

外加粒子对镁合金组织细化的研究进展

王晓军¹ 魏帅虎¹ 施海龙¹ 邓坤坤² 胡小石¹ 徐超¹

(1.哈尔滨工业大学材料科学与工程学院; 2.太原理工大学材料科学与工程学院)

摘要 镁合金具有各种优异的性能,被广泛地应用于汽车、航天以及电子通讯等领域。然而,因其室温下的力学性能较差,限制了其进一步的发展与应用。通过晶粒细化的方法能够显著提高镁合金的各项性能,并有利于后续的机械加工。综述了近年来关于镁合金晶粒细化理论的发展及外加粒子对镁合金晶粒细化的影响。首先,阐述了近年来关于传统的镁合金晶粒细化理论的发展及问题;其次,总结了常用的外加微粒对镁合金晶粒细化的影响及机理;最后,探索了高含量纳米粒子在未来镁合金晶粒细化领域的潜力,并为进一步研究和开发新型高效的镁合金晶粒细化技术提供参考。

关键词 镁合金;晶粒细化;纳米粒子;细化理论

中图分类号 TG146.2;TB331

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.06.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research Progress in Microstructure Refinement of Magnesium Alloys by External Particles

Wang Xiaojun¹, Wei Shuaihu¹, Shi Hailong¹, Deng Kunkun², Hu Xiaoshi¹, Xu Chao¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology;

2.School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology)

Abstract: Magnesium alloys are widely used in the fields of automobiles, aerospace, and electronic communications due to the various excellent properties. However, the further development and application are limited owing to the poor mechanical properties at room temperature. The performances of the magnesium alloy can be significantly improved by virtue of grain refinement, which is beneficial to subsequent machining. Therefore, the recent development of the grain refinement theory on magnesium alloys as well as the influence of external particles on the grain refinement of magnesium alloys were reviewed. Firstly, the development and problems of traditional magnesium alloy grain refinement theory were expounded. Secondly, the influence and mechanism of external particles commonly used on the grain refinement of magnesium alloy were summarized. Finally, the future potential of high-content nanoparticles in the field of magnesium alloy grain refinement were prospected, providing a reference for further research and development of new and efficient magnesium alloy grain refinement technology.

Key Words: Magnesium Alloys, Grain Refinement, Nanoparticles, Refinement Theory

收稿日期:2022-01-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51971078)

第一作者简介:王晓军,男,1981年出生,教授,哈尔滨(150001),E-mail: xjwang@hit.edu.cn

引用格式:王晓军,魏帅虎,施海龙,等. 外加粒子对镁合金组织细化的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(6): 694-699.

WANG X J, WEI S H, SHI H L, et al. Research progress in microstructure refinement of magnesium alloys by external particles[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(6): 694-699.

- [14] 苗鹏,李元东,王慧,等. A356 浇覆温度对铝/钢复合板界面组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 728-738.
- [15] 王兴庆. 反应烧结制取铁铝系金属间化合物的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
- [16] 吴永福,刘新华,谢建新. 连铸直接成形矩形断面铜包铝复合材料界面及其在轧制中的变化[J]. 中国有色金属学报, 2013, 239(1): 191-200.
- [17] KOBAYASHI S, YAKOU T. Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment[J]. Materials Science & Engineering, 2002, A338(1-2): 44-53.
- [18] NEWCOMB S B, VOORT G V. Smithells Metals Reference Book

- [M]. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.
- [19] 张先满,陈再雨,罗洪峰. 合金元素对 Fe/Al 界面反应影响的研究进展[J]. 材料导报, 2021, A35(7): 7 146-7 168.
- [20] MENDES A, TIMOKHINA A, MOLOTNIKOV A, et al. Role of shear in interface formation of aluminium-steel multilayered composite sheets[J]. Materials Science & Engineering, 2017, A705: 142-152.
- [21] AKRAMIFARD H R, MIRZADEH H, PARSA M H. Cladding of aluminum on AISI 304 L stainless Steels by cold roll bonding: Mechanism, microstructure, and mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering, 2014, A613: 232-239.

(编辑:彭瑾)

镁合金是工程应用中最轻的结构金属,其密度为 1.7 g/cm^3 ,且具有较高的比强度和比刚度、加工性能好、电磁屏蔽性能优异、易于回收等特点,被广泛应用于航空航天、电子通讯、交通运输等领域^[1~5]。然而,由于镁合金属于密排六方晶体,室温下仅有 3 个独立的滑移系,导致其变形能力、耐腐蚀性、力学性能差^[6,7]。此外,由于镁合金的结晶温度范围宽,在凝固过程中容易产生缩松、热裂等缺陷。根据 Hall-Petch 公式,提高金属力学性能的主要方法之一为细化晶粒^[8]。通过细化晶粒,能够显著改善镁合金存在的问题,提高镁合金的力学性能^[9~13]。因此,镁合金的晶粒细化成为目前该领域的研究重点。

目前,对镁合金的晶粒细化的主要方法有:①在镁合金凝固过程中,通过外场干预的方式,如使用超声波辅助、添加机械搅拌、快速凝固、添加合金元素和变质剂等方法使镁合金的晶粒得到细化^[14~20]。然而上述方法存在细化效果差、工艺参数难控制、仅对某一体系合金有效果等问题。②在镁合金凝固后,通过大的塑性变形来减小晶粒尺寸,如往复挤压变形、多道次挤压变形、等径角挤压等^[21~24]。但上述方法制备工艺复杂,对设备要求高。此外,传统的晶粒细化方法存在细化效率低、无法突破细化极限、材料强化不明显等问题,限制了细化剂的工业化应用与发展。因此,开发出一种普适性好、细化效率高的镁合金晶粒细化剂,成为镁合金领域亟需解决的问题。最近,CAO C Z 等^[25]将高含量的 WC 纳米颗粒添加到纯 Cu 中,利用纳米颗粒的生长限制作用,实现了常规铸造条件下的纳米晶块体材料,显著提升材料的力学性能。高含量纳米粒子的添加,打破了传统晶粒细化存在的诸多问题,有望成为未来新的有潜力的细化剂。

本课题基于国内外镁合金晶粒细化方面的研究现状,讨论了添加粒子对镁合金晶粒细化的主要方法与理论,展望了添加纳米粒子对镁合金晶粒细化的潜力,以期开发新型镁合金晶粒细化剂提供参考。

1 镁合金的晶粒细化机制

金属的凝固过程主要分为形核过程和长大过程。铸造金属的晶粒细化机理主要是对凝固时形核过程和生长过程的调控。

1.1 晶格错配理论

对于液态金属而言,添加形核剂是最简单高效的方法^[26]。形核剂的选择,首先需要考虑形核剂与基体合金间的界面错配度,良好的晶格匹配,能够减小形核过程中的能量消耗,有利于形核。为使晶体学匹配和晶粒

细化效率相关联,提出了多种晶体学模型,如 Turnbull-Vonnegut 模型^[27]、Bramfitt (P2PM) 模型和 Edge-to-edge matching (E2EM) 模型。相对于前两个模型,E2EM 模型结合实际考虑了固-液界面之间的原子匹配,并结合了晶体结构、原子位置、点阵参数等因素来研究两相间的实际原子匹配关系,成为目前被广泛认可的理论并成功解释了多种异质形核行为^[28~30]。通过利用 E2EM 模型,能够预测出添加的粒子能否成为强力形核质点,从而大幅提高了开发晶粒细化剂的效率。

ZHANG M X 等^[31]、DING H 等^[32]根据 E2EM 模型成功解释了一些形核剂在铸造 Mg-Al 合金中晶粒细化现象,且得到的试验值与预测结果相符。此外,利用 E2EM 模型能够高效寻找出潜在的形核剂,如 ZnO、 Al_2Y 和 AlN ^[33~35]。表 1 为常见的形核剂与 $\alpha\text{-Mg}$ 的晶格错配度。QIU D 等^[36]根据模型计算出 Al_2Y 相与 $\alpha\text{-Mg}$ 晶体的晶格匹配度满足形核理论。通过试验设计将 $0.6\% \sim 1.0\%$ 的 Al 添加到 Mg-10Y 合金中,利用原位反应制备出 Al_2Y 相并作为异质形核点,使得合金的晶粒尺寸显著下降。

表 1 异质颗粒与 $\alpha\text{-Mg}$ 的晶格错配度^[37]
Tab.1 Lattice mismatch with heterogeneous particles and $\alpha\text{-Mg}$

形核质点	晶格结构	晶格参数/nm	错配度/%
Mg	六方晶系	$a=0.320, c=0.520$	0
Al_4C_3	六方晶系	$a=0.333, c=0.249$	3.4
Al_2CO	六方晶系	$a=0.317, c=0.508$	1.23
TiC	NaCl 型	$a=0.433$	4.8
SiC	ZnS 型	$a=0.435$	4

1.2 自由生长理论

除了界面匹配度,形核剂的尺寸、形貌以及分布情况对晶粒细化都会产生显著的影响。GREER A L 等^[38]提出对于液态金属中的形核剂促进异质形核的临界值为 $d \geq 2r^*$,其中, d 为形核剂粒子的直径, r 为临界形核半径,只有大于临界形核半径,才能够有效地促进异质形核,即自由生长模型,可表示为:

$$\Delta T_n = \frac{4\sigma_{\text{SL}}}{\Delta S_V d_p} \quad (1)$$

式中, ΔT_n 为形核所需的最小过冷度; σ_{SL} 为固液界面能; ΔS_V 为单位体积的生成熵; d_p 为颗粒直径。由式(1)可知,增大形核剂的直径,能够有效地降低 ΔT_n ,从而能够起到促进异质形核的效果。自由生长模型成功解释了一些过冷度较小体系中的晶粒细化现象,如 Mg-CO_3 ($2 \sim 5 \mu\text{m}$) 变质剂细化 Al 合金^[39]、Zr ($1 \sim 5 \mu\text{m}$) 变质剂细化不含 Al 的镁合金、SiC_p 变质剂细化 AZ31 合金等^[40]。然而,由于多数物质缺少 S_V 和 σ_{SL} 的值,因此难以精确计算出 ΔT_n ,因此,自由生长模型只能定性分析一些特定情况下的晶粒细化现象。

1.3 生长限制理论

在镁合金晶粒细化过程中,溶质元素对晶粒细化的贡献也非常重要^[41]。在合金熔体中存在溶质元素的偏析,能够有效限制先形核晶粒的长大。此外,溶质元素在凝固过程中,在固液界面处形成了成分过冷区,成分过冷区能够抑制再辉现象,从而有效降低了形核过冷度,促进了后续形核。JOHNSSON M 等^[42]提出生长限制因子的概念(Growth restriction factor, GRF),或称 Q 值,并建立了过冷度和 Q 值关系的模型^[43]:

$$Q = mC_0(k - 1) \quad (2)$$

式中, m 为液相线斜率; C_0 为溶质浓度; k 为溶质分配系数。该理论成功解释了添加溶质元素对晶粒细化的影响。表 2 为常见合金元素在镁合金中的生长限制因子。一般而言,更高的 Q 值具有更好的晶粒细化效果。

表 2 不同合金元素在镁合金中的生长限制因子 Q ^[44]

Tab.2 Growth restriction factor Q of different alloying

elements in magnesium alloy

元素	m	k	Q
Zr	6.9	6.55	38.29
Ca	-12.67	0.05	11.94
Si	-9.25	约 0.00	9.25
Zn	-6.04	0.12	5.31
Cu	-5.37	0.02	5.28
Al	-6.87	0.37	4.32

1.4 相互依赖理论

晶粒细化过程中,形核与生长是相互联系的,且溶质元素对晶粒细化的影响需要综合考虑。WANG L 等^[34]提出了一个分析模型来描述晶粒尺寸对几个关键因素的依赖关系,即相互依赖模型,见图 1。新晶粒的形成是晶核形成与生长作用之间相互依赖的结果,且与周围环境的溶质元素有关。该理论描述了 3 个重要的因素对合金晶粒细化效果的影响。①先前的形核晶粒(X_{cs})的大小足以形成一个足够的结构过冷(CS)区域来发生新的形核;②从固/液界面到 CS 区域足以形成新颗粒的那一点的距离(X'') (这个区域称为无形核区);③无核区到下一个最有力的形核位置的距离(X_{sd}),新的形核可以在此发生。由式(2)可以看出,无形核区的尺寸主要与溶质元素有关,而 X_{sd} 主要与晶粒细化剂的细化效率、含量、尺寸、分布等有关。相互依赖理论将溶质元素的限制作用与细化剂的形核生长统一描述,是晶粒细化理论的重大突破,受到了广泛关注。

综上所述,镁合金的晶粒细化理论并不适用于任何铸造条件下的晶粒细化研究。这些理论模型存在一定的适用条件和诸多限制因素。同时,现有晶粒细化的研究,多数是依据经典的晶粒细化理论模型进行解释与预测,导致开发的晶粒细化方法存在细化极限,细化效率

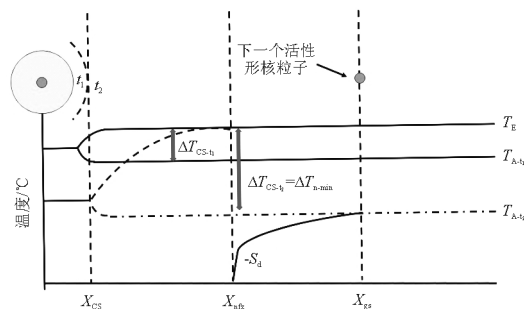


图 1 相互依赖模型示意图^[34]

Fig.1 Schematic diagram of the interdependence model

不高以及材料性能提升不明显等问题,在一定程度上限制了细化理论的发展。如何突破传统细化理论的限制,拓展新的晶粒细化理论成为未来的发展方向。

2 传统微粒对镁合金晶粒细化的影响

2.1 AlN 颗粒

FU H M 等^[33]根据 E2EM 模型计算了 AlN 颗粒与 Mg 基体具有良好的晶格匹配度,能够作为 Mg 的形核质点。将 5 μm 的 AlN 颗粒添加到不同 Mg-Al 系合金中,研究 AlN 颗粒对镁合金的晶粒细化效果,添加的 AlN 颗粒对不同的 Mg-Al 系合金具有良好的晶粒细化效果,并分析认为 AlN 颗粒的晶格参数分别为 $a = 0.312 \text{ nm}$, $c = 0.498 \text{ nm}$, 其与 Mg 的晶格参数 $a = 0.320 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$ 相近,且 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Mg}}$ 与 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{AlN}}$ 具有良好的晶格匹配度,错配度仅为 2.67%。因此,当添加 0.5% 的 AlN 颗粒在 Mg-3Al 合金中时,其晶粒尺寸由 450 μm 减小到了 120 μm ,细化效率达到了 73%。

2.2 SiC 颗粒

SiC 颗粒一直被视为镁合金中潜在的晶粒细化剂^[45]。但对于其晶粒细化的主要原因一直存在争议。有学者认为, SiC 颗粒属于陶瓷颗粒,高温下的热稳定性好,因此,能够有效地阻碍晶粒的生长,从而起到晶粒细化的效果。然而,有学者认为, SiC 颗粒在高温下受热分解,分离的 C 元素与熔体中的 Al 元素反应,得到 Al_4C_3 相,该相与 Mg 基体的晶格匹配度高,能够成为异质形核位点,起到了晶粒细化的作用。CHEN T J 等^[46]将 SiC 颗粒添加到 AZ91 合金中,并取得了良好的晶粒细化效果, AZ91 合金的晶粒尺寸由 311 μm 减小到了 71 μm ,并利用 EDS 分析,发现在晶粒中心存在由 Al、C、O 组成的相存在,推测是反应生成的 Al_4C_3 相,间接证实了该相的存在。

2.3 MgO 颗粒

由于镁合金具有较高的化学活泼性,在熔炼过程中

容易产生氧化现象,生成大量的 MgO 颗粒存在于熔体中。研究发现,MgO 颗粒能够有效地细化镁合金的晶粒尺寸^[47]。LIAO H B 等^[48]将 O₂与 Ar 的混合气按照一定的比例与流速通入到 AZ31 镁合金熔体中,发现 AZ31 的晶粒尺寸显著减小。利用 O₂与 Mg 的原位反应,得到了大量的 MgO 颗粒,且有少量的 MgAl₂O₄颗粒存在。通过对反应前后冷却曲线的测量,分析表明原位反应生成的 MgO 颗粒和 MgAl₂O₄颗粒能够有效地降低形核过冷度,且利用 E2EM 模型计算发现,MgO 颗粒和 MgAl₂O₄颗粒能够成为 Mg 基体的异质形核点,提高了形核速率,使得 AZ31 合金的晶粒尺寸由 1 146 μm 下降到 554 μm 。

综上所述,通过在镁合金熔体中添加粒子,如果粒子与 Mg 基体的晶格匹配度良好,或者能够通过原位反应生成与基体晶格错配度低的相,则能够起到有效的晶粒细化的作用。然而,外加粒子的晶粒细化效果有限,且都是依据经典的异质形核理论进行解释,无法突破传统细化理论的限制。因此,如何能够打破传统细化理论的限制,开发新型晶粒细化剂成为未来研究的重点。

3 高体积分数纳米粒子的发展

CAO C Z 等^[25]研究发现,将高含量的 20 nm 的 WC 纳米粒子加入到纯铜熔体中,Cu 的晶粒尺寸显著减小。微观组织分析表明,纳米 WC 颗粒的加入,有效降低了形核过冷度,使得初始形核的晶核增多;同时还发现,高含量的纳米粒子的加入,能够提供无限高的生长限制值,根据简化的相互依赖理论可知,晶粒尺寸与生长限制的关系为:

$$d = a + \frac{b}{Q} \quad (3)$$

式中, a 为有效形核粒子的平均粒子间距; b 为形核质点的效力; Q 为生长限制因子。依据该理论可知,晶粒尺寸与生长限制存在密切联系。然而,由于合金中溶质的固溶度存在限制,因此,依据传统的晶粒细化理论,晶粒细化存在一定的限制。但是,通过添加高含量的纳米粒子到金属熔体中,利用纳米粒子提供的强大的生长抑制作用,能够提供类似于溶质元素的限制作用。同时,随着纳米粒子含量增加,提供的生长限制作用就越大,从而突破了传统细化理论存在的限制,并获得显著的细化效果,实现了常规铸造条件下的纳米晶块体材料。此外,CAO C Z 等^[25]将该方法进行拓展,如添加纳米 TiB₂ 粒子到 Al 基体中,以及添加 WC 纳米颗粒到 Zn 基体中,皆取得了良好的晶粒细化效果,证明了该方法的普适性。

随着同步辐射技术在金属领域中的应用,高温熔体的凝固行为可以直观地观察到,对于研究纳米粒子对金属熔体的微观组织的细化行为有了进一步的认识与发展。GUO E 等^[49]利用同步辐射技术,将含量为 0.7% 的纳米 SiC(40 nm)颗粒加入到 Mg-25Zn-7Al 合金中,并直接观测到了纳米粒子粘附在初生的枝晶周围,有效阻碍了枝晶的生长,同时能够抑制溶质元素的传输,降低了再辉现象的发生几率,从而使得过冷度降低,提高了形核速率,并最终使得合金的晶粒得到显著的细化,细化机制见图 2。

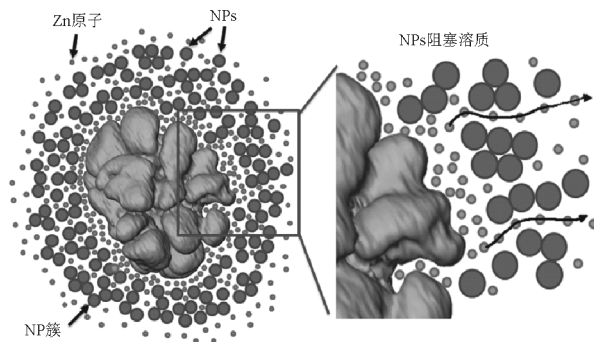


图 2 纳米颗粒的晶粒细化机制^[49]

Fig.2 The grain refinement mechanism of nanoparticles

4 结 语

随着国家“碳达峰、碳中和”目标的提出,工业领域对轻质高强材料的需求日益增加,镁合金作为目前最轻的金属结构材料,吸引了广泛关注。然而,镁合金固有的晶体结构属性,导致其力学性能差、耐腐蚀性低,且由于镁合金的结晶温度宽,使得铸件在凝固过程中容易产生缩松、缩孔等铸造缺陷,大幅限制了镁合金的应用与发展。晶粒细化不仅能够显著提高镁合金的力学性能,通过对微观组织的细化,能够有效消除铸造过程中柱状晶、树枝晶的形成,转化成的等轴晶组织能够减小铸造缺陷的产生,从而促进了镁合金在工业领域的进一步应用与发展。

然而,虽然在镁合金的晶粒细化技术的研究上已经取得了一定的发展,但是仍然存在许多问题需要进一步的探讨:首先,目前对于不含铝体系的镁合金已经存在适合商业应用的 Zr 细化剂,然而,对于工业常用的 Mg-Al 系铸造合金一直缺乏适合工业应用的新型细化剂,且对于其细化机制的说法一直存在争议。其次,常用的晶粒细化剂是根据经典的晶粒细化理论而得出的,然而传统的晶粒细化理论存在许多问题,如适用范围有限、存在细化极限等问题,在一定程度上限制了镁合金晶粒细化的研究与发展。未来需要不断探索新的晶粒细化机制,突破传统晶粒细化理论的限制,拓宽镁合金晶粒

细化理论的发展。最后,高含量纳米粒子的添加,实现了常规铸造方法下的纳米晶材料生产,证明了该方法在晶粒细化领域的无限潜力,为寻求新的高效细化剂提供了一种思路。然而,高含量纳米颗粒的添加仍然是一个技术挑战,如何简化制备工艺使其适用于工业化生产,成为未来需要进一步探索的方向。

参 考 文 献

- [1] NIU X M, SHEN H Y, FU J Z, et al. Effective control of microstructure evolution in AZ91D magnesium alloy by SiC nanoparticles in laser powder-bed fusion[J]. *Materials & Design*, 2021, 206: 109 787.
- [2] WANG Q H, JIANG B, CHEN D L, et al. Strategies for enhancing the room-temperature stretch formability of magnesium alloy sheets: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56: 12 965-12 998.
- [3] SHI H L, XIANG S L, HU X S, et al. Fabrication and strengthening mechanisms of magnesium matrix composites with bimodal microstructure induced by graphene nanoplatelets[J]. *Journal of Materials Research*, 2021, 36: 764-774.
- [4] WANG X J, WANG X M, HU X S, et al. Effects of hot extrusion on microstructure and mechanical properties of Mg matrix composite reinforced with deformable TC_4 particles[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(2): 421-430.
- [5] HU M L, WEI S H, SHI Q, et al. Dynamic recrystallization behavior and mechanical properties of bimodal scale Al_2O_3 reinforced AZ31 composites by solid state synthesis[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(3): 841-848.
- [6] 阴明,孙俊丽,鲍同尧,等.合金元素对镁合金耐腐蚀性能影响的研究进展[J].*材料工程*, 2021, 49(12): 28-39.
- [7] 魏帅虎,胡茂良,吉泽升,等.多次热挤压制备 Al_2O_3 /AZ31 复合材料的微观组织与力学性能[J].*材料工程*, 2019, 47(12): 85-91.
- [8] KARAKULAK E. A review: Past, present and future of grain refining of magnesium castings[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, 7(3): 355-369.
- [9] MEN H, JIANG B, FAN Z. Mechanisms of grain refinement by intensive shearing of AZ91 alloy melt[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(19): 6 526-6 534.
- [10] CHANG L, SHEN K C, SU Y Y, et al. Grain refinement of AZ91 magnesium alloy induced by Al-V-B master alloy[J]. *Metals*, 2019, 9(12): 1 333-1 343.
- [11] SURESH M, SRIBIVASAN A, RAVI K R, et al. Microstructural refinement and tensile properties enhancement of Mg-3Al alloy using charcoal additions[J]. *Materials Science and Engineering*, 2011, A528(6): 2 502-2 508.
- [12] LIU S F, CHEN Y, HAN H. Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by a new Mg-50Al₄C₃ master alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 624: 266-269.
- [13] LIU D R, ZHAO H C, WANG L. Numerical investigation of grain refinement of magnesium alloys: Effects of cooling rate[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 144: 109 486.
- [14] YANG Y S, ZHOU Q, HU Z Q. The influence of electric current pulses on the microstructure of magnesium alloy AZ91D[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 488-489: 201-204.
- [15] FU J W, YANG Y S. Microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Zn alloy under a low-voltage pulsed magnetic field[J]. *Materials Letters*, 2012, 67(1): 252-255.
- [16] KABIRIAN F, REZA M. Effects of zirconium additions on the microstructure of as-cast and aged AZ91 magnesium alloy[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2009, 11(3): 189-193.
- [17] LEE Y C, DAHLE A K, STJOHN D H. The role of solute in grain refinement of magnesium[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2000, A31(11): 2 895-2 906.
- [18] GANG C, XIAO D P, PEI F, et al. Effects of Sr and Y on microstructure and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 21(4): 725-731.
- [19] JIANG B, LIU W J, QIU D, et al. Grain refinement of Ca addition in a twin-roll-cast Mg-3Al-1Zn alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133(2-3): 611-616.
- [20] CHEN Y, LIU H, YE R Y, et al. Effects of the addition of Ca and Sb on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium[J]. *Materials Science and Engineering*, 2013, 587(10): 262-267.
- [21] WANG D J, HU M L, JI Z S, et al. Microstructure evolution and hot extrusion behavior of AZ31-Nd magnesium alloy adopting AZ31 chips and Mg-Nd chips[J]. *Results in Physics*, 2019, 15: 102 622.
- [22] YANG Z, XU H Y, WANG Y, et al. Microstructures and mechanical properties of SCF/AZ31B composites fabricated by multi-times hot-extrusion[J]. *Results in Physics*, 2018(12): 888-895.
- [23] YAN C J, XIN Y C, CHEN X B, et al. Evading strength-corrosion tradeoff in Mg alloys via dense ultrafine twins[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4 616-4 620.
- [24] SUN W T, QIAO X G, ZHENG M Y, et al. Achieving ultra-high hardness of nanostructured Mg-8.2Gd-3.2Y-1.0Zn-0.4Zr alloy produced by a combination of high-pressure torsion and ageing treatment[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 155: 21-25.
- [25] CAO C Z, YAO G C, LIN J, et al. Bulk ultrafine grained/nano-crystalline metals via slow cooling[J]. *Science Advances*, 2019, 5(8): 1-10.
- [26] BRUCE L, BRAMFIT T. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 1970, B1(7): 1 987-1 995.
- [27] TURNBULL D, VONNEGUT B. Nucleation catalysis[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 44(6): 1 292-1 298.
- [28] FAN Z. Enhanced heterogeneous nucleation in AZ91D alloy by intensive melt shearing[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 4 891-4 901.
- [29] KIM Y M, WANG L, YANG B S. Grain refinement of Mg-Al cast alloy by the addition of manganese carbonate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 490(1): 695-699.
- [30] WANG F, QIU D, LIU Z L, et al. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(15): 5 636-5 645.
- [31] ZHANG M X, KELLY P M, QIAN M, et al. Crystallography of

- grain refinement in Mg-Al based alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53(11): 3 261-3 270.
- [32] DING H, DU J, LI W F. Effects of grain refinement on tensile properties of Mg-3Al alloy modified by carbon and alkaline-earth elements[J]. Journal of Materials Engineering, 2011, 1(5): 21-25.
- [33] FU H M, ZHANG M X, QIU D, et al. Grain refinement by AlN particles in Mg-Al based alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 478(1-2): 809-812.
- [34] WANG L, KIM Y M, LEE J H, et al. Effect of hafnium carbide on the grain refinement of Mg-3Al alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 500(1): 12-15.
- [35] FU H M, QIU D, ZHANG M X, et al. The development of a new grain refiner for magnesium alloys using the edge-to-edge model[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 456(1-2): 390-394.
- [36] QIU D, ZHANG M X, TAYLOR J A, et al. A new approach to designing a grain refiner for Mg casting alloys and its use in Mg-Y based alloys[J]. Acta Materialia, 2009, 57(10): 3 052-3 059.
- [37] PAUFLER P, VILLARS P, CALVERT L D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases[J]. Crystal Research and Technology, 1987, 22(11): 1 436-1 440.
- [38] GREER A L, BUNNA M, TRONCHE A, et al. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B[J]. Acta Materialia, 2015, 48(11): 2 823-2 835.
- [39] MA Q, CAO P, EASTON M A, et al. An analytical model for constitutional supercooling-driven grain formation and grain size prediction[J]. Acta Materialia, 2014, 58(9): 3 262-3 270.
- [40] MA Q. Heterogeneous nucleation on potent spherical substrates during solidification[J]. Acta Materialia, 2007, 55(3): 943-953.
- [41] QUESTED T E, DINSDALE A T, GREER A L. Thermodynamic modelling of growth-restriction effects in aluminium alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53(5): 1 323-1 334.
- [42] JOHNSON M, BACKERUD L, GEOFFREY K. Study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti and B-containing master alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1993, A24(2): 481-491.
- [43] MARKE, DAVID S. Grain refinement of aluminum alloys: The nucleant and solute paradigms-A review of the literature[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1999, A30(6): 1 613-1 633.
- [44] ALI Y, QIU D, JIANG B, et al. Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review article[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619: 639-651.
- [45] EASTON M A, SCHIFFL A, YAO J Y, et al. Grain refinement of Mg-Al(-Mn) alloys by SiC additions[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(4): 379-382.
- [46] CHEN T J, JIANG X D, MA Y D, et al. Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by SiC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1-2): 218-225.
- [47] FANG C M, FAN Z. Prenucleation at the interface between MgO and liquid magnesium: An Ab initio molecular dynamics study[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2019, A51: 342-354.
- [48] LIAO H B, MO L L, DU J, et al. Grain refinement and improvement of mechanical properties of AZ31 magnesium alloy inoculated by in-situ oxidation process[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021(12): 807-817.
- [49] GUO E, SHUAI S S, KAZANTSEV D, et al. The influence of nanoparticles on dendritic grain growth in Mg alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 152: 127-137.

(编辑:彭瑾)

韩国大学研究团队研发新一代镁阳极电池

近日,韩国大学发布了一项新的研究成果,可以提高镁阳极电池的安全性和可行性,以此替代锂离子电池。该研究团队利用操作数值成像分析,阐明了镁的生长行为,并通过在基底上涂覆少量金来显著抑制镁枝晶的生长。

目前,锂离子电池应用广泛,但这类电池存在一些弊端,譬如,商用锂离子电池采用了昂贵的材料,包括锂和钴。此外,由于锂与水 and 氧气的反应性很强,锂离子电池的安全性是一个关键问题。

为了提高二次电池的成本竞争力和安全性,研究人员进行了多次尝试,镁已成为锂的合适替代品。镁在地壳中含量丰富,价格合理,对环境友好,与水 and 氧气的反应性较低。此外,镁电极的容量为 3 833 mAh/cm³,高于锂电极(2 093 mAh/cm³)。由于镁电池经济、安全,且容量高,镁二次电池成为商业化锂离子电池的一种有前途的替代品。

一般来说,带有金属电极的二次电池可以使用到其最大理论容量,但在充电/放电过程中的特定点可能会出现树枝状结构。众所周知,镁不存在树枝状生长,更适合用于新一代二次电池。然而,最近的一些研究表明,在特定条件下,镁也可能生产枝晶,因此,有必要做出相应的研究,以制订有效抑制镁枝晶生长的策略。树突结构需要加以抑制,以提高电池的安全性。

韩国大学工程学院化学与生物工程系的研究团队,一直在努力解决这一问题。该团队通过电化学分析以及可见光和 X 射线成像等手段,分析镁枝晶生长的机制。

在收集器上涂覆少量金以调节镁枝晶生长,目的是扩大镁阳极的应用。该团队能够验证镀金集成器能够抑制树枝状生长,即使在 10 mA/cm² 的高电流密度下也可以抑制镁枝晶。

该研发团队负责人表示:“拟议的镀金途径,展示了高能量密度镁电池的巨大可能性。系统分析和抑制树枝晶生长会影响镁,也会影响各种类型的新一代金属电池。”

(摘自中国有色金属报)