

Mn 元素对高纯 Mg-3Al 合金晶粒尺寸的影响

王春建, 金青林, 周 荣, 蒋业华

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 研究 Mn 元素对高纯 Mg-3Al(质量分数, %)合金晶粒尺寸的影响。结果表明: 当合金中的 Mn 元素含量小于 0.21%(质量分数)时, 合金的晶粒尺寸变化不大; 但当 Mn 元素含量大于 0.21%时, Mn 元素的存在则使合金的晶粒尺寸迅速增大; Mn 元素的作用主要与影响熔体中含碳晶核的形核能力有关; 当 Mn 元素的含量小于其溶解度时, Mn 元素对含碳晶核的形核能力影响不大, 但当 Mn 元素的含量达到或超过其溶解度时, Mn 元素对含碳晶核的影响迅速增大, 最终导致含碳晶核的形核能力降低, 引起晶粒粗化。

关键词: 镁合金; Mn; 晶粒细化; 异质形核

中图分类号: TB31 文献标志码: A

Effect of Mn on grain size of high-purity Mg-3Al alloys

WANG Chun-jian, JIN Qing-lin, ZHOU Rong, JIANG Ye-hua

(Faculty of Material Science and Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The effect of Mn on the grain size of high-purity Mg-3Al (mass fraction, %) alloys was investigated. The results show that the grain sizes of high-purity Mg-3Al alloys changes little when the Mn content is lower than 0.21% (mass fraction), while the grains are coarsened when Mn content is higher than 0.21%. The effect of Mn is relative to the heterogeneous nucleation of carbon-containing cores in the melt. When Mn content is low and dissolves into the melt, the nucleating potent of carbon-containing cores would not be influenced basically. But when Mn content in the melts is close to or higher than its solubility, the nucleating potent of the cores is decreased by Mn addition, and the grains are coarsened.

key words: magnesium alloy; Mn; grain refinement; heterogeneous nucleation

Mg-Al 系合金是目前工业中使用量最大的镁合金系列。但该类镁合金的铸造件在生产过程中常常由于初生枝晶过分粗大, 导致疏松、偏析、热裂等铸造缺陷的发生^[1-3]。因此, 控制得到细致均匀的等轴晶组织是改善 Mg-Al 系合金铸造性能和提高合金铸锭质量的重要途径。研究表明^[3-4], 杂质元素如 Mn、Fe 等是影响 Mg-Al 合金晶粒尺寸的重要因素。

早在 20 世纪中期, NELSON 等^[4]就曾报道, Mn 和 Fe 等杂质元素含量非常低的高纯 AZ92 合金具有

“本能晶粒细化”的现象, 当保持 Mn 元素含量不变而增加合金中的 Fe 元素时, 合金的晶粒尺寸迅速增加, 但当保持 Fe 元素含量不变而只增加 Mn 元素时 (0.09%~0.35%), 合金的晶粒尺寸变化不大。

近年来, HAITANI 等^[5]对 Mn 元素在高纯 Mg-Al 合金中的作用进行了重新评估。与 NELSON 等^[4]的观察相反, HAITANI 等^[5]的研究结果表明, Mn 元素能够引起高纯 Mg-9Al 合金晶粒尺寸的明显增加。他们在高纯合金凝固后的组织中发现许多含有 Al、C 和 O

元素的颗粒,认为这种颗粒有可能就是引起“本能晶粒细化”现象的晶核物质,当添加 Mn 元素时,Mn 元素能够与这样的晶核物质发生化学反应,形成 Mn-Al-C 等形核能力较差的化合物,从而减少熔体中有效晶核的数量,引起晶粒的粗化。

CAO 等^[6]认为,高纯 Mg-Al 合金中的晶核物质有可能是 Al_4C_3 ,因为 Al_4C_3 很容易与水发生反应,所以在试样研磨抛光过程中很容易引入 O 元素,而 TAMURA 等^[4]发现的 Al-C-O 颗粒恰好为 Al_4C_3 的存在提供了证据。在处理工业用 Mg-Al 合金的晶粒粗大以及高纯 Mg-Al 合金的“本能晶粒细化”现象的矛盾时,CAO 等^[6]认为,由于工业用 Mg-Al 合金中一般含有一定量的杂质元素如 Mn、Fe 等,这样的杂质元素能够与 Al_4C_3 晶核发生化学反应,形成形核能力较差的化合物,最终导致晶核有效性的降低,引发晶粒粗化现象的发生。但 CAO 等^[7]在特别研究 Mn 元素对高纯 Mg-Al 合金组织的影响时发现,如果 Mn 元素以 Al-60Mn 中间合金的形式加入到合金熔体中,则 Mn 元素的添加却将导致高纯 Mg-Al 合金组织的明显细化等。

Mn 元素是 Mg-Al 合金中最常见的杂质元素之一。但迄今为止,关于 Mn 元素在 Mg-Al 合金晶粒生长过程中的作用,还没有形成一个明确、统一的认识。而有关这一问题的研究,势必会促进人们对 Mg-Al 合金凝固过程的理解,从而对细化 Mg-Al 合金的凝固组织进而提高合金的铸锭质量和力学性能等具有重要的意义。

本文作者主要研究 Mn 元素对高纯 Mg-3Al 合金晶粒尺寸的影响。通过对凝固组织的观察与分析以及对凝固过冷度的采集处理等,对 Mn 元素的影响机理进行分析与讨论。

1 实验

实验用高纯 Mg-3Al 合金由高纯镁(99.97%)、高纯铝(99.99%)熔制而成。先将称量好的纯镁锭放入 MgO 坩埚内随炉升温至 700 ,待其熔化后将熔体温度调整至 780 ,再将称量好的纯铝锭放入熔体中,保温 10 min 后对熔体进行充分搅拌,使 Al 元素在熔体中扩散均匀。熔炼过程在 5 kW 电阻炉内进行,为防止燃烧,熔炼时采用 SF_6+CO_2 +空气混合气体进行保护。

将称量好的无水 $MnCl_2$ 用铝箔包裹,然后用一特制的钟罩将其压入熔体中,待反应完毕后,对熔体进

行充分搅拌,然后再保温 15 min,将熔体浇入一钢制模具中,最终制得尺寸为 $d35\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ 的合金金属棒。在实验过程中,使用温度记录仪记录下熔体凝固时的温度变化。

合金中的 Mn 元素含量通过 ICP 法进行测定。合金组织检测试样从金属棒中部截取,经研磨抛光后,用硝酸+乙酸+苦味酸+水配制而成的混合溶液进行腐蚀。试样组织的观察与分析通过光学显微镜、扫描电子显微镜和能谱分析等工具进行。

2 实验结果

高纯 Mg-3Al 合金的组织以及 Mn 元素的添加对合金组织的影响如图 1 所示。由图 1 可知,高纯 Mg-3Al 合金的铸造组织由镁晶粒与离异共晶 β 相($Al_{12}Mg_{17}$)组成,由于高纯 Mg-3Al 合金晶粒尺寸非常细小,等轴晶的枝干不发达,所以大量的 β 相主要分布在晶界附近;随着 Mn 元素含量的增加,镁晶粒尺寸逐渐变大,等轴晶的枝干也逐渐发展起来,最终导致共晶 β 相分散开来。

Mn 元素对高纯 Mg-3Al 合金晶粒尺寸的影响如图 2 所示。由图 2 可知,Mn 元素含量的增加能够引起高纯 Mg-3Al 合金晶粒尺寸的明显增加。高纯 Mg-3Al 合金的平均晶粒直径仅约为 100 μm ,但当 Mn 元素含量增加到 0.58%时,合金的平均晶粒直径已达到约 480 μm 。且由图 2 可以看出,当 Mn 元素含量小于 0.21%时,Mn 元素的增加对合金晶粒尺寸的影响并不明显,合金晶粒的平均直径均控制在 200 μm 以下,但当 Mn 元素含量超过 0.21%时,Mn 元素含量的增加则引起晶粒尺寸的明显增加。

3 分析与讨论

根据经典凝固理论,一般铸造条件下熔体的凝固形核过程均为异质形核过程,即借助外来异质核心形成晶核的过程,因此熔体中的杂质越多,凝固过程中的异质形核的基底越多,异质形核率也越高,凝固后的组织越细化。但也有研究指出^[8-9],当熔体中的杂质元素含量非常低时,熔体在凝固过程中能够获得较大的过冷度,从而能够增加熔体凝固时的热力学驱动力,减小异质形核的困难程度,同样也能促进熔体的异质形核,进而细化组织。

图 3 所示为 Mn 元素添加前、后高纯 Mg-3Al 合

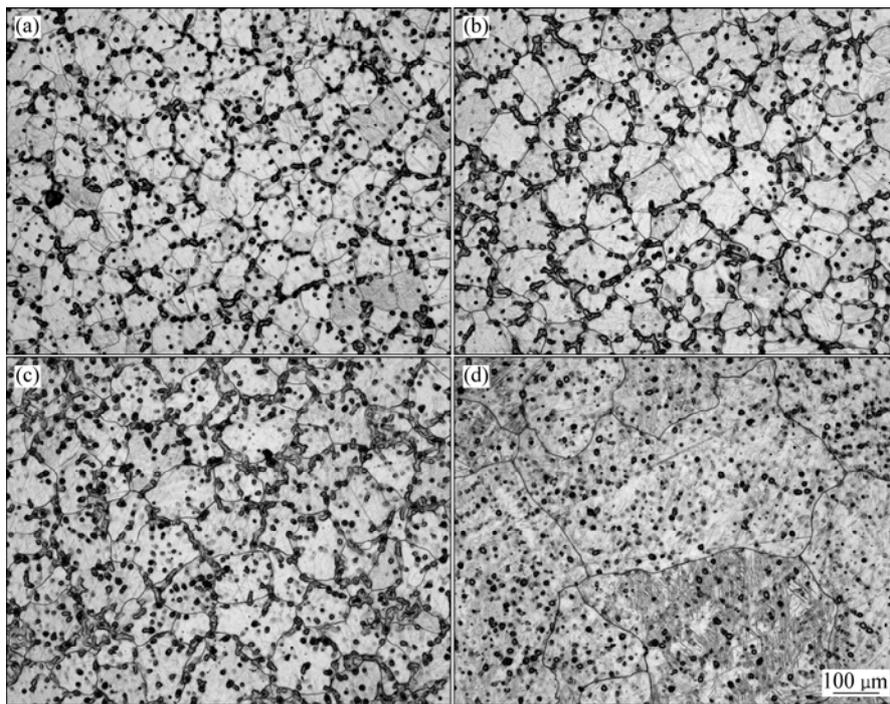


图 1 Mn 元素含量不同时高纯 Mg-3Al 合金的组织形貌

Fig.1 Microstructures of high-purity Mg-3Al alloys with different mass fractions of Mn: (a) Mg-3Al; (b) 0.096%Mn; (c) 0.21%Mn; (d) 0.58%Mn

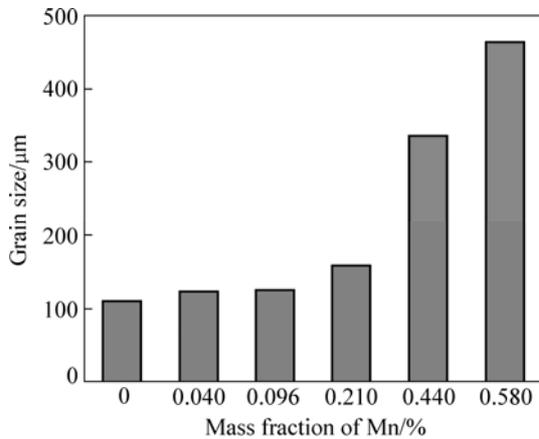


图 2 Mn 元素对高纯 Mg-3Al 合金晶粒尺寸的影响

Fig.2 Effect of Mn content on grain size of high-purity Mg-3Al alloys

金熔体的冷却曲线。由图 3 可知, 高纯 Mg-3Al 合金在凝固时所能获得的过冷度(Δt)不足 0.2, 但若熔体中存在 0.58%Mn 时, 合金熔体的凝固过冷度增加到约 1.2。由此可以判断, 高纯 Mg-3Al 合金的“本能晶粒细化”现象与高纯熔体能够获得较大过冷度进而导致组织细化的现象不同。

除此之外, 由经典凝固理论可知, 根据凝固过冷度的变化还能够判断熔体异质形核的困难程度。由图 3 还可看出, 高纯 Mg-3Al 合金的异质形核能够在小过

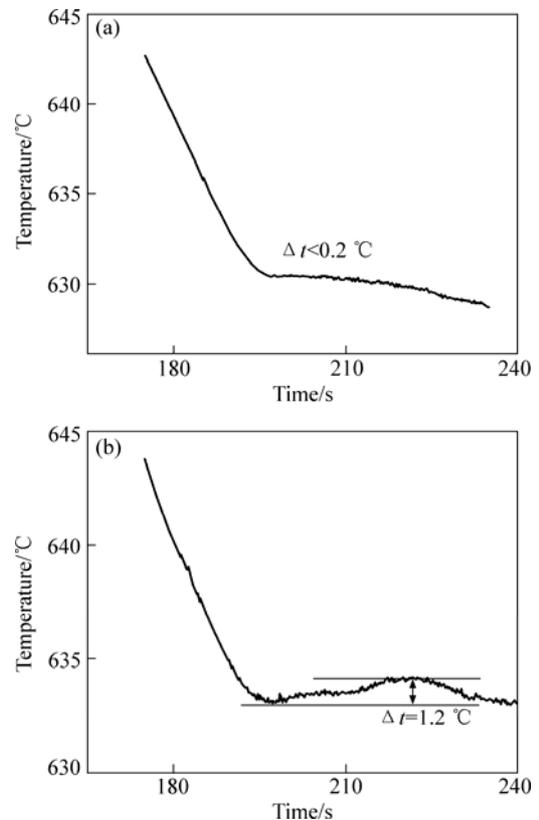


图 3 Mn 元素添加前、后高纯 Mg-3Al 合金熔体的冷却曲线

Fig.3 Cooling curves of high-purity Mg-3Al alloy before and after addition of Mn: (a) Mg-3Al; (b) Mg-3Al+0.58%Mn

冷度时发生,这表明高纯 Mg-3Al 合金凝固时所需的热力学驱动力小,熔体的异质形核较容易,熔体中的异质核心形核效率高;当向高纯合金中添加 0.58%Mn 时, Mn 元素的存在增大了熔体凝固时的过冷度,这表明熔体凝固时所需的热力学驱动力增加,异质形核的困难性增加,异质核心的形核效率减小。因此,高纯 Mg-3Al 合金的“本能晶粒细化”现象以及 Mn 元素对合金凝固组织的影响,很有可能与熔体中的异质核心的性质变化有关。

关于高纯 Mg-Al 合金中的异质核心的化学组成及性质,迄今为止还没有充分的资料进行说明和证实,这主要是由于异质核心的检测很困难。例如,除了 HAITANI 等^[5]曾在 Mg-Al 合金中发现过含有 Al、C 和 O 元素的类似晶核的颗粒外,其他的学者如 CAO 等^[6]都没有发现过相关的颗粒存在。本实验过程中也没有检测到类似晶核的物质。高纯 Mg-3Al 合金的微观组织如图 4 所示。但尽管如此,由于“本能晶粒细化”现象与碳质孕育法细化现象非常类似,例如都只发生在 Mg-Al 系合金中,且合金中都含有微量的 C 等^[6,10],所以在广泛认同碳质孕育法的细化作用主要是由

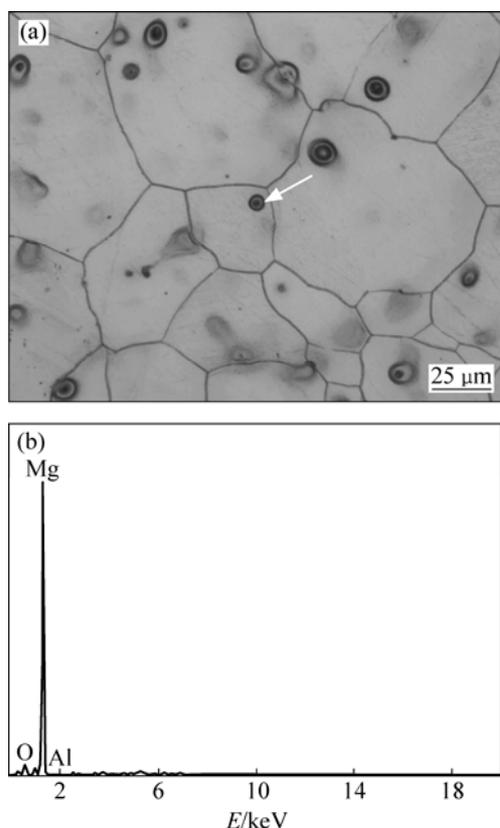


图 4 高纯 Mg-3Al 合金组织(a)以及 β 相($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, 箭头所示)能谱分析(b)

Fig.4 Microstructures of high-purity Mg-3Al alloys (a) and EDS analysis of β phase (b)

Al-C 或 Al-C-O 等含碳晶核引起的基础上^[3, 10-11], HAITANI^[5]等和 CAO 等^[6]都相信“本能晶粒细化”现象也最有可能是由相同类型的晶核导致,即高纯熔体中的微量的 C 能够与 Al 相互作用,生成 Al-C 等含碳晶核,从而促进合金组织的细化。

当向高纯 Mg-Al 合金熔体中添加 Mn 元素时,许多学者的研究均表明, Mn 元素的存在能够影响含碳晶核的性质或结构^[6,12]。例如, KURFMAN 等^[12]研究认为,在有 Mn 等杂质元素存在的 Mg-Al 合金熔体中,要保持 Al-C 等含 C 晶核的表面完全洁净是非常困难的, Mn 元素很容易沉积在含碳晶核的表面,导致化学吸附层的出现;当熔体中的 Mn 元素含量非常低时, Mn 元素的存在对含 C 晶核的表面结构的影响不大;但当 Mn 元素含量较高时, Mn 元素有可能引起含碳晶核表面结构的很大变化,从而导致含碳晶核形核能力的降低,进而引发合金组织的粗化。

事实上,热力学计算表明^[13],在 Mg-Al 合金的熔炼温度范围内, Mn 元素与 C 元素发生化学反应时的 Gibbs 自由能远远小于 0,这表明 Mn 元素与 C 元素有发生反应的可能性,因此,由于化学吸附而存在于 Al-C 等含碳晶核表面的 Mn 元素,有可能通过原子扩散的方式或者直接的化学反应参与到晶核的表面层中^[14],并由此在含碳晶核的表面形成一个以 Mn-Al-C 等三元化合物为主要成分的表面层。KURFMAN^[12]认为,此类 Mn-Al-C 化合物的组成与性质并不是固定不变的,而是随着熔体中 Mn 元素含量的变化而变化,当熔体中的 Mn 元素含量很低时,其晶格结构与含碳晶核相比变化不大,但当 Mn 元素含量增大时, Mn-Al-C 化合物的性质和晶格结构势必会朝向 Mn、Al 摩尔比较高的 Mn-Al-C 或 Mn-Al 化合物发展,例如由密排六方晶格结构的 Al_4C_3 发展为面心立方晶格结构的 MnAl_3C 等,从而能够造成 Al-C 晶核的表面结构或性质发生较大的变化,导致晶核与镁的晶格错配度大大增加,由此降低含碳晶核的形核能力,并最终引起晶粒的粗化。

需要指出的是,由于 Al-C 晶核的寻找存在困难,因此, Mn-Al-C 化合物表面层的性质变化很难得到实验结果的支持,但由本研究结果可知(见图 2),当合金中的 Mn 元素含量较低时($< 0.21\%$), Mn 元素对合金晶粒尺寸的影响不大;而当 Mn 元素含量较高时($> 0.21\%$), Mn 元素的增加则引起合金晶粒尺寸的迅速增加,这一现象与 KURFMAN^[12]对 Mn-Al-C 化合物性质的分析吻合较好,因此可间接证实 KURFMAN 的分析具备合理性。

此外,图 2 所示的实验现象似乎显示在高纯

Mg-Al合金中Mn元素的含量存在一临界值,当Mn元素含量低于临界值时,Mn元素不会造成组织的变化;但当Mn元素含量超过临界值时,Mn元素则能够引起合金晶粒尺寸的明显增加。结合KURFMAN等的分析可知,如果Mn元素对合金组织的影响主要与Mn元素影响含碳晶核的性质或结构有关,则本实验结果表明,这一影响与Mn元素在合金熔体中的临界含量之间存在重要的联系。

由图2可知,Mn元素在高纯Mg-3Al合金熔体中的临界含量约为0.21%。当Mn元素的含量低于或高于0.21%时,合金组织的变化如图5所示。

由图5可知,当合金中的Mn元素含量低于0.21%时(如Mn含量为0.096%),合金的组织主要由镁晶粒以及共晶 β 相组成;当Mn元素含量增加到0.21%时,组织中开始出现少量的条状或块状的含Mn粒子(见图4中箭头所指);如果Mn元素的含量继续增加,则组织中含Mn粒子的数量也继续增加。由此可见,Mn元素的临界含量直接影响到合金组织中的含Mn粒子的析出。

根据LIU等^[15]计算的Mg-Al-Mn-Fe伪二元相图的分析可知,当Fe元素含量为0.005%时,在Mg-3Al合金的凝固温度范围内,Mn元素的溶解度为0.2%附

近^[15]。本实验使用的高纯合金成分与LIU等的相图计算过程中使用的合金成分类似(本实验使用的高纯合金中Fe元素含量约为0.002%),由此可以推断,在本实验条件下,Mn元素在高纯Mg-3Al合金中的溶解度也在0.20%附近。当Mn元素含量低于0.20%时(如Mn含量为0.096%),Mn元素的含量尚未达到其溶解度,因此组织中也就没有含Mn粒子的析出,如图5(a)所示,但当Mn元素含量为0.20%附近时(0.21%),由图5(b)可知,合金组织中已经有少量的含Mn粒子析出,这说明此时的Mn元素含量已经达到或超过其在合金熔体中的溶解度,在此基础上如果继续增加合金中的Mn元素含量,则合金组织中有大量的含Mn粒子出现,结果如图5(c)所示。

结合图2和5的实验结果及分析可知,Mn元素在高纯Mg-3Al合金中的临界含量事实上指的是Mn元素的溶解度。只有当合金中的Mn元素含量超过其溶解度时,合金的组织才被明显的粗化。这说明Mn元素对含碳晶核的影响也主要发生在当Mn元素的含量达到或超过其溶解度时。

由此,本实验现象可作以下解释:当合金熔体中的Mn元素含量小于其溶解度时,Mn元素溶解在合金熔体中,此时Mn元素对含碳晶核表层的影响不大,

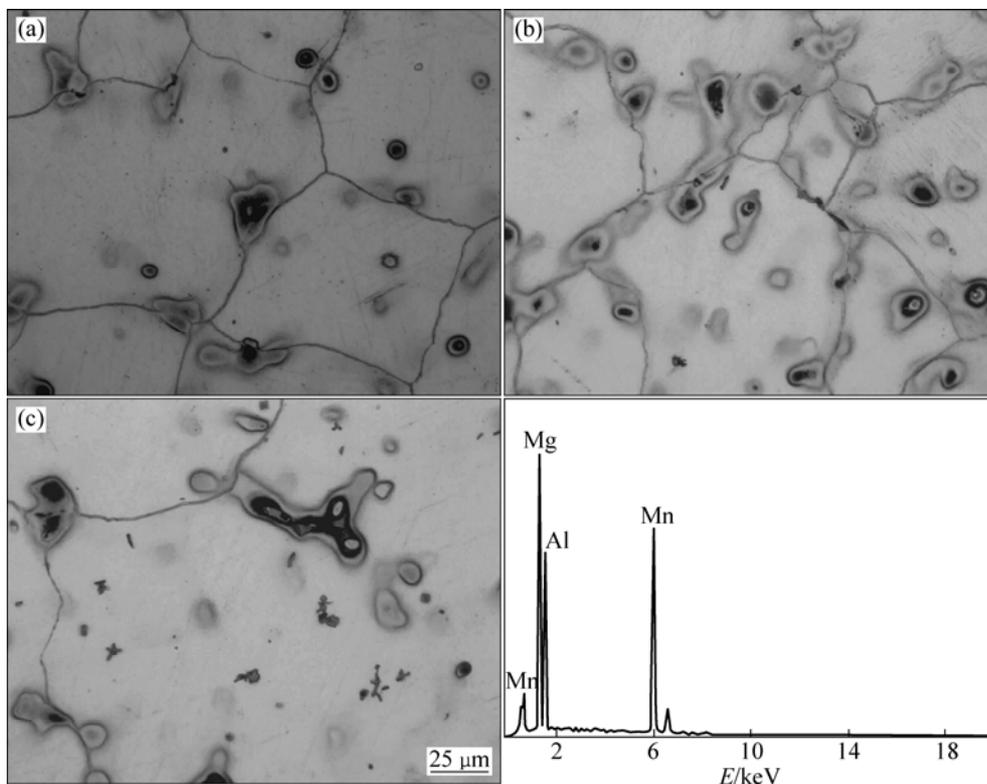


图5 添加Mn元素后高纯Mg-3Al合金的显微组织含Mn粒子的能谱分析

Fig.5 Microstructures of high-purity Mg-3Al alloys after adding Mn and EDS analysis of Mn-containing particles: (a) 0.096%Mn; (b) 0.21%Mn; (c) 0.44%Mn; (d) EDS pattern

含碳晶核的形核能力变化不大,因此,Mn元素的存在对合金凝固组织的影响也不大;但随着Mn元素含量的增加,Mn元素对含碳晶核表面层的影响迅速增加,当Mn元素的含量达到其溶解度时,Mn元素的存在严重影响含碳晶核表层结构或化学性质,从而导致含碳晶核的有效性大大降低,引起晶粒的粗化;若Mn元素的含量继续增加,则在熔体降温过程中,达到过饱和的Mn元素含量增加(过程中伴随着大量含Mn粒子的析出),形核能力受到严重影响,含碳晶核的数量也增加,最终导致熔体中的有效晶核的数量大幅减少,进一步促进晶粒的粗化。

4 结论

1) 当Mn元素的含量低于其溶解度时,Mn元素主要以原子形态溶解在合金熔体中,此时的Mn元素对含碳晶核的影响不大,合金凝固后的晶粒尺寸变化不大。

2) 当Mn元素的含量达到或超过其在合金熔体中的溶解度时,Mn元素的存在严重影响含碳晶核的形核能力,最终导致熔体中的有效晶核数量的减少,引起晶粒粗化。

REFERENCES

- [1] 刘子利, 沈以赴, 李子全, 王 蕾. 铸造镁合金的晶粒细化技术[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1): 146-149.
LIU Zi-li, SHEN Yi-fu, LI Zi-quan, WANG Lei. Review of the grain refinement technology of cast magnesium alloys[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22(1): 146-149.
- [2] 李亚维, 宇文建鹏, 张 妍. 镁及其合金组织细化方法研究现状[J]. 热加工工艺, 2005(12): 74-76.
LI Ya-wei, YUWEN Jian-peng, ZHANG Yan. Survey of structural refinement methods of magnesium and magnesium alloys[J]. Hot Working Technology, 2005(12): 74-76.
- [3] STJOHN D H, MA Q, EASTON M A, CAO P, HILDEBRAND Z. Grain refinement of magnesium alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(7): 1669-1679.
- [4] NELSON C E. Grain size behavior in magnesium casting alloys[J]. Transactions of American Foundrymen's Association, 1948, 56: 1-23.
- [5] HAITANI T, TAMURA Y, YANO E. Grain refining mechanism of high-purity Mg-9 mass%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.
- [6] CAO P, MA Q, STJOHN D H. Native grain refinement of magnesium alloys[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(7): 841-844.
- [7] CAO P, MA Q, STJOHN D H. Effect of manganese on grain refinement of Mg-Al based alloys[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(11): 1853-1858.
- [8] 黄 诚, 宋 波, 毛璟红, 赵 沛. 铁液非均质形核的热力学研究[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(2): 127-130.
HUANG Cheng, SONG Bo, MAO Jing-hong, ZHAO Pei. Thermodynamics of heterogeneous nucleation of liquid iron in solidification[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2003, 25(2): 127-130.
- [9] 黄 诚, 宋 波, 毛璟红, 林 勤, 赵 沛. 铁液洁净度对凝固热力学参数的影响[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(4): 9-11.
HANG Cheng, SONG Bo, MAO Jing-hong, LIN Qin, ZHAO Pei. Dependence of thermodynamic parameters of solidification on liquid iron cleanliness[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2003, 15(4): 9-11.
- [10] QIAN M, CAO P. Discussions of grain refinement of magnesium alloys by carbon inoculation[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(5): 415-419.
- [11] 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(15): 408-411.
- [12] KURFMAN V B. Nucleation catalysis by carbon additions to magnesium alloys[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1961, 221: 540-546.
- [13] 梁连科, 车荫昌, 杨 怀, 李宪文. 冶金热力学与动力学[M]. 沈阳: 东北工学院出版社, 1990: 318-326.
LIANG Lian-ke, CHE Yin-chang, YANG Huai, LI Xian-wen. Thermodynamics and kinetics of metallurgy[M]. Shenyang: Northeast University of Technology Press, 1990: 318-326.
- [14] CAO P, MA Q, STJOHN D H. Mechanism for grain refinement of magnesium alloys by superheating[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(7): 633-636.
- [15] LIU M, UGGOWITZER P J, NAGASEKHAR A V, SCHMUTZ P, EASTON M, SONG G L, ATRENS A. Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg-Al alloys[J]. Corrosion Science, 2009, 51(3): 602-619.

(编辑 龙怀中)