

Mg-3Sn-1Mn 合金连续流变成形组织形成机理

赵占勇, 管仁国, 黄红乾, 曹富荣, 戴春光

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 利用连续流变成形实验机制备断面为 5 mm×50 mm 的 Mg-3Sn-1Mn 镁合金型材, 研究辊靴型腔中的合金组织及其形成机理。结果表明: 合金熔体首先在轧辊和靴子表面异质形核。当轧辊表面比较粗糙时, 合金在轧辊表面异质形核能力较强, 利于枝晶的形成; 在轧辊剪切/冷却作用下, 枝晶发生破碎形成自由晶, 枝晶破碎主要由枝晶臂剪切断裂机制和枝晶臂熔断机制引起; 自由晶在生长过程中, 由于合金熔体内部的层流剪切作用, 自由晶进一步被破碎, 晶粒周围溶质分布趋于均匀, 其散热择优方向也不明显, 沿各个方向生长机会均等, 晶粒以球状晶或等轴晶形式长大。

关键词: 镁合金; 连续流变成形; 半固态; 组织; 机理

中图分类号: TG 111.4; TG 244.1

文献标志码: A

Microstructure formation mechanism of Mg-3Sn-1Mn alloy during continuous rheo-forming process

ZHAO Zhan-yong, GUAN Ren-guo, HUANG Hong-qian, CAO Fu-rong, DAI Chun-guang

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Mg-3Sn-1Mn alloy profiles with cross-section size of 5 mm×50 mm were prepared by the continuous rheo-forming process, and the microstructures and formation mechanisms of the alloy in the roll-shoe gap were investigated. The results show that the heterogeneous nucleation of the alloy occurs firstly on the surface of roll-shoe. When the roll surface is rough, the heterogeneous nucleation capability of the alloy is stronger on the roll surface, which is favorable to the formation of dendrites. The dendrites are broken up to form free grains under the action of cooling/shearing of the roll. The dendrite fragmentation is caused by the shearing fracture mechanism of dendritic arms and the blowing-out mechanism of dendritic arms. During the growing process of free grains, because of laminar shearing caused by the roll, the free grains are broken up further, the solute distribution around free grains is homogenous, the preferred orientation of heat dissipation is not obvious, the growing chances of grains are equal in all directions, and the grains grow in globular or equiaxed form.

Key words: magnesium alloy; continuous rheo-forming; semisolid; microstructure; mechanism

镁合金具有比强度、比刚度高, 阻尼减震性、切削加工性、导热性、铸造性能和电磁屏蔽能力强等优点^[1-3], 在汽车、航空、3C、军工等领域应用量每年呈上升趋势, 加之其资源丰富, 镁合金材料市场前景广阔。由于镁合金 HCP 结构, 滑移系少, 加工变形相对铝合金困难, 加之其易于氧化, 给加工带来难度,

这成为限制其广泛应用的主要瓶颈之一^[4-5]。

由于半固态成形技术比固态塑性成形技术具有易于成形的优点, 并且半固态成形技术在获得细晶组织、提高合金力学性能等方面具有优势, 所以, 半固态成形技术受到国内外高度重视^[6-8]。半固态成形技术主要包括触变成形与流变成形两条路线。目前触变成形技

基金项目: 国家自然科学基金重点和面上资助项目(51034002, 50974038); 中央高校基本科研业务费资助项目(N090502003)

收稿日期: 2010-09-15; **修订日期:** 2010-12-27

通信作者: 管仁国, 教授, 博士; 电话: 024-83686459; E-mail: guanrg@smm.neu.edu.cn

术相对流变成形技术应用较广,但是触变成形技术包括半固态坯料的制备、坯料二次加热和触变成形 3 个环节,成形过程相对流变成形复杂。开发高效、节能的流变成形技术是目前材料成形领域高度重视的前沿技术。美国康乃尔大学提出了流变射铸技术(Rheomolding process by a single screw,简称 RPSS)^[9],实现了浆料制备和流变成形的一体化,但该技术结构复杂,未能获得大范围推广;英国 Brunel 大学提出了双螺旋机械搅拌式(Rheomolding process by two screws,简称 RPTS)流变射铸工艺^[10],并且制备了优良的半固态镁合金浆料。国内华中科技大学和北京有色金属研究总院对该技术进行了开发,将双螺旋机械搅拌技术与挤压技术相结合,成功制备了 AZ91 镁合金试件,但该技术仍处在设备完善阶段^[11];美国麻省理工学院(MIT)提出了流变铸造技术(Semi-solid rheocast process,简称 SSRTM)^[12],该技术采用机械搅拌的方法制备半固态浆料,成本低,但是熔体容易受到污染;日本大阪工业大学将倾斜板制浆技术与轧制技术相结合,成功制备了铝合金薄带材^[13-14]。国内北京科技大学对钢铁材料的半固态流变轧制技术进行了研究,获得了具有重要指导价值的研究成果^[15]。综上所述,对流变成形技术的研究已经获得了大量成果,这些技术各具特色,推动了流变成形技术的发展和运用,但是工业化应用推广仍遇到许多技术困难,因此,开发低成本、高效节能的连续流变成形技术对于推动半固态成形技术的应用具有重要意义。

东北大学在连续铸挤基础上提出了镁合金连续流变成形技术^[16],设计制造了连续流变成形实验机,实现了镁合金的连续流变成形。本文作者采用连续流变成形实验机进行 Mg-3Sn-1Mn 合金型材的制备实验,研究辊靴型腔中合金组织形成机理,为该技术的开发与应用提供指导。

1 实验

采用自行设计的连续流变成形实验机,其基本原理如图 1 所示。熔化后的合金熔体经中间包浇到由转动的上轧辊和静止的冷却靴构成的型腔内。在上轧辊和冷却靴的冷却作用下,合金熔体逐渐凝固。凝固的熔体在上轧辊界面摩擦作用下,连续填充到型腔内并向型腔出口运动,熔体在向型腔出口运动过程中也受到冷却靴的摩擦阻力作用,因此熔体内部产生了流速差和切应力,使枝晶组织不断被剪切破碎,成为玫瑰晶或球形晶,形成优良的半固态金属浆料。在型腔出

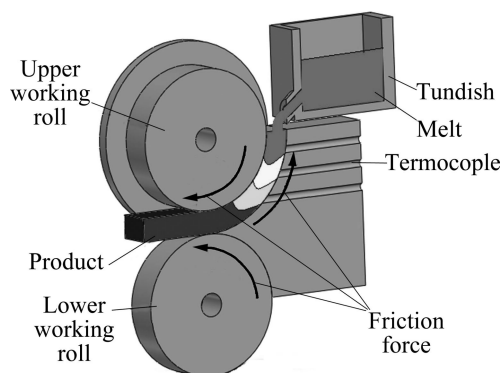


图 1 连续流变成形原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of rheo-extrusion forming

口位置上下轧辊对半固态浆料进行轧制成形,实现了浆料制备与流变成形的一体化和连续化。

实验所用材料为自行配置的 Mg-3Sn-1Mn 合金,其主要成分(质量分数)为: Sn 3%, Mn 1%, Ca 0.5%, Si 0.1%, Cu 0.05%, Ni 0.01%, Fe 0.01%, Mg 余量。合金由纯度为 99.99%的锡锭、99.99%的镁锭、钙块和锰剂等配置而成。使用自制功率为 3 kW 的电阻炉对镁合金进行熔炼。电阻炉升温到 400~500 °C 时通入氩气,其压力为 1.515 MPa,流量为 5 L/min,将炉内空气排空后,加入镁锭,待其熔化后继续升温至 700~730 °C 进行保温,将预热干燥后的锡块、钙块和锰剂用铝箔包好后加入熔体中,升温至 750 °C 后保温 20 min,随后用六氯乙烷除气扒渣,以保证合金熔体的纯净度。最后进行浇注,其实验工艺参数为:浇注温度 690~750 °C,轧辊转速 0.052~0.087 m/s,冷却水流量 15 L/min。

为了研究辊靴表面与合金熔体之间的润湿性对合金凝固过程的影响,将同一温度的合金液分别滴在粗糙度不同的轧辊表面,观察其快速凝固后的组织,分析轧辊表面粗糙度对合金熔体形核的影响。晶粒度的测定参照 GB/T4296—2004 标准,采用截距法测量晶粒平均直径:

$$d = \frac{L_T}{Nn} \quad (1)$$

式中: d 为晶粒平均直径; L_T 为测量线总长度; N 为测量线穿过的晶粒个数; n 为放大倍数。分析不同浇注温度及不同轧辊转速对制品组织的影响。

为了观察合金组织在辊靴型腔中的演化过程,使设备在运转过程中突然停机并通水强冷却,使型腔中的合金组织保留下来,取出辊靴型腔中残留的合金,对型腔中不同部位的合金进行取样,取样位置如图 2 中 1、2、3、4、5 所示。试样经机械抛光后进行化学

腐蚀, 腐蚀液配比为: 15 mL HCl+56 mL C₂H₅OH+47 mL H₂O, 随后使用 OLYMPUS 金相显微镜观察其组织。

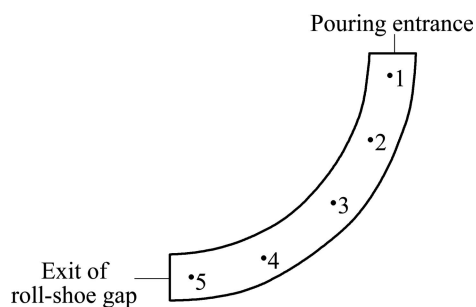


图2 辊靴型腔中的取样位置

Fig.2 Specimen positions in roll-shoe gap

2 结果与分析

2.1 合金熔体的形核与凝固过程

当合金熔体温度为 715 °C 时, 分别将其滴在粗糙度不同的轧辊表面, 如图 3(a)和(b)所示。合金的快速凝固组织如图 4 所示。根据晶粒平均直径的表达式(1)计算得到, 光滑轧辊表面凝固组织的晶粒平均直径为 90 μm, 粗糙轧辊表面凝固组织的晶粒平均直径为 66 μm。对比图 4(a)和(b)可发现, 合金在粗糙轧辊表面(见图 3(a))的凝固组织比在光滑轧辊表面的凝固组织细小, 球形晶所占比例高, 形核率较大。可见, 合金在粗糙轧辊表面的形核能力比在光滑轧辊表面的形核能力强, 利于形成枝晶。

根据形核原理, 熔体形核的主要阻力是晶核的表面能。采用连续流变成形技术制备 Mg-3Sn-1Mn 合金型材时, 合金熔体首先在轧辊与靴子表面异质形核, 使得表面能降低。异质形核形核功为

$$\Delta G = \Delta G_0 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4 \quad (2)$$

式中: ΔG 为异质形核形核功; θ 为润湿角; ΔG_0 为均匀形核形核功。

由式(2)可知: 当 $\theta=0^\circ$ 时, 表示完全润湿, $\Delta G=0$, 不需要形核功就可以形核; 当 $\theta=180^\circ$ 时, $\Delta G=\Delta G_0$, 形核功最大; 一般情况下, θ 介于 0° 与 180° 之间, 由式(2)可知, ΔG 是 θ 在区间 $(0^\circ, 180^\circ)$ 上的单调增函数, θ 越小, ΔG 越小, 越容易形核。因此, 辊靴表面与合金之间的润湿性能对凝固过程影响较大。当轧辊表面比较光滑时, 合金与轧辊表面的润湿性相对较差, 不利于合金在轧辊表面形核, 其形核率较小,

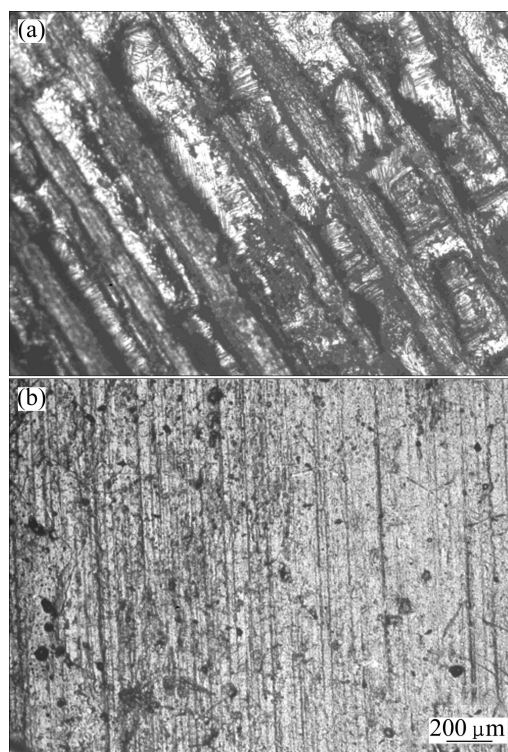


图3 轧辊表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of roll: (a) Rough roll surface; (b) Smooth roll surface

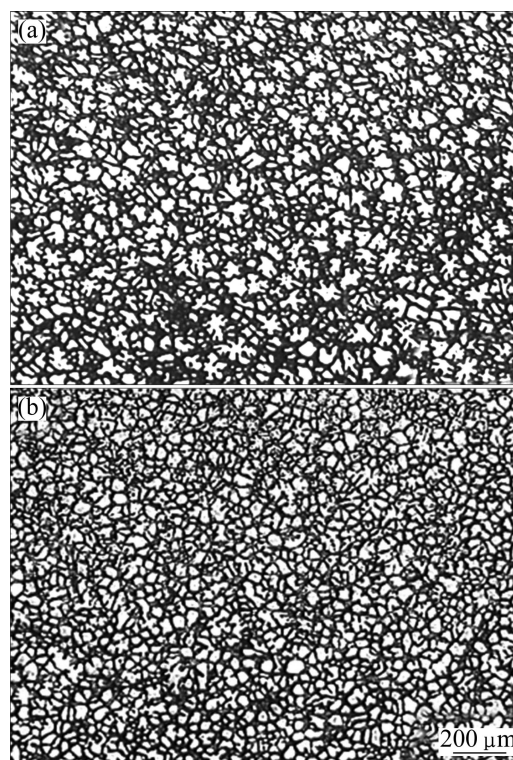


图4 镁合金轧辊表面异质形核组织

Fig.4 Heterogeneous nucleation microstructures of magnesium alloy: (a) On smooth roll surface; (b) On rough roll surface

平均晶粒直径相对较大,如图4(a)所示;当轧辊表面粗糙时,合金与轧辊表面润湿性较好,利于合金在轧辊表面异质形核,其形核率较高,平均晶粒直径相对较小,如图4(b)所示。

因此,实验时一定要保持轧辊表面有一定的粗糙度,将轧辊表面清理干净,特别是避免油污及金属氧化膜的存在。

2.2 自由晶形成机理

合金熔体进入辊靴型腔后,在转动轧辊的界面摩擦作用下,熔体内部产生较大的速度差,熔体层流速度从轧辊表面到靴子表面呈线性分布,离上轧辊越近,熔体层流速度越大,离上轧辊越远,熔体层流速度越小,靠近靴子的熔体层流速度为零^[17]。由于合金熔体层流速度不同,流体层之间存在剪切力使枝晶臂发生断裂(见图5(c)),即枝晶臂断裂机制。断裂的枝晶臂弥散分布在残余的合金液中,可以自由移动,成为自由晶。

当轧辊转速为0.087 m/s时,合金在690~750℃范围内进行浇注,图2中位置2的组织如图5所示。从图5可以看出,随着浇注温度降低,位置2的枝晶断裂比较明显,形成的自由晶较多,如图5(a)所示;当浇注温度较高时,合金内枝晶发达,二次枝晶臂细而密集,自由晶数量相对较少,如图5(b)和(c)所示。

研究人员针对半固态合金黏度提出了许多表达半固态合金中剪切力的数学模型,在高固相率(固相率 $f_s > 0.6$)时合金中剪切力可以用下式来表示:

$$\tau_{ij} = -\mu \left[\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right] \quad (3)$$

式中; τ_{ij} 为切应力; μ 为黏度; U 为空间坐标,其偏导数便是速度。

从式(3)可以看出,辊靴型腔中流体层之间的剪切力 τ_{ij} 与合金黏度 μ 和流体层之间的速度变化率成正比,增大合金的固相率或流体层之间的速度变化率,可以有效增加流体层之间的剪切力。合金在690~750℃范围内进行浇注时,随着浇注温度的降低,辊靴型腔中合金熔体的固相率增加,合金受剪切作用增强,枝晶破碎效果明显,自由晶数量增加,如图5所示。

当浇注温度为690℃,轧辊转速在0.052~0.087 m/s范围内,位置2的组织如图6所示,不同轧辊转速下位置2的自由晶密度如图7所示。从图7可以看出,随着轧辊转速增加,自由晶密度减少,主要是由于合金在辊靴型腔中受剪切时间较短,枝晶破碎不充



图5 不同浇注温度下位置2的镁合金组织

Fig.5 Microstructures of magnesium alloy in position 2 at different pouring temperatures: (a) 690 °C; (b) 715 °C; (c) 730 °C

分。随着轧辊转速减小,合金在辊靴型腔中受剪切时间增加,枝晶破碎明显,自由晶数量增多。当浇注温度为690℃、轧辊转速为0.052 m/s时,此位置的自由晶数量较多,如图6(a)所示。

当轧辊转速为0.052 m/s、浇注温度为690℃时,位置2存在枝晶颈缩组织,如图8所示。从图8可以看出,枝晶破碎形成自由晶还与另一种机制有关,即枝晶臂熔断机制。在上轧辊界面摩擦作用下,辊靴型腔中合金溶质扩散较快,减小了结晶前沿的成分过冷区域,利于枝晶快速生长,枝晶在生长过程中根部溶质难以扩散而产生富集,使该处熔点降低,加上结晶潜热的作用使枝晶根部发生熔断,形成游离的新晶粒,如图8所示。



图 6 轧辊转速不同时位置 2 的镁合金组织

Fig.6 Microstructures of magnesium alloy in position 2 at different roll speeds: (a) 0.052 m/s; (b) 0.087 m/s

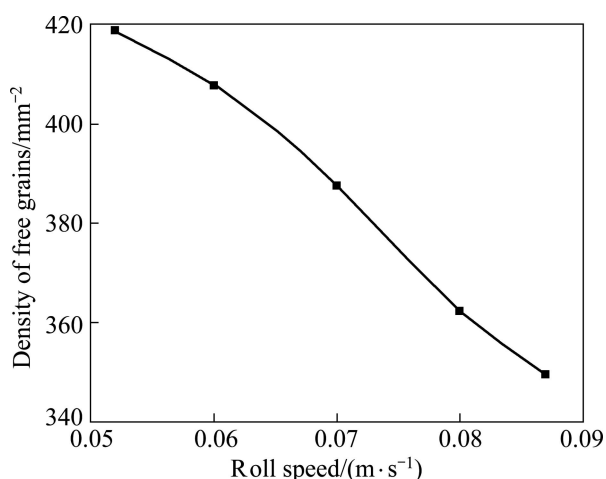


图 7 不同轧辊转速下位置 2 自由晶密度

Fig.7 Density of free grains in position 2 at different roll speeds

2.3 自由晶球化机理

在转动轧辊的界面摩擦作用下, 型腔中熔体内部存在较强的层流剪切力, 因此, 自由晶在生长过程中, 二次枝晶臂从母晶上进一步发生脱落, 枝晶发生进一

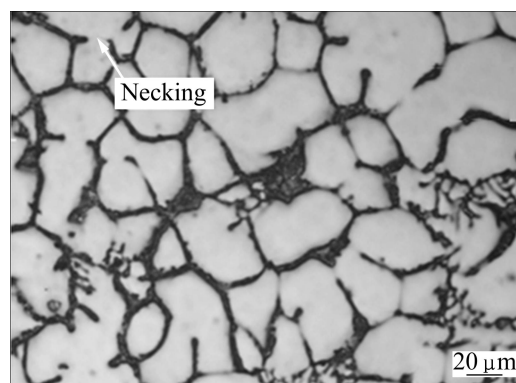


图 8 枝晶颈缩组织

Fig.8 Microstructure of dendrite necking and breaking

步的破碎, 晶粒周围溶质的分布趋于均匀。同时, 晶粒会发生旋转运动, 使其散热择优方向不明显, 晶粒沿各个方向生长的机会基本均等, 晶粒优先以等轴晶方式生长。根据 SPENCER 等^[18]提出的理论, 等轴晶经过“磨圆”逐渐趋于球形或椭球形。

当浇注温度为 690 °C、轧辊转速为 0.052 m/s 时, 实验中途停机取出辊靴型腔中的合金, 按图 2 进行取样, 分析其组织演化过程, 如图 9 所示。从图 9(a)可以看出, 型腔入口位置合金组织以枝晶为主。这主要是由于此位置合金液相率较高, 熔体内部剪切力较小且剪切作用时间较短, 枝晶破碎不充分。随着合金在辊靴型腔中下移, 其固相率增加, 轧辊对半固态浆料的剪切作用加强, 使枝晶不断被破碎磨圆, 玫瑰晶和球形晶增多, 如图 9(b)所示。型腔中的合金在向型腔出口移动的同时, 其组织进一步球化, 因此, 在型腔出口合金内部以球形晶为主, 如图 9(c)所示。

3 结论

1) 合金熔体首先在轧辊和靴子表面异质形核, 当轧辊表面比较粗糙时, 合金在轧辊表面异质形核能力较强, 利于枝晶的形成。

2) 枝晶在轧辊的剪切/冷却作用下发生破碎, 形成自由晶, 这种破碎主要是由两种作用机制引起, 即枝晶臂剪切断裂机制和枝晶臂熔断机制。

3) 自由晶在生长过程中, 由于轧辊对合金熔体的剪切作用, 晶粒进一步破碎, 晶粒周围溶质分布比较均匀, 同时, 晶粒会发生旋转运动, 使其散热择优方向不明显, 晶粒沿各个方向生长机会均等, 晶粒以球状晶或等轴晶形式长大。

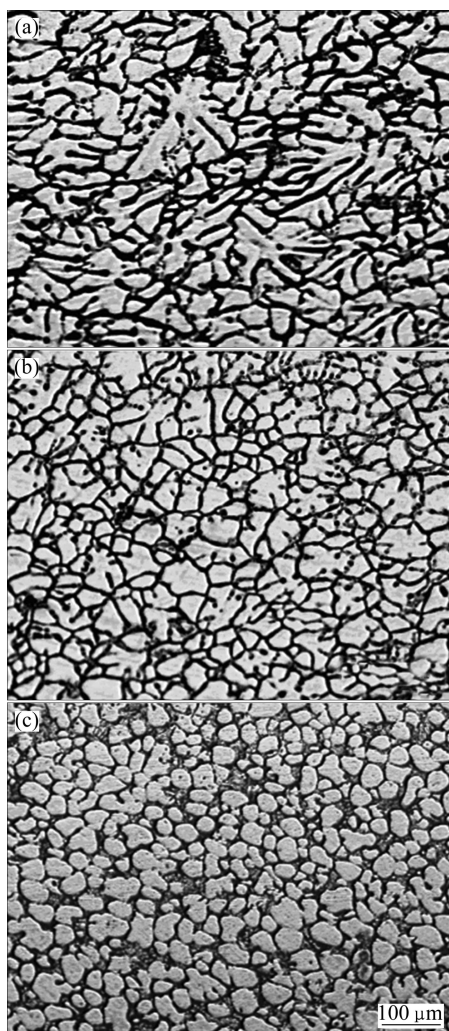


图9 镁合金在辊靴型腔中的组织演化

Fig.9 Microstructure evolution of magnesium alloy in roll-shoe gap: (a) In position 1; (b) In position 3; (c) In position 5

REFERENCES

- [1] YAMASHITA A, HORITA Z, LANGDON T G. Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 300(1/2): 142–147.
- [2] BUSSIBA A, BEN ARTZY A, SHTECHMAN A, IFERGAN S, KUPIEC M. Grain refinement of AZ31 and ZK60 Mg alloys-towards superplasticity studies[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 302(1): 56–62.
- [3] COLLEEN J B, MARK A G. Current wrought magnesium alloys strengths and weaknesses[J]. *JOM*, 2005, 57(5): 46–49.
- [4] 王渠东, 丁文江. 镁合金及其成形技术的国内外动态与发展[J]. *世界科技研究与发展*, 2004, 26(3): 39–46.
WANG Qu-dong, DING Wen-jiang. Trends and development of magnesium alloy and their forming technology[J]. *World Sci-tech R & D*, 2004, 26(3): 39–46.
- [5] CHINO Y, KOBATA M, IWASAKI H, MABUCHI M. An investigation of compressive deformation behavior for AZ91 Mg alloy containing a small volume of liquid[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 3309–3318.
- [6] KIRKWOOD D H. Semisolid metal processing[J]. *International Materials Reviews*, 1994, 39: 173–178.
- [7] 毛卫民. 半固态金属流变铸造技术的研究进展[J]. *特种铸造及有色合金*, 2010, 30(1): 24–35.
MAO Wei-min. Progress in semi-solid metal rheocasting technologies[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2010, 30(1): 24–35.
- [8] 谢水生. 金属半固态加工技术的发展及应用[J]. *特种铸造及有色合金*, 2007(S1): 20–28.
XIE Shui-sheng. Development and application of semi-solid metal processing technology[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2007(S1): 20–28.
- [9] MIDSON S P. Rheocasting processes for semi-solid casting of aluminum alloys[J]. *Die Casting Engineer*, 2006, 50(1): 48–51.
- [10] JI S, FAN Z, BEVIS M J. Semi-solid processing of engineering alloys by a twin-screw rheomolding process[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 299: 210–217.
- [11] 李东南, 吴和保, 吴树森, 罗吉荣. 半固态 AZ91D 镁合金组织与性能研究[J]. *中国机械工程*, 2006, 17(13): 1421–1425.
LI Dong-nan, WU He-bao, WU Shu-sen, LUO Ji-rong. Study on microstructure and property of semi-solid magnesium alloy AZ91D[J]. *China Mechanical Engineering*, 2006, 17(13): 1421–1425.
- [12] MARTINEZ R A, FLEMINGS M C. Evolution of particle morphology in semisolid processing[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(8): 2205–2210.
- [13] HAGA T, KAPRANOS P. Simple rheocasting processes[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 130/131: 594–598.
- [14] HAGA T, TKAHASHI K, IKAWAAND M, WATARI H. Twin roll casting of aluminum alloy strips[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 153/154: 42–47.
- [15] 毛卫民, 赵爱民, 云东, 张乐平, 康永林, 钟雪友. 1Cr18Ni9Ti 不锈钢半固态浆料的制备和轧制[J]. *金属学报*, 2003, 39(10): 1071–1075.
MAO Wei-min, ZHAO Ai-min, YUN Dong, ZHANG Le-ping, KANG Yong-lin, ZHONG Xue-you. Semi-solid slurry preparation and rolling of 1Cr18Ni9Ti stainless steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(10): 1071–1075.
- [16] 温景林, 管仁国, 刘相华. A2017 半固态合金的半固态扩展成形[J]. *材料研究学报*, 2003, 17(1): 55–61.
WEN Jing-lin, GUAN Ren-guo, LIU Xiang-hua. Manufacturing semisolid A2017 alloy by SCR process and semisolid extending forming[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2003, 17(1): 55–61.
- [17] 管仁国, 赵占勇, 陈礼清, 王付兴. AZ31 镁合金型材连续流变挤压成形过程的数值模拟[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(5): 924–929.
GUAN Ren-guo, ZHAO Zhan-yong, CHEN Li-qing, WANG Fu-xing. Numerical simulation of continuous rheo-extrusion process of AZ31 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(5): 924–929.
- [18] SPENCER D B, MEHRABIAN R, FLEMINGS M C. Rheological behavior of Sn-15pct Pb in the crystallization range [J]. *Metallurgical Transactions*, 1972, 3(7): 1925–1932.

(编辑 何学锋)