

文章编号:1000-582X(2003)05-0033-04

混合稀土对 ZM5 镁合金熔炼起燃温度的影响

邹永良,李华基,薛寒松,饶劲松

(重庆大学机械工程学院,重庆 400044)

摘要:镁合金在大气条件下熔炼和浇注极易氧化燃烧,是阻碍镁合金推广应用的重要因素。目前一般采用熔剂覆盖和气体保护法熔炼生产镁合金,或采用半固态射铸成形工艺以降低作业温度,但都存在着不少缺点。通过合金化的方法来达到镁合金阻燃的目的将是发展方向。针对 ZM5 镁合金,研究了混合稀土及其加入量对起燃温度的影响,并与纯稀土的阻燃效果进行了比较。结果表明,添加 0.12% 混合稀土能大大提高镁合金的起燃温度,有望成为一种能推广应用的阻燃镁合金。

关键词:镁合金;混合稀土;起燃温度

中图分类号:TG 146.45

文献标识码:A

镁合金是目前比重最轻的结构材料,比强度和比刚度高,具有磁屏蔽性、阻尼性好和易切削加工等优点,最早是在航空航天领域得到了广泛应用。由于 20 世纪 70 年代初的石油危机,汽车制造业开始利用镁合金制造汽车零部件,以减轻车重降低油耗;从 90 年代开始,各国环保部门加强了对汽车尾气排放的限制,镁合金在汽车上的应用急剧增加^[1];同时由于电子产业的发展,要求部件具有减震、导热、耐冲击、可回收性,镁合金作为电子产品外壳部件材料有取代工程塑料的趋势^[2]。

尽管镁合金的应用范围及使用量都在不断扩大,但它在熔炼和加工过程中却极易氧化燃烧,使生产变得十分困难、甚至十分危险。目前国内外一般采用熔剂覆盖和气体保护法熔炼生产镁合金,但存在着铸件易产生熔剂夹杂、污染环境以及设备复杂等缺点。半固态射铸成形工艺,液相比例小,又能进行低温作业,使氧化和燃烧的危险性明显减少。但该工艺存在着设备造价高、维修费用高、原材料成本高、生产周期长等缺点。通过合金化的方法来达到阻燃的目的将是镁合金熔炼阻燃的发展方向^[3]。日本较早研究了加 Ca 以防止镁合金燃烧的问题^[4],但加 Ca 易产生热裂,添加过多会严重影响镁合金的力学性能^[5]。铍与氧的亲合力大于镁与氧的亲合力,因此可先与氧反应生成氧化铍。氧化铍的致密度系数 $\alpha = 1.71$,属于致密的保护膜,可以阻止镁的氧化燃烧^[6]。但铍具有一定的毒

性,不但对人体有害,而且废弃的炉渣危害环境,且过量的铍具有粗化晶粒和增大热裂的倾向,降低镁合金的机械性能^[7]。最近也有一些研究者在镁合金中通过添加 La、Ce 稀土来提高其起燃温度^[8-9],但阻燃效果不够理想。笔者针对 ZM5 镁合金,通过添加混合稀土,以考察不同加入量对起燃温度的影响,同时还考查了微量铍对含混合稀土的 ZM5 镁合金起燃温度的影响,并与纯稀土的阻燃效果进行了比较。

1 实验

本实验所用原材料分别为:99.95% 的镁锭,99.7% 的工业纯铝,99.95% 的铍锭,Al-3% Be 中间合金,Al-10% RE 中间合金(RE 为混合稀土)。在石墨坩埚电阻炉内熔配 ZM5 镁合金,采用 $MgCl_2 + KCl + BaCl_2 + CaF_2$ 混合熔剂作为覆盖剂。将坩埚预热至暗红色,撒入适量的熔剂,加入经过预热的镁锭和铝锭,再在炉料上撒上适量的熔剂后,升温至 680 °C 熔化。然后继续升温,在 720 °C 加入铍锭。当要考查微量铍对起燃温度的影响时,Al-3% Be 中间合金也在 720 °C 时加入。在 750 °C 左右加入 Al-10% RE 中间合金,待全部熔化后,搅拌均匀。然后降温至 650 °C,撇开覆盖剂,在熔体中心插入经过校准的 NiCr-NiSi 热电偶测温,用 WXT-604 台式记录仪(经 UJ33a 型便携式直流电位差计校核)记录温度变化。随后开始

• 收稿日期:2003-01-15

作者简介:邹永良(1971-),男,四川荣县人,重庆大学硕士研究生,从事材料科学与工程领域研究。

升温,当熔体表面开始燃烧时,记录下此时刻熔体中心的温度,作为该合金的起燃温度。镁合金的起燃温度定义为在常压和无覆盖剂、无保护性气体保护条件下镁合金的燃点。起燃温度的高低表征不同稀土及不同加入量的阻燃效果。

2 实验结果

2.1 混合稀土对 ZM5 镁合金起燃温度的影响

图 1 为不同的混合稀土加入量对 ZM5 镁合金起燃温度的影响。当 ZM5 合金中不含稀土时,起燃温度为 654.5 °C。随着合金中混合稀土加入量的增加,起燃温度开始不断升高。当稀土加入量为 0.12% 时,起燃温度最高,达到了 820 °C。与未加稀土的 ZM5 镁合金相比,提高起燃温度约 165.5 °C。熔体表面覆盖着一层氧化薄膜,即使将这层薄膜扒开后,也能迅速再产生一层银白色的薄膜,从而将整个表面覆盖住。当继续增加混合稀土的加入量时,合金的起燃温度逐渐降低。当加入量达到 0.8% 时,基本上不再起到阻燃的作用。

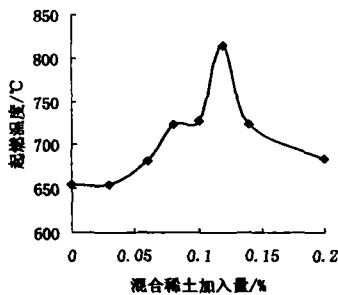


图 1 混合稀土加入量与 ZM5 镁合金起燃温度的关系

2.2 铍对含混合稀土 ZM5 镁合金起燃温度的影响

镁合金中加入少量的 Be 可以明显起到减缓熔体表面氧化的作用。通常认为过量的 Be 有粗化晶粒的倾向,因此 Be 的加入量一般在 0.005% ~ 0.02% (质量分数) 的范围内^[10]。本实验在含不同混合稀土加入量的 ZM5 镁合金中加入 0.01% Be (质量分数),以考查 Be 对含混合稀土镁合金起燃温度的影响。由图 2

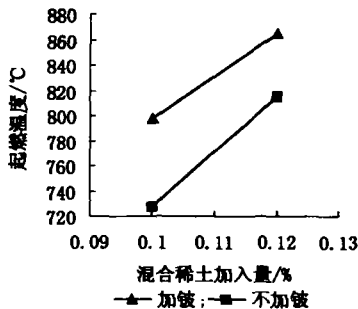


图 2 铍对含混合稀土 ZM5 镁合金起燃温度的影响

可以看出,随着 Be 的加入,合金的起燃温度有较大幅度的提高。

对混合稀土加入量为 0.10% 的 ZM5 镁合金,Be 的加入可使起燃温度再提高 70 °C。而对混合稀土加入量为 0.12% 的 ZM5 镁合金,起燃温度也可再提高 50 °C,达到了 865 °C。在 840 °C 左右,用样瓢舀出合金液,在没有覆盖剂的情况下空冷,即使熔体在样瓢中还能流动,但仍然没有出现燃烧的现象。

3 讨论

3.1 混合稀土与纯 La、纯 Ce 对起燃温度影响的比较

文献[8]考查了不同加入量的纯 La 和纯 Ce 对 ZM5 镁合金起燃温度的影响。加入不同稀土的阻燃效果如图 3 所示。

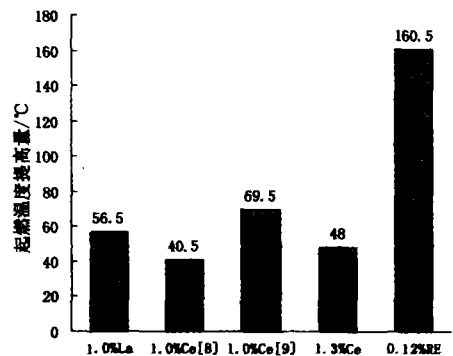


图 3 不同稀土阻燃效果的比较

当纯 La 的加入量为 1.0% 时阻燃效果最好,起燃温度为 711 °C,比未加 La 时提高了 56.5 °C。当纯 Ce 的加入量为 1.0% 和 1.3% 时,起燃温度分别为 695 °C、702.5 °C;比未加 Ce 时分别提高了 40.5 °C 和 48 °C。文献[9]则报道了不同加入量的 Ce (以 Al-10% Ce 中间合金的形式加入)对 ZM5 镁合金起燃温度的影响。当 Ce 的加入量为 1.0% 时,起燃温度为 724 °C,提高了 69.5 °C。由于纯稀土容易烧损,文献[7]中纯稀土的加入是用铝箔包裹住稀土后,用钟罩压入,其加入效果明显不如使用中间合金加入的效果,这就是文献[8]、文献[9]中纯 Ce 阻燃效果差别较大的原因。而在本实验中,混合稀土是以 Al-10% RE 中间合金的形式加入的,保证了混合稀土的完全加入。当混合稀土加入量为 0.12% 时,起燃温度就达到了最大值,为 820 °C,提高了 160.5 °C。说明该混合稀土对镁合金的阻燃效果远比纯稀土的阻燃效果好。

3.2 铍对含不同稀土 ZM5 镁合金阻燃效果的比较

图 4 所示为铍对含不同稀土的 ZM5 镁合金起燃温度的影响。在加入量(0.01%)和加入方式(以 Al-

3% Be 中间合金形式加入) 相同的情况下, 铍对加入纯 La 的 ZM5 镁合金起燃温度的最大提高幅度为 44.5 °C (此时纯 La 的加入量为 0.2%)。而铍对加入混合稀土的 ZM5 镁合金起燃温度的最大提高幅度为 70 °C (此时混合稀土加入量为 0.1%)。说明铍对加入不同种类、不同加入量稀土的镁合金的阻燃效果也不一样。

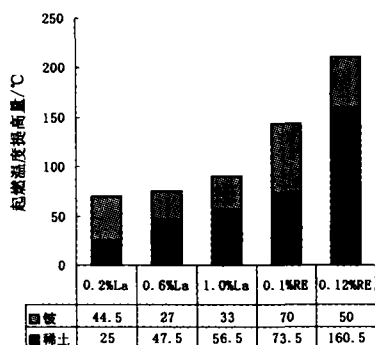


图4 铍对含不同稀土 ZM5 镁合金起燃温度的影响

3.3 混合稀土阻燃效果分析

由图1可见, 随着混合稀土加入量的增加, ZM5 镁合金的起燃温度先是升高, 达到一最高值后就开始下降。这说明, 混合稀土的加入量并不是越多, 阻燃效果就越好。阻燃效果取决于表面覆盖层阻碍反应物质通过的能力。根据 Pilling - Bedworth 提出的氧化膜致密度系数 α , $\alpha_{\text{MgO}} < 1$, MgO 膜属于疏松氧化膜, 对金属液无保护作用。而稀土氧化物的 α 值大于 1, 且能形成较致密的氧化膜, 具有保护作用, 可降低合金熔体的氧化速度^[11]。

在液态 ZM5 镁合金中, 基体 Mg 含量大约为 90%, 而且镁的蒸气压很高, 在熔体表面存在大量的镁蒸气。于是, 镁便优先氧化并沉积覆盖在熔体的表面, 形成 MgO 覆盖层^[12]。氧化镁为不致密的疏松结构, 无法阻挡氧往里层渗入。稀土元素与氧的亲合力大于 Mg 与氧的亲合力, 它将与渗入的 O 以及 MgO 发生反应, 生成稀土氧化物 $(\text{RE})_2\text{O}_3$, 并还原出 Mg, 另有少量的铝也将与氧反应生成 Al_2O_3 。从而生成主要由 MgO、 Al_2O_3 、 $(\text{RE})_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 组成的致密保护膜, 起到阻燃的作用^[13], 提高了镁合金的起燃温度。

稀土氧化物的致密度系数大于 1, 表明稀土氧化物的体积比氧化反应所消耗掉金属的体积大。随着氧化膜的不断膨胀, 膜中会产生压应力。液态合金总是置于固体容器之中的, 当合金表面未形成完整的氧化膜时, 氧化膜中的应力可以通过液体的流变而松弛掉; 但当表面氧化膜与容器壁接触后, 氧化膜中的应力就无法松弛掉。这种应力将随着氧化膜厚度的增加而增

加。如果压应力超过了氧化膜本身的强度, 膜层就会受到破坏, 而失去保护作用。根据 Hume Rothery 经验规律, 稀土在镁合金中会聚集, 并有在液态下向表面聚集的趋势^[9]。而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。当混合稀土含量过高, 氧化速度过快, 所形成氧化膜过厚, 从而导致膜层受到破坏时, 镁合金的起燃温度就会降低。如果适当地扒去表面氧化层, 起燃温度应该会有所提高。这有待于下一步的实验加以检验。

4 结论

1) 混合稀土能明显提高 ZM5 镁合金的起燃温度。当加入量为 0.12% 时, 阻燃效果最好, 提高起燃温度约 165.5 °C, 是一种有望能够实际应用的阻燃镁合金。

2) 加入微量的铍可以有效地防止镁合金的氧化燃烧, 能进一步提高含混合稀土的阻燃镁合金的起燃温度。

3) 我国拥有丰富的稀土资源, 开发含稀土的高品质阻燃镁合金材料具有独特的优势。稀土不仅能在镁合金的熔炼过程中起到阻燃的作用, 而且在以后的浇注、热处理和机加工过程中也能减少镁燃烧着火的危险, 同时对环境也不会产生严重污染, 因此有极好的应用前景。稀土阻燃镁合金不但能进一步扩大镁合金材料的应用, 也能为稀土材料的应用开辟出广阔的空间。

参考文献:

- [1] BROWN R. International Magnesium Association 56th annual world conference[J]. Light Metal Age, 1999, 57(7/8): 64-69.
- [2] DECKER R F. The renaissance in magnesium[J]. Advanced Materials & Processes, 1998, 154(3): 31-33.
- [3] 曾小勤, 王渠东, 丁文江. 镁合金熔炼阻燃方法及进展[J]. 轻合金加工技术, 1999, 27(9): 5-8.
- [4] SAKAMOTO M, AKIYAMA S, OGI K. Suppression of ignition and burning of molten Mg alloys by Ca bearing stable oxide film[J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16(12): 1048-1050.
- [5] 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(增刊1): 271-274.
- [6] LUO A, PEKGULERYUZ M O. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications[J]. J Mater Sci, 1994, 29(20): 5259-5271.
- [7] 赵文虎, 王渠东, 丁文江, 等. Be 对铸造 Mg 合金组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2000, (3): 10-12.
- [8] 李华基, 薛寒松. 镧、铈和富镧混合稀土对镁合金起燃温度的影响[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(增

- 刊): 188 - 190.
- [9] 黄晓峰,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(4): 638 - 641.
- [10] 轻金属加工手册编写组. 轻金属加工手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1979.
- [11] 余琨,黎文献,李松瑞,等. 含稀土镁合金的研究与开发[J]. 特种铸造及有色合金,2001,(1): 41 - 43.
- [12] ZENG X Q, WANG Q D, LU Y Z, et al. Behavior of surface oxidation on molten Mg - 9Al - 0.5Zn - 0.3Be alloy [J]. Mater Sci & Eng, 2001, A301(2): 154 - 161.
- [13] 黄晓峰,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.

Effect of Mischmetal Additions on the Ignition Temperature of Molten ZM5 Magnesium Alloy

ZOU Yong-liang, LI Hua-ji, XUE Han-song, RAO Jing-song
(College of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Magnesium alloy is prone to burning during its melting and casting in air, which is a major factor in obstructing its application. Fluxes and cover gases are currently used for the melting and production processes, and semi-solid thixocasting is also used to lower the operation temperature, but there still remain many problems. Alloying is a promising method of preventing Mg from burning. The effect of mischmetal additions on the ignition temperature of ZM5 Mg alloy was investigated and compared with that of pure rare earths. It is shown that an addition of 0.12 % mischmetal can greatly heighten the ignition point and such an alloy can be widely applied.

Key words: magnesium alloy; mischmetal; ignition temperature

(责任编辑 李胜春)

(上接第 32 页)

Three Phase Harmonic Power Flow Using Phase Component for Asymmetric Network

TANG Yun-long, LUO Jian, YAN Wei, LIU Fang, WANG Guan-jie
(College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: With the increasement of the harmonic quantity in power system, single-phase harmonic power flow calculation can't meet the needs. This paper discusses the components model in detail under harmonic condition in three-phase distribution power system, include generator, transformer, line and load. Particularly, the transformer model considers the winding connection, the phase-shifting among primary and secondary windings, and the off-normal tapping. The three-phase model of transformer, used in traditional harmonic power flow, may prevent the model from converging, so the paper proposes a three-phase back-forward sweep harmonic load flow algorithm based on phase-components. At last, a test example was used to prove the algorithm. The results indicate that the proposed method is efficient.

Key words: harmonic power flow; phase component; back-forward sweep

(责任编辑 李胜春)