

微钙合金化和电磁场对 AZ31 镁合金复合作用的研究

任 政, 张兴国, 庞 磊, 张 涛, 隋 里, 金俊泽

(大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 对变形 AZ31 镁合金在连铸过程中有、无施加电磁场和微钙合金化进行试验研究, 并对铸锭的表观质量、微观组织和力学性能进行对比分析。结果表明: 微钙合金化和电磁场复合作用能连续铸造出表面光滑、无氧化夹杂和偏析瘤的高质量铸锭, 合金的微观组织得到改善, 合金的晶粒在铸锭内外一致, 析出相呈圆点状或近圆点状弥散分布于基体。微钙合金化和电磁场复合作用对合金抗拉强度的提高近 15%, 对合金延伸率的改善更加有效, 相对于普通连铸的 AZ31 镁合金, 在微钙合金化和电磁场复合作用下 AZ31 镁合金的延伸率提高近 90%。

关键词: AZ31; 微钙合金化; 电磁场

中图法分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1608-05

随着能源紧张、环境恶化, 人们越来越注重轻量化和绿色化制造, 作为一种轻型环保材料, 镁合金引起了人们的普遍关注。镁及其合金是目前最轻的金属结构材料, 与其他结构材料相比, 镁及其合金具有比强度、比刚度高, 减振性、电磁屏蔽和抗辐射能力强, 易切削加工和易回收等一系列优点^[1]。因此, 在航空、航天、汽车和 3C 产品等领域表现出广阔的应用前景^[2]。镁及常用镁合金是密排六方结构(HCP), 塑性成形能力差, 所以铸造镁合金得到大量应用, 而变形镁合金的发展严重滞后。与铸造镁合金相比, 变形镁合金的强度指标明显高于铸造镁合金。因此, 变形镁合金的研究已成为世界镁工业发展中的重要方向。变形镁合金性能的优化主要取决于合金相的有效控制, 而合金相又取决于材料的化学成分和制备工艺^[3]。变形镁合金的毛坯质量对变形镁合金后续的锻造、挤压、轧制、拉拔、冲压起着至关重要的作用。所以, 制备高质量变形镁合金毛坯显得尤为重要。

大量研究表明^[4~7], 微量的钙能提高镁合金的燃点、细化铸造组织、提高力学性能。钙与镁或铝能形成热稳定性很高的第二相, 显著改善镁合金的高温蠕变性能。此外, 钙还具有价格低廉、密度小和熔点低等一系列优点。电磁连铸技术能有效地减少偏析、细化合金的铸态组织、改善合金的表面质量, 已成功地应用于钢铁、铝合金、铜合金等^[8~10]。最近, 电磁连铸技术在镁合金的连铸中得到很好的尝

试, 并取得一定成果^[11]。本研究拟将微 Ca 合金化与电磁连铸技术有效地结合起来, 通过微 Ca 合金化细化晶粒和提高合金的燃点, 而电磁场可以降低合金的成分偏析和提高合金的表面质量, 从而制备出高质量的镁合金铸锭。

变形 AZ31 镁合金由于具有良好的焊接性能、较高的耐腐蚀性能、较好的强度和室温延展性, 得到了广泛的研究和应用^[12,13]。本研究对变形 AZ31 镁合金采用微钙合金化和电磁场的复合作用来改善其铸坯的组织和质量, 并对合金的铸态组织和性能进行分析, 探讨微钙合金化和电磁场对变形 AZ31 镁合金复合作用的影响。

1 实 验

所用镁合金成分如表 1 所示。采用纯镁锭(~99.7%), 铝锭(~99.99%), 锌锭(~99.9%)和纯钙(~99.9%), Al-10%Mn 中间合金熔炼而成。在熔炼过程中先将坩埚预热至 700 °C, 然后加入在 400 °C 预热 2 h 的镁锭和铝锭, 待镁锭和铝锭熔化后, 加入预热的金属锌及 Al-10%Mn 中间合金。然后升温熔炼, 待合金完全熔化后对熔体轻轻搅拌, 静止 15 min 后撇渣, 最后待金属熔体降低到 720 °C 在气体保护下浇铸。待 AZC3101、AZ31 合金完全熔化后将金属液降温到 690 °C 时加入金属 Ca, 然后升温到 720~730 °C, 待熔体温度稳定后对熔体轻轻搅拌, 静止 15 min 后撇渣, 最后待金属熔体降低到 720 °C 在气体保护下浇铸。

收稿日期: 2008-09-29

基金项目: 国家自然科学基金(50475157)和重点基金(50234022)及教育部重点项目(105052)

作者简介: 任 政, 男, 1981 年生, 博士生, 大连理工大学材料学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706114, E-mail:renzhenzhen@163.com; 通讯作者: 张兴国, 教授, 博士生导师, 电话: 0411-84706183, E-mail:zxgwj@dlut.edu.cn

表 1 变形镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of wrought magnesium alloy ($\omega/\%$)

Alloys	Al	Zn	Mn	Ca	Cu	Fe	Si	Mg
AZ31	2.5~3.5	0.6~1.4	0.2~0.3	-	0.05	0.01	0.1	Bal
AZC3101	2.5~3.5	0.6~1.4	0.2~0.3	0.07~0.12	0.05	0.01	0.1	Bal

变形镁合金 AZ31 和 AZC3101 采用直冷连铸(DCC)和电磁连铸(EMC)进行试验, 制备出 $\phi 120$ mm 的镁合金连铸毛坯。试验过程中冷却水量为 1.2 T/h, 拉坯速度为 1.5 mm/s。电磁连铸过程中施加频率 2.5 kHz, 功率 10 kW 的交变磁场, 试验装置如图 1 所示。

变形镁合金 AZ31 和 AZC3101 的成分根据荧光光谱(XRF-1800)分析在浇铸前进行调整。在铸锭横截面上边部和心部各取一个试样, 用线切割加工成尺寸为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 20 mm 的试样, 然后用 200#、400#、600#、800#、1000#、1200#砂纸打磨后抛光, 抛光后用苦味酸进行浸蚀。浸蚀后在 MEF-4A 金相显微镜下进行金相观察。并用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对合金的相组成进行表征。采用 JSM-5600LV 型扫描电镜对合金析出相的形貌和分布做进一步的分析。为了分析微钙合金化后钙在基体中的分布状况, 利用 EPMA-1600 型电子探针分析仪对合金中的钙元素分布状况进行扫描分析。力学性能测试是在 WD-10A 电子万能试验机上进行, 拉伸速率控制在 10^{-2} s $^{-1}$, 每个铸锭按照国标 GB/T 16865-1997 加工 3 个 R3 的标准试样, 测量后求平均值。

2 结果与讨论

2.1 铸锭表面质量

图 2 是直冷连铸 AZ31 和电磁连铸 AZC3101 铸锭表面和连铸末端的实物图。从图 2 可以看出, AZ31 直冷连铸的铸锭表面有明显的氧化夹杂和偏析瘤, 在连铸的末端残留大量的氧化物(图 2a, 2b)。而对变形镁合金 AZ31 添加微量的 Ca 并施加 10 kW 的电磁场后, 铸锭表面的氧化夹杂和偏析瘤则完全消失, 得到了表

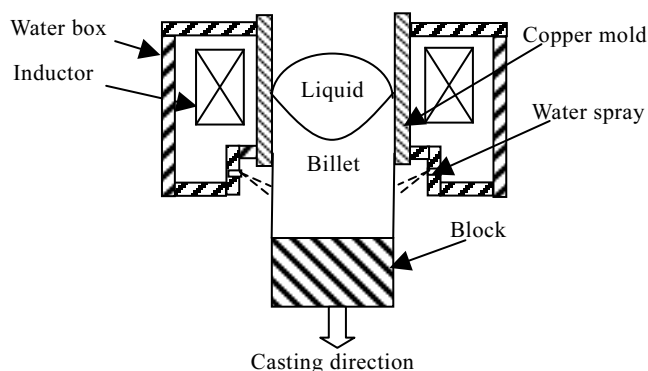


图 1 电磁连铸系统示意图

Fig.1 Schematic configuration of EMC

面光滑的高质量铸锭, 铸锭表现出美观的金属光泽(图 2c)。电磁连铸 AZC3101 的末端无氧化夹杂, 凝固末端圆整。可见, 变形 AZ31 镁合金的微钙合金化和施加中频电磁场能改善合金的表面质量。

赵云虎^[14]等就 Ca 对 AZ 系合金的表面氧化行为的研究发现, 熔体表面的氧化膜分为 3 层: 外层主要是 CaO, 次外层是 CaO 和 MgO 组成的混合层, 内层是 MgO。所以, 微钙合金化的 AZ31 镁合金在连铸过程中, 当合金中的 Mg、Al 和 Ca 同时和空气中的 O₂ 接触时, Ca 优于 Mg 先氧化, 并且 Ca 是密集于 Mg 表面的活性元素, 优先生成 CaO 可填充疏松的 MgO 膜层的空隙而形成致密的复合氧化膜层, 从而隔离空气中的氧进一步氧化燃烧, 这样合金燃点提高, 铸锭在连铸过程的氧化夹杂减少从而提高铸锭的质量。

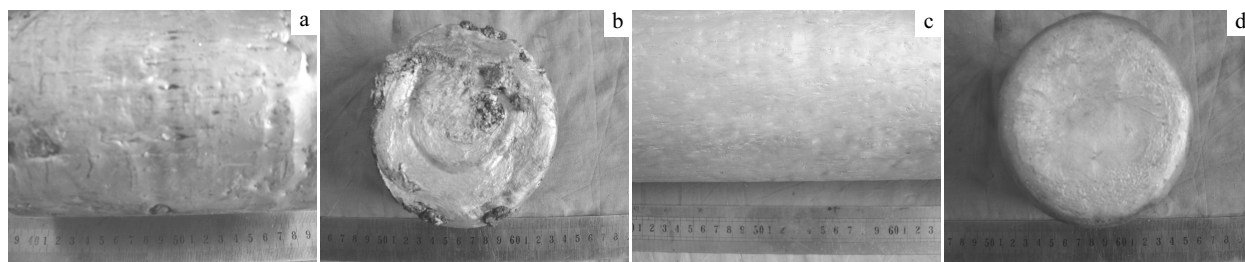


图 2 AZ31(DCC)和 AZC3101(EMC)铸锭表面和连铸末端的实物图

Fig.2 The appearance (a, c) and top(b, d) of ingot AZ31(DCC)and AZC3101(EMC): (a, b) AZ31(DCC), and (c, d) AZC3101(EMC)

在变形 AZ31 镁合金的直冷连铸过程中, 金属液受结晶器的激冷作用在结晶器内壁形成凝固壳层, 凝固壳层在冷却过程中因凝固收缩而与结晶器壁之间产生气隙, 从而导致界面热阻迅速增加, 因此凝固壳在液穴内过热金属液的作用下产生温度回升, 使凝固壳枝晶间的低熔点化合物重新熔化, 在液穴内金属液静压力的作用下这些低熔点化合物通过枝晶间隙被挤出铸锭表面而形成偏析瘤。而在中频电磁场(频率 25 kHz, 功率 10 kW)的作用下, 电磁力抵消液体金属的静压力, 减少金属与结晶器壁之间的接触压力和摩擦阻力^[15]; 电磁感应加热则减小凝固壳的温降, 减少一冷区的热扩散, 降低初期凝固壳的位置^[16]; 电磁搅拌还使液相区的金属液温度趋于一致, 使初生凝固壳变薄, 减少一冷区的高度^[17]。中频电磁场对熔体这些综合作用都有利于改善合金的表面质量。由此可见, 通过施加中频电磁场和微钙合金化能有效地改善合金的表面质量, 可以得到表面光滑、无氧化夹杂和偏析瘤的高质量的变形镁合金铸锭。

2.2 铸态微观组织

图3分别显示变形AZ31镁合金直冷连铸和电磁连铸的铸态微观组织。从图3a和3b中可以看出, 在直冷连铸中, 合金的铸态组织比较粗大, 并且铸锭的微观组织内外差异较大, 析出相呈连续状分布。施加电磁场后, 合金铸态组织内外比较均匀一致, 析出相呈弥散的点状分布, 晶粒的大小得到不同程度的细化(图3c、3d)。变形镁合金 AZC3101 的直冷连铸和电磁连铸的铸态微观组织如图3e~3h所示。从图中可以看出, 微钙合金化和

施加电磁场后变形 AZ31 镁合金的铸态组织得到改善, 晶粒更加细化, 析出相更加细小弥散。

微钙合金化并施加电磁场后变形 AZ31 镁合金的 XRD 图谱如图 4 所示。可见, 施加电磁场和微钙合金化后变形镁合金没有新相生成, 但 Mg 峰发生了偏移, 并且 $Mg_{17}Al_{12}$ 峰也比较微弱, 这可能由于磁场的作用和微钙合金化后钙在析出相 $Mg_{17}Al_{12}$ 中的固溶所致。

Ca 和 Mg 一样最外层均为两个电子, 为表面活性元素, 所以微钙合金化的变形镁合金在凝固过程中, Ca 在镁合金中的固溶能力比较差, 容易被排挤到 α 晶粒的结晶前沿, 在 α 晶粒的界面上形成一层富 Ca 的金属薄膜, 阻碍晶粒的进一步长大。而对合金施加电磁场后, 强烈的电磁搅拌在熔体内部产生激烈的强迫对流。这种强迫对流加速了过热的驱散过程并打碎了枝晶壁, 从而导致晶粒数量的倍增。凝固前沿附近悬浮的晶粒很容易被带走, 并重新分布于过热的熔体中。最终, 铸锭从边缘到中心形成分布均匀的细小晶粒, 而析出的二次相也趋于弥散分布。

2.3 合金的力学性能

变形 AZ31 镁合金在不同工艺下的力学性能如表 2 所示。由表 2 可以看出, 电磁场和微钙合金化对变形镁合金 AZ31 的抗拉强度有不同程度的影响, 从抗拉强度的对比可以看出, 电磁场和微钙合金化对合金的抗拉强度的提高比较有限, 相对于变形镁合金 AZ31 直冷连铸, 微钙合金化后的电磁连铸锭的抗拉强度提

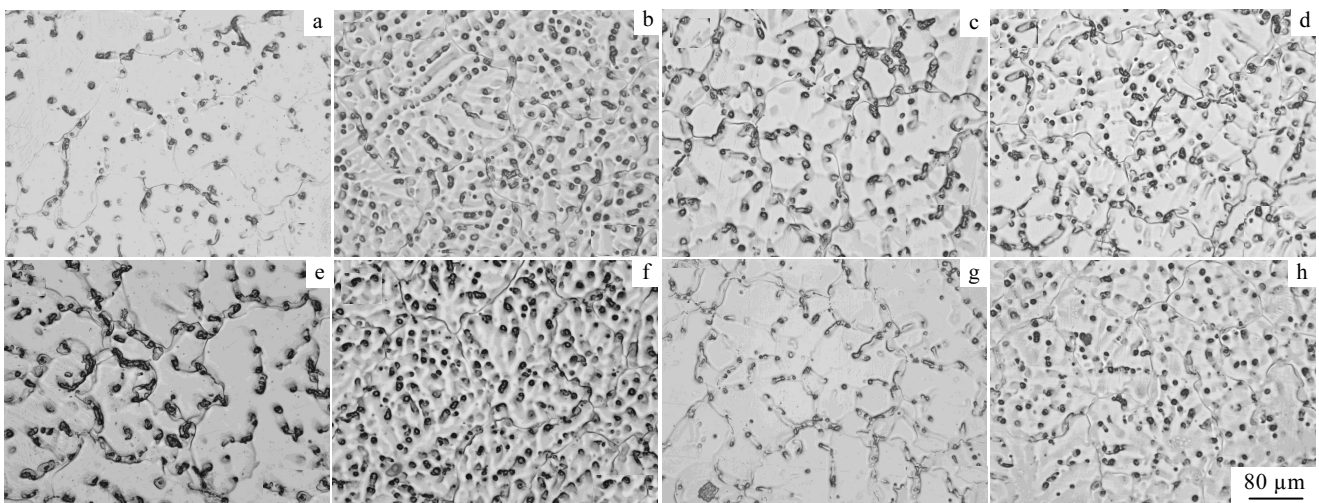


图3 AZ31 镁合金铸态组织

Fig.3 Microstructure of magnesium alloys as cast: (a) at ingot border of AZ31 (DCC), (b) at ingot center of AZ31 (DCC), (c) at ingot border of AZ31 (EMC), (d) at ingot center of AZ31 (EMC), (e) at ingot border of AZC3101 (DCC), (f) at ingot center of AZC3101 (DCC), (g) at ingot border of AZC3101 (EMC), and (h) at ingot center of AZC3101 (EMC)

高了 15%。电磁场和微钙合金化对变形 AZ31 镁合金的塑性影响较大, 在电磁场和微钙合金化复合作用下的变形 AZ31 镁合金相对于普通直冷连铸的 AZ31 镁合金, 合金的延伸率提高了近 90%。

唐伟等^[18]等在研究 Al 和 Ca 对变形镁合金性能的影响时得出 Ca 的添加提高了合金的塑性但降低了合金的强度, 本试验微钙合金化后合金性能的测试结果和这个结论是一致的。但变形镁合金在连铸过程中施加中频磁场后得到了不同的结果, 微钙合金化的变形镁合金电磁连铸锭的抗拉强度相比普通直冷连铸锭提高了近 15%。这是由于施加电磁后熔体在电磁力的作用下合金元素在基体中的分布更加均匀一致, 减少了合金元素 Ca 在凝固过程中的微观偏析。图 5 是电磁场和微钙合金化复合作用下变形镁合金连铸锭 Ca 元素的分布图。从图中可以看出, Ca 除了一部分熔入基体外, 另一部分 Ca 连同 β 相一并析出。但合金的 XRD 图谱中除了 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 外并没有新相生成, 这和闵学刚等^[19]得出“Ca 对 Mg-Al 合金系合金化过程中部分 Ca 溶解在 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中”的结论是一致的, 微量的钙固溶于第二相中改变了析出相的形貌, 在晶界处析出的连续共晶组织结构得到改善。

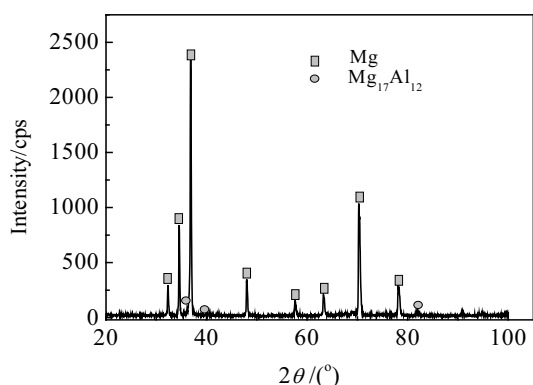


图 4 AZC3101(EMC)XRD 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of AZC3101(EMC)

表 2 合金铸态力学性能

Table 2 Mechanical properties of ingots in different conditions

Properties	AZ31 (DCC)	AZ31 (EMC)	AZC3101 (DCC)	AZC3101 (EMC)
UTS/MPa	181	192	185	210
Elongation /%	10.5	11.9	13.2	19.8

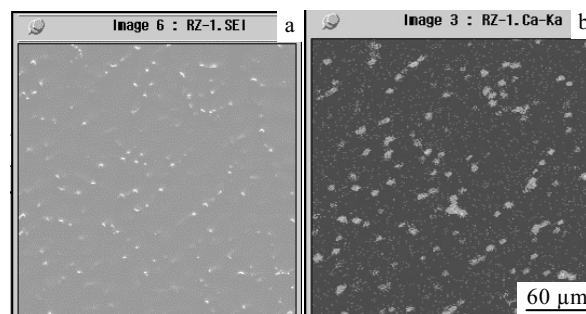


图 5 电磁连铸 AZC3101 铸锭中 Ca 元素的分布

Fig.5 EPMA image of the AZC3101 alloy (EMC): (a) image of phase and (b) distribution of Ca

图6是微钙合金化和电磁场复合作用下的变形 AZ31 镁合金连铸锭的 SEM 照片。从图中可以看出, 合金析出相呈圆点状或近圆点状分布, 析出相的大小约为 3~5 μm , 在较大析出相的附近点缀着 1 μm 左右的细小析出相。结合合金铸态力学性能, 不难看出微钙合金化和电磁场复合作用下形成的圆点状或近圆点状析出相对改善合金力学性能是有利的。这是由于合金在室温拉伸过程中, 当运动位错与弥散分布的第二相粒子相遇时, 将受到粒子阻挡, 使位错线绕着它弯曲。随着应力的增大, 位错线受阻部分的弯曲加剧, 以致于围绕粒子的位错线相遇而形成包围第二相粒子的位错环, 显然位错按这种移动方式的阻力是很大的, 而且每个留下的位错环要作用于位错源一反作用力, 故继续变形时必须增大应力以克服这一阻碍作用, 从而使流变应力迅速提高。由此可知, 变形 AZ31 镁合金在微钙合金化和电磁场复合作用下既能提高合金的塑性, 又能提高强度, 有利于提高合金的力学性能。

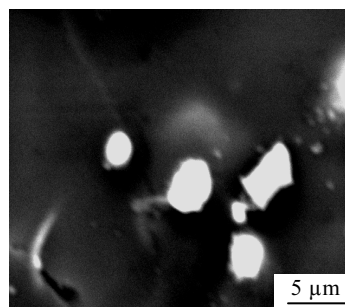


图 6 电磁连铸 AZC3101 析出相形貌

Fig.6 SEM image of precipitated phase of AZC3101 (EMC)

3 结 论

1) 微钙合金化和电磁场复合作用能连续铸造出表面光滑、无氧化夹杂和偏析瘤的高质量铸锭。

2) 微钙合金化和电磁场复合作用下合金的微观组织得到改善, 合金的晶粒在铸锭内外趋于一致, 析出相呈圆点状或近圆点状均匀分布。

3) 微钙合金化和电磁场复合作用的电磁连铸锭相对于普通直冷连铸锭抗拉强度提高了近15%, 延伸率提高了近90%。

参考文献 References

- [1] Chen Zhenhua(陈振华). *Magnesium Alloys*(镁合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1
- [2] Kainer K U. *Magnesium Alloys and Technologies*[M]. New York: Jon Wiley & Sons Ltd, 2003: 29
- [3] Pan Fusheng(潘复生), Han Enhou(韩恩厚). *High Performance Magnesium alloys and Processing Technology*(高性能变形镁合金及加工技术)[M]. Beijing: Science press, 2007: 15
- [4] Drnschitz A P *et al.* *SAE Technological Paper*[J], 2002, (1): 80
- [5] Huang Xiaofeng(黄晓锋) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(3): 221
- [6] Peijie Li *et al.* *Mater Letters*[J], 2005, 59: 671
- [7] Yan Yunqi(闫蕴琪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(6): 561
- [8] Li Jianchao *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2006, 425: 201
- [9] Hao Hai *et al.* *Mater Trans*[J], 2007, 48: 2194
- [10] Li Xintao *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2007(460~461): 648
- [11] Ma Xiaodong(马晓东) *et al.* *Foundry*(铸造)[J], 2007, 56: 914
- [12] Stalman A *et al.* *Adv Eng Mater*[J], 2001, 3: 969
- [13] Laser T *et al.* *Acta Mater*[J], 2006, 54: 3033
- [14] Zhao Yunhu (赵云虎) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous*(中国有色金属学报)[J], 2000, 12: 847
- [15] Zhang Xinguo *et al.* *Transactions of Nonferrous Society*[J], 1996, 6(2): 117
- [16] Cao Zhiqiang *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2002, 327: 133
- [17] Praso D C *et al.* *Metall Trans B*[J], 1995, 26B(12): 128
- [18] Tang Wei(唐伟) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2005, 19(5): 471
- [19] Min Xuegang(闵学刚) *et al.* *Journal of Southeast University(Natural Science Edition)*(东南大学学报)[J], 2002, 47(2):109

Effects of Microalloying of Ca and Electromagnetic Field on the AZ31 Magnesium Alloy

Ren Zheng, Zhang Xingguo, Pang Lei, Zhang Tao, Sui Li, Jin Junze

(Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The continuous castings of wrought magnesium alloy AZ31 with or without the effects of electromagnetic field and Ca microalloying were investigated, and the appearances, microstructures and mechanical properties were compared. The results show that the ingots with the electromagnetic field casting (EMC) and Ca microalloying have smooth surface, and the defects, such as segregation, trapped oxide can be eliminated on the ingot surface. Through EMC and Ca microalloying, the microstructure is improved and the grain in the border and center of the ingot has a same size, the β -Mg₁₇Al₁₂ phases with the shape of dot and approximate dot distribute in the basal body uniformly. The yield strength and elongation increase by 15% and 90%, respectively, for the ingot with EMC and Ca microalloying compared to the ingot without EMC and Ca microalloying.

Key words: AZ31; Ca microalloying; electromagnetic field

Biography: Ren Zheng, Candidate for Ph.D., School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84706114, E-mail: renzheng1981@163.com; Corresponding Author: Zhang Xingguo, Professor, Tel: 0086-411-84706183, E-mail: zxgwj@dlut.edu.cn