

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.03.001

# Mg-3Al-1Zn-(0~0.5)Sr 镁合金铸态组织中的 第二相研究

吴璐<sup>1</sup>, 潘复生<sup>1</sup>, 杨明波<sup>2</sup>, 宋 锴<sup>1</sup>, 潘虎成<sup>1</sup>

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045; 2. 重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

**摘要:**为系统研究微量 Sr 对铸态 AZ31 镁合金组织中第二相的影响, 且为含 Sr 的 Mg-Al-Zn 系合金设计提供理论基础, 通过 X 射线衍射分析(XRD)、差热分析(DSC)、扫描电镜观察(SEM)和能谱分析(EDS)等手段, 对 Sr 含量为 0~0.5(质量分数, %, 下同)AZ31 镁合金铸态组织中的第二相的类型及形成原因进行了分析。结果表明: 铸态 AZ31 合金中除了  $Mg_{17}Al_{12}$  相以外, 还存在少量的小块状  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相。添加 Sr 含量为 0.1 的 AZ31 合金中存在  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相以及少量  $Al_4Sr$  相, 添加 Sr 含量为 0.3 的合金组织中能观察到  $Al_4Sr$ 、 $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相以及少量  $Mg_{17}Al_{12}$  相, 而在添加 Sr 含量为 0.5 的合金中仅能观察到  $Al_4Sr$  和  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相,  $Mg_{17}Al_{12}$  相的形成受到抑制。此外, 层片状共晶  $Al_4Sr$  相的数量在质量分数为 0.3~0.5 的区间随着 Sr 含量的增加显著增多。

**关键词:** 镁合金; AZ31; Sr;  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相; 第二相

**中图分类号:** TG113.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-582X(2014)03-001-09

## An investigation on second phases in the as-cast Mg-3Al-1Zn-(0-0.5)Sr magnesium alloys

WU Lu<sup>1</sup>, PAN Fusheng<sup>1</sup>, YANG Mingbo<sup>2</sup>, SONG Kai<sup>1</sup>, PAN Hucheng<sup>1</sup>

(1. Materials Science & Engineering College, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2. Materials Science & Engineering College, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

**Abstract:** In order to systematically investigate the effect of Sr addition on the second phases in the as-cast AZ31 magnesium alloy and provide the theoretical basis for the design of the Mg-Al-Zn series alloys containing Sr element, the type and formation theory of second phases in the AZ31 as-cast magnesium alloys with low Sr contents (mass fraction of 0.1, 0.3, and 0.5) are investigated and analyzed by using scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), differential scanning calorimetry (DSC), and X-ray diffractometer (XRD). The results indicate that for the AZ31 as-cast alloy without Sr addition, besides the  $Mg_{17}Al_{12}$  phase, the extra  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  phase with small amount is found to exist in the alloy. In addition, the difference both in the volume fraction and the type for the second phases in the AZ31 as-cast alloys with different Sr contents is very obvious. The alloys with the addition of 0.1 and 0.3 Sr (mass

**收稿日期:** 2013-10-09

**基金项目:** 科技部国际合作项目(2008DFR50040); 国家自然科学基金资助项目(50725413); 重庆科学技术委员会资助项目(CSTC, 2011ggB50013, 2011jjA50019 和 2011AC4119); 重庆市教委资助项目(KJ120834); 重庆大学研究生创新基金资助项目(CDJZR11130024)

**作者简介:** 吴璐(1985-), 男, 重庆大学博士研究生, 主要从事含 Sr 镁合金中第二相研究。

潘复生(联系人), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, (E-mail) fspan@cqu.edu.cn.

friction) mainly consists of the  $\alpha$ -Mg,  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  and  $Al_4Sr$  phases. However, only the  $\alpha$ -Mg,  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  and  $Al_4Sr$  phases are observed for the alloy with the addition of 0.5 Sr (mass fraction). Otherwise, the volume fraction of the  $Al_4Sr$  phase with lamella-like sharps increases with the Sr contents increasing among the 0.3-0.5 (mass fraction) range.

**Key words:** magnesium alloys; AZ31 alloy; Sr;  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  phase; second phase

近几年来,中国的镁金属年产量急速增加,镁合金也被广泛地应用到了摩托车、汽车、电子设备等诸多领域<sup>[1-2]</sup>。而作为镁合金中的重要成员,目前 Mg-Al-Zn 系镁合金也被广泛地应用到工业领域,但其力学和加工性能仍不能满足诸如汽车工业等一些领域关键零部件的应用要求<sup>[3-8]</sup>。因此,研究者们采用了多种方法和途径尝试改善 Mg-Al-Zn 系镁合金的机械性能以及加工成型性能<sup>[9-11]</sup>。已有的研究表明, Sr 能细化 Mg-Al 和/或 Mg-Al-Zn 系镁合金的组织和提高其力学及抗蠕变性能<sup>[12-15]</sup>。Gruzleski 等<sup>[12]</sup>早在 1992 年就发现添加微量 Sr 到 Mg-9Al-1Zn 合金中可以细化晶粒和改善显微疏松的作用。后来, Sr 元素细化晶粒和提高合金蠕变抗力的能力得到越来越多的关注。2004 年的 SAE 世界大会上, BMW 课题组的 Baril 等公布了他们关于 AJ (Mg-Al-Sr) 系合金 3 年内的研究成果, 提出 AJ52x (Mg-5Al-2Sr) 和 AJ62x (Mg-6Al-2Sr) 由于降低了组织中的 Al 的固溶度, 消除了  $Mg_{17}Al_{12}$  相以及形成了诸如  $Al_4Sr$  和  $Mg_{13}Al_3Sr$  等高熔点相而具有优良的综合力学性能; 尤其是 AJ62x 合金, 由于其最优化的综合性能已经将其使用在汽车曲轴箱盖上。近年来, 对 AJ 系合金的关注持续增加, 很多研究认为 AJ 系合金中除了出现  $Al_4Sr$  相以外, 还出现了一种新的具有不确定的化学式和结构的 Mg-Al-Sr 三元相<sup>[16-22]</sup>。Zhao 等<sup>[23]</sup>研究了 Sr 对 Mg-5Al 合金的微观组织、拉伸性能及蠕变行为的影响, 结果表明: 当添加少量 Sr 时, Sr 固溶在  $Mg_{17}Al_{12}$  颗粒中, 细化合金的铸态组织增加合金的热稳定性和蠕变强度; 当 Sr 添加量达到 0.4 (质量分数, %, 下同) 时, 形成  $Al_4Sr$  相, 抑制了  $Mg_{17}Al_{12}$  相的生成。

但以往研究主要集中在微量 Sr 对 Mg-Al 和/或 Mg-Al-Zn 系镁合金组织的细化作用及力学性能的提高等方面, 而对于微量 Sr 对 Mg-Al-Zn 系镁合金组织中的第二相系统研究较少。由于第二相的类型、分布和数量对结构材料的力学性能存在较大影响, 因此针对较低 Sr 含量 AZ31 镁合金的第二相展开研究意义重大。基于以上原因, 笔者通过扫描电子显微镜观察 (SEM)、能谱分析 (EDS)、X 射线衍射分析 (XRD) 和差热分析 (DSC) 等手段对不同 Sr 含

量 (质量分数为 0, 0.1, 0.3, 0.5) 的 AZ31 合金中的第二相进行了观察和分析, 研究了不同含量 Sr 对 Mg-3Al-1Zn 系合金的合金相的影响规律以及含 Sr 相的形成机制。

## 1 实验方法

本研究的合金试样的主要原料为: 工业纯 Mg、纯 Al 和纯 Zn ( $\geq 99.9\%$ ), Mg-4.6Mn 中间合金和 Mg-40Sr 中间合金。首先在放有石墨粘土坩埚的真空井式电阻炉中将纯镁熔化, 待熔体温度达到 730 °C 后, 加入小块的纯 Al、纯 Zn、Mg-4.6Mn 中间合金、Mg-40Sr 中间合金, 并在 700 °C 下保温 40 min 后浇铸到已预热到 200 °C 左右的金属模具中, 熔炼实验中采用 RJ2 号熔剂进行保护和精炼。通过原子吸收光谱 (ICP) 检测, 实验合金的实际成分如表 1 所示。

表 1 实验合金的化学成分

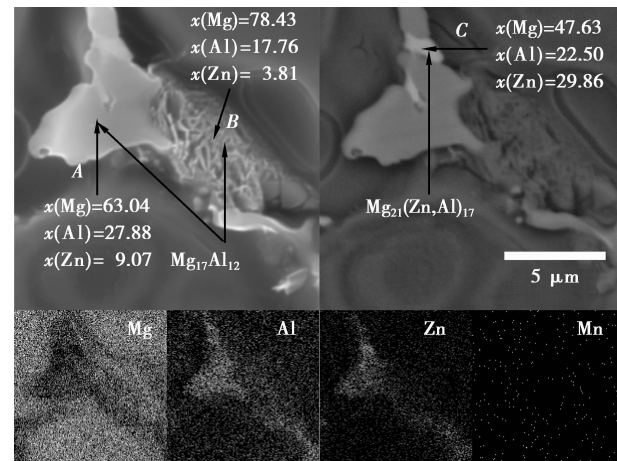
Alloy	w(Al)	w(Zn)	w(Mn)	w(Sr)	w(Mg)
AZ31	3.43	1.28	0.24	0	Bal.
AZ31-0.1Sr	3.10	1.15	0.26	0.10	Bal.
AZ31-0.3Sr	3.10	1.06	0.27	0.29	Bal.
AZ31-0.5Sr	3.00	1.27	0.27	0.43	Bal.

试样经 8% 的硝酸蒸馏水溶液腐蚀后, 在配有 Oxford 能谱分析仪 (EDS) 的 TESCAN VEGA II LMU 型扫描电子显微镜上进行观察 (SE/BSE) 和确定不同形态的合金相的成分, 使用的加速电压为 10 kV。采用 Rigaku D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合金中的相组成。使用 STA 449F3 型热分析仪进行了差热分析实验 (DSC)。为进一步研究铸态 AZ31 合金凝固过程中第二相的形成过程, 采用 TTMG 小组提供的数据库及 Thermo-Calc 热力学计算软件中的 Scheil 模型模块, 计算了铸态 AZ31 合金的非平衡凝固过程。计算中使用表 1 提供的 AZ31 合金成分。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 未添加 Sr 的铸态 AZ31 合金中的第二相

图 1 显示了铸态 AZ31 合金的二次电子(SE)和背散射电子(BSE)扫描电镜照片。



(a)和背散射电子 (b)扫描电镜照片

图 1 铸态 AZ31 合金的二次电子

从图中可以看到,实验合金中的第二相主要沿枝晶界分布,且呈现出不同的形态。根据表 2 中的 EDS 结果,层片状共晶第二相和大块状离异共晶第二相(图 1(a)中的 A、B 两个箭头处)为通常文献中所报道的 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相<sup>[24,25]</sup>。此外,在试验 AZ31 合金的铸态组织中还发现存在衬度较大的小块状颗粒相(图 1(b)中的 C 箭头处)。EDS 结果显示其化学成分与 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相不相符合,表明在本文条件下,除了 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相外 AZ31 合金中还可能存在其他的第二相。从 X 射线面扫描结果中可以观察到在明亮的小块状第二相处(图 1(b)中的 C 箭头处)Al、Zn 元素同时富集,说明该小块状第二相很可能为 Mg-Al-Zn 三元相。根据图 1(b)中 C 点处的 EDS 结果,小块状第二相的化学成分与 Nie 等<sup>[26]</sup>和 Xie 等<sup>[27]</sup>报道的镁合金中的 Mg<sub>21</sub>(Zn,Al)<sub>17</sub>相较为接近。关于试验合金中 Mg<sub>21</sub>(Zn,Al)<sub>17</sub>相的形成原因还将在后面作进一步的分析。

### 2.2 添加微量 Sr 对铸态 AZ31 合金中第二相的影响

图 2 显示了不同 Sr 含量(质量分数为 0,0.1,0.3,0.5)的铸态 AZ31 镁合金的 XRD 衍射峰。

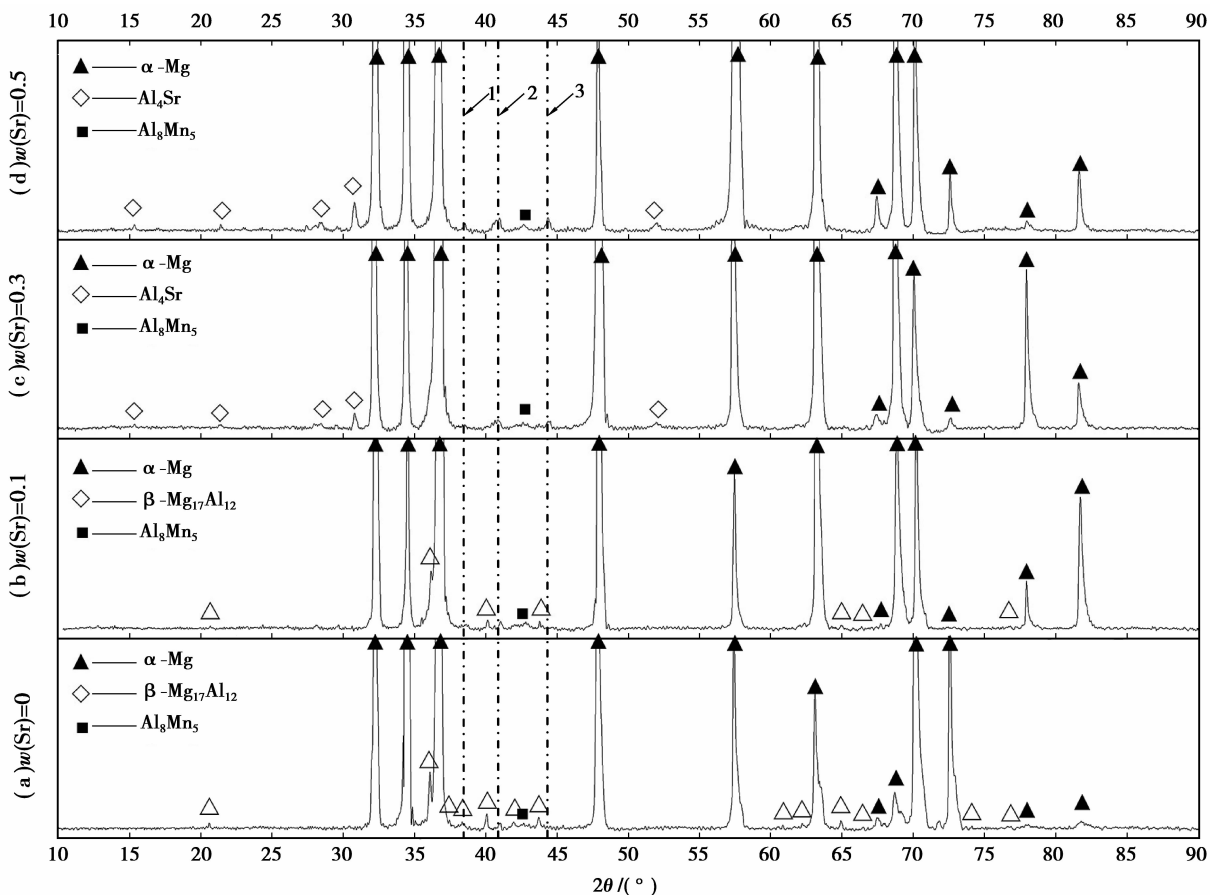


图 2 不同 Sr 含量的 AZ31 镁合金的 XRD 衍射峰

从图 2(a)中可以看出,在铸态 AZ31 镁合金中,主要的合金相为为先析  $\alpha$ -Mg、 $Mg_{17}Al_{12}$  相以及少量的  $Al_8Mn_5$  相。当加入 0.1 的 Sr 元素以后,合金中的相的衍射峰位置未见明显变化(图 2(b)),但  $Mg_{17}Al_{12}$  相的衍射峰的强度呈下降趋势。与之相对比,在 Sr 质量分数为 0.3 和 0.5 的两个试样中除了 AZ31 和 AZ31-0.1Sr 合金中的  $\alpha$ -Mg 和  $Al_8Mn_5$  相的衍射峰以外,基本找不到  $Mg_{17}Al_{12}$  相的衍射峰(图 2(c)和(d));但是其中新出现了  $Al_4Sr$  相的衍射峰,且随着 Sr 含量的增加, $Al_4Sr$  相的衍射峰强度有增加的趋势。除了以上所提到的 3 种相的衍射峰以外,在图 2(d)中还可以看到在  $38^\circ$ 、 $41^\circ$  和  $44^\circ$  左右存在 3 个暂时不能标定的特征峰,它们分别被标记为 1、2、3 号衍射峰。其中,2 号峰在于本实验的 4 种合金中均存在,且随着 Sr 含量的增加而增强;1、3 号峰不存在于铸态 AZ31 合金中,但均随着 Sr 含量的增加而增强。根据上一节的结果,铸态 AZ31 合金中应该还存在  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  相,但由于未能找到标准 XRD 衍射卡片而不能对其进行标定。因此,1、2、3 号衍射峰很可能为  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  相的特征峰。

图 3 和图 4 分别为不同 Sr 含量(质量分数为 0, 0.1, 0.3, 0.5)的 AZ31 系合金组织中合金相的低、高倍 SEM 照片。从图 3 中可以看出:添加微量(质量分数为 0.1~0.5)Sr 到 AZ31 合金中后,合金中第二相的分布未见明显的变化,但添加质量分数为 0.1Sr 后,合金中的第二相被细化且形态也发生了改变,由不规则的大块状转变为颗粒状(见

图 3(b));而添加质量分数为 0.3 和 0.5Sr 后,合金中则出现了一些相对比较粗大的第二相(见图 3(c)和(d)),且第二相的数量随着 Sr 含量的增加呈明显的上升趋势。从高倍的 SEM 照片中可以看出:添加质量分数为 0.1Sr 和未添加 Sr 的 AZ31 合金中的第二相均为不规则块状和颗粒状(见图 5(a)和(b));而添加质量分数为 0.3 和 0.5Sr 的 AZ31 合金中出现了典型的层片状第二相(见图 4(c)和(d)),且 Sr 质量分数为 0.5 的合金中第二相的层片状特征更为明显(见图 4(d))。

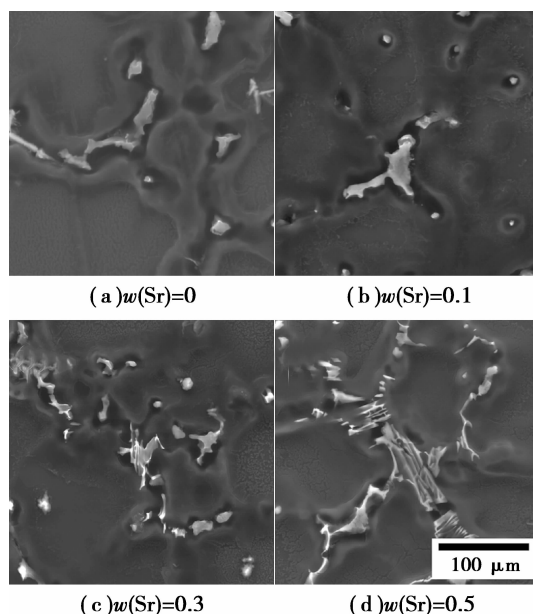


图 4 不同 Sr 含量的 AZ31 镁合金中高倍 SEM 图像

图 5 显示了不同 Sr 含量(质量分数为 0, 0.1, 0.3, 0.5)的 AZ31 系合金组织中第二相的 BSE 图像,图中 A~F 各点的能谱分析结果如表 2 所示。结合表 2 中的能谱分析结果,对比图 5(a)和(b)可以看出,除了如前所述的  $Mg_{17}Al_{12}$  相和  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  相以外,添加质量分数为 0.1Sr 的合金组织中还出现了原子序数衬度比  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  相还高的不规则块状含 Sr 相。(e)~(h)为图 5(b)中所示直线处的线扫描结果,可以看到:位于直线中间 Al 元素质量分数浓度达到峰值的衬度较大的白亮点同时伴随着 Sr 元素的强烈富集,但是 Mg、Zn 元素的含量都非常低;而白亮点上下两端衬度稍低和衬度最低(最上端和最下端)的区域均伴有 Mg、Al、Zn 元素的富集,但衬度稍低区域 Zn 元素富集最明显。说明图 5(b)中最亮点为  $Al_4Sr$  相,次亮点为 Zn 元素浓度较高的  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  相,而最暗的第二相为  $Mg_{17}Al_{12}$  相。结合能谱结果(表 2),可以确定添

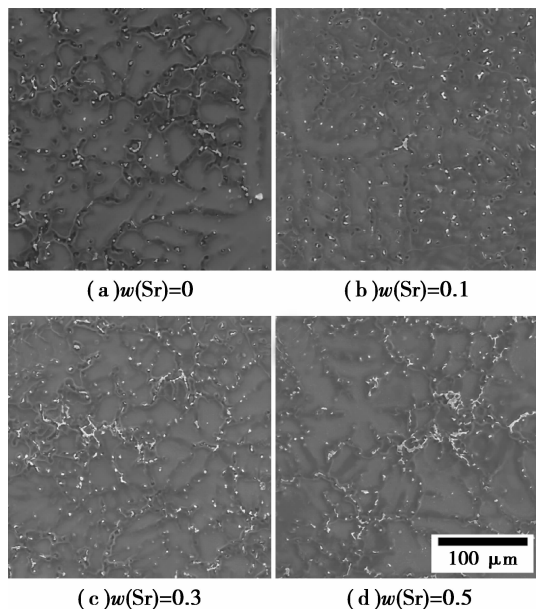


图 3 不同 Sr 含量的 AZ31 镁合金低倍 SEM 图像

加质量分数为 0.3 和 0.5 合金中出现的共晶相(图 5(c)中 C 点和图 5(d)中 F 点处)为  $Al_4Sr$  相。综上所述,添加质量分数为 0.1Sr 的合金中存在  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  相以及少量  $Al_4Sr$  相。此外,在添加质量分数为 0.3Sr 的合金组织中能观察到  $Al_4Sr$ 、 $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  相以及少量  $Mg_{17}Al_{12}$  相,而在添加质量分数为 0.5Sr 的合金中仅能观察到  $Al_4Sr$  和  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  相,并且  $Al_4Sr$  相的数量随着 Sr 含量的增加显著增多。这与前面提到的 XRD 结果是一致的。

表 2 图 5 中 A~F 点处的化学成分(原子数分数,%)

位置	$x(Mg)$	$x(Al)$	$x(Zn)$	$x(Sr)$	合计
A	29.05	47.58	8.21	15.15	100
B	59.41	29.57	11.02	—	100
C	41.09	42.19	3.83	12.89	100
D	58.08	26.22	15.70	—	100
E	57.19	23.86	18.95	—	100
F	39.57	41.69	5.06	13.68	100

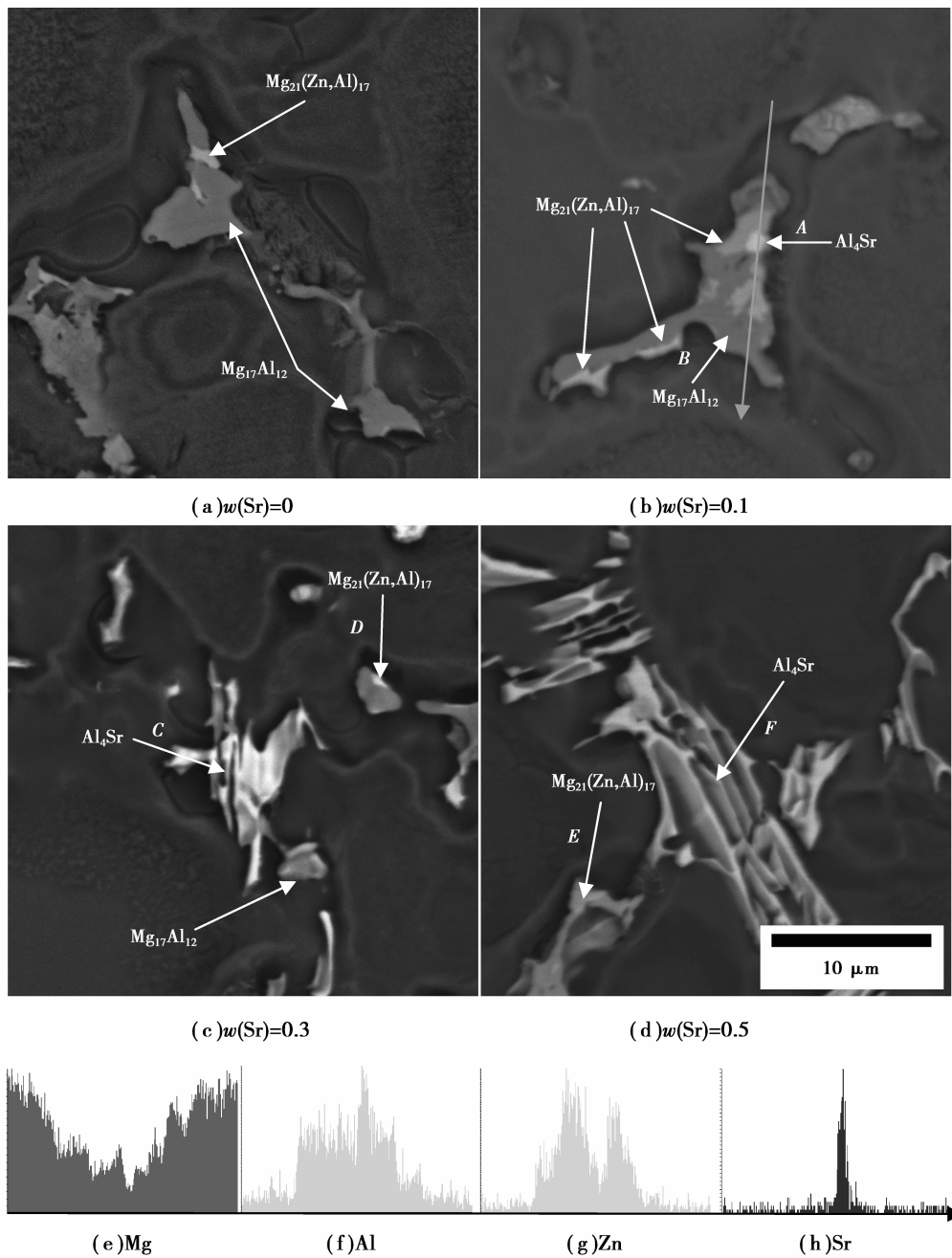


图 5 不同 Sr 含量的 AZ31 镁合金中第二相的 BSE 图像

## 2.3 讨论

众所周知, AZ31 镁合金中的第二相主要为  $Mg_{17}Al_{12}$  相。然而, 研究结果发现: 在 AZ31 镁合金中除了  $Mg_{17}Al_{12}$  第二相外, 还存在少量的  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相, 而该相在以往 AZ31 镁合金的报道中很少被提及。Xie 等<sup>[27]</sup> 研究了铸造 Mg-Al-Zn 合金的成分、相组成与凝固路径的关系, 指出 Zn/Al 比显著影响铸造 Mg-Al-Zn 合金的组织: 1) 当 Zn/Al 比小于 0.35 时, 铸态组织由  $\alpha$ -Mg +  $Mg_{17}Al_{12}$  相组成; 2) 当 Zn/Al 比在 0.68~0.99 之间时, 组织中将通过转晶反应  $L + Mg_{17}Al_{12} \rightarrow \alpha$ -Mg +  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  在 364 °C 出现新的  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相。在本文的实验条件下, 未添加 Sr 的 AZ31 合金中的 Zn/Al 比为 0.37, 大于文献<sup>[27]</sup>报道的 0.35, 因此很可能因为非平衡凝固过程中的成分偏析, 导致局部溶质元素富集而出现  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相。图 6 为通过 Thermo-Calc 软件, 采用 Scheil 模型计算的 AZ31 合金非平衡凝固过程。

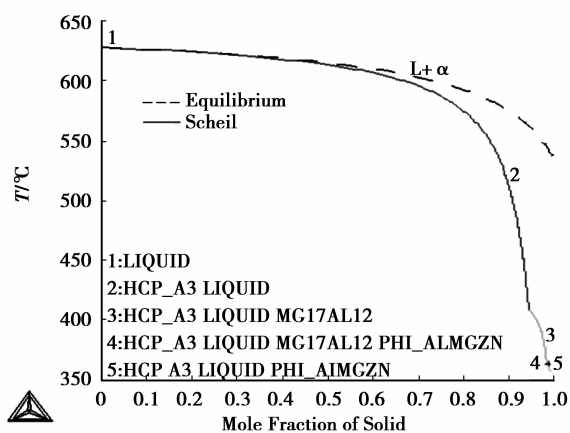


图 6 AZ31 合金的平衡和 Scheil 条件下 Thermo-Calc 热力学软件计算结果

从图 6 中可以看出: 在 AZ31 合金的凝固过程中, 随着温度的降低,  $\alpha$ -Mg (在数据库中被称为 HCP\_A3) 枝晶尖端固液界面处 Al、Zn 溶质元素不断富集; 当温度降低至 438 °C 左右时, 发生共晶反应  $L \rightarrow \alpha$ -Mg +  $Mg_{17}Al_{12}$  形成  $Mg_{17}Al_{12}$  相, 消耗了液相中的大量 Al 原子, 从而导致 Zn/Al 比上升; 当温度降低到 364 °C 左右时, 液相中溶质浓度富集到一定程度, 局部区域 Zn/Al 比可能达到 0.68~0.99 这个区间, 因此可以通过上述转晶反应 ( $L + Mg_{17}Al_{12} \rightarrow \alpha$ -Mg +  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$ ) 在  $Mg_{17}Al_{12}$  相周围生成少量 Zn、Al 含量较高的  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相 (在数据库中被称为 PHI\_ALMGZN)。此外, 由于 Scheil 模型

本身不考虑固相中的原子扩散以及液相中元素浓度分布梯度, 因此最后的计算结果中液相 (数据库中被称为 LIQUID) 无法去除。

此外, 研究结果还发现: Sr 含量对 AZ31 镁合金中第二相的类型及数量存在较大影响。添加质量分数为 0.1Sr 的 AZ31 合金中的第二相为  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_4Sr$  和  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相, 而添加质量分数为 0.5Sr 合金中的第二相则只包括  $Al_4Sr$  和  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相,  $Mg_{17}Al_{12}$  相的形成被抑制; 此外, 添加质量分数为 0.3Sr 合金中的第二相介于两者之间,  $Al_4Sr$ 、 $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相以及少量  $Mg_{17}Al_{12}$  相可以在 SEM 照片中观察到, 但  $Mg_{17}Al_{12}$  相在 XRD 结果中由于数量太少而不能体现出来。同时, 在 AZ31 合金中添加质量分数为 0.1Sr 后, 合金中  $Mg_{17}Al_{12}$  和  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相的数量分别减少和增加, 而随着 Sr 添加量从质量分数为 0.1 增加到 0.5, AZ31 合金中  $Al_4Sr$  和  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相的数量均增加, 尤其是  $Al_4Sr$  相的数量增加非常明显。

众所周知, Mg、Al、Zn、Sr 4 种元素的电负性分别为 1.31, 1.61, 1.65 和 0.95<sup>[28]</sup>。根据电负性理论, 元素之间的电负性差异越大, 越容易形成化合物。则 Zn 元素最容易与 Sr 元素结合, 随后是 Al 和 Mg 两种元素。但是由于 Zn 元素在  $\alpha$ -Mg 中的最大固溶度即原子数分数为 6.2, 绝大多数 Zn 原子都作为溶质原子固溶在基体中。相对而言, 虽然 Al 元素在基体中也具有较大的固溶度 (最大固溶度即原子数分数为 13.0), 但是 Al 元素浓度相对 Zn 元素要高得多, 且两种元素的电负性差别不大, 所以在 AZ31 合金中 Al 元素更容易与 Sr 元素结合而生成稳定的化合物。因此在添加较低含量的 (质量分数为 0.1~0.5) Sr 元素时, 即使由于 Mg 原子数量相对 Al 原子数量占绝对优势首先生成了少量的  $Mg_{17}Sr_2$  相, 但  $Al_4Sr$  相具有更高的稳定性, 在成分条件允许的情况下会通过转晶反应转变为  $Al_4Sr$  相。

根据文献<sup>[22]</sup>的报道可以得知, 在 Mg-Al-Sr 三元系合金的凝固过程中可能同时或部分存在以下几个反应过程:  $L \rightarrow \alpha$ -Mg +  $Mg_{17}Sr_2$  ( $\sim 550$  °C),  $L + Mg_{17}Sr_2 \rightarrow \alpha$ -Mg +  $Al_4Sr$  ( $\sim 527$  °C), 和  $L \rightarrow \alpha$ -Mg +  $Mg_{17}Al_{12}$  ( $\sim 483$  °C)。图 7(a)~(d) 为添加不同 Sr 的 AZ31 合金的差热曲线, 从图 7(c) 和 (d) 两个吸热曲线中可以看到分别在 539 °C 和 532 °C 附近存在两个吸热峰。很显然, 这两个吸热峰均代表在 527 °C 左右发生的转晶反应 ( $L + Mg_{17}Sr_2 \rightarrow \alpha$ -Mg +  $Al_4Sr$ )。由于其他第二相的数量太少, 所以未

添加 Sr 的和添加质量分数为 0.1Sr 的 AZ31 合金的吸热曲线中除了  $\alpha$ -Mg 的吸热峰以外,不能观察到其他吸热峰。因此,结合 DSC 曲线和以往的文献报道<sup>[22,27]</sup>,添加较低含量(质量分数为 0.1~0.5)Sr 的 AZ31 合金中第二相的数量和类型的变化可以进一步解释为:在添加质量分数为 0.1Sr 的合金凝固过程中, $\alpha$ -Mg 基体首先在液相中析出;当温度降低至 550 °C 左右时,液相中溶质元素的浓度达到共晶点而发生共晶反应  $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ ,析出少量的固溶一定浓度 Al 元素的  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相<sup>[22,29]</sup>;当温度继续降低时,新生成的  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相在 527 °C 左右通过转晶反应  $L + \text{Mg}_{17}\text{Sr}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Al}_4\text{Sr}$  基本上全部转化为  $\text{Al}_4\text{Sr}$  相;最后,随着温度的进一步降低,进而分别在 483 °C 和 364 °C 左右发生与未添加 Sr 的 AZ31 合金凝固过程中相同的  $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  和  $L + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{21}(\text{Zn}, \text{Al})_{17}$  两个反应。因此,添加质量分数为 0.1 的合金中存在  $\alpha$ -Mg、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Al}_4\text{Sr}$  和  $\text{Mg}_{21}(\text{Zn}, \text{Al})_{17}$  相。另外,由于

在转晶反应  $L + \text{Mg}_{17}\text{Sr}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Al}_4\text{Sr}$  过程中消耗了 Al 元素,因此通过共晶反应  $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  生成的  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的数量会减少,这也就是从 XRD 和 SEM 结果中观察到添加质量分数为 0.1Sr 合金中  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相数量要少于未添加 Sr 的 AZ31 合金的原因。而随着 Sr 含量的增加,通过转晶反应( $L + \text{Mg}_{17}\text{Sr}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Al}_4\text{Sr}$ )消耗的 Al 元素显著增多,因此生成的  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的数量会持续减少,甚至会通过转晶反应( $L + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{21}(\text{Zn}, \text{Al})_{17}$ )全部转化为  $\text{Mg}_{21}(\text{Zn}, \text{Al})_{17}$  相。这也就是在添加质量分数为 0.5Sr 的合金中未能观察到  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的原因。类似的, $\text{Al}_4\text{Sr}$  相的数量随着 Sr 含量的增加而增加的原因可以用以上提到的两个反应( $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  和  $L + \text{Mg}_{17}\text{Sr}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Al}_4\text{Sr}$ )来解释。此外,从表 3 中的 EDS 结果可知,Zn 在  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相中的固溶度可达 9.07(原子数分数,%)。

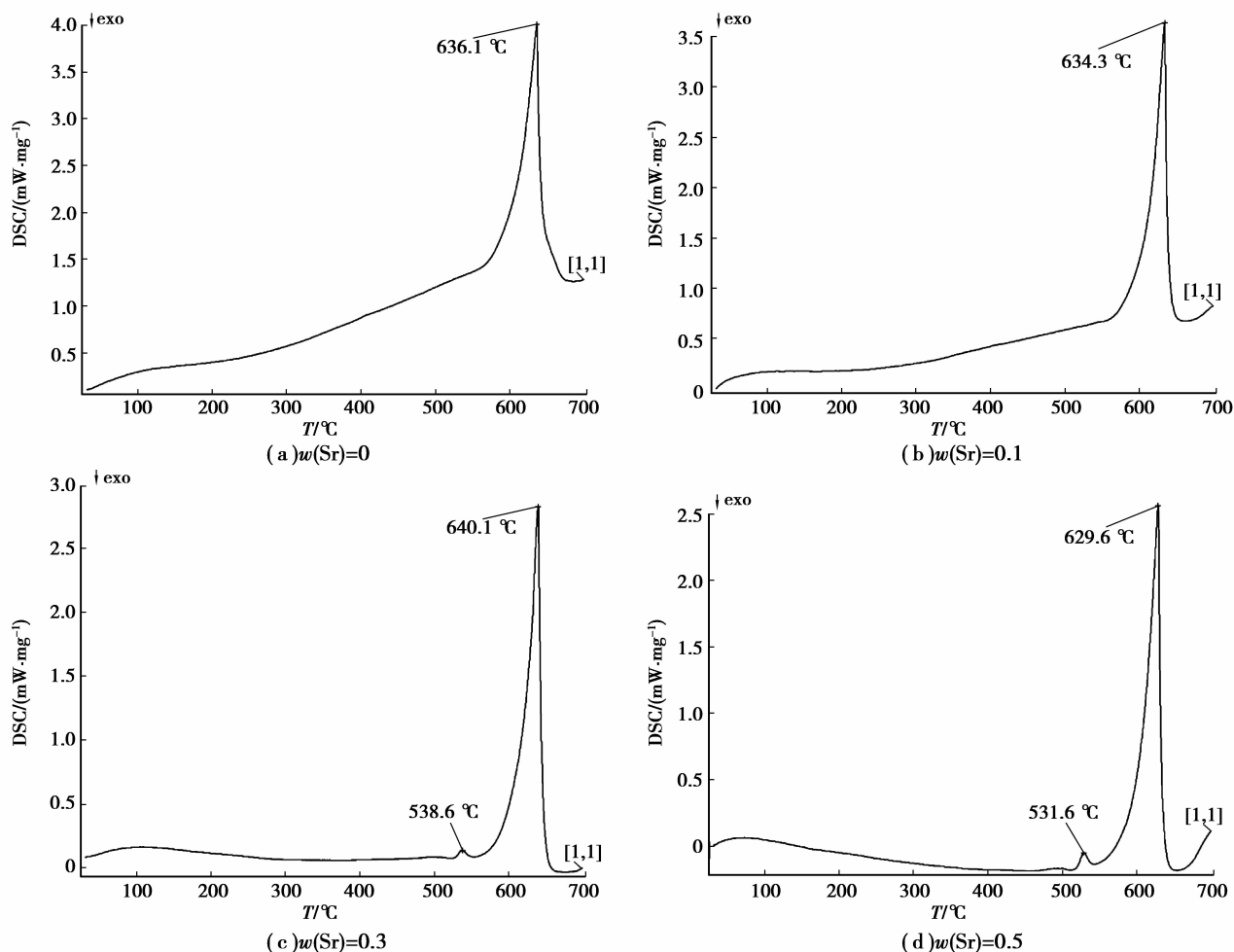


图 7 不同 Sr 含量的铸态 AZ31 合金的 DSC 曲线

因此随着  $Mg_{17}Al_{12}$  相数量的减少, Zn 原子在枝晶间端固液界面处富集程度上升, 进行转晶反应  $L + Mg_{17}Al_{12} \rightarrow \alpha-Mg + Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  的液相中提供的 Zn 原子数量也相对增加, 从而导致  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相的数量略有增加。

### 3 结 论

1) 铸态 AZ31 合金中存在除了  $Mg_{17}Al_{12}$  相外的少量小块状  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相, 其形成原因可能与反应  $(L + Mg_{17}Al_{12} \rightarrow \alpha-Mg + Mg_{21}(Zn, Al)_{17})$  有关。

2) 添加质量分数为 0.1Sr 的合金中存在  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相以及少量  $Al_4Sr$  相, 添加质量分数为 0.3Sr 的合金组织中能观察到  $Al_4Sr$ 、 $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相以及少量  $Mg_{17}Al_{12}$  相, 而在添加质量分数为 0.5Sr 的合金中仅能观察到  $Al_4Sr$  和  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  相,  $Mg_{17}Al_{12}$  相的形成受到抑制。此外, 层片状共晶  $Al_4Sr$  相的数量在质量分数为 0.3~0.5 的区间随着 Sr 含量的增加显著增多。

### 参考文献:

[1] Pan F S, Zhang J, Wang J F, et al. Key R&D activities for development of new types of wrought magnesium alloys in China [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(7): 1249-1258.

[2] 张丁非, 齐福刚, 赵霞兵, 等. Mg-Zn 系高强度镁合金的研究进展[J]. 重庆大学学报, 2010, 33(11): 53-61.  
ZHANG Dingfei, QI Fugang, ZHAO Xiabing, et al. Research progresses of high strength Mg-Zn alloys [J]. Journal of Chongqing University, 2010, 33(11): 53-61.

[3] Pekguleryuz M O, Kaya A. Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications [J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(12): 866-878.

[4] Hort N, Huang Y, Kainer K U. Intermetallics in magnesium alloys [J]. Advanced Engineering Materials, 2006, 8(4): 235-240.

[5] 张津, 章宗和. 镁合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[6] Tang A T, Pan F S, Yang M B, et al. Mechanical properties and microstructure of magnesium-aluminum based alloys containing strontium [J]. Materials Transactions, 2008, 49(6): 1203-1211.

[7] 程仁菊, 潘复生, 杨明波, 等. 不同状态 Mg-9Sr 中间合金对 AZ31 镁合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(7): 1178-1184.

CHENG Renju, PAN Fusheng, YANG Mingbo, et al. Effects of Mg-9Sr master alloys with different states on as-cast microstructure of AZ31 magnesium alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(7): 1178-1184.

[8] 潘复生, 杨帆, 杨明波, 等. 钇对 Mg-12Gd-1Zn-0.6Zr 镁合金组织和性能的影响[J]. 重庆大学学报, 2013, 36(5): 31-36.  
PAN Fusheng, YANG Fan, YANG Mingbo, et al. Influences of Y on the microstructures and mechanical of Mg-12Gd-1Zn-0.6Zr magnesium alloys [J]. Journal of Chongqing University, 2013, 36(5): 31-36.

[9] 刘天模, 袁晗琦, 彭天成, 等. 变形条件对 AZ31 镁合金冷压缩过程中孪生的影响[J]. 重庆大学学报, 2010, 33(10): 37-41.  
LIU Tianmo, YUAN Hanqi, PENG Tiancheng, et al. Effect of deformation conditions on twinning of AZ31 magnesium alloy during compression test [J]. Journal of Chongqing University, 2010, 33(10): 37-41.

[10] 刘彬, 汤爱涛, 潘复生, 等. 基于参数优化的人工神经网络的 AZ31 镁合金力学性能预测模型[J]. 重庆大学学报, 2011, 34(3): 44-49.  
LIU Bin, TANG Aitao, PAN Fusheng, et al. Mechanical property prediction model of AZ31 magnesium alloys based on an artificial neural network with parameter optimization [J]. Journal of Chongqing University, 2011, 34(3): 44-49.

[11] 张丁非, 段作衡, 张红菊, 等. Cu 含量对 AZ61 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 重庆大学学报, 2013, 36(7): 79-84.  
ZHANG Dingfei, DUAN Zuoheng, ZHANG Hongju, et al. Effect of Cu content on the microstructure and mechanical properties of AZ61 alloy [J]. Journal of Chongqing University, 2013, 36(7): 79-84.

[12] Aliravci C A, Gruzleski J E, Dimayuga F C. Effect of strontium on the shrinkage microporosity in magnesium sand castings [J]. AFS Transactions, 1992, 100: 353-362.

[13] Zeng X Q, Wang Y X, Ding W J. Effect of strontium on the microstructure, mechanical properties, and fracture behavior of AZ31 magnesium alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(4): 1333-1341.

[14] Sadeghi A, Pekguleryuz M. Recrystallization and texture evolution of Mg-3% Al-1% Zn-(0.4-0.8)% Sr alloys during extrusion [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(3): 1678-1685.



- [15] Sadeghi A, Hoseini M, Pekguleryuz M. Effect of Sr addition on texture evolution of Mg-3Al-1Zn (AZ31) alloy during extrusion [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(7/8): 3096-3104.
- [16] L'esperance G, Plamondon P, Kunst M, et al. Characterization of intermetallics in Mg-Al-Sr AJ62 alloys [J]. *Intermetallics*, 2010, 18(1): 1-7.
- [17] Bai J, Sun Y S, 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(1/2): 247-253.
- [18] Bai J, Sun Y S, Xue F, et al. Effect of extrusion on microstructures, and mechanical and creep properties of Mg-Al-Sr and Mg-Al-Sr-Ca alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(12): 1163-1166.
- [19] Bai J, Sun Y S, Xue F, et al. Influence of annealing on microstructures, mechanical and creep properties of Mg-4Al-2Sr alloy [J]. *Materials Science and Technology*, 2006, 22(10): 1208-1212.
- [20] Kielbus A, Mizera J. Microstructure of AJ62 magnesium alloy after long-term annealing [C] // *Proceedings of the 2008 Forteenth European Microscopy Congress*, September 1-5, Aachen, Germany. [S. l.]: Materials Science, 2008, 2: 441-442.
- [21] Bai J, Sun Y S, Xue F, et al. Microstructures and creep behavior of as-cast and annealed heat-resistant Mg-4Al-2Sr-1Ca alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 531: 130-140.
- [22] Janz A, Gröbner J, Mikoviö D, et al. Experimental study and thermodynamic calculation of Al-Mg-Sr phase equilibria [J]. *Intermetallics*, 2007, 15(4): 506-519.
- [23] Zhao P, Wang Q D, ZHAI C Q, et al. Effects of strontium and titanium on the microstructure, tensile properties and creep behavior of AM50 alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 444(1/2): 318-326.
- [24] Wang Y X, Zeng X Q, Ding W J, et al. Grain refinement of AZ31 magnesium alloy by titanium and low-frequency electromagnetic casting [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38(6): 1358-1366.
- [25] Zhao H, Li P J, He L J. Microstructure and mechanical properties of an asymmetric twin-roll cast AZ31 magnesium alloy strip [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, 212(8): 1670-1675.
- [26] Bourgeois L, Muddle B C, Nie J F. The crystal structure of the equilibrium  $\Phi$  phase in Mg-Zn-Al casting alloys [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(14): 2701-2711.
- [27] Xie Y, Zhang Y, Chen R S, et al. Relationship of compositions, phase constituents and solidification paths of casting Mg-Al-Zn alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, 45(11): 1396-1404.
- [28] 余永宁. 金属学原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [29] 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.

(编辑 张 苹)