



含铈 Mg-Al 系镁合金中第二相研究述评

吴菊英¹, 单丽梅¹, 汤爱涛², 潘复生², 杨明波³, 吴璐⁴

(1. 四川工程职业技术学院 材料工程系, 德阳 618000;

2. 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044;

3. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054;

4. 中国核动力研究设计院 核燃料及材料国家重点实验室, 成都 610041)

摘要: 铈元素加入到镁合金中能够起到变质第二相, 显著细化晶粒以及提高其高温力学性能的效果, 已被广泛应用于 Mg-Al 系镁合金中。综述了国内外在含铈 Mg-Al 系合金中的第二相研究现状, 实验研究结果和第一性原理计算结果均表明, 随着 Sr 含量的增加, Mg-Al 系合金中将首先出现 Al-Sr 相(Al_4Sr 相和/或 Al_2Sr 相), 然后再出现 Mg-Sr 相($(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相)和/或 Mg-Al-Sr 三元相。但是, 其中 Mg-Al-Sr 三元相的结构和类型尚存在争议。综述相图热力学计算以及第一性原理计算方法在含铈 Mg-Al 系合金中第二相研究方面的结果, 将第一性原理计算与相图热力学模拟有机结合起来, 可以获得更为准确的含铈镁合金二元或三元系相图。

关键词: 镁合金; 铈; 第二相; 第一性原理; 相图计算

文章编号: 1004-0609(2017)-09-1757-11

中图分类号: TG146.2⁺²

文献标志码: A

镁合金作为最轻质的商用金属结构材料, 具有比强度、比刚度高、阻尼减震降噪能力强、能屏蔽电磁辐射和易于再生等优点, 在汽车、航空航天及其他领域的应用潜力巨大^[1-3]。Al 是镁合金中最常用的合金元素^[4], 通过固溶强化和形成沉淀析出相, 提高镁合金的强度和耐蚀性; 通常在 Mg 中添加 1%~9%(质量分数)的 Al 元素就能起到良好的提高硬度和抗拉强度效果^[5-6]。事实上, 由于中子吸收截面低, 中子经济性好, 含 Al 镁合金早在 20 世纪 50 年代就已在核工业领域得到应用^[7]。一种被称为 AL80(Mg-0.8Al-0.005Be)的镁合金被用作英国镁诺克斯堆(Magnox, CO_2 作为冷却剂的气冷堆)燃料元件的包壳材料^[8]。然而, 由于其高温力学性能不满足提高冷却剂温度的要求, 后期被不锈钢材料所替代^[9]。不难看出, 尽管 Mg-Al 系镁合金已在工业上得到了初步的应用, 但其力学性能和加工性能仍不能满足工业快速发展的需要。因此, 微合金化和/或合金化等方法正被用来进一步改善和提高这些镁合金系的力学性能和/或加工性能。

早期 Zn 和 Mn 等合金元素通常会与 Al 元素一起加入 Mg 中, 形成 Mg-Al-Zn(如 Mg-3Al-1Zn、AZ31^[10]和 Mg-9Al-1Zn、AZ91^[11])、Mg-Zn-Al(如 Mg-8Zn-4Al、

ZA84^[12-14])和 Mg-Al-Mn(如 Mg-5Al-0.3Mn、AM50^[15]、Mg-6Al-0.3Mn、AM60^[16-17]和 Mg-8Al-0.3Mn、AM80^[18])系镁合金, 以期达到进一步提升 Al 元素的固溶强化作用、细化晶粒以及改善 Mg-Al 系合金的耐腐蚀性能等效果, 目前这些牌号的镁合金已经得到了较为广泛的应用。后来, 研究者们发现在 Mg-Al 系合金中添加稀土元素(Rare earth, RE)能够显著提高其室温/高温力学性能及抗腐蚀性能^[19-24]; 但不足之处是稀土元素价格较为昂贵, 会较大程度地提高镁合金生产成本, 从而限制了其应用^[25]。

由于发现微量碱土金属(Ca、Sr 等)加入到 Al-Si 系铝合金中能够起到变质第二相^[26], 显著细化晶粒^[27]以及提高其显微硬度、抗拉强度和冲击韧性^[28-29]等效果, 因此, 采用价格较为低廉的碱土金属作为主要合金元素加入 Mg-Al 系合金中逐渐成为研究趋势^[30-33], 以期达到替代稀土元素、节约成本的目的。大量研究表明, Sr 元素加入到 Mg-Al 系合金中能够起到如同加入铝合金中类似的效果^[1, 3, 34-35]。后来, 研究者们基于此进一步开发了具有良好抗蠕变性能的 Mg-Al-Sr 系新型耐热镁合金, 指出 AJ52x(Mg-5Al-2Sr)和 AJ62x(Mg-6Al-2Sr)合金。由于降低了合金组织中 Al

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474043); 科技部国际合作资助项目(2014DFG52810); 中国博士后科学基金资助项目(2015M582575); 四川省国际科技合作与交流计划资助项目(2016HH0014)

收稿日期: 2016-07-21; **修订日期:** 2017-04-03

通信作者: 吴璐, 副研究员, 博士; 电话: 028-85904547; E-mail: wulu@cqu.edu.cn

的固溶度、消除了 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相以及形成了诸如 Al_4Sr 和 $\text{Mg}_{13}\text{Al}_3\text{Sr}$ 等高熔点相而具有优良的综合力学性能,并将其成功应用到汽车工业领域^[32, 36-38]。不仅如此,除了提升力学性能之外,由于能够较好地增强成骨前体细胞的复制和刺激骨形成, Sr 还是镁合金植入体的主要合金化元素之一,其显微组织、第二相、耐腐蚀性能等一直是近年来的研究热点^[39-41]。

众所周知,合金的力学性能、物理性能及耐腐蚀性能等强烈依赖于其显微组织(晶粒尺寸^[10]及第二相^[42]等)。含 Sr 镁合金由于具有良好的综合性能,其晶粒细化现象以及第二相的研究一直吸引着各国研究者的注意。本文作者对近几十年来,国内外在含 Sr 镁铝系合金中的第二相类型及形成机制方面的研究成果进行了较为全面的介绍。尤其重点探讨近年来相图热力学计算以及第一性原理计算在含 Sr 镁铝系合金第二相研究方面的研究结果,并与实验研究结果进行了比较,以期从显微组织的角度为含 Sr 镁合金的设计及优化改进研究提供指导。

1 含 Sr 镁铝系合金中的第二相

1.1 Sr 元素对 Mg-Al 系合金中第二相的影响

到目前为止,国内外研究者们已经就含 Sr 镁铝系合金中的第二相类型、分布、形成机制方面做了大量的研究。目前的研究报道主要集中在两个方面:一是 Sr 元素改性 Mg-Al 系合金中原有第二相;另一个是形成新的 Mg-Sr、Al-Sr 或 Mg-Al-Sr 等第二相。Sr 添加到 Mg-Al 基合金中主要会形成 Al_4Sr 相和/或 Mg-Al-Sr 三元相, Mg-Al-Sr 三元相在热处理过程中或者低温长时间使用过程中会有向更加稳定的 Al_4Sr 相转化的趋势。

在 Sr 元素改性 Mg-Al 系合金中原有第二相研究方面的研究报道非常多,最典型的现象就是细化组织中粗大的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相。早在 1998 年,LEE 等^[43]就发现添加 0.5% 的 Sr 元素到 AZ91 合金中会使组织中枝晶界上粗大连续的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相得到显著细化,并提高了 AZ91 合金的力学性能。图 1 所示为 Sr 元素对 AZ91 合金中的黑色 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的影响规律。未添加 Sr 元素时呈连续/半连续网状分布,而添加 Sr 元素后呈不连续、不规则块状分布。后来大量的研究结果均证实了该现象,初步研究认为是由于 Al_4Sr 新相的形成导致了组织中 Al 元素的消耗,使得 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的体积分数减小从而得到细化^[44-46]。事实上,该理论仅能解释 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的体积分数减小的现象。本文

作者在研究 Sr 元素对铸态 AZ91 合金晶粒尺寸的影响时发现,采用“边-边匹配模型”计算获得 $[0\ 2\ 1]_{\text{Al}_4\text{Sr}} // [1\ \bar{1}\ 0]_{\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}}$, $(2\ 0\ 0)_{\text{Al}_4\text{Sr}} // (3\ 3\ 2)_{\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}}$, 表明微量 Sr 所形成的高熔点 Al_4Sr 相可能成为异质形核核心,从而细化低熔点的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相^[33]。此外,大量的研究报道还表明,添加 Sr 元素到 Mg-Al-Si 或 Mg-Al-Ca 系合金中将分别改性其中原有汉字状 Mg_2Si 相^[47-49]或层片状 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ 相^[50],这也被认为是 Sr 元素提高 Mg-Al-Si 和 Mg-Al-Ca 系合金力学性能的重要原因之一。

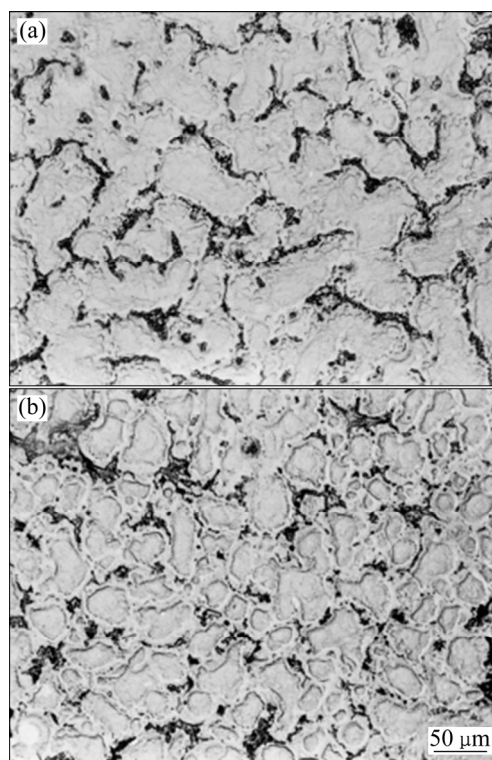


图 1 AZ91 和 AZ91-0.5Sr 合金的金相照片^[36]

Fig. 1 Optical microstructures of AZ91 (a) and AZ91-0.5Sr (b) magnesium alloys^[36]

在形成新的含 Sr 第二相研究方面,除了上述 Al_4Sr 相以外,普遍认为还会在 Mg-Al 系合金中形成 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相和/或 Mg-Al-Sr 三元相。有些研究者认为还可能会出现 Al_2Sr ^[51-52]、 Mg_2Sr ^[53]等其它二元含 Sr 相,但是其分布状态和形成机制均有待进一步探讨。DARGUSCH 等^[54]研究了含 1% Sr 的模铸 AE42(Mg-4Al-2RE)镁合金的显微组织,发现 Sr 的加入导致了一种化学式接近 $\text{Mg}_8\text{Al}_4\text{Sr}$ 相的形成。L'ESPÉRANCE 等^[55]研究了高低含 Sr 量(2.3%和 2.8%(质量分数))的两种 AJ62 镁合金的第二相特征,发现其中都含有 Al_4Sr 共晶相;此外,高 Sr 含量的 AJ62 镁合金中还含存在一种化学成分满

足化学式 $\text{Mg}_9\text{Al}_3\text{Sr}$ 的三元相。与此同时, PEKGULERYUZ 等^[36]认为该三元相为 $\text{Mg}_{13}\text{Al}_3\text{Sr}$, 而 NAYERI 等^[52]认为是 $\text{MgAl}_6\text{Sr}_{10}$ 。可能, Mg-Al-Sr 系合金中的三元相并不只有一种。另外, 前期研究表明^[56-57], Sr/Al 的比值对 Mg-Al-Sr 耐热镁合金的组织及第二相的影响较大。根据 PEKGULERYUZ 等^[36]的研究结果: 当 $m(\text{Sr})/m(\text{Al}) < 0.3$ 时, 合金中含有 Al_4Sr 相和/或 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相。当 $m(\text{Sr})/m(\text{Al}) > 0.3$ 时, 合金中就会形成如前所述的 $\text{Mg}_{13}\text{Al}_3\text{Sr}$ 三元相。当时, 对于这些含 Sr 相的类型, 是存在一些争议的。由于大部分研究均采用扫描电镜或者透射电镜的能谱仪(EDS)附件对第二相进行鉴别; 而 EDS 采用的原理是分析电子激发的元素特征 X 射线, 在试样内部存在较大的激发空间, 空间分辨能力有限, 因此, 被认为是半定量的研究手段。故而采用 EDS 获得的含 Sr 第二相的化学式千差万别。

后来, 研究者们改进了第二相的鉴别手段。本文作者及所在研究团队成员采用 SEM-EDS、TEM 和 XRD 相结合的方式, 在 Sr 元素对 Mg-Al 系合金中第二相的影响机制方面做了大量研究工作, 发表了一些相关研究成果^[47, 58-65]。研究表明^[61], 较低 Sr 含量 ($< 0.5\%$) 的铸态 AZ31 合金中主要存在的第二相为 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和 Al_4Sr 新相; 较高 Sr 含量 ($> 2\%$) 的铸态 AZ31 合金中主要的第二相是一种固溶了 Al 原子的 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相(被称为 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相)。此外, 还采用 TEM 的选区电子衍射结果(见图 2)和 XRD 结果进行了佐证, 证实了 AZ31-2.0Sr 合金中主要的第二相并非一种新的三元相, 而是 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相。

综上所述可知, 添加少量 Sr 元素后, Mg-Al 系合金中将首先出现 Al_4Sr 相; 随着 Sr 含量的增加, Al_4Sr 相的数量增加并伴随着 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的数量减少; 当 Sr 含量增加到某一阈值后, 将出现 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相和 Mg-Al-Sr 三元相。

1.2 含 Sr 第二相的稳定性研究

L'ESPÉRANCE 等^[55]在研究 AJ62(Mg-6Al-2Sr)合金时提出了一种关于 $\text{Mg}_9\text{Al}_3\text{Sr}$ 三元相在热处理过程中微观结构演变机制, 图 3 所示为 AJ62 合金中 Mg-6Al-2Sr 三元相在热处理过程中的微观组织演变示意图。可以认为, 在热处理过程中, 通过 Mg 原子从第二相向基体扩散以及 Al 原子从基体向第二相扩散过程, 可以提升第二相中的 $m(\text{Al})/m(\text{Sr})$, 从而导致相对更为稳定的 Al_4Sr 相的形成。用透射电镜电子衍射对三元相的晶体结构进行了分析, 得知其为正方晶系, 晶格常数 $a=1012 \text{ pm}$, $c=1169 \text{ pm}$ 。研究者们认为^[32, 36-37], 正是由于该相可以在热处理过程中分解为

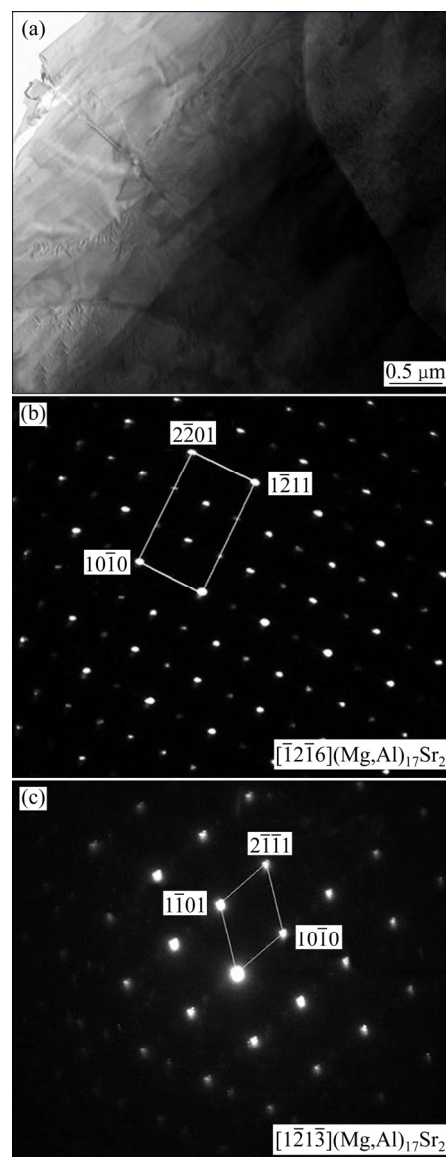


图 2 AZ31-5.0Sr 铸态合金中 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相的透射电镜照片及选区电子衍射花样^[61]

Fig. 2 TEM image (a) and selected area electron diffraction (SAED) patterns ((b), (c)) for $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ phase in the AZ31 as-cast experimental alloy with adding 5% Sr^[61]

$\alpha\text{-Mg}$ 和具有更高热稳定性的 Al_4Sr 相, 因此, 在 AJ 系合金使用过程中可能产生热处理强化作用, 从而进一步提升其高温力学性能。已有的研究表明, AJ52x 耐热镁合金的最高工作温度可达 175°C , 且在高温条件下, 其拉伸强度和蠕变强度均比传统压铸镁合金好, 因此, 已经被成功用于生产油盘以及阀门盖等薄壁镁合金零部件^[66]。

本文作者在前期研究中也发现^[67], 经过 400°C 、15 h(炉冷)的均匀化退火处理以后, Mg-3Al-1Zn-2.2/5Sr 合金铸态组织中原本存在的 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相中

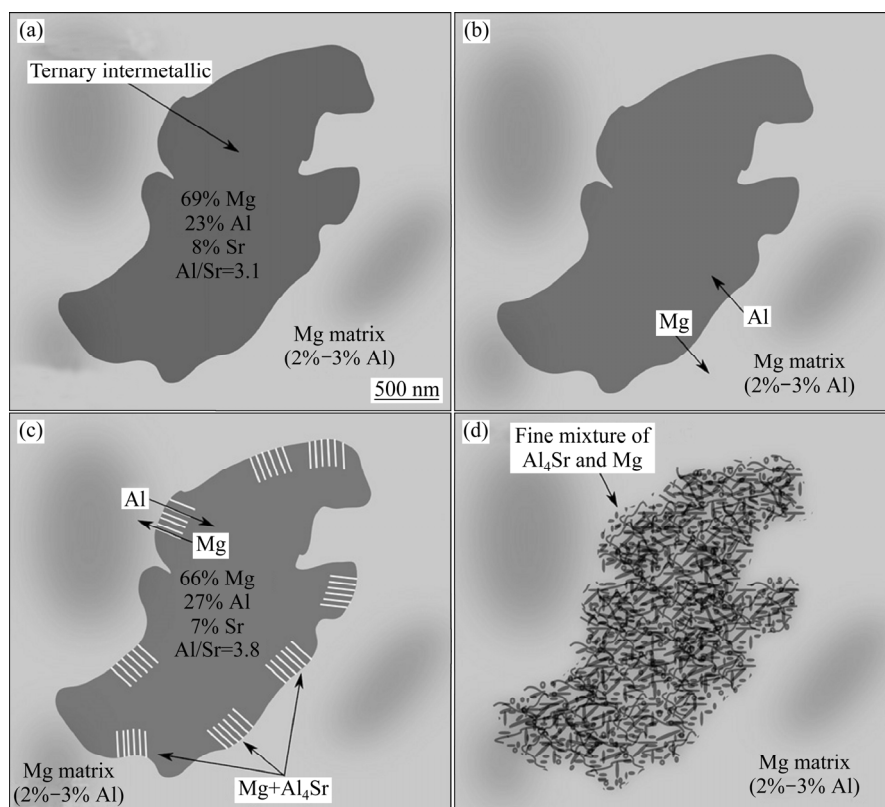


图3 AJ62合金中的Mg-Al-Sr三元相在热处理过程中的微观结构演变示意图^[55]

Fig. 3 Schematic drawing of microstructural evolution of Mg-Al-Sr ternary intermetallic in AJ62 alloy during heat treatment^[55]

Al元素的浓度均有所降低；且均能在均匀化态组织中观察到沿 $(\text{Mg},\text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相边缘分布的白亮颗粒状 Al_4Sr 相， Al_4Sr 相的数量随着Sr含量的增加而显著降低。说明 $(\text{Mg},\text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相的转化过程不仅受温度影响，而且受到化学成分的控制。不难看出，由于影响因素较多，Mg-Al-Sr三元相的热稳定性还有待进一步深入探讨。

事实上，目前在铸态含锶Mg-Al系合金中发现的 Al_4Sr 相、 $(\text{Mg},\text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相和Mg-Al-Sr三元相($\text{Mg}_9\text{Al}_3\text{Sr}$ 、 $\text{Mg}_{13}\text{Al}_3\text{Sr}$ 或 $\text{Mg}_{58}\text{Al}_{38}\text{Sr}_4$)等基本都是稳定相。但是由于铸造过程中的冷却速度较快，属于非平衡凝固过程，一些含Sr相在该合金成分下可能是亚稳的，会向相对更加稳定的 Al_4Sr 相转变。

2 含Sr镁铝系合金中第二相的理论计算

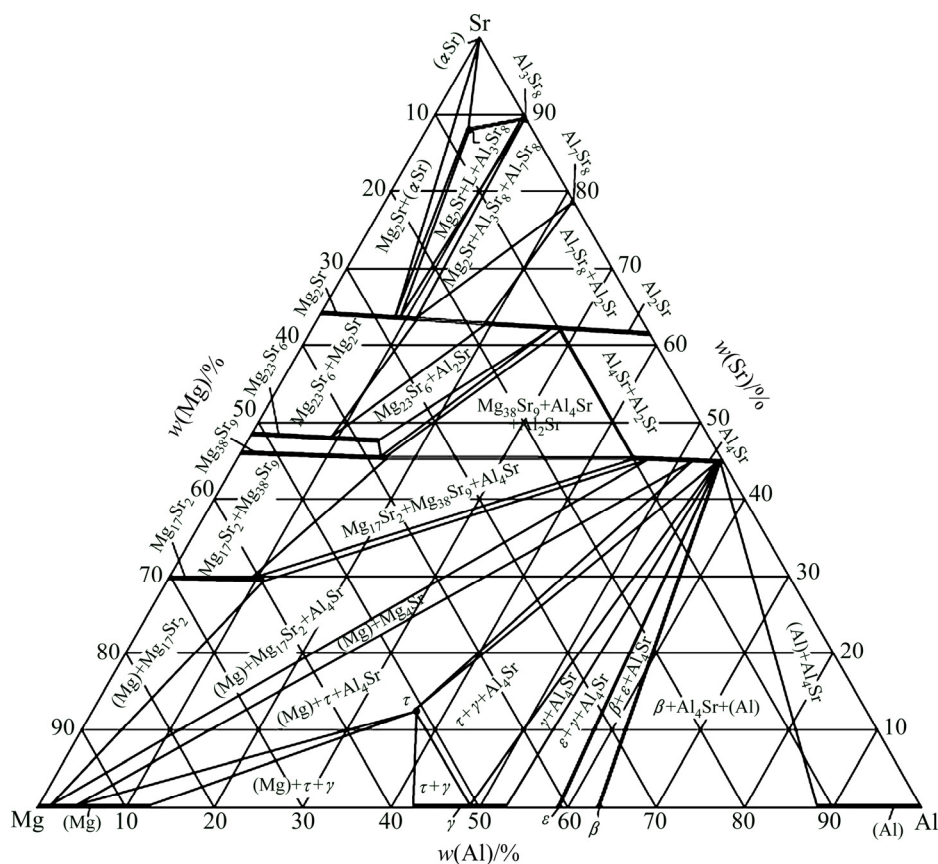
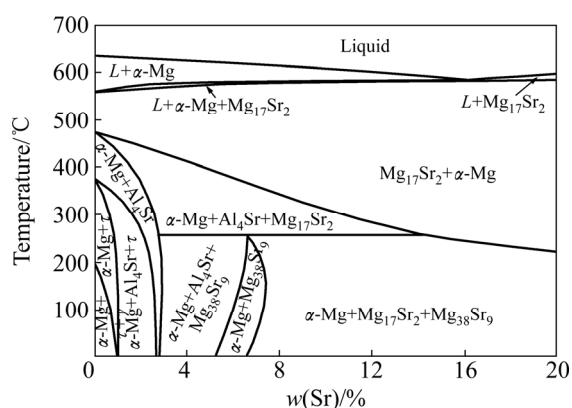
2.1 Mg-Al-Sr三元计算相图

相图所提供的相平衡信息对研究物质世界具有重要意义，它可以为合理选择材料成分，制定热处理工艺等提供必要的物理化学资料。近年来，随着计算机

技术的发展，尤其是计算机处理数据能力的提升，计算相图以其高效、快速等优势迅速发展起来。基于Mg-Al、Mg-Sr、Al-Sr等基础二元相图，较完善的Mg-Al-Sr三元计算相图已经基本建立起来。

BARIL等^[37]、JAN等^[68]、RAGHAVAN等^[69]和RAGHAVAN等^[70]给出了400℃(见图4)的Al-Mg-Sr三元等温截面图。可以看出：由于AJ系合金具有较高的Al含量(5%~6%)，导致合金成分点落入形成Mg-Al-Sr三元相的相区，因而可能形成 $\text{Mg}_{58}\text{Al}_{38}\text{Sr}_4$ 三元相。此外，JANZ等^[68]还认为Al-Mg-Sr系中会出现 $(\text{Mg},\text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 、 $(\text{Mg},\text{Al})_{38}\text{Sr}_9$ 、 $(\text{Mg},\text{Al})_{23}\text{Sr}_6$ 、 $(\text{Al},\text{Mg})_4\text{Sr}$ 、 $(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Sr}$ 、 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Sr}$ 等6种三元固溶相。RAGHAVAN等^[71]和PARVEZ等^[72]通过对Mg-Al-Sr三元实验相图的研究也发现Al原子可以固溶到 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相中，其最大固溶度可以达到21.3%(摩尔分数)，与本文作者前期工作的结果是较为一致的^[61]。

本文作者前期^[67]也采用Pandata热力学计算软件的PanMg数据库计算了Al含量为3%的Mg-Al-Sr三元系富Mg角垂直截面图(见图5)，可以结合热力学计算结果揭示前文中提到的含Sr相的热稳定性。将试样在400℃下进行长时间保温后，Sr含量为2.2%的合金

图 4 400 °C 的 Mg-Al-Sr 计算等温截面图^[70]Fig. 4 Mg-Al-Sr computed isothermal section at 400 °C^[70]图 5 Al 含量为 3% 的富 Mg 角 Mg-Al-Sr 三元垂直截面图^[67]Fig. 5 Vertical section of Mg-Al-Sr in Mg-rich corner with Al content of 3%^[67]

成分点会进入 $\alpha\text{-Mg}+\text{Al}_4\text{Sr}+\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相区, 而 Sr 含量为 5% 的合金成分点会进入 $\alpha\text{-Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相区。因此, Sr 含量为 2.2% 的合金成分点进入 $\alpha\text{-Mg}+\text{Al}_4\text{Sr}+\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相区以后, 铸态组织中存在的 $(\text{Mg},\text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相大量转变为 Al_4Sr 相。由于 Mg-3Al-1Zn-5Sr 合金均匀

化过程中成分点进入了 $\alpha\text{-Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相区, 原本铸态组织中可能由于非平衡凝固而形成的 Al_4Sr 相也转化为了 $(\text{Mg},\text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 固溶相。

不难看出, 采用热力学计算获得的相图一方面可以用来揭示含 Sr 镁铝合金中第二相的形成机制, 另一方面也为新型含 Sr 合金的设计提供了便利。虽然 Mg-Al-Sr 三元计算相图已经基本建立, 且部分数据与实验结果是较为吻合的, 但是其准确性还有待大量的实验数据对其进行验证。Mg-Al-Sr 三元系中一些关键的第二相的类型也暂时存在较大争议, 亟待更为细致、系统的研究。

2.2 含 Sr 第二相的稳定性及力学性质计算

随着 Sr 对镁合金的影响的实验研究的不断进行, 含 Sr 镁合金中第二相的理论计算研究也得到了一定的发展。目前, 在镁合金中应用较为广泛的计算模拟方法有第一性原理计算、Miedema 理论、固体经验电子理论和有限元法等。基于密度泛函理论的第一性原理计算^[73]是基于量子力学的电子层次的理论, 这类理论考虑了电子之间的相互作用, 能对电子行为进行描

述, 如电子的杂化、能带和电荷的转移等, 因此是目前镁合金中微观组织结构研究中应用最为广泛的理论模拟计算方法。但是目前国内外针对含铈 Mg-Al 系合金的第一性原理计算方面的研究还并不是很多, 国内主要是重庆大学^[74]和湖南大学^[75-76]等单位。

ZHOU 等^[75-76]采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 计算了合金相 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 、 MgSr 、 Mg_2Sr 、 Al_4Sr 、 Al_2Sr 和 $\text{Mg}_{23}\text{Sr}_6$ 等化合物的形成热、结合能以及电荷密度等, 研究了这些化合物的结构稳定性; 并进一步为含 Sr 镁合金中是否会形成含 Sr 相、形成何种含 Sr 的实验研究提供了理论指导。早期结果^[75]认为 Al_4Sr 相的结合能比 Mg-Sr 相更高, 相对更加稳定。但最近的研究结果表明^[76]: Al_2Sr 相的结合能比 Al_4Sr 相更高(如图 6 所示, Al_2Sr 的结合能最高), 更加稳定且更加容易在 Mg-Al-Sr 系镁合金中形成。但是, 这与目前大量的实验研究结果略有不同, 可能是由于第一性原理计算仅考虑了电子之间的相互作用, 不考虑化学条件所导致的。此外, WU 等^[76]认为, 在 152°C (425K) 温度下, Al_2Sr 和 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相比 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相更加稳定; 且 MgSr 、 Mg_2Sr 和 Al_4Sr 为韧性相, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 和 Al_2Sr 为脆性相。

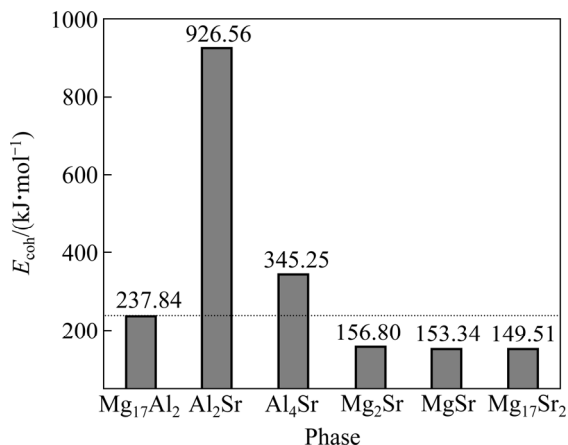


图 6 Mg-Al-Sr 合金中第二相的结合能^[76]

Fig. 6 Cohesive energy of binary phases in Mg-Al-Sr alloys^[76]

本文作者前期^[74]同样采用第一性原理计算了添加合金元素 Sr 后 AZ31 系镁合金组织中合金相 Al_4Sr 、 Al_2Sr 、 Al_9Sr_5 、 Mg_2Sr 和 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 的结构参数和构型、形成焓、结合能、弹性常数以及理论强度等, 获得了这些相的结构稳定性和力学性质的数据。结果表明: 结构参数和构型的计算值和实验值相符; 形成焓和结合能的计算结果显示这些合金相均为稳定相, 其中 Al_4Sr 的结构稳定性最好; 体积模量和剪切模量之比

G/B 值显示: Al_2Sr 和 Al_9Sr_5 呈脆性, Al_4Sr 和 Mg_2Sr 呈延性。

事实上, 近年来研究者们尝试将第一性原理计算与相图热力学模拟有机结合起来, 以期获得更为准确的含 Sr 镁合金二元或三元系相图^[77]。如 2004 年, ZHONG 等^[78]就结合第一性原理和相图计算方法改进了 Al-Sr 二元相图, 通过第一性原理方法预测了一些包括 C15 型和 CeCu₂ 型 Al_2Sr 相、 Al_5Sr_4 相和 Al_3Sr_8 相在内的 Al-Sr 相图中可能存在却当时暂未通过实验发现的新相的存在; 并将第一性原理计算获得的形成焓与实验热力学和相稳定性信息一起, 建立了一个新的、更为与实验数据相吻合的相图计算模型。最近, ZHOU 等^[79]同样结合这两种方法改进了 Sn-Sr 二元系和 Mg-Sn-Sr 三元系相图。该方法的优势是结合声子和德拜模型能够获得第二相给定温度下的热力学性质; 将这些热力学数据作为相图热力学计算的初始输入, 可以避免人工输入热容近似值而带来的计算不准确问题^[77]。

综上所述, 第一性原理计算方法能够揭示含 Sr 镁铝系合金中第二相的结构稳定性及力学性质, 对于阐明第二相的形成机制及其对显微组织和力学性能的影响规律是十分有效的。由于 Al-Sr 相的结合能普遍高于 Mg-Sr 相, 因此, 随着 Sr 含量的增加, Mg-Al 系合金中将首先出现 Al-Sr 相(Al_4Sr 或 Al_2Sr), 然后再出现 Mg-Sr 相($\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 或 Mg_2Sr); 这也与采用电负性差值方法分析^[18, 65]所获得的结论是一致的, 能够合理解释实验现象。然而, 如何将多尺度数值模拟方法(时间尺度和空间尺度), 如第一性原理计算、分子动力学、速率理论、相场模拟和有限元分析等方法有机结合起来, 揭示凝固及热处理过程中含 Sr 镁铝系合金中第二相的演变机制, 是一个十分具有挑战且有利于促进含 Sr 耐热镁合金开发的方法和工具。此外, 如何将数值模拟与相图热力学计算方法相结合, 确定尚在争议之中的 Mg-Al-Sr 三元相的结构、类型及稳定性, 并开展实验验证和分析也十分关键。

3 结语

Sr 作为一种有效的晶粒细化用微合金化元素, 目前在镁合金中已得到了初步的应用。同时, 除了细化晶粒外, Sr 微合金化对镁合金中的第二相也存在明显的变质和/或细化作用。此外, 作为主体合金元素, Sr 还被用于 Mg-Al-Sr、Mg-Sn-Sr 和 Mg-Zn-Sr 等新型镁合金的研制开发。也正是看到 Sr 在镁合金应用中的优

势及潜力, 国内外对于含 Sr 镁合金的组织性能及含 Sr 新型镁合金的开发给予了广泛的关注和高度重视。迄今为止, 各国专家对含锶 Mg-Al 系合金中第二相的类型、分布及形成机制展开了大量的实验研究, 重点关注了其中的含 Sr 新相。热力学计算、第一性原理计算等数值模拟计算方法也初步引入到了含锶 Mg-Al 系合金中第二相的稳定性及形成机制的研究领域之中。

大量的研究结果表明, 添加少量 Sr 元素后, Mg-Al 系合金中将出现 Al_4Sr 相, 并细化原始组织中枝晶界粗大 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相; 随着 Sr 含量的增加, Al_4Sr 相的数量增加并伴随着 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的数量减少; 随着 Sr 含量进一步增加, 将出现 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相和/或 Mg-Al-Sr 三元相。热处理过程中, 这些 $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ 相和 Mg-Al-Sr 三元相可能向更加稳定的 Al_4Sr 相转变。此外, 第一性原理计算结果表明 Al-Sr 相的结合能普遍高于 Mg-Sr 相, 能够合理解释实验现象。然而, 到目前为止, 研究者们对于含锶 Mg-Al 系合金中 Mg-Al-Sr 三元相的类型仍存在一些不同意见; 此外, 随着含锶 Mg-Al 系合金成分的调整, 其中的第二相类型可能更多、结构可能更加复杂。因此, 在现有研究方法的基础上, 引入更加有效的微观表征手段, 与热力学计算、第一性原理等数值模拟方法相结合, 将更加有利于揭示现有含锶 Mg-Al 系合金显微组织和力学性能演变规律及机制, 并将极大地促进新型含 Sr 耐热镁合金的设计研发进展。

REFERENCES

- [1] 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): 2382–2393.
PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo. Research status on microstructure and mechanical properties of magnesium alloys containing strontium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2382–2393.
- [2] PAN Fu-sheng, ZHANG Jing, WANG Jing-feng, YANG Ming-bo, HAN En-hou, CHEN Rong-shi. 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.
- [3] KULEKCI M K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2007, 39(9/10): 851–865.
- [4] DULY D, SIMON J P, BRECHET Y. On the competition between continuous and discontinuous precipitations in binary Mg-Al alloys[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(1): 101–106.
- [5] CÁ CERES C H, ROVERA D M. Solid solution strengthening in concentrated Mg-Al alloys[J]. Journal of Light Metals, 2001, 1(3): 151–156.
- [6] KLEINER S, BEFFORT O, WAHLEN A, UGGOWITZER P J. Microstructure and mechanical properties of squeeze cast and semi-solid cast Mg-Al alloys[J]. Journal of Light Metals, 2002, 2(4): 277–280.
- [7] JACKSON S F, MONK S D, RIAZ Z. An investigation towards real time dose rate monitoring, and fuel rod detection in a First Generation Magnox Storage Pond (FGMSP)[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2014, 94: 254–259.
- [8] GIBBS G B, HARRIS J E. Irradiation-induced embrittlement of magnox cans[J]. Radiation Effects, 1972, 16(3/4): 267–270.
- [9] AZEVEDO C R F. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors[J]. Engineering Failure Analysis, 2011, 18(8): 1943–1962.
- [10] WANG J T, YIN D L, LIU J Q, TAO J, SU Y L, ZHAO X. Effect of grain size on mechanical property of Mg-3Al-1Zn alloy[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(1): 63–66.
- [11] MALTAIS A, DUBÉ D, FISET M, LAROCHE G, TURGEON S. Improvements in the metallography of as-cast AZ91 alloy[J]. Materials Characterization, 2004, 52(2): 103–119.
- [12] 杨明波, 潘复生, 汤爱涛, 唐丽文, 杨慧. Mg-Zn-Al(ZA)系耐热镁合金的研究现状[J]. 热加工工艺, 2007, 36(8): 73–77.
YANG Ming-bo, PAN Fu-sheng, TANG Ai-tao, TANG Li-wen, YANG Hui. Research status of Mg-Zn-Al(ZA) based elevated temperature magnesium alloy[J]. Hot Working Technology, 2007, 36(8): 73–77.
- [13] BALASUBRAMANI N, PILLAI U T S, PAI B C. Optimization of heat treatment parameters in ZA84 magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 457(1/2): 118–123.
- [14] 赵玮霖, 杨明波, 潘复生, 白亮, 唐丽文. 合金元素对 Mg-Zn-Al(ZA)系耐热镁合金组织及性能的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(7): 70–73.
ZHAO Wei-lin, YANG Ming-bo, PAN Fu-sheng, BAI Liang, TANG Li-wen. Effects of alloy elements on the microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Al(ZA) based magnesium alloys[J]. Materials Review, 2007, 21(7): 70–73.
- [15] MIRKOVIĆ D, SCHMID-FETZER R. Directional solidification of Mg-Al alloys and microsegregation study of Mg alloys AZ31 and AM50: Part I. Methodology[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40(4): 958–973.
- [16] GARIBOLDI E, CONTE A L. Evaluation of toughness characteristics of a die-cast Mg-Al-Mn alloy AM60B under different microstructural conditions[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 387/389: 34–40.
- [17] LEE C D. Dependence of tensile properties of AM60 magnesium alloy on microporosity and grain size[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 454/455: 575–580.
- [18] 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.
- XU Chun-xiang, JU Hui, ZHANG Zhi-wei. Effect of Sr content on microstructure and mechanical properties of AM80 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 349–355.
- [19] 杜文博, 吴玉锋, 聂祚仁, 苏学宽, 左铁镭. 稀(碱)土在镁合金中的作用及应用现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(9): 1345–1349.
- DU Wen-bo, WU Yu-feng, Nie Zuo-ren, SHU Xue-kuan, ZUO Tie-yong. Effects of rare earth and alkaline earth on magnesium alloys and their applications status[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(9): 1345–1349.
- [20] 张丁非, 谌 夏, 潘复生, 蒋璐瑶, 胡光山, 余大亮. 稀土元素对镁合金力学性能影响的研究进展[J]. 功能材料, 2014, 45(5): 1–7.
- ZHANG Ding-fei, SHEN Xia, PAN Fu-sheng, JIANG Lu-yao, HU Guang-shan, YU Da-liang. Research status of effect of rare earth element on mechanical properties of magnesium alloys[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(5): 1–7.
- [21] 胡文鑫, 杨正华, 陈国华, 曹永存. 稀土元素对镁合金组织结构与性能影响的研究进展[J]. 稀土, 2014, 35(5): 89–95.
- HU Wen-xin, YANG Zheng-hua, CHEN Guo-hua, CAO Yong-cun. Research progress in influence of rare earth on microstructure and mechanical properties of magnesium alloy[J]. Chinese Rare Earths, 2014, 35(5): 89–95.
- [22] SÜDHOLZ A D, BIRBILIS N, BETTLES C J, GIBSON M A. Corrosion behaviour of Mg-alloy AZ91E with atypical alloying additions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 471(1/2): 109–115.
- [23] 王 琳, 张治民, 薛 勇, 曹春虎, 黄有旺. 铸态稀土镁合金热拉伸变形断裂机理[J]. 材料导报, 2015, 29(20): 110–113.
- WANG Lin, ZHANG Zhi-min, XUE Yong, CAO Chun-hu, HUANG You-wang. Study of hot-stretched fracture mechanism of magnesium alloy[J]. Materials Review, 2015, 29(20): 110–113.
- [24] BRASZCZYŃSKA-MALIK K N, GRZYBOWSKA A. Influence of phase composition on microstructure and properties of Mg-5Al-0.4Mn-xRE (x=0, 3 and 5wt.%) alloys[J]. Materials Characterization, 2016, 115: 14–22.
- [25] PAN Hu-cheng, REN Yu-ping, Fu He, ZHAO Hong, WANG Li-qing, MENG Xiang-ying, QIN Gao-wu. Recent developments in rare-earth free wrought magnesium alloys having high strength: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 321–331.
- [26] SAMUEL F H, SAMUEL A M, OUELLET P, DOTY H W. Effect of Mg and Sr additions on the formation of intermetallics in Al-6 wt pct Si-3.5 wt pct Cu-(0.45) to (0.8) wt pct Fe 319-type alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(12): 2871–2884.
- [27] KORI S A, MURTY B S, CHAKRABORTY M. Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy and its modification with strontium[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 283(1/2): 94–104.
- [28] TAVITAS-MEDRANO F J, GRUZLESKI J E, SAMUEL F H, VALTIERRA S, DOTY H W. Effect of Mg and Sr-modification on the mechanical properties of 319-type aluminum cast alloys subjected to artificial aging[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 480(1/2): 356–364.
- [29] 王志伟, 闫 洪, 熊俊杰. Sr变质对ADC12合金摩擦磨损性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(5): 1075–1083.
- WANG Zhi-wei, YAN Hong, XIONG Jun-jie. Effect of Sr modification on friction and wear properties of ADC12 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(5): 1075–1083.
- [30] 钮洁欣, 徐乃欣, 张承典, 陈秋荣. 碱土金属钙和锶对镁合金耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(1): 1–6.
- NIU Jie-xin, XU Nai-xin, ZHANG Cheng-dian, CHEN Qiu-rong. Effect of alkaline-earth metals Ca and Sr on corrosion resistance of magnesium alloys[J]. Corrosion & Protection, 2008, 29(1): 1–6.
- [31] 白 晶, 孙扬善, 强立峰, 诸天柏. 锶和钙在镁-铝系合金中的应用及研究进展[J]. 铸造, 2006, 55(1): 1–5.
- BAI Jing, SHUN Yang-shan, QIANG Li-feng, ZHU Tian-bai. Application and process of research of strontium and calcium in Mg-Al based alloys[J]. Foundry, 2006, 55(1): 1–5.
- [32] PEKGULERYUZ M O, BARIL E. Creep resistant magnesium diecasting alloys based on alkaline earth elements[J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1258–1267.
- [33] 吴 璐, 潘复生, 杨明波, 程仁菊, 汤爱涛. 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.
- WU Lu, PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo, CHENG Ren-ju, TANG Ai-tao. An investigation of as-cast microstructure and grain refinement in Mg-9Al-1Zn(0-0.6)Sr magnesium alloys[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(2): 63–67.
- [34] TANG Ai-tao, PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo, CHENG Ren-ju. Mechanical properties and microstructure of magnesium-aluminum based alloys containing strontium[J]. Materials Transactions, 2008, 49(6): 1203–1211.
- [35] 程仁菊, 潘复生, 杨明波, 汤爱涛. 锶在镁合金中的应用及其研究新进展[J]. 材料导报, 2008, 22(5): 63–67.
- CHENG Ren-ju, PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo, TANG Ai-tao. Application and new developments of strontium in magnesium alloys[J]. Materials Review, 2008, 22(5): 63–67.
- [36] PEKGULERYUZ M O, KAYA A. Creep Resistant Magnesium Alloys for Powertrain Applications[J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 12: 866–878.
- [37] BARIL E, LABELLE P, PEKGULERYUZ M O. Elevated temperature Mg-Al-Sr creep resistance, mechanical properties, and microstructure[J]. JOM, 2003, 55(11): 34–39.

- [38] LUO A A. Recent magnesium alloy development for automotive powertrain applications[J]. *Materials Science Forum*, 2003, 419/422: 57–66.
- [39] DING Yun-fei, LI Yun-cang, LIN Ji-xing, WEN Cui-e. Effects of zirconium and strontium on the biocorrosion of Mg-Zr-Sr alloys for biodegradable implant applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(18): 3714–3729.
- [40] DING Yun-fei, LI Yun-cang, WEN Cui-e. Effects of $Mg_{17}Sr_2$ phase on the bio-corrosion behavior of Mg-Zr-Sr alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18(2): 259–268.
- [41] ZHAO Chao-yong, PAN Fu-sheng, ZHANG Lei, PAN Hu-cheng, SONG Kai, TANG Ai-tao. Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and cytotoxicity of as-extruded Mg-Sr alloys[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2017, 70: 1081–1088.
- [42] NIE Jian-feng. Precipitation and hardening in magnesium alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43(11): 3891–3939.
- [43] LEE S, LEE S H, KIM D H. Effect of Y, Sr, and Nd additions on the microstructure and microfracture mechanism of squeeze-cast AZ91-x magnesium alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29: 1221–1235.
- [44] ZHAO P, WANG Q D, ZHAI C Q, ZHU Y. 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.
- [45] 白 星, 胡文俊, 张立强, 王 冠, 李落星. 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): 1596–1601.
- BAI Xing, HU Wen-jun, ZHANG Li-qiang, WANG Guan, LI Luo-xing. Effect of Sr on microstructures and mechanical properties of AZ91 Mg alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(9): 1596–1601.
- [46] 杨明波, 潘复生, 李忠盛, 程仁菊. Sr 对 Mg-3Al-1Zn 镁合金铸态组织的影响[J]. *重庆工学院学报 (自然科学版)*, 2007, 21(3): 10–12.
- YANG Ming-bo, PAN Fu-sheng, LI Zhong-sheng, CHENG Ren-ju. Effects of Sr on the as-cast microstructure of Mg-3Al-1Zn magnesium alloy[J]. *Journal of Chongqing Institute of Technology(Natural Science Edition)*, 2007, 21(3): 10–12.
- [47] YANG Ming-bo, SHEN Jia, BAI Liang, PAN Fu-sheng. Effects of Sr on the microstructure, tensile and creep properties of AZ61-0.7Si magnesium alloy[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2009, 16(1): 90–95.
- [48] TANG S Q, ZHOU J X, TIAN C W, YANG Y S. Morphology modification of Mg_2Si by Sr addition in Mg-4%Si alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(9): 1932–1936.
- [49] QIN Q D, ZHAO Y G, LIU C, CONG P J, ZHOU W. Strontium modification and formation of cubic primary Mg_2Si crystals in Mg_2Si/Al composite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 454(1/2): 142–146.
- [50] SUZUKI A, SADDOK N D, RIESTER L, LARA-CURZIO E, JONES J W, POLLOCK T M. Effect of Sr additions on the microstructure and strength of a Mg-Al-Ca ternary alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38(2): 420–427.
- [51] FAN Jin-ping, XU Bing-she, WANG She-bin, LIU Lu, FENG Zhi-yong. Effect of Sr/Al ratio on microstructure and properties of Mg-Al-Sr alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(10): 1721–1724.
- [52] 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.
- [53] XU Tian-cai, PENG Xiao-dong, JIANG Jun-wei, XIE Wei-dong, CHEN Yuan-fang, WEI Guo-bing. Effect of Sr content on microstructure and mechanical properties of Mg-Li-Al-Mn alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(9): 2752–2760.
- [54] DARGUSCH M S, ZHU S M, NIE J F, DUNLOP G L. Microstructural analysis of the improved creep resistance of a die-cast magnesium-aluminium-rare earth alloy by strontium additions[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60(2): 116–119.
- [55] L'ESPÉRANCE G, PLAMONDON P, KUNST M, FISCHERSWORTHING-BUNK A. Characterization of intermetallics in Mg-Al-Sr AJ62 alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(1): 1–7.
- [56] PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo, MA Yan-long. Development of new types of magnesium alloys containing Sr or Re elements[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 561/565: 191–197.
- [57] LUO A A. Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications[J]. *International Materials Reviews*, 2004, 49(1): 13–30.
- [58] WU Lu, PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo, WU Ju-ying, LIU Ting-ting. 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.
- [59] YANG Ming-bo, CHENG Liang, PAN Fu-sheng. Comparison about effects of Sr, Zr and Ce additions on as cast microstructure and mechanical properties of Mg-3.8Zn-2.2Ca (wt-%) magnesium alloy[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2010, 23(2): 111–118.
- [60] YANG Ming-bo, PAN Fu-sheng, CHENG Ren-ju, TANG Ai-tao. Effects of Al-10Sr master alloys on grain refinement of AZ31 magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(1): 52–58.
- [61] WU Lu, PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo, CHENG Ren-ju. An investigation of second phases in as-cast AZ31 magnesium alloys with different Sr contents[J]. *Journal of Materials Science*,

- 2013, 48(16): 5456–5469.
- [62] 杨明波, 程仁菊, 潘复生, 汤爱涛. Mg-9Sr 中间合金的组织及其对 AZ31 镁合金组织细化的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3): 413–417.
- YANG Ming-bo, CHENG Ren-ju, PAN Fu-sheng, TANG Ai-tao. Microstructure of Mg-9Sr master alloys and its effects on microstructure refinement of AZ31 magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(3): 413–417.
- [63] 冯中学, 潘复生, 史庆南, 起华荣, 陈亮维, 王效琪, 陈希亮. Sr、Ca 复合添加对 AZ31 镁合金组织和性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(7): 61–65.
- FENG Zhong-xue, PAN Fu-sheng, SHI Qing-nan, QI Hua-rong, CHEN Liang-wei, WANG Xiao-qi, CHEN Xi-liang. Effects of Sr and Ca compound alloying on the microstructure and property of the AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(7): 61–65.
- [64] 冯中学, 潘复生, 史庆南, 张喜燕, 陈亮维, 王效琪. 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): 1768–1771.
- FENG Zhong-xue, PAN Fu-sheng, SHI Qing-nan, ZHANG Xi-yan, CHEN Liang-wei, WANG Xiao-qi. Effect of Sr and Ca compound alloying on the phase of the AZ31 magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(7): 1768–1771.
- [65] 吴璐, 潘复生, 杨明波, 宋锴, 潘虎成. Mg-3Al-1Zn(0~0.5)Sr 镁合金铸态组织中的第二相研究[J]. 重庆大学学报, 2014, 37(3): 1–9.
- WU Lu, PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo, SONG Kai, PAN Hu-cheng. An investigation on second phases in the as-cast Mg-3Al-1Zn-(0-0.5)Sr magnesium alloys[J]. Journal of Chongqing University, 2014, 37(3): 1–9.
- [66] PEKGULERYUZ M, LABELLE P, ARGO D, BARIL E. Magnesium diecasting alloy AJ62x with superior creep resistance, ductility and diecastability[C]//TMS. New Jersey: TMS, 2003: 201–206.
- [67] 吴菊英, 吴璐, 潘复生, 杨明波, 汤爱涛, 唐华. 均匀化退火对 Mg-3Al-1Zn-2.2/5Sr 镁合金中第二相的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(7): 1638–1642.
- WU Ju-ying, WU Lu, PAN Fu-sheng, YANG Ming-bo, TANG Ai-tao, TANG Hua. Effect of homogenization annealing on second phases in Mg-3Al-1Zn-2.2/5Sr magnesium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(7): 1638–1642.
- [68] JANZ A, GRÖBNER J, MIRKOVIĆ D, MEDRAJ M, ZHU J, CHANG Y A, SCHMID-FETZER R. Experimental study and thermodynamic calculation of Al-Mg-Sr phase equilibria[J]. Intermetallics, 2007, 15(4): 506–519.
- [69] PARVEZ M A, MEDRAJ M, ESSADIQI E, MUNTASAR A, DÉNÈS G. Experimental study of the ternary magnesium-aluminium-strontium system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 402(1/2): 170–185.
- [70] RAGHAVAN V. Al-Mg-Sr (Aluminum-Magnesium-Strontium)[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2007, 28(5): 473–476.
- [71] ALJARRAH M, PARVEZ M A, LI J, ESSADIQI E, MEDRAJ M. Microstructural characterization of Mg-Al-Sr alloys[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2007, 8(4): 237–248.
- [72] MEDRAJ M, PARVEZ M A, ESSADIQI E, LI J. New phases in the Mg-Al-Sr system[J]. Materials Science Forum, 2007, 539/543: 1620–1625.
- [73] ENGEL E, DREIZLER R M. Density functional theory[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2011.
- [74] 吴菊英, 汤爱涛, 潘复生. 第一性原理在镁合金研究中的应用现状[J]. 材料导报, 2012, 26(11): 119–123.
- WU Ju-ying, TANG Ai-tao, PAN Fu-sheng. The application of the first-principles calculation in magnesium alloys[J]. Materials Review, 2012, 26(11): 119–123.
- [75] ZHOU D W, LIU J S, XU S H, PENG P. First-principles investigation of the binary intermetallics in Mg-Al-Sr alloy: Stability, elastic properties and electronic structure[J]. Computational Materials Science, 2014, 86: 24–29.
- [76] ZHOU D W, LIU J S, PENG P. A first-principles study on electronic structure and elastic properties of Al_4Sr , Mg_2Sr and $\text{Mg}_{23}\text{Sr}_6$ phases[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2677–2683.
- [77] LIU Z K. First-principles calculations and CALPHAD modeling of thermodynamics[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009, 30(5): 517–534.
- [78] ZHONG Y, WOLVERTON C, CHANG Y A, LIU Z K. A combined CALPHAD/first-principles remodeling of the thermodynamics of Al-Sr: Unsuspected ground state energies by “rounding up the (un)usual suspects”[J]. Acta Materialia, 2004, 52(9): 2739–2754.
- [79] ZHOU Bi-cheng, SHANG Shun-li, LIU Zi-kui. First-principles calculations and thermodynamic modeling of the Sn-Sr and Mg-Sn-Sr systems[J]. Calphad, 2014, 46: 237–248.

Review of secondary phases in strontium-contained Mg-Al series magnesium alloys

WU Ju-ying¹, SHAN Li-mei¹, TANG Ai-tao², PAN Fu-sheng², YANG Ming-bo³, WU Lu⁴

(1. Department of Materials Engineering, Sichuan Engineering Technical College, Deyang 618000, China;

2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

4. National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Material, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: In recent years, Sr alloying/micro-alloying was widely used in Mg-Al-based magnesium alloys due to the benefits on modification of secondary phases, grain size refinement and improvement of elevated temperature properties. The recent research works on secondary phases in strontium-contained Mg-Al series magnesium alloys were summarized. With the Sr contents increasing, Al-Sr phases, such as Al_4Sr and Al_2Sr , form at first, and then Mg-Sr phases, such as $(\text{Mg}, \text{Al})_{17}\text{Sr}_2$ and Mg-Al-Sr ternary phases form, which are confirmed by both of the experimental and modelling results. However, the structure and stoichiometry of the Mg-Al-Sr ternary phase are still controversial. At the same time, the results on mechanical properties and stability of the Sr-containing secondary phases, which were calculated by using CALPHAD thermodynamic modeling and first-principles calculations methods, respectively, also were reviewed. In addition, it is considered that combining these two simulation methods, more accurate binary or ternary phase diagrams of Mg-Al-Sr series could be obtained.

Key words: magnesium alloys; strontium; secondary phases; first-principles; calphad calculation

Foundation item: Project (51474043) supported by National Nature Science Foundation of China; Project (2014DFG52810) supported by Ministry of Science and Technology of China; Project (2015M582575) supported by China Postdoctoral Science Foundation; Project (2016HH0014) supported by Sichuan Province International Science and Technology Cooperation and Exchanges Research Program, China

Received date: 2016-07-21; **Accepted date:** 2017-04-03

Corresponding author: WU Lu; Tel: +86-28-85904547; E-mail: wulu@cqu.edu.cn

(编辑 李艳红)