

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0731 - 04

加入 Ce 和 Ca 对 AZ91D 镁合金起燃温度的影响^①

辛明德, 吉泽升, 梁维中, 侯乐干
(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: 镁合金在熔炼及压铸过程中易发生氧化燃烧。在众多的阻燃方法中, 以合金化阻燃方法的效果最为明显。研究了 Ce 和 Ca 同时加入时镁合金起燃温度的变化, 利用光学显微镜观察了镁合金的金相组织, 用 X 射线衍射分析了表面氧化膜的组成结构。结果表明: Ce 和 Ca 联合加入的阻燃效果较单一加入时的好, 镁合金的阻燃温度最高可达 950 °C 以上。

关键词: 镁合金; 铈; 钙; 阻燃

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

近年来, 由于汽车工业的迅速发展, 对降低产品自重、节约材料、减小能源消耗及环境污染等提出了更高的要求。镁合金作为结构材料, 具有比强度高、铸造性能优良和质量轻等优点, 正在被大量用于汽车工业^[1, 2]。但是由于镁合金在熔炼及成型过程中极易氧化燃烧, 其大规模的工业化应用受到了限制。因此, 解决镁合金的氧化燃烧问题是镁合金能否大量应用的关键^[3, 4]。本文作者研究了加入 Ce 和 Ca 对镁合金起燃温度的影响。

1 实验

1.1 实验材料

实验采用市售 AZ91D 合金为基体, 其成分为 7% ~ 9% Al, 0.2% ~ 0.8% Zn, 0.15% ~ 0.5% Mn; Ce 和 Ca 均采用化学纯金属直接加入; 覆盖和精炼采用市售的 JDMF 覆盖剂及 JDMJ 精炼剂。

1.2 实验设备

熔炼炉是自制的井式电阻坩埚炉, 坩埚采用石墨坩埚, 金相观察采用 XJG - 04 型大型金相显微镜, 氧化膜成分分析采用 X 射线衍射仪。

1.3 实验方法

将 AZ91D 合金切取所需质量, 放入石墨坩埚中, 在覆盖剂保护下熔化, 然后加入适量的 Ce 和 Ca, 升温至浇注温度后浇入金属型。浇注后的样品

一部分重新熔化升温至燃烧, 用热电偶测出起燃温度, 在未燃烧时取出表面氧化膜 X 射线衍射分析试样; 剩余部分用于金相分析。

2 结果与讨论

2.1 Ce 和 Ca 同时加入对起燃温度的影响

实验在固定 Ca 的加入量为 3%、Ce 的加入量在 0.5% ~ 1.5% 之间变化的条件下进行, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 在 Ca 的含量固定的条件下, Mg 合金的起燃温度随着 Ce 含量的增加而上升,

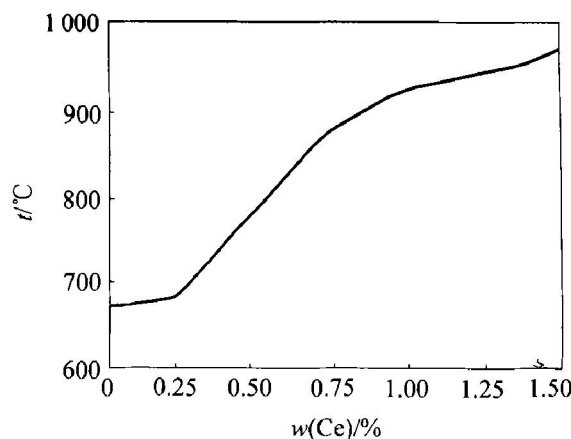


图 1 Ce 和 Ca 同时加入对起燃温度的影响

Fig. 1 Influence of combined addition of Ca and Ce on ignition proof of AZ91D alloy

① 收稿日期: 2002 - 10 - 08; 修订日期: 2003 - 04 - 28

作者简介: 辛明德 (1960 -), 男, 副教授。

通讯联系人: 辛明德, 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院 150040

最高可达 950 °C 以上。

2.2 Ce 和 Ca 同时加入与 Ce 或 Ca 单独加入时阻燃效果的比较

Ce 或 Ca 单独加入的阻燃效果见图 2^[5] 和图 3^[6]。

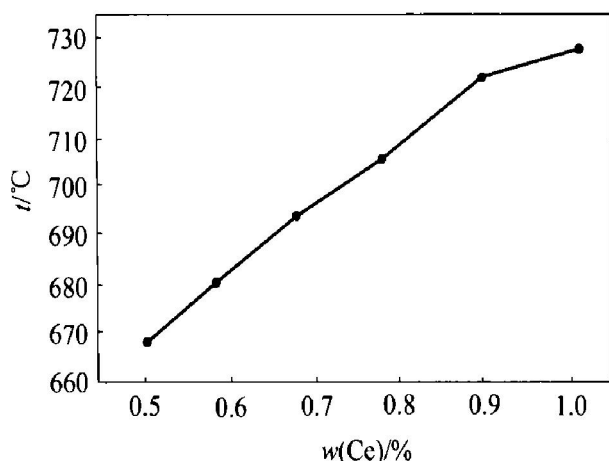


图 2 Ce 含量对起燃温度的影响

Fig. 2 Influence of Ce addition on ignition proof

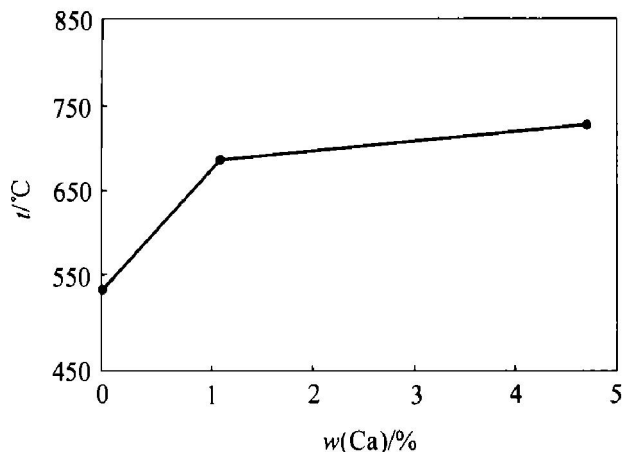


图 3 Ca 含量对起燃温度的影响

Fig. 3 Influence of Ca addition on ignition proof

比较图 1~ 3 可以看出: Ce 和 Ca 联合加入的阻燃效果最好。

2.3 Ce 和 Ca 同时加入时合金的金相组织

图 4 所示为加入 Ce 和 Ca 时的金相组织。由图 4 可以看出: 合金中加入 Ce 和 Ca 后, 晶间化合物数量明显减少。Ce 可以优先与合金中的 Al 生成稳定性更高的 Al-Ce 化合物相, 即 CeAl_4 和 CeAl_2 , 因而减少了低熔点相 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的数量。这有利于提高合金的抗蠕变性能及热稳定性能。当 Ce 含量达到 1.0 时, 晶粒细化, 晶间化合物数量较少, 晶界清晰^[7, 8]。

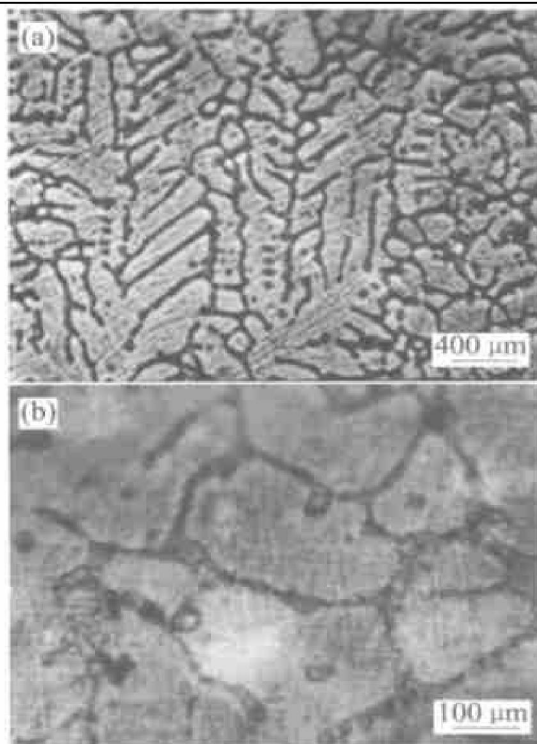


图 4 Ce 和 Ca 同时加入时 AZ91D 合金的金相组织

Fig. 4 Microstructures of AZ91D alloy after adding Ce and Ca

2.4 表面膜的结构

2.4.1 表面膜的组成

表面层一般可分为外层、复合层和内层。外层是表面膜的外表面至 110 nm 之间这一层, 其主要成分是 MgO 。在 110~ 250 nm 之间是复合层, 复合层十分致密, 主要由 MgO , Al_2O_3 , Ce_2O_3 和 CaO 组成。利用 AES 微分谱, 通过计算得到单独加入 Ce 时表面氧化膜中元素的分布情况。研究表明: 氧化膜表层(外层)主要由 MgO 构成, 从 110 nm 开始, Ce 的浓度上升非常快, 在 250 nm 时达到最高, 说明 Ce 主要分布在复合层中, 且复合层主要由 Ce_2O_3 - MgO - Al_2O_3 构成。关于单独加入 Ca 时在氧化膜中 Ca 的分布的研究结果表明: 在氧化膜的表层(外层)主要是 MgO , 复合层主要由 CaO - MgO - Al_2O_3 组成, 再向内则是 MgO , Mg 和 Al^[9, 10]。

2.4.2 表面膜的结构

图 5 所示为加入 1% Ce 和 3% Ca 后的 X 射线衍射谱; 图 6 所示为未加 Ce 和 Ca 时的 X 射线衍射谱。从图 5 和 6 可以看出: 未加 Ce 和 Ca 时, 由于表面膜很薄, 衍射结果中不仅有氧化物峰, 而且还含有很强的基体镁和化合物相 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的衍射峰^[11]; 而加入 Ce 和 Ca 后, 表面膜中除了含有 MgO - Al_2O_3 外, 还含有 Ce_2O_3 , CaO 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。

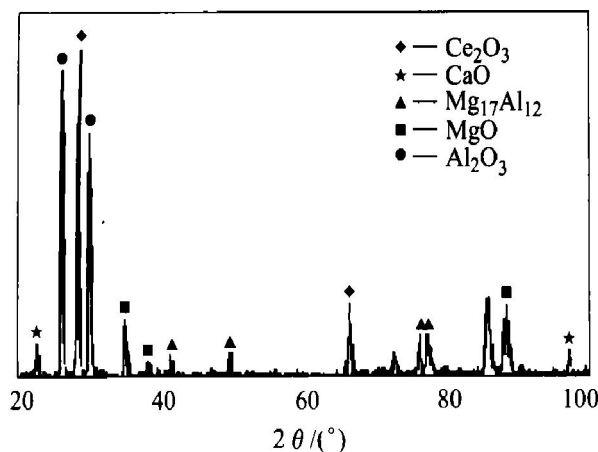


图 5 加入 Ce 和 Ca 后 AZ91D 合金表面膜的 XRD 谱

Fig. 5 Surface XRD pattern of AZ91D alloy after adding Ce and Ca

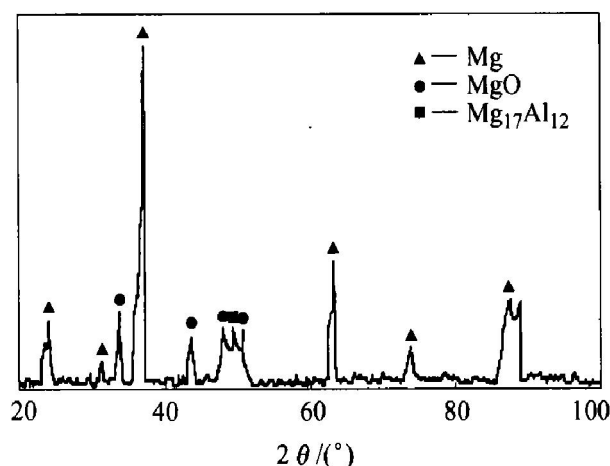


图 6 未加 Ce 和 Ca 的 AZ91D 合金表面膜的 XRD 谱

Fig. 6 Surface XRD pattern of AZ91D without Ce and Ca addition

2.5 阻燃机理的初步分析

研究表明: 对镁合金起阻燃作用的是复合层(中间层), 阻燃元素 Ce 和 Ca 的氧化物(Ce_2O_3 , CaO)增加了复合层氧化物的致密度, 也就是通常所用的 P/B 比(P : 氧化物的体积; B : 形成氧化物的金属的体积)。由于 MgO 的 $P/B < 1$, 因此是疏松的, 无保护作用, 而 Al_2O_3 的 $P/B > 1$, 使复合层具有一定的密度, Ce_2O_3 和 CaO 充填了 MgO 的孔洞, 使氧化物的体积膨胀, 增加其致密度, 阻隔了空气中的氧, 进而提高了镁合金的抗氧化性。

1) 由于镁合金中镁的蒸汽压比铝在相同温度下的蒸汽压大, 其与氧的亲合力大于铝, 故优先氧化, 形成镁合金液表面膜的外层, 即 MgO 。

2) Ce 和 Ca 在镁液中是表面活性元素, 有向表面富集的趋势, 但由于其含量较低, 活度也较低, 加上 MgO 形成的外层膜疏松无保护作用, 氧可以通

过膜向镁液扩散并与 Ce 和 Ca 结合形成氧化物。这些氧化物与镁、铝的氧化物共同形成表面膜的复合层(中间层)。

3) 由于中间层对空气中的氧的阻隔作用, 表面膜的内层则由 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、少量的 Ce_2O_3 、 CaO 和铝液等构成^[12]。

表面多层的复合膜在镁合金熔炼初期加入 Ce 和 Ca 后很快形成, 膜的形成过程是连续的并且组织十分致密, 外层、复合层、内层膜之间连续过渡, 达到平衡后反应几乎停止。镁合金可在此膜的保护下平稳熔炼。

3 结论

1) 向镁合金中添加 Ce 和 Ca 可大大提高镁合金的起燃温度, 最高起燃温度超过 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) 液态镁合金表面氧化膜由 MgO , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , CaO 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 组成, Ce_2O_3 和 CaO 的存在充填了 MgO 膜的孔隙, 使其更加致密。

3) 同时加入 Ce 和 Ca 的阻燃机理是由 MgO , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , CaO 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 形成的复合膜可以阻碍空气中的氧向镁合金表面扩散。

REFERENCES

- [1] Wood P M. Magnesium—the metal for the 1990s and beyond [J]. Design Engineering, 1993: 33–35.
- [2] Brulower P M. Automotive die casting magnesium reviving up for the 21st century [J]. Die Casting Engineer, 1997, 41 (3): 68–70.
- [3] 黄晓锋, 周 宏, 何镇明. 镁合金的阻燃研究及其进展 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 271–273.
HUANG Xiaofeng, ZHOU Hong, HE Zhenming. The approach on the study of ignition proof of magnesium alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 271–273.
- [4] 黄晓锋, 周 宏, 何镇明. 镁合金压铸过程中的阻燃研究及其进展 [J]. 特种铸造及有色合金, 2001(3): 45–47.
HUANG Xiaofeng, ZHOU Hong, HE Zhenming. The approach on the study of ignition proof of magnesium alloys pressure die casting [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2001(3): 45–47.
- [5] 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(S1): 638–640.

- HUANG Xiaofeng, ZHOU Hong, HE Zhenming. The effect of Ce-rich rare earth on the ignition proof of magnesium alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11 (S1): 638 - 640.
- [6] 张诗昌, 段汉桥, 蔡启舟, 等. 镁合金的熔炼工艺现状及发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金, 2000(6): 51 - 54.
- ZHANG Shichang, DUAN Hanqiao, CAI Qizhou, et al. The current and approach on magnesium alloys melting [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2000(6): 51 - 54.
- [7] Pettersen G, Hoier R. Microstructure of a pressure die casting magnesium-4% aluminum alloy modified with rare earth additions [J]. Material Science and Engineering, 1996, A207: 115 - 120.
- [8] 罗治平, 张少卿, 隗国, 等. 低Zn高Re含量Mg-Zr-Zr-Re合金的相组成[J]. 航空学报, 1994, 15(7): 860 - 865.
- LUO Zhiping, ZHANG Shaoping, WEI Guo, et al. The microstructure of Mg-Zr-Zr-Re alloy by high Zn low Re content [J]. Journal of Aeronautics, 1994, 15(7): 860 - 865.
- [9] 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(2): 49 - 52.
- HUANG Xiaofeng, ZHOU Hong, HE Zhenming. Analysis on the structure of AZ91D magnesium alloy oxidation film by Ce ignition proof [J]. Journal of the Chinese Rare Earths Society, 2002, 20(2): 49 - 52.
- [10] 赵云虎, 曾小勤, 丁文江, 等. Be和Ca对Mg-9Al-0.5Zn合金表面氧化行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 847 - 851.
- ZHAO Yunhu, ZENG Xiaoguo, DING Wenjiang, et al. The effect on the film oxidation of Mg-9Al-0.5Zn alloy by addition of Be and Ca. [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 847 - 851.
- [11] 曾小勤, 王渠东, 吕宜振, 等. 阻燃镁合金研究[J]. 铸造, 1999(6): 4 - 7.
- ZENG Xiaoguo, WANG Qudong, LU Yizhen, et al. The study on ignition proof magnesium alloys [J]. Foundry, 1999 (6): 4 - 7.
- [12] ZENG Xiaoguo, WANG Qudong, LU Yizhen, et al. Influence of beryllium and rare earth additions on ignition proof magnesium alloys [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 112: 17 - 23.

Influence of combined addition of Ce and Ca on ignition proof of AZ91D magnesium alloy

XIN Mingde, JI Zesheng, LIANG Weizhong, HOU Legan

(School of Materials Science and Engineering,

Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Magnesium is easy to oxidize or even burn during melting or die casting. Among all the ways of ignition proof of magnesium, the alloying is the most effective. The variation of burning temperature caused by the addition of Ce and Ca was discussed, the microstructure of the alloys was observed by microscope, and the structures of the surface oxide films were analysed by XRD. The results show that, the effect of the combined addition of Ce and Ca is better than that of single addition; the ignition proof temperature can rise to over 950 °C.

Key words: magnesium alloy; Ce; Ca; ignition proof

(编辑 彭超群)