

TiO₂ 与 MnCl₂ 对 Mg 合金旧料组织性能的影响 *

吴国华 翟春泉 曾小勤 丁文江 朱燕萍

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘要 测试了含有不同量的 TiO₂ 或 MnCl₂ 的熔剂对 Mg 合金废旧料的力学性能、组织、断口形貌以及腐蚀行为的影响。结果表明, TiO₂ 和 MnCl₂ 均可以降低 Mg 合金废旧料中的 Fe 含量, TiO₂ 的除 Fe 效果可达 0.0053% 以下, 优于 MnCl₂ 的效果。通过降低 Fe 量可以提高试样的 σ_b 和 δ , MnCl₂ 的效果优于 TiO₂。采用含 30% TiO₂ 或 MnCl₂ 的熔剂对 Mg 合金废旧料进行净化处理后, 其 σ_b 和 δ 可分别大于 185.3 MPa 和 3.71%, 即达到了 AZ91 Mg 合金新料的性能指标。研究还表明, TiO₂ 或 MnCl₂ 加入量一定时, 均可以提高 Mg 合金的耐蚀性。但当熔剂中 MnCl₂ 的含量高于 30% 时, Mg 合金的耐蚀性反而下降。TiO₂ 有助于使 γ 相成粒状或小岛状析出, 并具有很好的细化晶粒的效果。

关键词 Mg 合金旧料, 净化, 熔剂, TiO₂, MnCl₂

中图分类号 TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)07-0729-05

EFFECT OF TiO₂ AND MnCl₂ ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOY WASTE

WU Guohua, ZHAI Chunquan, ZENG Xiaoqin, DING Wenjiang, ZHU Yanping

State Key Laboratory of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: WU Guohua, associate professor, Tel: (021)62932164, Fax: (021)62932548,

E-mail: ghwu@mail.sjtu.edu.cn

Supported by National High Technical Research and Development Programme of China,

(No.200233AA1100)

Manuscript received 2002-09-09, in revised form 2002-12-12

ABSTRACT The effects of the fluxes containing TiO₂ or MnCl₂ on the mechanical properties, structure, fractography and corrosion behavior of magnesium alloy wastes have been measured and observed. The results show that both TiO₂ and MnCl₂ can decrease the Fe content in magnesium alloy wastes, and TiO₂ can decrease Fe content to below 0.0053% (mass fraction), which is superior to MnCl₂. The results also show that the σ_b and δ can be improved by decreasing Fe content in magnesium alloy, and the effect of MnCl₂ is superior to TiO₂. The σ_b and δ of the magnesium alloy wastes treated with the fluxes containing 30% TiO₂ or MnCl₂ can reach to over 185.3 MPa and 3.71%, respectively, that is, the mechanical properties of the treated magnesium alloy wastes are not less than that of AZ91 fresh materials. The corrosion test results show that both TiO₂ and MnCl₂ can improve the corrosion resistance of Mg alloy. But, when the content of MnCl₂ in fluxes is more than 30%, the corrosion resistance of magnesium alloys decreases. TiO₂ is helpful to the precipitation of γ phase with granular or small island shape, and to refine the grain size.

KEY WORDS magnesium alloy waste, purification, flux, TiO₂, MnCl₂

Mg 合金压铸件的材料利用率不高, 一般只能达到 30%—50%。在铸件生产加工过程中, 会产生大量的 Mg 合金废料以及边角料, 迫切需要对 Mg 合金废旧料进行回收利用^[1,2]。由于在铸件生产加工过程中, 这些

废旧料中的 Fe 元素的含量会增加, 导致 Mg 合金的耐蚀性和力学性能下降, 因此降低 Mg 合金废旧料中的 Fe 含量是个有待解决的重要课题^[3]。本工作的目的就是寻找既能够除去 Mg 合金中的氧化物等杂质, 又能够降低 Mg 合金中的 Fe 等对 Mg 合金抗腐蚀性有害的杂质含量的熔剂, 从而促进 Mg 合金废旧料的回收利用。以大大增加企业的效益, 同时也使 Mg 合金材料得到充分利用, 改善工厂周边的环境。

* 国家 863 计划资助项目 200233AA1100

收到初稿日期: 2002-09-09, 收到修改稿日期: 2002-12-12

作者简介: 吴国华, 男, 1964 年生, 副教授, 博士

1 实验方法

本实验所用的 AZ91 压铸 Mg 合金废旧料的成分 (质量分数, %) 为: Al 10.53, Zn 0.816, Mn 0.18, Be 0.00027, Fe 0.0167, Cu <0.01, Si 0.0317, Ni 0.0032, 余为 Mg. 实验前, 将所需要用的工夹具及原料、精炼剂等于 200 °C 烘箱内预热除去水分. 每次在电阻坩埚炉内熔化 10 kg 废料, 采用 3% 的精炼剂进行精炼处理, 熔剂精炼处理温度为 730—740 °C, 精炼时间为 15 min, Mg 熔体上方采用 CO₂ 和 SF₆ 混和气体进行保护. 将熔炼好的 Mg 液浇入金属模内, 并切割成如图 1 所示的拉伸试样, 拉伸实验在 SHIMADZU AG-100 kNA 材料试验机上进行, 对同一条件测试 5 根试样, 取平均值. 利用 Philips SEM 515 电镜分析试样的断口形貌. 腐蚀实验的测定方法为: 将直径为 50 mm, 厚为 2 mm 的盘形试样浸入 5%NaCl 溶液内, 3 d 后取出, 采用文献 [4, 5] 的方法通过测定金属质量损失 (w_1 , 单位为 mg) 来计算腐蚀速率 (R_c , 单位为 mg/(cm²·d)).

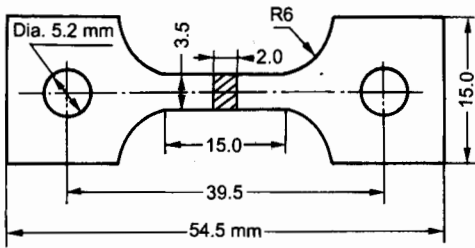


图 1 拉伸试样尺寸
Fig.1 Sketch of the tensile specimen

2 实验结果

为了探讨 TiO₂, MnCl₂ 加入精炼剂 (JDMJ, 上海交通大学研制 [6]) 对 Mg 合金废旧料的除 Fe 影响, 设计了纯 JDMJ, (90%—60%)JDMJ+(10%—40%)TiO₂ 以及 (90%—60%)JDMJ+(10%—40%) MnCl₂ 共 11 种精炼剂.

图 2a 为纯 JDMJ 及添加 TiO₂ 的熔剂对 Mg 合金 Fe 和 Mn 量的影响. 可以看出, 纯 JDMJ 几乎没有除 Fe 效果, 精炼前后 Fe 含量没有变化, 添加 TiO₂ 后, 除 Fe 效果不断增强, 当 TiO₂ 量增加到 40% 时, 试样的 Fe 含量降到 0.0053%, 达到了 AZ91D 新料的 Fe 含量标准. 可见, TiO₂ 具有很好的除 Fe 效果, 而对试样中 Mn 量几乎没有影响. 图 2b 为添加 MnCl₂ 对 Mg 合金试样中 Fe 和 Mn 含量的影响, 可见随着 MnCl₂ 含量的增加, 熔体中的 Fe 含量降低, 表明在 Mg 熔体内 MnCl₂ 也有除 Fe 效果. 比较图 2a, b 可见, MnCl₂ 的除 Fe 效果不如 TiO₂. 从图 2b 还可以看出, 添加 MnCl₂ 除了可以降低 Mg 熔体中的 Fe 含量外, 还会增加 Mg 熔体内的 Mn 含量. 而添加 TiO₂ 则不存在这种情况.

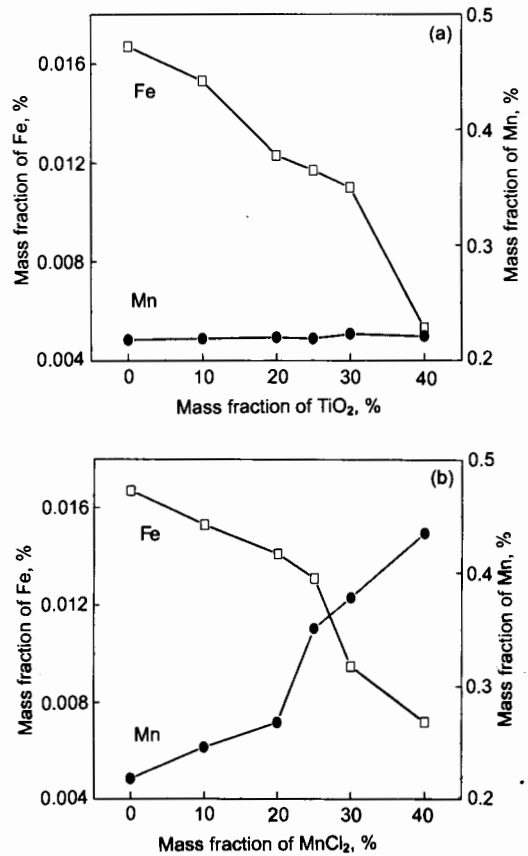


图 2 TiO₂ 和 MnCl₂ 添加量对 Mg 合金废料中 Fe 和 Mn 含量的影响
Fig.2 Effects of TiO₂ (a) and MnCl₂ (b) added in flux on the Fe and Mn contents in Mg alloy waste

图 3a, b 分别为添加 TiO₂ 和 MnCl₂ 对 Mg 合金力学性能的影响. 从图可见, TiO₂ 和 MnCl₂ 均可以提高 Mg 合金的力学性能, 这显然与合金中的 Fe 含量降低有关. 当采用含 30%TiO₂ 或 30%MnCl₂ 的熔剂进行处理后, 合金的抗拉强度 σ_b 和延伸率 δ 分别达到 185.3 MPa, 3.71% 或 194.1 MPa, 4.53%, 即达到了 AZ91Mg 合金新料的性能 (AZ91 新料的 σ_b 和 δ 值分别为 182.0 MPa 和 3.21%). 同时可以看出, 尽管 TiO₂ 比 MnCl₂ 的除 Fe 效果好, 但采用含 30%MnCl₂ 的熔剂处理后的合金的力学性能高于采用含 30%TiO₂ 的熔剂处理后的合金的力学性能. 由图 2 可以看出, MnCl₂ 除了可以降低合金中的 Fe 量外, 还会提高合金的 Mn 量. 而 Mn 在 Mg 合金中可以起到强化作用, 以致 MnCl₂ 对合金力学性能的影响优于 TiO₂. 但当 MnCl₂ 含量超过一定程度后, 尽管 Mg 合金内的 Fe 含量继续下降, 但力学性能不再上升, 反而降低了. 考虑前述的 Mg 合金中 Mn 含量的分析结果可以认为, 当合金中的 Mn 含量超过一定程度后, 对 Mg 合金的力学性能会产生不利的影响. 由图 3b 还可以看出, 当熔剂内含有 30% 的 MnCl₂ 时, 合金的抗拉强度最高, 说明 Mn 元素对试样的抗拉强度贡献较大, 且其

塑性也有明显提高。

图 4 为添加 TiO₂ 或 MnCl₂ 对 Mg 合金耐蚀性的影响。从图可见，TiO₂ 和 MnCl₂ 均可以提高合金的耐蚀性，这显然是由于它们降低了合金内的 Fe 含量。文献 [7] 认为，Mg 合金在熔炼过程中加入 Mn 后，Mn 会与杂质 Fe 结合生成沉淀物进入渣中，Mn 还会与合金中的 Fe 和 Al 反应析出对耐蚀性影响较小的化合物相 ((Fe, Mn)Al₃)，从而有效提高了合金的耐蚀性。图 4 还表明，

熔剂中 MnCl₂ 加入量达到一定程度后，会对 Mg 合金的耐蚀性产生不利影响。MnCl₂ 加入量为 30% 时，其耐蚀性 $R_c=6.4 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$ ；但当 MnCl₂ 加入量达到 40% 后，合金的耐蚀性 $R_c=10.7 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$ 。

图 5 为采用 JDMJ, 80%JDMJ + 20%TiO₂ 以及 80%JDMJ+20%MnCl₂ 精炼 Mg 合金旧料后试样拉伸断口扫描电镜图像。可见拉伸断口均为准解理断裂，这表明熔体净化处理对断口形貌没有明显的影响。拉伸过程中，裂纹在晶粒内扩展时，难以严格地沿一定晶体学平面扩展。断裂路径不再与晶粒位向有关，而主要与细小的夹杂物

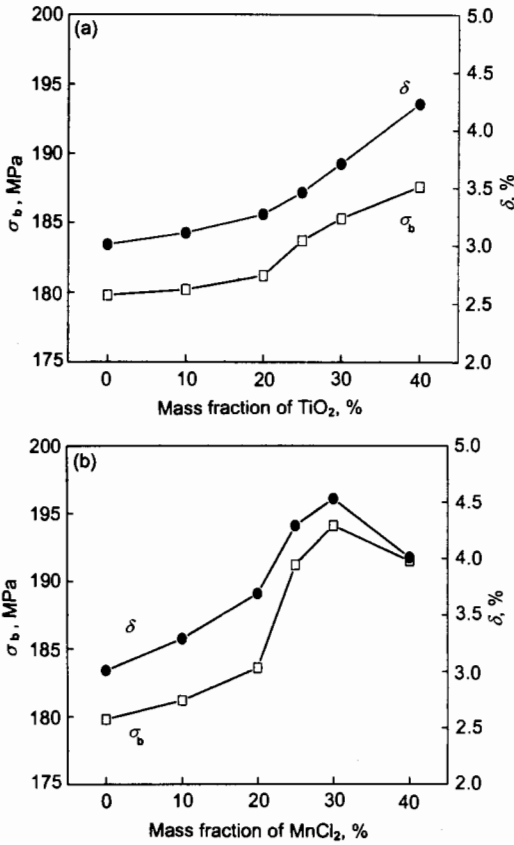


图 3 添加 TiO₂ 及 MnCl₂ 对 Mg 合金废料力学性能的影响
Fig.3 Effects of TiO₂ (a) and MnCl₂ (b) addition on the mechanical properties of Mg alloy waste

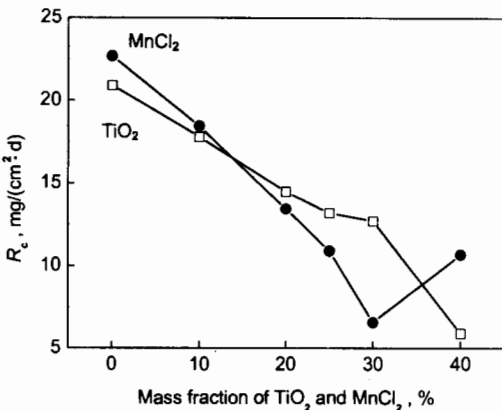


图 4 TiO₂ 和 MnCl₂ 添加量对 Mg 合金废料耐蚀性的影响
Fig.4 Effects of TiO₂ and MnCl₂ additions on the corrosion resistance (R_c) of Mg alloy waste

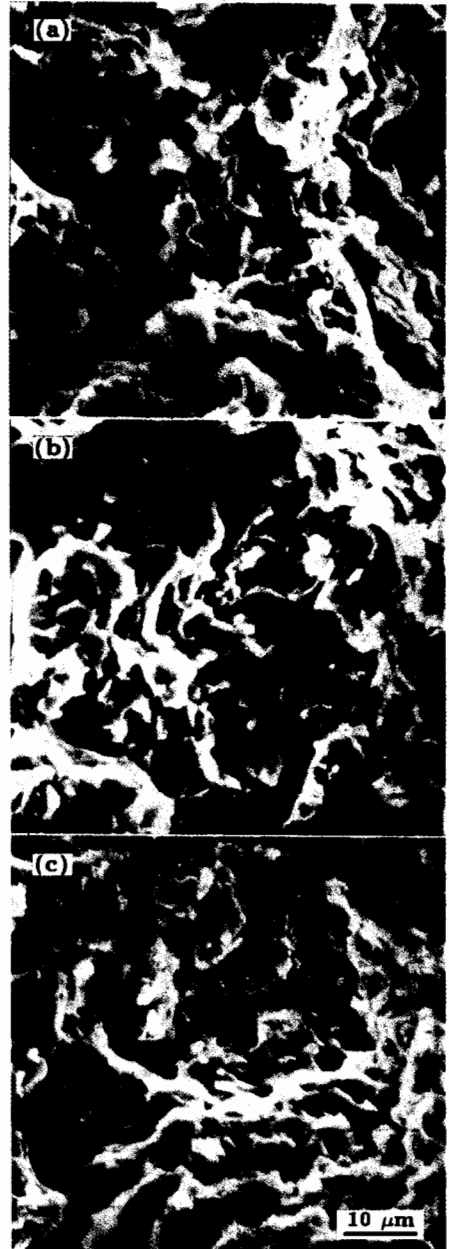


图 5 试样断口形貌扫描电镜照片
Fig.5 SEM fractographs of Mg alloy waste treated by fluxes JDMJ (a), 80%JDMJ+20%TiO₂ (b) and 80%JDMJ+20%MnCl₂ (c), showing quasi-cleavage crack

质点有关,其微观形态特征,似解理河流但又非真正的解理,属于穿晶断裂,有小解理刻面,有台阶或撕裂棱及河流花样。

图 6a 为采用 JDMJ 精炼剂进行净化处理后的金相照片。从图可见,合金中含有较多的杂质,而且灰色的 γ 相呈不连续网状分布。图 6b 为加入含有 40%TiO₂ 熔剂净化处理后试样的金相照片。从图可见, Mg 合金的显微

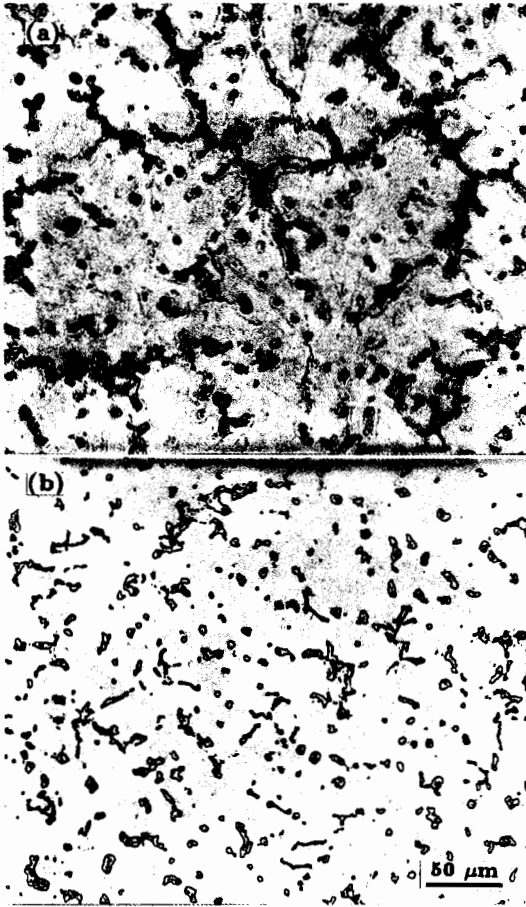


图 6 熔剂中添加 TiO₂ 前、后试样的金相照片

Fig.6 Optical microstructures of samples treated by JDMJ (a) and 60%JDMJ+40%TiO₂ (b) showing the precipitation of γ phase with granular or small island shapes because of TiO₂ addition

组织发生了比较大的变化,晶界上连续分布的粗大 Mg₁₇Al₁₂(γ) 相逐渐减少,晶粒内的 γ 相颗粒逐渐增多并细化成粒状或小岛状,而且分布更加均匀。X 射线衍射分析表明,经 60%JDMJ+40%TiO₂ 精炼剂处理后试样组织为基体 Mg 相和 γ 相 (Mg₁₇Al₁₂)。

3 讨论

杂质 Fe 是 Mg 合金中极为有害的元素,因为它会大大降低 Mg 合金的耐蚀性能。文献 [8] 认为,采用海绵钛及 TiCl₄ 可以降低 Mg 合金中的 Fe 含量。海绵钛对杂质 Fe 元素有很强的吸附性,并生成密度较大的 TiFe 结合体,从而在 Mg 液中沉淀以除 Fe。TiCl₄ 首先在 Mg 熔体中被 Mg 还原 (TiCl₄+2Mg=Ti+2MgCl₂),从而也可以生成海绵钛而除 Fe。但由于 TiCl₄ 为液态,而且具有很强的挥发性,使得它的加入方法十分复杂,以致不能够在工业中大规模的应用。

本文首次探讨了采用 TiO₂ 进行除 Fe 的方法,表 1 为采用含 TiO₂ 或 MnCl₂ 的熔剂对 Mg 合金废旧料净化处理后坩埚底部沉淀熔渣的成分分析结果(分析仪器为等离子发射光谱仪)。从表可见,随着熔剂中 TiO₂ 或 MnCl₂ 含量的增加,熔渣内的 Fe, Ti 含量或 Fe, Mn 含量随之增加,这就证实了采用含 TiO₂ 或 MnCl₂ 的熔剂净化 Mg 合金废旧料确实具有除 Fe 的效果。至于它们除 Fe 的机理,一般认为是 Ti 或 Mn 可与 Fe 形成 TiFe 或 MnFe 混合体。本文作者认为, TiO₂ 除 Fe 的机理可能如下: TiO₂ 加入 Mg 熔体后,首先与 MgCl₂ 发生反应生成 TiCl₄,即 TiO₂+2MgCl₂=TiCl₄+2MgO;而 TiCl₄ 再与 Mg 发生置换反应: TiCl₄+Mg=Ti+MgCl₂,即采用加入 TiO₂ 的方法可以得到海绵钛。按照文献 [8] 的论述,海绵钛可与 Fe 形成 TiFe 结合体而沉淀,从而达到除 Fe 的目的。由于 TiO₂ 是粉末型固体,既容易加入,又容易与熔剂其它组成充分混合均匀,故是一种优良的除 Fe 剂。而只加 MnCl₂ 的除 Fe 机理是: MnCl₂ 内的 Mn 元素与合金中的 Fe 元素发生作用,结合生成 MnFe 混合体而沉淀,从而达到除 Fe 的目的。

以下采用 Gibbs 自由能来判断反应 TiO₂+2MgCl₂=TiCl₄+2MgO 在 700 °C 以上能否自发进行,由于

表 1 熔渣成分分析结果

Table 1 The analysis results of slag composition

Flux	Content (mass fraction, %)			Recovery ratio %
	Fe	Ti	Mn	
JDMJ	0.017	0.001	0.121	>90
90%JDMJ+10%TiO ₂	0.211	0.017	0.113	>90
70%JDMJ+30%TiO ₂	0.504	0.031	0.122	>90
90%JDMJ+10%MnCl ₂	0.227	0.001	0.269	>90
70%JDMJ+30%MnCl ₂	0.573	0.001	0.698	>90

$$\Delta G_{\text{MgO}} = -141.57 \text{ (J)}$$

$$\Delta G_{\text{TiCl}_4} = -211.4 \text{ (J)}$$

$$\Delta G_{\text{MgCl}_2} = -136.13 \text{ (J)}$$

$$\Delta G_{\text{TiO}_2} = -173.7 \text{ (J)}$$

则可得

$$\Delta G = (-141.57) \times 2 + (-211.4) - 2 \times (-136.13) - (-173.7) \text{ (J)} < 0$$

所以上述反应在 700 ℃ 以上可以朝正反应方向进行。因此, 采用上述方法间接加入 Ti 在理论上也是可行的。由于 Ti 金属的价格远高于 TiO₂, 所以加入 TiO₂ 是一种较好的方法。

4 结论

(1) TiO₂ 和 MnCl₂ 均可以降低 Mg 合金废旧料中的 Fe 含量, 且 TiO₂ 的除 Fe 效果优于 MnCl₂, 使用含 TiO₂ 的熔剂可将 Mg 废旧料中的 Fe 含量降到 0.0053% 以下。TiO₂ 还有助于使 γ 相成粒状或小岛状析出, 并具有很好的细化晶粒的效果。

(2) 通过降低 Fe 含量可以提高试样的拉伸性能 σ_b 和延伸率 δ 。在提高 Mg 合金力学性能方面, MnCl₂ 的效果优于 TiO₂。采用含 30% TiO₂ 或 MnCl₂ 的熔剂对

Mg 合金废旧料进行净化处理后, 其 σ_b 和 δ 值分别大于 185.3 MPa 和 3.71%, 即高于 AZ91 Mg 合金新料的性能指标。

(3) 熔剂中加入 TiO₂ 以及 MnCl₂ 均能够提高 Mg 合金的耐蚀性。

参考文献

- [1] Wang X Q, Li P J, Liu M X, Zeng D B. *Foundry*, 2001; 50: 446
(王晓强, 李培杰, 刘明星, 曾大本. 铸造, 2001; 50: 446)
- [2] Wardlow G D, Thistlethwaite S, King J F. *Foundry Trade J*, 1999; 173(2):18
- [3] Holta O, Westengen H, Albright D. *Proc Society of Automotive Engineers*, Detroit, USA: Society of Automotive Engineers, Inc., 1994: 221
- [4] Lunder O, Videm M, Nisancioglu K. *Proc Society of Automotive Engineers*, Detroit, USA: Society of Automotive Engineers, Inc., 1995: 352
- [5] Mercer W E, Hillis J E. *Proc Society of Automotive Engineers*, Detroit, USA: Society of Automotive Engineers, Inc., 1992: 8
- [6] Zhai C Q, Ding W J, Xu X P, Deng Z W, Yu Z Z. *Spec Cast Nonferrous Alloy*, 1997; (4): 48
(翟春泉, 丁文江, 徐小平, 邓祖威, 余滋璋. 特种铸造及有色合金, 1997; (4): 48)
- [7] Lü Y Z. *PhD Thesis*, Shanghai Jiaotong University, 2001
(吕宜振. 上海交通大学博士学位论文, 2001)
- [8] Xu R Y, Zhu T B. *Light Met*, 1994; (6): 38
(徐日瑶, 诸天柏. 轻金属, 1994; (6): 38)