

电磁 - 悬浮铸造对变形镁合金晶粒细化的影响 *

任 政 张兴国 房灿峰 郝海

(大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性国家重点实验室 大连 116024)

摘 要 在悬浮铸造的基础上引入了电磁搅拌, 并将其与悬浮铸造的优点有机结合, 通过不同电磁搅拌时间对悬浮铸造 AZ61 变形镁合金进行了试验, 悬浮剂的加入使合金液中形成了大的能量起伏和成分起伏, 有助于形成细晶组织, 电磁搅拌的引入加速了悬浮剂和合金母液的均匀混合, 有效避免了悬浮剂在合金液中的聚集“搭桥”现象和悬浮剂在铸件中的夹生, 结果表明在悬浮剂为 2%(质量分数) 时进行 2 min 搅拌时效果最佳, 组织的平均晶粒度最小, 达到 57.5 μm , 是悬浮铸造时的三分之一, 是金属型铸造的四分之一. 析出相 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 明显减少和细化, 并且在基体上的分布更加弥散. 电磁悬浮铸造 (2 min, 2%) 对比金属型铸造, 抗拉强度提高了约 20%, 屈服强度提高了约 30%, 延伸率提高了近 50%.

关键词 金属材料, 电磁 - 悬浮, 晶粒细化, 晶粒度

分类号 TG146

文章编号 1005-3093(2007)05-0491-05

Effect of electromagnetic suspension casting on grain refinement for wrought magnesium alloy

REN Zheng ZHANG Xingguo** FANG Canfeng HAO Hai

(School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50475157 and the Key Fund of NSFC No.50234022, and the Key Project of Ministry of Education of China No.105052.

Manuscript received September 29, 2006, in revised form March 24, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0411)84709348, E-mail: renzheng1981@163.com

ABSTRACT Electromagnetic suspension casting is proposed, which combines the virtues of the electromagnetic stirring and the suspension casting. The suspension parcels increase the thermal and constitutional undercooling at the advance S/L interface. The electromagnetic stirring improves the distribution uniformity of the suspension particles in melting alloy. The suspension casting of wrought AZ61 magnesium alloy with different electromagnetic stirring time was investigated. The results show that the finest grain size is obtained when the electromagnetic stirring time was 2 min and the amount of the suspension particles was 2%(mass fraction). The average grain size is 57.5 μm , which is one third of the grain size in the suspension casting, and one quarter in the die casting. Moreover, thin $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase is observed, the distribution uniformity of $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase is improved, and the yield strength, the ultimate tensile strength and elongation of specimens obtained by the electromagnetic suspension casting has increased 20%, 30% and 50% respectively compared to the die-casting.

KEY WORDS metallic materials, electromagnetic suspension, grain refinement, grain degree

镁及镁合金具有比强度、比刚度高, 减震性、电磁屏蔽和抗辐射能力强, 易切削加工、易回收等一系列优点^[1], 在汽车、摩托车、航空航天、兵器和 3C 产品等领域有着广泛的应用前景, 是减重节能、保护环境

的首选材料, 有望成为 21 世纪最重要的商用轻质结构材料^[1,2].

镁及常用镁合金为密排六方结构 (HCP), 塑性成形能力差, 所以铸造镁合金得到了大量应用, 而变形镁合金的发展严重滞后. 晶粒细化法是提高镁合金塑性成形能力的一个重要途径, 并可提高材料的强度. 晶粒细化主要可以分为两类, 一是变形态晶粒细化, 二是铸态晶粒细化, 对于变形态晶粒细化, 主要通过压应力下大应变变量形变^[3,4]和剪应力下大应变变量

* 国家自然科学基金 50475157 和重点基金 50234022 及教育部重点项目 105052 资助.

2006 年 9 月 29 日收到初稿; 2007 年 3 月 24 日收到修改稿.

本文联系人: 张兴国, 教授

形细化晶粒^[5,6]。对于铸态的晶粒细化,人们开发了熔体过热法^[7,8]、碳质材料变质处理法^[9~12]、氯化铁法^[13]和合金元素晶粒细化法^[14,15]等晶粒细化方法,取得了一定的效果,但在工艺和理论上都没有重大突破。熔体过热法由于过热处理需要将镁合金熔体加热到高温,增大了镁合金熔液的氧化损失和吸氧量,增加了能量和坩埚的消耗,而且由于杂质和熔体合金的密度均减小,不利于杂质的分离,因此,熔体过热法目前在生产上很少采用。碳质材料变质处理法的晶粒细化机理比较复杂,目前人们普遍接受的观点是高温下碳质材料分解并反应生成了大量的 Al_4C_3 质点作为细化晶粒的核心,但有人提出作为晶核核心的质点为Al-C-O化合物,最近文献^[9]指出碳质材料的细化机理是碳元素在晶界的偏析抑制了晶粒的进一步长大,这些细化机制有待进一步的证实和深入研究。碳质材料处理法一般都是加入碳的化合物,容易引来外来杂质元素而影响合金的性能。氯化铁晶粒细化法虽然能细化晶粒的大小,但由于引入了铁元素大大降低了材料的耐蚀性能,所以在工业上应用价值不大。而合金元素晶粒细化法针对性比较强,比如添加Zr元素细化法一般不适用于含铝镁合金,而且合金元素晶粒细化比较复杂,本文主要讨论铸态晶粒的细化,鉴于铸态晶粒细化研究的现状及存在的问题,本文尝试通过改善变形镁合金的成型工艺的方法来达到细化晶粒的目的,即采用电磁-悬浮铸造的成型方法。

悬浮铸造^[16]是上个世纪60年代苏联人发明的一种铸造方法,并成功运用于铸钢生产,在铝合金和铜合金铸造方面也有尝试,并取得了一定的效果,但将悬浮铸造运用镁合金则鲜为人知;电磁搅拌技术已成功运用于各种金属的铸造过程中,而本文将电磁搅拌系统的无接触搅拌和悬浮铸造的引入形核质点的优势有机结合起来,提出了电磁-悬浮铸造的成型方法,即将定量的高纯镁颗粒粉末加入到金属液中,然后在悬浮杯中利用电磁力的作用进行搅拌,使之与熔体均匀混合并悬浮于其中,这样,浇注到铸型中的就不再是通常的过热金属液,而是含有固态悬浮颗粒的悬浮金属液,这些悬浮颗粒具有通常所说的内冷铁的作用,在合金凝固的过程中起到吸热、形核、促进凝固和阻止二次相的连续长大的作用,从而细化晶粒并

优化合金的微观组织结构^[17]。

1 实验方法

变形镁合金的材料为AZ61镁合金,采用高纯度的Mg、Al、Zn熔炼而成,悬浮剂采用99.99%高纯镁粉。AZ61变形镁合金成分如表1所示。

试验中悬浮剂通过保护气体由自制的粉末喷枪喷入悬浮杯中,悬浮杯内置在具有保温功能的电磁搅拌器中,然后在悬浮杯中进行电磁搅拌,将固体镁粉与镁合金母液均匀混合后浇注到金属铸型中。合金熔液的浇注温度为730℃,铸型的大小为 $\Phi 60\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 圆柱型试件,浇注前铸型加热到300℃左右。

影响悬浮浇注的主要因素有三个^[17]:一是悬浮剂的成分,悬浮剂的成分很大程度上决定了其浸润性;二是悬浮剂的质量百分比,悬浮剂太多,将会产生铸件的夹生,悬浮剂太少,将起不到内冷铁和形核的作用;三是悬浮颗粒的大小和形状,悬浮颗粒的大小直接影响到合金液的流动性和悬浮剂在金属液中的均匀性。此外浇注温度也是一个重要的影响因素。

本文在试验中采用与镁合金浸润性较好的镁粉作为试验中加入的悬浮剂,悬浮颗粒大小为150 μm ,悬浮剂的质量分数在变形镁合金悬浮铸造试验中的最佳值为2%,在搅拌时间分别0、1、2和3min的条件下进行试验,为了比较电磁-悬浮和电磁搅拌对合金的影响,进行了不加悬浮剂只进行搅拌的对比试验。

试样在铸锭的1/2处截取,金相试样先用250到1500目的砂纸打磨。再用金刚石膏研磨和含量为4% HNO_3 -96% C_2H_5OH 的试剂腐蚀,然后用MEF-3型光学显微镜观测微观组织,显微组织用Photoshop Cs软件处理后用直线截点法对晶粒尺寸进行测量。截取的铸锭根据GB/T16865-1997加工成 R_3 的拉伸试样,在MTS-810材料性能实验机上进行力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 微观组织

由图1可以看出,不加悬浮剂前,变形镁合金AZ61的析出相 $Mg_{17}Al_{12}$ 集中在晶界析出(图1a, 1c),且析出相连续粗大,当加入悬浮剂后,析出相在晶界呈断续分布(图1b);但析出相仍然比较粗大。当

表1 AZ61镁合金的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of AZ61 magnesium alloy (mass fraction, %)

Al	Zn	Fe	Si	Cu	Ni	Mg
5.6~6.2	0.8~1.1	<0.01	<0.01	<0.03	<0.005	Bal.

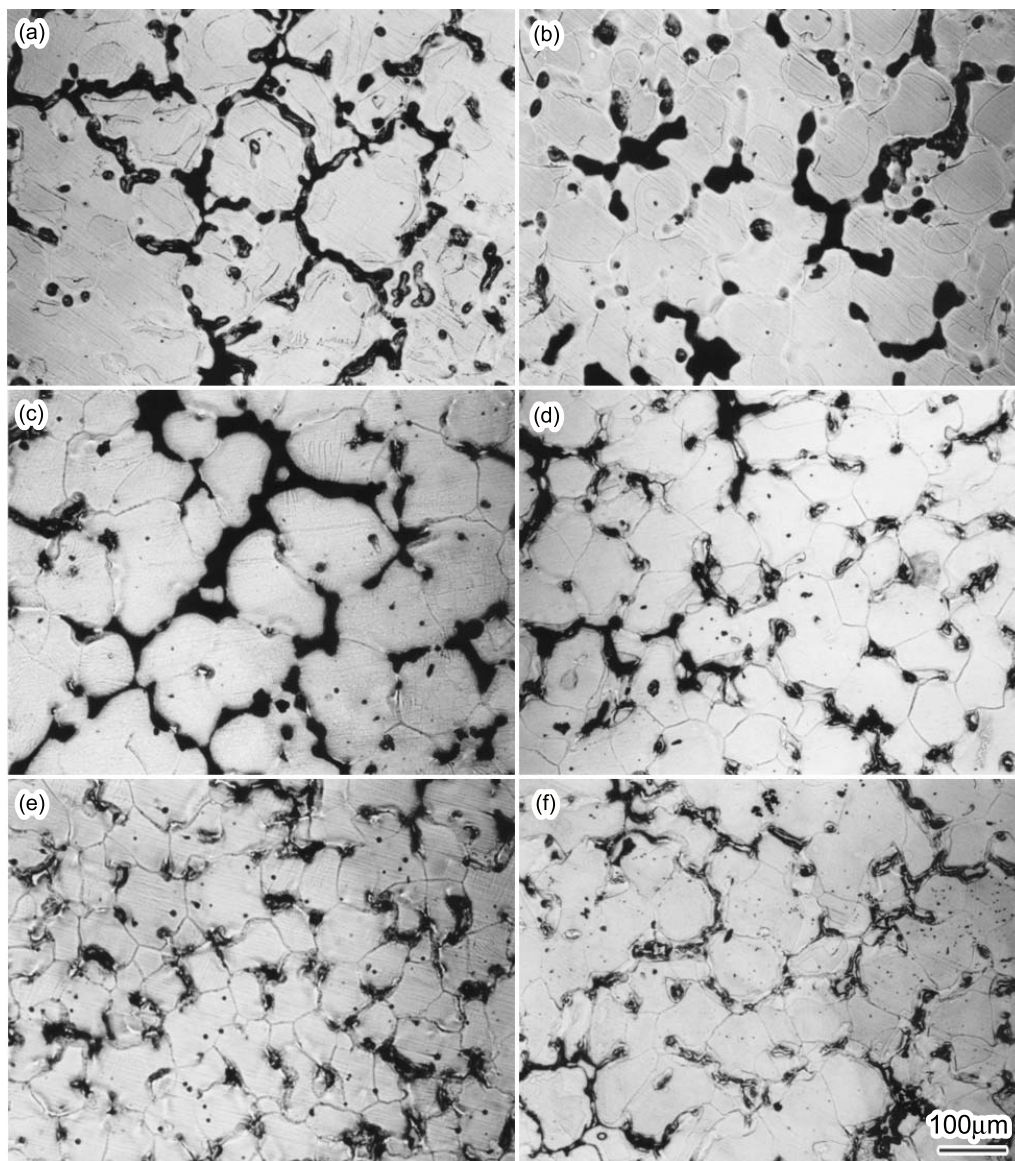


图 1 AZ61 镁合金的金相组织 [LHL1]

Fig.1 Optical microstructures after etching of AZ61 alloy. (a) Die casting, (b) suspension casting(suspension parcels 2%), (c) electromagnetic stirring(2 min), (d) electromagnetic suspension casting (1 min, suspension parcels 2%), (e) electromagnetic suspension casting (2 min, suspension parcels 2%), (f) electromagnetic suspension casting (3 min, suspension parcels 2%)

在合金液中加入悬浮剂同时又引入电磁搅拌时, 合金的晶粒明显得到细化, 并且析出相更加弥散和细小 (图 1d, 1e, 1f). 从金相组织分析中可以看到, 当搅拌时间为 2 min 时效果最佳 (图 1e).

2.2 晶粒度

合金的晶粒度大小与搅拌时间和悬浮剂的加入有关, 表 2 表示了不同条件下获得的镁合金晶粒度的尺寸, 从表 2 可以看出, 普通金属型铸造的晶粒度最大为 200~205 μm , 在不采用电磁搅拌的情况下, 加入悬浮剂后合金的晶粒度略有减小, 达到 125~130 μm ,

表明悬浮剂的加入可以细化晶粒, 在不加入悬浮剂的情况下, 仅对合金进行电磁搅拌对合金的晶粒度影响不大. 对比电磁搅拌时间对合金平均晶粒度的影响可以看出, 电磁搅拌明显改善了合金晶粒度大小, 特别是当搅拌时间为 2 min 时合金的平均晶粒度达到最小 57.5 μm , 是悬浮成型时的三分之一, 普通金属铸造的四分之一, 可见采用电磁搅拌加入悬浮颗粒的方法可显著细化镁合金的晶粒大小.

2.3 力学性能

由于镁是密排六方结构, 与面心立方和体心立方

表 2 试样晶粒度大小
Table 2 Grain degree of samples

Sample	Die casting	Suspension	Electromagnetic	ESC	ESC	ESC
		casting	stirring	t 1 min	t 2 min	t 3 min
		t 1 min SG 2%	t 2 min	SP 2%	SP 2%	SP 2%
Size of the grain/ μm	200~205	125~130	180~185	85~90	55~60	110~115

Note: ESC: Electromagnetic suspension casting, SP: Suspension parcels

表 3 镁合金的力学性能对比
Table 3 Mechanical properties of AZ61

Sample	Die casting	Suspension	Electromagnetic	ESC	ESC	ESC
		casting	stirring	t 1 min	t 2 min	t 3 min
		t 1 min SG 2%	t 2 min	SG 2%	SG 2%	SG 2%
σ_b/MPa	178	190	179	197	213	190
σ_s/MPa	97	101	98.5	115	124	102
$\delta/\%$	5.8	6.9	6.2	7.8	8.6	7.1

金属相比, 镁合金晶粒的大小对合金力学性能的影响非常大, 表 3 表征了 AZ61 变形镁合金在不同工艺下的力学性能, 从表 3 可以看出, 当电磁搅拌时间为 2 min, 悬浮剂质量分数为 2% 时, 材料的力学性能最佳, 抗拉强度比金属型铸造提高了约 20%, 屈服强度提高了约 30%, 延伸率提高了近 50%。

由 Hall-Petch 关系式 $\sigma_y = \sigma + k_y d^{1/2}$ 可知, 当晶粒尺寸减小时, 晶体比表面积增加, 使表面力 (表面张力和与周围晶粒的相互作用力) 增加^[18]。表面张力和周围晶粒的相互作用力会引起晶粒表面层晶格的畸变。由于表面力的影响, 使晶粒界面附近产生了难变形区。对多晶体来说, 晶粒越细则相应的难变形区越大, 若使其产生滑移, 需施加较大的力, 即表现为变形抗力增加。变形抗力增加意味着材料强度、伸长率等力学性能提高, 对于电磁-悬浮铸造来说, 悬浮剂加入到合金母液中, 在熔化的过程中吸收了大量的液相原子, 形成了大量的对形核有催化作用的现成界面, 电磁搅拌力使这些形核质点在合金母液中充分弥散, 这样, 随着金属液的凝固就形成了合金的细晶组织 (如图 1e 所示), 合金的力学性能得到了大大提高。

2.4 讨论和分析

由于加入的悬浮剂是纯镁颗粒, 晶格常数与合金的相同, 所以与合金液有良好的浸润性。当悬浮剂加入到过热的金属液中时, 相当于加入大量的内冷铁, 增大了合金的过冷度, 改变了合金的平衡凝固结晶模式, 枝晶来不及长大, 网状共晶组织的析出量减少而形成大量的等轴晶^[19]。悬浮剂的加入使合金液中形成了大的能量起伏和成分起伏, 有助于形成细晶组织

^[20]。分析悬浮剂细化晶粒的机理主要有以下几个方面的原因:

(1) 由于悬浮剂作为内冷铁的作用吸收合金液的热量, 使金属液整体产生一个过冷度。在此过冷度下, 合金液中原子集合体的稳定性得到提高, 在整个合金液中, 就由此类原子集合体开始形成结晶核心并进一步长大。因此, 在此处于过冷状态下的合金液中, 就能产生出新的并进一步长大的晶核。

(2) 当悬浮剂加入合金液中, 在瞬间悬浮剂质点周围的合金液温度会降低, 并且会以悬浮剂质点为中心形成一个凝固壳层。随着悬浮剂质点与合金液热量的交换, 凝固壳又熔化形成原子集合体, 当达到一定的过冷度, 这些原子集合体就会聚合长大而形成大量的结晶核心。

(3) 在悬浮剂与合金液的热作用的过程中, 由于悬浮剂是纯镁的成分, 合金液和悬浮剂的液相线的温度相差不大, 所以悬浮剂在液相线附近具有较高的热稳定性, 在成分接近于纯镁的悬浮剂和合金母液的浓度差使悬浮剂颗粒产生增 Al 现象, 并相应地降低了悬浮剂周围合金的含 Al 量, 此时含 Al 低的合金的液相线温度有些提高, 这将引起合金液的过冷, 这种成分过冷将导致合金液中悬浮剂附近形成大量的结晶中心, 所以悬浮剂与合金液微观作用的特点将使其所形成的微观不均匀系统的结晶速度有很大提高。

电磁搅拌的引入加速了悬浮剂和合金母液的均匀混合, 有效限制了由于机械搅拌而给合金液带来的杂质和氧化夹杂, 电磁搅拌避免了悬浮剂在合金液中的聚集“搭桥”现象和悬浮剂在铸件中的夹生, 电磁搅

拌力使悬浮剂质点在合金母液中分散更加弥散, 更有利于微观不均匀系统的形成, 从而加速了结晶速度, 提高了形核率, 电磁搅拌形成的强迫对流使熔体形核率增加, 非匀质晶核数量提高必然带来晶体尺寸的细化. 电磁搅拌力对新生晶核的振荡作用使新生晶核松动, 晶核的破碎促使更多的形核质点形成. 从图 1 和表 1 分析得知, 并不是搅拌的时间越长越好, 过长的搅拌产生的电磁感应热几乎完全熔化悬浮剂而达不到加入的效果, 就达不到加速形核细化晶粒的作用.

3 结 论

1. 镁颗粒作为悬浮剂与合金液微观作用的特点使其所形成的微观不均匀系统的结晶速度有很大提高, 抑制了网状共晶组织的形成, 细化了析出相 $Mg_{17}Al_{12}$, 并且使析出相在基体上的分布更加弥散.

2. 电磁搅拌加速了悬浮剂和合金母液的均匀混合, 避免了悬浮剂在合金液中的聚集“搭桥”现象和悬浮剂在铸件中的夹生, 电磁搅拌形成的强迫对流使熔体的形核率增加, 提高了结晶速率, 有利于细晶组织的形成.

3. 在加入 2% 质量分数的悬浮剂, 搅拌时间为 2 min 时效果最佳, 析出相明显细小, 平均晶粒度为 $57.5 \mu\text{m}$, 是悬浮成型时的三分之一, 为普通金属型铸造的四分之一; 对比金属型铸造, 抗拉强度和屈服强度分别提高了约 20% 和 30%, 延伸率则提高近 50%.

参 考 文 献

- CHEN Zhenhua, YAN Hongge, CHEN Jihua, *Magnesium Alloys* (Beijing, Chemical Industry Press, 2004) p.1 (陈振华, 严红革, 陈吉华, 镁合金 (北京, 化学工业出版社, 2004) p.1)
- LIU Zheng, WANG Yue, WANG Zhongguang, Developing trends of research and application of magnesium alloys, *Chinese Journal of Materials Research*, **14**(5), 450(2000) (刘 正, 王 越, 王中光, 镁基轻质材料的研究与应用, 材料研究学报, **14**(5), 450(2000))
- N.V.Ravi Kumar, J.J.Blandan, C.Desrayaud, Grain refinement in AZ91 magnesium alloy during thermo mechanical processing, *J. Materials and Engineering*, **A359**, 150(2003)
- WU Xia, LIU Yi, Super plasticity of coarse-grained magnesium alloy, *J. Scripta Materialia*, **46**, 269(2002)
- Zenji Horita, Takayoshi Fajinami, Langdon T. G., The potential for scaling ECAP: effect of sample size on grain refinement and mechanical properties, *Materials Science and Engineering*, **A318**, 34(2001)
- J.R.Bowen, A.Gholinia, S.M.Roberts, Analysis of the billet deformation behavior in equal channel angular extrusion, *J. Materials Science and Engineering*, **A287**, 87(2000)
- Y.C.Lee, A.K.Dahle, D.H.Sbjohn, Grain refinement of magnesium, *Magnesium Technology 2000*, 211(2000)
- Yosuke Tamura, Tadashi Haitani, Eiji Yano, Grain refinement of high purity Mg-Al alloy ingots and influences of minor amounts of iron and manganese on cast grain size, *J. Materials Transactions*, **43**(11), 2784(2002)
- Qinglin Jin, Jeong-pil Eom, Su-Gun Lin, Won-Wook Park, Bong-Sun You, Grain refining mechanism of a carbon addition method in a Mg-Al magnesium alloy, *J. Scripta Materialia*, **49**, 1129(2003)
- Ma Qian, P.Cao, Discussions on grain refinement of magnesium alloys by carbon inoculation, *J. Scripta Materialia*, **52**, 415(2005)
- L.Lu, A.K.Dahle, D.H.StJohn, Grain refinement efficiency and mechanism of aluminium carbide in Mg-Al alloys, *J. Scripta Materialia*, **53**, 517(2005)
- Mark A. Easton, Andreas Schiffli, Ji-Yong Yao, Helmut Kaufmann, Grain refinement of Mg-Al(-Mn) alloys SiC additions, *J. Scripta Materialia*, **55**, 379(2006)
- Y.C.Lee, A.K.Dahle, D.H.Sbjohn, The role of solute in grain refinement of magnesium, *J. Metallurgical and Materials Transaction*, **A31**, 2895(2000)
- Wang Qudong, Chen Wenzhou, Ding Wenjiang, Effect of Sb on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy, *J. Metallurgical and Materials Transactions*, **A32**, 787(2001)
- Yuan Guangyin, Sun Yangshan, Ding Wenjiang, Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy, *J. Materials Science and Engineering*, **A308**, 38(2001)
- V.A.Efimov, Suspension casting technological fundamentals, 48th International Foundry Congress (Varna, Bulgaria, 1981) p.23
- WANG Jinhua, *Suspension Casting* (Beijing, Defence Industry Press, 1982) p.1-2 (王金华, 悬浮铸造 (北京, 国防工业出版社, 1982) p.1-2)
- K.Kubota, M.Mabuchi, K.Higashi, Review processing and mechanical properties of fine-grained magnesium alloys, *Journal of Materials Science*, **34**(10), 4311(1999)
- WANG Hongxia, CHANG Yanhong, XU Lin, The effect of suspension casting on the microstructure and properties of ZA27, *Research Studies on Foundry Equipment*, (2), 5(2002) (王红霞, 常艳红, 徐 林, 悬浮铸造对 ZA27 合金组织性能的影响, 铸造设备研究, (2), 5(2002))
- ZHOU Chunming, FENG Jianhua, LONG Wenyuan, The effect of floating casting on the structure heredity of Al-Cu alloys, *Journal of Nanchang Institute of Aeronautical Technology*, (4), 13(1998) (周春明, 冯建华, 龙文元, 悬浮浇铸对铝铜合金组织遗传性的影响, 南昌航空工业学院学报, (4), 13(1998))