● 试验研究 Experimental Research ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4055

一种新型 Al–2.5GNPs 细化剂制备及其对 AZ31 镁合金的细化作用

姚春旭[1],白 玉[1,2],范文学[2],周欢欢[1],郝 海[1,2]

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院 凝固控制与数字化制备技术辽宁省重点实验室,辽宁 大连 116024; 2. 大连理工大学 宁波研究院,浙江 宁波 315032)

摘 要:镁合金因自身强度低和塑性较差限制了其在工业领域的应用,向镁合金中添加晶粒细化剂的方法能够改善其组织并提高材料的强度和塑性,是提升镁合金性能的最有效方法之一。本文利用球磨工艺结合粉末冶金的方法制备出一种含有 GNPs(石墨烯纳米片)的新型镁合金细化剂。采用拉曼光谱分析法探究了不同球磨参数对 GNPs 的质量影响规律,得出较优球磨工艺参数为:转速 300 r/min、球磨时间 2 h,可以保证球磨后 GNPs 的高质量。将其混合粉体进行冷压,并在 400 ℃烧结 2 h,得到含有 GNPs 且组织致密、成型良好的 Al-2.5GNPs 细化剂。采用 OM、SEM、XRD、TEM 等表征手段初步分析了细化剂中 Al_4C_3 和 GNPs 对 AZ31 镁合金中的细化及强化机理。在 720 ℃下加入质量分数为 1.5% 的 Al-2.5GNPs 细化剂, 可以使 AZ31 镁合金的晶粒尺寸从 228.8 μm 细化至 65.6 μm, 抗拉强度从 112.6 MPa 提升至 178.2 MPa,伸长率从 8.9%提升至 16.7%,分别提高了 58.3%和 87.6%。

关键词:石墨烯纳米片;球磨工艺;粉末冶金法;AZ31 镁合金;晶粒细化

中图分类号: TG146.2+2 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2024)07-0629-10

Preparation of a Novel Al–2.5GNPs Refiner and its Refining Effect on AZ31 Magnesium Alloy

YAO Chunxu[1], BAI Yu[1,2], FAN Wenxue[2], ZHOU Huanhuan[1], HAO Hai[1,2]

(1. Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315032, China)

Abstract: The industrial application of magnesium alloys is limited by their low strength and poor plasticity. The addition of grain refiners to magnesium alloys can improve their microstructure, strength and plasticity, which is one of the most effective methods for improving their properties. In this paper, a refiner containing GNPs (graphene nanosheets) was prepared by ball milling and powder metallurgy. Raman spectroscopy was used to preliminarily explore the influence of different ball milling parameters on the quality of the GNPs, and the relative optimal ball milling parameters were 300 r/min and 2 h, which ensured the high quality of the GNPs after ball milling. The composite powder was cold pressed and sintered at 400 ℃×2 h to obtain a well-formed Al-2.5GNPs refiner containing a GNP phase with a dense structure. The binding situation of the mixed powder and the refinement and strengthening mechanism of Al_4C_3 and the GNPs in the AZ31 magnesium alloy were preliminarily analysed using OM, SEM, XRD and TEM characterization methods. By adding a 1.5 wt. % Al-2.5GNPs refiner at 720 ℃, the grain size of the AZ31 magnesium alloy decreases from 228.8 μm to 65.6 μm, the tensile strength increases from 112.6 MPa to 178.2 MPa, and the elongation increases from 8.9% to 16.7%, increasing by 58.3% and 87.6%, respectively.

Key words: graphene nanosheets; ball milling process; powder metallurgy method; AZ31 magnesium alloy; grain refinement

收稿日期:2024-03-20

基金项目:国家自然科学基金(52171030);国家重点研发计划(2018YFA0702903)

作者简介:姚春旭,1997 年生,硕士研究生.研究方向为镁合金细晶强韧化.Email: 1115828771@qq.com

通讯作者:白 玉,1985 年生,副教授.研究方向为金属结构材料的晶粒细化强韧化设计,块体超细晶金属材料的制备及其变形行为.Email: ybai@dlut.edu.cn

引用格式:姚春旭,白玉,范文学,周欢欢,郝海.一种新型 Al-2.5GNPs 细化剂制备及其对 AZ31 镁合金的细化作用[J].铸造技术,2024, 45(7): 629-638.

YAO C X, BAI Y, FAN W X, ZHOU H H, HAO H. Preparation of a novel Al-2.5GNPs refiner and its refining effect on AZ31magnesium alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(7): 629-638.

镁合金是一种轻质金属结构材料，具有质量轻、高比强度、高比刚性及优异的铸造性能和减震抗噪性能等，在航空航天和电子等领域得到广泛应用[1]。然而，由于镁及镁合金为密排六方结构，导致其绝对强度较低、室温塑性较差。利用晶粒细化的方法可以同时提高材料的强度和塑性，是改善镁合金缺陷的有效途径之一[2]。碳质孕育法的原理是通过向镁熔体中引入碳来实现晶粒细化，在众多镁合金晶粒细化的工艺方法中，该方法因处理温度低，成本低廉，且能减少细化效果衰减等而备受关注，在 Mg-Al 合金系中被视为一种极具发展潜力和工业应用前景的晶粒细化手段[3]。

近年来，含碳细化剂的添加方式得到了国内外众多学者的研究。据报道，许多含碳试剂如 C_2Cl_6[4]、Al_4C_3[5]、SiC[6]和碳粉[7]已能够成功细化 Mg-Al 系合金晶粒尺寸，其中，C_2Cl_6 是商业应用中相对最有效的晶粒细化剂。然而，它在高温处理过程中释放有毒气体所带来的环境污染问题限制了其工业应用。因此，研发制备一种可靠、高效、便捷无污染的细化剂成为人们关注的重点。Zhang 等[8]采用粉末原位合成方法成功制备了 Al-5%C(质量分数，下同)中间合金，并对 AZ31 镁合金进行了细化实验，发现其晶粒尺寸显著减小。张世军等[9]利用子母球混合粉压块加入法，通过向 AZ31 合金中添加碳粉末状晶粒细化剂，有效提升了碳粉细化镁合金的效果，且操作简便易行。Han 等[10]和 Liu 等[11]通过熔体反应法合成了 Al-Ti-C 中间合金，并将其应用到 Mg-Al 系合金中进行了一系列实验研究，结果显示 Al-Ti-C 中间合金能够显著细化 Mg-Al 系合金的晶粒尺寸，分析认为是由 Al_4C_3 和 TiC 颗粒团异质形核作用所致。Yano 等[12]研发出一种新工艺，利用氩气作为载体喷射纯碳粉，这一工艺有效解决了含碳化合物对环境造成的污染问题，并且晶粒细化效果良好。Ding[13]和 Wang 等[14]研究中发现，Ni-C 中间合金在 Mg-Al 系合金中的应用作为细化剂能够取得很好的细化效果。

石墨烯作为一种二维碳族材料，因其极高的强度(杨氏模量：1 TPa，失效强度：125 GPa)，被作为一种极好的强化颗粒广泛应用于材料的复合化领域[15]。但石墨烯本身的比表面积大，与金属的密度相差大、润湿性差，容易发生团聚等因素，很少直接作为碳质细化剂。Wang 等[16]利用粉末冶金法成功制备出石墨烯改性剂，然后对 AZ91 和 AM60 合金进行晶粒细化，结果表明，石墨烯对 Mg-Al 系合金的晶粒细化效果良好，在向 AZ91 合金中添加了 1.0%石墨烯后，晶粒尺寸由 415 μm 减小至 50 μm，AM60合金的晶粒尺寸由 250 μm 减小至 70 μm，并解释细化机理为 Al_4C_3 异质形核机理。周霞等[17]和石伟和等[18]采用石墨烯晶粒细化剂显著增强了镁基复合材料的力学性能。刘乃华等[19] 研究发现，GNPs (graphene nanosheets)的添加能够显著细化 AZ31 镁合金的晶粒并改善了晶粒大小分布的不均匀性。Wang 等[20]发现石墨烯合金化不仅能改善镁合金晶界处的结合强度和晶粒本身尺寸，还能提高镁合金的力学性能。Du 等[21]结合热压和球磨技术，制备了一系列不同 GNPs 含量增强的镁基纳米复合材料(GNPs/Mg)。研究发现，随着 GNPs 含量的增加，复合材料的硬度逐渐提升。通过扫描电镜观察，GNPs 在镁基体中晶粒内部和晶界处分布均匀，有效提升了复合材料的力学性能。另一方面，Yuan 等[22]对 GNPs/AZ91 合金的力学性能进行了深入研究。当向基体合金中添加 0.5%GNPs 时，复合材料的屈服强度和伸长率分别比基体提高了 76.2%和 24.3%。通过 SEM 和 TEM 等实验手段分析讨论，揭示了复合材料性能增强的主要机制是晶粒细化、界面结合力的增强以及位错强化等。Rashad 等[23]采用半粉末冶金方法成功合成了新型 Mg-1Al-1Sn-0.18GNPs 复合材料，合成的复合材料在力学性能方面表现出显著的改善。同时研究了添加石墨烯对 AZ61 镁合金微观组织结构和性能的影响，发现添加石墨烯后 AZ61 镁合金的晶粒细化明显，与 AZ61 镁合金相比 AZ61-GNPs 镁合金的晶粒尺寸下降 60%[24]。尽管在之前的研究中石墨烯表现出了显著的增强效果，但为了更大程度发挥石墨烯作为增强体的潜力，需要进一步研究石墨烯在液态镁基体中的渗入和分散状态。

本文利用球磨法便捷、高效、无污染等优势，有效解决了石墨烯团聚，与金属润湿性差的问题。采用球磨–冷压–烧结的方式制备铝基石墨烯纳米片材料作为细化剂，探究不同球磨转速，时间对石墨烯的质量及分散性研究，并探究不同烧结温度条件下，细化剂的颗粒相组成及对镁合金的影响作用。本研究可为制备高效碳质细化剂提供新策略和新方法。

1 实验材料与方法

1.1 Al–2.5GNPs 细化剂的制备

采用粉末冶金法制备了 Al-2.5GNPs 细化剂，原料为 Al 粉(纯度≥99%，质量分数，下同，粒径约 20 μm)和石墨烯纳米片粉(纯度≥99%，片径约 10 μm)。将 Al 粉和石墨烯纳米片(下文简称 GNPs)按照 39∶1 的质量比例称取后球磨混合均匀。具体工艺流程为：① Al 粉与 GNPs 的混粉。将 19.5 g Al 粉和 0.5 g GNPs

粉末利用氧化铝球在行星式球磨机进行球磨混合均匀。球料比为 10∶1，采取运行 10 min，间歇 5 min 的球磨模式，防止因持续球磨而过热发生冷焊的现象。分别选取 150、225、300 和 350 r/min 4 个球磨转速制备球磨 0.5、1、2 h 的 GNPs/Al 复合粉体。拉曼光谱是表征石墨烯石墨化程度的一种无损并有效的方法，可分析复合材料中石墨烯的存在情况和结构完整性。强度比 I_D/I_g 是评估碳相关材料中缺陷强度的公认指标[25]。通过拉曼光谱分析对比球磨前后不同的 I_D/I_g 比值，探究球磨转速、时间对 GNPs 质量的影响，具体工艺参数如表 1 所示。②粉末冶金法制备 Al-2.5GNPs 中间合金。将球磨混合后的粉末取出，使用粉末压片机将其冷压成直径 35 mm，厚度 8 mm 的预制块，压力约为 300 MPa，达到最大压力后保压 5 min 取出，放入箱式气氛炉中抽真空，并通入氩气进行烧结，烧结温度分别为 400 和 850 ℃，烧结时间为 2 h。

表 1 不同球磨工艺参数

Tab.1 Different ball–milling process parameters

Composition design	Ball milling speed /(r·min^{-1})	Ball milling time/h
Al-2.5GNPs	150	0.5
Al-2.5GNPs	150	1.0
Al-2.5GNPs	150	2.0
Al-2.5GNPs	225	0.5
Al-2.5GNPs	225	1.0
Al-2.5GNPs	225	2.0
Al-2.5GNPs	300	0.5
Al-2.5GNPs	300	1.0
Al-2.5GNPs	300	2.0
Al-2.5GNPs	350	0.5
Al-2.5GNPs	350	1.0
Al-2.5GNPs	350	2.0

1.2 AZ31 镁合金的细化实验

制备 AZ31 镁合金的原材料有：纯 Mg(99.7%)、纯 Al(99.7%)、纯 Zn 锭(99.7%)和 Mg-4.5%Mn 中间合金。AZ31 合金名义化学成分如表 2 所示(在配置原料时将添加的 Al- 2.5GNPs 近似按照纯铝计算，保证最终成分与 AZ31 名义化学成分相符)。将镁块放入氧化镁坩埚中并撒上 RJ-2 型覆盖剂，在井式电阻炉中升温至 720 ℃，完全熔化后加入 Al、Zn、Mg-4.5%-Mn 等合金原料，保温 15 min，随后加入 Al-2.5GNPs 细化剂，保温 5 min 后通气扒渣除杂，测得熔体温度为 700 ℃时，将熔体浇注到钢锭模中，得到尺寸为 110 mm×150 mm×22 mm 的 AZ31 镁合金铸锭。冷却后切取样品的中心部位，经过处理后对其进一步表征。

表 2 AZ31 镁合金名义化学成分

Tab.2 Nominal chemical composition of the AZ31 magnesium alloy

(mass fraction/%)

Element	Al	Zn	Mn	Mg
Content	2.7~3.2	0.8~1.2	0.2~0.4	Bal.

1.3 样品表征与性能测试

使用多功能 X 射线衍射仪(布鲁克)对Al-2.5GNPs 细化剂及添加细化剂的铸态 AZ31 镁合金进行物相分析，检测设备参数为：Cu-Kα 线，扫描速度 4 (°)/min，步进扫描，步长 0.04°，扫描范围为 20°~90°。使用 IMM5000 倒置金相显微镜观察铸态及固溶态 AZ31 镁合金的金相组织并统计晶粒尺寸，使用场发射扫描电镜 SU5000 观察球磨前后混合粉末的演变，使用场发射电子探针(EPMA)和透射电镜(TEM，FEI Tian G2) 对镁合金进行组织分析。拉伸试样尺寸按 GB-T228-2002 金属材料室温拉伸试验方法加工，如图 1 所示。使用 Instron 电子万能材料试验机进行AZ31 镁合金的拉伸性能测试，拉伸速率为 2 mm/min。使用DXR 激光共聚焦显微拉曼光谱仪对不同时间、转速的混合粉末进行拉曼测试，激光波长选择 532 nm。

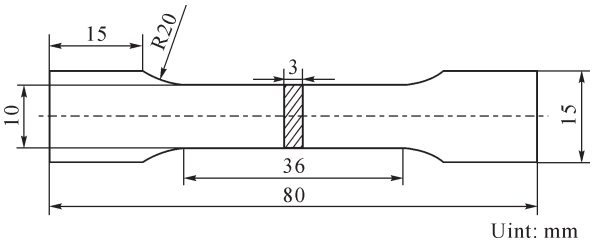


图 1 拉伸试样尺寸

Fig.1 Dimensions of the tensile specimens

2 实验结果及讨论

2.1 球磨参数对混合粉体中 GNPs 质量的影响

图 2 为初始材料 GNPs 拉曼光谱图，其 I_D/I_G 的强度比约为 0.11，表明初始 GNPs 的结构完整性良好，也反映出 GNPs 的层数较多。石墨烯的典型 Raman 峰位出现在 1 350 和 1 580 cm^{-1} 位置，分别对应

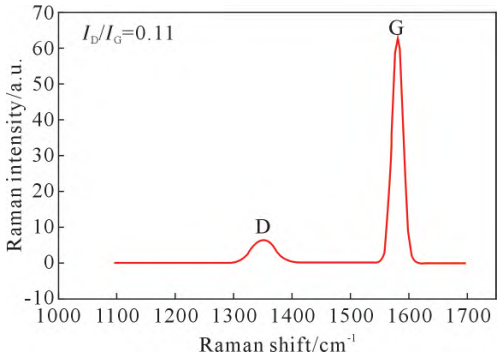


图 2 初始材料石墨烯纳米片拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra of the initial GNPs material

着 D 峰和 G 峰。D 峰的出现是因为石墨层的晶格偏离了布里渊区导致，它代表石墨烯中存在一些结构缺陷。G 峰是由于碳原子 σ 键结合时产生的面内振动而产生的，它的结构对于石墨烯层数有明显的反映[26]。I_D/I_g 可代表 GNPs 的缺陷强度，其比值越大，越不利于发挥 GNPs 在合金中的增强效果。

图 3 和 4 显示了不同球磨转速、时间对混合粉体中 GNPs 质量的影响。通过实验结果可以得出，在 150、225 r/min 条件下，GNPs 随着球磨时间的增加 I_D/I_g 逐渐增大，即 GNPs 受损程度逐渐增大。在300、350 r/min 条件下，GNPs 随着球磨时间的增加 I_D/I_g 先增大后减小，即 GNPs 受损程度先增大后减小。

球磨机对混合粉末有研磨和冲击两种作用方式。转速的大小决定了研磨介质提供给磨料的能量大小同时决定了研磨介质和磨料的运动状态[27]。如图 3 左上角所示，根据转速的不同，可以分为泻落、抛落、离心式 3 种运动状态。并且随着球磨时间的延长有助于磨料的粒度更加细微且分布更加均匀。根据球磨条件和实验结果 I_D/I_g 的分析，出现上述规律的原因是 150 r/min对应的是泻落式的运动状态，整个过程它以研磨作用为主，冲击力为辅，对磨料损伤较小。225 r/min 对应的是抛落式的运动状态，整个过程它以冲击作用为主，研磨作用为辅，对磨料损伤相对最大。300 和 350 r/min对应的是离心式的运动状态，它是以研磨作用为主，并且大的离心力更有利于 GNPs 的剥离，有利于保护 GNPs 的晶格完整性。

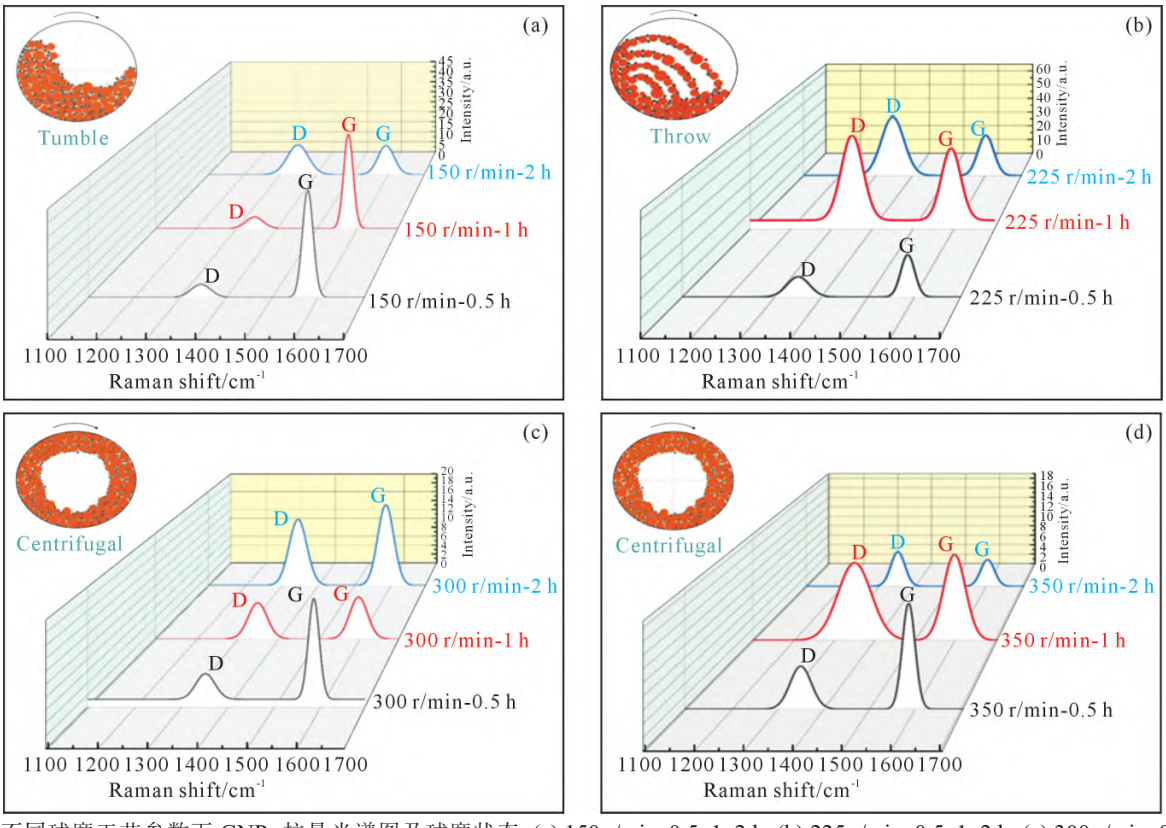


图 3 不同球磨工艺参数下 GNPs 拉曼光谱图及球磨状态：(a) 150 r/min, 0.5, 1, 2 h; (b) 225 r/min, 0.5, 1, 2 h; (c) 300 r/min, 0.5, 1, 2 h; (d) 350 r/min, 0.5, 1, 2 h

Fig.3 Raman spectra and ball milling state of the GNPs produced with different ball milling process parameters: (a) 150 r/min, 0.5, 1, 2 h; (b) 225 r/min, 0.5, 1, 2 h; (c) 300 r/min, 0.5, 1, 2 h; (d) 350 r/min, 0.5, 1, 2 h

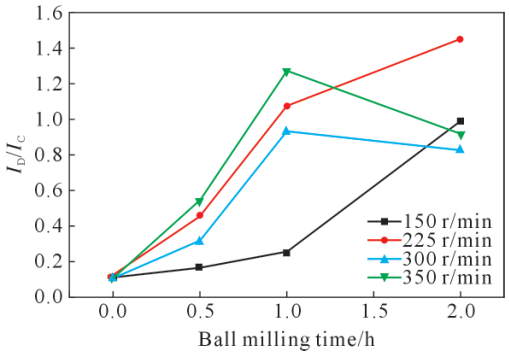


图 4 混合粉体中 GNPs 在不同转速下球磨过程中 I_D/I_G 随球磨时间的变化

Fig.4 The variation in I_D/I_G with milling time during ball milling of GNPs in mixed powders at different speeds

而在 300 和 350 r/min条件下，随着球磨时间的增加 I_D/I_g 先增大后减小。球磨时间的增加反促使 GNPs 的缺陷变少。这可能是由于球磨过程中，GNPs 的层间距离会逐渐减小，层间结合力增强，结构逐渐变得更加紧密和稳定，另外 GNPs 吸附在铝颗粒表面，而且铝本身具有优良的塑性，在球磨过程中，铝粉会进一步的变形，将 GNPs 包裹在内部使其得到保护，从而减轻球磨过程中带来的缺陷损伤。在球磨

过程中，若是球磨转速较低，会造成 GNPs 的团聚，因此需要提高球磨转速以促进 GNPs在铝粉中的均匀分散。但球磨转速过高超过临界值，会产生较大的机械应力和热量，可能导致 GNPs 之间的剥离、损伤或氧化。另一方面球磨罐与球磨介质高速碰撞，容易造成 GNPs 产生更多的结构缺陷，也容易促进 GNPs 与球磨罐间形成其他化合物，影响复合材料的综合性能。综合以上分析，本研究认为混合粉末的相对最佳球磨工艺为球磨转速 300 r/min和球磨时间 2 h。

2.2　球磨后粉末分散性分析

为了清晰地观察混合粉末的演变过程，对制备原料粉末进行了 SEM 微观表征，结果如图 5 所示。从图 5a 低倍 SEM 可以看出，原始 Al 粉呈现球形，而图 5b GNPs 呈现出褶皱状。将混合原始粉末在 300 r/min转速下球磨 2 h 后的混合粉末如图 5c 和 d 所示，球形铝粉在球磨后变成圆饼状。由于 Al 粉表面较粗糙，在球磨分散过程中，当厚度较小、层数较少的 GNPs 与 Al 粉粗糙的表面相接触时，褶皱状的GNPs 因强烈的范德华作用力而被裹挟在 Al 粉内部；而厚度较大、层数较多的 GNPs 则因范德华力作用不够而散落地分布在 Al 表面[22]。这种圆饼状的 Al 粉有利于 GNPs 的吸附，可以促进 GNPs 在 Al 粉的结合。从图 5e 和 f 可以看出，GNPs 较为均匀地分布在铝粉表面，也证实了 Al 与 GNPs 的充分结合。

2.3　烧结温度对 Al–2.5GNPs 细化剂的相组成影响

在获得较优球磨工艺基础上，接下来通过调节烧结温度，在抽取真空和通入氩气的条件下，制备了2组中间合金样品进行比较分析。制备 Al-2.5GNPs细化剂样品时采用的不同烧结温度如表 3 所示。

表3 制备Al–2.5GNPs细化剂的工艺参数
Tab.3 Process parameters for the preparation of the Al–2.5GNPs master alloy

Sample	Ball milling time/h	Ball milling speed/(r·min^{-1})	Sintering time/h	Sintering temperature/℃
No.1	2	300	2	850
No.2	2	300	2	400

不同工艺参数条件下制得的细化剂样品的宏观形貌照片及 XRD 衍射图谱如图 6a 所示。混合粉末进行球磨后的样品经过烧结处理，发现细化剂烧结紧密，成型效果良好，但在烧结温度为 850 ℃条件下的细化剂存在微裂纹并且表面有铝熔滴的溢出。

对比图 6a 中的 XRD 衍射图谱可知，在烧结温度为 400 ℃时，Al 粉与 GNPs 未能发生反应，细化剂包含 Al 和 GNPs 两相，未在图谱中发现 Al_4C_3 颗粒相的峰图，推测可能是由于反应烧结温度的限制，Al 与 GNPs 反应未能进行。在烧结温度为 850 ℃时，烧结过程中 Al 和 GNPs 反应充分，细化剂只包含 Al 和 Al_4C_3 两种相。初步确定，提高烧结温度可以促进 Al 与 GNPs 的反应；观察方形区域位置的细

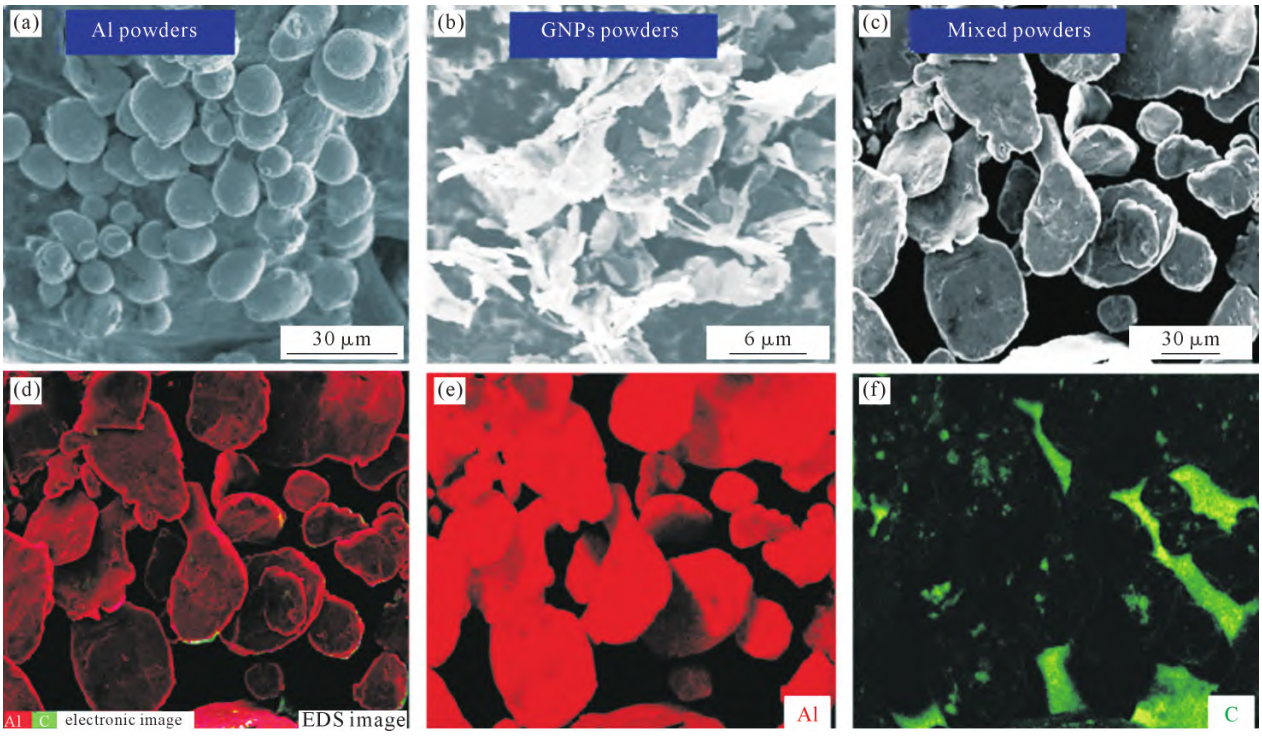


图 5　细化剂反应原料和球磨混合后粉末的 SEM 形貌：(a) Al 粉；(b) GNPs 粉末；(c~f) 球磨后的混合粉末及 EDS 元素分布
Fig.5　SEM images of the raw powders and ball milled mixed powders. (a) Al powders; (b) GNPs powders; (c~f) mixed powders and elemental distribution

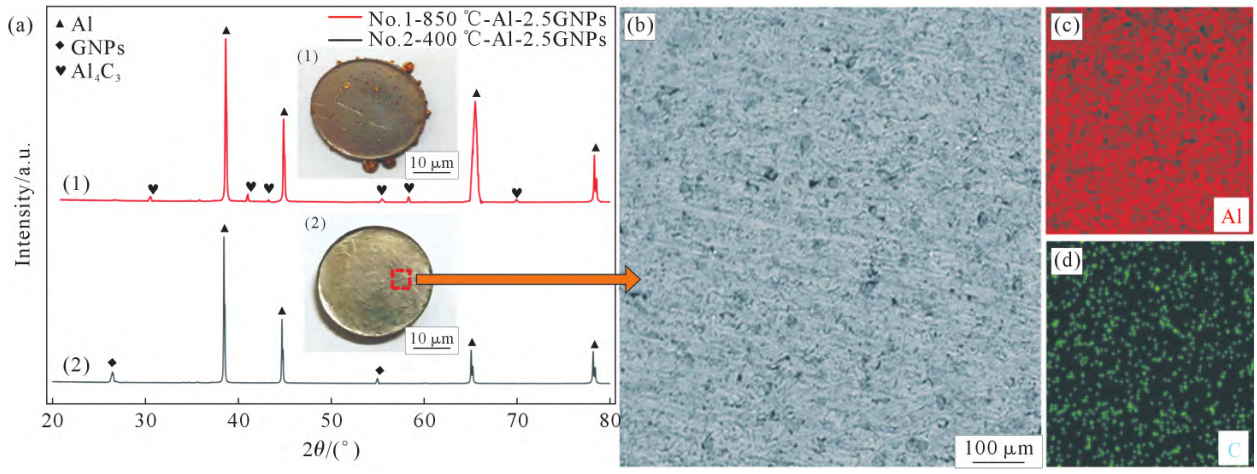


图 6 Al-2.5GNPs 细化剂宏观形貌、XRD 及 SEM 分析:(a) XRD 衍射图谱及不同烧结温度下的宏观形貌;(b~d) (a)中方形区域位置的 SEM 图像及 EDS 元素分布

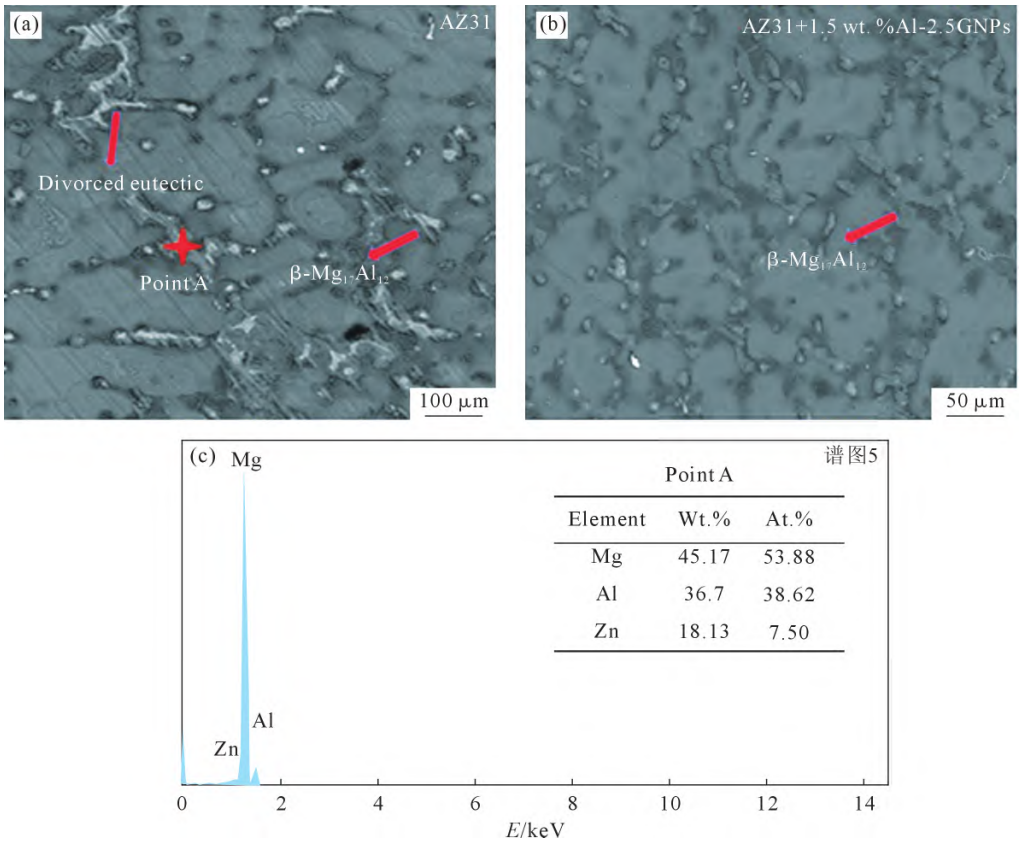
Fig.6 Macromorphology, XRD and SEM analysis of the Al-2.5GNPs refiner: (a) XRD patterns and macromorphology at different sintering temperatures; (b~d) SEM image of the Al-2.5GNPs refiner at a sintering temperature of 400 ℃ in the square region of (a) and the EDS elemental distribution

化剂,如图 6b 所示为其 SEM 微观组织,并结合图 6c 和 d 的 EDS 能谱分析,400 ℃时组织内部没有明显的 GNPs 团聚区域,GNPs 在铝基体均匀分布,分散性较好。

2.4 Al–2.5GNPs (烧结温度 400 °C) 细化剂对 AZ31 镁合金组织的影响

图 7a 和 b 分别是铸态 AZ31 镁合金和 AZ31-2.5GNPs 复合材料的显微组织。图 7a 中晶粒呈现不规则的多边形, 晶界处灰色区域为连续分布的 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相[28],并伴随有一定量的离异共晶,α-Mg 的晶粒尺寸也较大。当 1.5%的 Al-2.5GNPs 细化剂加入到 AZ31 合金中,合金的 α-Mg 和 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相的尺寸变得细小。

为初步探究细化剂对 AZ31 镁合金的细化机



Point A

Element	Wt.%	At.%
Mg	45.17	53.88
Al	36.7	38.62
Zn	18.13	7.50

图 7 铸态 AZ31 试样形貌和 EDS 分析:(a) 未添加细化剂组织;(b) 添加 1.5%Al-2.5GNPs 细化剂组织;(c) (a)中 A 点的 EDS 分析

Fig.7 Morphology and EDS analysis of the as-cast AZ31 sample: (a) microstructure without added refiner; (b) microstructure with 1.5 wt. % Al-2.5GNPs added to the refiner; (c) EDS analysis of point A in (a)

理，对添加 3% Al-2.5GNPs 细化剂的铸态 AZ31 镁合金试样进行 XRD、EPMA 及 TEM 分析，结果如图 8 所示。图 8a 是 AZ31 加 AZ31-2.5GNPs 的 XRD衍射图，可以看出 AZ31 镁合金中除了 Mg 和β-$Mg_{17}Al_{12}$ 的衍射峰外，还有 Al_4C_3 和少量的 GNPs 衍射峰。观察图 8b 可知，镁合金晶粒内部和晶界处分布着弥散的颗粒相，这也进一步验证了 1 个晶粒内部通常存在多个异质形核核心的事实。Lu 等[29]使用 Bramfitt 模型计算得出，α-Mg 与 Al_4C_3 晶格错配度为4.05%，远低于晶体学中异质形核理论所要求的 15%临界值。据此推断，在 α-Mg 凝固初期，Al_4C_3 可作为 α-Mg 的异质形核核心促进 α-Mg 的形核，起到晶粒细化的作用。通过图 8 的 EDS 中 Al 和 C 元素富集及 XRD 结果分析，推测其颗粒相为 Al_4C_3。

Han 等[30]研究发现 AZ61 镁合金中添加GNPs 后，其晶粒明显细化，认为是添加 GNPs 能够有效分离镁合金中的金属间化合物 $Mg_{17}Al_{12}$，并阻碍 α-Mg 晶界的移动。表明 GNPs 能够作为形核位点能够起到晶粒细化的作用。另外有研究表明 GNPs 比表面积大，在晶粒结晶过程中能够提供有效的形核基底阻碍晶粒的长大[31-32]。通过图 8h 右下角晶格条纹的测量长度为 0.349 nm 和图 8g 右下角电子衍射斑点(SAED)的衍射标定结果为多晶碳，与标准 PDF 卡片对应的数值相似，可以证明 GNPs 在 AZ31 镁合金的存在且结构稳定。由 HRTEM 分析可知，GNPs 与 Mg 基体之间的界面结合紧密，未观察到缺陷或界面相的形成，能够提供有效的形核基底，从而起到晶粒细化的作用。

为清晰直观地观察 AZ31 镁合金的晶界，方便统计晶粒尺寸大小，并定量分析比较细化剂的细化效果，对铸态 AZ31 镁合金试样进行了固溶处理(400 ℃保温 12 h，立即取出并水淬)。图 9 是固溶态 AZ31 镁合金和添加 1.5%的 Al-2.5GNPs的显微组织和晶粒分布图。可以看出，固溶态的 AZ31 镁合金的平均晶粒尺寸从 228.8 μm 细化至 65.6 μm，细化效率达到 71.3%，具有显著的细化效果。综上结果分析，添加细化剂中的 GNPs 一方面原位生成 Al_4C_3，另一方面反应剩余的 GNPs 作为独立的第二相都能够作为形核位点并能够阻碍 α-Mg 晶界的移动，从而细化镁合金的晶粒。

2.5　Al–2.5GNPs(烧结温度 400 °C)细化剂对 AZ31 镁合金力学性能的影响

图 10 为铸态 AZ31 镁合金在添加 1.5% Al-2.5GNPs 细化剂前后 AZ31 合金的应力–应变曲线和

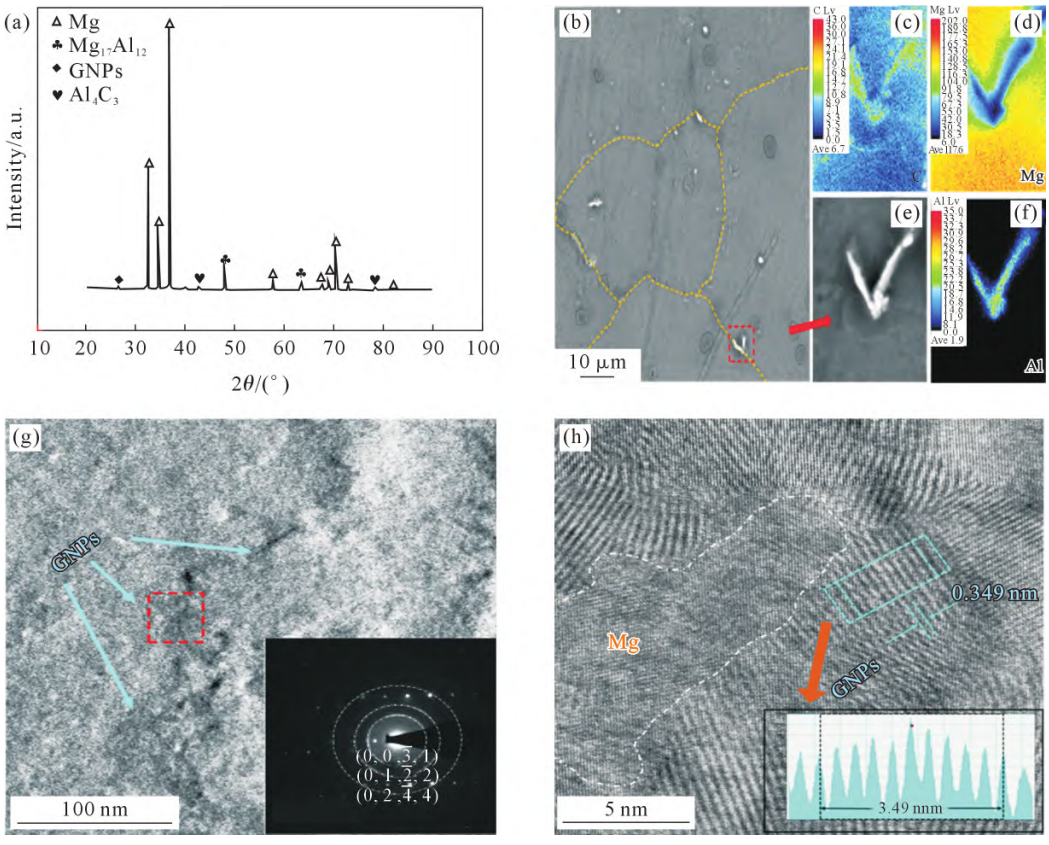


图 8　对添加 3%Al-2.5GNPs 细化剂的 AZ31 镁合金的 XRD、EPMA 及 TEM 分析：(a) XRD 衍射图谱；(b~f) EPMA 微观形貌及元素分布；(g) TEM 图像及对应 SAED 图；(h) HRTEM 图像，插图为通过 Digital Micrograph 软件测量的晶格条纹数据

Fig.8　XRD、EPMA and TEM analyses of the ZA31 magnesium alloy with 3 wt. % Al-2.5GNPs refiner: (a) XRD patterns; (b~f) EPMA microstructure and EDS elemental distribution; (g) TEM image and the corresponding SAED image; (h) HRTEM image of the GNPs interface, with lattice stripe measurement data obtained using digital micrograph software shown in the inset

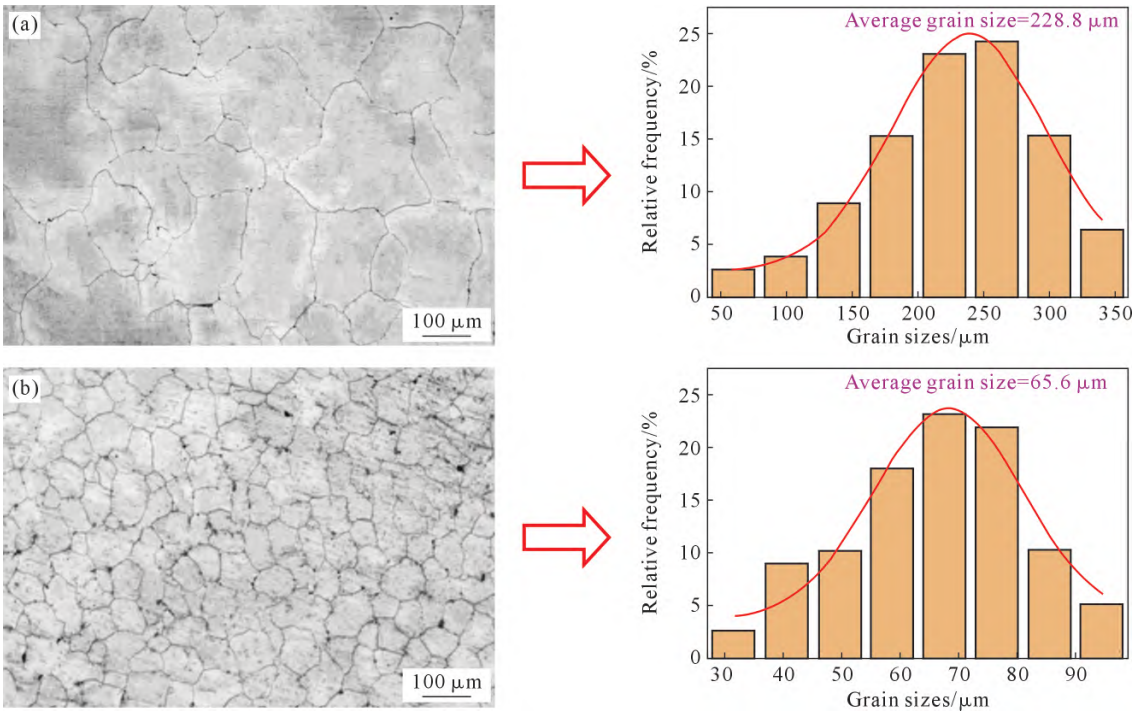


图 9 添加 Al-2.5GNPs 细化剂前后固溶态 AZ31 镁合金显微组织和晶粒分布图:(a) 未添加细化剂;(b) 添加 1.5%Al-2.5GNPs 细化剂

Fig.9 Microstructure and grain distribution of solid solution AZ31 magnesium alloy before and after adding the Al-2.5GNPs refiner: (a) without the refiner; (b) with the 1.5 wt. % Al-2.5GNPs refiner

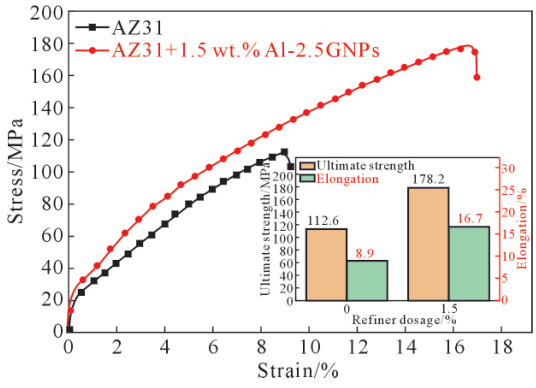


图 10 铸态 AZ31 镁合金及添加 1.5%Al-2.5GNPs 细化剂后合金的应力–应变曲线和拉伸性能

Fig.10 Stress-strain curves and tensile performance data of the as-cast AZ31 magnesium alloy and the alloy with the addition of 1.5 wt. % Al-2.5GNPs refiner

拉伸性能数据。当细化剂添加量为 1.5%时,AZ31 合金的抗拉强度和伸长率分别由未添加时的 112.6 MPa 和 8.9%提高到了 178.2 MPa 和 16.7%,增长率分别为 58.3%和 87.6%。

根据以上微观组织和力学性能的分析可知,Al-2.5GNPs 细化剂的孕育处理可以显著改善 AZ31 合金的拉伸力学性能,这与晶粒尺寸的变化有关,合金的屈服强度和平均晶粒尺寸之间的关系可以用 Hall-Petch 公式[33]表示。

$$\sigma_S=\sigma_0+kd^{-1/2} \tag{1}$$

式中,σ_S 为屈服强度;σ_0 和 k 为与材料有关的常数;d 为平均晶粒尺寸。晶粒越细,强度越高,并能够在拉伸变形过程中可以避免应力的集中,起到协调拉伸变形的作用,从而提高合金的塑性。

图 11 给出了拉伸前后 GNPs 对位错钉扎作用的强化机理。当不施加载荷时,GNPs 随机均匀的分布在 AZ31 基体中,图 11a 和 b 是其内部和截面的示意图。当对 AZ31 镁合金施加载荷时,GNPs 沿着拉伸方向会有效地分散和吸收外部应力,并以适当延伸传递载荷,如图 11c 和 d 所示。细化剂中 GNPs 进入 AZ31 镁合金中作为强化颗粒相,会激活载荷传递增强机制和对位错的钉扎作用,提供更多界面以阻碍位错移动,从而提升合金的强度。综上所述,Al-2.5GNPs 细化剂添加后带来的强化作用可以明显提高 AZ31 镁合金的综合力学性能。

3 结论

(1)通过研究球磨工艺和粉末冶金法制备出一种新型 Al-2.5GNPs 细化剂,并改善了 GNPs 的团聚和粉末与熔体的润湿性问题。

(2)分析了不同球磨参数对混合粉体中 GNPs 的质量影响,并得出较优的工艺参数为球磨转速 300 rpm 和球磨时间 2 h,制备得到的混合粉体中 GNPs 分布均匀且能够吸附在 Al 粉上。烧结温度为 400 ℃时,Al-2.5GNPs 细化剂中 Al 粉与 GNPs 未发生反应,GNPs 在铝基体中分布均匀且表面光洁。

(3)Al-2.5GNPs 细化剂可用来细化 AZ31 镁合

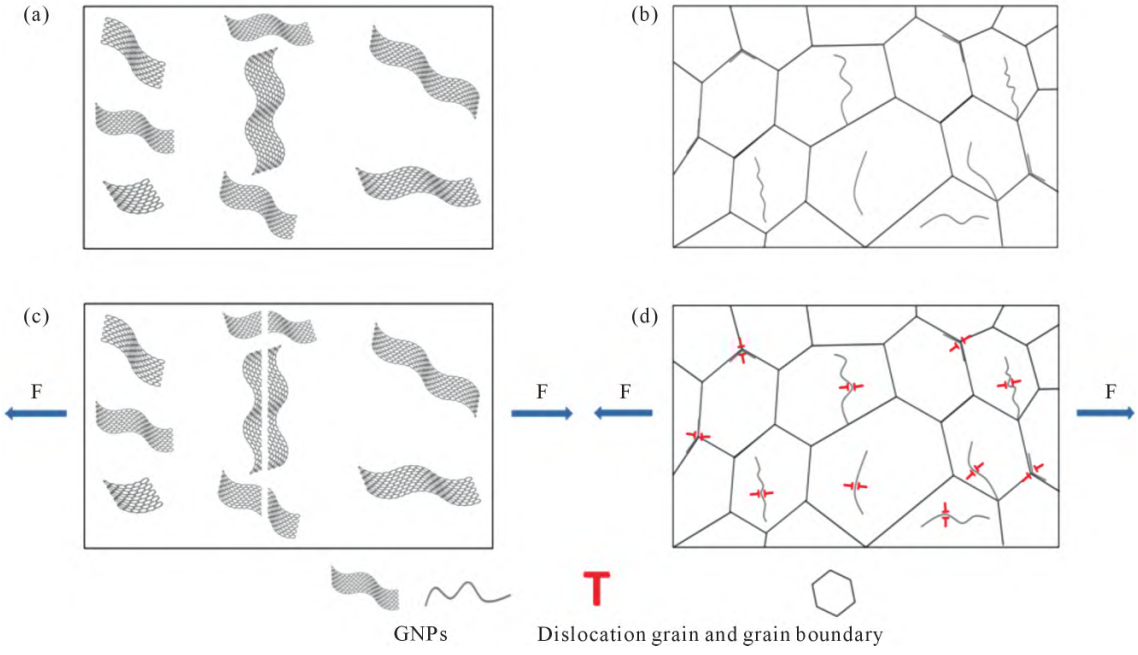


图 11 GNPs 强化机理示意图：(a, b) 拉伸前；(c, d) 拉伸后

Fig.11 Schematic diagram of the GNPs strengthening mechanism: (a, b) before tensile testing; (c, d) after tensile testing

金，同时提升了合金的力学性能。在 1.5%Al-2.5GNPs 的细化剂添加量下，固溶态 AZ31 镁合金平均晶粒尺寸从 228.8 μm 细化至 65.6 μm 左右，细化率达到 71.3%；铸态 AZ31 镁合金抗拉强度达到 178.2 MPa，伸长率达到 16.7%，分别提高 58.3%和 87.6%。并初步分析了 Al_4C_3 相和 GNPs 相在 AZ31 镁合金中的细化及强化机理，两者都能够充当异质形核基底，阻碍位错的运动，促进晶粒细化。

参考文献：

[1] 陈振华. 镁合金[M]. 北京：化学工业出版社，2004.
CHEN Z H. Magnesium alloy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

[2] ALI Y, QIU D, JIANG B, PAN F S, ZHANG M X. Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review article [J]. Journal of Alloys and Compounds. 2015, 619: 639-651.

[3] DU J, WANG M H, ZHOU M C, LI W F. Evolutions of grain size and nucleating particles in carbon-inoculated Mg-3% Al alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 592: 313-318.

[4] JIN Q L, EOM J P, LIM S G, PARK W W, YOU B S. Effects of C_2Cl_6 addition on grain refinement and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy [J]. Metals and Materials International, 2003, 9: 453-458.

[5] LU L, DAHLE A K, STJOHN D H. Grain refinement efficiency and mechanism of aluminium carbide in Mg-Al alloys [J]. Scripta Materialia, 2005, 53(5): 517-522.

[6] 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.

[7] MOTEGI T. Grain-refining mechanisms of superheat-treatment of and carbon addition to Mg-Al-Zn alloys [J]. Materials Science and Engineering: A , 2005, 413-414: 408-411.

[8] ZHANG A M, HAO H, ZHANG X G. Grain refinement mechanism of Al-5C master alloy in AZ31 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11): 3167-3172.

[9] 张世军，黎文献，余琨. 添加含碳熔剂细化镁合金晶粒的方法[J]. 特种铸造及有色合金，2002(4): 18-19.
ZHANG S J, LI W X, YU K. A method of adding carbon containing flux for refining Mg alloy grain[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2002(4): 18-19.

[10] 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): 1057-1064.

[11] LIU X T, HAO H. The influence of carbon content on Al-Ti-C master alloy prepared by the self-propagating high-temperature synthesis in melt method and its refining effect on AZ31 alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 623: 266-273.

[12] YANO E, TAMURA Y, MOTEG T, SATO E. Effect of carbon powder on grain refinement of an AZ91E magnesium alloy[J]. Materials Transactions, 2003, 44(1): 107-110.

[13] DING H M, LIU X F. The grain refinement efficiency of Ni-C on Mg-Al alloys[J]. Materials Letters, 2009, 63(6-7): 635-637.

[14] WANG L, KIM YM, LEE J, YOU B S. Effect of hafnium carbide on the grain refinement of Mg-3 wt.% Al alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 500(1): L12-L15.

[15] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, CALIZO I, TEWELDEBRHAN D, MIAO F, LAU C N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.

[16] WANG Z H, ZHANG X L, Li S B, LIU K, DU W B. Grain refinement and mechanism of carbon inoculation in Mg-Al magnesium alloys[J]. Materials Science Forum, 2014, 788: 98-102.

[17] 周霞，刘霄霞. 石墨烯纳米片增强镁基复合材料力学性能及增

强机制[J]. 金属学报,2020, 56(2): 240-248.
ZHOU X, LIU X X. Mechanical properties and strengthening mechanism of graphene nanoplatelets reinforced magnesium matrix composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(2): 240-248.

[18] 石伟和,黄显吞,吴顺意. 超强超细铝镁合金线的石墨烯纳米化增强技术[J]. 世界有色金属,2021(16): 111-112.
SHI W H, HUANG X T, WU S Y. Graphene nanocrystallization enhancement technology for ultra-fine Al-Mg alloy wires[J]. World Nonferrous Metals, 2021(16): 111-112.

[19] 刘乃华,华振虎,蓝永庭. 石墨烯对 AZ31 镁合金在模拟体液中腐蚀性能的影响[J]. 有色金属工程,2023, 13(6): 1-8.
LIU N H, HUA Z H, LAN Y T. The effect of graphene on the corrosion performance of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(6): 1-8.

[20] WANG J, GUO L N, LIN W M, CHEN J, LIU C L, CHEN S D, ZHANG S, ZHEN T T. Effect of the graphene content on the microstructures and properties of graphene/aluminum composites[J]. New Carbon Materials, 2019, 34(3): 275-285.

[21] DU X M, ZHEN K F, LIU F G. Graphene reinforced magnesium matrix composites by hot pressed sintering[J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2018, 13(3): 827-833.

[22] YUAN Q H, ZHOU G H, LIAO L, LIU Y, LUO L. Interfacial structure in AZ91 alloy composites reinforced by graphene nanosheets [J]. Carbon, 2018, 127: 177-186.

[23] RASHAD M, PAN F S, ASIF M, TANG A T. Powder metallurgy of Mg-1% Al-1% Sn alloy reinforced with low content of graphene nanoplatelets (GNPs) [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 4250-4255.

[24] RASHAD M, PAN F S, LIN D, ASIF M. High temperature mechanical behavior of AZ61 magnesium alloy reinforced with graphene nanoplatelets [J]. Materials & Design, 2016, 89: 1242-1250.

[25] JU B Y, SHAO P Z, XIN L, YANG W S, ZHANG Q, XIU Z Y, QIAO J, WU G H, HE P, MA J. Microstructure evolution of the GNPs-Al mixed powder during ball-milling process [J]. Region-Metals, 2018, 1(1): 1-13.

[26] 吴娟霞,徐华,张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. 化学学报,2014, 72(3): 301-318.
WU J X, XU H, ZHANG J. Raman spectroscopy of graphene[J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 72(3): 301-318.

[27] 赵明. 机械法制备石墨烯设备结构及实验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2018.
ZHAO M. Equipment structure and experimental study of preparation of graphene by mechanical method[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.

[28] 袁秋红,曾效舒,吴俊斌,叶达林. 石墨烯纳米片/AZ91 镁基复合材料制备与力学性能 [J]. 特种铸造及有色合金,2016, 36(3): 282-286.
YUAN Q H, ZENG X S, WU J B, YE D L. Preparation and mechanical properties of graphene nanosheets reinforced AZ91 alloy composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2016, 36(3): 282-286.

[29] LU L, DAHLE A K, STJOHN D H. Grain refinement efficiency and mechanism of aluminium carbide in Mg-Al alloys[J]. Scripta Materialia. 2005, 53(5): 517-522.

[30] HAN M X, ZHU X Z, GAO T, LIU X F. Revealing the roles of Al_4C_3 and Al_8Mn_5 during α-Mg nucleation in Mg-Al based alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 705: 14-21.

[31] ZENG X S, LIU Y, HUANG Q Y, ZENG G, ZHOU G H. Effects of Carbon Nanotubes on the Microstructure and Mechanical Properties of the Wrought Mg-2.0Zn Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 571: 150-154.

[32] ZENG X S, ZHOU G H, XU Q, XIONG Y J, LUO C, WU J C. A new technique for dispersion of carbon nanotube in a metal melt [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527: 5335-5340.

[33] FURUKAWA M, HOTITA Z, NEMOTO M, VALIEV R Z, LANGDON T G. Microhardness measurements and the Hall-Petch relationship in an Al-Mg alloy with sub micrometer grain size[J]. Acta Materialia, 1996, 44(11): 4619-4629.