 l 缩短,恶化了合金热导率 λ ; c_v^e 为电子对热容的贡献; c_v^p 为声子的体积热容; $\bar{v}$ 和 l 分别为平均速度和平均自由程,脚标 e 为电子, p 为声子。而含 Ce、La 镁合金有望解决力学-导热权衡矛盾,机理在于以下两个方面:其一,Ce、La 在 Mg 中的固溶度较低,引起的晶格畸变小;其二,Ce、La 与镁基体中的其他固溶原子反应,形成第二相而析出,导致 α -Mg 中的固溶原子减少,晶格完美度提高,热导率提高。并且含稀土第二相也可通过第二相强化提高镁合金的力学性能。

Ce 和 La 在 Mg 中的低固溶度为高导热提供了便利,XIE T C 等^[107]设计了 (97.4~99.4)Mg-(1.5~2.4)Zn-(0.2~0.6)La 和 (97.7~98.3)Mg-(1.6~2.0)Zn-(0.1~0.5)Ce 合金,根据热力学计算,该合金具有良好的导热性 [>120 W/(m · K)] 和屈服强度 (>85 MPa)。GUO H Y 等^[108]研究了 Mg-RE (4%~12%,

La、Ce、Nd、Sm)合金的导热性能。相比于高固溶度的 Sm 和 Nd,由于 La 和 Ce 的固溶度较低,热导率受影响程度明显较小。类似研究表明,当摩尔分数低于 0.15% 时,Ce、Nd、Sm、Y 对镁合金热导率的降低趋势大致相同,而高于 0.15% 时,其对热导率的影响从小到大依次为 Ce、Nd、Sm、Y^[109]。不同种类固溶原子对 α -Mg 基体热导率的影响从小到大依次是 Ce、Nd、Y、Gd,与其在镁基体中的固溶度大小顺序相吻合^[110],见图 11。

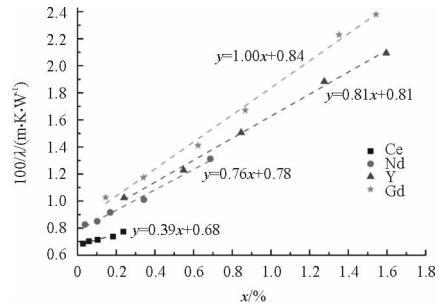


图 11 固溶原子对 α -Mg 基体热导率的影响^[110]

Fig.11 Effects of solute atoms on thermal conductivity of α -Mg matrix

此外,固溶原子与 Ce/La 反应生成第二相而消耗,可进一步提高镁合金的热导率。LIU Y F 等^[111]发现,La 与 Mg-4Al-*x*La 合金中的固溶原子 Al 发生反应,改善了 α -Mg 的晶格完整性,减弱了电子和声子的散射,热导率达 130 W/(m · K)。类似地, α -Mn 纳米颗粒的沉淀将 Mg-2Mn-*x*La 合金的热导率提高到 135 W/(m · K)^[112]。RONG J 等^[113]设计的高压压铸 Mg-3RE (Ce, La)-0.5Zn 合金热导率达到了 133.9 W/(m · K),高导热归因于 α -Mg 基体中的固溶原子的低含量,所形成的 (Mg,Zn)₁₂RE 共晶相对力学性能有积极贡献(屈服强度约为 153 MPa)。

固溶原子反应消耗而生成第二相对合金热导率的影响是双面性的,一方面,固溶原子减少,热导率大幅提高;另一方面,由于金属间化合物中的原子结合键的多样性(包含离子键、共价键、金属键等),其自由电子数目

远低于以金属键结合的金属基体^[114],故所生成的第二相热导率较低[镁稀土合金中的第二相热导率一般为 $6\sim 20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],并且还会成为电子和声子的散射源,故第二相会恶化镁合金的导热能力^[115],但其影响比固溶原子小得多,即固溶原子减少引起的热导率提高掩盖了低热导第二相带来的热导率降低。SU C等^[109]研究表明,Mg-Ce、Mg-Sm和Mg-Y合金中,平均每1%的固溶原子会导致合金的室温热导率降低约 $123.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而每1%的第二相仅降低 $6.5\sim 16.4\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。由此可见固溶原子对热导率的影响明显强于第二相。因此,在设计兼具优异导热性能及良好力学性能的合金时,固溶度低、第二相强化效应良好的Ce/La具有很大优势。

5 总结与展望

通过第二相强化、晶粒细化、固溶强化、时效强化、再结晶弱化织构、促进固溶原子的晶界偏析等,改善了镁合金的室温和高温力学性能。生成腐蚀电位较低的第二相,降低了 $\alpha\text{-Mg}$ 与第二相的电位差,削弱了微电偶腐蚀敏感性;第二相的细化、均匀分布以及更稳定的氧化/保护膜,优化了镁合金的耐蚀性能。Ce、La的低固溶度以及固溶原子与Ce、La的反应消耗,优化了镁合金的导热性能。

高丰度稀土对镁合金的组织及性能调控发挥了关键作用,鉴于高丰度稀土资源在我国的优势性,含高丰度稀土镁合金在我国的发展及应用前景很大。然而,在其设计和研发中的问题与机遇并存,其一,目前对于高丰度稀土元素的引入以单一组元的微合金化为主,针对多性能共同优化、多组元协同添加的相互作用机理尚不明确,仍需系统地深入挖掘;其二,大部分高丰度稀土的引入以试错模式开展,在清晰认识交互作用机理的基础上,基于材料基因工程数据库,建立高效、准确的合金性能预测模型,获得各项性能良好、平衡的含高丰度稀土镁合金将是未来的研发重点。

参 考 文 献

- [1] YANG Y, XIONG X M, CHEN J, et al. Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(3): 705-747.
- [2] YAO F J, YOU G Q, ZENG S, et al. Fabrication, microstructure, and thermal conductivity of multilayered Cu mesh/AZ31 Mg foil composites[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 1 539-1 550.
- [3] YAO F J, YOU G Q, WANG L, et al. Design, fabrication, microstructure, and mechanical properties of interlayer-free vacuum diffusion bonding Mg/Ti composites [J]. *Vacuum*, 2022, 199: 110 947.
- [4] LI Z X, LI D J, ZHOU W K, et al. Characterization on the formation of porosity and tensile properties prediction in die casting Mg alloys[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(7): 1 857-1 867.
- [5] HU B, LI Z X, LI D J, et al. A hot tearing criterion based on solidification microstructure in cast alloys[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2022, 105: 68-80.
- [6] SUH J S, SUH B C, LEE S E, et al. Quantitative analysis of mechanical properties associated with aging treatment and microstructure in Mg-Al-Zn alloys through machine learning[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2022, 107: 52-63.
- [7] SONG J F, CHEN J, XIONG X M, et al. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2021[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(4): 863-898.
- [8] GAO W, DONG X, FAN Y, et al. A comparative study on the microstructure, texture, and mechanical properties of extruded Mg-9Li and Mg-9Li-0.3Ca alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2022, A854(8): 143 844.
- [9] XU S W, ZHU C C, LIN Z H, et al. Dynamic microstructure evolution and mechanical properties of dilute Mg-Al-Ca-Mn alloy during hot rolling[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2022, 129: 1-14.
- [10] HAGIHARA K, UEYAMA R, YAMASAKI M, et al. Surprising increase in yield stress of Mg single crystal using long-period stacking ordered nanoplates[J]. *Acta Materialia*, 2021, 209: 116 797.
- [11] MING Y, YOU G Q, YAO F J, et al. High-temperature oxidation of Mg-Ca alloy: Experimentation and density functional theory[J]. *Corrosion Science*, 2022, 196(12): 110 046.
- [12] TONG X, YOU G Q, YAO F J, et al. Segregation behavior and its regulating process in as-cast magnesium alloy containing heavy rare earth[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(8): 1 291-1 304.
- [13] HE Y, WANG R, YANG L, et al. Influence of Sc on the microstructure, degradation behavior, biocompatibility in vitro and mechanical property of Mg-2Zn-0.2Zr alloy[J]. *Materials & Design*, 2022, 221: 110 863.
- [14] MAURYA R, SIDDIQUI A R, KATIYAR P K, et al. Mechanical, tribological and anti-corrosive properties of polyaniline/graphene coated Mg-9Li-7Al-1Sn and Mg-9Li-5Al-3Sn-1Zn alloys[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2019, 35(8): 1 767-1 778.
- [15] 谢东岳,伏彩萍,唐忠阳,等.我国稀土资源现状与冶炼技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021(1): 152-160.
- [16] 何宏平,杨武斌.我国稀土资源现状和评价[J]. *大地构造与成矿学*, 2022, 46(5): 1-13.
- [17] DAI J J, WANG D H, CHEN Z H. Dissolved rare earth elements estimation of ion-absorption rare earth ores using reflectance spectroscopy in south Jiangxi province, China [J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(10): 1 300-1 310.
- [18] WEI Q H, YUAN L, MA X, et al. Strengthening of low-cost rare earth magnesium alloy Mg-7Gd-2Y-1Zn-0.5Zr through multi-directional forging[J]. *Materials Science and Engineering*, 2022, A831(92): 142 144.
- [19] 吴玉娟,丁文江,彭立明,等.高性能稀土镁合金的研究进展[J]. *中*

- 国材料进展, 2011, 30(2): 1-9.
- [20] 李扬欣, 曾小勤. 高强塑积镁稀土合金的研究进展[J]. 航空材料学报, 2018, 38(4): 1-9.
- [21] MANSOOR A, DU W, YU Z, et al. Improved mechanical performance of double-pass extruded Mg-Gd-Er-Zr alloys with various rare earth contents[J]. Materials Science and Engineering, 2022, A840(1): 142-922.
- [22] JIANG M G, XU C, YAN H, et al. Quasi-in-situ observing the rare earth texture evolution in an extruded Mg-Zn-Gd alloy with bimodal microstructure[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(5): 1 797-1 805.
- [23] BOUREZG Y I, AZZEDDINE H, BAUDIN T, et al. Texture and microhardness of Mg-rare earth (Nd and Ce) alloys processed by high-pressure torsion[J]. Materials Science and Engineering, 2018, A724(5): 477-485.
- [24] 肖璐, 潘复生. Mg-Mn 系合金的研究进展[J]. 有色金属工程, 2019, 9(9): 1-9.
- [25] AZZEDDINE H, HANNA A, DAKHOUCHE A, et al. Impact of rare-earth elements on the corrosion performance of binary magnesium alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 829: 154-569.
- [26] LIU Q, CHEN G Q, ZENG S B, et al. The corrosion behavior of Mg-9Al- x RE magnesium alloys modified by friction stir processing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 851: 156-835.
- [27] LEE D S, KIM B C, LEE S S, et al. Enhanced corrosion resistance of Mg-Sn-Zn-Al alloy by Y microalloying[J]. Scripta Materialia, 2019, 163: 125-129.
- [28] 曾小勤, 史泉颖. 稀土镁合金强韧性设计与开发[J]. 航空材料学报, 2017, 37(1): 18-25.
- [29] 董喜旺, 肖旅, 孙明珠, 等. Mg-Y-Gd-Sm 系铸造镁合金的显微组织和力学性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(8): 974-979.
- [30] LUO K, ZHANG L, WU G H, et al. Effect of Y and Gd content on the microstructure and mechanical properties of Mg-Y-RE alloys [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(2): 345-354.
- [31] WANG J H, WEI F, SHI B, et al. The effect of Y content on microstructure and tensile properties of the as-extruded Mg-1Al- x Y alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2019, A765(8): 138-288.
- [32] PENG X, XU S H, DING D H, et al. Microstructural evolution, mechanical properties and corrosion behavior of as-cast Mg-5Li-3Al-2Zn alloy with different Sn and Y addition[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2021, 72: 16-22.
- [33] CHANG L L, GUO J, SU X J. Effect of Y on microstructure evolution and mechanical properties of Mg-4Li-3Al alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(12): 3 691-3 702.
- [34] 赫国强, 董晟全, 梁艳峰, 等. 稀土 Y 和 Ce 元素对铸造 Mg-Al-Zn 合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(3): 42-48.
- [35] WANG Z, YAO S, CAO G S, et al. Effect of yttrium addition on dynamic mechanical properties, microstructure, and fracture behavior of extrusion-shear ZC61+ x Y ($x=0, 1, 2, 3$) alloys[J]. Materials Characterization, 2020, 169(8): 110-615.
- [36] SU N, WU Y J, DENG Q C, et al. Synergic effects of Gd and Y contents on the age-hardening response and elevated-temperature mechanical properties of extruded Mg-Gd(-Y)-Zn-Mn alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2021, A810(10): 141-019.
- [37] WANG D, FU P H, PENG L M, et al. A study of microstructure, mechanical behavior and strengthen mechanism in the Mg-10Gd-0.2Zn-(Y)-0.4Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2020, A793(7): 139-881.
- [38] 尹晓明, 冯凯旋, 刘瑞, 等. 镁合金时效析出行为的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(2): 155-160.
- [39] 刘思琦, 马哈, 黄正华, 等. Mg-8Gd-4Y-1Zn-0.5Al 合金的室温轧制组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1 605-1 616.
- [40] 邢清源, 孟令刚, 杨守杰, 等. 新型稀土镁合金的研究进展[J]. 铸造, 2018, 67(4): 317-323.
- [41] 曾小勤, 朱庆春, 李扬欣, 等. 镁合金中的第二相颗粒强化[J]. 中国材料进展, 2019, 38(3): 193-204.
- [42] KAWAMURA Y, HAYASHI K, INOUE A, et al. Rapidly solidified powder metallurgy Mg₉₇Zn₁Y₂ alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa[J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1 172-1 176.
- [43] WU S Z, QIAO X G, QIN S H, et al. Improved strength in wrought Mg-Y-Ni alloys by adjusting the block-shaped LPSO phase and plate-shaped γ' phase[J]. Materials Science and Engineering, 2022, A831: 142-198.
- [44] WU S Z, QIAO X G, ZHENG M Y. Ultrahigh strength Mg-Y-Ni alloys obtained by regulating second phases[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 45: 117-124.
- [45] DAI J W, DONG Q S, NIE Y J, et al. Insight into the role of Y addition in the microstructures, mechanical and corrosion properties of as-cast Mg-Gd-Y-Zn-Ca-Zr alloys[J]. Materials & Design, 2022, 221: 110-980.
- [46] QIAN X Y, ZENG Y, JIANG B, et al. Grain refinement mechanism and improved mechanical properties in Mg-Sn alloy with trace Y addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 820: 153-122.
- [47] ZENG Y, SUN K, QIAN X, et al. Precipitates in Mg-Sn-Y alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 924: 166-644.
- [48] QIAN X Y, ZENG Y, DAVIS A, et al. Intrinsic mechanical and interfacial characteristics of precipitates contributing to the room and elevated temperature strength in Mg-Sn-Y alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 3 928-3 941.
- [49] PENG Q M, WU Y M, FANG D Q, et al. Microstructures and properties of Mg-7Gd alloy containing Y[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430(1-2): 252-256.
- [50] 郑明毅, 徐超, 乔晓光, 等. 超高强韧 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 变形镁合金研究进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(1): 19-30.
- [51] YANG W, QUAN G F, JI B, et al. Effect of Y content and equal channel angular pressing on the microstructure, texture and mechanical property of extruded Mg-Y alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(1): 195-208.
- [52] ZHONG F, WU H J, JIAO Y L, et al. Effect of Y and Ce on the microstructure, mechanical properties and anisotropy of as-rolled Mg-8Li-1Al alloy[J]. Journal of Materials Science and Technology,

- 2020, 39: 124-134.
- [53] WU J L, JIN L, DONG J, et al. The texture and its optimization in magnesium alloy[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 42: 175-189.
- [54] LIU L Z, PAN F S, CHEN X H, et al. The effect of Y addition on recrystallization and mechanical properties of Mg-6Zn-xY-0.5Ce-0.4Zr alloys[J]. *Vacuum*, 2018, 155(5): 445-455.
- [55] ANSARI N, SARVESHA R, LEE S Y, et al. Influence of yttrium addition on recrystallization, texture and mechanical properties of binary Mg-Y alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, A793(7): 139 856.
- [56] HU Y B, ZHANG C, MENG W Q, et al. Microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg-4Al-2Sn-xY-0.4Mn alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 491-500.
- [57] GUO J, CHANG L L, ZHAO Y R, et al. Effect of Sn and Y addition on the microstructural evolution and mechanical properties of hot-extruded Mg-9Li-3Al alloy [J]. *Materials Characterization*, 2019, 148(11): 35-42.
- [58] 逯连文, 卜繁强, 刘晓琴, 等. 热处理对砂型铸造 Mg-4Sm-0.6Zn-0.4Zr合金显微组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(11): 2 508-2 514.
- [59] 蒋斌, 刘文君, 董含武. 高塑性铸态镁合金研究进展[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(4): 10-25.
- [60] JIA G L, GUO E, WANG L P, et al. Evolution of phase morphologies, compositions, structures of Mg-Y-Nd system with Sm addition[J]. *Results in Physics*, 2018, 11(7): 152-157.
- [61] FAN W X, BAI Y, LI G Y, et al. Enhanced mechanical properties and formability of hot-rolled Mg-Zn-Mn alloy by Ca and Sm alloying[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(4): 1 119-1 132.
- [62] GUAN K, LI B S, YANG Q, et al. Effects of 1.5% samarium (Sm) addition on microstructures and tensile properties of a Mg-6.0Zn-0.5Zr alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 1 737-1 749.
- [63] CHEN X R, LIAO Q Y, LE Q C, et al. The influence of samarium (Sm) on the discharge and electrochemical behaviors of the magnesium alloy AZ80 as an anode for the Mg-air battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 348: 136 315.
- [64] HU Z, YIN Z, YIN Z, et al. Influence of Sm addition on microstructural and mechanical properties of as-extruded Mg-9Li-5Al alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 842: 155 836.
- [65] GUI Y W, CUI Y J, BIAN H K, et al. Deformation behavior of Mg-5Y-2Nd-0.5Zr alloys with different Sm additions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 856: 158 201.
- [66] PANG H, LI Q, CHEN X, et al. Hot deformation behavior and microstructure evolution of Mg-Gd-Y(-Sm)-Zr alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 920: 165 937.
- [67] YAN Z X, YANG Q, MA R, et al. Effects of Sm addition on microstructure evolutions and mechanical properties of high-strength Mg-Gd-Sm-Zr extruded alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2022, A831(8): 142 264.
- [68] ZHU L M, LI Q N, CHEN X Y, et al. Effect of Sm on dynamic recrystallization of Mg-8Gd-0.5Zr alloy during hot compression[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 865: 158 648.
- [69] PANG H, BAO J, LI Q, et al. Effect of Sm on microstructures and mechanical properties of Mg-Gd(-Sm)-Zr alloys by hot extrusion and aging treatment[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 3 877-3 893.
- [70] ZHANG T T, CUI H W, CUI X L, et al. Ductility enhancement in an as-extruded Mg-5.5Zn-0.8Zr alloy by Sm alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 1 130-1 138.
- [71] ZHANG Z, ZHANG J H, XIE J S, et al. Significantly enhanced grain boundary Zn and Ca co-segregation of dilute Mg alloy via trace Sm addition[J]. *Materials Science and Engineering*, 2022, A831 (9): 142 259.
- [72] WU W X, JIN L, DONG J, et al. Effect of initial microstructure on the dynamic recrystallization behavior of Mg-Gd-Y-Zr alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2012, A556: 519-525.
- [73] WU J L, JIN L, DONG J, et al. The texture and its optimization in magnesium alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 42: 175-189.
- [74] MISHRA R K, GUPTA A K, RAO P R, et al. Influence of cerium on the texture and ductility of magnesium extrusions[C]. *TMS Annual Meeting & Exhibition, Louisiana, USA*, 2008.
- [75] LI Z J, WANG J G, YAN R F, et al. Effect of Ce addition on hot deformation behavior and microstructure evolution of AZ80 magnesium alloy [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 16(10): 1 339-1 352.
- [76] DU Y Z, ZHENG M Y, JIANG B L. Comparison of microstructure and mechanical properties of Mg-Zn microalloyed with Ca or Ce[J]. *Vacuum*, 2018, 151: 221-225.
- [77] CHAI Y F, HE C, JIANG B, et al. Influence of minor Ce additions on the microstructure and mechanical properties of Mg-1.0Sn-0.6Ca alloy[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 37 (1): 26-37.
- [78] LI J R, XIE D S, ZENG Z R, et al. Mechanistic investigation on Ce addition in tuning recrystallization behavior and mechanical property of Mg alloy[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2023, 132(1): 1-17.
- [79] LI B S, GUAN K, YANG Q, et al. Effects of 0.5% Ce addition on microstructures and mechanical properties of a wrought Mg-8Gd-1.2Zn-0.5Zr alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763: 120-133.
- [80] FU T, SUN X, GE C, et al. Achieving high strength-ductility synergy in dilute Mg-Al-Ca alloy by trace Ce addition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 917: 165 407.
- [81] JI B Q, MA Y, WU R, et al. Effect of Y and Ce addition on microstructures and mechanical properties of LZ91 alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 800: 72-80.
- [82] CHANG S H, SON J, MIN B K, et al. The effect of Ce on the modification of Mg₂Si phases of as-cast eutectic Mg-Si alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 59-68.
- [83] LI J S, LI M X, HUA Z M, et al. Effect of micro-alloyed Ce on the microstructure evolution and mechanical properties of rolled Mg-0.6Al-0.5Mn-0.2Ca alloy sheets[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 3 088-3 099.

- [84] ÖZARSLAN S, ŞEVIK H, SORAR İ. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel Mg-Sn-Ce alloys produced by high pressure die casting[J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, C105(8): 110-114.
- [85] ZHAO J, JIANG B, WANG Q, et al. Influence of Ce content on the microstructures and tensile properties of Mg-1Gd-0.5Zn alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2021, A823(3): 141-147.
- [86] 卞松刚, 李子全, 陈可, 等. Ba 与富 La 稀土复合变质对 Mg 合金显微组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(8): 1481-1486.
- [87] XUE H S, XIE W, LIU S, et al. The formation mechanism of Al-RE tubular phase in AZ80-Ce magnesium alloy by La doping[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 1105-1114.
- [88] MA R, LV S H, XIE Z F, et al. Achieving high strength-ductility in a wrought Mg-9Gd-3Y-0.5Zr alloy by modifying with minor La addition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 161-162.
- [89] PRASAD A, YEOL S, SINGH S S, et al. Texture weakening and enhanced recrystallization kinetics in a La containing Mg-Dy alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 277(12): 125-137.
- [90] ZENGİN H, TÜREN Y. Effect of La content and extrusion temperature on microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Zn-Zr magnesium alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 214: 421-430.
- [91] FU L, LE Q C, HU W X, et al. Strengths and ductility enhanced by micro-alloying Sm/La/Ca to Mg-0.5Zn-0.2Mn alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 6834-6849.
- [92] ZENGİN H, TÜREN Y. Effect of Y addition on microstructure and corrosion behavior of extruded Mg-Zn-Nd-Zr alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(3): 640-653.
- [93] HE Y Q, PENG C Q, FENG Y, et al. Effects of alloying elements on the microstructure and corrosion behavior of Mg-Li-Al-Y alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 154-164.
- [94] LI J G, YANG Y, DENG H J, et al. Microstructure and corrosion behavior of as-extruded Mg-6.5Li-xY-yZn alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 823: 153-163.
- [95] LIU X, ZHU Z J, XUE J L. Electrochemical and corrosion behaviors of the wrought Mg-Y-Zn based alloys with high Y/Zn mole ratios[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(4): 1419-1427.
- [96] BAEK S M, LEE S Y, KIM J C, et al. Role of trace additions of Mn and Y in improving the corrosion resistance of Mg-3Al-1Zn alloy[J]. *Corrosion Science*, 2021, 178(5): 108-118.
- [97] YANG L, FENG Y, HE Y, et al. Effect of Sc/Sm microalloying on microstructural and properties of Mg-2Zn-0.3Ca biodegradable alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 907: 164-173.
- [98] KWON J, BAEK S M, JUNG H, et al. Role of microalloyed Sm in enhancing the corrosion resistance of hot-rolled Mg-8Sn-1Al-1Zn alloy[J]. *Corrosion Science*, 2021, 185(3): 109-115.
- [99] HU Z, LIU R L, KAIRY S K, et al. Effect of Sm additions on the microstructure and corrosion behavior of magnesium alloy AZ91[J]. *Corrosion Science*, 2019, 149(10): 144-152.
- [100] LI M X, WANG C, LI Y J, et al. Tailoring the microstructure and enhancing the corrosion resistance of extruded dilute Mg-0.6Al-0.5Mn-0.25Ca alloy by adding trace Ce[J]. *Corrosion Science*, 2022, 207(10): 110-118.
- [101] WANG C M, ZENG L M, ZHANG W L, et al. Enhanced mechanical properties and corrosion resistance of rolled Mg-1.5Sn-0.5Ca alloy by Ce microalloying[J]. *Materials Characterization*, 2021, 179(7): 111-118.
- [102] SONG Y, YANG H B, CHAI Y F, et al. Corrosion and discharge behavior of Mg-xLa alloys ($x = 0 \sim 0.8$) as anode materials[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(7): 1979-1992.
- [103] MA B J, TAN C, OUYANG L C, et al. Microstructure and discharge performance of Mg-La alloys as the anodes for primary magnesium-air batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 918: 165-173.
- [104] PRASAD A, SI S, GHORI U R, et al. Effect of La addition on precipitation hardening in Mg-10Dy alloy[J]. *Materialia*, 2020, 14: 100-108.
- [105] PRASAD A, VASHISHTHA H, SINGH S S, et al. La containing Mg alloy for enhanced corrosion at elevated temperatures in ethylene glycol media[J]. *Corrosion Science*, 2022, 205(11): 110-118.
- [106] 张颖隆, 张明赫, 李杰, 等. 高熵合金中晶格畸变效应的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2023, 50(4): 6-11.
- [107] XIE T C, SHI H, WANG H B, et al. Thermodynamic prediction of thermal diffusivity and thermal conductivity in Mg-Zn-La/Ce system[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2022, 97: 147-155.
- [108] GUO H Y, LIU S H, HUANG L, et al. Thermal conductivity of as-cast and annealed Mg-RE binary alloys[J]. *Metals*, 2021, 11(4): 1-12.
- [109] SU C, LI D, LUO A A, et al. Effect of solute atoms and second phases on the thermal conductivity of Mg-RE alloys: A quantitative study[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747: 431-437.
- [110] ZHONG L P, PENG J, SUN S, et al. Microstructure and thermal conductivity of as-cast and as-solutionized Mg-rare earth binary Alloys[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2017, 33(11): 1240-1248.
- [111] LIU Y F, QIAO X G, LI Z T, et al. Effect of nano-precipitation on thermal conductivity and mechanical properties of Mg-2Mn-xLa alloys during hot extrusion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 830: 154-160.
- [112] LIU Y F, JIA X J, QIAO X G, et al. Effect of La content on microstructure, thermal conductivity and mechanical properties of Mg-4Al magnesium alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 71-78.
- [113] RONG J, ZHU J N, XIAO W, et al. A high pressure die cast magnesium alloy with superior thermal conductivity and high strength[J]. *Intermetallics*, 2021, 139(9): 107-115.
- [114] ZENG X Q, WANG J, YING T, et al. Recent progress on thermal conductivity of magnesium and its alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2022, 58(4): 400-411.
- [115] 代晓腾, 马鸣龙, 张奎, 等. Ce 对铸态 Mg-6Zn 合金组织与导热性能的影响[J]. *材料工程*, 2020, 48(1): 92-97.

(编辑:彭瑾)