

文章编号: 1004-0609(2004)08-1295-06

混合稀土去除再生镁合金中的夹杂^①

郭旭涛, 李培杰, 曾大本, 刘树勋

(清华大学 机械工程系, 北京 100084)

摘 要: 在镁合金废料经过熔剂精炼后, 依次添加 0.05%~0.9% 混合稀土, 考察混合稀土对合金液净化效果的影响。结果表明: 镁合金液中夹杂的体积分数由 0.6% 以上降低至 0.2% 以下。分析认为混合稀土的加入减少了合金液的氧化, 反应形成了含稀土氯化物和氧化物的夹杂与镁合金液具有较大的密度差, 有利于夹杂的沉降去除。因此, 添加适量混合稀土可以起到净化镁合金液的作用。

关键词: 镁合金; 混合稀土; 净化

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Inclusions decrease in recycling magnesium alloy with rare earths

GUO Xutao, LI Peijie, ZENG Daben, LIU Shuxun

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Recycling of magnesium alloy AZ91D scraps produced by die casting was discussed. To estimate the effects of rare earths on the magnesium alloy melt purifying, 0.05%~0.9% mixture rare earths were added step-by-step to the melt after flux refining. The results show that the volume fraction of inclusions in the magnesium alloy varies from over 0.6% to under 0.2%. The mixture rare earths additions decrease the AZ91D melt oxidation and that the heavier inclusions including RECl_x and RE_xO_y are easier to sink. Therefore, proper rare earths addition can purify magnesium alloys.

Key words: magnesium alloy; mixture rare earths; purification

镁合金是最轻的工程结构材料, 具有密度小 (1.8 g/cm^3)、比强度和比刚度高、导热导电性好、高阻尼减震和电磁屏蔽性能良好和废料容易回收等特点^[1]。近年来, 由于世界镁价格下降到接近铝的价格, 镁合金的耐腐蚀性能得到显著提高^[2], 因而, 镁合金在汽车、电子、家电、通信、仪表以及航天航空等领域的应用日益增多。镁合金结构件成型的主要方法是压铸, 预计 2004 年压铸业将成为原镁的最大最终用户^[3]。镁合金压铸过程中由于只有 50% 可成为铸件^[4], 因而压铸过程中的工艺废料和报废零件再生回收技术的研究对于节约资源, 降低生产成本和环境污染, 延长材料使用周期具有重要意义^[5], 世界最大的镁生产厂 Hydro 已将再生镁的

生产列入重要发展计划。

研究表明, 稀土元素不但可以强化镁合金基体, 改善其铸造性能^[6], 而且有可能与镁合金中的氧离子以及熔剂精炼后熔体中残余的氯离子反应^[7], 生成密度大、易于排除的夹杂, 净化镁合金熔体。本文作者针对目前最为广泛使用的镁合金 AZ91D, 在其压铸废料再生过程中, 添加不同含量的富铈混合稀土, 研究 RE 对 AZ91D 再生过程中熔体夹杂的影响。

1 实验

在自行开发的镁合金熔炼炉上进行再生实验,

① 基金项目: “985”清华大学重点项目——镁合金绿色设计与绿色制造

作者简介: 郭旭涛(1977-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 郭旭涛, 电话: 13910516555; E-mail: guoxutao@tsinghua.org.cn

收稿日期: 2003-12-09; 修订日期: 2004-03-29

设备采用 PID 调节精确控温,一次装炉量为 12 kg。国内某镁合金压铸厂提供实验所用镁合金水口料(铸件浇口)及薄壁废铸件,均为原始合金在压铸过程中产生的。实验合金由 50% 水口料和 50% 废铸件组成,原始合金熔化后的成分见表 1。混合稀土由内蒙古万宝稀土金属有限公司提供,成分见表 2。实验中采用 WM5D 熔剂覆盖、精炼,低碳钢坩埚及浇注工具所用涂料成分见表 3。

表 1 再生合金初始成分

Table 1 Original alloy compositions
(mass fraction, %)

Al	Zn	Mn	Si	Cl
9.000 0	0.730 0	0.190 0	0.058 0	0.003 7
Be	Fe	Cu	Ni	Mg
< 0.000 3	0.007 0	0.003 6	0.001 9	90.010 0

表 2 混合稀土成分

Table 2 Rare earths compositions
(mass fraction, %)

TREM*	La	Ce	Nd	Pr	Sm
> 99	27.530	51.130	16.100	5.220	0.019
Ti	Si	W	Pb	Fe	Zn
0.002	0.021	0.001	0.001	0.065	0.006
Cu	Mg	Cr	Al	Mn	Ca
0.001	0.034	0.015	0.040	0.006	< 0.010

* : TREM—Total RE Metal.

表 3 熔炼工具专用涂料成分

Table 3 Tools coating compositions
(mass fraction, %)

Soluble glass	Boracic acid	French chalk	Water
2.5	2.5	18	77

实验前,在 150 °C 下预热炉料与稀土金属直至表面脱去水气、油脂,预热熔剂 1 h,熔剂不能结块,然后清除坩埚、工具的铁锈。在 200 °C 下对坩埚、工具刷涂料,涂料要求制得均匀且不易脱落。实验过程中向炉内撒入覆盖剂,首先加入水口料,待其处于半固态状态时逐渐加入碎小的废料,在熔炼过程中需不断添加覆盖剂以免合金氧化燃烧,实验工艺如图 1 所示。添加 RE 时,考虑到 RE 密度大,采用铁勺将其悬溶,保持 RE 金属处于熔体内上部,直至 RE 完全溶解后取出铁勺。实验后,夹杂的质量分数依据体视学原理^[8],采用定量金相法分析。定量金相的具体分析方法:每道工序取样 5~6 个,在每个立柱试样距底部 10 mm 的 d 30 水

平截面上,取以圆心为对称中心的 7×7 共 49 个视场,相邻最近的视场之间距离为 3 cm,采用 450X 金相显微镜(目镜中带有 24×24 条刻度线,视场实际大小为 0.0559 mm^2) 对每个视场进行观察统计。

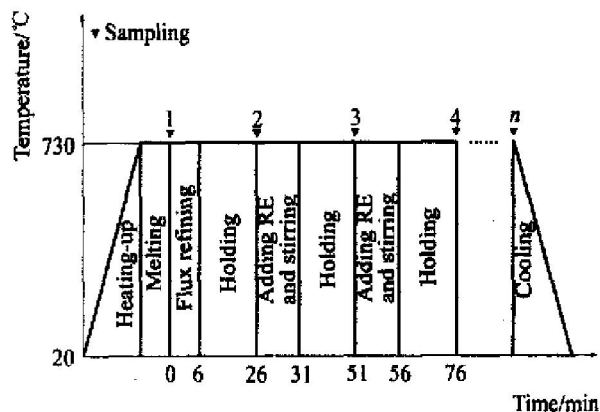


图 1 合金熔炼工艺

Fig. 1 Alloy melting process chart

2 结果与讨论

镁合金特别是再生镁合金中的夹杂对其力学性能有显著危害,疲劳裂纹往往在夹杂处起源。加入稀土可以改变熔体中夹杂的尺寸、体积分数和类型,从而提高镁合金铸件的性能。实验对 AZ91D 再生合金精炼前后以及添加不同含量 RE 后的夹杂情况进行了分析。

2.1 夹杂尺寸变化

应用定量金相分析方法,获得 AZ91D 再生合金中夹杂在不同尺寸的分布如表 4 所列。

由表 4 可以看出,镁合金液中夹杂的粒径大部分小于 10 μm ,且随着夹杂尺寸增加,夹杂的含量显著减少。同时可看出,随着 RE 添加量的增加,小尺寸夹杂比例也随着增加。尺寸很小的夹杂,往往弥散分布在金属液中不易除去,这些夹杂增加了金属液的粘度,且在一定程度上降低了金属液的流动性。因而,夹杂尺寸的增大使得夹杂与合金基体的联接能力变差,对合金性能危害严重。

2.2 夹杂体积分数变化

本实验条件下,合金的平均晶粒尺寸都在 30 μm ,相对试样晶粒尺寸较大的夹杂对合金性能有明显的危害。本文作者对再生合金中粒径大于 10 μm 夹杂的体积分数(依据金相体视学原理,体积分数等于面积分数)应用定量金相方法进行了统计,结果如图 2 所示。

表 4 再生合金中夹杂的尺寸分布

Table 4 Inclusion size distribution in recycling alloy (mass fraction, %)

Size/ μm	Before refining	After refining	0. 05% RE	0. 20% RE	0. 35% RE	0. 50% RE	0. 70% RE	0. 90% RE
< 10	79. 96	84. 09	88. 16	89. 96	90. 37	89. 91	91. 34	89. 99
10 ~ 20	19. 19	15. 53	10. 49	9. 28	9. 42	10. 09	8. 52	9. 81
20 ~ 50	0. 86	0. 29	1. 35	0. 76	0. 21	0	0. 14	0. 20
> 50	0	0. 09	0	0	0	0	0	0

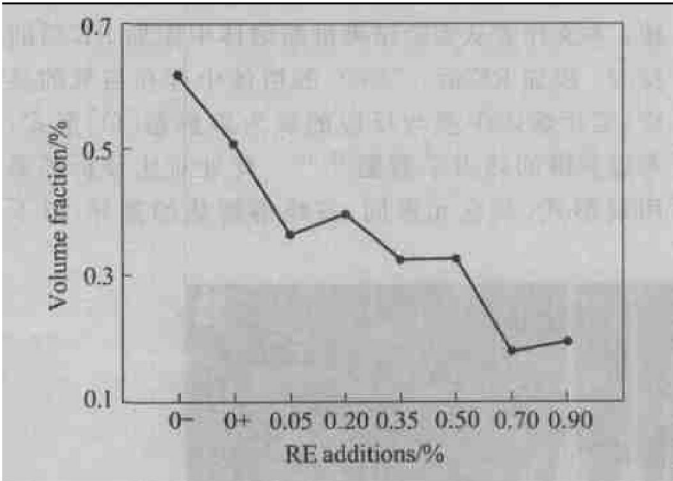


图 2 粒径大于 10 μm 的夹杂体积分数统计

Fig. 2 Volume fraction of inclusions > 10 μm (0- —Before flux refining; 0+ —After flux refining)

由实验结果可以看出, RE 添加量为 0. 90% 时, 随着精炼后 RE 添加量的增加, 粒径大于 10 μm 夹杂的体积分数显著减少。合金熔体得到显著净化, 一方面是因为加入 RE 后, 镁合金表面疏松的 MgO 结构变为 MgO、Ce₂O₃ 和 Al₂O₃ 等组成的混合致密结构, 具有很好的防燃效果, 添加 1% 的富铈稀土可以使镁合金起燃温度提高到 170 $^{\circ}\text{C}$, 减少了二次氧化夹杂物的产生^[9-11]; 另一方面是由于 RE 的加入有利于夹杂的去除。如图 2 所示, 添加 0. 70% 稀土可将熔剂净化后(即 0+)再生镁合金中夹杂体积分数由 0. 51% 降至 0. 18%, 降低了 65%。

进一步增加 RE, 考察熔体中夹杂的变化情况。每道工序取 5~ 6 个样, 在每个立柱试样距底部 10 mm 的 d 30 水平截面上采用 80X 立体显微镜进行定性观察, 计算单个试样观察面上小于 100 μm 夹杂的平均个数, 结果如表 5 所列。

由表 5 可看出, 进一步增加 RE 到 1% 以上, 使铸件中夹杂有增多的趋势, RE 对镁合金的净化效果变差, 同时, 增加 RE 也增加了净化的工艺成本。

2.3 夹杂类型变化

添加 RE 前, 从炉底捞出混有合金液的渣, 对

其中夹杂相的组成进行 XRD 分析, 分析结果如图 3 所示。

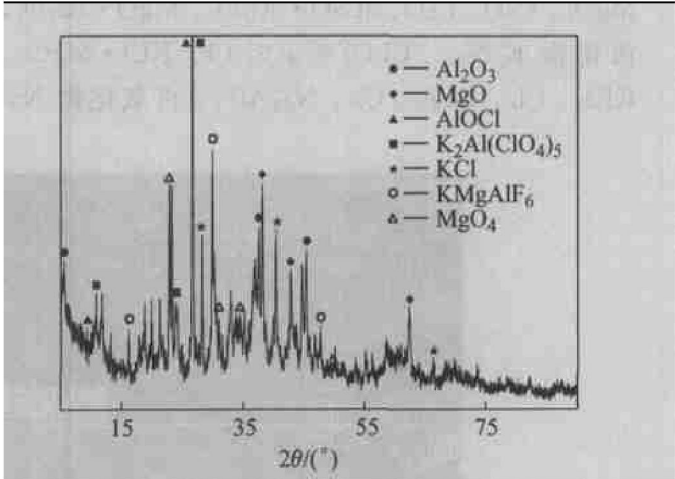


图 3 添加 RE 前熔渣的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of slag without RE addition

XRD 物相分析结果表明, 熔渣主要由氧化物 MgO、MgO₂、MgO₄、Al₂O₃、MgO·Al₂O₃、CaO·Al₂O₃、3CaO·Al₂O₃、7CaO·MgO·5Al₂O₃, 卤化物 K_xNa_{1-x}Cl (0 ≤ x ≤ 1)、KMgAlF₆, 卤氧化物 Na·ClO₃、NaClO₄、KClO₄、Na₂Al (ClO₄)₅、K₂Al (ClO₄)₅、AlOCl、Ca (OCl)₂、Ca₁₂Al₁₄O₃₂Cl₁₂ 等组成。其中钾、钠、钙、氯、氟等元素为熔剂(钾、钠、钙等的卤化物混合物)引入。

可以判断, 镁合金熔体中加入钾、钠、钙等卤化物组成的熔剂后, 熔剂与熔体中存在的氧化物夹杂(MgO、Al₂O₃ 等) 浸润结合并发生化学反应, 用复合氧化物、卤氧化物去除镁合金熔体中的氧化物夹杂。

添加 RE 后, 从炉底捞出混有合金液的渣, 对其夹杂组成进行能谱分析, 分析结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 炉底渣中不含 RE 的夹杂一般尺寸较大(大于 50 μm), 主要含有镁、铝、氧、氯、钾等元素; 炉底渣中含有 RE(镧、铈、钕等) 的夹杂尺寸较小(小于 50 μm), 除了 RE 还含有镁、铝、氧、氯、钾、锰等元素。

700 ℃时, 镁液密度 $\rho = 1.536 \text{ g/cm}^3$, 添加合金元素后, 密度略有增大; 而当温度升高时, 密度略有减小, 近似认为 730 ℃时镁合金熔体的密度仍为 1.536 g/cm^3 , 相关简单化合物的密度见表 6。结果说明: 由于 RE 参与镁熔体中夹杂的形成, 增大了夹杂与熔体的密度差, 因而夹杂不需要聚合成较大尺寸即可发生沉降。

对添加 RE 后的渣进行 XRD 物相分析, 分析结果如图 5 所示。

XRD 物相分析结果表明, 渣中夹杂相组成为氧化物 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CeO}_2$ 、 MgO_2 、 MgO_4 、 CaO 、 LaO 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 卤化物 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ 、 $\text{KLa}_{1.67}\text{Cl}_6$ 、 $\text{KCe}_{1.67}\text{Cl}_6$ 、 Na_3AlF_6 , 卤氧化物 NaClO_3 、

$\text{CeLa}_2\text{O}_3\text{F}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 、 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 以及金属间化合物 AlCe 、 Al_2Ce 、 $\text{Al}_{92}\text{La}_8$ 、 Al_2La 、 Al_4La 等。

可以看出, 添加 RE 后, 熔渣中存在含有 RE 的氧化物、卤化物、卤氧化物及复杂化合物, 进一步证明 RE 在熔体中参与夹杂组成, 影响夹杂的沉降。

2.4 夹杂形成的热力学分析

目前对稀土在镁合金中热力学研究尚不够系统, 本文作者从实验结果推断熔体中添加 RE 后的反应。添加 RE 后, 730 ℃的熔体中存在与氧的反应(实际熔体中参与反应的氧为溶解态 $[\text{O}]$ 形式, 考虑获得的热力学数据^[12, 13], 此处对比分析都采用氧形式, 其它元素同, 忽略溶解热的差异, 以下

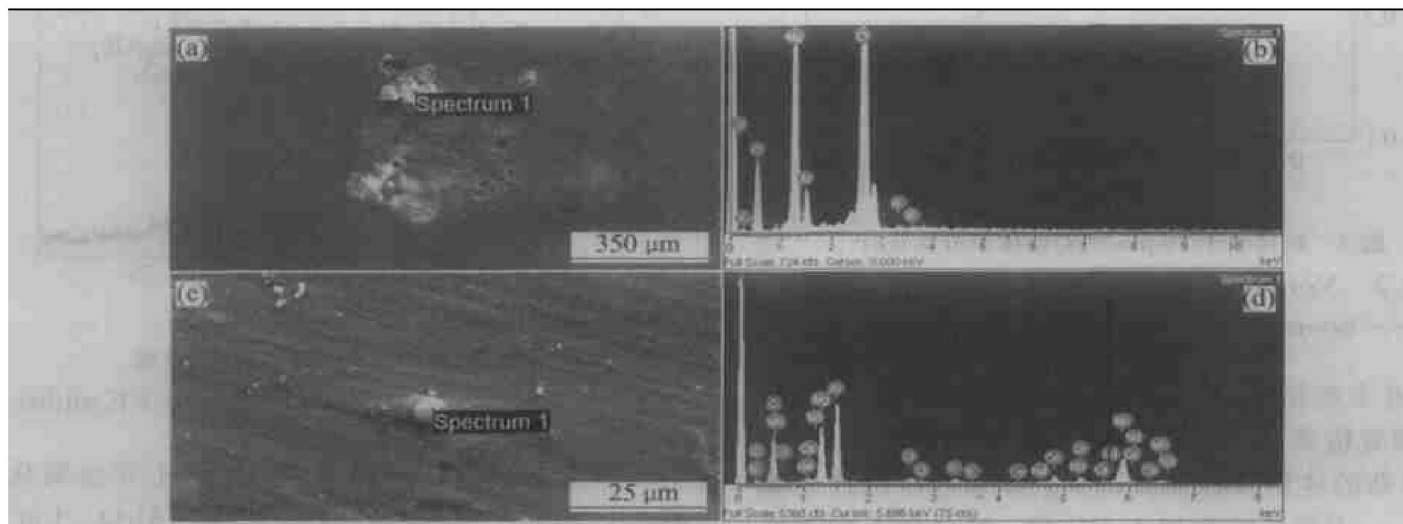


图 4 炉渣中夹杂的 SEM 形貌及 EDS 分析谱

Fig. 4 SEM morphologies and EDS spectra of inclusions in slag

(a), (b) —Inclusion without RE;

(Elements percent: O 29.13%, Mg 27.29%, Al 3.28%, Cl 40.41%, K 0.29%);

(c), (d) —Inclusion with RE;

(Elements percent: O 31.30%, Na 1.02%, Mg 16.02%, Al 22.34%, Cl 1.14%, K 0.85%, Mn 16.72%, Ce 7.67%, Nd 2.93%)

表 5 试样 d 30 截面上夹杂个数统计

Table 5 Average inclusion amounts on sample d 30 flats

Before refining	Just refining	0.05% RE	0.20% RE	0.35% RE	0.50% RE	0.70% RE	0.90% RE	1.20% RE	2.30% RE	3.50% RE
0.40	0.20	0	0	0	0	0	0	0.20	0.17	1.83

表 6 化合物的密度

Table 6 Densities of some compounds ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

MgO	Al_2O_3	CeO_2	La_2O_3	MgCl_2	KCl	NaCl	LaCl_3	CeCl_3	LaOCl	LaOF
3.500	3.500	7.103	6.510	2.330	1.984	2.165	3.858	3.920	5.410	6.020

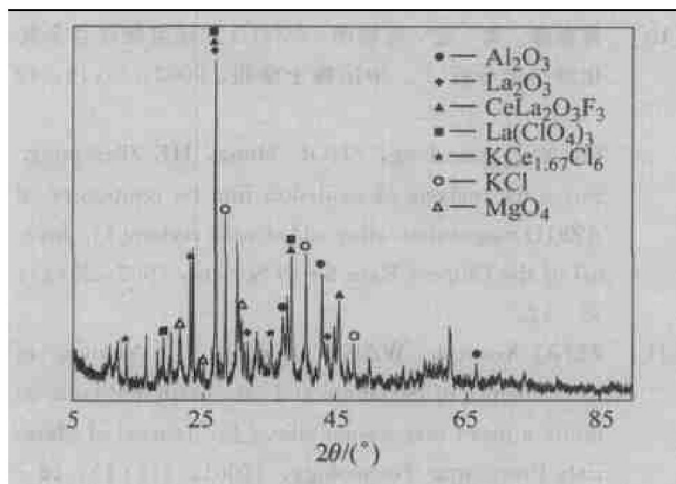
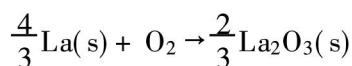


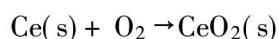
图 5 添加 RE 后熔渣 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of slag with RE addition

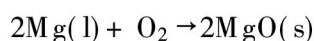
各式标明了消耗 1 mol O₂ 的反应自由能数值



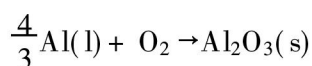
$$\Delta F^0 = -32\,183 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta F^0 = -27\,960 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta F^0 = -31\,506 \text{ kJ/mol}$$

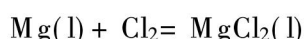


$$\Delta F^0 = -28\,966 \text{ kJ/mol}$$

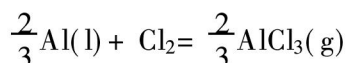
可以看出, 在镁合金熔体中, RE 的主要元素为镧和铈与氧反应自由能分别为 -32 183 kJ/mol 和 -27 960 kJ/mol, 与镁、铝与氧反应自由能接近, 因此, 熔体中会同时生成几种元素的氧化物。

熔体中, 聚合后自由能降低的简单氧化物有可能结合沉降, 因此熔渣中存在较多复合氧化物夹杂, 如典型的尖晶石氧化物 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和钙铝酸盐 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等。

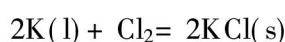
730 °C 时的熔体中存在与卤族元素(以氯为代表)的反应, 各式标明了消耗 1 mol Cl₂ 的反应自由能数值



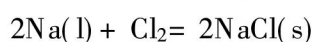
$$\Delta F^0 = -34\,178 \text{ kJ/mol}$$



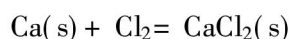
$$\Delta F^0 = -24\,902 \text{ kJ/mol}$$



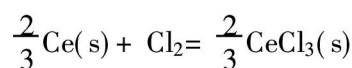
$$\Delta F^0 = -48\,208 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta F^0 = -45\,271 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta F^0 = -46\,231 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta F^0 = -64\,799 \text{ kJ/mol}$$

可以看出, 熔体中的氯主要与钾、钙、钠等熔剂元素以及 RE 元素结合, 钾、钠、钙的氯盐对镁合金熔体中的氧化物夹杂具有良好的浸润性, 加快镁合金熔体中氧化物夹杂的积聚沉降。稀土元素的卤化物容易水解生成卤氧化物 LaClO 、 CeClO 等, 同时实验结果显示, 氯在合金液中还会与氧结合为高氯酸根 ClO^{4-} 、氯酸根 ClO^{3-} 、次氯酸根 ClO^{-} 等。

3 结论

1) 添加 RE 使再生镁合金中尺寸大于 10 μm 的夹杂数量所占质量分数由 20% 降至 10%。

2) 添加 0.70% RE 可以将再生镁合金中夹杂的体积分数由 0.51% 降至 0.18%, 降低了 65%。

3) 添加 RE 前, 夹杂组成主要是镁、铝的氧化物、氯化物和卤氧化物; 添加 RE 后, 夹杂的组成主要是镁、铝、RE 的氧化物、氯化物、卤氧化物和金属间化合物。

4) RE 去除夹杂的机理: 添加 RE 减少了合金液因氧化而产生的二次氧化夹杂数量, RE 参与熔液中夹杂的组成, 增大了夹杂密度, 便于夹杂的沉降。

REFERENCES

- [1] 师昌绪, 李恒德, 王淀佐, 等. 加速我国金属镁工业发展的建议[J]. 材料导报, 2001(4): 5-6.
SHI Chang-xu, LI Heng-de, WANG Dian-zuo, et al. Suggestions for accelerating magnesium industry development of China[J]. Materials Review, 2001, 15(4): 5-6.
- [2] 刘正, 王越, 王中光, 等. 镁基轻质材料的研究与应用[J]. 材料研究学报, 2000, 14(10): 449-456.
LIU Zheng, WANG Yue, WANG Zhong-guang, et al. Developing trends of research and application of magnesium alloys[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14(10): 449-456.
- [3] 李晓敏. 压铸镁合金在汽车中的应用及其发展前景[J]. 世界有色金属, 2001(9): 16-18.
LI Xiao-min. The application in automobile of die casting magnesium alloy and its developing prospect[J]. World

- Nonferrous Metals, 2001(9): 16 - 18.
- [4] King J F, Hopkins A, Thislethwaite S. Recycling of by-product from magnesium die casting[A]. Proceeding of 3th International Magnesium Conference[C]. 1996. 51 - 61.
- [5] Brassard C. Recycling of magnesium scrap, a necessity [A]. Proceeding of 3th International Magnesium Conference[C]. 1996. 1111 - 1114.
- [6] Matucha K H. Structure and Properties of Nonferrous Alloys[M]. New York: VCH Press, 1996.
- [7] 罗治平. Mg-Zr-Zr-RE 系稀土镁合金的微观结构[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 1993.
LUO Zhi-ping. Microstructure of Mg-Zr-Zr-RE Alloys [D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 1993.
- [8] George F V V. Metallography Principles and Practice [M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1984.
- [9] 黄晓锋, 周 宏, 何镇明. 富铈稀土对镁合金起燃温度的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(8): 638 - 641.
HUANG Xiao-feng, ZHOU Hong, HE Zhen-ming. Influence of Ce rare earth on ignition temperature of magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(8): 638 - 641.
- [10] 黄晓锋, 周 宏, 何镇明. AZ91D 加铈阻燃镁合金氧化膜结构分析[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(1): 49 - 52.
HUANG Xiao-feng, ZHOU Hong, HE Zhen-ming. Structure analysis of oxidation film on ignition-proof AZ91D magnesium alloy added with cerium[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(1): 49 - 52.
- [11] ZENG Xiao-qin, WANG Qiu-dong, LI Yi-zhen, et al. Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 112(1): 16 - 23.
- [12] 魏寿昆. 冶金过程热力学[M]. 上海: 上海科技出版社, 1980.
WEI Shou-kun. Metallurgical Process Thermodynamics [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1980.
- [13] 《稀土》编写组. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
《Rare Earths》compiling Group. Rare Earths[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978.
- (编辑 李艳红)