

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0638- 04

富铈稀土对镁合金起燃温度的影响^①

黄晓锋¹, 周 宏², 何镇明²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;

2. 吉林工业大学 材料科学与工程学院, 长春 130025)

[摘 要] 镁合金在压铸过程中容易发生氧化燃烧, 在目前的阻燃方法中, 以添加合金元素法的效果最明显。作者通过对添加富铈稀土的研究, 认为富铈稀土的添加同样对镁合金的阻燃具有显著作用, 例如添加 1% 的富铈稀土, 起燃温度提高约 170 ℃, 可直接暴露在大氣中熔炼镁合金。扫描电镜和 X 射线衍射分析表明, 稀土的分布由试样的内部向表面逐渐增多, 镁合金表面膜基体金属中原来的 MgO 疏松结构转变为由 MgO, Ce₂O₃ 和 Al₂O₃ 及 Mg₁₇Al₁₂组成的复合致密结构, 具有很好的阻燃效果。由此结论为: 具有丰富镁、稀土资源的中国, 应将镁合金阻燃研究的重点放在添加稀土、防止镁合金氧化燃烧这方面, 以促进镁合金在我国的广泛应用。

[关键词] 镁合金; 富 Ce 稀土; 起燃温度

[中图分类号] TG 146.2

[文献标识码] A

近年来, 随着汽车工业的迅速发展, 对降低产品的自重提出了更高的要求, 一方面, 降低汽车自重可以减少对燃料的消耗, 减少对环境的影响^[1, 2]; 另一方面可以使汽车驾驶起来更灵活舒适, 具有更好的加速和减速性能^[3, 4]。为了解决以上问题, 人们将目光投向了镁合金以代替铝合金。国外目前一般采用改进的热压室或冷压室压铸机压铸镁合金^[5], 生产成本低。为适应我国的国情, 必须解决采用普通冷压室压铸机压铸时镁的燃烧问题。本文作者探讨了 Ce 在 AZ91D 中的分布对起燃温度的影响及其机理。

1 试验材料及方法

AZ91D 基体合金成分为 7.5% ~ 9.0% Al, 0.2% ~ 0.8% Zn, 0.15% ~ 0.5% Mn。含 10% Ce 的 Al-Ce 中间合金。在低碳钢钳锅中熔炼合金。将 AZ91D 所需材料放于低碳钢钳锅中, 同时加入所需含量的 Al-Ce, 在覆盖剂保护下熔炼, 当合金熔化后, 捞出覆盖剂, 利用 EVOC PCI DAS 温度采集卡采集温度, 拐点为起燃温度(在镁燃烧时将放出大量的能量, 此时读数将急剧增加, 开始发生迅速变化的读数为起燃温度)。在浇铸后的合金中切取试样, 利用扫描电镜分析其表面 Ce 的分布。

2 结果及讨论

2.1 稀土 Ce 对起燃温度的影响

试验结果如图 1 所示。

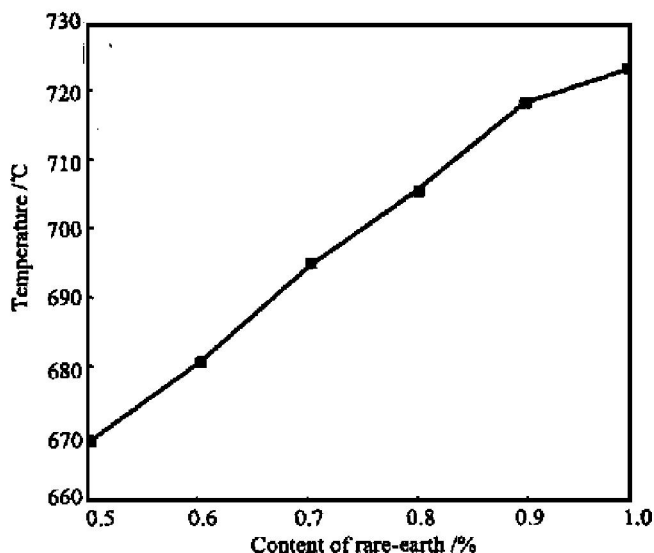


图 1 富铈稀土含量对起燃温度的影响

Fig. 1 Influence of content of Ce-rich rare earth on burning point

以镁合金在常温下的燃点定义为起燃温度, 并以起燃温度的高低表征阻燃元素阻燃效果, 作者研究了富 Ce 稀土对 AZ91D 合金在无覆盖剂条件下对镁合金起燃点的影响。从图 1 可以看出, 随着合金中富铈稀土含量的增加, 镁合金的起燃温度逐渐增

① [收稿日期] 2000- 09- 21; [修订日期] 2001- 02- 27

[作者简介] 黄晓锋(1971-), 男, 博士研究生。

加。在富铈稀土添加量为 0.5% 时, 起燃温度为 670 ℃, 本次试验稀土的最多添加量为 1%, 此时镁合金的起燃温度为 724 ℃, 液态合金表面有氧化薄膜, 无燃烧现象出现。在浇注试样的过程中, 液态镁合金流动性良好。可见随着稀土添加量的增加, 镁合金起燃温度逐渐增加, 表明稀土对镁合金的阻燃具有显著作用。

2.2 Ce 在镁合金中的分布

图 2~ 5 为试样的稀土分布图。
图 2 为稀土 Ce 的分布线扫描, 从图中可见 Ce 主要聚集在针状化合物附近。从图3可以看出, 在

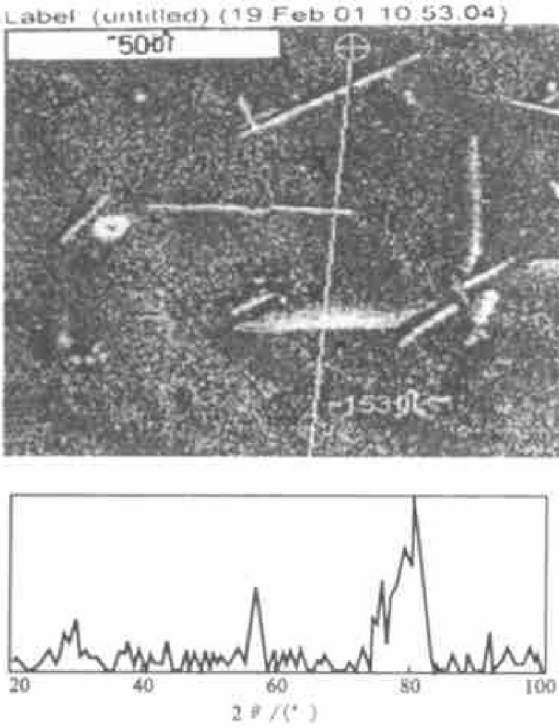


图 2 稀土 Ce 定位图
Fig. 2 Position of Ce

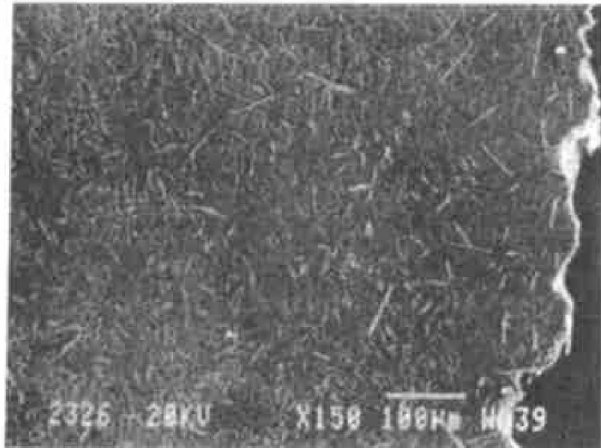


图 3 AZ91D(Ce 1%) 镁合金中的 Ce(位于试样边缘)
Fig. 3 Position of Ce in AZ91D (Ce 1%) alloy at edge

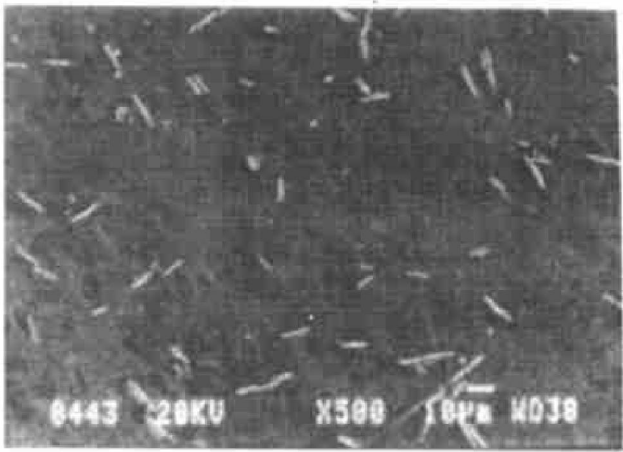


图 4 AZ91D(Ce 1%) 镁合金中稀土 Ce 分布(距边缘 10 mm)
Fig. 4 Ce of AZ91D(Ce 1%) (Distance is 10 mm to edge)

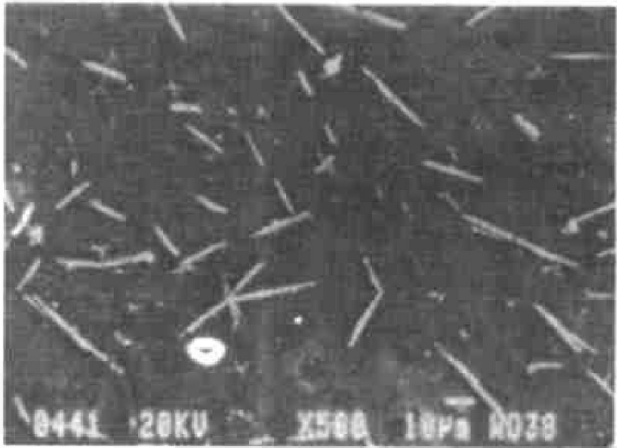


图 5 AZ91D(Ce 1%) 镁合金中稀土 Ce 分布(距边缘 5 mm)
Fig. 5 Ce of AZ91D(Ce 1%) (Distance is 5 mm to edge)

试样的边缘部位, 在最外层的位置稀土 Ce 较少。从图 4~ 5 中可以看出, 距离边缘 10 mm 的位置稀土 Ce 的量明显少于距离边缘 5 mm 的, 说明在镁合金中存在 Ce 聚集现象并且其浓度从芯部到表面呈递增趋势, 使界面能降低则是稀土粒子团形成的驱动力。设 n 个半径为 R 的粒子均匀分布于液体中, 其体积分数为 φ_p , 体系的总体积为 V , 稀土 Ce 粒子与液体间及 Ce 粒子之间的界面能为 σ_{pl} 和 σ_{pp} , 则体系的能量为^[6]

$$\Delta G = \frac{3 \varphi_p V (\sigma_{pp} - \sigma_{pl})}{R} \left[1 - \frac{1.22}{\Phi \sqrt[3]{n_i}} \right] \quad (1)$$

式中 Φ 为粒子团的形状系数, n_i 为每个粒子团中含粒子的数目。

从式(1)可知: 只要 $\sigma_{pp} < \sigma_{pl}$, 粒子即具有聚集倾向。从图 3~ 4 来看稀土存在聚集现象, 证明稀土

的 $\sigma_{pp} < \sigma_{pl}$ 。粒子团形成的主要途径是粒子间的相遇及碰撞,其相遇的几率随粒子间距离的减小而增大。而粒子间的距离 L 与粒子浓度及尺寸的关系为^[7]:

$$L = \frac{1.64R}{\sqrt[3]{\varphi_p}} \quad (2)$$

从式(2)可知:随粒子尺寸减小及浓度增加,粒子间距离减小,从而相遇几率增大,易于聚集成团。这是粒子尺寸相同的情况,若粒子尺寸不相同,其运动速度不同,从而加剧了粒子间的碰撞几率,促进粒子的聚集成团。从试样芯部到试样的表面稀土含量呈递增趋势,而且越接近试样的边界这种趋势越明显。根据休姆-罗塞利经验规律,当原子半径差的相对值大于 15% 时,只能形成固溶度很小的固溶体。由于铈的原子半径与镁相对值远大于 15%,因此铈在镁、锌中的溶解度极小,是所谓的表面活性元素^[8, 9]。所以晶体生长时富集在相界面上。稀土在镁合金中会聚集并有在液态下有向表面聚集的趋势。

3 阻燃机理分析

图 3~5 示出由表面至内部,稀土 Ce 在 AZ91D 合金中的分布。可见,稀土在镁合金的表面存在着明显的聚集。图 6 为添加稀土后,镁合金表面氧化膜的 XRD 谱。可见氧化膜是由 MgO , Ce_2O_3 和 Al_2O_3 及 $Mg_{17}Al_{12}$ 组成的,因此稀土在镁合金熔体表面的聚集有利于促进表面氧化膜的形成。当晶体生长时,铈富集在相界面上,在液态下有向表面聚集的趋势。在添加了稀土的镁合金熔炼的过程中将发生如下反应^[10]:

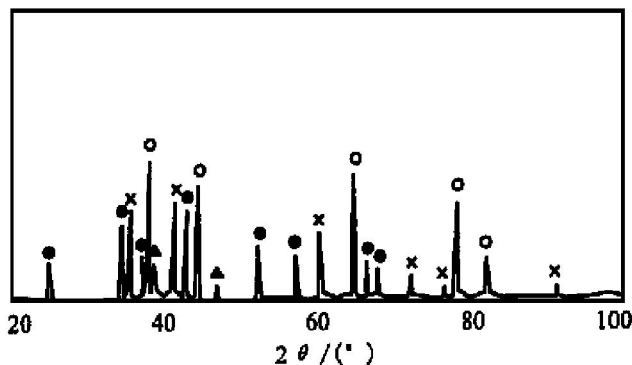
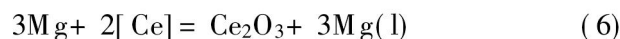
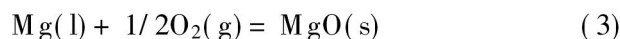


图 6 表面膜 XRD 分析

Fig. 6 XRD analysis of oxide film

○— Ce_2O_3 ; ▲— $Mg_{17}Al_{12}$;
●— MgO ; ×— Al_2O_3



反应的结果是除去了镁合金中的 MgO 。在添加了富铈稀土的镁合金中,阻燃的过程实际上也是铈不断与 MgO 的反应过程,因此合金的表面膜是由 MgO , Ce_2O_3 , Al_2O_3 和 $Mg_{17}Al_{12}$ 以及 $Mg_{17}Al_{12}$ 组成的,而富铈稀土聚集于熔体表面的数量,以及聚集速度对镁合金的阻燃具有显著作用。目前长春东方有色金属压铸有限公司已经采用这种方法成功地进行了冷压室压铸机压铸镁合金的试生产,在压铸过程中镁合金未发生燃烧。因此通过添加富铈稀土防止镁合金燃烧是解决在冷压室压铸机压铸镁合金阻燃的一个新方法,为防止镁合金氧化燃烧问题提出了一个新思路。

4 结论

1) 镁合金中添加稀土 Ce 可以有效地防止镁的氧化燃烧。含稀土 Ce 1% 的镁合金的起燃温度与不含稀土的镁合金相比提高了 170 °C,合金表面膜光滑,无燃烧现象。

2) 稀土在镁合金中的分布由芯部到表面逐渐增加,并在表面与 MgO 反应生成 Ce_2O_3 ,含富铈稀土的镁合金的表面膜是由 MgO , Ce_2O_3 和 Al_2O_3 及 $Mg_{17}Al_{12}$ 组成的,正是它阻碍了镁合金的进一步氧化反应。

[REFERENCES]

- [1] Wood P. Magnesium—the metal for the 1990s and beyond [J]. Design Engineering, 1993, 15: 33–35.
- [2] Paul M. Brulower. Automotive die casting magnesium reviving up for the 21st century [J]. Die Casting Engineer, 1997, 41(3): 68–70.
- [3] Lothar K, allien H, Joerg S C. Simulation aided die design for cylinder engine block [J]. Trans of 18th Intern DCC&E, NADCA, 1995, 12: 39–40.
- [4] HUANG Xiaofeng(黄晓峰), ZHOU Hong(周宏). 镁合金的防燃研究及其进展 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10 (Suppl. 1): 271–273.
- [5] LI Yulan(李玉兰). 镁合金压铸件在汽车上的应用 [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金), 1999, 8(1): 120–122.
- [6] ZHANG Shaorxing(张绍兴). 镁合金石膏型熔模铸造

- 防燃机理 [J]. Equipment and Technology of Casting(中国铸造装备与技术), 1998, 11(5): 19– 21.
- [7] The University of Zhongshan(中山大学). The Constant of Physical Chemistry of Rare-earth(稀土物理化学常数) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978.
- [8] Chang S Y, Matsushita M, Tezuka H, et al. The collected abstracts of 117th fall meetings of Japan inst metals and inter symp on adv materials and tech for the 21st century japan inst [J]. Metals Honolulu, 1995, 4(1): 177 – 181.
- [9] Kubaschewski O, Alcock C B. Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition [M]. London: Pergamon Press, 1979.
- [10] Nylund A, Mizuno K. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications [J]. Journal of Materials Science, 1994, 20(9): 5259– 5271.

Influence of Ce rare-earth on ignition temperature of magnesium alloy

HUANG Xiao-feng¹, ZHOU Hong², HE Zhen-ming²

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China;

2. Jilin University of Technology, Changchun 130025, P. R. China)

[Abstract] It has been testified by experiment that by the addition of Ce, the ignition temperature of magnesium alloy was raised by 170 °C. The results of SEM analysis indicate that the content of Ce is raised from inside to outside. In magnesium alloy, rare-earth is prone to react with MgO. The results of XRD indicate that oxide film on the surface of ignition-proof magnesium alloy can change from loose structure of simple MgO to compact composite structure consisting of MgO, Ce₂O₃, Al₂O₃ and Mg₁₇Al₁₂, which has excellent ignition-proof effect. Therefore the study should be beneficial to the application of magnesium alloy.

[Key words] magnesium alloy; Ce rare-earth; ignition temperature

(编辑 朱忠国)