

镁锰中间合金的合金化工艺研究

张展宁^{1,2,3} 石国梁^{1,2} 李兴刚^{1,2} 张奎^{1,2} 甄子胜⁴ 谭军⁵ 李永军^{1,2} 马鸣龙^{1,2} 宋江凤⁵ 蒋斌⁵

(1. 中国有研科技集团有限公司有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088; 2. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407; 3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 4. 青海海镁特镁业有限公司, 格尔木 816099; 5. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要 采用电解锰片和 MnCl_2 粉末两种 Mn 合金化方式制备 $\text{Mg-5Mn}(-5\text{Al})$ 中间合金锭, 研究了合金化方式、合金化时间和 MnCl_2 添加量对合金中 Mn 含量和显微组织的影响。结果表明, 采用电解锰片制备 Mg-5Mn-5Al 中间合金时, 800°C 搅拌 100 min 后熔体中的 Mn 含量(质量分数, 下同)为 1.54%, 收得率约为 27%, 熔体底部存在大量未熔 Mn 颗粒。采用 MnCl_2 进行合金化时, 铸锭底部存在熔剂富集区, 顶部为单一金属区; 按 Mn 烧损率为 30% 添加 MnCl_2 时, 800°C 搅拌 60 min 后熔体中 Mn 含量为 4.46%, 按 Mn 烧损率为 75% 大幅增加 MnCl_2 添加量后, 相同合金化制度下熔体中 Mn 含量并没有大幅提升, 仅为 4.35%, 原因在于, 当镁熔体中的 Mn 含量达到 800°C 的最大溶解度(约为 4.2%)时, 置换反应受到抑制。熔体凝固过程中, Al-Mn 相和一次 $\alpha\text{-Mn}$ 相的严重沉降是导致 Mn 损耗的主要原因。

关键词 镁合金; 合金化; Mg-Mn 中间合金

中图分类号 TG146.22 文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20240254

Alloying Process of Mg-Mn Master Alloy

ZHANG Zhanning^{1,2,3}, SHI Guoliang^{1,2}, LI Xinggang^{1,2}, ZHANG Kui^{1,2}, ZHEN Zisheng⁴, TAN Jun⁵,
LI Yongjun^{1,2}, MA Minglong^{1,2}, SONG Jiangfeng⁵, JIANG Bin⁵

[1. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes, GRINM Group Co. Ltd., Beijing 100088; 2. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407; 3. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088; 4. Magontec Qinghai Co., Ltd., Golmud 816099; 5. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044]

Abstract: $\text{Mg-5Mn}(-5\text{Al})$ master alloy ingots were prepared through alloying methods of electrolytic manganese flakes and MnCl_2 powder. The influence of alloying methods, alloying time, and MnCl_2 addition on Mn content and microstructure of Mg-Mn alloy were analyzed. The results indicate that Mn content in the melt after stirring at 800°C for 100 min reach 1.54% with a yield of 27% when preparing Mg-5Mn-5Al by electrolytic manganese sheets, and large amounts of un-melted Mn particles exist at the bottom of melt. With MnCl_2 powder for alloying, there exists a flux enrichment zone at the bottom of ingot, and single metal zone exists at the top. When adding MnCl_2 with Mn burning loss rate of 30%, Mn content in the melt is 4.46% after stirring at 800°C for 60 min. When MnCl_2 addition is greatly increased with Mn burning loss rate of 75%, Mn content in the melt is little increased under identical alloying process, which is only 4.35%. The reason is that displacement reaction is inhibited with Mn content in the melt reaching the maximum solubility of 4.2% at 800°C . During the solidification process, the severe settlement of Al-Mn phase and primary $\alpha\text{-Mn}$ is responsible for Mn loss.

Key Words: Magnesium Alloy, Alloying, Mg-Mn Master Alloy

镁是我国具有资源优势的有色金属品种,也是航空航天、交通运输和电子 3C 领域一种重要的轻量化材料。目前生产金属镁的主流方法为皮江法和电解法。

皮江法利用 Si-Fe 作为还原剂在高温和真空条件下将金属镁从煅烧白云石中还原出来;电解法是在三元系或四元系等熔盐电解质中电解 MgCl_2 得到金属镁。电

收稿日期: 2024-06-11; 修订日期: 2024-07-23

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFB3709300);

第一作者简介: 张展宁, 女, 2000 年出生, 硕士研究生, E-mail: zhangzn6579@163.com

通信作者: 石国梁, 男, 1984 年出生, 正高级工程师, E-mail: shigl@grinm.com

李兴刚, 男, 1970 年出生, 正高级工程师, E-mail: lxx1218@grinm.com

引用格式: 张展宁, 石国梁, 李兴刚, 等. 镁锰中间合金的合金化工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(7): 1 064-1 072.

ZHANG Z N, SHI G L, LI X G, et al. Alloying process of Mg-Mn master alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(7): 1 064-1 072.

解法最大的优势是CO₂排放量远小于皮江法。当前,皮江法制镁工艺的吨镁CO₂排放量为28 t,而电解镁工艺的吨镁CO₂排放量为6.2 t。考虑进一步使用电解镁副产品氯气产生的碳信用,吨镁CO₂排放量可以降到5.3 t^[1]。在“双碳”背景下,国家越来越重视盐湖资源综合利用,尤其重视利用成本低廉的盐湖老卤通过电解法获得优质低碳的金属镁^[2]。Mn在镁中的极限固溶度为2.2%(653℃),Mn在镁合金中属于包晶反应型元素,800℃的最大溶解度约为4.2%,因此,对于普通熔铸法,锰含量≥4%即可认为是高锰含量Mg-Mn中间合金。固溶态Mn可以促进锥面<c+a>位错交滑移,减小基面滑移和非基面滑移之间临界分切应力的差值,从而实现固溶强化和室温塑性的同步增加^[3-5]。Mn元素以单质Mn形式或以金属间化合物形式来提升合金性能^[6],在Mg-Al-Mn系合金中与Al形成多种Al-Mn相^[7-9],在Mg-Zn-Mn系合金中以Mn单质形式来优化合金的微观组织^[10-11]。Mn的添加还能提高镁合金的耐腐蚀性^[12]和蠕变抗力^[13]。

在镁合金熔炼过程中,Mn的合金化一般采用Mg-Mn中间合金^[5, 10, 14-18],且中间合金中Mn含量越高,合金化效率越高,引入的氧化夹杂越少,越有利于提升最终合金的纯净度。工业上通常采用往镁熔体中添加MnCl₂的方式制备Mg-Mn中间合金,利用置换反应MnCl₂+Mg→Mn+MgCl₂,通过高温液态Mg将液态MnCl₂熔剂中的Mn置换出来^[19-21]。范科^[22]采用MnCl₂置换反应法制备Mg-(2、2.4)Mn中间合金,最佳制备工艺为:在300℃对含结晶水的MgCl₂进行脱水处理,将无水MgCl₂研磨成粒度5 mm的粉末并干燥保存,镁熔体温度达到800℃后保温,边搅拌边添加MgCl₂粉末,粉末加完后在800℃静置10 min后铸造成锭,采用最佳工艺可以保证Mn的收得率在90%以上,该工艺制备的中间合金的Mn含量只有2.4%,并未达到高锰含量要求。当前大规模工业化生产时,采用MnCl₂置换反应法制备的Mg-Mn中间合金的Mn含量很难突破3.5%。范科^[22]、高家诚等^[23]采用电磁搅拌铸造法和粉末冶金法开展了Mg-(10、12、15)Mn中间合金的制备,电磁搅拌铸造法制备总配料80 g的Mg-(10、12)Mn最佳工艺参数:温度在800℃以上,Mn粉粒度为150~60 μm,加热搅拌功率为10~12.5 kW,保温时间为4 min,冷却方式为铜模空冷;粉末冶金法制备总配料2 g的Mg-15Mn,最佳工艺参数:Mn粉尺寸为60~150 μm、压制压力为125 MPa,室温压制、不加粘接剂。搅拌铸造法最大特点是熔体质量为80 g,且只有通过铜模空冷获得较大冷却速度才能得到满意效果,由此推断,该方法工程化难度较大。熔体量增大,凝固速度降低,Mn

颗粒沉降是最大问题。另外,粉末冶金法的危险性大,且成本较高。

为了提升Mg-Al-Mn系镁合金的合金化效率,针对高Mn含量的Mg-5Mn和Mg-5Mn-5Al中间合金的Mn合金化开展研究。加Al的考虑有两个:第一,Al是AM系镁合金的主元素,采用含Al的中间合金可以提升合金化效率;第二,通过形成Al-Mn相提升中间合金中Mn的含量。目前,采用熔铸法制备的商用镁锰二元中间合金的Mn含量尚未突破3.5%,所以设想通过添加Al并借助搅拌铸造方法和低温快速凝固方法来获得Mn含量大于3.5%的Mg-5Mn-5Al三元中间合金。本研究考察合金化方式(电解锰片和MnCl₂)、合金化时间和MnCl₂添加量、Al的添加对中间合金Mn实际收得率和铸态组织的影响,为突破熔铸法制备高锰含量中间合金的技术难点提供参考。

1 试验材料及方法

以名义成分为Mg-5Mn(-5Al)的高锰含量中间合金为对象,采用电解锰片和无水MgCl₂粉末两种方式进行Mn的合金化。共开展5炉次熔铸,铸锭编号为1~5号,每炉投料约5 kg,1号和2号采用电解锰片,主要研究合金化时间对Mn收得率的影响,3号~5号铸锭采用无水MgCl₂,主要研究合金元素Al和MnCl₂添加量对Mn收得率的影响。原材料选择纯镁锭(99.95%,质量分数)、纯Al锭(99.7%,质量分数)、电解锰片(99.89%,质量分数,下同)和无水MgCl₂粉末。采用气体保护(Ar气+四氟乙烷混合气体)下的感应炉熔炼,首先在φ125 mm×400 mm的钢制坩埚中将纯镁锭熔化,在650~680℃加入Al锭,Al熔化后进行Mn合金化。在650~680℃加入电解锰片,使其包裹在熔体中,升温至800℃进行机械搅拌,促进Mn溶解,1号合金化10、20、30和40 min时,2号合金化70 min和100 min时,采用15 g取样器从熔体底部取样并水冷凝固,获得取样器试样,然后坩埚立即出炉水冷。采用无水MnCl₂时,3号、4号和5号分别按照Mn的烧损率30%、30%和75%确定MnCl₂添加量。在750℃以下边搅拌边加入MnCl₂和2号熔剂混合粉末(质量比为8:1),粉末加完后,在800℃左右持续搅拌,3号合金化13 min、4号合金化30 min和60 min、5号合金化60 min时,用15 g取样器从熔体中取样,随后坩埚出炉边搅拌边降温,当温度降至680℃以下时,迅速水冷。采用近液相线搅拌的目的是利用熔体黏度增加缓解一次α-Mn颗粒沉降。表1为5个铸锭的关键合金化参数。

对取样器试样和5个铸锭进行脱模和剖切,对铸锭

表 1 Mg-5Mn(-5Al)中间合金合金化关键参数

Tab.1 Key alloying parameters of Mg-5Mn(-5Al) master alloys

铸锭编号	标定成分	Mn 的合金化方式	添加量/kg	合金化温度/℃	合金化时间/min	取样温度/℃	取样位置
1	Mg-5Mn-5Al	电解锰片	0.28	800	40	800	铸锭底部
2	Mg-5Mn-5Al	电解锰片	0.28		100	800	铸锭底部
3	Mg-5Mn-5Al	MnCl ₂	0.8		13	800	铸锭底部
4	Mg-5Mn	MnCl ₂	0.8	790	60	790	铸锭底部
5	Mg-5Mn	MnCl ₂	1.5		60	750	铸锭顶部

的顶部、底部和取样器试样分别进行化学成分测试、金相和 JEOL JSM-7900F 扫描电镜(SEM)观察,对组织中的 Al-Mn 相进行 SEM-X 射线能谱(EDS)分析,化学成分测试采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)方法。Thermal-Calc 广泛应用于各类热力学计算和相图预测,本试验使用 Thermal-Calc 软件进行 Mg-5Mn-5Al 从 0~1 000 ℃的相图计算。金相试样依次用 240、500、1 000、2 000 和 5 000 号的砂纸打磨,然后用 PG-2 型抛光机进行机械抛光,至试样表面光亮无明显划痕,用体积分数为 4% 的硝酸酒精溶液腐蚀,随后用 Carl Zeiss 200MAT 型光学显微镜进行金相组织观察。

2 试验结果与讨论

2.1 相图分析

图 1 为 Mg-Mn 二元相图和 Thermal-calc 软件计算的 Mg-5Mn-5Al 合金在 0~1 000 ℃范围内的温度-相体积分数图。由图 1a 可知,Mg-5Mn 二元合金由 900 ℃降温至 300 ℃过程中,①从 900 ℃(A 点)到 850 ℃(B 点),合金保持液态,Mn 含量为 5%;②从 850 ℃到 700 ℃,液相中不断析出一次 β -Mn 相,液相 Mn 含量沿 BC 线变化,从 5% 降低至 2.48%(C 点);③从 700 ℃降至 653 ℃过程中发生多型性转变, β -Mn 相转变为 α -Mn 相,液相 Mn 含量沿 CD 线变化,由 2.48%(C 点)降低至 2%(D 点),同时析出新的一次 α -Mn 相;④在 653 ℃发生包晶转变 $L+\alpha$ -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mg 相,液相 Mn 含量为 2%(D 点), α -Mg 中的 Mn 含量为 2.1%(E 点),包晶转变结束时,L 相消失, α -Mn 相剩余,组织由 Mn 含量为 2.1% 的 α -Mg 和剩余一次 α -Mn 相组成;⑤从 653 ℃到 300 ℃, α -Mg 中的 Mn 含量沿 EF 线变化,由 2.1%(E 点)降低至 0.1%(F 点),同时析出细小弥散的二次 α -Mn 相。

由图 1b 可知,当 Mg-5Mn-5Al 体系的温度从 1 000 ℃降低至 707 ℃过程中,只存在液相,温度低于 707 ℃时,液相中有 Al_8Mn_5 析出;随着温度降低, Al_8Mn_5 相的体积分数增加,液相体积分数缓慢下降;当温度降低至 634 ℃时, α -Mg 固溶体开始析出,同时液相体积分数急速下降;当温度降至 606 ℃时,液相消失,凝固过程结束,凝固区间宽度为 28 ℃,此时体系中 Al_8Mn_5 的体

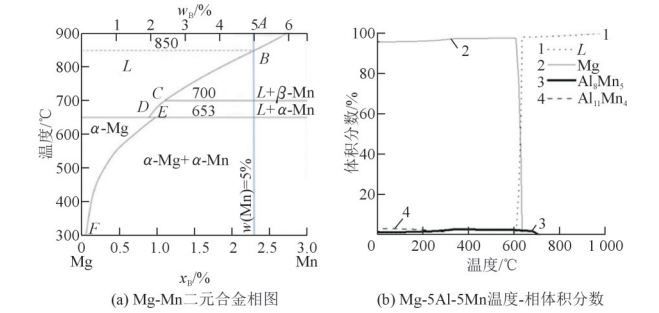


图 1 Mg-Mn 二元相图和 Thermal-calc 软件计算的 Mg-5Mn-5Al 温度-相体积分数图

Fig.1 Mg-Mn binary phase diagram and temperature-phase volume fraction diagram of Mg-5Mn-5Al calculated by Thermal-calc software

积分数为 2.4%,其余为 α -Mg 固溶体;当温度降低至 337 ℃时,开始发生 Al_8Mn_5 向 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ 的转变,此时 Al_8Mn_5 的体积分数为 2.7%, α -Mg 固溶体的体积分数为 97.3%。最终平衡凝固室温组织由 α -Mg、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ 和 Al_8Mn_5 组成,体积分数分别为 95.7%、3.12% 和 1.18%。

2.2 化学成分分析

表 2 为 1~5 号铸锭取样器和铸锭上、下的实测化学成分,其中 15 g 取样器从高温熔体中取样后迅速水冷,可实现快速凝固,可以代表取样时的熔体成分,而 5 kg 铸锭的凝固速度较慢,Al-Mn 化合物和一次 α -Mn 颗粒的沉降会造成铸锭成分波动。

表 2 1-5 号铸锭顶、底部和取样器试样的 Mn 含量

Tab.2 Mn content of ingot 1-5 on the top and bottom and sampler specimens %

铸锭编号	取样位置	w_B	
		Mn	Al
1	取样器-40 min(熔体底部)	1.14	5.17
2	取样器-100 min(熔体底部)	1.54	4.82
2	铸锭顶部	0.38	4.31
2	铸锭底部	2.20	4.86
3	铸锭顶部	0.48	4.08
3	铸锭底部	21.70	8.88
4	取样器-60min(熔体底部)	4.46	-
4	铸锭顶部	2.44	-
4	铸锭底部	2.48	-
5	取样器-60 min(熔体顶部)	4.35	-
5	铸锭顶部	2.26	-
5	铸锭底部	2.40	-

1号和2号为采用电解锰片制备的Mg-5Mn-5Al,合金化时间分别为40 min和100 min,见图2。可以看出,1号和2号铸锭底部20 mm范围内存在大量未熔化的电解锰沉积。由取样器试样的化学成分可知,随着合金化时间延长,Mn含量由1.14%提升到1.54%,远低于设计成分5%,这表明电解锰片在800℃镁熔体中溶解和扩散速率非常低,合金化100 min的Mn收得率仅为27%,因此,通过纯锰金属溶解和扩散方式实现Mn的合金化在工业上的可行性较差。镁熔体长时间处于800℃高温不仅浪费能源,而且会带来氧化烧损严重、熔体吸气量增大、坩埚寿命缩短等不利影响。研究表明,合金化时间延长至100 min后,与40 min相比,Al元素发生了一定程度的烧损,烧损率约为7%。2号铸锭顶部的Mn含量仅为0.38%,远低于平均Mn含量1.54%,而铸锭底部的Mn含量为2.20%,高于平均Mn含量,可以推断,凝固过程中形成的Al-Mn相存在沉降现象。由于顶部熔体凝固速度最慢,顶部Al-Mn相的沉降最严重,因此Mn含量最低,虽然底部的凝固速度快,但叠加了Al-Mn相沉降和未熔金属Mn在底部的富集,造成距底部20 mm处Mn含量高于平均Mn含量,但仍远低于设计的Mn含量5%。

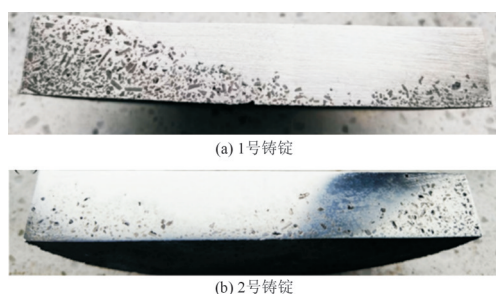


图2 1号和2号铸锭底部未熔电解锰的沉积情况

Fig.2 Sedimentation of unmelted electrolytic manganese at bottom of ingot 1 and 2

图3为3~5号铸锭内部结构。可以发现,采用 MnCl_2 置换反应法制备的铸锭底部均存在熔剂富集区,铸锭顶部为单一金属区。由图3a可以看出,3号铸锭凝固后总高度为220 mm,底部存在100 mm高的熔剂富集区。由表2可以看出,3号顶部Mn含量仅为0.48%,远低于设计成分5%,这与合金化时间短、置换反应不充分有关,也与Al-Mn化合物的沉降有关,而底部Mn含量高达21.70%,包含了熔剂富集区内置换反应生成的Al-Mn相和未发生置换反应的 MnCl_2 ;顶部Al含量为4.08%,低于设计成分5%,底部Al含量为8.88%,比设计成分高出约80%,说明凝固过程中Al-Mn相化合物发生了沉降,造成了Al含量的大幅波动。

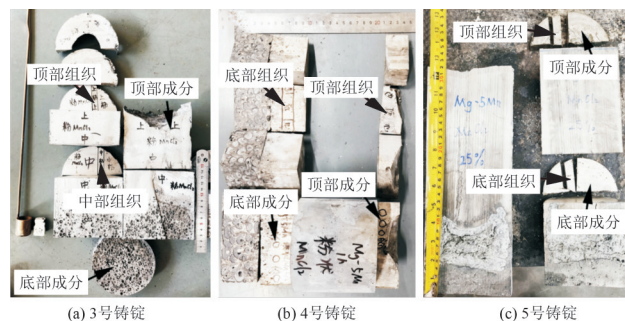


图3 3号、4号和5号铸锭内部状态和化学成分及显微组织取样位置

Fig.3 Internal structure, chemical composition and microstructure sampling positions of ingot 3, 4 and 5

图4为3~5号铸锭的取样器试样内部状态,其中3号铸锭取样器试样取自800℃熔体最底层,4号铸锭取自790℃熔体的最底层,对应熔剂富集区,5号铸锭取样器试样取自750℃熔体最上层,对应单一金属区。3号铸锭合金化13 min后,取样器试样剖面存在大量熔剂孔洞;4号铸锭合金化30 min后,取样器试样的断面几乎不存在金属,大部分为熔剂。当合金化时间延长至1 h后取样器试样的断面几乎看不到熔剂,全部为金属,差别巨大,表明Mg-Mn二元体系中,合金化30 min的置换反应不充分,坩埚底部以密度较大的 MnCl_2 熔剂为主,取样器上提过程中,金属熔体无法进入取样器,造成取样器内大部分为熔剂;合金化1 h对应的置换反应较为充分,反应产物 MgCl_2 容易与金属熔体分离,故1 h取样器试样剖面上不存在肉眼可见的熔剂液滴。对于Mg-5Mn-5Al三元体系,合金化13 min的置换反应已经较为充分,所以取样器中大部分为镁合金熔体,显示Al能



图4 3~5号铸锭取样器试样内部状态

Fig.4 Internal structure of sampler specimens for ingot 3, 4 and 5

促进置换反应。5号铸锭的 MnCl_2 添加量翻倍,合金化1 h后从铸锭顶部所得试样的断面上也未观察到熔剂。

由图3b可以看出,4号铸锭凝固后总长约250 mm,顶部的单一金属层长约为190 mm,底部的金属和熔剂共存层长约为60 mm。铸锭顶、底部成分试样取自单一金属区的上、下两端,实测数据表明,取样器试样的Mn含量较高,达到4.46%,表明790℃熔体中的Mn含量达到4.46%,而单一金属层的Mn含量上下差别不大,顶部为2.44%,底部为2.48%,平均Mn含量为2.46%,非常接近Mn在Mg中的最大固溶度,远低于790℃熔体中的Mn含量4.46%,显示发生沉降的是液相中析出的一次 $\alpha\text{-Mn}$ 颗粒。根据Mg-Mn二元相图,在790℃,Mn在Mg熔体中的固溶度接近4%,凝固过程中,随着温度降低,Mn在镁熔体中的溶解度减小,析出一次 $\alpha\text{-Mn}$ 颗粒。一次 $\alpha\text{-Mn}$ 颗粒由于有充分的时间在高温区间(800~653℃)发生粗化,所以发生严重沉降,造成单一金属区内Mn含量降低至包晶反应温度653℃时Mn在Mg中的固溶度。5号铸锭的 MnCl_2 添加量翻倍,反应1 h后,750℃熔体顶部的Mn含量达到4.35%,Mn含量并没有大幅增加,说明置换反应受到抑制,无法继续向右进行。同样由于凝固过程中发生一次 $\alpha\text{-Mn}$ 颗粒沉降,造成5号铸锭单一金属区内Mn含量的降低,降低至2.4%,接近4号单一金属区的Mn含量。一次 $\alpha\text{-Mn}$ 颗粒的沉降问题是造成Mn损耗的主要原因,由于置换反应受到Mn在镁熔体中溶解度的抑制,仅增大 MnCl_2 添加量并不能提升Mn含量。

2.3 铸锭内部组织分析

选择2号铸锭取样器试样以及3号铸锭中部(见图3a)试样进行XRD测试,见图5。可见除Mg和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 外,还有5种Al-Mn相,分别为 AlMn 、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_{14}$ 、 Al_3Mn 、 Al_8Mn_5 和 Al_6Mn 相,其衍射峰主要集中在35°~45°之间,其中 Al_3Mn 、 Al_8Mn_5 和 Al_6Mn 等3种物相与XRD图

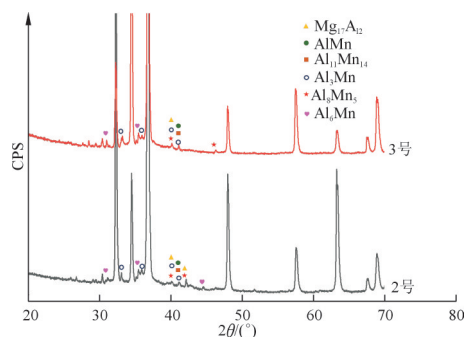


图5 2号取样器试样和3号铸锭中部试样的XRD图谱
Fig.5 XRD patterns of sampler specimens and middle specimen from ingot 3

谱匹配性较好,存在的可能性较大。

图6为1号和2号合金熔铸过程中不同Mn合金化时间(10~100 min)取样器试样的金相组织,取样位置为熔体底部。由于取样器容量仅约为15 g(内部尺寸为 $\phi 22\text{ mm} \times 25\text{ mm}$),所以凝固速度极快,属于快冷组织。金相组织中存在两种类型的物相:一种是 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,呈球状,衬度较浅,平均粒径约为2 μm ,一种是Al-Mn相,呈针状、块状和枝晶状。随合金化时间的延长,球状 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的形貌、尺寸和数量没有明显变化;Al-Mn相在前40 min内以针状和块状为主,合金化时间增加,Al-Mn相有粗化趋势,针状相变成断续结构,同时出现了少量粗大枝晶状相和大量粒径在10 μm 以下的粒状Al-Mn相。图6d对应的实际Mn含量为1.14%,图6f对应的实际Mn含量为1.54%。PENG L等^[24]采用恒温保温试验,使AZ91合金熔体中的Fe含量在640~850℃内的不同温度下达到饱和,获得不同温度下的Al-Mn(-Fe)金属间化合物近平衡态组织。 $\text{B2-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})$ 优先于Al-Mn相形成,成为Al-Mn相形核的核心。外层Al-Mn相的形态取决于核心 $\text{B2-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})$ 的形态,随着熔体温度逐渐降低,放射型枝晶状 $\text{B2-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})$ 的尺寸/枝晶臂形态发生了显著改变,由细长枝晶状臂到粗短椭球状臂再到立方体

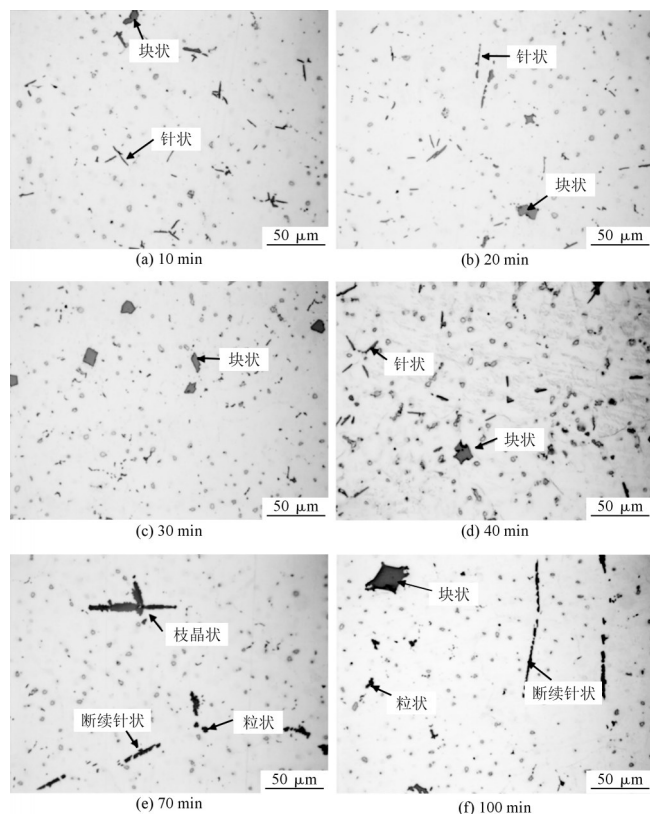


图6 1号和2号铸锭不同Mn合金化时间取样器试样金相组织
Fig.6 Metallographic structure of sampler specimens of ingot 1 and 2 for different Mn alloying durations

状臂并演化为细小无规则臂,最终造成 $B2-Al(Mn,Fe)$ 核+Al-Mn壳结构随形成温度变化呈现不同的形态。形貌演变规律为:放射型枝晶状(针状)(见图6a)→花瓣状(不规则块状)(见图6b)→立方体状(规则块状)(见图6c)→颗粒状(见图6f)。

图7为2号铸锭不同部位的金相组织。底部金相试样取自距铸锭底部20 mm处,可以看出,经过 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、100 min的合金化,铸锭不同部位均存在一定

数量的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相和Al-Mn相。由于底部凝固速度快,顶部凝固速度最慢, $Mg_{17}Al_{12}$ 相呈现出底部细小而顶部粗大的特征。顶部的Al-Mn相以针状和块状为主,对应的Mn实际含量为0.38%,中部的Al-Mn相体积分数增加,以块状和针状为主,也观察到枝晶状,底部的Al-Mn相有细化和数量增加的趋势,可能还存在未熔的粗大锰颗粒,对应的实际Mn含量为2.20%。

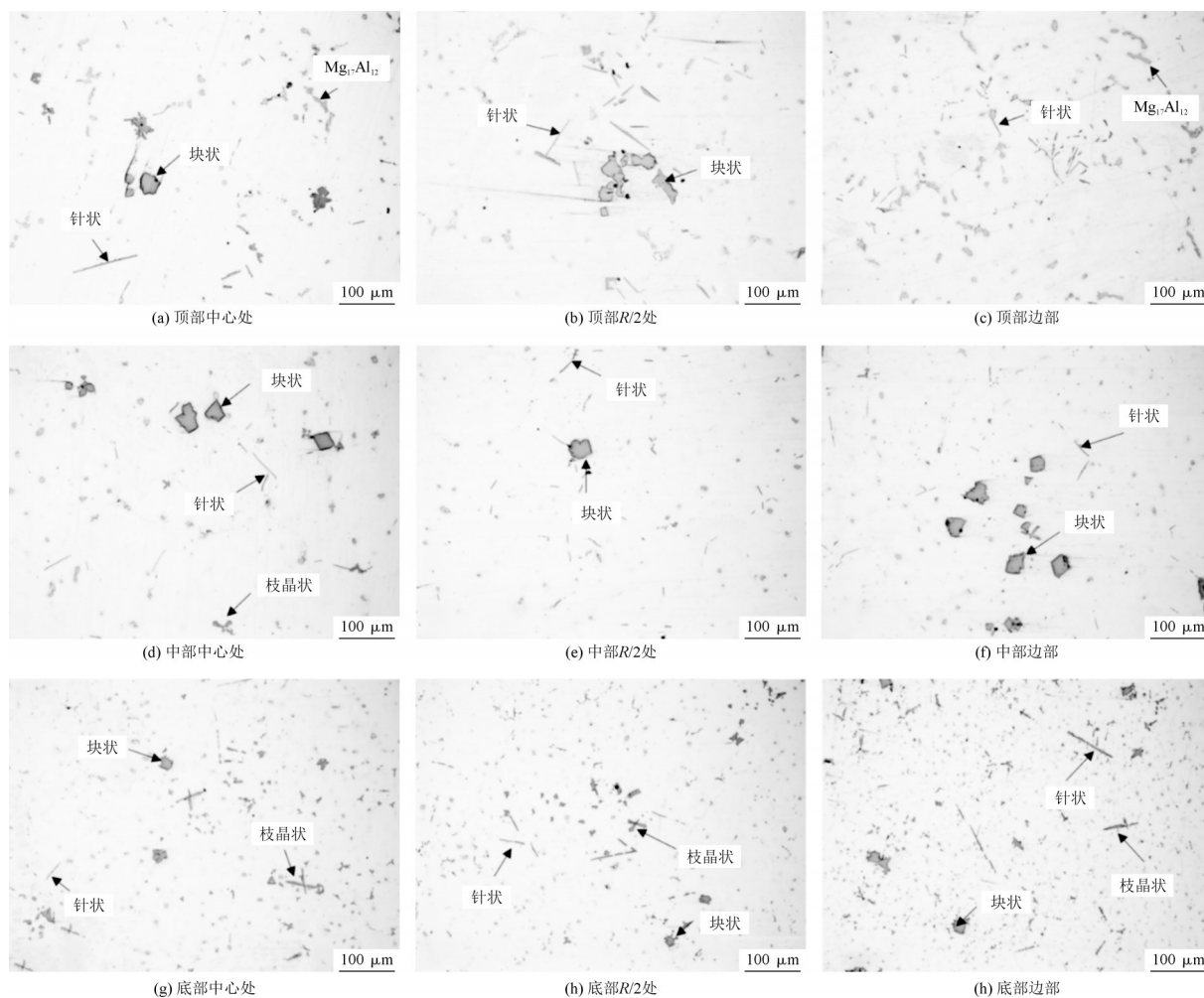


图7 2号铸锭不同部位的金相组织

Fig.7 Metallographic structure of ingot 2 at different regions

1号铸锭合金化40 min取样器试样中不同物相的SEM-EDS分析结果见图8和表3。可以发现,①合金化40 min后,固溶于基体(P_1 和 P_7)中Al和Mn含量分别达到2.27%、2.95%和0.33%、0.19%,平均值为2.61%和0.26%(摩尔分数,下同),对比40 min取样器试样的实测化学成分(Al含量5.17%,Mn含量1.14%)可知,约一半的Al以 $Mg_{17}Al_{12}$ 和Al-Mn相形式存在,而大部分的Mn以Al-Mn相形式存在,基体中的Fe含量较少;② $Mg_{17}Al_{12}$ 相(P_4 和 P_8)的EDS结果显示,Mg含量达到77%,Al含量达到23%,摩尔比接近3:1;③组

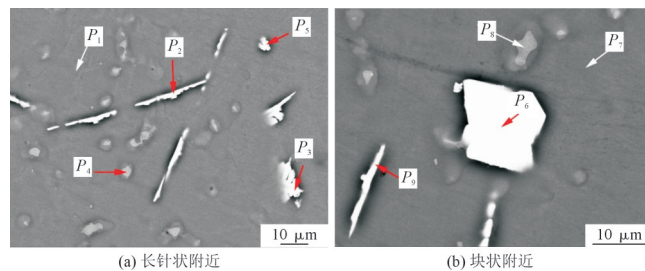


图8 1号铸锭合金化40 min取样器试样的SEM图像和EDS测试点

Fig.8 SEM image and EDS test points of sampler specimens of ingot 1 after alloying for 40 min

表3 图8中不同物相的EDS测试结果

Tab.3 EDS results for different phases in Fig.8

扫描点编号	相	$x_B/\%$			
		Mg	Al	Mn	Fe
P_1	α -Mg	97.40	2.27	0.33	0.00
P_2	针状 Al-Mn 相	13.23	30.03	56.68	0.06
P_3	枝晶状 Al-Mn 相	15.80	30.67	54.44	0.09
P_4	$Mg_{17}Al_{12}$	71.39	28.43	0.16	0.02
P_5	粒状 Al-Mn 相	12.20	29.60	58.08	0.13
P_6	粗大块状 Al-Mn 相	1.58	24.10	73.27	1.05
P_7	α -Mg	96.81	2.95	0.19	0.05
P_8	$Mg_{17}Al_{12}$	77.25	22.56	0.18	0.00
P_9	针状 Al-Mn 相	23.59	27.28	49.00	0.12

织中存在3种类型的Al-Mn相,一种是针状(P_2 、 P_9)、一种是枝晶状(P_3 、 P_5),还有一种块状(P_6)。由EDS成分可知,针状相和枝晶状相具有相似的化学成分,Mn:Al摩尔比接近0.9:1;而块状相的Mn、Al摩尔比接近1.5:1,Mn含量更高;同时,所有Al-Mn化合物都含有Fe元素,粒径约为10 μm 粗大块状相的Fe含量比针状相和枝晶

状相高1到2个数量级,推测高Fe含量能促进粗大块状Al-Mn相形成。根据相关研究,富Fe的Al-Mn相可能是 $B2\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})$ 或 $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ ^[24-25],这两种相在2号和3号的XRD结果中被检测出,见图5。

图9为3号铸锭合金化13 min取样器试样的金相组织。该试样取自800 $^{\circ}\text{C}$ 熔体的底部,对应熔剂富集区,试样宏观断面见图4。可以发现,宏观断面上存在大量肉眼可见的球状熔剂坑,由于熔剂的密度大,熔剂液滴分布在试样底部,制样过程中,熔剂遇水溶解脱落后形成孔洞。金相组织中,熔剂周围存在大量的Al-Mn相颗粒,说明 MnCl_2 熔剂液滴周围通过置换反应形成高浓度的Mn,Mn迅速与Al结合形成粒径约为10 μm 的块状Al-Mn化合物,极易发生沉降。由于合金化时间短,置换反应尚不完全,同时机械搅拌时间短,这些聚集在熔剂周围的块状Al-Mn相颗粒尚未被打散,在远离熔剂的区域,可以发现 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和针状及块状Al-Mn相。

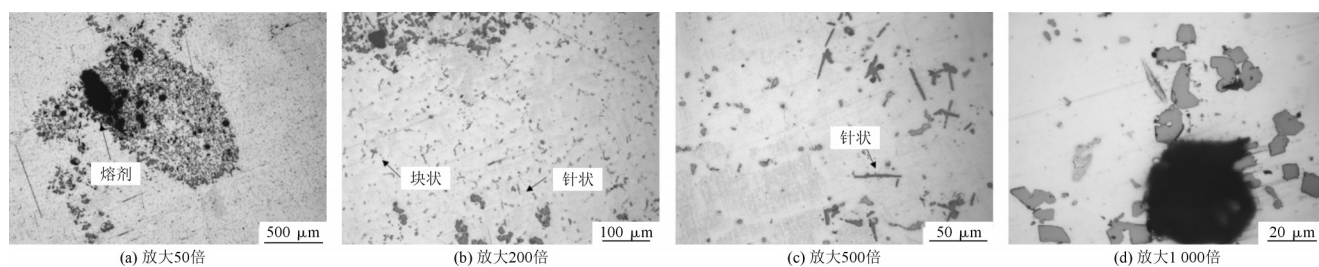


图9 3号铸锭合金化13 min取样器试样金相组织

Fig.9 Metallographic structure of sampler specimens of ingot 3 after alloying for 13 min

图10为3号铸锭顶部和中部的金相组织。由于总合金化时间只有13 min,置换反应和机械搅拌都不充分,所以最终Al-Mn化合物主要集中在熔体底部,加之铸锭凝固过程中存在Al-Mn相沉降,所以铸锭顶部的Al-Mn相很少,铸锭顶部实际的Mn含量仅为0.48%,铸锭底部熔剂区内的Mn含量高达21.7%。铸锭顶部和中部的Al-Mn相主要呈现块状和针状,块状相平均粒径约为10 μm ,与图9中熔剂液滴周围形成的块状Al-Mn相尺寸相近。延长合金化时间、提升搅拌强度、加快凝固速度(弱化Al-Mn相沉降)有助于制备出成分

达标的Mg-5Mn-5Al中间合金。

图11为4号和5号铸锭合金化1 h取样器试样的金相组织,其中5号的 MnCl_2 添加量是4号的2.8倍。可以看出,两个试样内部均存在高体积分数的Mn颗粒,其中4号和5号的平均粒径分别约为13 μm 和7 μm ,显示由于Mn颗粒粗化后更容易沉降,导致熔体顶部的Mn颗粒更加细小,但两个取样器试样的实际Mn含量均约为4.4%,已接近设计的5%Mn含量。根据二元相图,在800 $^{\circ}\text{C}$ 镁熔体中,Mn的最大溶解度约为4.2%,推测800 $^{\circ}\text{C}$ 镁熔体中Mn浓度达到4.2%时,置换反应就会停

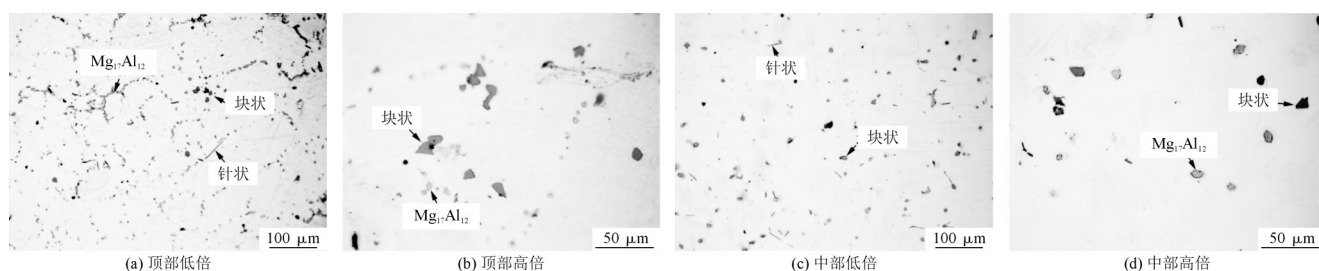


图10 3号铸锭顶部和中部的金相组织

Fig.10 Metallographic structure of ingot 3 at the top and bottom

止,通过搅拌降低液滴周围的Mn浓度后,置换反应才能继续进行,当整个熔体的Mn含量达到4.2%时,置换反应终止。即使还有大量 MnCl_2 剩余,置换反应也不能向右进行,只有进一步增加熔体温度,提升Mn的溶解度,置换反应才能继续向右进行。但温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 后,熔体的氧化烧损和吸气将变得严重,这可能是 MnCl_2 大幅增加后Mn含量无法大幅提升的主要原因,

也是工业上采用 MnCl_2 制备的Mg-Mn中间合金Mn含量很难突破3.5%的主要原因。

图12为4号和5号铸锭顶部和底部的金相组织,可见铸锭顶部和底部的Mn颗粒的体积分数大幅减小。这与表2的化学成分结果一致,说明在5 kg铸锭凝固过程中,从熔体中析出的一次Mn颗粒极易发生沉降,即使在凝固过程中进行持续搅拌也无法避免Mn颗粒沉降。

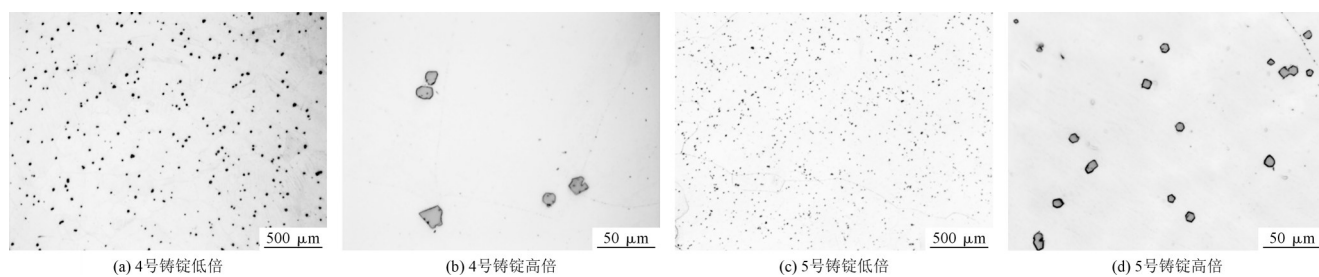


图11 4号和5号铸锭取样器试样金相组织

Fig.11 Metallographic structure of sampler specimens of ingot 4 and 5

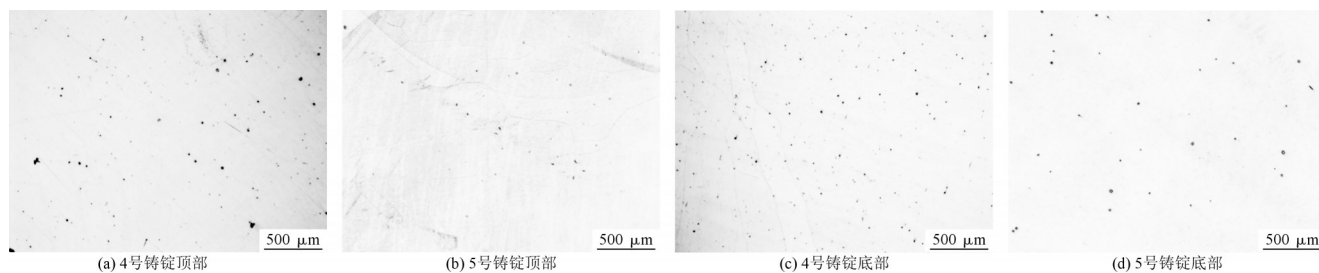


图12 4号和5号铸锭顶部和底部金相组织

Fig.12 Metallographic structure of ingot 4 and 5 at the top and bottom

图13为采用 MnCl_2 制备的商用Mg-3.5 Mn和自制的4号铸锭取样器试样、铸锭顶底部的SEM图像。可以看出,按Mn的烧损率为30%添加粉状 MnCl_2 、合金化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、合金化时间为1 h后, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 熔体快速凝固,可以获得Mg-4.46Mn中间合金,显微组织中Mn颗粒的分布均匀,显微组织达到与商用Mg-3.5Mn中间合金相似的水平。但随着熔体量增加,凝

固速度必然降低,Mn颗粒的沉降很难避免,即使在凝固过程中进行持续搅拌也无法避免Mn颗粒沉降,造成5 kg级铸锭的顶部和底部的Mn颗粒体积分数大幅下降,见图13c和图13d,Mn含量降低至2.4%左右。推测采用小熔体量高温水冷模浇注方法可以有效减轻Mn颗粒的沉降,提升中间合金的Mn含量。

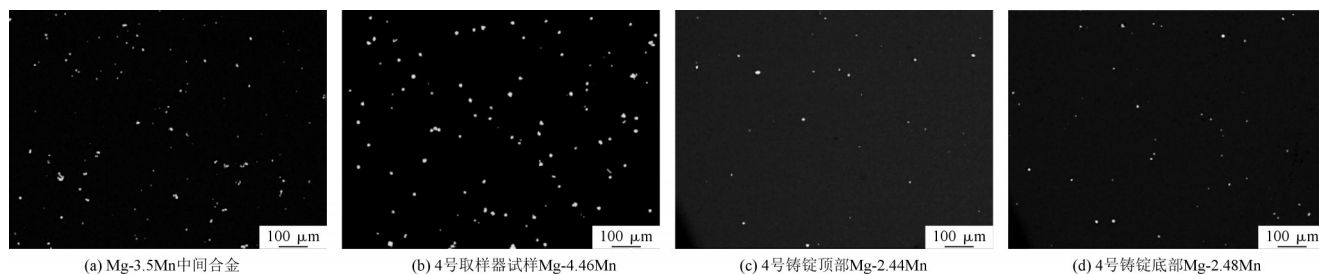


图13 采购的Mg-3.5Mn和本研究制备的4号铸锭取样器试样和上底部的SEM图像

Fig.13 SEM images of commercial Mg-3.5Mn alloy and the top, bottom and sampler specimens of ingot 4

3 结 论

(1)Mg-5Mn-5Al合金的相图计算表明,熔体温度降至 $707\text{ }^\circ\text{C}$ 时,开始析出 Al_8Mn_5 相;温度降至 $337\text{ }^\circ\text{C}$ 时

Al_8Mn_5 开始转变为 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$;最终室温平衡凝固组织由 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ 和 Al_8Mn_5 组成,体积分数分别为95.7%、3.12%、1.18%。

(2)采用电解锰片制备Mg-5Mn-5Al铸锭时,Mn合金化时间从40 min增加到100 min, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 熔体中的

Mn含量由1.14%增加到1.54%,表明Mn在800℃的镁熔体中溶解和扩散速率非常慢,不适用于工业化生成;由于凝固过程中Al-Mn相的沉降,导致合金化100 min铸锭顶部Mn含量降低至0.38%;观察到3种形貌的Al-Mn相:针状、块状和枝晶状,Al-Mn相中均检测到Fe元素。

(3)采用 MnCl_2 制备Mg-5Mn-5Al和Mg-5Mn中间合金时,铸锭顶部为单一金属区,底部为熔剂富集区;制备Mg-5Mn-5Al时,合金化13 min的置换反应和搅拌程度都不充分;制备Mg-5Mn时,合金化30 min的置换反应不充分,熔体底部以密度较大的 MnCl_2 熔剂为主,合金化1 h的置换反应充分;按烧损率30%添加 MnCl_2 后,合金化1 h,790℃熔体的Mn含量达到4.46%;按烧损率75%添加 MnCl_2 , MnCl_2 添加量大幅提升后,相同合金化制度下熔体中Mn含量并没有大幅提升,仅为4.35%,推测当800℃镁熔体中的Mn含量达到最大溶解度4.2%时,置换反应受到抑制;由于一次锰颗粒发生沉降,凝固后铸锭单一金属区内Mn含量降低至2.4%,接近Mn在Mg中的最大固溶度。

参 考 文 献

- [1] 刘国建,车永林. 青海盐湖金属镁在低碳发展战略中的机遇与后发优势[J]. 世界有色金属, 2022(16): 214-216.
- [2] 车永林. 察尔汗盐湖卤水电解镁炼镁工艺现状探究[J]. 世界有色金属, 2022(17): 13-15.
- [3] WU Z X, AHMAD R, YIN B L, et al. Mechanistic origin and prediction of enhanced ductility in magnesium alloys [J]. Science, 2018, 359:447-452.
- [4] 刘婷婷,潘复生. 镁合金“固溶强化增塑”理论的发展和应用[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2 050-2 063.
- [5] 田莲娟. 合金元素对镁合金临界剪切应力影响的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [6] ROBSON J D, HENRY D T, DAVIS B. Particle effects on recrystallization in magnesium-manganese alloys: Particle-stimulated nucleation[J]. Acta Materialia, 2009, 57(9): 2 739-2 747.
- [7] 张玉,黄晓锋,郭峰,等. 微量Mn添加对Mg-6Zn-3Al镁合金非枝晶组织演变的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1 532-1 541.
- [8] 王杰,童文辉,高恩志,等. Al-Mn相在AZ系镁合金中的分布和形成[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 310-321.
- [9] 石裕同,杜军,黄正阳,等. 不同锰添加剂对Mg-3%Al合金显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(5): 916-922.
- [10] 敬学锐. 封闭锻造挤压制备含Mn镁合金的组织与性能[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [11] SHE J, PAN F S, GUO W, et al. Effect of high Mn content on development of ultra-fine grain extruded magnesium alloy[J]. Materials & Design, 2016, 90(1):7-12.
- [12] METALNIKOV P, BEN-HAMU G, TEMPLEMAN Y, et al. The relation between Mn additions, microstructure and corrosion behavior of new wrought Mg-5Al alloys[J]. Materials Characterization, 2018, 145(11):101-115.
- [13] CELIKIN M, KAYA A A, PEKGULERYUZ M. Microstructural investigation and the creep behavior of Mg-Sr-Mn alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2012, A550(7):39-50.
- [14] ZHOU S B, LIU T T, TANG A T, et al. Ductility enhancement by activating non-basal slip in as extruded Mg alloys with micro-Mn [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(2):504-518.
- [15] PENG P, TANG A T, WANG B, et al. Achieving superior combination of yield strength and ductility in Mg-Mn-Al alloys via ultra-fine grain structure [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15(11):1 252-1 265.
- [16] WANG J F, LU R P, QIN D Z, et al. A study of the ultrahigh damping capacities in Mg-Mn alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2013, A 560(1):667-671.
- [17] YU Z W, TANG A T, WANG Q, et al. High strength and superior ductility of an ultra-fine grained magnesium-manganese alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2015, A 648 (11): 202-207.
- [18] MA S D, TANG A T, PENG P, et al. Effect of Al on microstructure and mechanical properties of as-extruded Mg-1Mn alloy sheet [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30 (3):402-409.
- [19] 石裕同. Mn对碳质孕育Mg-3Al合金组织与熔体凝固特性的影响[D]. 广州:华南理工大学, 2018.
- [20] 洛阳铜加工厂. 镁锰中间合金的制造方法:CNZL91108819.9[P]. 1993-03-31.
- [21] 周茂敬. 一种含锰镁合金生产中无水氯化锰颗粒添加系统: CNZL202221455841.8[P] 2022-09-09.
- [22] 范科. 高含Mn量Mg-Mn中间合金的制备与应用[D]. 重庆:重庆大学, 2010.
- [23] 高家诚,范科,李锐,等. Mg-12Mn中间合金的制备工艺研究[J]. 材料工程, 2010, 38(1): 36-41.
- [24] PENG L, ZENG G, XIAN J, et al. Al-Mn-Fe intermetallic formation in AZ91 magnesium alloys: Effects of impurity iron [J]. Intermetallics, 2022, 142: 107 465.
- [25] ZHU X Z, BLAKE P, DOU K, et al. Strengthening die-cast Al-Mg and Al-Mg-Mn alloys with Fe as a beneficial element [J]. Materials Science and Engineering, 2018, A732: 240-250.

(编辑:张正贺)