

喷射成形 Mg-9Al-xZn 合金的微观组织演变

李永兵¹, 黄进峰¹, 崔 华², 蔡元华¹, 张 奎³, 张济山¹

- (1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;
2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;
3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 利用喷射成形技术制备 AZ91、AZ92 和 AZ93 镁合金沉积柱坯, 并对其微观组织演变进行观察。结果表明: 铸态普通凝固 AZ91 合金的晶粒粗大, 脆性 β -Mg₁₇Al₁₂ 相连续分布成网状结构; 而喷射成形 AZ91、AZ92 和 AZ93 合金的组织均匀, 晶粒被充分细化, β -Mg₁₇Al₁₂ 相的网状结构被打破; 喷射沉积快速凝固条件下高的冷却速率促进了过饱和 α -Mg 固溶体组织的形成, 使得偏析相减少, 形态改善; Zn 含量的增加降低了 Al 在 Mg 中的溶解极限, 促进了 β -Mg₁₇Al₁₂ 相在晶界的析出及 α -Mg+ β -Mg₁₇Al₁₂ 离异共晶组织的形成; Zn 元素的偏析倾向为激活成分过冷区内的形核质点提供了驱动力, 从而阻碍了晶粒长大。

关键词: 镁合金; 喷射成形; 微观组织

中图分类号: TG132.1⁺1

文献标识码: A

Microstructure evolution of spray-formed Mg-9Al-xZn alloys

LI Yong-bing¹, HUANG Jin-feng¹, CUI Hua², CAI Yuan-hua¹, ZHANG Kui³, ZHANG Ji-shan¹

- (1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The billets of AZ91, AZ92 and AZ93 magnesium alloys were synthesized by the spray-forming (SF) processing. The microstructure evolution of the alloys was observed. The microstructure analysis shows that the microstructure of the conventional as-cast AZ91 alloy consists of coarse grains, and the brittle β -Mg₁₇Al₁₂ phases distribute along the grain boundaries continuously to form network. The grains of the as-sprayed AZ91, AZ92 and AZ93 alloy are homogeneous and refined, and the networks of brittle β -Mg₁₇Al₁₂ phases are broken. The rapid solidification process under a higher supercooling condition can remarkably increase the forming of supersaturated microstructure of α -Mg, which results in the absence of macrosegregation and the improvement of precipitated phase shape. The solution limitation of Al in Mg decreases with increasing addition of Zn. The high content of Zn accelerates the precipitation of β -Mg₁₇Al₁₂ phases along the grain boundary and formation of α -Mg+ β -Mg₁₇Al₁₂ divorce eutectic structure. The grain growth is limited because the segregation tendentiousness of Zn offers drive force for activation of nucleation sites in the component undercooling area.

Key words: magnesium alloy; spray-forming; microstructure

Mg-Al-Zn 系合金是目前应用最为广泛的镁合金之一,尤其是 AZ91 合金更是广受关注。

Zn 元素在 Mg-Al 合金中的作用一方面表现为自身的固溶强化,另一方面,由于锌的作用可使 Mg-Al-Zn 合金的时效过程比 Mg-Al 合金更显著,时效强化效果更好。传统工艺条件下, Mg-9%Al(质量分数)合金中加入 2%Zn 后,其不平衡结晶温度间隔增加约 40 °C,这就加大了合金的缩松倾向,因此常用铸造 Mg-Al 合金中 Zn 的含量一般比较低^[1-3]。

作为制备高性能优质材料的一种先进技术,喷射成形技术的优点已被诸多文献所报道^[4-6]。以合金化为基础,利用喷射成形先进制备技术独特优势,通过在 Mg-Al 合金中增加 Zn 元素的添加量,综合利用 Mg-Al、Mg-Zn 两大镁合金系列中析出相的强化作用,以期实现在其他合金体系(如铝基、镍基等)中普遍采用的多元固溶、多相析出的综合强化效应^[7-8],从而提高传统 Mg-Al-Zn 系合金的综合性能,无疑将具有重要的理论意义和应用价值。

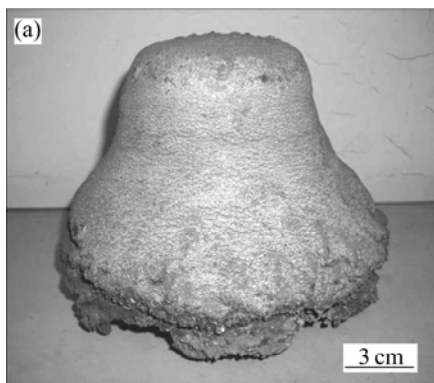
本文作者以 Mg-9%Al 合金为基础合金,在较宽的范围内增加 Zn 的添加量,采用喷射成形技术制备 AZ91、AZ92、AZ93 合金沉积坯,研究喷射成形条件下 Zn 合金化对 Mg-9%Al 合金微观组织演变的影响,为该系合金的成分优化、合金相控制及力学性能的进一步提高提供理论依据。

表 1 实验用镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of magnesium alloy selected for study (mass fraction, %)

Alloy	Al	Zn	Mn	Fe	Ni	Cu	Si	Others	Mg
AZ91	8.9	0.86	0.39	0.05(Max)	0.005(Max)	0.05(Max)	0.10(Max)	0.03(Max)	Bal.
AZ92	8.9	1.80	0.39	0.05(Max)	0.005(Max)	0.05(Max)	0.10(Max)	0.03(Max)	Bal.
AZ93	8.9	3.10	0.39	0.05(Max)	0.005(Max)	0.05(Max)	0.10(Max)	0.03(Max)	Bal.

*: Max is the highest content.



1 实验

实验原料选用工业用铸造 AZ91 镁合金为基础合金,其成分符合 GB/T1177—1991“铸造镁合金”的规定。在 AZ91 合金基础上提高 Zn 元素的添加量,配制成名义成分为 AZ92、AZ93 的新牌号合金,具体化学成分如表 1 所列。

喷射成形 AZ91、AZ92、AZ93 合金试验在北京科技大学新金属材料国家重点实验室真空感应雾化沉积系统上进行,氩气保护气氛下熔炼,合金熔化经电磁搅拌混合均匀后,静置降温,倾倒至中间包,经导流嘴流出,高压雾化气体雾化,雾化液滴沉积到接受极板形成柱状沉积坯。喷射沉积镁合金的主要工艺参数为:雾化气体为 N₂,雾化气体压力 0.3~0.6 MPa,喷射时熔体温度 740~770 °C,导流管直径 3.5 mm,偏心距 10 mm,沉积距离 400 mm,采用环孔式非限制型雾化喷嘴。沉积坯的实物照片如图 1(a)所示,从图 1(a)中可以看出,去除底部过渡区,沉积坯主体部分近于圆柱形,表面光洁平整,没有明显的因沉积时液相含量较高而出现的塌陷或起瘤现象,表明雾化沉积时液相含量较适宜。

沉积坯显微组织分析样品取样部位如图 1(b)所示。

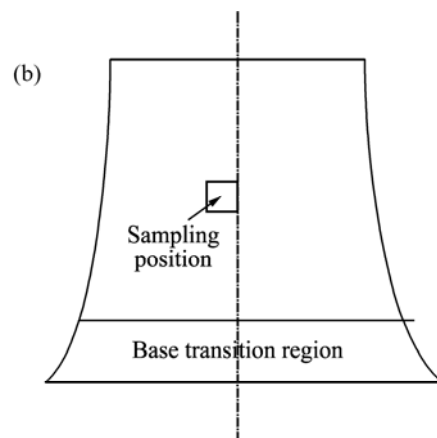


图 1 沉积坯的实物照片及取样部位

Fig.1 Photograph of spray formed magnesium alloy billet(a) and sampling position for microstructure analysis(b)

示。通过 X 射线衍射仪、leitz2DMIXT 型光学显微镜、Cambridge-S250 型扫描电镜(SEM/EDS)、Hitachi800 型透射电镜(TEM)等对铸态 AZ91 合金及沉积态 AZ91、AZ92、AZ93 合金进行组织观察与分析。金相试样浸蚀剂分别为: 4%(体积比)硝酸乙醇溶液(铸态 AZ91 合金)和 5 g 苦味酸+10 mL 冰醋酸+10 mL 蒸馏水+80 mL 无水乙醇溶液(沉积态 AZ91、AZ92 和 AZ93 合金); 采用平均截线法($d=1.74L$, d 为平均晶粒尺寸, L 为截线长度)及 Image-Pro Plus 软件多视场统计平均晶粒尺寸 d 。透射电镜用试样从块体材料上用线切割方法截取厚 0.5 mm 的镁合金片, 经机械减薄至 0.08~0.10 mm, 然后电解双喷减薄, 双喷减薄液为 5% HClO_4 +95% CH_3OH (体积比), 工作温度为 -30~-50 $^{\circ}\text{C}$, 工作电压 15~20 V。

2 结果

2.1 XRD 分析及金相显微组织观察

图 2 所示为铸态 AZ91 合金和喷射沉积 AZ91、AZ92 和 AZ93 合金的 XRD 谱。由图 2 可以看出, 铸

态镁合金是由 α -Mg 和 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 两相组成, 沉积态 AZ91 合金由单相的 α -Mg 衍射峰构成, 无明显的 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 第二相峰。随着 Zn 含量的增加, 沉积态 AZ92 和 AZ93 合金中 α -Mg 的相对量减少, β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 第二相逐渐增多, AZ93 合金中显示有较弱的二元 MgZn 相峰。

图 3 所示为铸态 AZ91 合金和喷射沉积 AZ91、AZ92、AZ93 合金的金相显微组织。铸态 AZ91 合金的显微组织(见图 3(a))是由 α -Mg 基体及连续分布的 α -Mg+ β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 分离异共晶组织组成, 呈现六次对称枝晶组织形态, 晶粒粗大, 脆性 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相连续分布成网状结构, 具有 Mg-Al 系合金典型铸造组织特征, 多视场统计表征组织为二次枝晶臂, 枝晶臂间距 15~25 μm 。与铸态合金相比, 沉积态合金组织明显细化。沉积态 AZ91 合金(见图 3(b))为典型的等轴晶粒组织, 晶粒尺寸细小均匀, 平均晶粒尺寸小于 20 μm , 与铸态 AZ91 合金相比(见图 3(a)), 组织明显细化, 沿晶界连续分布的粗大离异共晶组织消失。图 3(c)和(d)所示分别为沉积态 AZ92 和 AZ93 合金的显微组织, 随着 Zn 含量的提高, 沿晶界析出相数量逐渐增多。AZ92 合金虽然仍是等轴晶组织结构, 但细小枝晶组

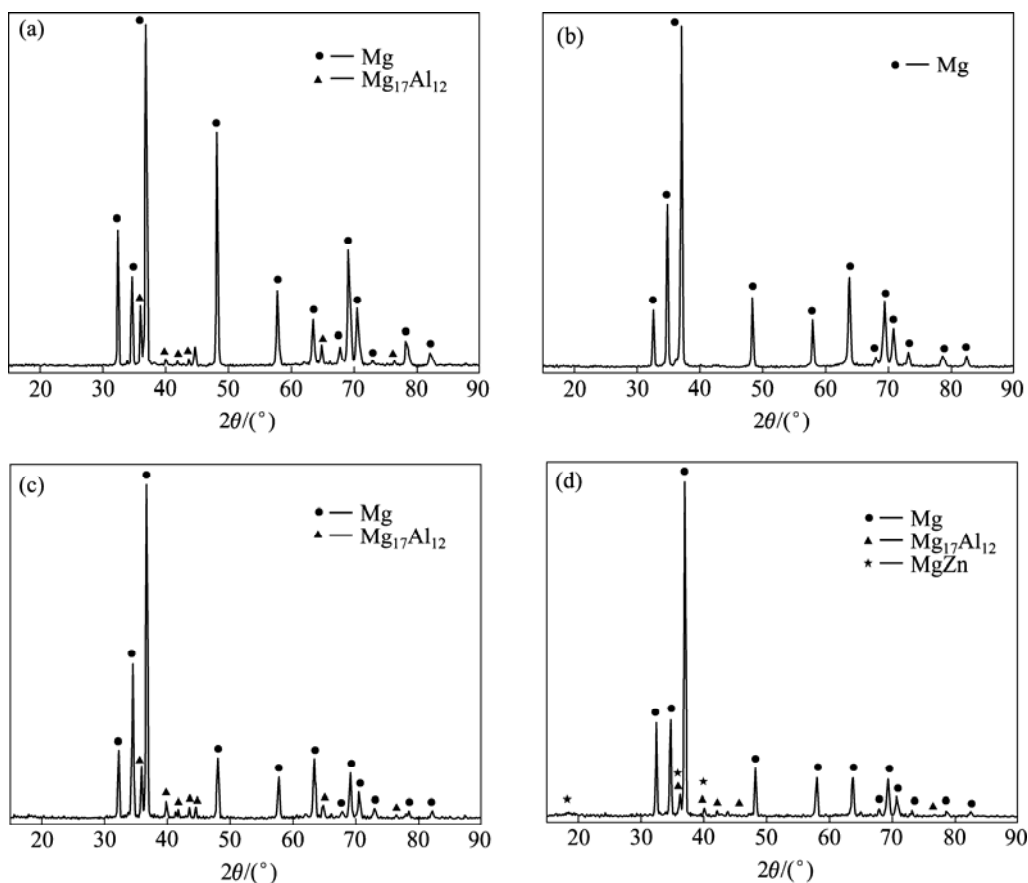


图 2 AZ 系列镁合金的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of each magnesium alloys: (a) As-cast AZ91; (b) As-sprayed AZ91; (c) As-sprayed AZ92; (d) As-sprayed AZ93

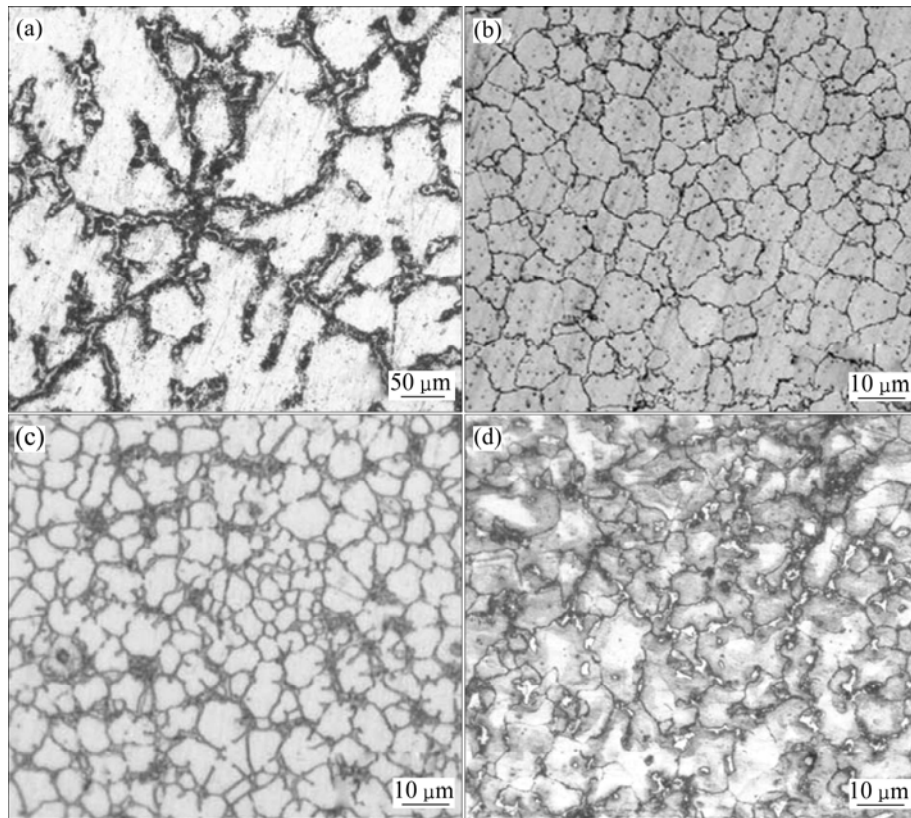


图3 镁合金的金相组织

Fig.3 Optical micrographs of each magnesium alloys: (a) As-cast AZ91; (b) As-sprayed AZ91; (c) As-sprayed AZ92; (d) As-sprayed AZ93

织数量明显增多；沉积态 AZ93 合金呈现完全离异共晶组织形态，粗化的离异共晶析出相分布在等轴晶粒边界，这种沿晶界形成的共晶化合物的存在将降低合金的韧性，对后续加工造成不利影响。

2.2 析出相结构 SEM, EDS 及 TEM 分析

Mg 原子半径较大，具有较强的电负性，大多数合金元素在镁合金中的固溶度较低，倾向于与 Mg 形成化合物，以离异共晶的形式析出，形成沿晶界分布的粗大形态，对合金力学性能产生不利影响^[9]。传统 Mg-Al-Zn 系合金中，沿晶界分布的数量较多形态粗大的脆性 β -Mg₁₇Al₁₂ 相虽然可使合金硬度有所提高，但却降低了合金的塑韧性，粗大 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的存在将产生大的应力集中，使后续变形加工变得困难^[10]，因而系统研究喷射沉积过程中溶质元素的迁移规律及微观组织的演变机制是非常重要的。

表 2 所列为铸态 AZ91 及沉积态 AZ91、AZ92 和 AZ93 合金基体和第二相的 EDS 分析结果，相比铸造合金，沉积态 AZ91、AZ92 和 AZ93 合金中 Al 和 Zn 元素在 α -Mg 基体中的固溶度大幅增加。AZ93 合金中两个主要的合金化元素 Al 和 Zn 有不同程度的析出，

Zn 元素在第二相中的偏聚增加。但从 EDS 分析 Mg、Al 和 Zn 3 种元素的摩尔比来看，Zn 元素的含量明显偏低，不符合三元共晶 Φ -Al₂Mg₅Zn₂ 相或者 τ -Mg₃₂-(Al, Zn)₄₉ 相的成分配比。

图 4 所示为铸态、喷射沉积态 AZ91 合金共晶组织结构的 SEM 形貌。在图 4(a)中，晶界上黑白相混的区域是粗大的 α -Mg+ β -Mg₁₇Al₁₂ 部分离异共晶组织，其中白色部分是共晶 β -Mg₁₇Al₁₂ 相，被 β -Mg₁₇Al₁₂ 相包围的黑色部分是 α -Mg 共晶相，沿晶界灰色层片状析出相为次生 β -Mg₁₇Al₁₂ 相。在图 4(b)中，喷射成形 AZ91 合金中第二相 β -Mg₁₇Al₁₂ 在基体中呈弥散分布，其析出形态有两种：一种是沿晶界的较粗大析出颗粒，约 1~2 μ m；另一种是晶内的非常细小的析出颗粒。图 5 所示为喷射沉积 AZ91 合金的 TEM 暗场相。由图 5 可以看出，这种细小析出 β -Mg₁₇Al₁₂ 相为针状，长度为几百纳米。

图 6 所示为喷射沉积 AZ92 和 AZ93 合金共晶组织结构的 SEM 形貌。在 AZ91 基础上，AZ92 和 AZ93 合金的 Zn 含量增大，总体上看随着 Zn 含量的增加， β 相沿晶界析出数量逐渐增多，尺寸增大。AZ93 合金中有大块 β -Mg₁₇Al₁₂ 相沿晶界析出，断续分布，从形

表 2 铸态及沉积态合金相组成的 EDS 分析结果

Table 2 EDS energy dispersion analyzing results of phase composition for as-cast and as-sprayed alloys (mole fraction, %)

Element	As-cast alloy		As-sprayed alloy					
	AZ91		AZ91		AZ92		AZ93	
	α -Mg	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	α -Mg	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	α -Mg	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	α -Mg	β -Mg ₁₇ Al ₁₂
Mg	96.56	89.91	91.17	90.53	92.50	78.39	90.88	64.98
Al	3.30	10.04	8.57	9.15	7.57	19.32	7.47	29.35
Zn	0.14	0.06	0.26	0.31	1.03	2.49	1.65	5.57

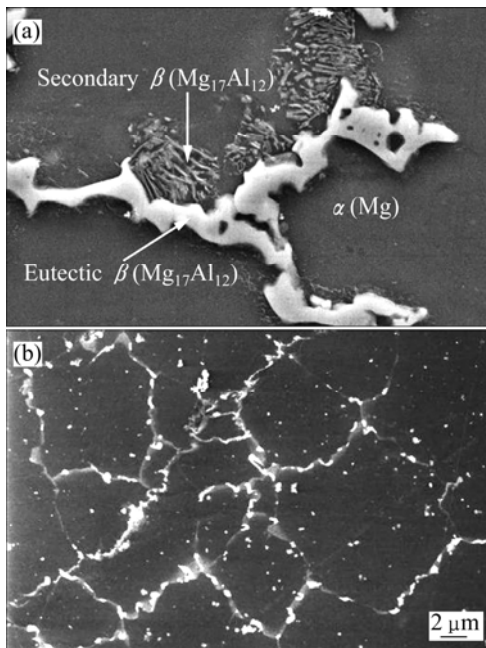


图 4 AZ91 合金的 SEM 形貌

Fig.4 SEM micrographs of AZ91 magnesium alloys: (a) As-cast; (b) As-sprayed

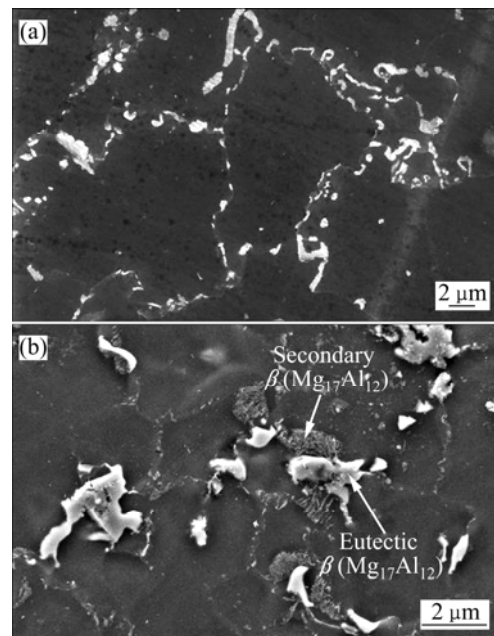


图 6 沉积态合金的 SEM 形貌

Fig.6 SEM micrographs of as-sprayed magnesium alloys: (a) AZ92; (b) AZ93

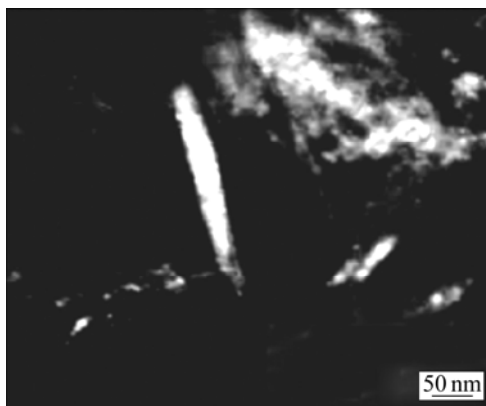


图 5 喷射沉积 AZ91 合金的 TEM 暗场相

Fig.5 Dark field TEM image of as-sprayed AZ91 alloy

态上看类似于铸态 AZ91 合金中的离异共晶组织(见图 4(a)), 区别在于 β -Mg₁₇Al₁₂ 相尺寸、形态与分布得到有效改善。

图 7 所示为喷射沉积 AZ92 合金的 TEM 明场像及选区电子衍射谱, 基体组织有第二相颗粒析出, 其形状有块状、条状以及颗粒状, 尺寸在 200~500 nm 范围, 对析出物进行选区电子衍射分析表明其为 β -Mg₁₇Al₁₂ 相(见图 7(b))。

图 8 所示为喷射沉积 AZ93 合金的背散射电子像及 2 种主要合金元素的面扫描分析结果。由图 8 可以看出, Al 和 Zn 存在偏析, 其中尤以 Al 为甚。合金化元素 Al 与 Mg 形成的金属间化合物 β -Mg₁₇Al₁₂ 相是择优析出的, 故呈现明显的偏聚, 主要沿晶粒边界析出, 固溶在镁基体中的 Al 则均匀地分布在镁合金基体中; 而 Zn 则在 β -Mg₁₇Al₁₂ 相中有少量偏聚(图中 A 处暗灰色区域)。

根据 Mg-Al-Zn 三元相图, Al 与 Zn 质量比超过 3:1 的 Mg-Al-Zn 系合金将形成三元共晶 Φ -Al₂Mg₅Zn₂ 相或 τ -Mg₃₂(Al, Zn)₄₉ 相^[1, 11]。从凝固动力学的角度来

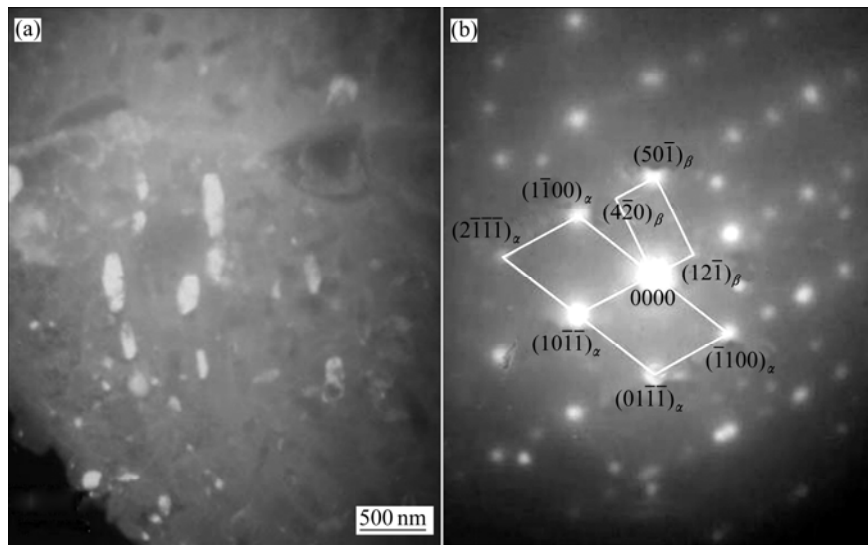


图7 喷射沉积 AZ92 合金 TEM 明场像及选区衍射分析

Fig.7 TEM bright image(a) and SAD pattern(b) of as-sprayed AZ92 alloy

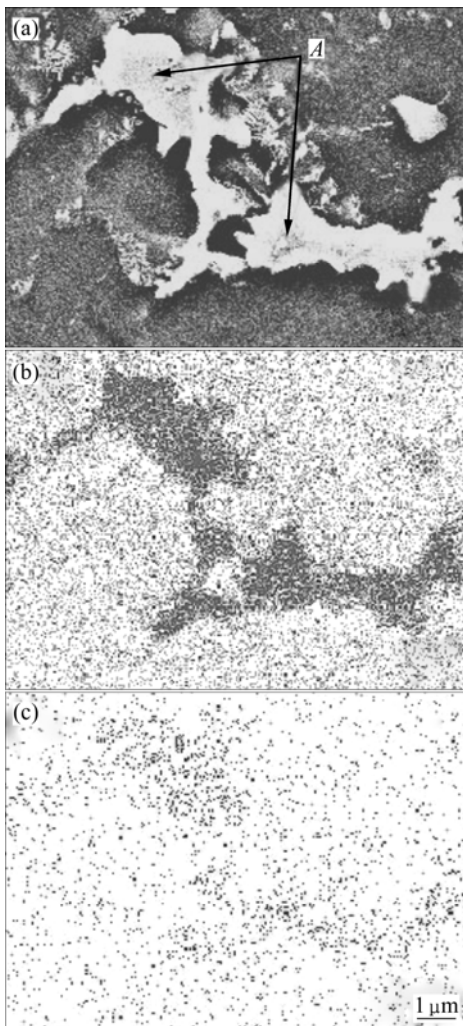


图8 沉积态 AZ93 合金的背散射电子像及元素能谱面扫描分析结果

Fig.8 SEI back scattered electron image and EDS spectrums of Al and Zn in as-sprayed AZ93 alloy: (a) SEI back scattered electron image; (b) Profile of Al; (c) Profile of Zn

说, 当液相中存在较多的 Al 和 Zn 富集, 且其成分符合一定的比例, 才会出现三元共晶相。传统铸造工艺条件下较低的冷却速率使得 Zn 很容易在 β -Mg₁₇Al₁₂ 相中富集, 使得 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的成分向三元相靠近。而在喷射沉积过程的急冷条件下, Zn 元素的偏析倾向受到抑制, 使得 Zn 元素较多地固溶到 α -Mg 中, 只是在凝固过程后期阶段, 由于 Al 和 Zn 溶质原子在 Mg 中扩散速度较慢, 逐渐在固/液界面前沿少量富集, 从而有少量 Zn 在 β -Mg₁₇Al₁₂ 相偏聚, 这也是 XRD 分析中没有出现三元共晶 Φ -Al₂Mg₅Zn₂ 相或 τ -Mg₃₂(Al, Zn)₄₉ 相峰值的主要原因。

3 分析与讨论

3.1 喷射成形镁合金晶粒细化机理

晶粒细化是改善合金力学性能的重要手段, 镁合金的 Hall-Petch 常数因子 k 值为 200~320 MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$, 而铝合金的 k 值仅在 68 MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$ 左右^[12], 因此, 晶粒细化提高镁合金力学性能的潜力要高于铝合金的。

喷射沉积合金原始坯料晶粒尺寸 d_G 决定于凝固过程形核率 I 和长大速度 v_{sl} , 三者的关系为^[13]

$$d_G = \left(\frac{v_{sl}}{I} \right)^{1/4} \quad (1)$$

可见, 晶粒大小随形核率的增大而减小, 随长大速度的增加而增大。而形核率和长大速度都与有效冷却速率有关, 有效冷却速率增加, 结晶驱动力大, 形核率和长大速度均随之增加, 但两者的增加速度不一

样, 在喷射沉积过程高的过冷度条件下, 形核率的增长率会大于长大速度。因此, 有效冷却速率越大, 比值 v_{sl}/I 越小, 晶粒越细小。

喷射沉积快速凝固条件下高压雾化气流与熔体之间强烈的对流换热使得镁合金凝固时获得较高的冷却速率, 晶体的形核与生长模式均发生了较大的变化。Mg-Al-Zn 合金 $L \rightarrow \alpha\text{-Mg}$ 的转变过程中, $\alpha\text{-Mg}$ 晶体生长速度很快, 固-液界面前沿 Al、Zn 等溶质原子的扩散和迁移在高的过冷度条件下受到阻碍, 溶质截留效应显著, Mg-9Al-xZn 系列合金原始坯料获得了较为理想的过饱和 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体组织, 晶粒被充分细化, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相形态、尺寸、数量和分布得到改善, 这对于提高合金材料的可加工性能, 获得优异的强度与塑韧性的同步提高是十分有利的。

3.2 Zn 合金化对 Mg-9Al 合金显微组织演变的影响机理

Zn 含量的增加促进了 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相在晶界的析出及 $\alpha\text{-Mg}+\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 离异共晶组织的形成。这是由于 Zn 在 Mg 中的合金分配系数 k_i 在 600 °C 时为 0.13, 比 Al(其在 Mg 中的分配系数 k_i 在 600 °C 时为 0.33) 更容易在液相中偏析^[14]。随着 Zn 含量的增加, Al 在 Mg 中的溶解极限下降, 从而促使 Mg-Al-Zn 合金共晶组织从部分离异向完全离异转变, 这与 NAVE 等^[14]的研究结果相同。

另外, Zn 的加入对晶粒细化有一定的效果, 但目前对于其作用机理尚缺乏深入的研究。合金凝固过程中, 溶质原子的加入可以在凝固前沿固/液界面处形成成分过冷, 在成分过冷区内, 新的形核核心容易形成, 已形成的形核核心不易消失或者激活已有的形核核心, 以增大形核率, 同时, 在成分过冷区内, 溶质原子扩散速度的减慢导致晶粒长大速度的减慢, 这两个结果都有利于组织细化, 这种机制被称为生长限制因子(GRF)机制, GRF 越大, 固/液界面处的成分过冷越大, 晶粒的长大速度越慢, 合金液中形成稳定形核核心的能力越强。形核质点的形核能力决定了凝固开始及成分过冷区内有效晶核的数量, 溶质元素的作用可以用生长抑制因子 GRF 来表示^[15-16]:

$$\text{GRF} = \sum m_i c_{0,i} (k_i - 1) \quad (2)$$

式中: m_i 为二元相图中液相线斜率; $c_{0,i}$ 为溶质元素在合金中的浓度; k_i 为溶质的分配系数。

表 3 所列为各种合金元素在 Mg 中的 GRF 值^[16]。在常用的 Mg 及其合金的细化元素中, Zr 的 GRF 值最大, 已被证实对 Mg 合金有强烈的细化效果。但是由

于 Zr 与 Mg-Al 系中的 Al、Mn 和 Si 等元素之间会产生反应, 因此, 只能作为不含 Al 的 Mg-Zn 和 Mg-RE 等合金系的晶粒细化剂。

表 3 各种合金元素在镁中的生长限制因子(GRF)值

Table 3 GRF value for various alloying elements in magnesium

Element	m_i	k_i	$m_i(k_i-1)$	System
Zr	6.90	6.55	38.29	Peritectic
Ca	-12.67	0.06	11.94	Eutectic
Si	-9.25	≈0.00	9.25	Eutectic
Zn	-6.04	0.12	5.31	Eutectic
Al	-6.87	0.37	4.32	Eutectic

Zn 在 Mg 中的生长限制因子(GRF)值高于 Al 在 Mg 中的 GRF 值。由于溶质 Zn 元素的偏析倾向使得生长晶粒的液固界面前沿产生成分过冷区, 为激活成分过冷区内的形核质点提供了驱动力, 从而阻碍了晶粒长大。

4 结论

1) 采用保护气氛中的喷射成形技术制备出表面光洁、完整的镁合金沉积坯。喷射成形 AZ91、AZ92 和 AZ93 合金的组织均匀, 晶粒细小, 随着 Zn 含量的提高, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相沿晶界析出数量逐渐增多, 呈断续分布。

2) 喷射沉积快速凝固条件下高压雾化气流与熔体之间强烈的对流换热使得镁合金凝固时获得较高的冷却速率, 晶体的形核与生长模式均发生了较大的变化, 平衡条件下发生的 $L \rightarrow \alpha\text{-Mg}+\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 共晶反应以及 Zn 在 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的偏析倾向受到抑制, 从而得到理想的组织结构。

3) Zn 含量的增加, 降低了 Al 在 Mg 中的溶解极限, 促进了 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相在晶界的析出及 $\alpha\text{-Mg}+\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 离异共晶组织的形成。Zn 元素的偏析倾向使得生长晶粒的液固界面前沿产生成分过冷区, 为激活成分过冷区内的形核质点提供了驱动力, 从而阻碍了晶粒长大。

REFERENCES

- [1] ZHANG Z, ALAIN C, LUO A. An investigation of the properties of Mg-Zn-Al alloys[J]. Scripta Materialia, 1998, 39(1):

- 45-53.
- [2] PENG Cao, MA Qian, StJohn D H. Native grain refinement of magnesium alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53: 841-844.
- [3] MORISHITA M, YAMAMOTO H, SHIKADA S, KUSUMOTO M, MATSUMOTO Y. Thermodynamics of the formation of magnesium-zinc intermetallic compounds in the temperature range from absolute zero to high temperature[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 3151-3159.
- [4] EBERT T, MOLL F, KAINER K U. Spray forming of magnesium alloys and composites[J]. *Powder Metallurgy*, 1997, 40: 126-130.
- [5] CHEN C Y, CHI Y A T. Spray forming of AZ91 magnesium alloy with and without Si addition[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 475/479: 2789-2794.
- [6] YU Fu-xiao, CUI Jian-zhong, RANGANATHAN S, DWARAKADASA E S. Fundamental differences between spray forming and other semisolid processes[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 304/306: 621-626.
- [7] 张永安, 朱宝宏, 刘红伟, 张智慧, 熊柏青, 石力开. Zn 含量对喷射成形 7××× 系高强铝合金组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(7): 1013-1018.
- ZHANG Yong-an, ZHU Bao-hong, LIU Hong-wei, ZHANG Zhi-hui, XIONG Bai-qing, SHI Li-kai. Influence of Zn content on microstructure and properties of spray-formed 7××× series aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(7): 1013-1018.
- [8] 孙剑飞, 沈 军, 贾 均, 李庆春. 喷射成形镍基高温合金的显微组织特征[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(S1): 143-146.
- SUN Jian-fei, SHEN Jun, JIA Jun, LI Qing-chun. Microstructural characteristics of a nickel-based superalloy produced by spray forming[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(S1): 143-146.
- [9] DAHLE A K, LEE Y C, NAVE M D, SCHAFFER P L, StJohn D H. Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys[J]. *Journal of Light Metals*, 2001(1): 61-72.
- [10] WANG Y, LIU G, FAN Z. Microstructural evolution of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy during heat treatment[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 689-699.
- [11] ZHANG Z, TREMBLAY R, DUBE D, COUTURE A. Solidification microstructure of ZA102, ZA104 and ZA106 magnesium alloys and its effect on creep deformation[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2000, 39(4): 503-512.
- [12] HAN B Q, DUNAND D C. Microstructure and mechanical properties of magnesium containing high volume fractions of yttria dispersoids[J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 277: 297-304.
- [13] LAVERNIA E J, WU Y. Spray atomization and deposition[M]. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1996.
- [14] NAVE M D, DAHLE A K, StJohn D H. The role of Zinc in the eutectic solidification of magnesium-aluminium-zinc alloys[C]// KAPLAN H I, HRYN J N, CLOW B. *Magnesium Technology 2000*. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 2000: 243-250.
- [15] EASTON M, STJOHN D. Grain refinement of Al alloys: Part I. The nucleant and solute paradigms—A review of the literature[J]. *Metall Mater Trans A*, 1999, 30(6): 1613-1623.
- [16] LEE Y C, DAHLE A K, StJohn D H. The role of solute in grain refinement of magnesium[J]. *Metall Mater Trans A*, 2000, 31: 2895-2906.

(编辑 李向群)