



中国稀土学报
Journal of the Chinese Society of Rare Earths
ISSN 1000-4343, CN 11-2365/TG

《中国稀土学报》网络首发论文

题目： 稀土 Ce 添加对 Al-Mn 靶材物相转变及应用性能的影响
作者： 鲁飞, 刘树峰, 许亿, 李慧, 张帅, 温永清
网络首发日期： 2022-10-27
引用格式： 鲁飞, 刘树峰, 许亿, 李慧, 张帅, 温永清. 稀土 Ce 添加对 Al-Mn 靶材物相转变及应用性能的影响[J/OL]. 中国稀土学报.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20221026.1605.004.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

稀土 Ce 添加对 Al-Mn 靶材物相转变及应用性能的影响

鲁飞^{1,2*}, 刘树峰^{1,2}, 许亿^{3,4}, 李慧^{1,2}, 张帅^{1,2}, 温永清^{1,2}

(1.包头稀土研究院白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030;

2.稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014030;

3.中国科学院力学研究所, 北京 100190;

4.中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 采用真空感应炉制备不同稀土 Ce 含量 AlMn-Ce 合金靶材。利用 X 射线衍射仪、GSAS 软件、扫描电镜、能谱仪、万能力学试验机和布氏硬度仪分析靶材物相组成、含量、分布规律及合金塑性。同时选用 Al₈₅Mn₁₅-10wt.%Ce 合金靶材进行镀膜试验, 利用掠入射 X 射线衍射仪和动电位极化曲线测试涂层相结构和耐腐蚀性能。结果表明: 未添加 Ce 的 Al₈₅Mn₁₅ 合金中 Al-Mn 化合物形成粗大树枝晶组织, 硬度高, 脆性大, 镀膜过程靶面开裂, 无法使用; 加入稀土 Ce 后, Ce 元素与 Al、Mn 元素优先化合形成 Al₁₀CeMn₂ 初生相, 能够有效制约 Al-Mn 化合物粗化生长, 改善组织均匀性。Ce 含量为 10 wt.% 时, 合金压缩应变率达 2.05%, 塑性最好, 镀膜过程靶面完整; 进一步增加 Ce 含量 (20 wt.% 以上), 过多的 Ce 元素与 Al 化合形成板条状 Al₁₁Ce₃ 初生相, 靶材塑性下降。Al₈₅Mn₁₅-10wt.%Ce 靶材镀膜后形成非晶涂层, 自腐蚀电位为 -0.49V, 自腐蚀电流密度为 $5.1 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$, 表现出良好的耐腐蚀性能。稀土 Ce 添加能够改善 Al₈₅Mn₁₅ 合金脆性, 确保靶材磁控溅射镀膜使用要求; 同时有助于促使 Al-Mn 基涂层在相对较低 Mn (Mn=15at.%) 含量条件下形成非晶结构, 提升涂层耐蚀性能。

关键词: AlMn-Ce; 合金靶材; 塑性; 非晶; 耐蚀性

中图分类号: TB37 **文献标识码:** A

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目 (编号: 2020MS0515), 国家重点研发计划资助项目 (编号: 2021YFB3500100)

作者简介: 鲁飞(1986-), 男, 硕士研究生, 高级工程师

*通讯联系人: 鲁飞, 研究方向: 稀土功能材料, E-mail: yurifeiphy@126.com

Al 涂层表面易钝化, 广泛应用于钢铁^[1, 2]、镁合金^[3, 4]及钎铁硼磁体^[5, 6]表面防护, 是有毒 Cd 涂层的理想替代品^[7]。然而, 与其他能够易钝化金属一样, 特别是在与富 Cl 环境接触时, Al 也容易发生局部腐蚀 (即点蚀)^[8, 9]。通常需要在 Al 涂层基体中添加其它合金元素 (如 Mn、Mo、Cr、Ni、Zn 或 Mg 等) 来提高 Al 的耐点蚀性, 同时改善机械性能^[10-13]。其中 Al-Mn 合金涂层体系中, 通过添加 Mn 元素, 能够形成致密、细小的组织 (甚至是非晶态结构^[14]), 涂层光亮、平整, 具有优异的耐蚀性和装饰性, 备受世人青睐。

现有 Al-Mn 涂层沉积工艺主要以电镀和磁控溅射为主, 其中以磁控溅射研究最为广泛。Reffass 等^[15]采用磁控溅射制备了不同 Mn 含量 (Mn 含量最高达 41at%) 的 Al-Mn 涂层。结果显示 Mn 元素含量小于 10at% 时, 涂层为过饱和 fcc 晶体结构, 当 Mn 元素含量高于 18at% 时, 出现非晶相结构; 继续增加 Mn 元素含量至 26at% 以上时, 转为单一非晶相。Mraied 等^[16, 17]研究表明单一非晶相结构 Al-Mn 涂层耐蚀性能明显高于 Al 固溶体和 Al-Mn 非晶混合相结构; 较高的 Mn 含量 (20.5 at%) 使 Al 的硬度与弹性模量的比值 (H/E) 提高, 同时也增加了 Al 涂层的抗摩擦腐蚀性能。Chen 等^[18]研究了磁控溅射沉积 Al-Mn 非晶涂层 (Mn 含量 21.6at%) 的磨损腐蚀行为, 表明磨损腐蚀后涂层仍保持非晶结构。白巍栋等^[19]研究了不同 Mn 含量磁控溅射 Al-Mn 涂层的物相结构及耐蚀性, 结果显示 Mn 含量增加到 25.78at% 时, 涂层转为非晶态结构, 自腐蚀电流密度达到 $1.198 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$, 继续增加 Mn 含量至 35.67at%, 涂层中析出 Al_8Mn_5 金属间化合物相, 耐蚀性能降低。

上述分析显示 Al-Mn 合金涂层的物相结构及耐蚀性与 Mn 元素含量密切相关。20at% 以上的 Mn 元素含量可以促使磁控溅射 Al-Mn 涂层形成非晶组织, 确保呈现优质耐蚀性能。但需要指出的是, Mn 元素含量偏高 ($\text{Mn} \geq 15\text{at}\%$) 合金组织中金属间化合物相增多, 合金本征脆性增大, 磁控溅射镀膜过程中靶材容易发生开裂、脱落, 无法正常使用。现有非晶态 Al-Mn 涂层大多采用双靶共溅射^[15]或拼接靶材^[16, 19]制备, 涂层制作工艺复杂, 工艺批次稳定性较差, 严重制约了磁控溅射 Al-Mn 涂层在零部件表面防护领域的应用推广。

开发新型 Al-Mn 材料涂层体系, 减少高强耐蚀防护

涂层中 Mn 元素含量, 促使 Al-Mn 溅射涂层在低 Mn 条件下形成非晶结构, 进而降低合金脆性, 改善靶材塑韧性就显得尤为重要。孙淑萍等^[20]以 Q235 钢为基体, 研究了 La 添加对 Al-Mn 电镀层组织转变的影响。结果表明 La 的加入有助于促使 Al_8Mn_5 合金相转变为 Al-Mn 非晶相, 使镀层表面光滑、致密, 从而获得优异的耐蚀性能。Zhang 等^[21]指出 Ce 的添加可以使熔盐电沉积 Al-Mn 涂层的相组成由 Al, AlMn 金属间化合物相转变为非晶相。添加 0.22wt.% CeCl_3 的 Al-Mn 涂层表面均匀、平整、细小, 点腐蚀电位约为 -1.1239V, 硬度为 390kgf/mm^2 。Mula 等^[22]研究了 Ce 添加对 Al-Mn-Ce 体系物相转变的影响。结果显示 Ce 的加入影响 Al-Mn 金属间化合物的成相过程, 在 $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ 体系中形成 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$, 而在 $\text{Al}_{93}\text{Mn}_6\text{Ce}_1$ 体系中形成 Al_6Mn 和 Al_2Mn_3 ; 同时在 $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ 体系中可观察到部分非晶态结构, 而 $\text{Al}_{93}\text{Mn}_6\text{Ce}_1$ 体系全部为结晶态组织。综上所述, 表明 Ce 对 Al-Mn 合金体系的物相转变起重要作用。然而目前关于溅射工艺制备 Al-Mn-Ce 防护涂层的研究鲜有报道, 对 AlMn-Ce 靶材制备及使用性能未见相关报道。

本文通过在 Al-Mn 靶材制备过程中加入稀土金属 Ce, 形成 AlMn-Ce 合金靶材, 研究 Ce 含量对靶材组织演变规律及应用性能的影响, 以期改善靶材脆性, 避免合金靶材在使用过程中出现脆性开裂问题, 从而为 Al-Mn 合金系防护涂层技术开发和深入研究提供借鉴。

1 实验

1.1 靶材制备

以高纯 Al、Mn、Ce 金属为初始原料, 按 $\text{Al}_{85}\text{Mn}_{15-x}\text{Ce}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25\text{wt}\%$) 配料, 其中 Ce 添加量为 Al、Mn 总量的质量百分比。利用真空感应熔炼炉在氩气保护下制备不同稀土 Ce 含量的 AlMn-Ce 合金坯锭, 随后对合金坯料进行表面磨抛及外形加工处理获得 AlMn-Ce 合金靶材。按 Ce 添加比例, 将相应的靶材样品命名为 AMC0、AMC05、AMC10、AMC15、AMC20、AMC25。

1.2 性能表征

1.2.1 靶材加工性能表征

采用 X 射线衍射仪分析靶材试样物相组成, 相结构分析软件为 Jade6.0, Rietveld 全谱拟合及结构精修使用 GSAS 软件^[23], 获得相丰度与晶胞参数等。利用场发射

扫描电镜观察靶材物相组织分布特征, EDS 能谱仪分析试样各相化学组成。根据 GB/T6525-2019, 利用万能力学试验机对 AlMn-Ce 合金进行压缩性能测试, 加载速率为 0.05mm/min, 试样尺寸 $\Phi 13 \times 13 \text{mm}$, 测试 5 次取平均值, 以获得合金的压缩屈服强度、压缩断裂强度及应变率, 评价合金靶材的塑韧性。采用 NEMESIS 9104 硬度仪测定靶材布氏硬度, 加载力 125kgf, 保载时间 10s, 每个试样取 5 个测试点, 取平均值。

1.2.2 靶材应用性能表征

将选定 Ce 添加量的 AlMn-Ce 靶材进行磁控溅射镀膜试验, 在硬质合金基体表面制备 Al-Mn-Ce 涂层。应

用掠入射 X 射线衍射仪分析涂层物相结构, 利用电化学工作站对涂层进行动电位极化测试。采用传统三电极体系, 其中涂层为工作电极, 有效测试面积为 $10 \text{mm} \times 10 \text{mm}$, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 对电极为铂片。腐蚀介质为 3.5wt.%NaCl 溶液, 测试温度 ($25 \pm 3^\circ \text{C}$), 扫描速度为 1mV/s 。利用塔菲尔 (Tafel) 外推法对所测试的极化曲线进行拟合, 确定自腐蚀电位 (E_{corr}) 和自腐蚀电流密度 (i_{corr}) 等腐蚀参数。通过以上分析手段评价 AlMn-Ce 靶材的应用性能。

2. 结果与讨论

2.1 靶材物相分析

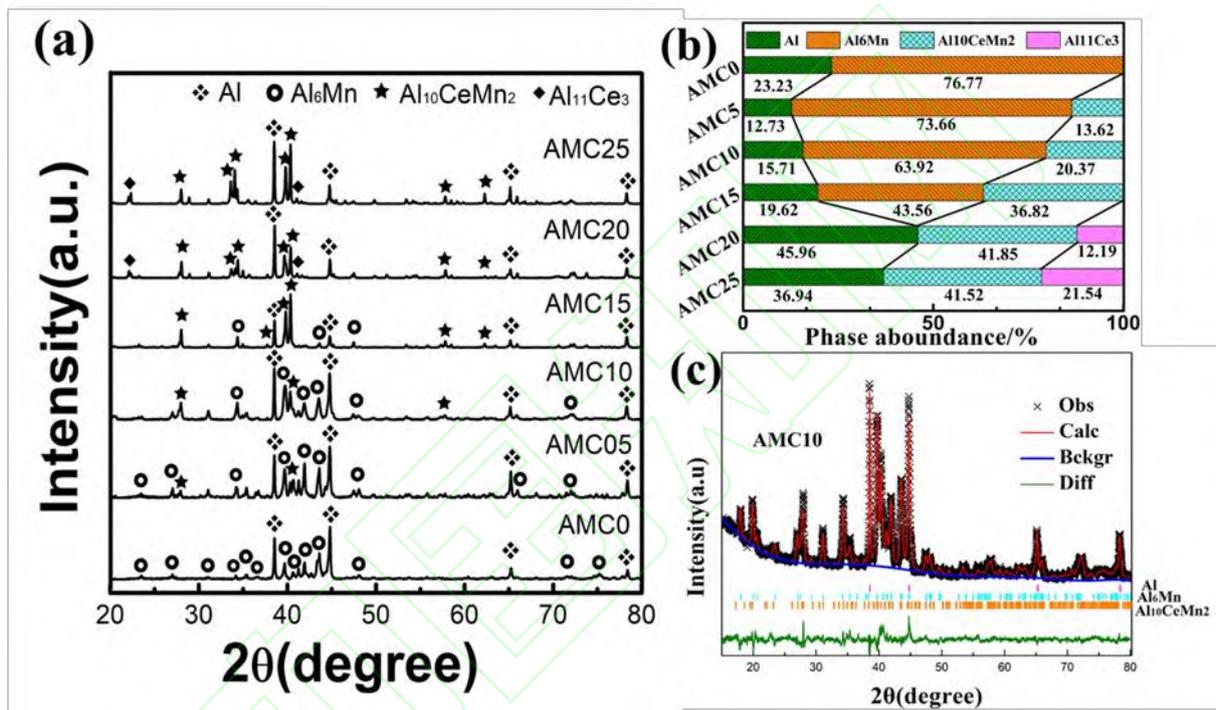


图 1 不同 Ce 含量 AlMn-Ce 合金靶材 XRD (a), 相丰度 (b) 及 Ce 含量为 10 wt% 的 XRD Rietveld 全谱拟合图

Fig.1 XRD of AlMn-Ce alloy targets with different Ce contents (a), phase abundance (b) and Rietveld refinement on XRD pattern for 10 wt% of Ce content

表 1 不同 Ce 含量 AlMn-Ce 合金的晶体结构参数和相组成

Table 1 Phase composition for AlMn-Ce alloy targets with different Ce contents

Sample	Phase	$R_{\text{wp}}/R_{\text{p}}$	Phase abundance/ %	Lattice parameter		Cell Volume/ nm^3
				a/nm	c/nm	
AMC0	Al	$R_{\text{wp}}=7.09$	23.23	0.40461(1)	0.40461(1)	0.066240(5)
	Al ₆ Mn	$R_{\text{p}}=5.37$	76.77	0.75576(5)	0.88844(8)	0.43580(7)
AMC05	Al	$R_{\text{wp}}=6.79$	12.73	0.40473(1)	0.40473(1)	0.066298(5)
	Al ₆ Mn		73.66	0.75553(5)	0.88715(7)	0.43586(5)
	Al ₁₀ CeMn ₂	$R_{\text{p}}=5.25$	13.62	1.2885(2)	0.51252(14)	0.85085(35)
AMC10	Al	$R_{\text{wp}}=4.59$	15.71	0.40456(7)	0.40456(7)	0.066213(3)

	Al ₆ Mn	R _p =3.55	63.92	0.75556(4)	0.88752(7)	0.43528(5)
	Al ₁₀ CeMn ₂		20.37	1.2858(1)	0.51384(3)	0.84957(8)
	Al	R _{wp} =8.39	19.62	0.40501(1)	0.40501(1)	0.066434(4)
AMC15	Al ₆ Mn	R _p =6.43	43.56	0.73744(20)	0.87871(53)	0.43357(33)
	Al ₁₀ CeMn ₂		36.82	1.2879(1)	0.51390(1)	0.85235(5)
	Al	R _{wp} =6.75	45.96	0.40477(1)	0.40477(1)	0.066316(3)
AMC20	Al ₁₁ Ce ₃	R _p =5.05	41.85	0.43405(4)	1.0066(1)	0.57598 (7)
	Al ₁₀ CeMn ₂		12.19	1.2862(3)	0.51351(1)	0.84957(4)
	Al	R _{wp} =12.31	36.94	0.40483(1)	0.40483(1)	0.66346(3)
AMC25	Al ₁₁ Ce ₃	R _p =8.78	41.52	0.43958(4)	1.0073(1)	0.57636(9)
	Al ₁₀ CeMn ₂		21.54	1.2864(1)	0.51356(1)	0.84990(6)

图 1 为不同 Ce 含量的 Al₈₅Mn_{15-x}Ce 合金靶材的 XRD 图谱，并通过 GSAS 进行相分度和结构精修，相丰度结果，具体相组成和晶体结构参数由表 1 给出。从 XRD 衍射图谱可以看出，未添加 Ce 的 AMC0 合金靶材衍射峰与 Al, Al₆Mn 标准图谱相对应，靶材组织由主相 Al 和部分 Al₆Mn 相混合组成。添加 Ce 后，衍射图谱中出现 Al₁₀CeMn₂ 衍射峰，靶材转为 Al、Al₁₀CeMn₂、Al₆Mn 混合相结构。当 Ce 含量 ≤ 15wt.% 时，随着 Ce 含量的增加，Al₁₀CeMn₂ 衍射峰强度逐步增强，Al₆Mn 衍射峰强度逐步减弱。进一步通过 GSAS 相丰度计算结果显示当稀土 Ce 含量分别为 5、10 和 15 wt.% 时，合金组织中 Al₁₀CeMn₂ 相丰度依次为 13.62%、20.37% 和 36.82%，含量逐步增加，相反地 Al₆Mn 相含量由未添加 Ce 的 76.77% 减少至 43.56% (x=15wt.%)。可见添加适量稀土 Ce 后，Ce 元素与 Al、Mn 元素化合形成 Al₁₀CeMn₂ 相，取代一部分 Al₆Mn 相；当 Ce 含量 ≥ 20wt.% 时，图谱中出现 Al₁₁Ce₃ 衍射峰，未观察到 Al₆Mn 衍射峰，靶材物相组成转变为主相 Al、部分 Al₁₀CeMn₂ 相和少量 Al₁₁Ce₃ 相，且随着 Ce 含量从 20wt.% 增加到 25wt.%，Al₁₁Ce₃ 含量也相应的从 12.19% 增至 21.5%，表明添加过多的 Ce 元素会与 Al 化合形成 Al₁₁Ce₃ 相，含量虽 Ce 元素增加大幅提升。

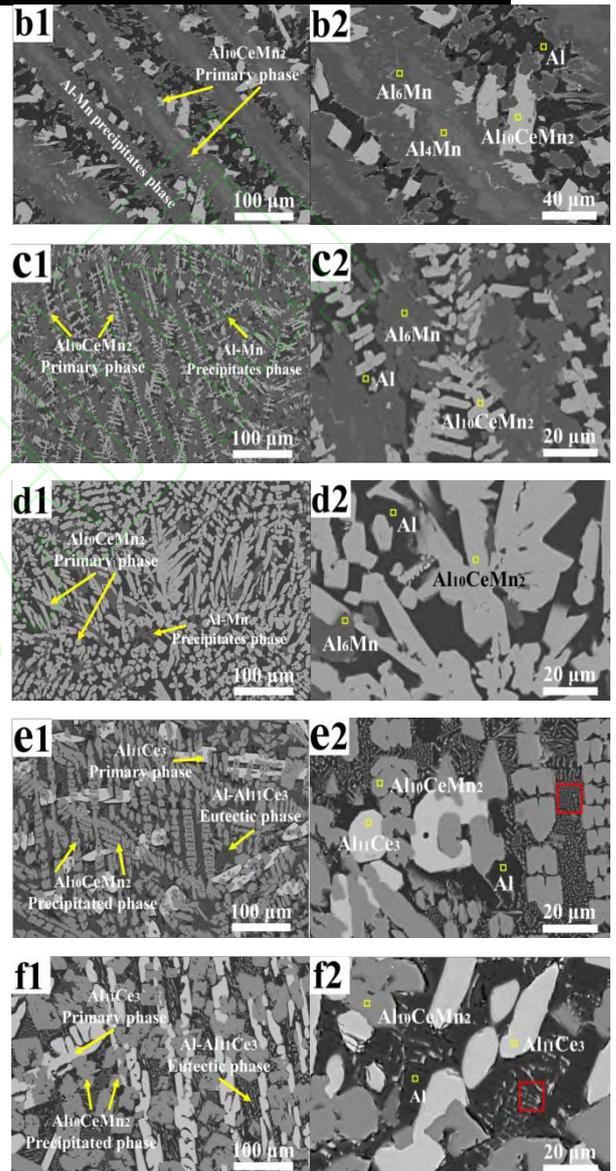
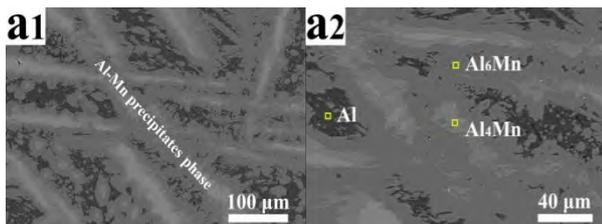


图 2 不同 Ce 含量 AlMn-Ce 合金靶材组织结构及相分布，(a1, a2) AMC0, (b1, b2) AMC05, (c1, c2) AMC10, (d1, d2) AMC15, (e1, e2) AMC20, (f1, f2) AMC25

Fig.2 Microstructure and phase distribution of AlMn-Ce alloy targets with different Ce content, (a1, a2) AMC0, (b1, b2) AMC05, (c1, c2) AMC10, (d1, d2) AMC15, (e1, e2) AMC20, (f1, f2) AMC25

图 2 为不同 Ce 含量的 $\text{Al}_{85}\text{Mn}_{15-x}\text{Ce}$ 合金靶材微观组织结构分析。明显地,随着 Ce 含量的增加,富 Ce 相(图中灰白色和亮白色区域)的体积分数逐渐增加。对选定区域进行 EDS 能谱分析显示,黑色区域为 Al 基体相,灰黑色区域为 Al_6Mn 相,灰白色区域为 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 相,亮白色区域为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相,这与 XRD 结果相吻合。

为了更直观的观测 Ce 元素添加对靶材物相组织演变的影响,图 2 对比给出了 AlMn-Ce 合金靶材组织中富 Ce 相析出物形态及 Al-Mn 相分布状态变化。未添加 Ce 的合金靶材 Al-Mn 相呈粗大柱状树枝晶偏聚分布于 Al 基体上,进一步可观察到 Al-Mn 枝晶内相组分偏析严重, Al_6Mn 相内有 Al_4Mn 相析出。加入稀土 Ce 后合金组织中出现 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 相, Yang 等^[24]通过热力学计算 Al-Mn-Ce 三元合金体系,获得富 Al 区的液相面投影图。结果显示 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 相的凝固区为初生相主导区,非快速冷却凝固过程中 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 优先形核,形成初生相。当 Ce 添加量为 5.0wt.% 时,可见 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 初生相大多呈块状结构分布于 Al-Mn 柱状枝晶晶间,另一部分 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 相以颗粒状或薄层状弥散分布于 Al-Mn 柱状枝晶晶内,Al-Mn 相结构及组分分布未见明显改变。当 Ce 含量增加至 10.0wt.% 时, $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 初生相含量增加,呈细小枝晶态组织析出,弥散分布在 Al-Mn 相相间,阻碍了 Al-Mn 相的偏聚分布及生长,使粗大 Al-Mn 枝晶相组织转变为相对孤立的块状相;同时需要指出的是,块状析出相大多为 Al_6Mn 相,相内未见 Al_4Mn 相析出物,合金组织形态及相分布均匀性得到明显改善。继续增加 Ce 含量至 15 wt.% 时, $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 初生相数量显著增加,大多呈块状在基体内析出,另一部分 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 相仍然呈枝晶态分布,但组织明显粗化; Al_6Mn 相数量减少,生长空间受到极大限制,大多以块状组织在 Al 基体相内析出。Ce 含量增至 20.0wt.% 时, Al_6Mn 相消失,出现 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 新相。

结合 Yang^[24]和 Plotkowski^[25]等通过计算得出的 Al-Mn-Ce 体系三元合金相图液相面投影图,可获得富 Al 区各相凝固路径。Yang 等^[24]通过第一性原理计算得出 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 相的形成能为 -29292 J/mol, Sommer 等^[26]研究表明 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 形成能为 -49000 J/mol,两者形成能均为负,热力学上是稳定结构, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 形成能的绝对值较

大,形成能力更强。综上可以确定,当 Ce 含量为 20wt.% 时,初生相转变为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$,呈板条状优先析出, $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 相为块状组织呈岛状分布,进一步可见 Al 基体相内析出富 Ce 相点状物(图 2e2 框标记,EDS 分析确认为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相),形成粒状珠光体组织,表明基体相组织由 Al 基体相转变为 Al- $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相组织。当 Ce 含量增加到 25.0wt.% 时,板条状 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 初生相明显增加,Al- $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相组织中 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 呈薄片状析出(图 2f2 框标记)。表明,稀土 Ce 添加对合金中初生相种类、形态,Al、Mn 元素结晶成相过程及组织生成物有显著影响,适量稀土 Ce 元素添加可以形成 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 初生相,约束 Al-Mn 析出相过度长大形成粗大柱状枝晶组织,进而改善合金靶材组织均匀性。

2.2 靶材塑韧性分析

现有磁控溅射工艺条件下,靶材溅射面受高能粒子轰击,温度较高,并且处于高真空下;而靶材另一侧需通入一定压力的冷却水进行强冷,这样就在靶材两侧产生巨大的温度差和压力差,工作条件极为恶劣。因此溅射靶材一般需要一定的塑韧性,以避免溅射时靶材发生开裂、脱落问题,影响正常使用。图 3 对比给出了不同 Ce 含量 AlMn-Ce 合金压缩应力-应变曲线。表 2 列出了其压缩力学性能值。可见未添加稀土 Ce 的 Al-Mn 靶材弹性变形后表现出典型的脆性断裂特征,压缩断裂强度达 482MPa 左右。加入稀土 Ce 后,AlMn-Ce 靶材试样弹性变形后由直接脆断向塑性变形转变。其中 AMC05 和 AMC10 试样应力值达到材料屈服点后小幅攀升,显示出一定程度的应变硬化。应变硬化可能与组织中 Al_6Mn 作为硬质相,阻碍位错运动,导致塑性变形应力增加有关^[27]。Ce 含量达到 10 wt.% 时,AMC10 靶材的塑性变形区明显增大,压缩应变率达 2.05%。继续增加 Ce 含量,AlMn-Ce 合金靶材屈服后塑性应变率开始下降,这与 $\text{Al}_{10}\text{CeMn}_2$ 相逐步粗化,加之过量的 Ce 添加形成板条状 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 初生相组织有关。同时可观察到当 Ce 含量 \geq 15wt.% 时,靶材试样屈服后迅速进入完全塑性变形阶段,应力值不断小幅下降,最后突然断裂,整个压缩变形过程没有应变硬化现象,与硬质 Al_6Mn 相逐步消失有关。可见适量稀土 Ce 的引入可以明显改善 Al-Mn 靶材的塑韧性,这对解决 Al-Mn 靶材溅射镀膜使用过程中脆性开裂问题极为有利。

众所周知，合金相尺寸、占比、分布等组织特征决定塑韧性。未添加稀土 Ce 的 Al-Mn 合金粗大的树枝晶 Al_6Mn 相含量高达 76.77%，这些粗大析出相在合金压缩变形过程中容易在枝晶部位形成应力集中^[27]和滑移线堆积^[28]，导致合金发生脆性断裂。加入稀土 Ce 后，AMC10 形成细小、弥散分布的 $Al_{10}CeMn_2$ 初生相组织，使随后析出的 Al_6Mn 相生长空间受到约束，进而达到细化析出相晶粒尺寸的目的。伴随着组织的弥散、细小分布，合金变形过程中应力和滑移线得到有效分散^[28]，从而提升合金塑韧性。增加 Ce 的加入量后，AMC15 中 $Al_{10}CeMn_2$ 初生相组织粗化，含量增至 36.82%，压缩变形过程中这些粗化初生相组织形成新的应力集中点，导致合金塑性下降；过量稀土元素 Ce 的加入（如 AMC20、AMC25），一方面析出板条状 $Al_{11}Ce_3$ 初生相组织，含量逐步增加；另一方面基体相组织由相对塑性 Al 相转变为 Al- $Al_{11}Ce_3$ 共晶珠光体组织，降低合金塑性。

图 4 对比给出了不同 Ce 含量 AlMn-Ce 合金压缩屈服强度和布氏硬度。从图中可以看出，随着 Ce 含量的增加，AlMn-Ce 合金靶材的屈服强度和硬度值均呈现先降低后增加的变化规律，这可能与合金靶材物相组织有关。Coury 等^[27]研究表明 Al-Mn-Ce 合金压缩强度的变化与析出相的大小、形态及分布状态有关，而合金硬度的提高源于 Al_6Mn 沉淀析出相数量的增加，对比显示 Al-12Mn-2Ce 合金的硬度约为 Al-6Mn-2Ce 的 4 倍。结合图 1 (b) 相丰度计算结果显示，随着 Ce 含量增加，高硬度 Al_6Mn 相含量逐渐降低，导致合金布氏硬度降低。AMC05 合金试样中形成粗大脆性 Al_6Mn 枝晶态组织，合金强度和硬度最高。适量增加 Ce 的添加量后，合金试样中形成相对细小 $Al_{10}CeMn_2$ 初生相组织，并抑制 Al_6Mn 相形核、长大，逐步细化、取代 Al_6Mn 硬脆相组织，使合金强度和硬度降低。过量稀土 Ce 的加入引起 AMC25 合金组织中形成大量板条状 $Al_{11}Ce_3$ 初生相组织，含量增至 21.54%，同时在 Al 基体内析出富 Ce 相珠光体片层组织，导致合金强度和硬度增加。

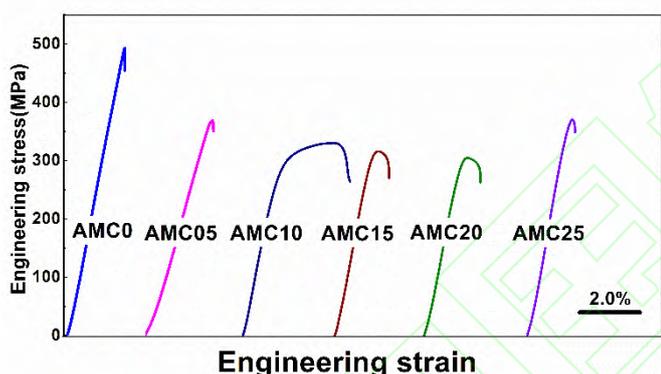


图 3 不同 Ce 含量 AlMn-Ce 合金压缩应力-应变曲线

Fig.3 Compressive stress-strain curves of AlMn-Ce alloys with different Ce contents

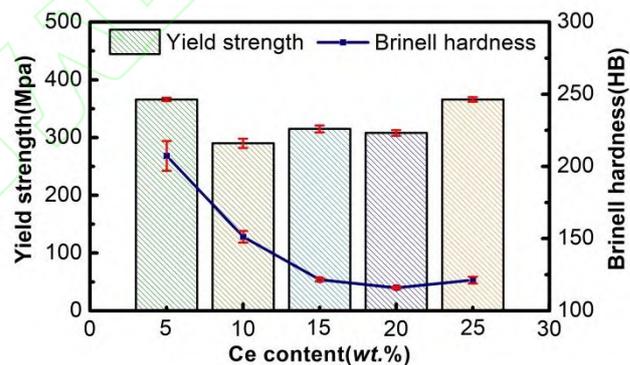


图 4 不同 Ce 含量 AlMn-Ce 合金压缩屈服强度和布氏硬度

Fig.4 Compressive yield strength and Brinell hardness of AlMn-Ce alloy with different Ce content

表 2 不同 Ce 含量 AlMn-Ce 合金靶材压缩力学性能及维氏硬度

Table 2 Compressive mechanical properties and brinell hardness of AlMn-Ce alloy targets with different Ce contents

Sample	σ_y /MPa	σ_f /MPa	ϵ_p /%	Brinell hardness/HB5/125
AMC0	-	482±10	-	213±5
AMC05	366±3	369±7	0.04±0.01	207±10
AMC10	290±8	330±5	2.05±0.15	151±4
AMC15	315±6	-	0.42±0.08	121±1
AMC20	308±5	-	0.56±0.04	115±1
AMC25	366±4	-	0.09±0.03	121±2

2.3 靶材应用性能分析

选用塑性最好的 AMC10 靶材进行镀膜实验，评价靶材使用性能。靶材经高能等离子体轰击后，外观变化如图 5 所示。对比显示未加 Ce 的 AMC0 合金靶材经高能等离子轰击后，靶面开裂，无法进行后续镀膜实验。这与粗大 Al-Mn 枝晶析出相偏聚分布导致合金脆性较大有关。适量稀土 Ce 添加的 AMC10 靶材塑韧性明显改善，靶材使用过程中无开裂，脱落现象，可以正常使用。



图 5 AlMn-Ce 合金靶材使用情况对比

Fig. 5 Comparison of AlMn-Ce alloy targets

图 6a 为 AMC10 合金靶材及涂层 XRD 对比图。从图中可以看出，AMC10 靶材为 Al, Al₆Mn 和 Al₁₀CeMn₂ 多相组织，主相为 Al 相。溅射镀膜后 AMC10 涂层在 20°左右出现非晶相宽状馒头峰，进一步在 40°左右观察到 Al₈Mn₅ 和 Al₂Ce 衍射峰，衍射峰宽化，涂层组织细小。表明稀土 Ce 的添加有助于促使 Al-Mn 基涂层在相对较低 Mn (Mn=15at.%) 含量条件下形成非晶结构。

图 6b 显示了 AMC10 非晶涂层动电位极化曲线。涂层的极化曲线在活性溶解反应前存在一明显钝化区，自腐蚀电位基本在 -0.49V 左右，自腐蚀电流密度降低至 10⁻⁸A/cm² 量级，表现出良好的耐腐蚀性能。

表 3 Al-Mn 基非晶涂层电化学腐蚀参数对比

Table 3 Comparison of electrochemical corrosion parameters of Al-Mn based amorphous coatings

Coating	Electrochemical corrosion parameters		Thickness / (μm)	Preparation method	Refs.
	E _{corr} /(V/SCE)	I _{corr} /(A/cm ²)			
AlMn26at.%	-0.88	1.6×10 ⁻⁷	-	Double target co-sputtering	[15]
AlMn14.45at.%	-0.95	1.57×10 ⁻⁸	18	electroplate	[5]
AlMn25.78at.%	-1.05	1.198×10 ⁻⁷	3	Splice target sputtering	[19]
AMC10	-0.49	5.1×10⁻⁸	4	Alloy target sputtering	This study

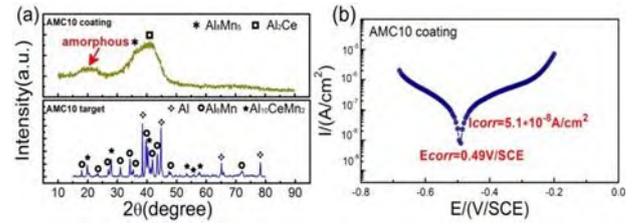


图 6 AlMn-10wt.%Ce 合金靶材及涂层 XRD (a) 和涂层动电位极化曲线 (b)

Fig.6 XRD of AlMn-10wt.%Ce alloy target and coating (a) and potentiodynamic polarization curve of the coating (b)

表 3 对比给出了不同工艺制备的 Al-Mn 非晶涂层电化学腐蚀参数。其中 AlMn-10Ce 合金靶材溅射的非晶涂层厚度远小于电镀工艺 Al-Mn 非晶涂层，与拼接靶溅射涂层厚度相近，但是其自腐蚀电位明显高于其它工艺制备的 Al-Mn 非晶涂层，表明 AMC10 涂层的耐腐蚀性能高。依据 Faraday 定律，对于同一基体而言，腐蚀速率与腐蚀电流密度成正比。AMC10 涂层的自腐蚀电流密度与电镀 Al-Mn 非晶涂层处于同一数量级水平，但涂层厚度远低于电镀涂层厚度，可见 AMC10 非晶涂层的腐蚀速率明显较低。

3 结论

1) 稀土 Ce 添加对 Al-Mn 合金靶材 Al、Mn 元素结晶成相过程及组织生成物含量、分布有显著影响。

2) 适量稀土 Ce 元素添加能够有效避免相对脆性 Al-Mn 粗大柱状枝晶的形成,提升 Al-Mn 靶材的塑性,解决 Al-Mn 靶材溅射镀膜使用过程中脆性开裂问题。

3) Al₈₅Mn₁₅-10wt.%Ce 靶材镀膜后形成非晶涂层,表现出良好的耐腐蚀性能。

参考文献:

[1] Dobruchowska E, Gilewicz A, Warcholinski B, Libraless L, Batory D, Szparaga L, Murzynski D, Ratajski J. Al-Mn based coatings deposited by cathodic arc evaporation for corrosion protection of AISI 4140 alloy steel[J]. Surf. Coat. Tech., 2019, 362: 345.

[2] Stefano C, Alessio F, Alessandro L, Ilaria P, Alexander T, Ugo B. Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion[J]. Corros. Sci., 2008, 50(2): 534.

[3] Wu G, Zeng X, Yuan G. Growth and corrosion of aluminum PVD-coating on AZ31 magnesium alloy[J]. Mater. Lett., 2008, 62(28): 4325.

[4] Pardo A, Casajus P, Mohedano M, Coy A E, Viejo F, Torres B, Matykina E. Corrosion protection of Mg/Al alloys by thermal sprayed aluminium coatings[J]. Appl. Surf. Sci., 2009, 255(15): 6968.

[5] Cao Y J, Zhang P J, Sun W, Zhang W F, Wei H Z, Wang J Q, Li B S, Yi X F, Xu G Q, Wu Y C. Effects of bias voltage on coating structures and anticorrosion performances of PA-PVD Al coated NdFeB magnets [J]. J. Rare Earth., 2021, 39(6): 703.

[6] Ding J, Xu B J, Ling G P. Al-Mn coating electrodeposited from ionic liquid on NdFeB magnet with high hardness and corrosion resistance[J]. Appl. Surf. Sci., 2014, 305(jun.30): 309.

[7] Bielawski M. Development of unbalanced magnetron sputtered Al-Mo coatings for cadmium replacement[J]. Surf. Coat. Tech., 2004, 179(1): 10-17.

[8] Wang B, Liu J, Yin M, Xiao Y, Wang X H, He J X. Comparison of corrosion behavior of Al-Mn and Al-Mg alloys in chloride aqueous solution[J]. Mater. Corros., 2016, 67(1): 51

[9] Tian W M, Li S M, Wang B, Liu J H, Yu M. Pitting corrosion of naturally aged AA 7075 aluminum alloys with bimodal grain size[J]. Corros. Sci., 2016, 113: 1.

[10] Sanchette F, Ducros C, Billard A, Rébéré C, Berziou C, Reffass M, Creus J. Nanostructured aluminium based coatings deposited by electron-beam evaporative PVD[J]. Thin Solid Films, 2009, 518(5): 1575.

[11] Creus J, Billard A, Sanchette F. Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr-(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate[J]. Thin Solid Films, 2004, 466(1-2): 1.

[12] Jin L, Zhang L, Liu K G, Che Z G, Li K, Zhang M, Zhang B. Preparation of Al-based amorphous coatings and their properties[J]. J. Rare Earth., 2021, 39(3): 340.

[13] Perez A, Billard A, Rébéré C, Berziou C, Touzain S, Creus J. Influence of metallurgical states on the corrosion behaviour of Al-Zn PVD coatings in saline solution[J]. Corros. Sci., 2013, 74(4): 240.

[14] Grushko B, Stafford G R. Structural study of electrodeposited aluminum-manganese alloys[J]. Metall. Trans. A, 1989, 20(8): 1351.

[15] Reffass M, Berziou C, Rébéré C, Billard A, Creus J. Corrosion behaviour of magnetron-sputtered Al_{1-x}Mn_x coatings in neutral saline solution[J]. Corros. Sci., 2010, 52(11): 3615.

[16] Mraied H, Cai W J, Sagüés A. Corrosion resistance of Al and Al-Mn thin films [J]. Thin Solid Films, 2016, 615: 391.

[17] Mraied H, Cai W. The effects of Mn concentration on the tribocorrosion resistance of Al-Mn alloys[J]. Wear, 2017, 380-381: 191.

[18] Chen J, Cai W J. Effect of scratching frequency on the tribocorrosion resistance of Al-Mn amorphous thin films[J]. Wear, 2019, 426-427: 1457.

[19] Bai W D, Li G, Xia Y, Gao F Y, Li Z X. Corrosion resistance of Al-Mn film on NdFeB magnets by magnetron sputtering[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(8): 15 (白巍栋, 李光, 夏原, 高方圆, 李占贤. NdFeB 表面磁控溅射沉积 Al-Mn 薄膜的耐蚀性[J]. 金属热处理, 2017, 42(8): 15)

[20] Sun S P, Li Y, Yin M M, Zhang Y P, Chen Y. Preparation and properties of electrodeposited Al-Mn alloy coating

- with microscale lanthanum[J]. Journal of Yan shan University, 2016, 40(3): 252 (孙淑萍, 李莹, 殷苗苗, 张亚萍, 谌岩. 掺杂镧的铝锰镀层的制备及其性能的研究[J]. 燕山大学学报, 2016, 40(3): 5)
- [21] Zhang L P, Yu X J, Dong Y H, Zhao Z D, Chen E Z, Liang H B. Preparation and properties of Al-Mn alloy coatings in NaCl-KCl-AlCl₃-CeCl₃ molten salts[J]. J. Rare Earth, 2012, 3: 278.
- [22] Mula S, Ghosh S, Pabi S K. On the formation of phases by mechanical alloying and their thermal stability in Al-Mn-Ce system[J]. Powder Technol., 2009, 191(1-2): 176.
- [23] Toby B H, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS[J]. J. Appl. Crystallogr., 2001, 34(2): 210.
- [24] Yang Y, Bahl S, Sisco K, Lance M, Shin D, Shyam A, Plotkowski A, Dehoff R R. Primary solidification of ternary compounds in Al-rich Al-Ce-Mn alloys[J]. J. Alloy. Compd., 2020, 844: 156048.
- [25] Plotkowski A, Sisco K, Bahl S, Shyam A, Yang Y, Allard L, Nandwana P, Marquez Rosy A, Dehoff R R. Microstructure and Properties of a High Temperature Al-Ce-Mn Alloy Produced by Additive Manufacturing[J]. Acta Mater., 2020, 196: 595.
- [26] Sommer F, Keita M. Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminium with cerium, erbium and gadolinium[J]. Journal of the Less Common Metals, 1987, 136(1): 95.
- [27] Courya F G, Kiminamb C S, Bottab W J, Bolfarinib C, Kaufmana M J. Design and production of Al-Mn-Ce alloys with tailored properties[J]. Mater. Design, 2016, 110: 436.
- [28] Li R J, Li Y J, Hu Y J, Wang J, Zheng H T. Effect of Non-dendritic Primary Phase on Plasticity of Sn-52Bi Alloy[J]. Hot Working Technology, 2016, 45(23): 67 (李人杰, 李耀均, 胡永俊, 汪杰, 郑辉庭. 非树枝状初生相对 Sn-52Bi 合金塑性的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45 (23): 67.

Effect of Rare Earth Ce Addition on Phase Transformation and Application Properties of Al-Mn Target

Lu Fei^{1,2*}, Liu Shufeng^{1,2}, Xu Yi^{3,4}, Li Hui^{1,2}, Zhang Shuai^{1,2}, Wen Yongqing^{1,2}

(1. State Key Laboratory Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

2. National Engineering Research Centre of Rare Earth Metallurgy and Functional Materials, Baotou 014030, China;

3. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

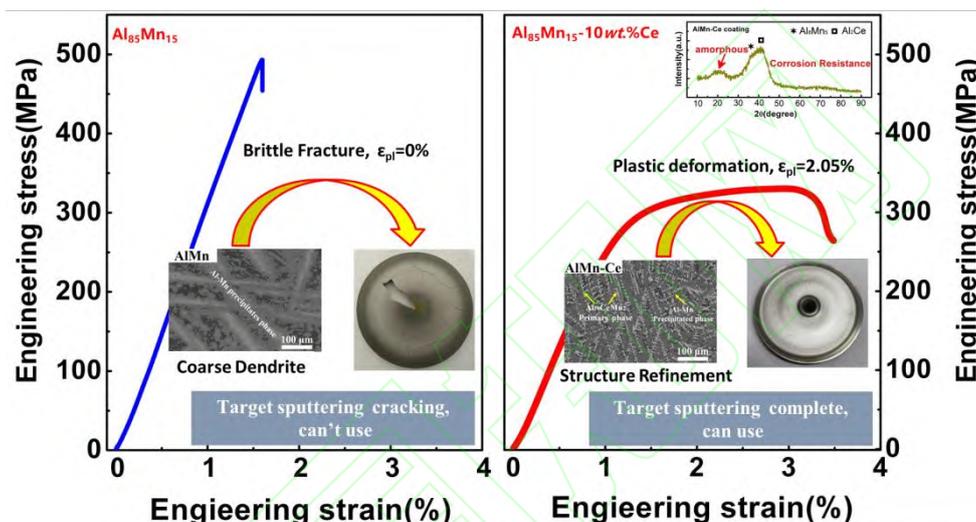
4. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: AlMn-Ce alloy targets with different rare earth Ce contents were prepared by vacuum induction furnace. X-ray diffraction, GSAS, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer, universal testing machine and brinell hardness measurements were used to analyze the phase composition, phase distribution and alloy plasticity and toughness of the target. At the same time, the Al₈₅Mn₁₅-10wt.%Ce alloy target was selected for the coating test, and the phase structure and corrosion resistance of the coating were tested by grazing incidence X-ray diffraction and potentiodynamic polarization curve. The results showed that the Al-Mn compound in the Al₈₅Mn₁₅ alloy without Ce addition formed a coarse dendritic structure with high hardness and brittleness, and the target surface was cracked during the coating process, making it unusable; after adding rare earth Ce, the Ce element was preferentially combined with Al and Mn elements to form the primary phase of Al₁₀CeMn₂ which could effectively restrict the growth of the Al-Mn compound and improved the uniformity of the structure. When the Ce content was 10 wt.%, the compressive strain rate of the alloy reached 2.05%, the plasticity and toughness were the best, and the target was complete during the coating process; if the Ce content was further increased (above 20 wt.%), too much Ce element combined with Al to form a lath-shaped Al₁₁Ce₃ primary phase which reduced the ductility and toughness of the target. The Al₈₅Mn₁₅-10wt.%Ce target was coated to

form an amorphous coating with a self-corrosion potential of -0.49V and a self-corrosion current density of $5.1 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$, showing good corrosion resistance. Rare earth Ce addition improved the brittleness of $\text{Al}_{85}\text{Mn}_{15}$ alloy and ensured the application requirements of magnetron sputtering ; at the same time, it helped to promote the formation of amorphous structure in Al-Mn based coating under the condition of relatively low Mn (Mn=15at.%) content , improve the corrosion resistance of the coating.

Key words: AlMn-Ce; alloy target; plastic toughness; amorphous; corrosion resistance

图文目录:



Rare earth Ce addition improved the brittleness of $\text{Al}_{85}\text{Mn}_{15}$ alloy target, ensured the application requirements of magnetron sputtering. The amorphous coating for high corrosion resistance was deposited by magnetron sputtering used $\text{Al}_{85}\text{Mn}_{15}-10\text{wt.}\% \text{Ce}$ target.