● 工艺技术 Technology ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.09.009

浇铸温度对 AZ 系镁合金中 Fe、Mn 元素含量及微观组织的影响

刘 涛,王小刚,李伟莉,张红芳,冯露露
(山西闻喜银光华盛镁业股份有限公司 技术中心,山西 闻喜 043800)

摘 要:为控制镁合金中杂质元素 Fe 及合金元素 Mn 的含量,本文通过控制浇铸温度的变化,探究 AZ31、AZ61 镁合金中 Fe、Mn 元素含量及微观组织的变化情况。研究结果发现,降低浇铸温度可以有效控制 Fe、Mn 元素的含量,最佳浇铸温度在 630~680 ℃之间,Fe 含量可以降低到 20×10^{-6} 以下;随着浇铸温度的降低,第二相体积分数及形态发生变化;AZ61 合金中形成的难溶第二相(Al-Mn-Fe)比 AZ31 合金中要少。因此,适当降低浇铸温度可以有效控制镁合金中杂质元素 Fe 的含量,从而提升镁合金基体的耐腐蚀性。

关键词:浇铸温度;AZ 镁合金;Fe、Mn 含量;第二相

中图分类号:TG292 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2020)09-0839-04

Effect of Casting Temperature on Microstructure and the Content of Fe and Mn Elements in AZ Series Magnesium Alloy

LIU Tao, WANG Xiaogang, LI Weili, ZHANG Hongfang, FENG Lulu
(Shanxi Wenxi Yinguang Huasheng Magnesium Co., Ltd., Technology Center, Wenxi 043800, China)

Abstract: In order to control the content of impurity elements Fe and Mn in magnesium alloy, the content and microstructure of impurity elements Fe and Mn in AZ31 and AZ61 magnesium alloy were studied by controlling the change of casting temperature. The results show that the content of Fe and Mn could be effectively controlled by lowering the casting temperature. The optimal casting temperature is 630~680 ℃, and the content of Fe could be reduced to less than 20×10^{-6}. With the decrease of casting temperature, the volume fraction and shape of the second phase change. Less insoluble second phase (Al-Mn-Fe) is formed in AZ61 alloy than AZ31 alloy. Therefore, decreasing the casting temperature can effectively control the content of Fe, which can improve the corrosion resistance of magnesium alloy matrix.

Key words: casting temperature; AZ Mg alloy; Fe content; Mn content; second phase

镁合金由于密度低、比强度高、电磁屏蔽性能好等优点在汽车制造、航空航天、3C 等领域得到越来越广泛的应用[1-3]。然而由于金属镁化学性质活泼,电极电位低,因此在镁合金与氧、氢、铁、铜、镍等杂质形成腐蚀电偶对,使镁基体受到腐蚀破坏。合金元素加入到镁合金中可以细化晶粒,也可能与镁或其他合金元素形成化合物(第二相),对镁合金组织及性能有非常重要的影响。Al 在镁中有很强的固溶强化效果,是镁合金主要的合金元素,价格低廉。Mn 在镁合金中的固溶度较小且不与镁形成化合物,但是 Mn 元素[4]不仅可以改善合金的铸造性能,而且能够起到异质形核作用,从而细化晶粒[5]。另外有研究表明 Mn 能够参与镁合金表面氧化膜的形成[6],产生比 $Mg(OH)_2$ 更致密的 MnO_2 膜保护镁基体,从而提高镁合金的耐蚀性能。

在 Mg-Al 系中加入微量的 Mn 发展成为的 AZ 系列镁合金由于其成本低、铸造工艺成熟得到各行业的青睐。但是合金中 Fe 元素含量高,严重破坏基体,加速了镁基体的腐蚀,限制其广泛应用。由于形成条件不同,Fe 在镁合金中一般以单质、固溶态和金属间化合物形式存在。根据模拟热力学相图可知[7,8],Fe 和 Mg 基本不会形成化合物,Fe 在液态镁中有较大的溶解度,并随温度的升高而加大。在 Mg-Al 系合金中,少量的 Mn 会和 Al、Fe 共同形成 Alx(FeMn)y 化合物,其常见相形态为针状和块状。本文通过改变 AZ31、AZ61 镁合金浇铸温度的变化,研究其对合金熔体中 Fe、Mn 元素含量的影响规律,最大程度上在铸造过程中降低 Fe 的含量,获得最佳的铸造工艺,扩大镁合金的应用。

收稿日期:2020-04-08
作者简介:刘 涛(1983-),陕西汉中人,工程师.主要从事镁合金铸造成型工艺方面的工作.电话:15035091675,Email:t_liu389@163.com

1 实验材料与方法

首先，将称重好的纯镁锭 (wt%> 99.7)、铝锭 (wt%> 99.98) 加入到预热温度约 400 ℃的坩埚中，然后继续加热至 730 ℃左右时进行保温，使镁、锭铝锭全部熔化。然后分批加入称重好的纯锌锭 (w(%)>99.98)和 Al-15% Mn 中间合金，并人工搅拌 10 min。加热到 760 ℃ 后静置 30 min。最后，在不同的温度(760~630 ℃)下通过半连续铸造浇注成直径为 130 mm 的圆柱棒，待冷却后取出铸锭。浇铸过程中以 SF_6+CO_2 为保护气体，铸造速度 15 mm / min，铸造完成后取小样进行 ICP (电感耦合等离子体原子发射光谱仪) 化学成分分析，具体成分如表 1 所示。金相试样依次从 600# 砂纸、2000 # 砂纸进行预磨，再进行机器粗、细抛光。金相腐蚀液采用配制的苦味酸溶液(酒精 35 mL、醋酸 5 mL、苦味酸 2.1 g、蒸馏水 5 mL)。采用截线法统计晶粒尺寸及第二相体积分数。

2 结果与讨论

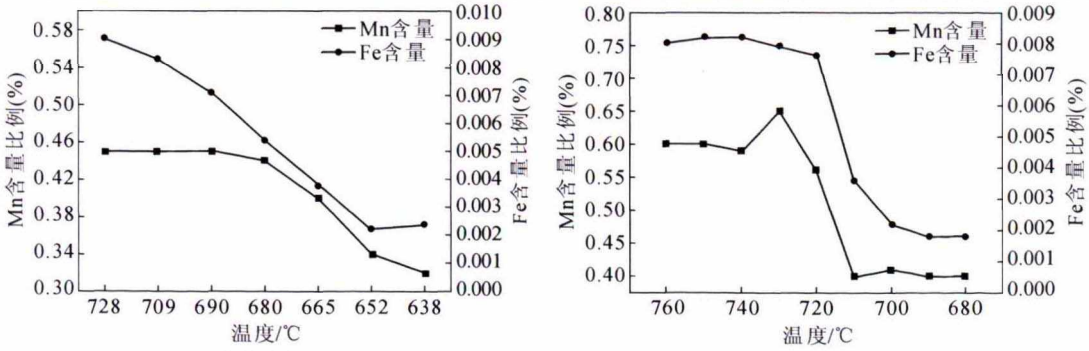
图 1 为不同浇铸温度下铸态合金中 Fe、Mn 元素含量的变化。可以发现随着浇铸温度的下降，Fe、Mn 元素含量整体呈现下降趋势。在 AZ61 合金中，发现 Mn、Fe 两种元素含量的变化呈现出相似的规律，在 725~684 ℃都呈下降趋势，在其他温度段趋于平稳。这说明两种合金元素 Mn、Fe 存在依附关系，这可能是由于 Fe 与合金中的 Al、Mn 共同形成 Al-Mn-Fe 化合物。相关研究[6]表明，Al-Mn-Fe 金属间化合物是比较常见的第二相。Mg-Al-Ca 合金和 AZ91 中加 Mn 后都发现了出现了 AlMnFe 化合物。由于 AlMnFe 化合物密度比镁熔体的要大，因此可以在一定温度保温一段时间后使杂质颗粒自行沉降到熔体底部，从而使镁熔体得到净化。不同的是 AZ31 合金中达到稳定阶段的温度相对更低，为 650 ℃ 以下。但是当温度进一步降低时，Fe、Mn 元素含量不再下降，这主要是由于温度降低后，熔体粘度增大，不利于杂质元素的沉降；另外温度的降低，使各元素的溶解度发生变化，因此不同合金的最佳沉降温度不一样。因此，通过控制浇铸温度的变化，可以使得杂质元素 Fe 含量降低到 20×10^{-6} 以下，有效提高镁合金铸件的质量，降低生产成本。

图 2 为 AZ31 合金在 690 ℃浇铸下的微观组织。从图 2(a) 未腐蚀的铸态 OM 组织可以发现，AZ3 合金中除了镁基体外还形成了两种不同的第二相，其中一种为细小的椭圆状颗粒，如 B 点所示，均匀地分散于基体中。一般 Mn 在镁中的固溶度小，不与镁形成化合物，但会与 Al 元素形成 AlMn 相，呈椭圆形分布，因此 AZ31 合金中这种圆形颗粒为 Mn 单质或 AlMn[4]。另一种为长条状的不规则第二相，而且呈现出不同的衬底，如 A 点所示。如图 2 (b)所示，经过腐蚀后，AZ31 合金中显示出典型的枝晶状组织，浮凸的、底色呈亮色黑线边的第二相沿晶界分布，底色呈黑灰色的较暗长条状化合物分布于晶内。相关研究表明，在 Mg 合金中的 Mg-Zn 化合物一般沿晶界分布，因此可判定浮凸的底色呈亮色黑线边的为 Mg-Zn 化合物，底色呈黑灰色较暗长条状析出相为 Al-Mn-Fe 化合物。另外对整个过程的金相观察发现，当合金元素 Fe 与 Mn 的含量同幅减少时，所析出的 Al-Mn-Fe 化合物呈现条状增多，这主要是由于温度的变化使得合金元素的溶解度发生变化，与

表1 合金的化学成分分析结果 w(%)

Tab.1 The chemical composition analysis results of the alloy

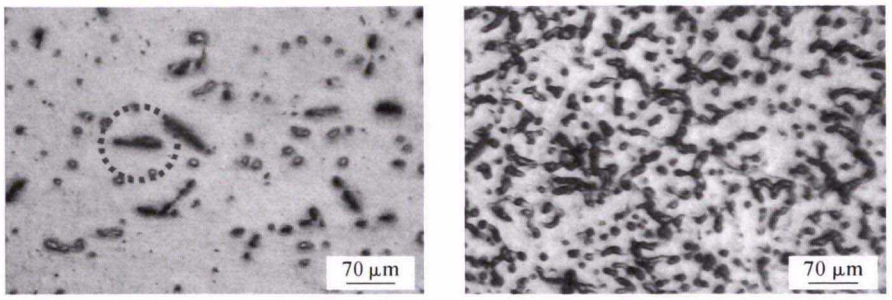
合金	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Mg
AZ31(650 ℃)	3.12	0.91	0.29	0.001 8	0.011	0.001 0	0.000 40	余量
AZ61(680 ℃)	5.97	0.80	0.18	0.002 2	0.020	0.002 5	0.000 55	余量



(a)AZ31 (b)AZ61

图 1 铸态组织中 Fe、Mn 元素随温度的变化曲线

Fig.1 The change curve of Fe and Mn elements with temperature in as-cast alloy



(a)腐蚀前　　(b)腐蚀后

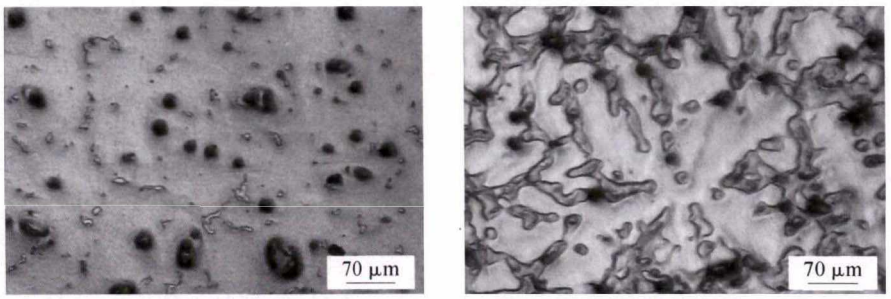
图 2 铸态 AZ31 合金 OM 组织分析

Fig.2 OM structure analysis of the as-cast AZ31 alloy

之形成的化合物数量发生改变，但是当 Fe 含量减少时这种长条状 Al-Mn-Fe 化合物显著减少。

图 3 所示为 AZ61 合金在 680 ℃ 浇铸下的微观组织。与 AZ31 合金相比，AZ61 合金微观组织发生明显变化。如图 3 (a)所示，可以发现长条状的 Al-Mn-Fe 化合物明显减少，这与在相同温度下合金中 Fe 含量的大幅度减少有关（图 1 中 680 ℃ 下 AZ31 合金中 Fe 含量为 0.005%，而 AZ61 合金中 Fe 含量仅为 0.002%）。另外，明显看到随着 Al 含量的增多，晶界出现了网状的 $Al_{12}Mg_{17}$ 相，见图 3 (a)。D. Xiao 等人[10] 也报道当 Al 含量增多时会形成网状的 $Al_{12}Mg_{17}$ 相，同样存在少量的 Al-Mn-Fe 相。说明降低温度浇铸后，AZ61 合金中的杂质 Fe 沉降到了熔炼坩埚的底部。在实际生产中，只要把铸锭底部富 Fe 区域切割掉，就可达到纯化镁合金熔体的目的。当温度进一步降低时，杂质含量并没有持续下降，这是因为随着温度的降低反而增大了熔体的粘度，使得杂质 Fe 的沉降受到阻碍。

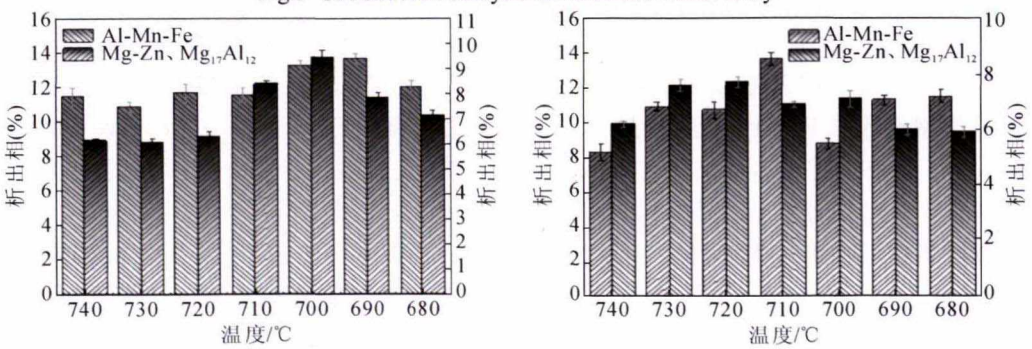
图 4 为统计的不同浇铸温度下铸态组织中第二相体积分数变化。析出相主要为 Al-Mn-Fe 化合物、Mg-Zn 相及 $Mg_{17}Al_{12}$ 相。从图 4（a）中可以看出，AZ31 合金、由 740 ℃降温到 700 ℃ 时析出相含量较平稳，而且析出相 Al-Mn-Fe 含量较多；同样图 4(b) 也表明 AZ61 合金在由 740 ℃降温到 700 ℃ 时析出相含量整体处于平稳，在 730 ℃有一定的增幅，且析出相 $Mg_{17}Al_{12}$ 相含量较高。另外，AZ31 合金析出相含量整体高于 AZ61 合金，这可能与 Al 含量增多导致一部分 Al 元素形成 $Mg_{17}Al_{12}$ 相有关。陈[11] 等人研究表明纯镁中加入其他合金元素后，Fe 的含量已远远低于相同温度下 Fe 在镁中的溶解度，这是



(a)腐蚀前　　(b)腐蚀后

图 3 铸态 AZ61 合金 OM 组织分析

Fig.3 OM structure analysis of the as-cast AZ61 alloy



(a)AZ31　　(b)AZ61

图 4 不同浇铸温度下铸态组织中析出相体积分数变化

Fig.4 Volume fraction change of precipitated phase in as-cast alloy at different casting temperatures

（下转第 845 页）

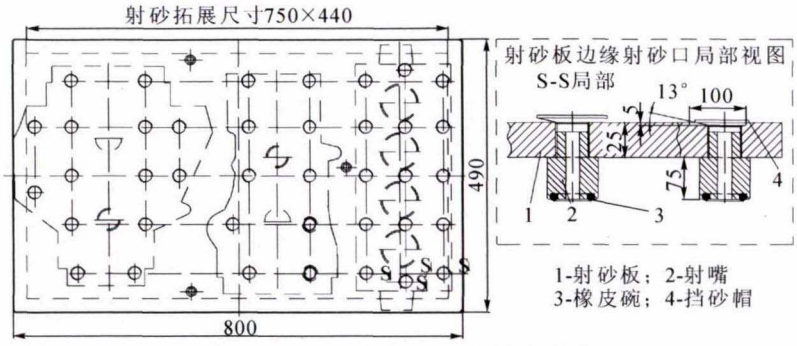


图 5 Z8650SZ 射砂板的拓展优化设计

Fig.5 Optimized design of Z8650SZ Sand shooting board

生产实践表明,Z8650SZ 射芯机用图 5 所示射砂板的拓展设计,及其"下沉式"凹坑结构和形式,能有效的保证了图 1(b)所示的"一盒三芯"制芯方案的顺利实施。

5　结语

用上述美学、绩效技术理论等先进设计理念,优化设计出的图 1(b)、图 2、图 3、图 4、及图 5 所示的 Z8650SZ 射芯机制作 F15D 气缸体前、后端面芯及其顶盖芯的覆膜砂热芯盒,生产实践表明其主要表现出的优点有:芯盒本体结构合理、热均衡性好、储热量适宜、芯盒排气通畅、砂芯质量高且表面紧实度均一性好,以及方便于热芯盒的安装,其热芯盒的维护(修)工作量少等特点和优点。

运用一些新的、先进的设计理念可以使一些"传统"结构更为优化,挖掘出各种射芯机的潜能,以使该类射芯机相应热芯盒在设计、制作、安装、应用及其维护等过程中更为简便,以及使其尽可能地降低砂芯的生产成本和获得更高的生产效率。

参考文献:

[1] 中国机械工程学会铸造学会. 铸造手册 (第 5 卷·铸造工艺)[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.

[2] 吴光峰. 铸造工艺工装设计手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.

[3] 刘文川, 刘谦. 汽车缸体缸盖砂芯用热芯盒射芯机的适宜性浅评[J]. 铸造设备研究,1993(6):40-44.

[4] 刘光清. 气缸体前后端芯热芯盒的优化设计[J]. 铸造技术, 2011 (6):797-799.

[5] 刘文川, 王正端. 美学及人类工效学在铸造工装设计中的应用[C]//2005 中国铸造活动周学术年会论文(集). 沈阳:中国机械工程学会铸造分会,2005:292-298.

(上接第 841 页)

因为这些元素降低了 Fe 的溶解度, 并且和 Fe 形成杂质颗粒,有助于 Fe 的沉降。因此,控制浇铸温度可以有效控制杂质元素 Fe 的含量, 可见在生产中浇铸温度的控制对最终产品的性能起着至关重要的作用。

3　结论

(1)随着浇铸温度的降低,AZ31 合金和 AZ61 中的 Mn、Fe 元素含量逐渐降低,最佳浇铸温度分别为 630 ℃和 680 ℃;但温度过低会导致熔体粘度增加影响杂质元素的沉降。

(2)随着浇铸温度的降低,Al-Mn-Fe 析出相的量呈波动性平缓降低。AZ61 合金比 AZ31 合金形成的 Al-Mn-Fe 析出相要少, 这与高 Al 含量形成 $Mg_{17}Al_{12}$ 相有关。

参考文献:

[1] 黄西平,张琦,郭淑元. 我国镁资源利用现状及开发前景[J]. 海湖盐与化工,2004,33(6): 1-6.

[2] 金霄,汤梓铭. 车用镁合金性能对汽车轻量化发展的影响[J]. 新技术新工艺,2015,(11): 100-103.

[3] 刘正,张奎,曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社,2002.

[4] Von Buchf, Lietzauj, MordikebI, et al. Development of Mg-Sc-Mn alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 263(1): 1-7.

[5] Bonora P L, Andrei M, Eliezer A, et al. Corrosion behaviour of stressed magnesium alloys, Corros. Sci, 44(2002) 729-749.

[6] 李芳君. 合金化元素对镁合金耐蚀性能的影响[D]. 重庆:重庆大学,2012.

[7] Liu M, Uggowitzer P J, Nagasekhar A V, et al. Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg-Al alloys [J]. Corrosion Science, 2009, 51(3): 602-619.

[8] Liu M, Uggowitzer P, Schmutz P, et al. Calculated phase diagrams, iron tolerance limits, and corrosion of Mg-Al alloys [J], 2008, 60 (12): 39-44.

[9] Mordike B, Ebert T. Magnesium: Properties-applications-potential [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302:37?45.

[10] Xiao D, Chen Z, Wang X, et al. Microstructure, mechanical and creep properties of high Ca/Al ratio Mg-Al-Ca alloy, Mater. Sci. Eng. A. 660 (2016), 166-171.

[11] 陈先华,王敬丰,汤爱涛,等. 杂质元素对镁合金组织与性能的影响及其对应措施[J]. 材料导报,2010,24(3): 37-41.