

• 试验研究 Experimental Research •
DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2020.09.001

氩气除氢对 AZ91 铝合金废料力学性能的影响

焦万才¹, 贾 征^{1,2}, 宋婷婷¹, 王 彤²

(1. 沈阳大学机械工程学院焊接工程系, 辽宁 沈阳 110044; 2. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:研究了氩气除氢对 AZ91 镁合金废料氢含量及力学性能的影响。结果表明, 除气后铸锭的含氢量可从 18.4 cm³/100 g 降至 10.6 cm³/100 g, 除气率可达 42.4%; 除气后铸锭的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别提高了 21.6%、3.6% 和 56.5%, 废料中的 MgO 夹杂物是降低力学性能的主要原因。

关键词: AZ91 镁合金废料; 氢含量; 力学性能; MgO 夹杂物

中图分类号: TG243

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2020)09-0807-04

Effect of Argon Dehydrogenation on the Mechanical Properties of AZ91 Magnesium Alloy Scrap

JIAO Wancai¹, JIA Zheng^{1,2}, SONG Tingting¹, WANG Tong²

(1. Department of Welding Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The effects of argon degassing on the hydrogen content and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy waste were investigated. The results show that the hydrogen content of AZ91 magnesium alloy ingots could be reduced from 18.4 cm³/100 g to 10.6 cm³/100 g, and the degassing efficiency can reach 42.4%. Tensile strength, yield strength and elongation by degassing increase by 21.6%, 3.6% and 56.5%, respectively. MgO inclusions in waste materials are the main reasons for reduction the mechanical properties.

Key words: AZ91 magnesium alloy scrap; hydrogen content; mechanical properties; MgO inclusions

随着镁合金铸件在交通工具、通讯和军事等领域的应用不断增加, 镁合金铸件的回收问题已变得非常重要^[1-4]。目前, 镁合金铸件大多是以压铸方式生产的, 而镁合金压铸从原料到成品的材料利用率不足 50%, 有时甚至只有 30%, 因此, 在压铸过程中会有大量的镁合金废料产生; 同时, 除压铸外的其它镁合金产品生产环节也会产生一定的废料, 在流通领域中报废的镁合金产品也会成为废料。因此, 怎样处理和回收这些镁合金废料已成为影响镁合

金规模应用和镁工业发展中重要问题^[4]。近年来, 国内外对镁合金废料的回收利用问题进行了许多有成效的研究^[4-9]。目前对镁合金废料处理主要集中在去除夹杂物方面, 而对镁合金废料中氢的研究进行比较。由于镁合金废料中有较多的夹杂物, 夹杂物一方面对氢有吸附作用, 增加镁液中的含氢量, 另一方面除氢时夹杂物对气泡的上浮有较大得阻碍作用。因此, 本小节以 AZ91 镁合金废料为例, 对镁合金废料的除氢进行相关研究。

1 试验材料与方法

将 1.5 kg 左右的 AZ91 镁合金废料合金小条放入坩埚中, 加热到 730 °C 使其完全熔化后保温 10 min, 把预热的石墨探头(730 °C)浸入熔体中, 通氩流量为 0.5 L/min, 处理时间为 10 min, 同时进行人工搅拌, 使通入的氩气泡在熔体中均匀化, 处理后静置 10 min 浇注到水冷铜模中。镁合金浇注温度为 700 °C。为了对比, 也制备出相同条件下未经氩气除氢处理和经氩气除氢处理的 AZ91 原料铸锭。表 1 为不同合金氩气处理的含氢量和除气率。可看出处

收稿日期: 2020-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51901037), 辽宁省博士启动基金项目(2019-BS-083)。辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0561), 2019 年沈阳大学大学生创新创业训练计划项目(2019110350102)。

作者简介: 焦万才(1969-), 辽宁沈阳人, 学士, 高级工程师。研究方向: 轻合金焊接理论与技术。电话 024-62268134, E-mail: jz140@163.com

通讯作者: 贾 征(1982-), 辽宁沈阳人, 博士后, 讲师。研究方向: 轻合金焊接理论与技术。电话 024-62268134, E-mail: jz140@163.com

表1 不同合金氩气除氢的含氢量及除气率
Tab.1 Hydrogen content and dehydrogenation efficiency for different alloys with Ar dehydrogenation

合金	未除气/(cm ³ /100 g)	除气后/(cm ³ /100 g)	除气率(%)
AZ91 原料	14.8	7.3	50.7
AZ91 废料	18.4	10.6	42.4

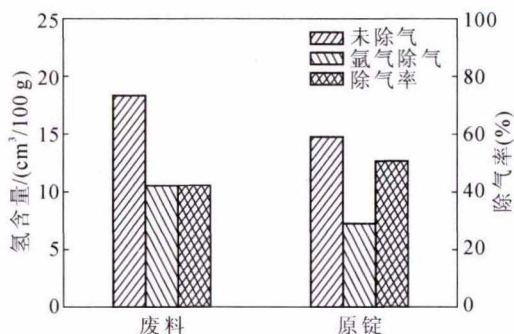


图1 AZ91 合金废料与原锭氩气除氢对比
Fig.1 Comparison of Ar dehydrogenation effect for AZ91 alloy scrap and original ingot

理后含氢量均有不同程度的降低,而除气率均有不同程度的提高。

可看出氩气对镁合金废料除氢效果也是非常显著的,除氢后铸锭的含氢量可从 18.4 cm³/100 g 降至 10.6 cm³/100 g,除气率可达 42.4%;而原锭的除气率可高达 50.7%,即相同条件下,废料的除氢效果不如原锭好。

图2为AZ91 镁合金废料除氢前后的显微组织。从图中可以看出,合金凝固组织改变不大,均由少量蔷薇状组织构成。图3为AZ91 合金废料除氢

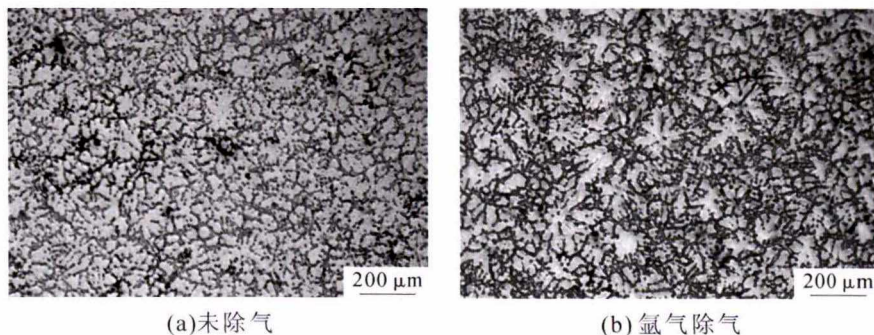


图2 AZ91 合金废料氩气除氢前后组织
Fig.2 Microstructure before and after Ar dehydrogenation for AZ91 alloy scrap

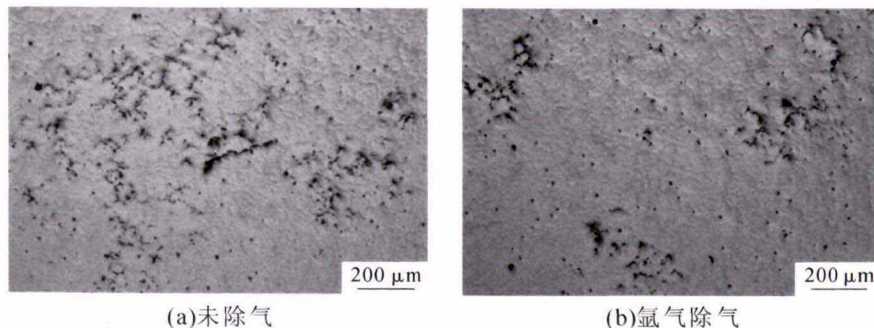


图3 AZ91 合金废料氩气除氢前后的微观疏松
Fig.3 Porosity and gas hole before and after Ar dehydrogenation for AZ91 alloy scrap

前后的微观疏松形貌。从图3中看出,未除氢时铸锭内有大量的显微疏松和气孔存在,它们多成连续分布;而除氢后显微疏松和气孔较少,密集程度也大幅度降低。

图4为AZ91 合金废料与原锭除氢前后的微观疏松面积分数(横坐标 1:除氢前;横坐标 2:除氢后)。可以看出,对于镁合金废料,除氢后微观疏松面积分数可从 3.05%降至 0.49%,减小了 83.9%;而镁合金原锭气孔面积分数可从 1.37%降至 0.25%,减小了 81.8%,可见废料除氢后仍然高于原锭除氢后的微观疏松面积分数。图5是AZ91 合金废料与原锭除氢前后铸锭的力学性能(横坐标 1:除氢前;横坐标 2:除氢后)。对于合金废料,除氢后铸锭的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别提高了 21.6%、3.6%和 56.5%;而对于合金原料,除氢后铸锭的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别提高了 24.2%、5.8%和 67.7%。可见除氢处理对AZ91 合金废料的力学性能较原锭提高较少。

AZ91 合金废料中有大量的非金属夹杂物存在,凝固组织中的夹杂物是制约高品质坏锭的主要障碍,为确定合金废料中的夹杂物,利用XRD、SEM和EDS对废料进行检测。图6为AZ91 合金废料XRD衍射图谱。

可见合金废料的主要夹杂物是MgO,同时还含有少量的ZnO,而夹杂物主要以MgO为主。镁合金熔体中一旦含有大量MgO后,就会加剧熔体中的含

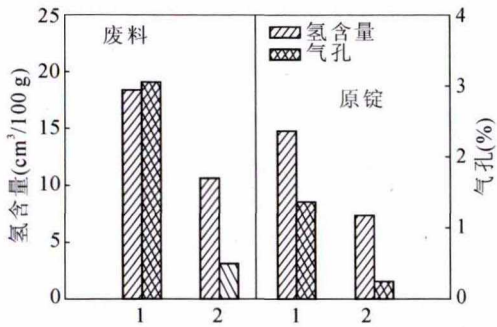


图 4 AZ91 合金废料氩气除氢前后的气孔面积分数
Fig.4 Area fraction of microporosity before and after Ar dehydrogenation of AZ91 alloy scrap and original ingot

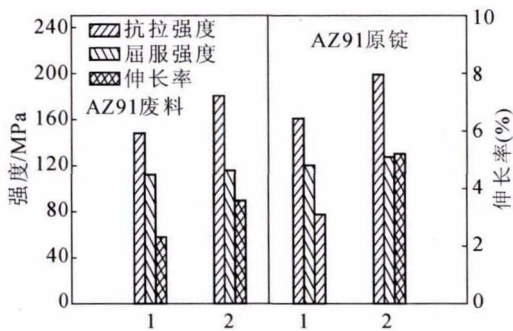


图 5 AZ91 合金废料与原锭氩气除氢前和除氢后力学性能对比
Fig.5 Comparison of mechanical properties before and after ar dehydrogenation of AZ91 alloy scrap and original ingotand initial ingot

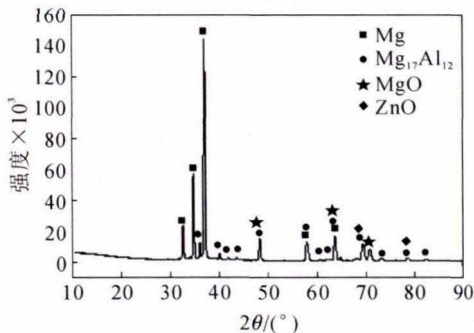


图 6 AZ91 合金废料 XRD 图谱
Fig.6 XRD pattern of the AZ91 alloy scrap

氢量,且很难去除,夹杂物和氢的相互作用机制表明了这一点^[9]。夹杂物对氢有吸附作用,氢在氧化物上的吸附作用是其流动到活性核心的活化(化学吸附)作用。氧化物颗粒表面对单层氢原子发生吸附作用的条件下,吸附的氢原子和活性核心之间形成了强烈的联结,无论是氢原子还是产生吸附作用的活性核心,都有电子引力。在单层氢原子被吸附之后,表面的化学吸附活性就消失了。而后面的一层氢与表面的联结很微弱,具有物理吸附的特性。因此,合金废料熔体含有的大量夹杂物一方面会增加熔体的含氢量,另一方面除氢时对气泡的上浮有阻碍作用。因此相同条件下废料较原锭的除气率低得多。

图 7 是 AZ91 合金废料的夹杂物形貌。对此块状夹杂物中的 A 点进行 EDS 分析,分析结果如图 8

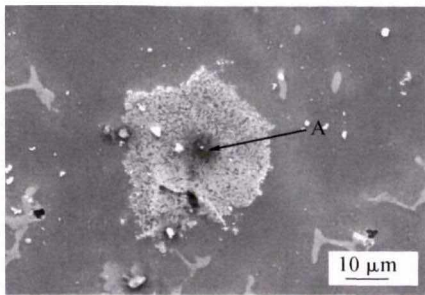


图 7 夹杂物 SEM 形貌
Fig.7 SEM image of inclusion

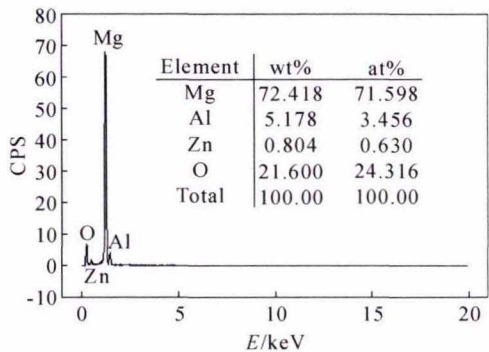


图 8 夹杂物能谱分析
Fig.8 EDS analysis of inclusion

所示。由此可知,块状夹杂物处 Mg 原子百分比达到 71.598%,O 原子百分比达到 24.316%,Zn 原子百分比达到 0.630%,结合 XRD 分析结果,表明夹杂物主要为 MgO 和极少量的 ZnO 所组成。

通过前面实验结果可知,氩气处理一方面可以去除熔体中的氢,另一方面也能去除熔体中的夹杂物,分析如下:

图 9 为 MgO 夹杂物-镁液-气体表面张力示意图,氩气泡没有被镁液吸附前,因为二者均和镁液接触,但是二者彼此之间尚未接触,所以这种状态下对应的面积 S 上所具有的自由能 F_1 为:

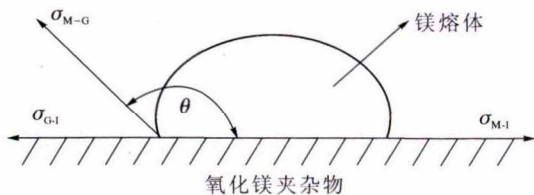


图 9 MgO 夹杂物-镁液-气体表面张力示意图
Fig.9 Schematic diagram of surface tension for MgO inclusion, Mg molten and melt-gas

$$F_1=S(\sigma_{M-I}+\sigma_{M-G}) \quad (1)$$

式中, σ_{M-I} 镁液-夹杂物之间的表面张力; σ_{M-G} 镁液-气体之间的表面张力。

镁液中 MgO 夹杂物被氩气泡吸附后,接触的面积 S 上所具有的表面自由能 F_2 为:

$$F_2=S\sigma_{G-I} \quad (2)$$

式中, σ_{G-I} 气泡-夹杂物之间的表面张力。

根据热力学第二定律可知:系统表面自由能降低的方向为此过程进行的方向,所以 MgO 夹杂物自动吸附在氩气泡上应该满足下式:

$$\Delta F = F_1 - F_2 > 0 \quad (3)$$

$$\text{即 } \Delta F = S(\sigma_{\text{MH}} + \sigma_{\text{MG}} - \sigma_{\text{GI}}) > 0$$

$$\sigma_{\text{MH}} + \sigma_{\text{MG}} > \sigma_{\text{GI}} \quad (4)$$

由于镁液与 MgO 夹杂物是不润湿的,所以 $\theta > 90^\circ$, 根据图 9 可得出下式:

$$\sigma_{\text{GI}} + \sigma_{\text{MG}} \cos(180^\circ - \theta) = \sigma_{\text{MH}} \quad (5)$$

$$\text{即 } \sigma_{\text{GI}} - \sigma_{\text{MG}} \cos \theta = \sigma_{\text{MH}}$$

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{GI}} - \sigma_{\text{MH}}) / \sigma_{\text{MG}} \quad (6)$$

因为 $\theta > 90^\circ$, 所以 $\cos \theta < 0$, 所以上式有:

$$(\sigma_{\text{GI}} - \sigma_{\text{MH}}) / \sigma_{\text{MG}} < 0$$

因为 $\sigma_{\text{MG}} > 0$, 所以 $\sigma_{\text{MH}} + \sigma_{\text{MG}} > \sigma_{\text{GI}}$ 成立, 也就是式(4)成立, 所以 MgO 夹杂物吸附在氩气泡上属于自发过程, 并且随着气泡的上浮 MgO 夹杂物被带出液面。不断地通入氩气, 就能不断地产生气泡, 也就是能不断地从熔体中吸附并带走 MgO 夹杂物。而由于夹杂物的减少, 所以凝固后不会对铸锭基体割裂, 也不会产生尖角效应, 所以可大幅度提高铸锭的力学性能。综上所述, 对镁合金废料进行除氢处理, 不仅可以去除熔体中的氢, 也能有效地去除熔体中的氧化夹杂物, 二者共同作用提高了铸锭的力学性能。

3 结论

(1) 除气后铸锭的含氢量可从 $18.4 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 降

至 $10.6 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 除气率可达 42.4%, 除氢后气孔面积分数可从 3.05% 降至 0.49%, 减小了 83.9%, 除氢后铸锭的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别提高了 21.6%、3.6% 和 56.5%。

(2) 合金废料的主要夹杂物是 MgO, 同时还含有少量的 ZnO, 废料中的 MgO 夹杂物是降低力学性能的主要原因。

参考文献:

- [1] 张师昌, 段汉桥, 蔡启舟, 等. 镁合金中的夹杂物及检测方法[J], 铸造技术, 2001, 21(4): 3-5.
- [2] 毛红奎, 孟宪宝, 王凤平, 等. 镁合金熔体净化的研究现状[J], 铸造技术, 2013, 34(2): 208-210.
- [3] 李展志, 贾征, 涂季冰, 等. 超声处理对镁合金熔体氢含量及力学性能的影响[J], 铸造技术, 2019, 40(6): 563-568.
- [4] 许四祥. 镁合金熔体含氢量测试系统及除氢工艺的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2007.
- [5] Henry H, Alan L. Inclusions in molten magnesium and potential assessment techniques [J]. JOM, 1996, (10): 47-51.
- [6] Wu G H, Xie M, Zhai C Q, et al. Purification technology of AZ91 magnesium alloy wastes [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2003, 13(6): 1260-1264.
- [7] 卢晨, 吴国华, 蔡超, 等. 镁合金净化技术研究[J]. 金属成形工艺, 2002, 20(5): 5-7.
- [8] 李华伦, 胡锐, 曲卫涛, 等. 镁及镁合金的高纯化[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(S1): 87-89.
- [9] Klaus S, Christian-thales M, Andre D. Recycling of magnesium alloy: chemical equilibria between magnesium-lithium-based melts and salt melts [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33B: 355-362.

新书邮购

《消失模铸造工艺学》

《消失模铸造工艺学》由化学工业出版社2019年5月20日出版发行。(书号: ISBN978-7-122-34175-4)

《消失模铸造工艺学》作者刘立中, 历经三十多年现场实践经验的总结和理论的升华。全书总结136个案例, 选用1718帧彩色照片, 撰写583千字创造性的提出了消失模铸造“三场理论”, 详细解读在“流场、热场、负压场”理论指导下的“消失模铸造浇注系统设计原则”, 提出了“借用型腔做浇道, 极致简化浇注系统”新的理念, 在国内外均属首创。奠定了消失模铸造的理论基础, 提出了消失模铸造研究与发展的方向。

定价: 498元

邮购咨询: 李巧凤

电话/传真: 029-83222071

微信: 13991824906