

镁稀土合金熔体处理研究现状与展望

吴国华¹, 童鑫¹, 眭怀明², 丁文江¹

(1. 上海交通大学轻合金精密成型国家工程研究中心与金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240;

2. 扬州峰明光电新材料有限公司, 江苏扬州 225117)

摘要: 随着航空航天、国防军工等领域对装备轻量化的需求愈发迫切, 轻质高强耐热镁稀土合金的开发与应用成为了当前镁合金领域的研究热点。针对镁稀土合金的熔体特性, 开发配套的熔体处理工艺以提高镁稀土合金熔体制备质量, 是获得高性能镁稀土合金铸件的基本保障。本文首先全面分析了镁稀土合金熔体特性及其熔体处理难点问题, 系统总结了镁稀土合金熔体处理工艺的最新研究成果, 深入阐明了熔体处理工艺对镁稀土合金各项关键性能指标的影响。最后面向镁稀土合金的实际工程应用需求, 对其熔体处理工艺存在的问题及发展趋势进行了探讨。

关键词: 镁稀土合金; 熔体处理; 净化; 细化处理; 均质化

作者简介:

吴国华(1964-), 男, 长聘教授, 博士, 博导, 主要研究方向为轻合金材料开发及液态精密成形。

E-mail: ghwu@sjtu.edu.cn

通讯作者:

童鑫, 男, 博士生。

E-mail: xintong@sjtu.edu.cn

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

01-0002-13

基金项目:

国家自然科学基金(51775334、51821001、U2037601); 国家重点研发计划项目(2016YFB0701205); 上海航天先进技术联合研究基金(USCAST2020-31)。

收稿日期:

2020-09-10。

作为工程应用中最轻的金属结构材料, 镁合金具有密度低、比强度和比刚度、尺寸稳定、导热导电性能优异、阻尼减震、电磁屏蔽能力强及可回收利用等性能优势, 被誉为“21世纪绿色工程材料”^[1]。然而, 传统镁合金绝对强度偏低, 尤其是在高温服役条件下, 迅速软化的低熔点第二相会大幅降低材料的高温强度和蠕变抗力^[2]。同时, 随着航空航天、国防军工等领域的跨越式发展, 对装备轻量化要求越来越严苛, 这对新型高性能镁合金的研发和应用带来机遇和挑战。

研究表明, 稀土可以增强镁合金原子间结合力, 形成具有高热稳定性的稀土沉淀相, 还能有效提高镁合金的高温力学性能^[3-4]。而我国镁和稀土产量均居世界领先地位, 在镁稀土合金研究应用方面具有独特的资源优势。近几年已成功开发出抗拉强度分别高达400 MPa的铸造镁稀土合金和600 MPa的变形镁稀土合金, 较商用AZ91镁合金的强度及耐热性能提高近一倍。自20世纪50年代以来, 镁稀土合金已被逐步应用到导弹舱体、飞机框架、发动机机匣、卫星支架等关键零部件以减轻飞行器自重、提高其机动性能、降低发射成本^[5]。

当前大量研究已经证实镁稀土合金的高强耐热特性主要是源于其高稀土添加量(通常<10 wt.%)^[6-7]。然而, 稀土元素的物化性质与镁合金传统的合金化元素差异很大, 如: 稀土元素化学性质非常活泼, 高稀土添加量会造成稀土氧化烧损严重, 不仅降低稀土收得率, 还会影响合金熔体纯净度。同时, 稀土元素在镁中极易产生比重偏析和枝晶偏析, 大大降低镁稀土合金铸件的均质化程度和服役可靠性^[8]。基于上述这些问题, 针对镁稀土合金的熔铸特性, 研究专门的熔体处理工艺, 提高合金熔体的净化、均质化等熔体质量指标, 深入挖掘镁稀土合金的性能潜力, 进而开发高强韧和高稳定性的镁稀土合金铸件, 是本领域一大关键问题。

本文在全面分析镁稀土合金熔体特性及其熔体处理难点问题的基础上, 总结了镁稀土合金熔体处理工艺的最新研究成果, 深入阐明了熔体处理工艺对镁稀土合金各项关键性能指标的影响, 最后针对本领域发展趋势作出了展望。

1 镁稀土合金熔体特性及其熔体处理难点

稀土元素可以净化熔体, 改善镁合金熔体在熔炼过程中的氧化倾向及吸气性。

另一方面,活泼的稀土元素也易与氧、熔剂等发生交互反应生成稀土氧化物夹杂,增加了后续熔体精炼难度。

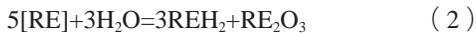
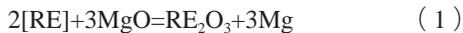
1.1 镁稀土合金熔体特性

1.1.1 稀土元素对镁熔体的保护作用

镁在熔炼过程中极易生成稳定的氧化物MgO,而MgO的Pilling-Bedworth比(PBR)小于1,说明MgO膜层结构疏松,对熔体保护作用有限。表1为Mg及其常见合金化元素形成的氧化物的PBR值^[9]。而由于稀土元素化学性质活泼,镁稀土合金熔体表面的稀土元素会首先与大气中的氧反应生成PBR大于1的稀土氧化物膜层,提高熔体表面的金属氧化膜的致密程度,从而对熔体形成一定的物理保护作用,降低镁合金熔体的氧化倾向和吸气性。

1.1.2 稀土元素对镁熔体的净化作用

稀土元素兼具有强烈的还原性,因此部分稀土元素会与熔体中的MgO夹杂反应并将Mg置换出来,而同时形成的高密度稀土氧化物会下沉至坩埚底部而达到熔体净化效果。另一方面,因镁液具有吸氢倾向,熔体与水气作用会提高镁液中氢的溶解量。而稀土元素可与水气及镁液中的溶解氢反应生成密度较大的稀土氢化物,有效抑制氢气孔、针孔等铸造缺陷的产生。熔体中的稀土元素与氧化镁、水气、溶解氢等发生的反应如下:



通过热力学计算可以得到Mg与稀土元素在高温下发生氧化反应的吉布斯自由能变化,计算结果如图1所示^[10]。在常规的熔炼温度下,镁稀土合金中主要的三种稀土元素Gd、Y、Nd与O结合的倾向性较Mg更大(Y>Gd>Nd>Mg),这就为上述理论提供了热力学判据。

1.2 镁稀土合金熔体处理难点

镁稀土合金熔体处理的难点主要有如下三个方面。

第一,镁稀土合金熔体中的稀土氧化物夹杂去除难度大。如上所述,尽管稀土元素的加入可与MgO夹杂反应而对镁熔体具有一定的净化效果。然而,当生成的稀土氧化物、氢化物因其结构、密度、熔体粘度等原因难以完全下沉时便会悬浮于镁液之中。而目前的镁合金精炼剂主要是针对MgO、Mg₃N₂、SiO₂等夹杂进行净化,即缺乏能够有效润湿稀土氧化物的精炼剂组元。因此,常规的镁合金精炼剂对镁稀土合金熔体

的净化效果并不理想。工程实践表明,在稀土Y含量较高的WE系列镁稀土合金的熔炼制备过程中,Y₂O₃残留是降低合金熔体纯净度的主要原因^[11]。

第二,稀土元素易与常规镁合金精炼剂发生交互反应,不仅降低稀土收得率,还弱化精炼剂的净化效果(具体见2.1.1节)^[12]。如MgCl₂是镁合金精炼剂中常用的组元之一,其对熔体中的MgO、Mg₃N₂具有很好的润湿作用。然而在熔剂精炼过程中,稀土元素会优先与MgCl₂反应形成稀土氯化物。因此,开发性质稳定、净化效果好、保障稀土收得率的镁稀土合金新型精炼剂至关重要。

第三,稀土元素与细化质点会在精炼后的静置过程中发生沉降,严重降低熔体成分的均质程度。当液态熔剂吸附、润湿、包裹夹杂物后需要通过长时间静置工艺使其下沉以达到净化效果。然而,合金熔体中的高密度组元如稀土元素、形核质点等也会随夹杂同时沉降,这就造成了镁稀土合金熔体净化与细化、均质化处理之间的矛盾关系。

综上所述,镁稀土合金的熔体特性较常规镁合金存在差异,采用常规的熔体处理手段很难制备得到高质量的镁稀土合金熔体。尤其是熔体的纯净化、细化、均质化等质量指标难以满足,限制了镁稀土合金性能潜力的深入挖掘及其对铸件的推广应用。因此,有必要在现有镁合金熔体处理的基础上针对镁稀土合金的熔体特性进一步优化,开发适用于镁稀土合金的新型熔体处理工艺。

表1 Mg及其常见合金化元素氧化物的PBR值
Table 1 PBR values of oxides of Mg and its common alloying elements

项目	Mg	Al	Be	La	Ce	Y	Sc
氧化物	MgO	Al ₂ O ₃	BeO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃
PBR	0.81	1.28	1.68	1.10	1.16	1.39	1.19

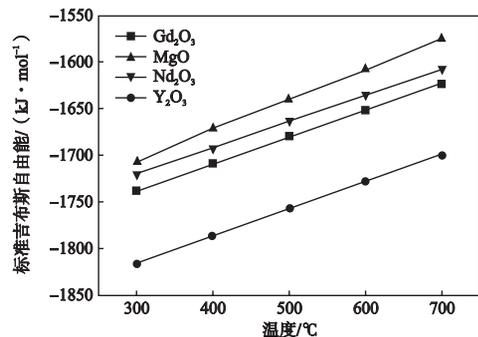


图1 镁及几种稀土元素发生氧化反应时的标准吉布斯自由能变化
Fig. 1 Standard Gibbs free energy of oxidation reactions of Mg and RE elements

2 镁稀土合金的熔体处理工艺

镁稀土合金的合金特性与常规镁合金大不相同，特别是当其与实际铸件工程制约相互叠加后，合金铸件通常会出现强韧性水平低、均质程度差、铸件服役可靠性不高等问题。而熔体制备质量是保证镁稀土合金铸件品质的重要基础。因此，研究镁稀土合金熔体处理工艺对提高熔体制备质量、改善合金铸件品质至关重要。

2.1 净化处理

2.1.1 熔剂净化

熔剂精炼是镁合金最常用的净化方法之一。其净化原理是利用熔剂捕获并润湿夹杂物，并在随后静置过程中包裹夹杂物沉降到坩埚底部达到净化效果。液态MgCl₂对MgO、Mg₃N₂具有良好的润湿能力，同时高温下MgCl₂与氧和水蒸气反应形成的HCl、H₂能够在镁液表面形成保护性气氛，因而MgCl₂是常规镁合金精炼剂主要组元之一^[13]。表2总结了多用于镁稀土合金精炼的RJ-6、JDMJ精炼剂及英国Magnesium Elektron公司针对含Zr镁合金开发的三种精炼剂的组成^[13-14]。

可以发现，镁合金精炼剂中大多含有MgCl₂。然而，由于稀土元素化学性质活泼，通常会与精炼剂中

的MgCl₂优先发生反应^[12]：



这不仅会造成昂贵的稀土元素大量损耗，还会导致精炼剂的净化效果降低。因此，含MgCl₂的常规镁合金熔剂对镁稀土合金并不适用。尽管采用CaCl₂代替熔剂中的MgCl₂能在一定程度上抑制稀土损耗，但净化效果却不够理想^[15]。吴国华为了保障镁稀土合金的净化效果，在不减少MgCl₂含量的前提下，通过向熔剂中添加稀土氯化物，率先开发出了净化效果好且能有效抑制稀土损耗的镁稀土合金专用精炼剂^[16-19]。表3系统总结了添加CeCl₃、GdCl₃、YCl₃后的JDMJ精炼剂分别对含Ce、Gd、Y等稀土元素的镁合金稀土损耗的抑制情况及熔体净化效果^[16-18]。向熔剂中加入稀土氯化物可以提高反应(4)中稀土氯化物的活度、减小该反应的标准吉布斯自由能变化，从热力学角度抑制上述反应向右进行，从而达到减少稀土损耗的目的^[16-17]。

熔剂精炼法的优势在于净化效果较好，且无需专用设备、成本低廉、操作简便等优势，但采用熔剂精炼会产生HCl、Cl₂等毒性气体，残留的熔剂会对镁液造成二次污染。不过，目前常规精炼剂针对各系列镁稀土合金中不同类别的稀土氧化物夹杂的吸附润湿能力有限，净化效果不佳。因此，目前仍需根据镁稀土

表2 几种不同的镁合金精炼剂
Table 2 Several different refining fluxes for Mg alloys

熔剂种类	熔剂组元 w _B /%						
	MgCl ₂	KCl	NaCl	BaCl ₂	CaF ₂	MgF ₂	CaCl ₂
RJ-6		54-56	1.5~2.5	14-16			27~29
JDMJ	40~50	15~25	15~20	3~5	5~10		3~5
HE	35	8		44	13		
TE	32	8		40		20	
UE	34	3	27		15		21

表3 添加稀土氯化物后的精炼熔剂对镁稀土合金净化效果及稀土损耗的影响
Table 3 The effect of refining flux containing rare earth chloride on purification and rare earth loss of Mg-RE alloy

稀土氯化物种类	精炼熔剂组成	合金对象	稀土损耗	夹杂物体积分数/%
GdCl ₃	JDMJ	GW103K	13% (Gd)	2.16
	JDMJ+5%GdCl ₃		11% (Gd)	0.84
	JDMJ+10%GdCl ₃		7% (Gd)	1.02
YCl ₃	JDMJ	AZ91+1%Ce	26% (Y)	0.482
	JDMJ+5%YCl ₃		16% (Y)	0.395
	JDMJ+10%YCl ₃		10% (Y)	0.389
CeCl ₃	JDMJ	AZ91+1%Ce	28% (Ce)	—
	JDMJ+5%CeCl ₃		20% (Ce)	—
	JDMJ+10%CeCl ₃		11% (Ce)	—
	JDMJ+15%CeCl ₃		5% (Ce)	—
	JDMJ+20%CeCl ₃		2% (Ce)	—

合金夹杂物来源、种类、分布等特征,进一步开发适用于镁稀土合金中各类夹杂物的新型熔体净化介质。

2.1.2 非熔剂净化

由于镁稀土合金在熔剂净化方面的局限性,部分学者开始探索通过非熔剂方式净化镁稀土合金熔体,如旋转喷吹惰性气体、过滤净化、外加物理场等,已经初步取得了一些有价值的研究成果。

通过系统研究旋转喷吹Ar气的各项工艺参数(吹气流量、吹气时间、转子转速)对GW103K镁稀土合金熔体净化效果发现,在最优工艺参数的组合下,GW103K合金中非金属夹杂物的体积分数从0.47%降低到0.32%,说明单独使用旋转吹气对镁稀土合金的除杂效果仍不够明显^[20]。分析表明,旋转喷吹主要是通过惰性气泡润湿并裹挟夹杂物,再依靠自身浮力将夹杂物拖拽至熔体表面形成浮渣,因此其对质量较大的大尺寸夹杂的净化效果相当有限。

与旋转喷吹除杂相比,过滤净化工艺相对简单且除杂效率较高。影响过滤净化效果的因素主要有过滤介质、过滤孔径以及浇注温度。王玮^[21]发现MgO泡沫陶瓷过滤器对GW103K镁稀土合金熔体的过滤净化效果较Al₂O₃好,这是因为镁熔体在浇注时会与Al₂O₃反应,从而造成过滤器烧损和卷入夹杂。降低泡沫陶瓷孔径有利于提高除杂效果。相关工程实践亦表明^[22],经高纯MgO泡沫陶瓷过滤的Mg-Nd-Zn-Zr合金航空发动机铸件可同时通过ASTM E155-64X光探伤标准和EIS117J荧光探伤标准,铸件合格率从0提高到70%。然而,泡沫陶瓷过滤对小尺寸夹杂净化效果有限,且其通道易被夹杂堵塞,对浇注大型铸件并不适用。

外加物理场可以在不接触熔体的前提下通过控制熔体或夹杂物的运动实现纯净化。如:在650℃采用80W的功率超声处理AZ80镁合金熔体60s可获得一定净化效果^[23];采用电磁净化技术能够去除镁合金熔体中最小尺寸为10 μm的非金属夹杂物^[24]。不过在大熔量条件下,采用物理场净化熔体的工程适用性不高。

非熔剂净化不会对熔体产生二次污染,且在熔体处理的过程中不会产生任何废气、废渣,是一种理想的绿色熔体处理工艺。在当前环保压力日趋紧迫的背景下,高效、环保的非/微熔剂熔体净化手段将逐步凸显优势。

2.1.3 复合净化

综上所述,不同的镁稀土合金熔体净化工艺各有特色,其对除渣、除气的效果不尽相同。不难看出,仅单独采取某一种纯净化工艺已经无法满足高性能镁稀土合金铸件对于熔体质量严苛的指标要求。制备高纯净化镁稀土合金熔体必须要借助复合净化的手段,

即在充分考虑不同纯净化工艺特点的基础上,将多种净化工艺相互组合,各取所长。如将旋转喷吹惰性气体复合熔剂精炼、熔剂精炼复合泡沫陶瓷过滤、外加物理场复合熔剂精炼等。

旋转喷吹氩气可将大尺寸夹杂物打碎成为高动能的带有不规则尖角状的微细夹杂,有利于夹杂物克服流体阻滞向熔剂高速迁移。试验证明,对GW103K合金进行旋转喷吹氩气结合1%JDMJ精炼熔剂净化处理后,夹杂物体积分数降低68%,净化后合金抗拉强度和伸长率分别提高27.5%和471.4%^[25]。王玮^[21]利用JDMJ+5%GdCl₃熔剂精炼配合孔径为20 ppi的Al₂O₃泡沫陶瓷过滤对GW103K回收料熔体进行净化,净化后的合金抗拉强度至少提升60 MPa。这主要是因为当沉降时间不足或被熔剂包覆的夹杂物密度与熔体相差不大时,泡沫陶瓷过滤便能过滤掉悬浮于镁液之中的夹杂物或部分液态熔剂。

龙思远^[25-26]根据镁合金中夹杂物的特性,开发了适用于镁熔体的无熔剂连续精炼新方法。通过将气体精炼、惯性分离、自然沉降、逆向过滤、凝析净化等多项无熔剂净化技术相结合,设计研发出针对镁合金熔体制备供应及其废料重熔回收的一体式熔炼炉,相关技术原型如图2所示。工程实践表明,通过该一体炉制备出的ZM6镁稀土合金的固态夹杂体积分数小于0.16%,且合金中尺寸小于7 μm的夹杂数量大幅度降低^[25]。

较单一净化而言,复合净化对不同尺寸的夹杂适应性更强,还能通过发挥各种净化工艺的优势协同除去各类夹杂物、气体、溶解氢等,大幅提升镁稀土合金熔体的纯净度,这将是镁稀土合金熔体净化未来主要的发展方向之一。

2.2 细化处理

晶粒细化能够同时提高合金的强度和塑性。镁稀土合金的应力集中因子 k_t 高达250 MPa·μm^{1/2}^[27],由霍尔佩奇关系可知晶粒细化对镁稀土合金性能的提升效果将更加显著。另外,目前大型复杂镁稀土合金砂

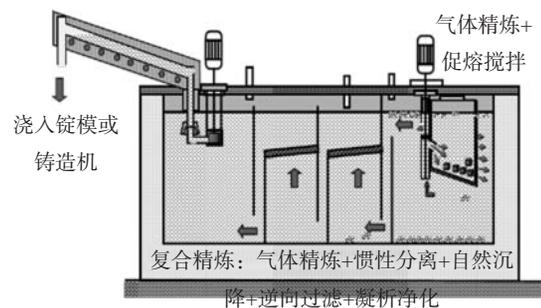


图2 无熔剂复合精炼技术原型

Fig. 2 Schematic diagram of flux-free composite refining technology

型铸件已用于航空航天、国防军工等领域，实现装备减重。然而，因熔体总热量高、砂型冷却速度缓慢而导致晶粒明显粗化^[28]。因此，对镁稀土合金熔体进行细化处理是提高合金铸件服役性能和稳定性的关键途径。目前，针对镁稀土合金熔体的细化处理主要有化学细化、物理细化及复合细化三种方法。

2.2.1 化学细化

化学细化主要是通过合金化或微合金化的手段，通过向合金中引入可作为异质形核基底的颗粒或能在固液界面前沿产生强烈成分过冷效应的合金元素，从而提高合金在凝固过程中的形核率、减缓枝晶长大速度，实现晶粒细化。

(1) Zr细化法。Zr在镁合金中有两种存在形式，即未溶解的颗粒Zr和溶解于镁基体中的溶质原子Zr。一方面，Zr与Mg晶格常数非常接近，尺寸合适的颗粒Zr可作为 α -Mg的异质形核核心，提高镁液在凝固过程中的形核率；另一方面，溶质原子Zr可在固液界面前沿产生强烈的成分过冷效应，其对 α -Mg枝晶的生长抑制因子达38.29（质量分数为1%时），远高于镁中其他的合金化元素^[29]。因此，Zr目前是镁稀土合金中最常用、最有效的细化孕育剂。图3反映了不同Zr含量对砂型铸造GW103K合金的晶粒尺寸的影响^[30]。

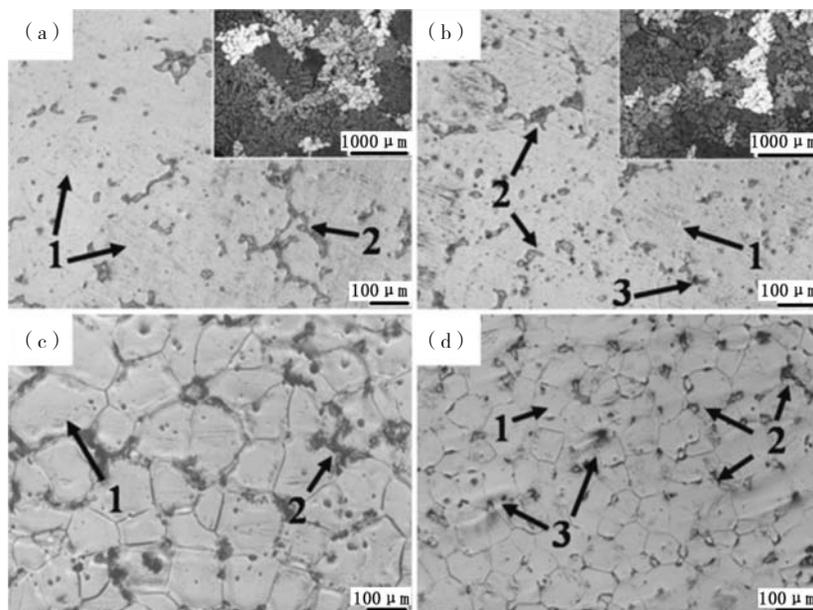
目前，向镁合金中加Zr主要是通过Mg-Zr中间合金的形式。然而Mg-Zr中间合金的细化效果存在明显的细化衰退现象，即熔体加Zr后随着静置时间的延长，合金晶粒有逐渐粗化的趋势。进一步研究表明，其细化

衰退机理主要是Zr会在静置过程中自发沉降及被反应损耗^[31-32]。一方面，Zr的化学活性高，不仅能与熔体中Fe、Ni、Si、Al、Mn等元素形成稳定化合物^[33]（特别是用钢坩埚将熔体加热到750℃以上时，熔体中的Fe会加速其反应消耗Zr），Zr还能与炉气及熔剂分解产物中的H₂、O₂等气体反应损耗^[34]。另一方面，由于Zr的密度约为镁液的4倍，颗粒Zr会在熔体中发生沉降而损耗。Qian^[35]基于斯托克斯沉降理论推导了Zr颗粒在镁液中沉降距离的表达式：

$$S = \frac{g(\rho_{Zr} - \rho_{Mg})d_p^2 t}{18\eta} \quad (5)$$

式中， g 是重力加速度，上式主要描述了直径为 d_p 、密度为 ρ_{Zr} 的Zr颗粒在时间 t 内在密度为 ρ_{Mg} 、粘度为 η 的镁液中所沉降的距离 S 。由此可见，Zr颗粒尺寸越大，其沉降速度也越大，这会显著降低Zr的收得率、加速其细化衰退。研究表明，对Mg-Zr中间合金进行大塑性变形等预处理工艺^[36-37]也能够有效细化Zr颗粒尺寸、改善Zr颗粒的分布，从而抑制Zr颗粒在熔体中的沉降，提高Zr细化效果。同时在实际工程实践中，为了保证Zr颗粒向镁液中充分溶解、扩散，Mg-Zr中间合金的加入温度一般高达760~780℃，且需要在高温下长时保温。

采用Zr盐替代Mg-Zr中间合金不仅可以显著降低Zr温度，而且能有效延缓Zr的细化衰退效应。研究表明，ZrB₂^[38]、K₂ZrF₆^[39]等Zr盐均对镁稀土合金具有良好的细化效果。然而，Zr盐及其反应产物易残留在镁熔体中形成夹杂且不易被精炼剂润湿捕获，因此可能会降低合金熔体的纯净化程度。



(a) 不添加Zr；(b) 添加0.19%Zr；(c) 添加0.39%Zr；(d) 添加0.61%Zr

图3 砂型铸造Mg-10Gd-3Y-xZr合金的显微组织

Fig. 3 Microstructure of sand-casting Mg-10Gd-3Y-xZr alloy

(2) Al细化法。向镁稀土合金中加入少量Al后晶粒也会得到明显细化。与Zr有所不同的是, Al元素会与合金中的稀土元素发生如下反应:



其中 Al_2RE 与 α -Mg的晶格常数较为接近, 因此 Al_2RE 可以作为 α -Mg基体的异质形核核心, 如 $\text{Al}_2\text{Gd}^{[40]}$ 、 $\text{Al}_2\text{Y}^{[41]}$ 、 $\text{Al}_2\text{Sm}^{[42]}$ 及 $\text{Al}_2\text{Ce}^{[43]}$ 等。可以发现, Zr加入镁稀土合金中不会参与反应生成新相而是直接作为形核核心, Al元素则是首先与稀土元素发生原位反应生成形核核心, 这正是镁稀土合金Al细化法和Zr细化法不同之处。同时, 向Mg-Gd-Y系合金中加入Al后还会促进18R型长周期堆垛有序相(LPSO)生成, 这种LPSO相的具体成分被证实为 $\text{MgAl}_7\text{Gd}_9\text{Y}_{3.1}^{[44]}$ 。图4为不同Al添加量条件下Mg-10Gd-3Y-xAl合金的显微组织^[45]。经EDS和EBSD证实 $\text{Al}_2(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})$ 是 α -Mg基体的有效形核核心。同时, Al_2RE 的粒径被认为是影响其细化效果的主要因素之一, 其最佳细化效果对应的粒径约为6~6.5 μm 。而当 Al_2RE 的粒径小于2 μm 时, 因其很难在熔体中稳定存在而不能作为有效的异质形核核心。与用Zr细化镁稀土合金的不同之处还在于, 冷却速度对含Al的镁稀土合金中的 Al_2RE 颗粒的尺寸、数密度会产生显著影响, 从而影响 Al_2RE 对 α -Mg的异质形核效果^[40]。

2.2.2 物理细化

物理细化是在不改变镁稀土合金成分的基础上, 利用机械搅拌、外加物理场等方式, 向合金熔体中施加一定的能量作为形核功促使晶核提前形成, 或使成长中的枝晶被破碎而提高有效晶核数目, 从而达到晶粒细化的效果。

对Mg-6Zn-0.5Y-2Sn合金进行超声熔体处理发现, 超声处理能通过空化效应、声流效应同时降低晶粒和第

二相的尺寸, 晶粒和第二相的形态也得到了改善^[46]。脉冲磁场不仅能够显著细化Mg-Zn-Y合金的显微组织, 还能提高Zn、Y元素在基体中的固溶度^[47]。

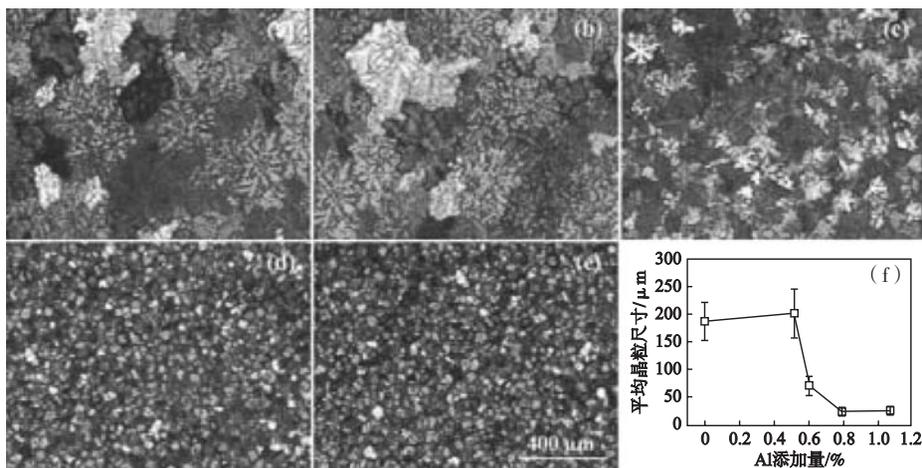
2.2.3 复合细化

前已述及, 对熔体进行化学细化处理时所形成的异质形核核心的尺寸、分布对其细化效果影响很大。如Zr颗粒在镁稀土合金熔体中的聚集、沉降会严重影响其异质形核能力。为了抑制形核基底发生团聚、改善其尺寸及分布, 大量学者探索了镁稀土合金中物理与化学方法的复合细化效果。即首先通过化学细化引入异质形核核心, 再对熔体施加物理场以辅助提高异质形核核心的细化潜力。如将脉冲电流与Zr复合细化^[30]、功率超声与Zr复合细化^[48]、功率超声与Al复合细化^[49]等。

研究表明, 超声熔体处理可以有效提高Zr的收得率, 且超声处理后的Mg-Zr合金中Zr颗粒和溶质原子Zr的数量均被提高, 晶粒细化的效果更加显著^[48]。尽管Mg-Sm-Al熔体中原位生成的异质形核核心 Al_2Sm 的尺寸、数密度等参数主要是由凝固工艺条件决定, 但是当超声与 Al_2Sm 协同作用时能够增加熔体中有效形核核心的数量, 合金的伸长率最大可提高312%^[49]。

2.3 均质化处理

与常规系列镁合金所不同的是, 镁稀土合金中各组元密度差异较大, 如稀土元素、异质形核颗粒(Zr、 Al_2RE 等)的密度均较镁液大, 因此稀土元素与异质形核颗粒易在镁熔体中发生沉降而产生比重偏析, 降低镁稀土合金熔体的均质化程度。另外, 高化学活性的稀土元素与细化质点还极易与熔剂、夹杂物等产生交互作用而发生迁移、聚集, 加剧了熔体成分的不均匀程度。当镁稀土合金熔体的低均质性通过浇



(a) 不添加Al; (b) 添加0.47% Al; (c) 添加0.62% Al; (d) 添加0.83% Al; (e) 添加1.08% Al; (f) 晶粒尺寸变化

图4 Mg-10Gd-xAl合金显微组织

Fig. 4 Microstructure of Mg-10Gd-xAl alloy

注“遗传”到铸件后,会导致铸件中产生宏观偏析。宏观偏析的存在使得铸件整体很难同时达到理想的固溶状态,提高了后续热处理的难度,严重影响了镁稀土合金铸件的均质化制备,降低了镁稀土合金铸件的服役可靠性。

Nagasivamuni^[48]发现在熔炼过程中Zr会在镁液中沉降并最终在坩埚底部形成一层“Zr渣”,而超声处理能够提高Zr在熔体中分布的均质程度及其收得率。

Tong^[8]和Wang^[50]等通过从镁稀土合金铸锭不同高度取样发现稀土元素在铸锭高度方向上发生了沉降。此外,稀土元素在Mg-Gd-Y-Zn-Zr半连续铸锭的径向方向也会发生宏观偏析^[51]。超声、磁场、机械搅拌均能够促使熔体产生强力对流,提高熔体中物质场、能量场的均质程度,显著改善镁稀土合金熔体中的偏析情况。图5所示为通过外加物理场提高镁熔体均质化程度的技术模型^[8]。

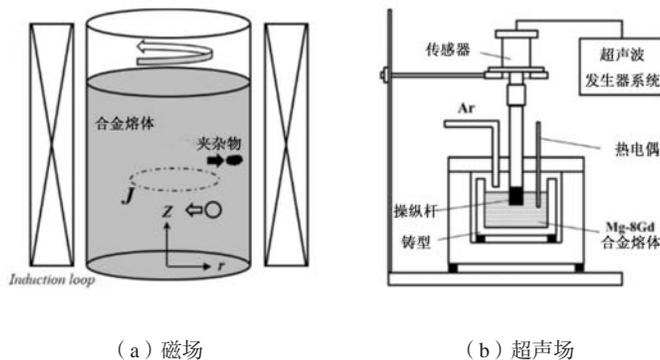


图5 镁熔体物理场均质化处理模型

Fig. 5 Schematic diagram of homogenization treatment for magnesium melt by external physical field

尽管上述研究结论对于提升镁稀土合金熔体均质化程度有一定参考意义,但随着镁稀土合金的应用领域逐步向大尺寸、整体结构铸件转变,对大容量熔体施加能量场的工程适应性并不强。故在满足工程适应性条件下如何提高大熔体镁稀土合金熔体的均质化程度,是本领域急需解决的关键问题之一。

3 熔体处理对镁稀土合金性能的影响

熔体处理工艺不仅能够显著降低熔体中的渣、气、杂质元素的含量,还能调整合金熔体的组分,影响其流动特征及凝固行为,最终达到优化合金组织、提高合金性能的根本目的。本节主要详述了不同熔体处理工艺对合金铸造工艺性能、力学性能及腐蚀性能的影响及其相关机制。

3.1 铸造工艺性能

3.1.1 流动性能

加入适量稀土元素能降低镁合金的液相线温度,使合金在流动过程中维持液态的时间更长,有利于提高熔体流动性。研究表明,加入1%的混合稀土能够使AZ31镁合金液相线和结晶温度范围均降低46℃,合金熔体的流动性提高22.5%^[52]。但是当熔体中悬浮的稀土氧化物无法被常规镁合金精炼剂润湿时,残留的稀土氧化物夹杂反而会降低熔体的流动性。

高洪涛^[53]较早研究了熔剂精炼对镁合金熔体流动性能的影响。研究发现随着熔剂用量的增加,精炼后的镁熔体的流动性呈现先升高后降低的趋势。黄玉光^[54]研究了不同精炼剂种类(RJ-6、JDMJ)及稀土氯化物(GdCl₃、YCl₃)用量对Mg-10Gd-3Y-0.5Zr镁合金熔体流动性的影响,结果如表4所示。研究表明,熔剂精炼能够显著降低镁稀土合金熔体中氧化夹杂的体积分数。净化后的合金液粘度被降低,其流动充型能力故而被提高。经JDMJ+5%YCl₃精炼后的GW103K合金的流动性较精炼前提高62.8%。然而随着稀土氯化物用量的增加,熔体中将残存少量的液态熔剂,导致精炼效果变差,因此镁液的流动性反而降低。

表4 熔剂净化前后Mg-10Gd-3Y-0.5Zr合金的流动性
Table 4 The fluidity of Mg-10Gd-3Y-0.5 Zr alloy melt before and after flux purification

试样	精炼剂组成	浇注温度/℃	模具温度/℃	流动试样长度/mm
1	未精炼			780
2	JDMJ			837
3	JDMJ+5GdCl ₃			820
4	JDMJ+10GdCl ₃			585
5	JDMJ+5YCl ₃	750	400	1 270
6	JDMJ+10YCl ₃			647
7	RJ-6			828
8	RJ-6+5GdCl ₃			1 113
9	RJ-6+5YCl ₃			815

为了进一步证实精炼净化对镁稀土合金熔体流动性能的影响,黄玉光^[55]还对GWK103合金流动性试样长度与其中夹杂物的体积分数之间的关系进行了统计。从图6可以发现,随着合金中夹杂物数量的降低,合金的流动性试样长度显著提高,即可证明通过精炼净化有利于提高合金流动充型能力。

对镁稀土合金进行细化处理也能够提高合金熔体的流动性。研究发现Mg-10Gd-3Y-0.2Zr合金熔体的流动性较Mg-10Gd-3Y合金提高了57.9%^[55]。加Zr细化后的合金熔体流动性提高的主要原因有两个:加Zr降低了合金的液相线温度,从而使合金在流动过程中维持液态的时间更长;同时,Zr的加入提高了合金在流动过程中的形核率,抑制了粗大树枝晶的形成,促进合金晶粒向细小的等轴晶转变,降低了合金液在流动过程中的粘滞阻力,从而提高其流动充型能力。

3.1.2 热裂行为

随着镁稀土合金铸件不断向大尺寸、复杂结构、薄壁化的方向发展,热裂倾向性即成为了镁稀土合金工业化进程中最重要的考核指标之一。液膜理论认为热裂纹形成的主要机制是合金在凝固阶段后期,随着固相体积分数逐渐增大,封闭枝晶间形成的一层液膜在铸件收缩产生的拉应力作用下被撕裂而成^[56]。如图7所示^[57],在Mg-Nd、Mg-Ce、Mg-La合金中,结晶温度区间随着稀土元素含量的提高而先增加后减少。而合金结晶温度区间越大则其在热裂敏感区的停留时间(固相体积分数 f_s 满足 $0.9 < f_s < 0.99$)就越长,因而随着稀土元素含量的提高,合金热裂倾向也先升高后降低。

在镁稀土合金液流动及凝固过程中,生长中的枝晶会不断将MgO、RE₂O₃向晶间残余液相中推移。而这些氧化物夹杂会存在不利于晶间液相的流动及补缩,因而会提高合金的热裂倾向性。黄玉光^[55]研究发现净化处理有利于减少Mg-10Gd-3Y-0.5Zr合金中的氧化夹杂

数量,从而降低合金热裂倾向。在使用JDMJ+5YCl₃熔剂精炼后,合金的热裂性参数从8降至0。表5总结了通过不同熔剂精炼后的GW103K合金的热裂性参数^[55]。

镁稀土合金的晶粒尺寸及形貌也对其热裂倾向有显著影响^[58-59],熔体细化处理可以降低合金的热裂倾向性。如图8所示^[60],加Zr细化后的Mg-4.5Zn-0.4Y合金晶粒得到显著细化,热裂倾向性也被降低。这主要是由于熔体细化处理可以降低合金在凝固过程中的收缩量和晶界处的局部应力,同时还能延长晶间残余液相的流动时间。

3.2 力学性能

合金中的夹杂物与基体之间的力学性能存在较大差距,在受力过程中,因基体与夹杂的变形程度不一致而产生不协调变形,微裂纹易提前萌生且沿夹杂物与基体的界面处扩展,严重降低材料的拉伸性能、断裂韧性及疲劳性能。夹杂物的存在还破坏了基体的连续性,限制了其他强化方式的作用效果。吴国华^[61]深入探讨了GW103K镁稀土合金中的夹杂与气孔及位错之

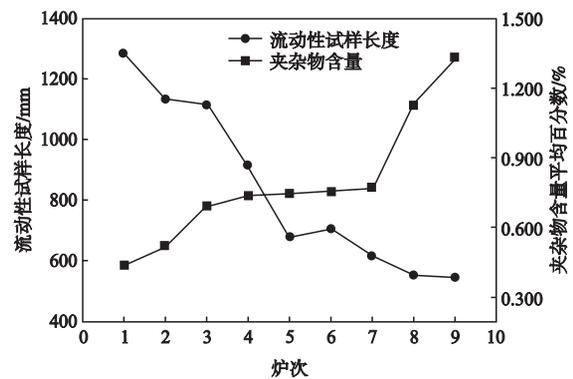
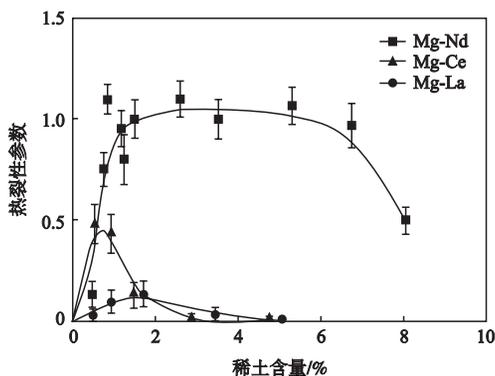
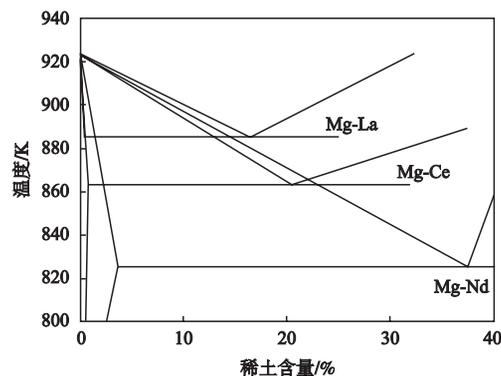


图6 GW103K合金熔体中夹杂物含量与其流动试样长度的对应关系

Fig. 6 Correspondence between the content of inclusions in GW103K alloy melt and the length of its flowing sample



(a) 二元镁稀土合金的热裂性参数随稀土含量的变化



(b) 几种镁稀土合金的固相线和液相线

图7 二元镁稀土合金的热裂性参数随稀土含量的变化及几种镁稀土合金的固相线和液相线

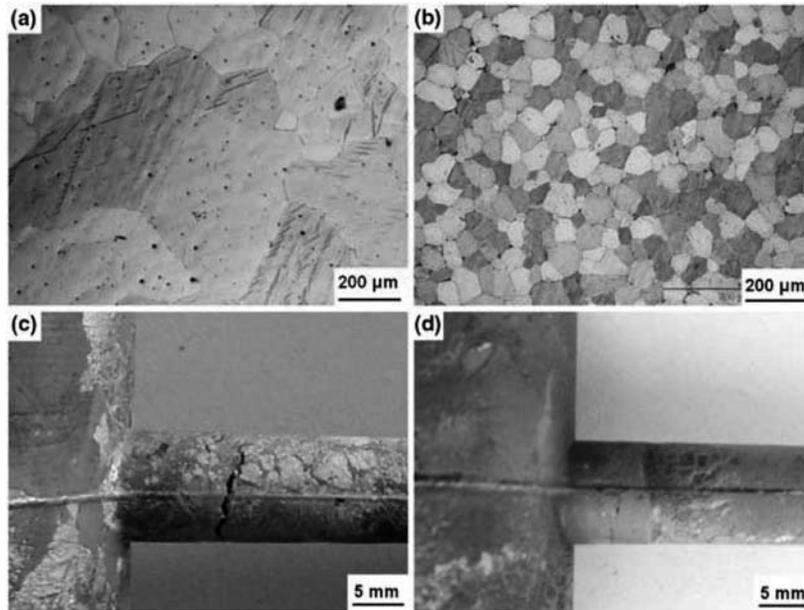
Fig. 7 (a) Hot tearing index of binary Mg-RE alloys, (b) overlaid phase diagrams of Mg-RE alloys assuming straight liquidus and solidus lines

间的交互关系。研究表明在夹杂与基体的界面处往往还存在较多显微孔洞，表现出“渣气相生”的现象，如图9所示。在受力过程中，因夹杂物的变形程度较小，大量位错会在夹杂处聚集而形成应力集中，最终导致材料提前断裂失效。

因此，大量学者基于镁稀土合金的熔体净化工艺开展研究，通过熔体处理降低熔体中夹杂物的含量，挖掘镁稀土合金的性能潜力。图10综合了目前熔剂净化、非熔剂净化及复合净化工艺对铸造GW103K镁稀土合金力学性能的影响^[21, 62]。可见熔剂净化后的合金力学性能不够稳定，且部分经熔剂净化后的合金力学性能反而低于未净化处理的合金，这可能是由于液态熔剂在熔体中残留所导致的。而非熔剂净化方式对镁稀土合金力学性能的提升不够明显，因为泡沫陶瓷

表5 熔剂净化前后GW103K合金的热裂倾向性
Table 5 Hot cracking tendency of GW103K alloy before and after flux purification

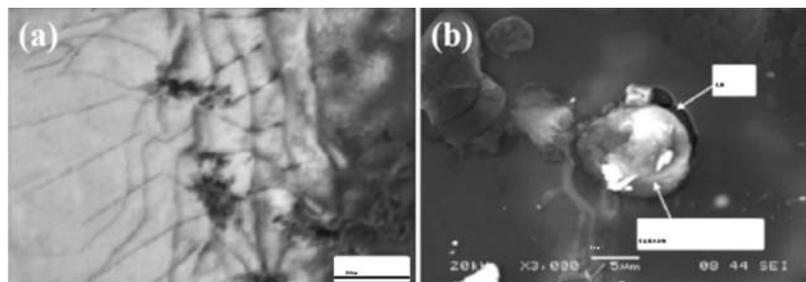
试样	精炼剂组成	浇注温度/℃	模具温度/℃	热裂性参数
1	未精炼			8
2	JDMJ			4
3	JDMJ+5GdCl ₃			4
4	JDMJ+10GdCl ₃			8
5	JDMJ+5YCl ₃	750	150	0
6	JDMJ+10YCl ₃			8
7	RJ-6			16
8	RJ-6+5GdCl ₃			0
9	RJ-6+5YCl ₃			16



(a) 不含Zr的光学显微形貌；(b) 含0.2%Zr的光学显微形貌；(c) 不含Zr的宏观形貌；(d) 含0.2%Zr的宏观形貌

图8 加Zr细化对Mg-4.5Zn-0.4Y合金的晶粒尺寸及其热裂倾向性的影响

Fig. 8 Optical micrographs (a, b) and macro photographs (c, d) showing the effect of grain refinement by Zr on HTS of Mg-4.5Zn-0.4Y-xZr alloy



(a) 夹杂与位错的交互关系

(b) 夹杂与气孔的共生形貌

图9 夹杂与位错的交互关系及夹杂与气孔的共生形貌

Fig. 9 The interaction between inclusion and dislocation (a), and morphology of the interface of inclusion and gas blowhole (b)

过滤并不能将合金熔体中的小尺寸夹杂除去，而旋转喷吹氩气对大尺寸夹杂的净化能力很弱，这两种净化工艺单独作用时很难有效降低夹杂物的体积分数。将熔剂净化与非熔剂净化工艺相结合后，熔体中不同尺寸的夹杂物均能够得到有效去除，净化后的合金抗拉强度和伸长率均得到显著提升。

3.3 腐蚀性能

镁合金化学性质活泼，电极电位较低。同时，镁基体与夹杂物之间的电负性差异较大，两者可组成电偶对而形成电偶腐蚀，严重降低合金的耐蚀性能。对含明显夹杂的GW103K合金进行盐水浸泡腐蚀，实验发现合金中的腐蚀主要是从夹杂物处发生并逐渐向四周扩

展，如图11所示^[21]。因此，通过熔体纯化处理降低熔体氧化夹杂含量，有利于提高镁稀土合金的耐蚀性能。

表6总结了通过不同熔剂净化后的GW103K镁稀土合金的电化学性能及其腐蚀速率^[16, 17, 21]。净化后的合金腐蚀速率明显降低，这表明夹杂物含量是影响镁稀土合金腐蚀性能的主要因素之一。当向熔剂中添加5%稀土氯化物后，熔剂净化能力提高，有利于进一步提高合金的耐腐蚀性能。而当稀土氯化物添加量较大时，熔体中残留的液态熔剂及Cl⁻都会显著恶化镁稀土合金的腐蚀性能。在真空环境下利用不锈钢过滤网对Mg-Gd-Y-Zr进行过滤净化处理，净化后的合金中夹杂物的平均尺寸由12.7 μm降低到2.0 μm，其盐雾腐蚀速率也由净化前的38.8 g/(m²·d)降低到2.4 g/(m²·d)。

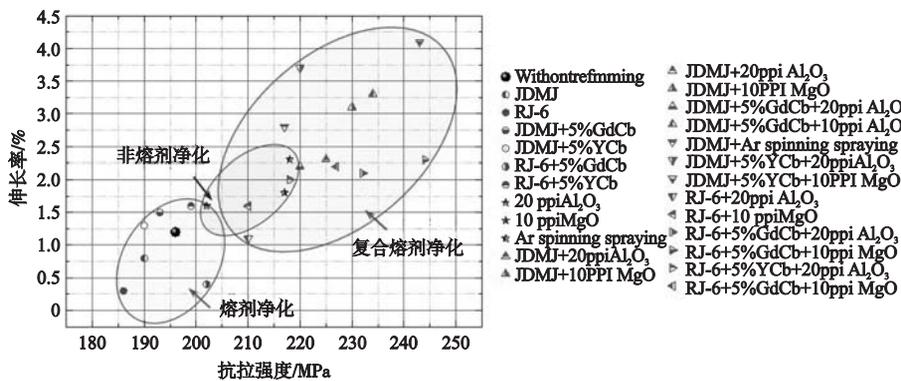


图10 不同熔体纯净化工艺对铸造GW103K合金力学性能的影响

Fig. 10 Effect of different purification processes on mechanical properties of as-cast GW103K alloy

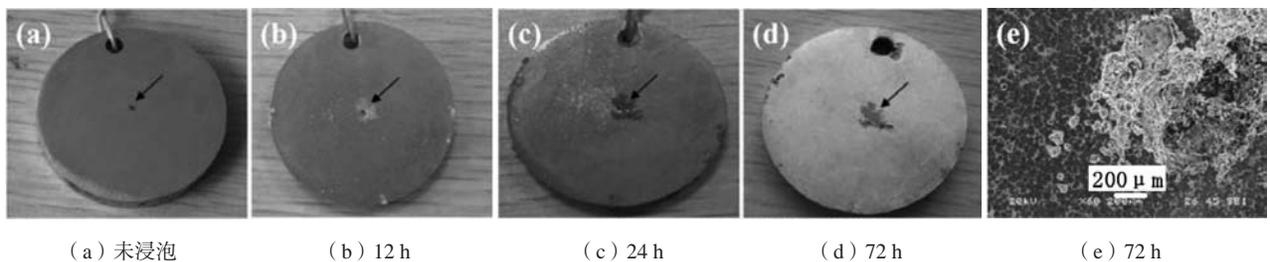


图11 含典型非金属夹杂的GW103K镁稀土合金经盐水浸泡腐蚀不同时间后的表面形貌

Fig. 11 Surface morphology of GW103K alloy with typical non-metallic inclusions after being immersed in salt water for different times

表6 不同熔剂纯净化对GW103K合金电化学性能及腐蚀速率的影响

Table 6 Effect of varying flux purification on electrochemical performance and corrosion rate of GW103K alloy

纯净化工艺	开路电位/V	腐蚀电位/V	高频阻抗频谱半径/(ohm·cm ²)	腐蚀速率/(mg·cm ⁻² ·d ⁻¹)
未净化	-1.80	-1.82	289.83	2.0
JDMJ	-1.70	-1.61	1 000	1.3
RJ-6	-1.73	-1.69	946.09	1.9
JDMJ+5%GdCl ₃	-1.64	-1.61	1 000.7	1.1
JDMJ+10%GdCl ₃	—	—	—	1.4
JDMJ+5%YCl ₃	-1.69	-1.65	1 000	1.0
JDMJ+10%YCl ₃	—	—	—	1.2
RJ-6+5%GdCl ₃	-1.707	-1.70	2 324.854	1.5
RJ-6+5%YCl ₃	-1.68	-1.74	1 604.7	1.6

4 结语与展望

随着航空航天、交通运输等行业的飞速发展，轻质高性能镁稀土合金已逐渐成为相关领域装备轻量化的明星材料。然而，当前镁稀土合金熔体制备质量还不够稳定，氧化夹杂、细化衰退、低均质化程度等问题严重限制了镁稀土合金的工业化应用。因此，在充分研究熟悉镁稀土合金特性的基础上，开发、优化相应的熔体处理工艺，对改善镁稀土合金制件服役性能，继而提高其在相关应用领域的竞争力大有裨益。综上所述，在后续研究工作中有如下几点值得重点关注。

(1) 目前镁稀土合金熔剂精炼效果仍不够稳定。后续需深入探讨各类稀土夹杂物、精炼介质与熔体的多相界面的物化反应规律，开发针对镁稀土合金熔体中特征夹杂物的新型净化介质，从而提高熔剂精炼的分离净化效果。

(2) 镁锆中间合金对镁稀土合金的细化衰退效应明显，且工程实践中加Zr温度较高，工艺流程繁冗。后续可针对镁稀土合金特性结合物理、化学细化工艺开发新型低温细化处理技术，提高细化效果、延长衰退时间。

(3) 镁稀土合金熔体的纯净化、细化和均匀化处理工艺之间存在相互影响，如稀土元素、细化质点在熔剂净化工艺后的静置过程中发生沉降，降低了熔体的细化孕育处理效果和均质化程度。后续应深入研究不同熔体处理工艺之间存在的冶金交互作用，为高质量、大熔量镁稀土合金工业化制备奠定理论基础。

(4) 常规熔剂净化过程中产生的毒害气体、精炼废渣会对环保构成巨大威胁。后续应加强镁稀土合金复合净化研究，开发无/微熔剂复合净化技术以减少熔剂用量、缓解环保压力。同时，还需针对镁稀土合金熔体精炼废渣、废气同步展开无害化处理研究，实现熔体的绿色处理与制备。

参考文献:

- [1] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 高性能镁合金凝固组织控制研究现状与展望 [J]. 金属学报, 2018, 54 (5): 28-37.
- [2] 陈志, 李全安, 刘文健, 等. Gd在耐热镁合金中的应用及研究进展 [J]. 铸造, 2013, 62 (1): 33-36.
- [3] LIU W, ZHOU B, WU G, et al. High temperature mechanical behavior of low-pressure sand-cast Mg-Gd-Y-Zr magnesium alloy [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7 (4): 597-604.
- [4] NODOOSHAN H, WU G, LIU W, et al. Effect of Gd content on high temperature mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 651: 840-847.
- [5] 丁文江, 吴国华, 李中权, 等. 轻质高性能镁合金开发及其在航天航空领域的应用 [J]. 上海航天, 2019, 36 (2): 5-12.
- [6] OUYANG S, YANG G, QIN H, et al. High temperature creep behavior and creep microstructure evolution of T6 state Mg-15Gd alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 780: 139138.
- [7] ČÍŽEK J, PROCHÁZKA I, SMOLA B, et al. Influence of deformation on precipitation process in Mg-15wt.%Gd alloy [J], Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430: 92-96.
- [8] TONG X, YOU G, WANG Y, et al. Effect of ultrasonic treatment on segregation and mechanical properties of as-cast Mg-Gd binary alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 731: 44-53.
- [9] 刘斌, 刘顺华, 金文中. 稀土在镁合金中的作用和影响 [J]. 上海有色金属, 2003, 24 (1): 27-31.
- [10] BARIN I, SAUERT F, SCHULTZER E, et al. Thermochemical data of pure substances [M]. 1995.
- [11] LUO K, ZHANG L, WU G, 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.
- [12] 吴国华, 孙明, 王玮, 等. 镁合金纯净化研究新进展 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20 (6): 1021-1031.
- [13] 丁文江. 镁合金科学与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [14] 辛仕伟, 冯志军, 苏鑫, 等. 镁合金熔体保护与净化的研究与进展 [C]// 2019中国铸造活动周, 2019.
- [15] SUSEELAN N, MITTAL M. Rare Earths in magnesium alloys [J]. Materials Science Forum, 1991, 30: 89-104.
- [16] WANG W, WU G, WANG Q, et al. Gd contents, mechanical and corrosion properties of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy purified by fluxes containing GdCl₃ additions [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 507 (1-2): 207-214.
- [17] WANG W, HUANG Y, WU G, et al. Influence of flux containing YCl₃ additions on purifying effectiveness and properties of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 480 (2): 386-391.
- [18] 高洪涛, 吴国华, 樊昱, 等. CeCl₃对含Ce镁合金精炼过程中Ce损耗量的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15 (12): 2003-2008.
- [19] WU G, GUO H, ZENG X, et al. Effect of LaCl₃ on the structure and properties of magnesium alloys [J]. Materials Science Forum, 2005, 488-489: 111-114.

- [20] MEI J, LIU WC, W GH, et al. Effect of rotating gas bubble stirring process parameters on purifying effectiveness and mechanical properties of sand-cast Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy [J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30: 224-232.
- [21] 王玮. Mg10Gd3Y0.5Zr合金复合净化行为研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [22] 黄伯杰, 王薇薇. 泡沫陶瓷过滤技术在高标准镁合金铸件生产中的应用研究 [J]. *特种铸造及有色合金*, 1995 (2): 19-21.
- [23] 张志强, 乐启焱, 崔建忠, 等. 超声场作用下镁合金熔体净化工艺 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2010 (11): 988-991.
- [24] 李英虹, 许光明, 崔建忠. 电磁场对镁合金熔体的净化作用 [J]. *轻合金加工技术*, 2008 (7): 24-27.
- [25] 查吉利. 镁熔体无熔剂连续精炼理论及关键技术研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [26] 龙思远, 查吉利, 游国强. 压铸镁合金气体保护连续熔化浇注技术与设备 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2007 (S1): 186-190.
- [27] ZHANG H, FAN J, ZHANG L, et al. Effect of heat treatment on microstructure, mechanical properties and fracture behaviors of sand-cast Mg-4Y-3Nd-1Gd-0.2Zn-0.5Zr alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 677: 411-420.
- [28] WANG D, FU P, PENG L, et al. Development of high strength sand cast Mg-Gd-Zn alloy by co-precipitation of the prismatic β' and β 1 phases [J]. *Materials Characterization*, 2019, 153: 157-168.
- [29] SUN M, STJOHN D, EASTON M, et al. Effect of cooling rate on the grain refinement of Mg-Y-Zr alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2020, 51 (1): 482-496.
- [30] 庞松. 砂型铸造Mg-Gd-Y合金凝固行为与晶粒细化机制研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- [31] STJOHN D, EASTON M, QIAN M, et al. Grain refinement of magnesium alloys: a review of recent research, theoretical developments, and their application [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, 44: 2935-2949.
- [32] ALI Y, QIU D, JIANG B, et al. Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: a review article [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 619 (10): 639-651.
- [33] CAO P, QIAN M, STJOHN D, et al. Uptake of iron and its effect on grain refinement of pure magnesium by zirconium [J]. *Metal Science Journal*, 2004, 20 (5): 585-592.
- [34] HORST F, BARRY M. *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications* [M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 2006: 128-143.
- [35] MA Q, ZHENG L, GRAHAM D, et al. Settling of undissolved zirconium particles in pure magnesium melts [J]. *Journal of Light Metals*, 2001, 1 (3): 157-165.
- [36] VISWANATHAN S, SAHA P, FOLEY D, et al. Engineering a more efficient zirconium grain refiner for magnesium [J]. *Magnesium Technology 2011*, 2011: 559-564.
- [37] WANG C, SUN M, ZHENG F, et al. Improvement in grain refinement efficiency of Mg-Zr master alloy for magnesium alloy by friction stir processing [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2014 (2): 239-244.
- [38] ZHANG Z, ZHANG Y, ZHANG J, et al. Effect of ZrB₂-modified on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y-Mn alloy [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2018, 6 (3): 255-262.
- [39] SUN M, WU G, DAI J, et al. Grain refinement behavior of potassium fluozirconate (K_2ZrF_6) salts mixture introduced into Mg-10Gd-3Y magnesium alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 494 (1-2): 426-433.
- [40] DAI J, EASTON M, ZHANG M, et al. Effects of cooling rate and solute content on the grain refinement of Mg-Gd-Y alloys by aluminum [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45A: 4665-4678.
- [41] QIU D, ZHANG M, TAYLOR J, et al. A new approach to designing a grain refiner for Mg casting alloys and its use in Mg-Y-based alloys [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57 (10): 3052-3059.
- [42] WANG C, DAI J, LIU W, et al. Effect of Al additions on grain refinement and mechanical properties of Mg-Sm alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 620: 172-179.
- [43] JIANG Z, JIANG B, ZENG Y, et al. Role of Al modification on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-6Ce alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 645: 57-64.
- [44] DAI J, ZHU S, EASTON M, et al. Precipitation process in a Mg-Gd-Y alloy grain-refined by Al addition [J]. *Materials Characterization*, 2014, 88: 7-14.
- [45] DAI J, ZHU S, EASTON M, et al. Heat treatment, microstructure and mechanical properties of a Mg-Gd-Y alloy grain-refined by Al additions [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 576: 298-305.
- [46] XUE H, XING Z, ZHANG W, et al. Effects of ultrasonic treatment on microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-0.5Y-2Sn alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26 (7): 1826-1834.
- [47] ZHANG L, ZHOU W, HU P, et al. Microstructural characteristics and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloy containing icosahedral quasicrystals phase treated by pulsed magnetic field [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 868-874.
- [48] NAGASIVAMUNI B, WANG G, STJOHN D, et al. Effect of ultrasonic treatment on the alloying and grain refinement efficiency of a Mg-Zr master alloy added to magnesium at hypo- and hyper-peritectic compositions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2019, 512: 20-32.
- [49] CHEN X, JIA Y, LE Q, et al. The interaction between in situ grain refiner and ultrasonic treatment and its influence on the mechanical properties of Mg-Sm-Al magnesium alloy [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9 (4): 9262-9270.
- [50] WANG B, YANG Y. Microstructure refinement of Mg-Gd-Y-Zr alloy under pulsed magnetic field [J]. *钢铁研究学报: 英文版*, 2012

- (S1) : 446–450.
- [51] LIU X, LE Q, ZHANG Z, et al. Effects of casting process on microstructures and flow stress behavior of Mg-9Gd-3Y-1.5Zn-0.8Zr semi-continuous casting billets [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2014, 2 (4) : 342–348.
- [52] 王东军, 李庆奎, 关绍康, 等. 铈和混合稀土对AZ31镁合金铸造性能的影响[J]. *铸造技术*, 2005 (10) : 977–979.
- [53] GAO H, WU G, DING W, et al. Recycling of magnesium alloy AZ91 scrap by a B₂O₃-containing flux [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 6449–6456.
- [54] 黄玉光, 吴国华, 王玮, 等. 熔剂净化对Mg-Gd-Y-Zr合金流动性的影响 [J], *铸造*, 2009, 58 (2) , 104–107.
- [55] 黄玉光. Mg-Gd-Y-Zr合金的热裂和流动性研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [56] SONG J, PAN F, JIANG B, et al. A review on hot tearing of magnesium alloys [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2016, 4 (3) : 151–172.
- [57] EASTON M, GIBSON M, ZHU S, et al. An a priori hot-tearing indicator applied to die-cast magnesium-rare earth alloys [J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2014, 45 (8) : 3586–3595.
- [58] D'ELIA F, RAVINDRAN C, SEDIKO D, et al. Hot tearing mechanisms of B206 aluminum-copper alloy [J]. *Materials & Design*, 2014, 64: 44–55.
- [59] LI J, CHEN R, MA Y, et al. Hot tearing of sand cast Mg-5wt.% Y-4wt.% RE (WE54) alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2013, 26 (6) : 728–734.
- [60] WANG Z, SONG J, HUANG Y, et al. An investigation on hot tearing of Mg-4.5Zn- (0.5Zr) alloys with Y additions [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46: 2108–2118.
- [61] LIANG M, WU G, DING W, et al. Effect of inclusion on service properties of GW103K magnesium alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21 (4) : 717–724.
- [62] 梅俊. GW103K稀土镁合金熔体复合处理行为研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2015.

Research Status and Prospect of Melt Treatment of Magnesium-Rare Earth Alloy

WU Guo-hua¹, TONG Xin¹, SUI Huai-ming², DING Wen-jiang¹

(1. National Engineering Research Center of Light Alloys Net Forming and State Key Laboratory of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China; 2. Yangzhou Fengming Photoelectric Mew Material Co., Ltd., Yangzhou 225117, Jiangsu, China)

Abstract:

As the demand for lightweight equipment in aerospace, national defense and military industries becomes more and more urgent, the development and application of lightweight, high-strength, heat-resistant magnesium-rare earth (Mg-RE) alloys has become a research focus in the field of magnesium alloys. The development of appropriate melt treatment processes according to the melt characteristics of Mg-RE alloys is the basic guarantee to improve the quality of alloy melts for obtaining high-performance Mg-RE alloy castings. This review article first comprehensively analyzes the characteristics of Mg-RE alloy melt and the difficulties of their melt treatment, and then systematically summarizes the latest research results of melt treatment technology of Mg-RE alloys. The effect of the melt treatment on the key performance indicators of Mg-RE alloys has also been clarified. Finally, the shortages and development trends of the melt treatment technology of Mg-RE alloys are discussed in consideration of their actual application requirements.

Key words:

magnesium-rare earth alloy; melt treatment; purification; refining treatment; homogenization