

Sr 对 Mg-Al 系合金组织和性能影响的研究进展

阮世会 吴宗钢 陈洁仪 韦皓博 李 晏 杨明波
(重庆理工大学材料科学与工程学院)

摘 要 碱土元素 Sr 作为一种 Mg-Al 系合金微合金化/合金化元素,有着极大的应用潜力,引起了国内外镁合金研究者的广泛关注。基于 Mg-Al 系合金,从微合金化/合金化角度出发,综述了 Sr 对 Mg-Al 系合金晶粒尺寸、显微组织和力学性能的影响以及 Mg-Al-Sr 铸造镁合金力学性能和微观组织的最新研究进展,并对含 Sr 铸造镁合金的发展进行了展望。

关键词 镁合金;Sr;力学性能;显微组织

中图分类号 TG146.22;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.09.004 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:



Research Progress in Effects of Sr on Microstructure and Properties of Mg-Al Alloys

Ruan Shihui, Wu Zonggang, Chen Jieyi, Wei Haobo, Li Yan, Yang Mingbo
(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Techonology)

Abstract: As a microalloying / alloying element of Mg-Al alloy, alkaline earth element strontium has great application potential, which has attracted wide attention of magnesium alloy researchers. Based on Mg-Al series magnesium alloys, the effects of strontium on grain size, microstructure and mechanical properties of Mg-Al series magnesium alloys and the latest research progress in mechanical properties and microstructure of Mg-Al-Sr cast magnesium alloys were reviewed from the perspective of microalloying / alloying. The development of cast magnesium alloys containing strontium was prospected.

Key Words: Magnesium Alloy, Sr, Mechanical Properties, Microstructure

镁合金具有比强度和比刚度高、减震吸振性能好、尺寸稳定性好等特点,在生物医学、汽车工业、航空航天和电子 3C 等行业具有极佳的应用价值和发展前景^[1-3]。镁合金有 Mg-Al、Mg-Zn、Mg-Li 等系列,其中以 Mg-Al 系合金应用最为广泛,如 AZ(Mg-Al-Zn)、AM(Mg-Al-Mn)、AS(Mg-Al-Si)和 AX(Mg-Al-Ca)等

合金,具有铸造和加工性能优良、屈服强度高等特点。然而,和传统钢铁材料相比,Mg-Al 系合金强度偏低,高温力学性能、塑性变形能力和耐腐蚀性能较差,极大地限制了其进一步应用。因此,改善 Mg-Al 系镁合金的组织 and 性能,从而扩大其商业应用具有积极的意义。微合金化/合金化是改善合金性能的有效方法。碱

收稿日期:2022-10-26;**修改稿收到日期:**2023-01-25
第一作者简介:阮世会,女,1998 年出生,硕士研究生,重庆(400050),E-mail: 2425228068@qq.com
通信作者:杨明波,男,1971 年出生,教授,重庆(400050),E-mail: yangmingbo@cqut.edu.cn
引用格式:阮世会,吴宗钢,陈洁仪,等. Sr 对 Mg-Al 系合金组织和性能影响的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(9):1 175-1 185.
RUAN S H, WU Z G, CHEN J Y, et al. Research progress in effects of Sr on microstructure and properties of Mg-Al alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(9):1 175-1 185.

[6] 韩秋华. AZ91D 热处理中 β 相的析出特征对合金组织及力学性能的影响[D]. 兰州:兰州理工大学,2011.

[7] 孙晓平,赵宇宏,陈利文,等. 间接挤压铸造水雷壳体用 ZAISi7Mg 铝合金隔板件[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(4):446-450.

[8] 刘奋成,贺立华,柯黎明,等. 热处理对 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2015,44(4):989-994.

[9] 贾海龙,张梦娜,杨铭,等. 挤压铸造镁合金研究进展[J]. 中国材料进展,2021,40(10):772-784.

[10] SONG J F, SHE J, CHEN D L, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020(1): 1-41.

[11] YOU Z Y,JIANG A X,DUAN Z Z,et al. Effect of heat treatment on microstructure and properties of semi-solid squeeze casting AZ91D[J]. China Foundry,2020,17(3): 219-226.

[12] HB 5462-1990. 镁合金铸件热处理[S].

[13] 刘美娟,孙明,李家浩,等. Mg-Al 合金非连续析出相改性的研究进展[J]. 有色金属材料与工程,2020,41(4):39-47.

[14] 张菊梅,王志虎,蔡辉,等. 球化处理对 AZ80 镁合金析出相 β -Mg₁₇Al₁₂ 及力学性能的影响[J]. 材料热处理学报,2015,36(8):56-61.

[15] 郭震,赵宇宏,孙远洋,等. 相场法研究 Fe-Cu-Mn-Al 合金富 Cu 相析出机制[J].物理学报,2021,70(8):322-328.

[16] 韩国民,韩志强,LUO A,等.Mg-Al 合金 Mg₁₇Al₁₂ 连续析出相形貌的相场模拟[J].金属学报,2013,49(3):277-283.

(编辑:张正贺)

土元素 Sr 作为一种活性元素,不仅可以作为微量元素添加到合金中起到细化晶粒和改善第二相的效果^[4-10],而且也可以作为合金元素来进行 Mg-Al-Sr 新型耐热镁合金的开发,从而提升室温及高温性能^[11-13]。因此, Sr 在开发低成本、高性能镁合金上有着巨大的潜力,日益受到国内外研究者的重视。基于此,本研究从微合金化/合金化的角度综述 Sr 对 Mg-Al 系镁合金组织和性能影响的研究现状,并提出展望。

1 Sr 微合金化改性 Mg-Al 系镁合金

1.1 Mg-Al-Zn 系镁合金的 Sr 微合金化改性

Mg-Al-Zn(AZ 系)系合金按照 Al 的加入量不同,通常可以分为铸造镁合金和变形镁合金。在室温下的 Mg-Al-Zn 系合金组织由 α -镁基体和低熔点的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相(437 °C)组成,由于 β -Mg₁₇Al₁₂ 相在高温下容易软化而不能阻碍晶界滑动,并且 β 相的不连续析出也会导致高温下的大量晶界滑动,因此 AZ 系合金的使用温度超过 120 °C 后会导致合金强度和抗蠕变性能急剧下降。基于此,改善 AZ 系合金的耐热性能从而扩大其在

室温和高温环境下的应用十分重要。Sr 对于 AZ 系镁合金的改性主要集中在 AZ31、AZ61 和 AZ91 合金。微量 Sr 的加入可以细化 α 镁基体晶粒,改善 β 相形貌分布,并且当 Sr 的添加量达到一定量时可以生成高熔点 Al-Sr 相从而抑制 β 相的形成,进而有效地阻碍晶界滑动^[14-17],提升 AZ 系镁合金的力学性能。

程仁菊^[10]研究表明, Mg-Sr 中间合金处理后的 AZ31 镁合金的显微组织有所细化,见图 1。随着 Sr 的添加量(质量分数)从 0.03% 增加至 0.14%,合金的平均晶粒尺寸从 439 μm 细化至 227 μm ,二次枝晶臂间距从 58.3 μm 减小至 33.2 μm 。YAVARI F 等^[18]研究发现,在 AZ61 合金中,随着 Sr 含量从 0.1% 增加到 0.75%,生成了硬质相 Al₄Sr 和 Al₃Mg₁₃Sr,合金晶粒尺寸从 190 μm 下降到 100 μm ,屈服强度从 112 MPa 增加到 196 MPa,压缩强度从 170 MPa 增加到 325 MPa,但其塑性从 7.8% 降至 5.1%。KUMAR P 等^[19]研究发现,将 0.33% 的 Sr 加入到 AZ91D 合金中,合金晶粒尺寸细化至 43 μm , β 相体积分数减少至 11.19%,在 175 °C $\times$ 70 MPa 的测试条件下,蠕变率从 $6.77 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 降至 $5.40 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$,合金抗蠕变性能得到改善。

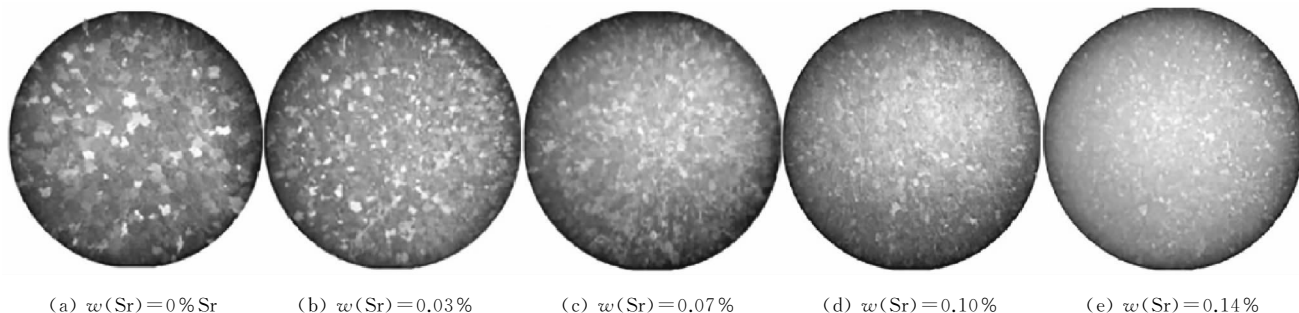


图 1 常规铸态 Mg-Sr 中间合金处理的 AZ31+xSr 合金的宏观组织^[10]

Fig.1 Macrostructures of AZ31+xSr alloys treated by as-cast Mg-Sr master alloy

白星等^[20]研究了不同 Sr 添加量(0.05%~0.3%)对 AZ91 合金组织和性能的影响。发现当 Sr 含量为 0.05% 和 0.1% 时,合金组织得到细化,共晶组织由连续网状转为趋于离散分布, Sr 含量增加至 0.2% 时,白色块状的 Al₄Sr 相在晶界处出现,合金抗拉强度和伸长率分别达到 210 MPa 和 6.0%,且 AZ91-0.2Sr 合金经 T6 处理后,其室温和高温(175 °C)抗拉强度分别提升至 292 MPa 和 226 MPa。当 Sr 含量增加至 0.3% 时,由于晶界处出现较多硬脆的 Al₄Sr 相,因此合金的抗拉强度和伸长率有所下降。AFSHARNADERI A 等^[21]研究了 0.05%~1% 的 Sr 含量对铸态和热处理态 AZ91 镁合金组织和性能的影响,发现随着 Sr 含量增加至 0.5%,合金晶粒细化效果显著,晶粒尺寸从 121 μm 细化至 57 μm , β 相体积分数降低,生成了 Al₄Sr 相,合金的抗拉强度达到 167 MPa、伸长率达到 2.1%、硬度

(HB)增加至 75。当 Sr 含量增加至 1%,虽然晶粒继续细化至 43 μm ,但合金的抗拉强度和伸长率都有所下降。

近年来, Sr 也常和稀土元素复合添加,其对晶粒的细化效果更加明显,对性能的提升也更加有效。CHEN G 等^[22]将 0.5% 的 Sr 加入到 AZ31 镁合金中,发现合金晶粒尺寸明显细化,同时生成了 Al₄Sr 相,并且连续分布的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相趋于不连续分布,将 0.5% 的 Sr 和 0.5% 的 Y 同时加入时,与单独添加 0.5% 的 Sr 相比, AZ 合金晶粒细化效果更好,并且组织更加均匀。随着 Y 含量增加,在晶界和晶内生成了 Al₂Y、Al₃Y 相,合金加工性能和耐腐蚀性能都得到提升。JING P 等^[23]将 1.3% 的 Sr 和 1.0% 的 Y 复合加入 AZ31 合金中,发现合金晶粒细化,并生成了 Al₄Sr、Al₂Y 和 Al₃Y 相。AFSHARNADERI A 等^[24]研究了复合添加稀土元素

(RE)和 Sr 以及热挤压对 AZ91 合金铸态力学性能的影响,发现 RE 含量达到 0.9%时,生成了形貌和分布不同的针状金属间化合物 $Al_{11}RE_3$,Sr 含量达到0.1%时,生成了金属间化合物 Al_4Sr 。随着 RE、Sr 质量比增加, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 的体积分数下降,离散性上升,形态趋于球化和碎片化,合金的力学性能提高。Mg-9Al-1Zn-0.9RE-0.1Sr 合金具有理想的铸态力学性能,抗拉强度和伸长率分别达到 225 MPa 和 10.5%,经过均匀化处理后, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相溶入基体,抗拉强度和伸长率分别达到 235 MPa 和 13%,进一步热挤压处理后,由于金属间化合物断裂并沿挤压方向分布,抗拉强度和伸长率分别大幅提升至335 MPa和 21%。

Sr 对于 AZ 系合金的显微组织、室温和高温性能的影响见表 1。可以看出,Sr 的加入对于 AZ 系合金有着明显的晶粒细化效果,并且,Sr 的加入量也会导致细化效果的差异。一般来说,Sr 的加入量低于 1%时,对于合金的晶粒细化效果明显,当 Sr 的加入量过高则细化效果下降。在一定范围内,合金性能随 Sr 的加入量增加而得到提升,当到了一定值后,性能反而下降,这可能是由于 Sr 含量过高,导致生成了粗大的 Al_4Sr 相,从而对合金性能造成了不利影响,但其晶粒尺寸和合金性能仍然优于未加 Sr 的。Sr 对合金性能的改善可以解释为:①微量 Sr 的加入使得合金晶粒细化,起到了细晶强化作用;②Sr 的加入,生成了高熔点的硬质 Al_4Sr 相,能够更好地阻碍位错运动;③ Sr 能够变质和细化 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相,降低了粗大的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相对基体的割裂程度。

表 1 Sr 对 AZ 系合金力学性能的影响

Tab.1 Effects of Sr on mechanical properties of AZ alloys

合金	状态	抗拉强度/ MPa	屈服强度/ MPa	δ /%	文献 来源
AZ31	铸态	152.5	72.5	5.0	[25]
AZ31+0.3Sr	铸态	175.0	82.5	5.9	
AZ31+0.6Sr	铸态	185.0	95.0	7.1	
AZ31+0.9Sr	铸态	193.0	103.0	7.3	
AZ31+1.2Sr	铸态	184.0	90.0	4.2	
AZ31	挤压态	275	210	15	[26]
AZ31+0.1Sr	挤压态	282	220	17	
AZ31+0.4Sr	挤压态	290	222	18	
AZ31+0.8Sr	挤压态	310	240	16	
AZ31+1.2Sr	挤压态	280	215	11	
AZ61	铸态	170	112	7.8	[18]
AZ61+0.10Sr	铸态	225	130	7.6	
AZ61+0.25Sr	铸态	260	150	5.8	
AZ61+0.50Sr	铸态	310	175	5.3	
AZ61+0.75Sr	铸态	325	196	5.1	
AZ91	铸态	170	110	2.5	[20]
AZ91+0.05Sr	铸态	190	115	7.5	
AZ91+0.10Sr	铸态	200	120	6.0	
AZ91+0.20Sr	铸态	220	120	7.0	
AZ91+0.30Sr	铸态	199	140	4.0	

1.2 Mg-Al-Ca 系镁合金的 Sr 微合金化改性

近年来,以 Al_2Ca 为强化相的 AX51 耐热镁合金得到重视,其蠕变性能与 AE42 相当,耐腐蚀性能与 AZ91D 相似。然而,当 Ca 的加入量为 1%时,合金会产生严重的冷隔、热裂和粘模等缺陷,当 Ca 的添加量高于 2%或添加一定量的 Sr 时,合金的铸造缺陷、蠕变强度和耐腐蚀性能得到改善。

LOU Y 等^[27]研究了 Sr(0.1%~0.5%)对铸态 Mg-7.7Al-1.3Ca-0.3Mn 合金组织的影响,发现随着 Sr 含量从 0.1%增加到 0.3%,白色棒状 Al_4Sr 相出现,分布于晶界的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相体积分数降低并趋于细小弥散,骨状 Al_2Ca 体积分数增加并细化成颗粒状/条状。Sr 含量从 0.1%增加到 0.5%后,AMC801 合金基体硬度(HV)从 70 增加至 80,晶粒尺寸从 83.9 μm 降低至 65.8 μm 。RZYCHOŃ T 等^[28]研究了 Sr 对 AX 铸造镁合金显微组织的影响,发现 Mg-9Al-2Ca-0.4Mn-(0.3~1.9)Sr 合金的显微组织主要由 α -Mg 基体、形状不规则的 Al_2Ca 化合物和层片状 Al_4Sr 化合物组成。随着 Sr 含量增加, Al_4Sr 化合物体积分数增加,而 Al_2Ca 化合物基本保持不变。SUZUKI A 等^[29]研究了 Sr 添加量为0~3%时对 Mg-5Al-3Ca 合金的显微组织和强度的影响,发现当 Sr 添加量为 0.25%时,形成了 $Mg_{17}Sr_2$ 相。随着 Sr 含量进一步增加,主要共晶化合物从富 Al 的 C36 相转变为富 Mg 的 $Mg_{17}Sr_2$ 相,因此 α -Mg相中的 Al 溶质含量增加。Sr 含量为 0.5%时,合金硬度约为0.7 GPa,随着 Sr 含量增加,合金硬度增至 1 GPa。Sr 含量从 0 增加到 1%时,合金弹性模量从约 50 MPa增加到 60 MPa。

YUSUKE N 等^[30]研究了单独添加 Ca 和 Ca、Sr 复合添加对 Mg-Al 基合金的显微组织、压铸性能、力学性能和蠕变性能的影响,发现在 AM50 合金中添加超过约 1% 的 Ca 能显著提高抗蠕变性,但会降低压铸性能、抗拉强度和伸长率。添加约 0.2%的 Sr 后,铸造裂纹得到显著抑制,沿晶界形成了热稳定的 Al-Sr 化合物,并且抑制了 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相的不连续析出,从而抑制了晶界滑动,因此合金压铸性能显著提高,抗蠕变性能和力学性能也得到改善。

综上所述可以认为,Sr 的加入使得晶粒细化,降低了 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相体积分数并使其趋于细小和弥散分布,生成了高热稳定性的新相,从而提高了合金的热裂性能、高温抗蠕变性能和耐腐蚀性能。Sr 提升合金耐腐蚀性能的机理在于:①Sr 能够细化晶粒, α 晶粒尺寸越细小,内部成分越均匀,合金耐腐蚀性能越好;②Sr 对第二相具有变质和细化作用,使得 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相由块状变为网状

或弥散分布,从而进一步提升合金的耐腐蚀性能。

1.3 Mg-Al-Si 系镁合金的 Sr 微合金化改性

AS 系镁合金由于具有高热稳定性的 Mg_2Si 相而被作为耐热镁合金开发出来,在 20 世纪 70 年代,就实现了汽车行业的商业化应用,其合金牌号包括 AS41 和 AS21^[31]。AS41 合金具有比 AZ91D 合金更好的耐磨性和抗蠕变性能,然而,由于 Al 含量偏低,合金的铸造性能相对不足。并且 Si 的添加量大于 1.14% 以及凝固速率较低时, Mg_2Si 相容易变得粗大,导致合金性能恶化^[32-33]。因此,AS 系镁合金中晶粒细化以及粗大汉字状的 Mg_2Si 相的改善和细化对于提升合金性能尤其关键。基于此,研究者作了大量工作,将微合金化元素 Sr 加入 AS 合金,一方面可以细化合金晶粒,另一方面可以改善 Mg_2Si 相形貌,从而改善合金的拉伸和抗蠕变性能^[34-35]。

WANG Z W 等^[36]研究了 Sr 对 Mg-12Al-0.7Si 合金中 $Mg_{17}Al_{12}$ 和 Mg_2Si 相的改性和细化作用,Sr 的添加量为 0.09% 时,过冷度增加,大多数 Mg_2Si 相细化为非常细小的粒状和不规则的多边形状,少数仍呈汉字状,同时,大多数块状 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相被细化,网状结构变成不连续岛状并趋于弥散。Mg-12Al-0.7Si 合金在室温 and 高温下的抗拉强度分别为 121 MPa 和 96 MPa,添加 0.09% 的 Sr 后,分别提升至 158 MPa 和 154 MPa。JI X Z 等^[37]研究了不同 Sr 添加量对 AS31 合金铸造组

织和力学性能的影响,发现 Sr 的添加对于合金晶粒和 Mg_2Si 相的细化效果明显,见图 2。Sr 的添加量分别为 0.1%、0.5% 和 1% 时,合金晶粒尺寸从 516 μm 细化至 311、168 和 159 μm , Mg_2Si 相尺寸减小并且从汉字状转变为多面体型或细纤维型,室温下的抗拉强度从 135.3 MPa 分别增加至 137.7、138.3 和 151.7 MPa,伸长率从 3.8% 增加至 5.5%、5.5% 和 6.0%,但 150 $^{\circ}C$ 下的抗拉强度分别从 128.2 MPa 降低至 122.2、102.7 和 115.5 MPa,呈现先降低后增加的趋势,伸长率从 6.7% 降低至 6.4%、6.2% 和 6.4%。PENG J M 等^[38]研究了添加 Sr 对 Mg-6Al-1Zn-0.7Si 合金的铸态组织和力学性能的影响。发现添加 0.027%~0.086% 的 Sr 到 Mg-6Al-1Zn-0.7Si 合金中, Mg_2Si 相被细化和修饰,其形状由初始的汉字状转变为颗粒状和不规则多边形形状,见图 3。和未添加 Sr 的初始合金相比,当 Sr 的添加量分别为 0.03%、0.06% 和 0.09% 时,合金室温下的抗拉强度从 147 MPa 分别增加至 176、182 和 184 MPa,伸长率从 4% 增加至 5.9%,150 $^{\circ}C$ 时的抗拉强度从 140 MPa 分别增加至 166、172 和 173 MPa,伸长率从 12% 增加至 18%,同时合金蠕变性能提升,在 150 $^{\circ}C$ 、50 MPa、100 h 的条件下,合金蠕变率从 0.54% 下降至 0.42%。进一步研究发现,Sr 的添加量为 0.058% 和 0.086% 时,合金表现出最好的拉伸和蠕变性能。TANG S Q 等^[39]的研究也表明,将 3% 的 Al 和 10% 的 Sr 添加到 Mg-4Si 合

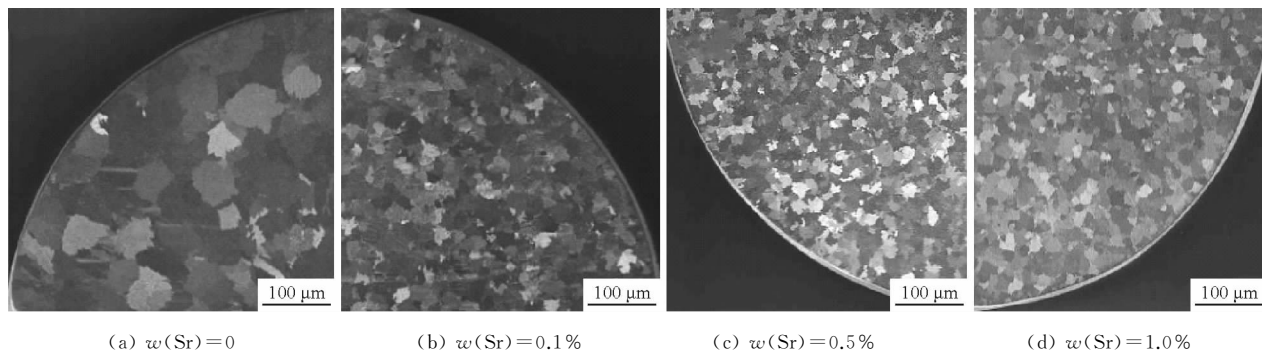


图 2 Sr 对 Mg-3.1Al-0.91Si 合金的晶粒细化^[37]

Fig.2 Effects of Sr on grain refinement of Mg-3.1Al-0.91Si alloy

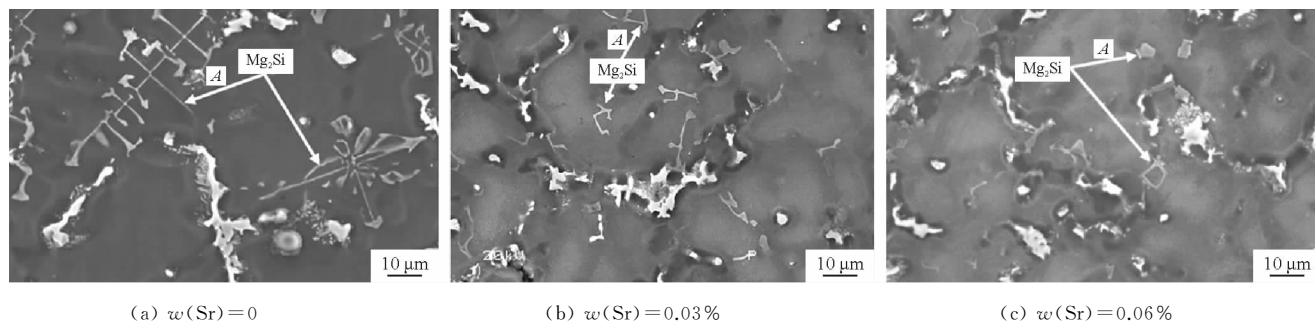


图 3 Sr 对 Mg-6Al-1Zn-0.7Si 合金中的 Mg_2Si 相的变质/细化^[38]

Fig.3 Sr modification/refinement of Mg_2Si phase in Mg-6Al-1Zn-0.7Si alloy

金中,汉字状共晶 Mg_2Si 相的形态转变为较为细小的多面体或细纤维形状。

1.4 Mg-Al-Mn 系镁合金的 Sr 微合金化改性

AM 系镁合金是最早用于汽车零部件的镁合金之一,常见的有 AM50、AM80 合金。AM 合金的显微组织主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和 Al-Mn 相组成,Al-Mn 相可能是 Al_4Mn 、 Al_6Mn 、 Al_8Mn_5 、 Al_2Mn_3 ,其尺寸和形貌与 Al 和 Mn 含量有关,通常为不规则或规则的颗粒状。AM 合金的强化相为在晶界非连续析出且熔点较低($437\text{ }^\circ\text{C}$)的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,在高温下容易发生软化,难以有效阻碍晶界和位错的滑移,造成合金塑性和强度下降^[40],其强化效果不太理想。

因此,通过微合金化改性 AM60 镁合金,提升力学性能尤其是高温蠕变性能,从而扩大其应用十分重要。Sr 作为一种有效的微合金化元素,一方面可以细化合金晶粒,另一方面可以改善 β 相形貌、分布并降低体积分数。当 Sr 含量达到一定值后生成具有较高热稳定性的强化 Al_4Sr 相,从而提高 AM 合金的综合力学性能。ZHAO P 等^[41]研究了 Sr 对 AM50 合金显微组织、力学性能和蠕变行为的影响,发现微量 Sr 的添加细化了铸态显微组织,尤其是第二相,这是由于 β 相的改性和热稳定性的提高。当 Sr 添加量大于 0.4% 时,生成层状的高熔点 Al_4Sr 新相,从而提升了合金高温下的屈服强度和抗蠕变性能。许春香等^[42]研究了不同 Sr 含量对 AM80 镁合金显微组织和力学性能的影响,发现随着 Sr 添加量从 0 增加到 2%,合金晶粒从 $452.2\text{ }\mu\text{m}$ 逐渐细化至 $211.2\text{ }\mu\text{m}$ 。当 Sr 添加量进一步增加至 3% 时,晶粒尺寸呈上升趋势,增加至 $228.4\text{ }\mu\text{m}$,但仍然小于原始合金的,合金组织经历了从骨骼状到细小网格状再到连续粗大的网状的转变。当 Sr 添加量为 1%~2% 时,长条状 Al_4Sr 相于晶界处偏聚, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相体积分数下降并且其形貌从骨骼状逐渐转变为不规则颗粒状或条状分布于晶界和枝晶间。随着 Sr 含量增加, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相体积分数进一步降低甚至几乎消失,圆点状或牙齿状的 Al_8Mn_5 相呈弥散分布, Al_4Sr 相逐渐增加并且转变为粗大的网格状以致于割裂基体、恶合金性能。因此,在 Sr 含量为 1.5% 时,合金的硬度值(HB)达到 60.5,抗拉强度为 160 MPa。冒国兵等^[43]研究了 Sr 及固溶处理对 AM50 镁合金组织和高温力学性能的影响,发现当 Sr 的添加量为 0.7% 和 1.4% 时,合金的铸态组织由 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和 Al_4Sr 相构成,固溶处理没有改变合金的组织组成,但 Al_4Sr 相形貌由层片状转变为颗粒状。当 Sr 的添加量增加至 2.8% 和 3.5% 时,合金形成骨骼状 Sr_5Al_9 相,其铸态组织均由 $\alpha\text{-Mg}$ 、

Sr_5Al_9 和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相组成。经过固溶处理后, γ 相溶解, Sr_5Al_9 相由骨骼状转变为片状和颗粒状。随着不同含量 Sr 的加入,合金在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下的拉伸性能相较于未添加 Sr 的合金具有不同程度的提高。当 Sr 添加量为 2.8% 时抗拉强度和屈服强度达到最大值,其值分别为 175 MPa 和 95 MPa,伸长率在 Sr 添加量为 1.4% 时达到最大。经过固溶处理后,抗拉强度提升至 193 MPa,而最大屈服强度和伸长率都有不同程度的下降。

1.5 其他 Mg-Al 系镁合金的 Sr 微合金化改性

近年来的研究表明,Sr 对于其他系列镁合金也有着晶粒细化和改善性能的作用,在 AE42 镁合金中加入 1% 的 Sr,细化了枝晶晶粒和金属间化合物,生成了 $\text{Mg}_8\text{Al}_4\text{Sr}$ 新相,网状金属间化合物的体积分数和连续性增加,这使得合金耐腐蚀性得到改善^[44]。在 Mg-4Al-2Sn 合金中添加 0.9% 的 Sr,由于具有热稳定性的 Sr-Mg-Sn 三元相的生成以及在晶界处钉扎的热稳定 Mg_2Sn 相,合金的蠕变性能得到提升^[45]。GENG Y D 等^[46]研究了 Sr 对 Mg-1Zn-1Ca-xSr 合金组织和性能的影响,发现 Sr 对于合金晶粒的细化作用显著。随着 Sr 添加量从 0.1% 增加到 2.5%,合金的平均晶粒尺寸从 $134\text{ }\mu\text{m}$ 细化至 $77\text{ }\mu\text{m}$ 。WAN X 等^[47]研究了 Sr 和 Ca 对 Mg-12Zn-4Al-0.3Mn 合金组织和性能的影响,发现 Sr 的添加量为 0.6% 时,合金达到最佳性能,抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 199 MPa、147 MPa 和 2.4%。谢东原等^[48]研究了 Sr 对 Mg-Gd-Y-Zr 合金凝固组织和力学性能的影响,发现随着 Sr 含量从 0 增加至 0.18%,合金晶粒尺寸从 $42.5\text{ }\mu\text{m}$ 细化至 $21.8\text{ }\mu\text{m}$,抗拉强度和伸长率分别增加至 192 MPa 和 12.9%,相较于未添加 Sr 的合金,合金力学性能得到改善,同时条状和块状的第二相数量逐渐增加和细化并趋于均匀分布。

2 Mg-Al-Sr 系新型镁合金开发

2.1 Mg-Al-Sr 系新型镁合金的研究和开发

Sr 是一种表面活性元素,加入到 Mg-Al 基合金中,可富集于晶粒和晶界处,抑制晶粒长大,而生成的 Al_4Sr 相可作为第二相的异质形核核心,从而达到细化晶粒和变质第二相的效果。同时,Sr 的加入可使镁基体中生成耐热强化相,抑制了 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的生成,阻碍高温下的位错和晶界滑动,从而提高其耐热性能。相较于稀土元素,碱土元素 Sr 价格相对低廉,因此,出于成本和性能的综合考量,Sr 合金化开发的新型 Mg-Al-Sr 耐热镁合金被视为有极大商业化应用前景的低成本、高性能耐热镁合金。在 20 世纪 70 年代,诺兰达公司便已开发出了 AJ50X、AJ51X、AJ52X、AJ62X 等牌号的抗蠕变

镁合金,并成功实现了商业化应用,用于油盘、阀门盖等薄壁零部件以及汽车动力传动系统部件等。表 2 为部分 Mg-Al-Sr 合金的室温和高温性能。可以看出,在高温下,Mg-Al-Sr 系合金表现出了较 AZ 系合金更好的性能,其中 AJ52X 在 175 ℃下仍表现出高于 AE42 镁合金和 A380 铝合金的蠕变性能,并且耐腐蚀性能和工艺性能与 AZ91D 相当^[49]。在 Mg-5Al 中加入 Sr 可以产生新相,当加入 1.2% 的 Sr 时,会生成离异共晶 Al-Sr 相和非层状的 Mg-Sr-Al 三元相,当加入 1.8% 的 Sr 时,生成了层状共晶 Mg-Al-Sr,这些稳定的新相都位于晶界处,阻碍 Mg₁₇Al₁₂ 相的形成,因此合金具有较好的抗蠕变能力^[50]。

此外,复合添加 Sr 和 Ca、RE、Ti 等元素使得合金的性能进一步提升。BEI J 等^[51]研究了 Sr 和/或 Ca 添加对铸态 Mg-4Al 基合金微观组织、力学性能和蠕变性能的影响,发现当添加 1% 的 Sr 时,层片状的 Al₄Sr 共晶化合物在晶界处生成。随着 Sr 添加量达到 2%、3%,晶界处除 Al₄Sr 相外,还出现了 Mg-Al-Sr 三元相。当 Sr 和 Ca 复合添加到 Mg-4Al 基时,晶界处还生成了具有较高热稳定性的层片状新相 Mg₂Ca 和 (Mg, Al)₂Ca,这些相能够有效地钉扎晶界,阻碍晶界滑动,因此合金抗蠕变性能得到提升。郭庭长^[52]研究了高铝含量 Mg-Al-Sr 系合金的组织 and 性能,发现 Mg-

12Al-2Sr-0.3Mn 四元合金的铸态组织主要由白色 α-Mg 基体、Mg₁₇Al₁₂ 以及白亮的层片状 Al₄Sr 相组成,见图 4,在室温下具有较好的性能。随着 Sr 添加,合金晶粒得到细化,抗拉强度和屈服强度有所增加。

从表 2 可以看出,耐热镁合金中 Sr 的添加量一般在 0~2% 之间,这可能一方面是由于考虑到 Sr 过多会导致熔铸温度大幅升高,以及生成较为粗大的含 Sr 第二相,割裂基体造成性能的下降。Al 的添加量一般在 4%~8%,这可能是为了防止 Al 元素过多,而没有多余的 Sr 与之结合而导致 β-Mg₁₇Al₁₂ 相的生成。而对于高 Al 含量的 Mg-Al-Sr 耐热镁合金,GHORBANI F 等^[53]研究了 Sr 的不同添加量(0、0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%)对 Mg-10Al 合金晶粒和力学性能的影响,发现 Sr 的添加细化了合金晶粒,这主要是因为 Sr 在 α-Mg 基体中的溶解度很低,在凝固过程中,Sr 原子在生长界面前的液体中富集,产生成分过冷,因此晶粒细化^[54]。其中,0.05% 的 Sr 的晶粒细化效果最佳,晶粒细化至 24.1 μm,随着 Sr 添加量的进一步增加,生成了 Al₄Sr 相。由于 Al₄Sr 相的生成是放热而降低了凝固过程中的冷却速率,因此合金晶粒变粗。含 0.05% 的 Sr 的合金也表现出较好的力学性能,抗拉强度和伸长率分别为 187.5 MPa 和 2.7%。经过高温均匀化处理和热挤压后,β相溶解,而热稳定的 Al₄Sr 相仍然保留,晶粒显著

表 2 部分 Mg-Al-Sr 新型镁合金的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of novel Mg-Al-Sr magnesium alloy										
合金	状态	$w_B/\%$				力学性能				文献来源
		Al	Sr	Ca	Mn	温度/℃	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	
AJ50X	铸态	5	0.5	—	0.2~0.3	室温	194	125	6	[55]
						175 ℃	108	88	4.6	
AJ52X	铸态	2	2.0	—	0.2~0.3	室温	202	145	4	
						175 ℃	148	103	15	
AJ62X	铸态	6	2.4	—	0.2~0.3	室温	232	140	7	
						175 ℃	144	106	21	
AJ41	铸态	4.05	0.96	—	0.24	室温	166.2	82.4	9.2	[51]
						175 ℃	137	61.7	12.8	
AJ42	铸态	4.10	2.17	—	0.27	室温	161.7	114.3	5.1	
						175 ℃	136.4	97	9.8	
AJ43	铸态	4.05	3.1	—	0.26	室温	129.1	88	2.9	
						175 ℃	104.7	56.5	8.7	
AJC411	铸态	3.87	0.84	0.86	0.28	室温	143	97.6	1.6	
						175 ℃	120.4	86.1	2.1	
AJC421	铸态	3.79	2.22	1.01	0.31	室温	131.3	88	1.2	
						175 ℃	121.6	91.1	1.6	
AJC511	铸态	4.8~5.2	0.8~1.2	0.8~1.2	0.3~0.5	室温	134	101	1.3	[56]
						175 ℃	124	87	2.7	
AJC611	铸态	5.8~6.2	0.8~1.2	0.8~1.2	0.3~0.5	室温	140	104	2.2	
						175 ℃	133	95	3.1	
AJC711	铸态	6.8~7.2	0.8~1.2	0.8~1.2	0.3~0.5	室温	152	112	3.0	
						175 ℃	138	92	4.9	
AJ81	铸态	8	1.5	—	0.3	室温	160	66	15	[8]
AJ82	铸态	8	2.0	—	0.3	室温	158	64	13.1	

细化至 5.6 μm , 晶间的网络状共晶结构消失, 大量 Al 融入基体, Mg-10Al-0.05Sr 合金性能显著提升, 抗拉强度达到 406 MPa, 伸长率为 24.7%。

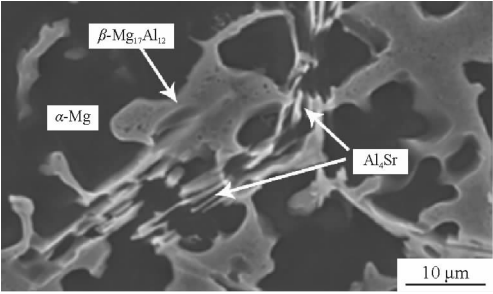


图 4 Mg-12Al-2Sr-0.3Mn-0.3Ti 镁合金铸态组织的 SEM 照片^[52]

Fig.4 SEM image of as-cast microstructure of Mg-12Al-2Sr-0.3Mn-0.3Ti magnesium alloy

2.2 Mg-Al-Sr 系新型镁合金中的含 Sr 相

合金的性能与显微组织密切相关, Sr 添加量的不同会带来合金中显微组织种类、大小和形貌的差异。对于 Mg-Al-Sr 系镁合金中的含 Sr 合金相的类型、分布以及形成机制, 做了大量研究, 其中, $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 、 Mg_2Sr 、 Al_4Sr 和 Al_2Sr 相在之前的研究报道中出现得较多。从图 5 的 Mg-Al-Sr 三元相图可以看出, α 相和 Al_4Sr 相是合金中的主要相, 其中对于 Al_4Sr 相的形貌、形成机制以及相结构已经有了许多研究^[57], Al_4Sr 相为四方结构, 通常呈白亮层片状, 常沿晶界分布, 见图 6^[58]。此外, Mg-Al-Sr 系镁合金中还存在着其他的含 Sr 二元相, 如 Al_2Sr 、 Al_4Sr 、 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 、 $\text{Mg}_{38}\text{Sr}_9$ ^[59] 以及固溶了 Al 原子的 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ ^[60] 相。NAYERI T 等^[15] 研究了 Sr 对 Mg-6Al 合金组织和性能的影响, 发现 Sr 添加量为 2% 时, 合金中出现了层片状的共晶 Al_4Sr 相和 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相, 当 Sr 进一步添加到 4% 时, 合金中出现新相 Al_2Sr 。WU L 等^[60] 对高 Sr 含量 AZ31 镁合金的铸态显微组织和含 Sr 相的研究中, 也有类似的结果, 添加 2.5% 和 5.0% 的 Sr 的合金中出现了 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 和 Mg_2Sr

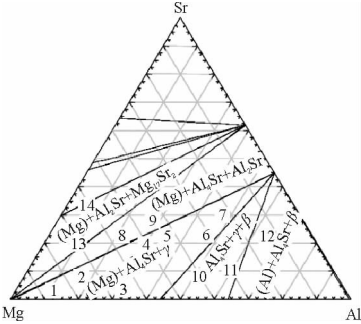


图 5 25 $^{\circ}\text{C}$ 下 Mg-Al-Sr 三元等温截面显示所研究的成分^[57]
Fig.5 The studied composition of Mg-Al-Sr ternary isothermal section at 25 $^{\circ}\text{C}$

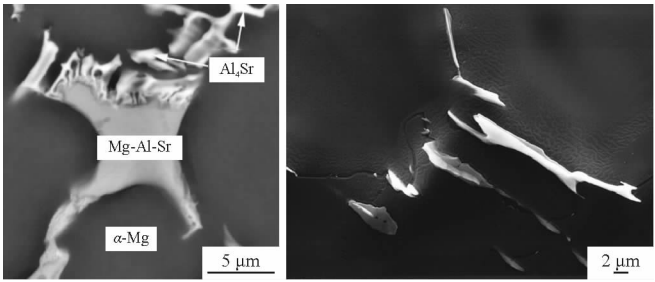


图 6 Al_4Sr 相形貌及分布^[9, 58]

Fig.6 Morphology and distribution of Al_4Sr phase

相。JANZ A 等^[61] 研究了 Al-Mg-Sr 相平衡的试验和热力学计算, 在合金成分为 Mg-24.5Al-30Sr 和 Mg-21Al-40Sr 的试样中发现了 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相和 $\text{Mg}_{38}\text{Sr}_9$ 相。

对于三元含 Sr 相的类型, 已知的有 $\text{Al}_3\text{Mg}_{13}\text{Sr}$ 相^[49]、 $\text{Mg}_4\text{Al}_4\text{Sr}$ 相^[30]、 $\text{Mg}_9\text{Al}_3\text{Sr}$ 相^[62], 随着检测手段的进一步提升, 吴菊英等^[63]、冯中学等^[64] 发现 $\text{Al}_3\text{Mg}_{13}\text{Sr}$ 相并非是新相, 而是一种固溶了 Al 原子的 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相 (见图 7), 该相呈块状, 具有 Mg_{12}Nd 型晶体结构^[65]。这些三元相随着合金成分的改变而改变, 但 Sr、Al 质量比接近。基于此, 对 Al、Sr 质量比进行了相关的研究, 发现当 Sr、Al 质量比低于 0.3 时, 合金中只存在 Al_4Sr 或 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 当 Sr、Al 质量比大于 0.3 时, 合金中就会出现如上述三元相。武同^[66] 研究了铸造 Mg-6Al- x Sr ($x=0.5, 1, 2.3, 3.61$) 合金的显微组织, 发现 Mg-6Al-0.5Sr 和 Mg-6Al-1Sr 合金中出现了沿晶界分布的 Al_4Sr 相。当 Sr 含量增加到 2.3% 时, 出现新相 Mg-Al-Sr 三元相, 并依附于 Al_4Sr 相周围, 当 Sr 含量增加到 3.6% 时, Al_4Sr 相体积分数下降, 多余的 Sr 和 Mg 结合生成了 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相。

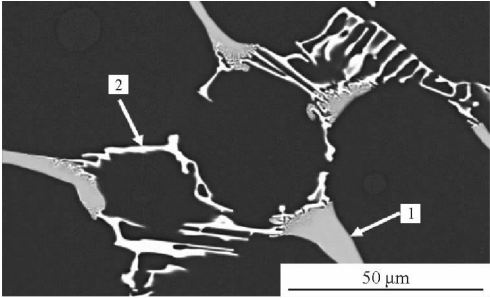


图 7 AJ63 镁合金的显微组织^[65]

Fig.7 Microstructure of AJ63 magnesium alloy

综合相图和有关研究可以得出, Mg-Al-Sr 合金中的含 Sr 相与 Sr、Al 的含量有关, Sr、Al 质量比会影响各相的体积分数。少量 Sr (一般 $\geq 0.1\%$) 的添加会首先生成 Al_4Sr 相, 随着 Sr 含量进一步增加, 各相相对体积分数发生改变, 其他含 Sr 二元相可能出现, 并伴随 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相数量减少, 当 Sr 含量增加到一定值后, 会生成 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相和 Mg-Al-Sr 相。

在 Mg-Al-Sr 三元相的热稳定性研究方面, AN-DRZEJ K 等^[67]的研究表明,在 180 ℃退火时会导致 β -Mg₁₇Al₁₂相在富铝区析出以及 Al₃Mg₁₃Sr 相开始分解。当退火温度升高到 250 ℃时, Al₃Mg₁₃Sr 相进一步分解,退火温度升高到 350 ℃后, Al₃Mg₁₃Sr 相完全分解为 Al₄Sr 和 α -Mg 相的混合物。L'ESPÉRANCE G 等^[62]在 AJ62 合金的研究中也得到了相似的结果,发现在较高温度但较短时间的热处理(400 ℃×2 h 和 300 ℃×2 h, 24 h)会导致 Mg-Al-Sr 三元金属间化合物完全分解为 α -Mg 和 Al₄Sr 相。这可以理解为在热处理过程中, Al 原子从基体向第二相扩散,三元金属间化合物中的 Al 含量增加,而 Mg 被排斥到基体中,使得第二相中的 Al、Sr 质量比提升至接近 Al₄Sr 相,最终 Al₃Mg₁₃Sr 相分解为 α -Mg 和 Al₄Sr 相。

3 Sr 影响 Mg-Al 合金组织和性能的机制

3.1 Sr 对 Mg-Al 系镁合金的晶粒细化作用

溶质元素在控制形核晶粒的生长和随后的形核中起着重要作用,当 Sr 作为微合金化元素加入到 Mg-Al 合金时,其添加量和加入形式的不同会带来细化效果的差异。Sr 在镁中固溶度较低(0.11%),在凝固过程中,多余的 Sr 会快速富集于固/液界面前沿,从而抑制凝固过程中的晶粒生长。EASTON M A 等^[68]利用生长限制因子(Growth restriction factor, G_{RF} , 也称之为 Q)定量描述了镁合金中不同溶质元素对其晶粒生长的抑制作用:

$$Q = \sum m_i c_i (k_i - 1) \tag{1}$$

式中, i 为不同的溶质元素; m_i 为液相线斜率; c_i 为溶质元素浓度; k_i 为溶质平衡分配系数。 Q 值越大则生长抑制因子越大,对合金的晶粒细化也越好。程仁菊^[10]通过 Thermo-Calco 软件计算得出 $k_{\text{Sr}} = 0.006$, $m_{\text{Sr}} = -3.27$, $m_{\text{Sr}}(k_{\text{Sr}} - 1) = 3.25$,通过和表 3 的稀土元素的 Q 值相比,其细化效果仅次于 Nd^[69]。因此,从生长限制因子的角度出发,当 Sr 含量低于 0.1% 时,随着 Sr 含量增加,不仅其自身的生长限制因子增加,Al 和 Zn 元素的溶质分配系数也会随之增加,使得晶粒细化效果更显著。

因此,在其他试验条件相同时,根据 G_{RF} 机理, Sr 元素的浓度不同会带来效果的差异。在 YANG M B 等^[70]、REN J C 等^[71]的研究中,发现相较于 Al-Sr 中间合金, Mg-Sr 中间合金对于 AZ 系合金具有更好的晶粒细化效率。其原因在于 Mg-10Sr 中间合金处理的 AZ31 镁合金熔体中的游离 Sr 浓度高于 Al-10Sr 中间合金处理的 AZ31 镁合金熔体中的,因此 Mg-10Sr 中间

合金的 G_{RF} 值较大,晶粒细化效果也就越明显。

表 3 元素在镁合金中的液相线斜率(m)、溶质平衡分配系数(k)和生长限制因子(Q)(溶质元素浓度 $c_i = 1.0\%$, 质量分数)^[69]

Tab.3 Liquidus slope(m), solute equilibrium partition coefficient(k) and growth restriction factor(Q) of elements in magnesium alloy

元素	$m/(^{\circ}\text{C} \cdot \%^{-1})$	k	$Q/^{\circ}\text{C}$
Sr	-3.27	0.006	3.25
Nd	-3.557	0	3.557
Sm	-3.4	0.135	2.943
Pr	-2.909	0	2.909
La	-2.895	0	2.895
Yb	-3.098	0.133	2.685
Eu	-2.49	0	2.49
Tb	-2.99	0.306	2.037
Ce	-1.725	0	0.725
Y	-1.624	0	0.624
Gd	-2.595	0.605	1.025
Ho	-2.196	0.608	0.86
Dy	-2.349	0.647	0.828
Tm	-1.58	0.647	0.557
Er	-2.157	0.757	0.524
Lu	-0.68	0.82	0.123

同时,由于 Sr 元素扩散速度较慢,会在固/液界面之前的扩散层中产生成分过冷,抑制晶粒生长从而细化晶粒。此外, Sr 和 Mg 的原子半径相差较大, Sr 对 Mg 来讲是表面活性元素,凝固过程中, Sr 在晶粒生长界面上形成含 Sr 的吸附膜,抑制晶粒长大,合金凝固时有更充足的时间产生更多的晶核而使晶粒细化。

3.2 Sr 对 Mg-Al 系镁合金中第二相的变质作用

通过变质第二相来获得更为理想的显微组织是改善合金性能的有效方法, Sr 对于 Mg-Al 系合金中的第二相变质主要集中在 AZ 系的 β -Mg₁₇Al₁₂相和 AS 系的 Mg₂Si 相。Sr 会与 Al 结合生成体心正方 Al₄Sr 相($a = 0.446\ 3\ \text{nm}$, $c = 1.120\ 3\ \text{nm}$),而 Al₄Sr 相为 β -Mg₁₇Al₁₂相提供异质形核核心,从而有效地变质第二相。通常来讲,形核基底与结晶相之间的界面能决定了异质形核能力的大小,而界面能主要取决于基底和结晶相之间的错配度。ZHANG M X 等^[72]提出了一种判断母相和新相间取向关系的边-边匹配模型。边-边匹配模型可以用来预测镁合金中固相和基体的取向关系,当两相间存在较低的错配度时固相可以成为基体异质形核点。边-边匹配模型计算公式为^[73]:

$$f_d = \frac{d_m - d_p}{d_m} \times 100\% \tag{2}$$

$$f_r = \frac{r_m - r_p}{r_m} \times 100\% \tag{3}$$

式中, d_m 和 r_m 分别为形核基底在密排面(或近密排

面)的面间距和密排方向上(或近密排方向)的原子间距; d_p 和 r_p 分别为第二相在密排面(或近密排面)的面间距和密排方向上(或近密排方向)的原子间距; f_d 为两相密排面或近密排面的面间距的错配度,临界值为6%; f_r 为密排面上密排方向或近密排方向上的晶格错配度,临界值为10%。当 $f_d < 6\%$ 和 $f_r < 10\%$ 同时满足时,异质颗粒可以成为有效的形核核心。对于AZ系镁合金中的体心正方 β -Mg₁₇Al₁₂相($a = 1.043\ 7\ \text{nm}$),吴璐等^[16]通过计算Al₄Sr相和 β -Mg₁₇Al₁₂相在密排面和近密排面、密排方向和近密排方向的错配度得出,Al₄Sr相的[021]方向和 β -Mg₁₇Al₁₂相的 $[\bar{1}10]$ 方向的错配度仅为2.95%,Al₄Sr相的(200)面和 β -Mg₁₇Al₁₂相的(332)面的错配度仅为0.31%。由此可见,先形成的Al₄Sr相可作为后形成的 β -Mg₁₇Al₁₂相有效的形核核心。微量Sr的加入增大了过冷度,细小弥散的Al₄Sr相生成后便可成为 β -Mg₁₇Al₁₂相的异质形核核心,增大了 β -Mg₁₇Al₁₂相的生成速率,使得 β -Mg₁₇Al₁₂相细化。同时,快速生成的 β -Mg₁₇Al₁₂相阻碍了 α -Mg基体晶粒的进一步长大,从而对晶粒产生细化效果。当Sr含量增加时,生成的Al₄Sr相开始聚集、长大,使得变质效果下降。Sr含量进一步增加时,Al₄Sr相由细小弥散变得粗大,无法成为异质形核的核心,因此对于晶粒的细化效果以及 β -Mg₁₇Al₁₂相的变质效果下降。

同时,在AS系镁合金中,Al₄Sr相也可作为初生Mg₂Si相的异质形核核心。对于共晶Mg₂Si相,一方面,未溶解的Sr会吸附于Mg₂Si相的表面,抑制了Mg₂Si相的优先生长面,使得其最终形貌发生改变。另一方面,Sr原子常富集于Si浓度较大处,因此Sr进入固液界面前沿后,会阻止其他原子的扩散,造成溶质原子的偏析并与Mg原子抢夺Si原子而增大此处的过冷度,从而起到变质共晶Mg₂Si相的作用。

4 结 语

Sr作为一种常用的改善合金性能的微合金化/合金化碱土元素,在Mg-Al系镁合金中有着极大的应用前途,并且对于新型耐热镁合金的开发也有着积极的影响。目前,虽然围绕Sr对现有镁合金组织性能的影响以及耐热镁合金的开发已经开展了大量的研究工作,也取得了一些积极的成果,但在Sr元素改善镁合金性能的研究方面仍然存在不足,对未来含Sr镁合金的研究可以从以下几个方面考虑。

(1)结合热力学、动力学及第一性原理,研究Sr的含量变化对Mg-Al系合金组织和性能的影响,利用材料计算的方法获得最优的添加量,从而使得合金获得更

好的综合性能,促进含Sr镁合金的商业化应用。

(2)进一步深入研究含Sr镁合金中含Sr相与基体及基体中其他相的位向关系,并阐明其不同位向关系对合金性能的影响,从而完善Sr元素在镁合金中的作用机制体系。

(3)对含Sr镁合金变形或热处理之后的组织和性能的研究目前还不够,应加大研究。

(4)镁合金的二元和三元相图目前有了一定的研究,但是多元相图的研究还不足,相图计算对于镁合金的材料成分设计相当重要,应多加研究,建立含Sr镁合金相图数据库。

(5)对于Sr的添加量和合金成分之间的联系的研究还较少,应深入研究Sr的最佳添加量和合金成分之间的关系。可以预计,随着Sr影响镁合金组织性能的研究和含Sr新型镁合金开发的逐步深入,Sr在镁合金中的应用必将得到进一步扩大。

参 考 文 献

- [1] WANG X, SU Y, GUO L, et al. Research progress of heat resistant magnesium alloys[J]. Journal of Physics, Conference Series, 2022, 2 160(1): 75-82.
- [2] 蒋斌,刘文君,肖旅,等. 航空航天用镁合金的研究进展[J]. 上海航天, 2019, 36(2): 22-30.
- [3] 李响昊. 镁合金材料的应用现状及发展趋势研究[J]. 世界有色金属, 2019(12): 149-150.
- [4] WANG Z, WANG H, GONG J, et al. Modification and refinement effects of Sb and Sr on Mg₁₇Al₁₂ and Mg₂Si phases in Mg-12Al-0.7Si alloy[J]. China Foundry, 2016, 13(5): 310-315.
- [5] CHENG R, PAN F, JIANG S, et al. Effect of Sr addition on the grain refinement of AZ31 magnesium alloys[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2013, 23(1): 7-12.
- [6] ZHANG Y, YANG L, DAI J, et al. Effect of Ca and Sr on microstructure and compressive creep property of Mg-4Al-RE alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2014, A610: 309-314.
- [7] AFSHARNADERI A, MALEKAN M, EMAMY M, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of the AZ91 magnesium alloy with Sr and Ti additions in the as-cast and as-aged conditions[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(11): 6 853-6 863.
- [8] 许春香,鞠辉,张志玮. Sr含量对AM80镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 349-355.
- [9] KUBASEK J, VOJTECH D, MARTINEK M. Structural characteristics and elevated temperature mechanical properties of AJ62 Mg alloy[J]. Materials Characterization, 2013, 86: 270-282.
- [10] 程仁菊. 锶影响AZ31和ZK60镁合金铸态组织的基础研究[D]. 重庆:重庆大学, 2010.
- [11] BARIL E, LABELLE P, PEKGULERYUZ M. Elevated temperature Mg-Al-Sr: Creep resistance, mechanical properties, and microstructure[J]. JOM, 2003, 55(11): 34-39.
- [12] 张娜,程仁菊,董含武,等. Sr在耐热镁合金中的应用及研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(15): 2 565-2 571.

- [13] DOBEŠ F, DYMÁČEK P. Creep behavior of AJ62 magnesium-aluminum-Strontium alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(2): 414-420.
- [14] ZHANG D, ZHANG D, BU F, et al. Effects of minor Sr addition on the microstructure, mechanical properties and creep behavior of high pressure die casting AZ91-0.5RE based alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2017, A693: 51-59.
- [15] NAYERI T, YARI M, SADREDDINI S. Effect of Sr on the microstructure and properties of Mg-6Al alloy[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2016, 52(2): 273-278.
- [16] 吴璐, 潘复生. Mg-9Al-1Zn(0~0.6)Sr 镁合金铸态组织及晶粒细化研究[J]. 功能材料, 2014, 45(2): 63-67.
- [17] 马先臻, 许春香, 程伟丽, 等. Sr 对 AZ81 镁合金 β -Mg₁₇Al₁₂ 析出相形态及力学性能的影响[J]. 铸造, 2013, 62(3): 230-234.
- [18] YAVARI F, SHABESTARI S G. Assessment of the microstructure, solidification characteristics and mechanical properties of AZ61 + xSr magnesium alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2020, B51(6): 3 089-3 097.
- [19] KUMAR P, MONDAL A K, CHOWDHURY S G, et al. Influence of additions of Sb and/or Sr on microstructure and tensile creep behaviour of squeeze-cast AZ91D Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2017, A683: 37-45.
- [20] 白星, 胡文俊, 张立强, 等. Sr 对 AZ91 镁合金组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1 596-1 601.
- [21] AFSHARNADERI A, MALEKAN M, EMAMY M, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of the AZ91 magnesium alloy with Sr and Ti additions in the as-cast and as-aged conditions[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(11): 6 853-6 863.
- [22] CHEN G, PENG X, FAN P, et al. Effects of Sr and Y on microstructure and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 725-731.
- [23] JIANG P, LI L, YU Y, et al. Microstructure, tensile properties and free bulge formability of Sr- and Y-containing AZ31 alloy sheet produced by twin-roll casting and sequential hot rolling[J]. Rare Metals, 2020, 39(10): 1 202-1 209.
- [24] AFSHARNADERI A, LOTFPOUR M, MIRZADEH H, et al. Enhanced mechanical properties of as-cast AZ91 magnesium alloy by combined RE-Sr addition and hot extrusion[J]. Materials Science and Engineering, 2020, A792: 139 817.
- [25] 宁旭, 谢卫东, 马宏, 等. AZ31-xSr 镁合金微观组织与力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(S2): 265-269.
- [26] 谢卫东, 党春梅, 宁旭, 等. Sr 对挤压态 AZ31 微观组织及力学性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2011, 34(6): 44-47.
- [27] LOU Y, BAI X, LI L. Effect of Sr addition on microstructure of as-cast Mg-Al-Ca alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(6): 1 247-1 252.
- [28] RZYCHOŃ T, DYBOWSKI B, KIELBUS A. The influence of strontium on the microstructure of cast magnesium alloys containing aluminum and calcium[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2015, 60(1): 167-170.
- [29] SUZUKI A, SADDOK N D, RIESTER L, et al. Effect of Sr Additions on the Microstructure and Strength of a Mg-Al-Ca Ternary Alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2007, A38(2): 420-427.
- [30] YUSUKE N, AKIRA W, KOICHI O. Effects of Ca, Sr additions on properties of Mg-Al based alloys[J]. Materials Transactions, 2006, 47(4).
- [31] 王宝刚. AS 系镁合金变质处理及作用[D]. 辽宁阜新: 辽宁石油化工大学, 2014.
- [32] 杨明波, 潘复生, 李忠盛, 等. Mg-Al 系耐热镁合金中的合金元素及其作用[J]. 材料导报, 2005(4): 46-49.
- [33] DARGUSCH M S, DUNLOP G L, BOWLES A L, et al. The effect of silicon content on the microstructure and creep behavior in die-cast magnesium AS alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2004, A35(6): 1 905-1 909.
- [34] JI X Z, YUAN S Y, SHOU Q T, et al. Effects of Sr addition on as cast microstructure of AS31 alloy[J]. Materials Science Forum, 2011, 68: 125-128.
- [35] TANG S Q, ZHOU J X, TIAN C W, et al. Morphology modification of Mg₂Si by Sr addition in Mg-4Si alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(9): 1 932-1 936.
- [36] WANG Z W, WANG H, GONG J, et al. Modification and refinement effects of Sb and Sr on Mg₁₇Al₁₂ and Mg₂Si phases in Mg-12Al-0.7Si alloy[J]. China Foundry, 2016, 13(5): 310-315.
- [37] JI X Z, DONG Q Z, JIN W W, et al. Effects of different sr additions on as cast microstructure and tensile properties of AS31 alloy[J]. Materials Science Forum, 2014, 788: 110-114.
- [38] PENG J M, YANG M B. As cast microstructure and mechanical properties of Mg-6Al-1Zn-0.7Si magnesium alloys modified by Sn and Sr additions[J]. International Journal of Cast Metals Research, 2012, 25(2): 103-109.
- [39] TANG S Q, ZHOU J, TIAN C, et al. Morphology modification of Mg₂Si by Sr addition in Mg-4Si alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(9): 1 932-1 936.
- [40] 张娜, 程仁菊, 董含武, 等. Sr 在耐热镁合金中的应用及研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(15): 2 565-2 571.
- [41] ZHAO P, WANG Q, ZHAI C, et al. Effects of strontium and titanium on the microstructure, tensile properties and creep behavior of AM50 alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2007, A444(1): 318-326.
- [42] 许春香, 鞠辉, 张志伟. Sr 含量对 AM80 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 349-355.
- [43] 冒国兵, 孙宇峰, 张光胜, 等. 镱及固溶处理对 AM50 镁合金组织和高温力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(4): 105-109.
- [44] DARGUSCH M S, SHI Z, ZHU H, et al. Microstructure modification and corrosion resistance enhancement of die-cast Mg-Al-Re alloy by Sr alloying[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(3): 950-963.
- [45] KIM B H, PARK K C, PARK Y H, et al. Effect of Ca and Sr additions on high temperature and corrosion properties of Mg-4Al-2Sn based alloys[J]. Materials Science & Engineering, 2011, A528(3): 808-814.
- [46] GENG Y D, GUI Y S, TENG L, et al. Effects of Sr addition on microstructures and mechanical properties of Mg-1Zn-1Ca-xSr al-

- loys[J]. Materials Research Express, 2020, 7(1): 1-10.
- [47] WAN X, SUN Y, XUE F, et al. Effects of Sr and Ca on the microstructure and properties of Mg-12Zn-4Al-0.3Mn alloy[J]. Materials Science & Engineering, 2008, A508(1-2): 50-58.
- [48] 谢东原, 周全, 陈舸, 等. Sr 对 Mg-Gd-Y-Zr 合金凝固组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(4): 445-449.
- [49] BARIL E, LABELLE P, PEKGULERYUZ M. Elevated temperature Mg-Al-Sr: Creep resistance, mechanical properties, and microstructure[J]. JOM, 2003, 55(11): 34-39.
- [50] MIHRIBAN O P, ERIC B. Creep resistant magnesium diecasting alloys based on alkaline earth elements[J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1 258-1 267.
- [51] BAI J, SUN Y S, XUN S, et al. Microstructure and tensile creep behavior of Mg-4Al based magnesium alloys with alkaline-earth elements Sr and Ca additions[J]. Materials Science & Engineering, 2006, A419(1): 181-188.
- [52] 郭延长. 高铝含量 Mg-Al-Sr 系镁合金组织和性能控制的基础研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2014.
- [53] GHORBANI F, EMAMY M, MIRZADEH H. Enhanced tensile properties of as-cast Mg-10Al magnesium alloy via strontium addition and hot working[J]. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2021, 21(2): 1-9.
- [54] CHEN Y A, GAO J, SONG Y, et al. The influences of Sr on the microstructure and mechanical properties of Mg-5Zn-2Al alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2016, A671: 127-134.
- [55] 潘复生, 杨明波. 含锶镁合金组织和性能的最新研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2 382-2 393.
- [56] BAI J, SUN Y, XUE F, et al. Effect of Al contents on microstructures, tensile and creep properties of Mg-Al-Sr-Ca alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 437(1): 247-253.
- [57] MEDRAJ M, PARVAE M A, ESSADIQI E, et al. New phases in the Mg-Al-Sr system[J]. Materials Science Forum, 2007, 539-543: 1 620-1 625.
- [58] CHENG R J, PAN F S, JIANG S, et al. Effect of Sr addition on the grain refinement of AZ31 magnesium alloys[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2013, 23(1): 7-12.
- [59] ALJARRAH M, PARVEZ M A, LI J, et al. Microstructural characterization of Mg-Al-Sr alloys[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2007, 8(4): 237-248.
- [60] WU L, PAN F, YANG M, et al. As-cast microstructure and Sr-containing phases of AZ31 magnesium alloys with high Sr contents[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 784-789.
- [61] JANZ A, GRÖBNER J, MIRKOVIĆ D, et al. Experimental study and thermodynamic calculation of Al-Mg-Sr phase equilibria[J]. Intermetallics, 2007, 15(4): 506-519.
- [62] L'ESPÉRANCE G, PLAMONDON P, KUNST M, et al. Characterization of intermetallic in Mg-Al-Sr AZ62 alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(1): 1-7.
- [63] 吴菊英, 单丽梅, 汤爱涛, 等. 含锶 Mg-Al 系镁合金中第二相研究述评[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(9): 1 757-1 767.
- [64] 冯中学, 潘复生, 史庆南, 等. Sr、Ca 复合添加对 AZ31 镁合金中合金相的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(7): 1 768-1 771.
- [65] TOMASZ R, ANDRZEJ K. The influence of rare earth, strontium and calcium on the thermal diffusivity of Mg-Al alloys[J]. Defect and Diffusion Forum, 2011, 312-315: 824-829.
- [66] 武同. Mg-Al-Sr 合金组织及腐蚀性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- [67] ANDRZEJ K, TOMASZ R. Structural stability of Mg-6Al-2Sr magnesium alloy[J]. Solid State Phenomena, 2011, 1 360(176): 75-82.
- [68] EASTON M A, SAJOHN D H. A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles[J]. Acta Materialia, 2001, 49(10): 1 867-1 878.
- [69] GUAN R, TIE D. A review on grain refinement of aluminum alloys: progresses, challenges and prospects[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 30(5): 409-432.
- [70] YANG M B, PANG F S, CHANG R H, et al. Comparison about efficiency of Al-10Sr and Mg-10Sr master alloys to grain refinement of AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(24): 10 074-10 079.
- [71] REN J C, BO L, BIN J, et al. Comparison about refining efficiency to microstructure of AZ31 magnesium alloy for Sr master alloys[J]. Materials Science Forum, 2015, 816: 498-503.
- [72] ZHANG M X, KELLY P M, EASTON M A, et al. Crystallographic study of grain refinement in aluminum alloys using the edge-to-edge matching model[J]. Acta Materialia, 2005, 53(5): 1 427-1 438.
- [73] ZHANG M X, KELLY P M. Edge-to-edge matching and its applications: Part I. Application to the simple HCP/BCC system[J]. Acta Materialia, 2005, 53(4): 1 073-1 084.

(编辑: 张正贺)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- | | | |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网 | ● 行业动态 | ● 联系我们 |
| ● 微商城 | ● 铸造前沿 | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例 | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂 | ● 产品库 |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库 |