• 今日铸造 Today Foundry •
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.11.018

铸造镁合金晶粒细化研究进展

邱 玮[1,2],余容众[1,2],周 兵[1,2],陈 荐[1,2],任延杰[1,2],黄伟颖[1,2],吕 晶[3],李 杰

(1.长沙理工大学 能源与动力工程学院,湖南 长沙 410114;2.长沙理工大学 能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室,湖南 长沙 410114;3.湖南稀土金属材料研究院稀土轻合金研究所,湖南 长沙 410126)

摘 要:随着运输和电子行业对轻质材料的需求不断增长,镁合金成为现有合金的良好替代品。然而,镁合金综合力学性能的不足大大限制了其作为结构组件的应用。晶粒细化作为合金强化的最主要方式之一,因其能同时提高材料的强度和塑性而倍受关注。综述了镁合金铸造成型工艺中晶粒细化的研究进展,系统地讨论了不同工艺方法的细化机理、工艺的研究现状和存在的问题,为镁合金晶粒细化进一步发展提供一些思路和参考。

关键词:镁合金;晶粒细化;细化方法;机理

中图分类号:TG146.2+2 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2020)11-1077-11

Research Progress on Grain Refinement of Cast Magnesium Alloy

QIU Wei[1,2], YU Rongzhong[1,2], ZHOU Bing[1,2], CHEN Jian[1,2], REN Yanjie[1,2], Huang Weiying[1,2], LU Jing[3], LI Jie[3]

(1. School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2. Key Laboratory of Efficient & Clean Energy Utilization, The Education Department of Hunan Province, Changsha 410114, China; 3. Hunan Rare Earth Metal Material Research Institute, Institute of Rare Earth Light Alloys, Changsha 410126, China)

Abstract: With the increasing demand for lightweight materials in the transportation and electronics industries, magnesium alloys are a good substitute for existing alloys. However, the lack of comprehensive mechanical properties of magnesium alloys greatly limits its application as structural components. Grain refinement, as one of the most important ways of alloy strengthening, has attracted much attention because it can improve both the strength and plasticity of the material. The progress of grain refining in magnesium alloy casting process is reviewed, and the refining mechanism, research status and existing problems of different process methods are systematically discussed, so as to provide some ideas and references for the further development of grain refining of magnesium alloy.

Key words: mg alloy; grain refinement; refinement method; mechanism

21 世纪是全球经济高速发展的时代,随着世界经济的发展,能源、资源及环境问题已成为制约人类发展的主要因素,日益成为各国政府和社会关注的焦点。化石燃料作为有限且不可再生的能源,目前仍然在生产生活中占据主导地位,其使用对二氧化碳排放和温室效应产生及其严重的影响。为响应节能减排号召,在汽车、轨道交通及航空航天上,轻质材料的应用范围越来越广,在强度允许的范围内减轻交通工具自身重量能够有效地减少能源消耗。轻质、铸造性好和储量丰富,使得镁 (Mg) 成为一种极具吸引力和前景的工程结构材料。目前全球纯镁年产量已超百万吨,在世界金属年产量中仅次于钢铁和铝,位居第 3。其广泛应用于航空航天、汽车制造、电子产品和生物医学等领域,其中,交通运输行业的轻量化、环保化需求,尤其是新能源汽车的发展,大大促进了镁合金的广泛应用。然而,与其他金属(如铝合金)相比,镁合金存在的一些缺点限制了它的发展,包括较低的强度和塑性、低抗蠕变性能、以及较低的耐磨性和耐腐蚀性。目前金属强化的方法主要有固溶强化、沉淀强化、弥散强化和细晶强化等,而晶粒细化被认为是最有效的方法之一。这不仅是因为晶粒细化可以同时提高材料的强度和塑性,减少偏析和气孔等铸造缺陷,而且还因为它能消除合金中柱状晶组织,从而通过改善成形性来提高变形合金的质量[1]。晶粒细化对钢、铝合金、镁合金等金属的性能强化都有帮助,而相比与钢、铝合金等金属,镁合金的晶粒细化在提高其综合力学性能方面

收稿日期:2020-07-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51301025,51141001);湖南省教育厅项目(10C0349);长沙理工大学能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室开放基金(2018NGQ004)

作者简介:邱 玮(1979-),湖南长沙人,博士,副教授.研究方向:新能源材料,轻金属的力学性能、变形行为及微观结构演化.电话:15084965088,
E-mail:hncsqqwk86@163.com

具有更高的潜力[2]。在过去的几十年中，镁合金的晶粒细化一直是最活跃的研究热点之一。近年来，研究者们提出了一系列的晶粒细化方法，并分析了其细化机理。通过阅读大量的外文文献，本文总结了铸造条件下镁合金晶粒细化的方法及其机理。

1 晶粒细化理论研究进展

晶粒细化的理论研究主要集中在两个方面。一是关注于建立和改善晶粒细化的物理模型研究，自由生长理论模型[3](Free Growth Thory Model)被用来预估颗粒尺寸和过冷度对晶粒细化的影响；晶粒生长抑制因子模型[4](Grain restriction Factor Model)被用来解释溶质元素对铸态合金晶粒细化的影响；相互依存理论模型[5](Interdependence Theory Model)结合了连续过冷度和形核颗粒的形核过冷度，可以预估粒子效力(Particle Potency)、密度以及溶质对晶粒尺寸的影响。二是关注于细化剂的晶体结构研究，如形核质点和基体的晶格匹配程度[6,7](Lattice Matching)以及边与边匹配理论[8](Edge to Edge Model)，对于一些比较好的异质形核剂，一般来说在晶体结构上和基体的匹配程度都会很好，这种方法可以用来寻找潜在的晶粒细化剂，避免了实验的盲目性。

1.1 自由生长理论

2000年，Greer等[3]指出形核剂的尺寸能够影响异质形核率，从而影响晶粒细化效果，并提出了颗粒在熔融金属中成为异质形核基底的尺寸的条件是 $d_p \geq 2r$（d_p 为形核剂颗粒直径，r 是晶核的临界半径），如果小于这个尺寸将不能成为异质形核基底，同时，他们认为异质形核基底的尺寸和异质形核临界过冷度 ΔT_c 的关系为：

$$\Delta T_c=\frac{4\sigma_{SL}}{\Delta S_v d_p} \tag{1}$$

其中，σ_{SL} 是固液界面能，S_v 是单位体积融化热，d_p 是颗粒的直径。从方程(1)中看出，颗粒尺寸的增加会减小临界过冷度，因此大颗粒更容易成为异质形核基底。Gunther等[9]应用自由生长理论计算了SiC在AZ31镁合金凝固时的临界过冷度，证明了SiC能够细化AZ31镁合金，理论计算与实验是相符合的。但是，由于 σ_{SL} 和 S_v 相关数据获取困难，因此该理论未能充分发展起来。

1.2 晶粒生长抑制理论

生长抑制因子(GRF)也被称为 Q 值，已经被广泛应用于解释溶质元素对镁合金晶粒细化的影响[10]。该理论认为溶质元素偏聚在晶粒生长边界会产生连续过冷度(ΔT_{CS})，当连续过冷度超过在连续过冷区域形核晶粒生长的临界过冷度，晶粒的生长将会被抑制。在二元系统中，Q 值可以通过以下方程来计算：

$$Q=mc_0(K-1) \tag{2}$$

其中，m 是液相线的斜率，C_0 合金是元素的起始成分，K 是元素的平衡分配系数。元素的 Q 值越高，其抑制晶粒生长的能力就越强，镁合金中常见溶质元素 Q 值见表1[1,10]，其中 C_0=1[1]。值得注意的是，在实际的镁合金系统，Q 值依赖于溶质的初始浓度，其浓度的变化反过来会影响晶粒细化效果，另外，表中是二元系统中的 Q 值，在实际情况中大部分镁合金是多元系统，不适用于该方程，但是该方程仍有借鉴意义。

表1 镁合金中常见溶质元素Q值

Tab.1 Q-values for solute elements in magnesium alloys

Elements	$Q=m(K-1)$	Elements	$Q=m(K-1)$
Fe	52.26	Sr	3.51
Zr	38.29	Ce	2.74
Ca	11.94	Sc	2.61
Si	9.25	Yb	2.53
Ni	6.13	Y	1.7
Zn	5.31	Sn	1.47
Cu	5.28	Pb	1.03
Ge	4.41	Sb	0.53
Al	4.32	Mn	0.15

1.3 相互依存理论

2011年，StJohn和Qian等[5]首次提出了相互依存理论模型，阐明了晶粒形成和形核选择之间的关系，该模型建立的前提条件是晶粒的形核和生长是合金凝固时的一个循环，在该循环中，先成形的晶粒给未成形的液相基体连续提供足够的过冷度来使之形核，直到铸模中心的液相基体完全凝固循环才结束。该理论将连续过冷度(ΔT_{CS})和形核颗粒的形核过冷度(ΔT_n)结合了起来，具体公式如下：

$$d_{gs}=x_{cs}+x_{dl}+x_{sd}=\frac{D\cdot z\Delta T_{n\text{-}min}}{\nu\cdot Q}+\frac{4.6D}{\nu}\left(\frac{C_1^*-C_0}{C_1^*(1-K)}\right)+x_{sd} \tag{3}$$

其中，d_{gs} 是晶粒尺寸，x_{cs} 是前一次形核的晶粒生长在固液界面之前能够建立足够的连续过冷度来激活最近可形核晶粒的距离，x_{dl} 是形核晶粒在该固液界面到临界连续过冷度所扩散的距离，x_{sd} 是在从 x_{dl} 后开始到最近可形核晶粒之间的距离，D 是扩散系数，ν 是固液界面生长速率，C_1 是固液界面在 x_{cs} 处的液相成分，$\Delta T_{n\text{-}min}$ 是最大可形核颗粒所需过冷度，$z\Delta T_{n\text{-}min}$ 是激活下一次形核循环所需要的过冷度增

量。从这个模型中可以看出，前一个晶粒形核之后其固相扩散距离分成了 3 段，即 x_{cs}、x_{dl} 和 x_{sd}，晶粒尺寸即为这 3 段距离之和。以此可以推测，如果过冷度不够，不能激活下一次形核，那么晶粒会继续长大直到有足够的过冷度来激活下一次形核为止。另外，这 3 段距离涉及到的因素特别多，如形核颗粒的尺寸、密度，溶质原子的 Q 值等等，具体的合金得具体分析，该理论已经成功应用到某些 Mg-Al、Mg-Zr 合金和外加物理场晶粒细化机制分析中[1]，极大地促进了晶粒细化理论的发展。方程(3)中 3 个距离(x_{cs}、x_{dl} 和 x_{sd})示意图见图 1[5]。

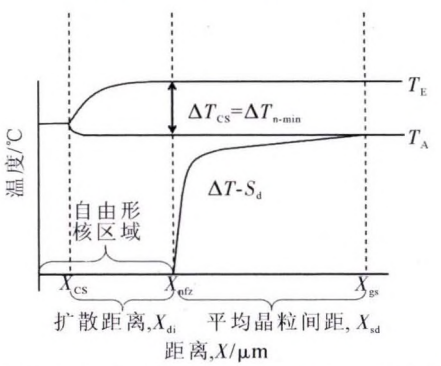


图 1 方程(3)中 3 个距离(xcs、xdl 和 xsd)示意图

Fig.1 Schematic diagram of three distances(xcs、xdl and xsd) in equation (3)

1.4 晶格匹配理论

晶格匹配理论适用于评价异质形核基底对晶粒的细化效果，该理论中异质形核基底需满足 3 个条件，首先，异质形核剂的化学性质要很稳定，在熔融的镁合金中不与镁基体发生反应；其次，异质形核剂需要和镁基体保持良好的润湿性；最后，根据经典的异质形核理论，异质形核剂基底和镁基体的界面能越低，形核率就会越高。影响界面能的因素有很多，其中就包括晶格匹配度、异质形核剂和镁基体的电负差异性，形核剂的尺寸等，而晶格匹配程度是影响异质形核剂的粒子效力和临界过冷度的主要因素[10]。

1952 年，Turnbull 和 Vonnegut[6]首先意识到晶体结构在晶粒细化中的重要作用，并结合形核临界过冷度 ΔT_C 和晶格错配度 δ 建立了一个抛物线模型：

$$\Delta T_C=(c/\Delta S\nu)\delta^2 \tag{4}$$

其中，c 是溶质的浓度，$\Delta S\nu$ 是单位体积的异质形核剂和基体的焓差，晶格错配度 δ 可以用以下方程计算：

$$\delta=\Delta a/a_0 \tag{5}$$

其中，Δa 是异质形核基底和基体低指数的晶格常数差，a_0 是基体在低指数面上的晶格常数。从方程(4)可以看出，ΔT_C 和 δ^2 成正比。一般来说，一个良好的晶粒细化剂与基体的晶格错配度 $\delta\leqslant 5\%\sim 15\%$。但是该模型只在异质形核基底和基体的低指数面上选取了具有相似原子排列的晶向，并不严谨，因此，在 1970 年，Bramfitt 改善了该模型[7]，他在低指数面上选取了 3 个不同晶向来计算晶格错配度，然后取其平均值，具体方程如下：

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s}=\sum_{i=1}^{3}\left\{\left|d[uvw]_s^i\cos\theta-d[uvw]_n^i\right|/d[uvw]_n^i\right\}/3\times 100\% \tag{6}$$

其中，δ 是异质形核基底和基体的低指数面上的晶面错配度，$(hkl)_s$ 和 $(hkl)_n$ 分别是异质形核基底和基体的底指数面，$[uvw]_s$ 和 $[uvw]_n$ 分别是底指数面$(hkl)_s$和底指数面$(hkl)_n$上的晶向，$d[uvw]_s$ 和 $d[uvw]_n$ 是异质形核基底原子和基体原子沿着晶向$[uvw]$的原子间距，是$[uvw]_s$和$[uvw]_n$之间的角度。Bramfitt 设定的临界点是 12%，晶面错配度低于 12%才可能成为基体有效的异质形核基底。目前，该模型已经广泛应用于解释镁合金中添加异质形核剂的细化效果机理。部分形核质点与镁基体的晶面错配度如表 2 所示[11]。

表 2 部分形核质点的晶体结构、晶格参数及与镁的计算晶格错配度

Tab.2 Lattice structure, lattice parameter of partial nucleation particles and the calculated mismatch degree to magnesium

名称	晶体结构	晶格常数 /nm	错配度(%)
α-Mg	HPC	a=0.320 3 c=0.520 02	
Al_4C_3	HPC	a=0.333 1 c=0.499 0	4.05
Al_2OC	HPC	a=0.327 0 c=0.507 8	0.9
SiC	Cubic(ZnS)	a=0.435	4
TiC	Cubic(NaCl)	a=0.303	4.8
TiB_2	HPC	a=0.303 2 c=0.323 1	5.6
AlB_2	HPC	a=0.300 3 c=0.325 1	6.2
AlN	HPC	a=0.31 c=0.497	3.4

1.5 边与边匹配理论

1999 年 Kelly 和 Zhang[8]首次提出了解释晶粒细化效果的边与边匹配模型，用于理解和预测合金中扩散相转变时的晶体学特征，该模型结合了形核基底和基体的在密排方向原子间距错配度 f_r 和密排面上包含密排方向的面间距错配度 f_d。相比于 Bramfitt，边与边匹配模型是建立在原子级别上的，对于简单的晶格系统，两种模型的计算的结果会很接近，但是，对于复杂的晶格系统，边与边匹配模型会更精确一点，因为实际情况是原子之间的匹配而不是面与面之间的匹配。该模型设定的临界点是同时满足 $f_r\leqslant 10\%$和 $f_d\leqslant 10\%$。基于该模型计算，Zhang 等[12]成功地预测了 Mg-Al 系合金中一些先前已知的

晶粒细化剂的相对晶粒细化效率，结果表明 Mg-Al 系合金中细化剂细化效率依次为 Al_2CO>Al_4C_3 >$Al_8(Mn, Fe)_5$。

2 铸造成型工艺中的晶粒细化方法

2.1 过热处理法

熔体过热处理法是将合金加热到熔点以上某个温度范围内保温一段时间，然后快速冷却成型以达到细化组织的一种工艺[1]。这种方法最早在 1931 年英国发表的一份关于过热处理的专利中被提出[13]，之后在 Al[14]、Ni[15]、Mg[16-18]基等合金的晶粒细化上都表现出不错的效果。Chen[19]、Bolzoni[20]等研究表明熔体过热能有效细化 Mg-Al 合金，但熔体过热对 Mg-Al 合金的细化机理没有定论。起初 Hall 等认为过热处理导致晶粒细化的原因可能是 MgO 或 Al_2O_3 充当了形核核心[21]，但 Nelson和 Tiner 对这一说法并不赞同，他们认为直接往合金中加入 MgO 或 Al_2O_3 并不能导致合金细化，并且在真空环境下过热处理后的合金仍会出现细化现象[2,21,22]。Wood[21]等认为熔体过热会降低熔体中 Fe 的溶解度，而析出的 Fe 有可能会成为晶粒形核核心，导致晶粒细化。StJohn[1]等认为合金中 Al-Fe、Al-Mn-Fe 金属化合物的形成是细化的关键，Qiu[23]、Han[24]等持相同观点。也有研究者认为，高温下钢质坩埚中析出的 C 与 Al 形成的 Al_4C_3 导致了 Mg-Al 合金的细化[25]。Zha[26]等的研究表明细化的原因主要是熔体中有潜在异质形核能力的大颗粒化合物在过热处理过程中逐渐溶解形成了很多小的形核颗粒。到目前为止，熔体过热处理实现晶粒细化的机理仍然没有定论，而且镁合金熔体过热处理存在着能耗高、氧化严重的问题，因此其在工业生产中并没有得到广泛的应用[11]。

2.2 Elfinal 法

Elfinal 法是指将无水 $FeCl_3$ 加入至 750~780 ℃的镁合金熔体中实现晶粒细化的方法 [25,27]。众所周知，Fe 对镁合金腐蚀性能是有害的[28-30]，但 Fe 在镁合金中并非一无是处，1942 年有研究者[31]往 Mg-Al-Zn 合金中加入 0.4%~1%的 $FeCl_3$，合金组织得到细化，至此之后，Elfinal 细化法成为研究的热点。虽然经历了大半个世纪的研究，Elfinal 法仍然存在着和过热处理法一样细化机理不明确的问题。最先的细化机理由 Emley[25]提出，他认为添加的 $FeCl_3$ 会由于水解而产生 HCl，HCl 侵蚀钢制坩埚导致 C 进入熔体生成 Al_4C_3，进而导致合金细化。但 Cao 等[32]用不含碳的铝钛矿坩埚替换钢质坩埚后得到相同的细化效果，这一结果否认了 Emley 提出的 Al_4C_3 形核说。Nelson[2]认为，对于不含 Mn 的 Mg-Al 合金，Elfinal 法并不能起到细化的作用。StJohn 等[1,25]认为其细化机理与 Fe-Mn-A1 化合物的异质形核有关，Cao 等[32]在 $FeCl_3$ 处理过的 Mg-3Al 和 Mg-9Al 合金中观察到了富铁金属间化合物颗粒，这也进一步证实了他们的猜想。而 Tamura 等[33,34]研究表明少量的 Fe 会导致 Mg-Al 合金晶粒粗化，Gao 等[35]认为粗化的原因可能是由于 Fe 与合金中 Mg-Al-C-O 化合物结合降低了这些颗粒的细化效果。对于 Elfinal 法细化机理的确定还需要更加深入、系统的研究。虽然 Elfinal 法可以获得不错的细化效果，但由于 Fe 对镁合金腐蚀性能的影响以及其过程中 Cl 和 HCl 有害物质的释放[20,36,37]，这种方法并没有得到进一步的使用。

2.3 碳质孕育法

早在 20 世纪 40 年代，有研究者在用碳素炉熔炼 AZ63 合金时发现合金晶粒出现细化的现象[11]，随后碳变质处理应运而生，但是碳到底以何种形式添加受到广泛关注。起初有机氯化物 C_2Cl_6 处理被广泛用于工业生产中，但在熔体处理中，C_2Cl_6 会加剧熔体氧化，而且还会释放出氯化烃类有毒气体，因此这种方法逐渐被禁止使用。于是寻找新的替代品成为研究者们努力的方向，研究表明 $MgCO_3$[38,39]、Al_4C_3[40]、SiC[41,42]等含碳变质剂对镁合金都有着不错的细化效果，而最近 Al-Ti-C 等含碳中间合金也因其优越的细化能力而被广泛研究[43,44]。

碳质孕育法的细化机制一直是研究者们讨论的话题。Emley 最初提出 Al_4C_3 颗粒可作为镁合金的有效形核剂[25]，并且 Lu 等[45]人在热力学和结晶学上证明了这一点，于是合金溶液中大量 Al_4C_3 质点的存在被认为是导致合金细化的主要原因。有研究者在碳孕育处理的 Mg-Al 合金中发现了 Al_2CO 颗粒存在于晶粒中心，因此他们认为 Al_2CO 颗粒会导致合金的细化[46,47]。Zhang 等[48]也支持这一观点，并通过边边匹配模型进行理论计算发现 Al_2CO 颗粒比 Al_4C_3 颗粒更有可能作为 α-Mg 的形核剂。但 Jin 等[49]通过热力学计算发现 Al_2CO 作为 α-Mg 的异质形核核心可能性并不大。Kim 等[50]研究发现 C_2Cl_6 能有效的细化 AZ91-0.25Mn 和 Mg-9Al-0.3Mn 合金，但对于不含 Mn 的 Mg-9Al 合金有不利影响。基于这一发现他们提出了双形核理论，即碳孕育后首先在熔体中生成 Al_4C_3 颗粒，而后 Al_8Mn_5 层在 Al_4C_3 颗粒表面形成，最后 α-Mg 相在 Al_8Mn_5 表明开始形核[47]。与此同时，Jin 等[49,51]在碳处理的 AZ31 中观察到了碳偏析现象。于是他们提出了碳偏析机理，认为碳偏

析作用引起了固液前端成分过冷，从而抑制了晶粒的生长，达到了细化效果。最近的一种机理由 Suresh 等[52]提出，他们在研究 C 对 AZ91 晶粒细化影响中发现，导致合金细化的不仅仅是 Al_4C_3 颗粒，另外一种化合物颗粒 Al_2Mg_2C 也能充当 α-Mg 形核核心。

碳孕育由于它良好的细化效果被广泛使用，而研发更加高效的新型细化剂还需要明确碳的细化机理，虽然不断有新的理论的提出，但它们都有着自己的局限性，因此寻找一种更加全面、系统的异质形核分析方法有着深远的意义。

2.4　合金化细化法

金属合金化是目前镁合金晶粒细化的常用手段。合金化通过往合金中添加单质元素和化合物颗粒来细化镁合金。添加单质元素一般来说分为两类，第一类是某些合金元素，如 Zr、Ca、Si 等晶粒生长抑制因子 GRF(Growth Restriction Factor)值较大的元素，其会在固液界面形成成分过冷和偏聚来抑制晶粒长大；第二类是某些元素会和熔体中的其他合金元素反应，如 Mn、RE 等，形成高稳定的金属间化合物，偏聚在晶界阻碍晶粒增长或者直接成为镁基体凝固时的形核核心，使晶粒细化。添加的化合物颗粒也可分为两类，第一类是添加物颗粒本身能作为 α-Mg 有效形核核心，合金化后增加基体中异质形核质点，如 TiB_2、AlB_2、AlN 等；第二类是添加的化合物能与基体中某些元素发生原位反应，产生具有潜在异质形核能力的颗粒，如 SiC、Mg_3N_2、VN等。

2.4.1　添加合金元素

Zr 元素的 GRF 值为 38.29[1]，其晶体结构和 Mg 高度相似，对于 Mg-Zn、Mg-Zn-RE 等[53-55]不含 Al 的镁合金有着显著的细化效果。研究发现加入 Zr 的最好方式是通过在熔融镁中添加 Mg-Zr 中间合金来实现。而 Zr 很难溶于镁基体中，这就导致了在铸造过程中，没有溶于镁基体的 Zr 颗粒很容易沉降在坩埚底部，使合金中的 Mg-Zr 分布不均匀。因此，在铸造过程中需要不断地搅拌来保证异质形核能够顺利进行。另一方面，Zr 元素极易和 Al、Mn、Si、Fe 等元素形成稳定的化合物[27]，然而，这些化合物颗粒不仅不能成为形核核心，而且还会降低 Zr 的细化能力，因此极大地限制了其在镁合金中的使用范围。

近些年来，钙在镁合金中作为晶粒细化剂得到了广泛的研究。Ca 的 Q 值为 11.94[1]，仅次于 Zr，这意味着 Ca 元素作为镁合金尤其是 Mg-Al 合金晶粒细化剂的潜力很大，此外，Ca 相比于 Zr 来说价格便宜很多，为其广泛的发展奠定了基础。以 Ca 作为细化剂的镁合金主要有两类，一类是无 Al 镁合金[56,57]，另一类是 Mg-Al 合金[58-60]。Lee 等[61]直接将单质 Ca(片状)加入到纯镁中，结果表明其晶粒尺寸减少了 73%，Shervin 等[62]将 Mg-30%Ca 中间合金加入到纯镁中，结果表明其晶粒尺寸减少了 81%。Ca 元素在不同 Mg-Al 合金中的细化效率差别很大，通常认为，Ca 会和 Al 反应原位生成 Al_2Ca，Jiang 等[63]计算了该中间化合物与镁的晶体匹配程度，计算表明 Al_2Ca 可以成为镁基体的有效异质形核核心。

Si 的 Q 值为 9.25 [1]，Si 在 Mg 中具有较强的偏析能力，因此可以显著细化铸态镁合金[64-66]。然而 Si 会与 Mg 原位形成的 Mg_2Si 化合物，这种新相的形成不仅对镁合金的晶粒没有细化作用，还会引发裂纹的产生，损害合金的力学性能。Lee 等[67]研究发现纯镁中添加 Si 元素的临界值为 0.15%，超过这个值将没有进一步地细化效果。而将一些其它元素，如 Sb[68]、Sr[69]等，加入 Mg-Al-Si 合金中能提高合金的细化程度。

由于 Mn 能与 Mg 在熔融状态下发生包晶反应，所以，尽管 Mn 的 Q 值相对比较低仅为 0.15[1]，其仍然是镁合金细化研究的热点。Mn 能有效的细化了 Mg-Al 合金[70-73]，但 Mn 的添加导致 Mg-Al 合金晶粒的粗化的现象同样存在[72,73]，他们认为只有在过热处理条件下 Mn 才会对合金有细化作用，并且过量的 Mn 以及高温下长时间的保温会导致合金晶粒粗化。而 Mn 的细化机理目前为止没有统一的说法。

稀土元素是目前镁合金中主要的合金元素，其能显著提高镁合金的抗蠕变性能和力学性能，并且对镁合金熔体有着独特的保护和净化作用。但稀土成本较高，目前稀土镁合金主要应用于航天航空等领域。镁合金中常见的添加稀土元素包括 Ce [74,75]、Nd[76,77]、La[78]、Y[79]、Sc[80]等。一般认为稀土元素细化机理为：溶质偏析的作用导致枝晶生长的固液界面前沿成分过冷，增大了形核驱动力，从而使得晶粒细化。

2.4.2　添加化合物颗粒

(1)含 C 化合物　碳质孕育法作为目前 Mg-Al 系镁合金晶粒细化比较成功的方法，对于碳以何种形式加入这个问题研究者们做了大量的工作。目前研究的最多的是含碳的高熔点化合物，如 SiC、TiC、B_2C 及其中间合金(Al-Ti-C、Al-B-0.6C)等。

SiC 对于低 Al 含量的 Mg-Al 系镁合金有着非常不错的细化效果，如 AZ31、AZ63 等[81]。其细化机理一般认为 SiC 与镁有着非常低的晶格匹配度，能作为 α-Mg 的良好异质核心，促使晶粒细化。而有其他研究者提出了不同的观点，Chen 等[42,43]认为加入

的 SiC 会和合金中的 Al 发生反应，生成具有良好异质形核能力的 Al_4C_3 颗粒，使得合金晶粒细化。基于有研究者在含 SiC 的镁合金中发现了 Al_2MgC_2 颗粒，Suresh 等[52]认为 Al_4C_3 和 Al_2MgC_2 同时作为α-Mg 的核心，促使晶粒细化。另外还有一些研究者认为合金中生成的 Al_4C_3 会附着在 SiC 颗粒表面，而后 α-Mg 在 Al_4C_3 表面开始形核[81,82]。

TiC 主要以 Al-Ti-C 中间合金的形式加入镁合金中。Han 等[83]通过向 AZ31 中加入 1%的 Al-1Ti-1C 使得合金晶粒尺寸从 850 μm 下降到 200 μm，并且他们认为中间合金中 Ti 元素的加入避免了 Al_4C_3 颗粒过多的生成，从而改善了 Al_4C_3 的分散程度和减小了 Al_4C_3 颗粒的尺寸，有效细化了镁合金晶粒。Liu 等[43]研究发现 Al-Ti-C 中间合金中 TiC 颗粒总是附着在 Al_4C_3 颗粒周围，形成 Al_4C_3+TiC 颗粒团，并且这种颗粒团对纯镁有着非常好的细化作用。

B_2C 主要以 Al-B-C 中间合金形式加入。Ma 等[44]研究了 Al-1B-0.6C 对 AZ63 镁合金细化作用，他们认为中间合金中出现的 Al_3BC 颗粒能成为 α-Mg 形核核心，促使晶粒细化。刘闯等[84]在 Al-0.5B-0.7C 中间合金中也发现了 Al_3BC 颗粒的存在。

(2)含 B、N 化合物　除了添加含碳化合物来细化镁合金外，一些其它的化合物颗粒也被研究用来促进镁合金的非均匀异质形核，如含 B、N 化合物。根据晶格匹配模型计算，研究者们发现了 ZrB_2、TiB_2、AlB_2、AlN 等颗粒理论上可作为镁的良好异质形核核心。

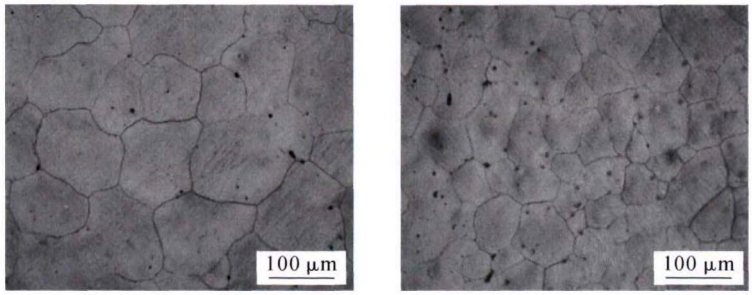
有研究者发现 ZrB2 颗粒能在纯 Mg 和 Mg-Al 系镁合金中充当 α-Mg 有效的形核核心[85]。他们在纯镁中加入 4 μm 左右大小的 ZrB_2 颗粒，在镁中观察到了细小的等轴晶，当加入 0.5%的 ZrB_2 后，晶粒尺寸从 450 μm 减小到 60 μm[85]。Zhang 等[86]研究发现，添加 0.007 5%的 ZrB_2 能使得 Mg-Zn-Y-Mn 合金晶粒尺寸减小到 24.87 μm。

2006 年，Wang 利用 Bramfitt 模型计算了 TiB_2 和 α-Mg 的最小错配度是 5.6%，认为其可以充当 α-Mg 的形核核心[87]。之后他们研究了 A1-4Ti-5B 中间合金对 AZ31 的细化作用，向熔体中加入 0.3%的 Al-4Ti-5B 中间合金，分析发现添加合金后在镁合金基体中出现 TiB_2 和 $A1B_2$ 相，从而使得晶粒尺寸从 400 μm 减小到 50 μm[87]。Ma 等[88]用商业 Al-5Ti-1B 中间合金成功细化了 AZ61 合金，实验表明 0.5%的加入量、保温 30 min 时细化效果最好。而 Koltygin 等[89]研究发现 Al-5Ti-1B 对 AZ91 没有细化效果。2009 年，刘生发利用粉末原位合成法制备了 Mg-TiB_2 细化剂，该制备工艺简单，且细化剂中 TiB_2 的含量易于控制，加入方法简便，发明者认为此细化剂能有效细化镁及镁合金晶粒[90]，研究发现，向 AZ91D 中加入 1.8%的 Mg-TiB_2 能使合金晶粒尺寸从 240 μm 下降到 50 μm[91]。

Fu 等[92]通过边边匹配模型计算 AlN 与 Mg 的晶格错配度为 2.6%，且研究发现，765 ℃时往 Mg-3Al 熔体中加入 0.5%的 AlN，合金晶粒尺寸从 450 μm 下降到 120 μm[92]，因此 AlN 被认为能作为镁的有效细化剂。Ye 等[93]向 Mg-Al 合金中添加 Mg_3N_2 后发现 Mg_3N_2 能与基体中的 Al 发生原位反应生成 AlN，并且 AlN 均匀分布于基体中。课题组前期的研究中[94]，发现 VN 的加入能有效细化 AZ31 镁合金，结果表明添加 0.5%的 VN 使得合金晶粒尺寸从 115.7 μm 下降到 62.4 μm，VN 以及基体中原位生成的 AlN 作为 α-Mg 的形核核心是导致合金细化的主要原因，固溶态 AZ31、AZ31+0.5%VN 金相如图 2 所示[94]。

2.5　熔体搅拌法

液态金属的搅拌(机械搅拌，电磁搅拌或超声处理)在固化之前或期间可以细化材料的晶粒尺寸。搅拌过程的主要优点是无需添加任何合金元素或晶粒细化剂颗粒即可实现晶粒细化[95,96]。在机械或电磁搅拌方法中，晶粒细化效果是由枝晶尖端断裂或液态金属内部非金属颗粒的均匀分布引起的[97-100]。然而，



(a)固溶态镁合金AZ31　(b)固溶态镁合金AZ31+0.5wt.%VN

图 2　金相显微组织图片

Fig.2　Optical microstructure of experimentally prepared alloys

由超声波处理引起的晶粒细化具有其他原因。当超声波达到一定功率时，会导致液态金属内部出现空腔，即空化现象，这些空腔对固化金属的微观结构有非常重要的影响。目前，超声波处理导致金属晶粒细化的理论分析有两类。第一类认为熔体内部形成的空腔在超声场的压力阶段塌陷，空腔坍塌产生的冲击波会导致枝晶尖端断裂，并且这些碎片成为新的形核核心，从而导致金属细化[101]；第二类认为空腔的塌陷会提高异质形核率，这一类理论主要基于3种机制：①空腔塌陷产生的压力会增加金属的熔点，导致较高的过冷度，从而提高异质形核率[102]；②空腔塌陷产生的压力导致非金颗粒被被液态金属润湿，增加异相成核速率[103]；③腔体内气体的快速绝热膨胀，会在腔-液界面处使液态金属过冷，从而导致形核[104]。

研究表明，超声空化对诸如AZ31、AZ91、AZ80和AM60B等[105-108]系列镁合金都有着显著的细化效果。根据合金成分和加工参数，超声空化可以将Mg-Al合金的晶粒尺寸从约1 000 μm减小到约130 μm，将Mg-Zn合金的晶粒尺寸从约800 μm减小到约150 μm[109]。Bhingole等研究了变质剂和超声波联合处理对镁合金晶粒细化的影响，研究表明，超声处理可防止形核颗粒的团聚和增强其润湿性，从而提高了纳米炭黑的晶粒细化效率[110]。此外，超声处理对熔体还有着脱气的作用，这主要归因于空腔的形成会使熔体中的气体向空腔扩散[111]。

最近的一种搅拌工艺由Fan等开发，称为密集熔体剪切[112]。这种搅拌方式可以有效的将熔融镁表面的MgO膜破碎成具有均匀尺寸分布的单个氧化物颗粒，增加的MgO颗粒作为形核核心的形核率[113,114]。Fan等研究发现，45 s的强熔剪切可以使AZ91D合金的晶粒尺寸从690 μm减小到175 μm，并且通过熔体剪切过程能抑制晶粒尺寸对浇铸温度的依赖性[114]。在Das等[115]研究中，对双辊铸造AZ31合金进行了密集熔体剪切60 s，剪切后的样品的晶粒尺寸比常规铸造的样品小10倍。Peng等[116]研究了强熔体剪切对Mg-0.5Ca-xZr合金的影响，结果表明，强熔体剪切合金添加0.1%Zr与常规铸造情况下添加1%Zr具有几乎相同的晶粒尺寸。最近的一项研究报道，熔体剪切可以提高Mg-0.1Zr合金中Zr的晶粒细化效率，其机理归因于两点：第一个是破碎的MgO颗粒增加了形核核心数量[117]；第二是Zr在MgO表面的吸附增强，Zr的吸附减少了MgO与α-Mg的错配度，从而提高了单个MgO颗粒的潜在形核能力[118]。

2.6　快速凝固法

快速凝固技术指凝固速度比常规铸造凝固速度大得多(如104~109 K/s)的凝固过程。其基本原理是将合金熔体分散成细小的液滴，减小同一时刻凝固的熔体体积和散热面积的比值，提高熔体凝固时的传热速率，抑制晶粒长大和消除成分偏析[11]。

快速凝固法对Mg-Al-Zn[119-121]系合金和Mg-Zn-RE[122-124]合金组织有着不错的细化效果。Nair等[119]研究发现，通过快速凝固法可使得Mg-9Al-1Zn-0.2Mn合金的平均晶粒尺寸达到1~3 μm。Cai等[124]利用快速凝固法成功细化Mg-Zn-Ce-Ag合金，他们认为其细化原因主要是快速凝固导致了合金组织中枝晶的破裂和形核质点的增加。快速凝固法除了对合金微观组织细化作用外，还能极大的提高合金元素在镁基体中的固溶度。Teng等[120]研究了亚快速凝固对AZ61合金组织的影响，合金组织细化，且共晶转变和偏析都得到抑制。王敬丰等[121]通过铜模喷铸的方法制备得到快速凝固态AZ61镁合金，合金组织得到细化，且在α-Mg中发现了大量的Al、Zn元素。

快速凝固后的镁合金多为粉末、细线等，为了获得大尺寸材料，常常需要后续的热机械加工工艺，如挤压、锻造、轧制和固结成形等[11]，且受目前技术限制，快速凝固后的合金组织不能达到理想要求。

3　结语与展望

镁合金受其晶体结构（HCP）和铸造工艺的影响，表现出较低的强度和塑性。而晶粒细化作为镁合金性能强化中非常重要的一种手段，能同时提高镁合金的强度和塑性，对促进镁合金应用有着重要的意义。近些年来，针对镁合金晶粒细化的研究越来越多，也取得了一定的成果，但是目前还存在很多不足和有待发展的方面：①虽然镁合金铸造成型工艺中的晶粒细化方法很多，但由于细化机理的研究还不够透彻和系统，在某些细化机制上还存在争议，例如，过热法、Elfinal法和碳质孕育处理后的Mg-Al系合金异质形核问题。另外，尽管研究者们提出了许多晶粒细化理论模型，但目前还没有一个模型可以用来全面解释不同铸造合金的晶粒细化现象；②一些新的细化剂相继被提出，但较大一部分的细化剂(如合金化颗粒)还处在实验阶段，距离工业应用还有一段距离；③合金细化法中一些合金元素如Ti、B等，存在着难溶于液态镁的问题，这极大的限制了它们在镁合金中的应用。尽管中间合金的应用有一定程度的帮助，但目前这方面的研究相对较少。针对目前存在的问题，今后的研究方向可以有以下几个方

面：①建立更加全面的细化理论体系，解决当前存在的一些细化机理不明确的问题，为更加深入的研究某些细化剂提供理论基础；②利用当前的细化理论模型，寻找更加高效、清洁的细化剂。另外在添加合金元素细化方法的研究中，依据结晶形核理论，可以配置多元合金细化剂，充分发挥多元复合合金细化效应；③在铸造成型工艺中，发展新型的镁合金细化方法，并且还可以利用其它的工艺手段来解决一些在铸造过程中难以解决的问题，如利用粉末冶金法来解决一些合金元素难以添加的问题。

参考文献：

[1] StJohn D H，Qian M，Easton M A，et al. Grain refinement of magnesium alloys[J]. Metall Mater Trans A，2005，36：1669-1679.

[2] Nelson C E: Trans. AFS, 1948, vol. 56, pp. 1-23.

[3] Greer A L, Bunn A M, Tronche A, et al. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B[J]. Acta materialia, 2000, 48(11): 2823-2835.

[4] Johnsson M, Backerud L, Sigworth G K. Study of the mechanism of grain refinement of aluminium after additions of Ti-and B-containing master alloys [J]. Materials Transactions,1993,24A: 481-491.

[5] StJohn D H, Qian M, Easton M A, et al. The interdependence theory: the relationship between grain formation and nucleant selection [J]. Acta Materialia, 2011, 59(12): 4907-4921.

[6] Turnbull D, Vonnegut B, Nucleation catalysis, Ind. Eng. Chem. 1952,44 (6) :1292-1298.

[7] Bramfitt B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron [J].Metallurgical Transactions,1970(1):1987-1995.

[8] Kelly P M, Zhang M X. Edge-to-edge matching-a new approach to the morphology and crystallography of precipitates [J]. Materials Forum. 1999, 23: 41-62.

[9] Günther R, Hartig C, Bormann R. Grain refinement of AZ31 by (SiC) P: Theoretical calculation and experiment[J]. Acta Materialia, 2006, 54(20): 5591-5597.

[10] 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.

[11] 李玉娟, 汤爱涛.镁合金晶粒细化的研究进展[J].材料导报, 2013, 27(17): 125-130.

[12] 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): 3261-3270.

[13] Farbenindustrie I G: British Patent GB359,425, 1931.

[14] Nordin N A, Abubakar T A, Hamzah E, et al. Effect of Superheating Melt Treatment on Mg_2Si Particulate Reinforced in Al-Mg_2Si-Cu In situ Composite [J]. Procedia engineering, 2017, 184: 595-603.

[15] Yin F S, Sun X F, Li J G, et al. Effects of melt treatment on the cast structure of M963 superalloy [J]. Scripta materialia, 2003, 48(4): 425-429.

[16] Min Z, Wang H Y, Bo L, et al. Influence of melt superheating on microstructures of Mg-3.5 Si-1Al alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: s107-s112.

[17] Gu Z H, Wang H Y, Zheng N, et al. Effect of melt superheating treatment on the cast microstructure of Mg-1.5 Si-1Zn alloy [J]. Journal of materials science, 2008, 43(3): 980-984.

[18] 彭建，余欢，王中国，等. 熔体过热处理对 AZ31 镁合金凝固组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7):1497-1503.

[19] Chen S Y, Huang Y D, Chang G W, et al. Effects of Melt Superheating Holding Time on Solidification Structure and Mechanical Property of AZ31B Magnesium Alloy [J].Advanced Materials Research. Trans Tech Publications,2012, 557: 54-59.

[20] Bolzoni L, Babu N H. Considerations on the effect of solutal on the grain size of castings from superheated melts[J]. Materials Letters, 2017, 201: 9-12.

[21] Lee Y C, Dahle A K, StJohn D H. The role of solute in grain refinement of magnesium[J].Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(11): 2895-2906.

[22] Tiner N: AIME Tech. Pub, 1945, vol. 12 (7), pp. 1-19.

[23] Qiu D, Zhang M X, Taylor J A, et al. A novel approach to the mechanism for the grain refining effect of melt superheating of Mg-Al alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55(6): 1863-1871.

[24] Han G, Liu X. Phase control and formation mechanism of Al-Mn (-Fe) intermetallic particles in Mg-Al-based alloys with $FeCl_3$ addition or melt superheating[J]. Acta Materialia, 2016, 114: 54-66.

[25] Emley E F. Principles of Magnesium Technology. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1966.

[26] Zha M, Wang H Y, Bo L, et al. Influence of melt superheating on microstructures of Mg-3.5 Si-1Al alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: s107-s112.

[27] StJohn D H, Easton M A, Qian M, et al. Grain refinement of magnesium alloys: a review of recent research, theoretical developments, and their application [J]. Metallurgical and materials transactions A, 2013, 44(7): 2935-2949.

[28] Matsubara H, Ichige Y, Fujita K, et al. Effect of impurity Fe on corrosion behavior of AM50 and AM60 magnesium alloys [J]. Corrosion Science, 2013,66, 203-210.

[29] Yang Li, Liu G, Ma L, et al. Effect of iron content on the corrosion of pure magnesium: Critical factor for iron tolerance limit[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 421-429.

[30] Kim J I, Nguyen H N, You B S, et al. Effect of Y addition on removal of Fe impurity from magnesium alloys[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 355-360.

[31] Farbenindustrie I G: Belgian Patent 444,757, 1942.

[32] Cao P, Ma Q, and StJohn D H. Effect of iron on grain refinement of high-purity Mg-Al alloys [J]. Scripta Materialia, 2004, 51 (2): 125-129.

[33] Haitani T, Tamura Y, Yano E, et al. Grain refining mechanism of high-purity Mg-9mass%Al alloy ingot and influence of Fe or Mn addition on cast grain size [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2001, 51(8): 403-408.

[34] Tamura Y, Haitani T, Yano E, et al. Grain refinement of highpurity Mg-Al alloy ingots and infl uences of minor amounts of iron and manganese on cast grain size[J]. Materials Transactions, 2002, 438

(11): 2784-2788.

[35] Gao H T, Wu G H, Ding W J, et al. Study on Fe reduction in AZ91 melt by B2O3[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 368 (1-2): 311-317.

[36] Dahle A K, Lee Y C, Nave M D, et al. Development of the ascast microstructure in magnesium-aluminum alloys[J]. Journal of Light Metals, 2001, 1(1): 61-72.

[37] 陈先华，王敬丰，汤爱涛，等. 杂质元素对镁合金组织与性能的影响及其对应措施[J]. 材料导报, 2010, 24(3):37-41.

[38] Chen T J, Wang R Q, Huang H J, et al. Grain refining technique of AM60B magnesium alloy by $MgCO_3$ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2012,22(7), 1533-1539.

[39] Chen T J, Jiang X D, Ma Y, et al. Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by $MgCO_3$ [J]. Materials Research, 2011, 14 (1), 124-133.

[40] Liu S F, Chen Y, Han H, et al. Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by a new Mg-50%Al_4C_3 master alloy [J].Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624, 266-269.

[41] Chen T J, Ma Y, Lv W B, et al. Grain refinement of AM60B magnesium alloy by SiC particles [J]. Journal of materials science, 2010, 45(24): 6732-6738.

[42] Chen T J, Jiang X D, Ma Y, et al. Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by SiC [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1-2), 218-225.

[43] Ma G L, Han G, Liu X F, et al. Grain refining efficiency of a new Al-1B-0.6 C master alloy on AZ63 magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 491(1-2): 165-169.

[44] Liu X, Hao H, Zhu X, et al. Grain refining effect of Mg by novel particle cluster-containing Al-Ti-C master alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 1804-1810.

[45] Lu L, Dahle A K, Taylor J A, et al. Mater. Sci. Forum, 2005, vols. 488-489, pp. 299-302.

[46] Yano E, Tamura Y, Motegi T, et al. Effect of pure carbon powder on grain refining of cast magnesium alloy AZ91 [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2001, 51(11): 599-603.

[47] Yano E, Tamura Y, Motegi T, et al. Effect of carbon powder on grain re?nement of an AZ91E magnesium alloy [J]. Materials Transactions, 2003, 44(1): 107-110.

[48] Zhang M X, Kelly P M, Ma Q, et al. Crystallography of grain refinement in Mg-Al based alloys [J]. Acta Materialia, 2005, 53(11): 3261-3270.

[49] Jin Q L, Eom J P, Su G L. Grain refining mechanism of carbon addition method in Mg Al magnesium alloy [J]. ScriptaMator, 2005,52:421-423.

[50] Kim Y M, Yim C D, You B S. Grain refining mechanism in Mg-Al base alloys with carbon addition [J]. Scripta Materialia, 2007, 57 (8): 691-694.

[51] Jin Q L, Eom J P, Lim S G, et al. Reply to comments on "Grain refining mechanism of a carbon addition method in an Mg-Al magnesium alloy"[J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 421.

[52] Suresh M, Srinivasan A, Pillai U T S, et al. The effect of charcoal addition on the grain refinement and ageing response of magnesium alloy AZ91 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528 (29-30), 8573-8578.

[53] Gui Z Z, Kang Z X, Li Y Y. Evolution of the microstructure and fracture characteristics of a Mg-Nd-Zn-Zr-Mn alloy through heat treatment and extrusion [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 765:470-479.

[54] Rogal L, Kania A, Berent K, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-RE-Zr alloy after thixoforming [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8:1121-1131.

[55] Wang J F, Zhou H B, Wang L G, et al. Microstructure, mechanical properties and deformation mechanisms of an as-cast Mg-Zn-Y-Nd-Zr alloy for stent applications [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35:1211-1217.

[56] Xue F, Du W W, Sun Y S. Microstructure refinement of magnesium based alloy [C]. Materials Science Forum, 2005, 488-489: 143-146.

[57] Andritsos E I, Skinner G C, Paxton A T. Effect of Ca on the Microstructure and Mechanical Properties in Mg Alloys[J]. TMS Annual Meeting & Exhibition, 2018,63-69.

[58] Wang Q D, Chen W Z, Zeng X Q, et al. Effects of Ca addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(12): 3035-3040.

[59] Qian B G, Di H R, Tao Z D, et al. Effect of Ca addition on microstructure and properties of AZ63 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004,14(5): 987-991.

[60] Kim S H, Bae S W, Lee S W, et al. Microstructural evolution and improvement in mechanical properties of extruded AZ31 alloy by combined addition of Ca and Y [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 725: 309-318.

[61] Lee Y C, Dahle A K, StJohn D H. The role of solute in grain refinement of magnesium [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(11): 2895-2906.

[62] Harandi S E, Mirshahi M, Koleini S, et al. Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy [J]. Materials Research, 2013, 16(1): 11-18.

[63] Jiang B, Liu W, 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.

[64] Gil-Santos A, Szakacs G, Moelans N, et al. Microstructure and mechanical characterization of cast Mg-Ca-Si alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,694, 767-776.

[65] Karakulak E, Küçüker Y B. Effect of Si addition on microstructure and wear properties of Mg-Sn as-cast alloys [J]. Journal of magnesium and alloys, 2018, 6(4), 384-389.

[66] Amirnejad M, Rajabi M, Motavalli A. Effect of addition of Si on microstructure, mechanical properties, bio-corrosion and cytotoxicity of Mg-6Al-1Zn alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(9), 1755-1762.

[67] Lee Y C. Grain Refinement of Magnesium[J], Department of Mining.Minerals and Materials Engineering, The University of Queensland, 2002.

[68] Srinivasan A, Pillai U T S, Pai B C. Microstructure and mechanical properties of Si and Sb added AZ91 magnesium alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(8): 2235-2243.

[69] Srinivasan A, Pillai U T S, Swaminathan J, et al. Observations of

microstructural refinement in Mg-Al-Si alloys containing strontium[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(18): 6087-6089.

[70] Laser T, Nü rnberg M R, Janz A. The influence of manganese on the microstructure and mechanical properties of AZ31 gravity die cast alloys[J]. Acta Materialia, 2006, 54(11): 3033-3041.

[71] Cao P, Qian M, StJohn D H. Effect of manganese on grain refinement of Mg-Al based alloys [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(11): 1853-1858.

[72] Cao P, StJohn D H, Qian M. The effect of manganese on the grain size of commercial AZ31 alloy. Materials science forum [J]. Trans Tech Publications, 2005. p. 139-142.

[73] Du J, Yang J, Kuwabara M, Li W. Effects of manganese and/or carbon on the grain refinement of Mg-3Al alloy[J]. Materials Transactions, 2008, 49 (1):139-143.

[74] Tong G D, Liu H F, Liu Y H. Effect of rare earth additions on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China , 2010 , 20 (2): 340-360.

[75] He M L, Luo T J, Liu Y T, et al. Effects of Cu and Ce co-addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-0.5 Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 1216-1224.

[76] Li M Z, Li C, Liu X G, et al. Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of AZ31 alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(1):0007-0010.

[77] Li M Z, Hai H, Zhang A, et al. Effects of Nd on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-8Li-3Al alloy [J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(5): 492-496.

[78] Zhang J L, Wang S B, Qi X Y, et al. Effects of La on the Microstructures and Mechanical Properties of AZ91 Magnesium Alloy and its Mechanism [J]. Advanced Materials Research, 2011, 328: 1650-1653.

[79] Wang D Y, Du Z M, Zhang H J, et al. Effects of Y on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-Y-Zr Magnesium Alloys[J]. Materials Science Forum, 2017, 904: 29-35.

[80] Xiao D H, Song M, Zhang F Q, et al. Characterization and preparation of Mg-Al-Zn alloys with minor Sc [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484:416-421.

[81] Liu Y H, Liu X F, Bian X F. Grain refinement of Mg-Al alloys with Al4C3-SiC/Al master alloy [J]. Materials Letters, 2004, 58(7-8): 1282-1287.

[82] Lu L, Dahle A K, StJohn D H. Heterogeneous nucleation of Mg-Al alloys[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(12): 2197-2201.

[83] Han G, Liu X F, Ding H M. Grain refinement of AZ31 magnesium alloy by new Al-Ti-C master alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009,19(5): Pages 1057-1064.

[84] 刘闯，曹文，张亚龙. Al-BC 中间合金对 ZM-5 合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2012,61(10)：1130-1134.

[85] Klösch G, McKay B G, Schumacher P. Preliminary investigation on the grain refinement behavior of ZrB2 particles in Mg-Al alloys [J]. Magnesium Technology, 2016: 255-261.

[86] Zhang Z, Zhang Y, Zhang J, et al. Effect of ZRB2-modified on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y-Mn alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6:255-262.

[87] Wang Y, Zeng X, Ding W. Effect of Al-4Ti-5B master alloy on the grain refinement of AZ31 magnesium alloy [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(2): 269-273.

[88] Ma X L, Wang X, Li X L. Effect of Al5Ti1B master alloy on microstructures and properties of AZ61 alloys [J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2010, 20(B07): 397-401.

[89] Koltygin A, Bazhenov V, Mahmadiyorov U. Influence of Al-5Ti-1B master alloy addition on the grain size of AZ91 alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2017, 5(3): 313-319.

[90] 刘生发，李波，韩辉，等. 一种镁及镁合金用镁钛硼晶粒细化剂制备方法：CN101457312[P]. 2009-06-17.

[91] Liu S, Zhang Y, Han H, et al. Effect of Mg-TiB_2 master alloy on the grain refinement of AZ91D magnesium alloy [J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 487(1-2): 202-205.

[92] 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, 2009, 478(1-2): 809-812.

[93] Ye H Z, Liu, Xing Y, et al. In situ synthesis of AlN particles in Mg-Al alloy by Mg_3N_2 addition[J]. Materials Letters, 2004, 58(19): 2361-2364.

[94] Qiu W, Liu Z Q, Yu R Z,et al. Utilization of VN particles for grain refinement and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019 (781):1150-1158.

[95] Guo H, Zhang A, Yang X, et al. Grain refinement of Al-5% Cu aluminum alloy under mechanical vibration using meltable vibrating probe [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2489-2496.

[96] Gao D M, Li Z J, Zhai Q J, et al. Effect of ultrasonic power on microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 25(1-2):2-5.

[97] Maltais A, Fiset M, Dubé D. An apparatus to grain refine metals and alloys with mold vibrations [J]. Review of scientific instruments, 2005, 76(10): 105-106.

[98] Xue H, Wu Z, Peng K, et al. Influence of Mechanical Vibration on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-6Gd-3Y-0.4 Zr-2Zn Magnesium Alloys[J]. Foundry, 2013, 9: 11.

[99] LI M J, TAMURA T, OMURA N, et al. Microstructure formation and grain refinement of Mg-based alloys by electromagnetic vibration technique [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 1192-1198.

[100] LI M, TAMURA T, MIWA K. On the role of vibration frequency on the solidification of AZ91D magnesium alloys during electromagnetic vibration[J]. J Mater Res, 2009, 24: 145-155.

[101] Swallowe G M, Field J E, Rees C S, et al. A photographic study of the effect of ultrasound on solidification [J]. Acta Metallurgica, 1989, 37(3): 961-967.

[102] Ramirez A, Qian M, Davis B, et al. Potency of high-intensity ultrasonic treatment for grain refinement of magnesium alloys [J]. Scripta Materialia, 2008, 59(1): 19-22.

[103] Eskin G I. Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts. Gordon and Breach, Amsterdam, 1997.

[104] Qian M, Ramirez A, Das A. Ultrasonic refinement of magnesium by cavitation: Clarifying the role of wall crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 314(14):3708-3715.

[105] Liu B, Osawa Y, Takamori S, et al. Grain refinement of AZ91 al-

loy by introducing ultrasonic vibration during solidification [J]. Materials Letters, 2008, 62(17-18):2872-2875.

[106] Zhang Z Q, Le Q C, Cui J Z. Microstructures and mechanical properties of AZ80 alloy treated by pulsed ultrasonic vibration[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008,14(1): s113-s116.

[107] Jian X, Geer T, Meek T T, et al. Effect of power ultrasound on grain refinement of magnesium AM60B alloy [R]. Oak Ridge National Lab, Oak Ridge, United States, 2006.

[108] Anthony R, Ma Q. Grain refinement of magnesium alloys by ultrasonic vibration[J]. Magnesium Technology, 2007(2007): 127-132.

[109] Qian M, Ramirez A, Das A, et al. The effect of solute on ultrasonic grain refinement of magnesium alloys [J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312 (15):2267-2272.

[110] Bhingole P P, Chaudhari G P. Synergy of nanocarbon black inoculation and high intensity ultrasonic processing in cast magnesium alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 556(30): 954-961.

[111] Xu H B, Jian X G, Meek T T, et al. Degassing of molten aluminum A356 alloy using ultrasonic vibration[J]. Materials Letters, 2004, 58(29):3669-3673.

[112] Fan Z, Zuo Y, Jiang B. Int, Patent, (WO 2012/035357 A1), Apparatus and method for liquid metals treatment.

[113] Men H, Jiang B, Fan Z. Mechanisms of grain refinement by intensive shearing of AZ91 alloy melt[J]. Acta Materialia, 2010, 58(19): 6526-6534.

[114] Fan Z, Wang Y, Xia M, et al. Enhanced heterogeneous nucleation in AZ91D alloy by intensive melt shearing [J]. Acta Materialia, 2009, 57(16):4891-4901.

[115] Das S, Ji S X, El Fakir O, et al. Melt conditioned twin roll casting (MC-TRC) of thin Mg-Alloy strips for direct stamping of Mg components[C].Materials Science Forum, 2013, 765: 170-174.

[116] Peng G S, Wang Y, Fan Z Y. Effect of intensive melt shearing and Zr content on grain refinement of Mg-0.5Ca-xZr Alloys[C]. Materials Science Forum, 2013, 765: 336-340.

[117] Peng G S, Wang Y, Chen K H, et al. Improved Zr grain refining efficiency for commercial purity Mg via intensive melt shearing[J]. International Journal of Cast Metals Research, 2017, 30:374-378.

[118] Peng G S, Wang Y, Fan Z. Competitive Heterogeneous Nucleation Between Zr and MgO Particles in Commercial Purity Magnesium [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49A: 2182-2192.

[119] Nair K S, Mittal M C, Lal K, et al. Development of rapidly solidified (RS) magnesium-aluminium-zinc alloy[J].?Materials Science and Engineering: A, 2001, 304: 520-523.

[120] Teng H, Zhang X, Zhang Z. Research on microstructures of sub-rapidly solidified AZ61 magnesium alloy[J]. Materials Characterization, 2009, 60(6), 482-486.

[121] 王敬丰，魏怡芸，吴夏. 快速凝固对 AZ61 组织及性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 33(3): 1-4.

[122] Zhou T, Chen Z, Yang M, et al. Investigation on microstructure characterization and property of rapidly solidified Mg-Zn-Ca-Ce-La alloys[J]. Materials Characterization, 2012, 63: 77-82.

[123] Tao Z, Ding C, Chen Z H. Microstructures and properties of rapidly solidified Mg-Zn-Ca alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: s101-s106.

[124] Cai J, Ma G C, Liu Z, et al. Influence of rapid solidification on the mechanical properties of Mg-Zn-Ce-Ag magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering:A, 2007, 456(1-2): 364-367.

2021 年《铸造技术》杂志征订启事

《铸造技术》杂志，月刊，1979 年创刊，中国铸造协会会刊，被 20 余家数据库收录。中国标准刊号：ISSN1000-8365/CN61-1134/TG，国内外公开发行，国内邮发代号：52-64，国外发行号：M855。

报道范围：报道国内外铸造领域的先进科技成果、实用工艺技术、生产管理经验以及铸造行业发展动态。内容涵盖铸造成型工艺和铸造材料研究，并兼顾其他金属材料成型方法。

主要栏目：试验研究、工艺技术、生产技术、装备技术、特种铸造、实用成型技术、材料改性、应力控制与理化测试技术、今日铸造、企业精英人物专访等。

发行对象：国内外铸造企业，科研院所，高等学校，铸造原辅材料厂商，设备、仪器厂商，铸件采购商等。

广告范围：刊登铸造设备、熔炼设备、环保设备、铸造原辅材料、检测仪器以及铸件生产、热处理设备、科研成果转让等相关信息。

订阅方式及价格：请从当地邮局订阅，也可以直接从铸造技术杂志社订阅。全年 12 期，每期定价 25 元，平寄全年 300 元（含邮费），挂号全年 336 元，快递全年 420 元。

欢迎订阅、欢迎投稿、欢迎刊登广告

邮购地址：陕西省西安市碑林区友谊西路 127 号西北工业大学凝固楼 301 室

联系人：李巧凤　029-83222071　**电话/传真：**13991824906　**网址：**www.zhuzaojishu.net　**E-mail：**zzjs@263.net.cn

银行汇款：户　名：陕西铸造技术杂志社有限责任公司

账　号：3700 0235 0920 0091 309

开户行：中国工商银行西安市互助路支行