

Current Research on Ignition-Proof Magnesium Alloys

Yongyan Li, Jian Ding, Haitao Xue, Weimin Zhao*

School of Material Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin

Email: liyongyan@126.com; wmzhao@hebut.edu.cn

Received: Mar. 31st, 2011; revised: Apr. 25th, 2011; accepted: Apr. 26th, 2011.

Abstract: The current status of study on ignition-proof magnesium alloys containing Ca, Be and RE is described in detailed, the existing problems and the development tendency are also pointed out. Finally the conclusion is Ca or Be can improve the ignition temperature of magnesium alloys significantly, however, excessive Ca or Be will deteriorate the mechanical properties of alloys seriously. By adding a small amount of RE elements can simultaneously improve the alloy ignition temperature and the mechanical properties, so it is the future development trend of the ignition-proof magnesium alloy.

Keywords: Magnesium Alloy; Ignition-Proof; Alloying

阻燃镁合金研究现状

李永艳, 丁 俭, 薛海涛, 赵维民*

河北工业大学材料科学与工程学院, 天津

Email: liyongyan@126.com; wmzhao@hebut.edu.cn

收稿日期: 2011年3月31日; 修回日期: 2011年4月25日; 录用日期: 2011年4月26日

摘 要: 详细介绍了含 Ca、Be 和 RE 等元素的阻燃镁合金研究现状, 并指出了阻燃镁合金研究中存在的问题及未来的发展趋势。最终得出结论: 加入 Ca 或 Be 元素会显著提高镁合金起燃温度, 但过量的 Ca 和 Be 会严重恶合金力学性能, 而 RE 元素的少量加入不但能够提高合金起燃温度, 而且 RE 对合金的力学性能会起到有益作用, 因而其是未来阻燃镁合金的发展方向。

关键词: 镁合金; 阻燃; 合金化

1. 引言

镁及镁合金由于具有高的比强度、比刚度以及减震性、电磁屏蔽能力强, 易切削加工, 易回收等一系列优点, 因而在汽车、电子、航天航空等领域得到了广泛应用。但镁的化学活性很强, 在高温时易氧化燃烧, 这就导致镁合金的熔炼和加工十分困难。因而有必要寻找一种经济、实用、无污染的镁和金熔炼保护方法以防止镁合金生产过程中的氧化燃烧问题。

目前较为成熟的镁合金阻燃方法有熔剂保护法和气体保护法, 但这两种方法在应用过程中存在着熔剂夹杂、污染环境以及设备复杂等缺点。20 世纪 50 年代人们提出了合金化阻燃的想法, 即通过向镁合金中添加合金元素, 使其在熔炼过程中自动生成保护性氧化膜, 从而阻止镁合金的进一步氧化燃烧。到目前为止, 关于合金化阻燃方法的研究主要集中在 Ca、Be 和 RE 等几种元素上。

2. 含 Ca 阻燃镁合金的研究现状

日本较早研究了加 Ca 的阻燃镁合金, 日本九州国家工业研究所的 Sakamoto 和九州大学的 Fukuoka 等人研究了 Mg-Ca 二元合金的阻燃情况^[1]。他们通过测定 Mg-Ca 合金在加热升温过程中的起燃温度(出现第一个起燃点时的温度)发现: 加入 1%Ca 能提高燃点 250℃, 但金属镁的氧化膜表面粗糙不能阻止进一步的氧化; 对于加入 5%Ca 的镁合金, 其氧化膜即使在 970℃的大气中暴露 60 min, 氧化膜仍很薄, 表面光滑均匀。同时, 他们的研究还表明, 在 Mg-Ca 合金表面生成的表面氧化膜是一种双层结构, 这种双层结构的外层为致密的 CaO 层, 其厚度不随氧化时间而增加; 内层是 CaO 和 MgO 的疏松混合层, 随氧化时间的增加其厚度增加。这种氧化膜能阻止外界气氛中的氧向 Mg 液中渗入并同时阻止 Mg 液的挥发, 从而提高了燃点。日本东京工艺学院的 Chang 等用挤压铸造

加工出了加 Ca 阻燃、加 Zr 细化的镁铸件,研究了 Ca 和 Zr 对组织和性能的影响,证明同时加入 Ca 和 Zr 能有效的起到阻燃作用,且 Ca 能提高 Zr 在镁合金中的溶解度而强化细化效果。

我国许多学者也对含 Ca 镁合金的阻燃效果及阻燃机理进行了深入的研究。樊建峰等^[2]人在纯 Mg 中加入不同含量的 Ca 后,发现其加入量为 0.31% 时能使燃点提高约 120 K,但 Ca 含量在小于 1% 的范围内,燃点稳定于 1000 K 左右,变化不大,当 Ca 含量大于 1% 后,随着 Ca 含量增加,燃点快速提升,当含量大于 1.7% 后,可在 1173 K 保温而不发生燃烧。

赵云虎、黄晓峰等人^[3,4]分别研究了在 AZ91D 镁合金基体中加入 Ca 的阻燃效果,而崔红卫则研究了 Ca 对镁合金 AZ63 的燃点的影响。其结果都表明随着 Ca 含量的不断增加,AZ91D 镁合金的起燃温度也不断提高,能够获得良好的阻燃效果,其阻燃机理是由于加入 Ca 后,合金的表面膜由单一的 MgO 转变为由 MgO、CaO 和少量 Al₂O₃ 组成的复合氧化膜,起到了较好的阻燃作用。其中赵云虎等人还从热力学角度对镁合金元素氧化方式作出了解释,并建立了氧化模型来分析氧化膜的形成过程,其结果表明加入 Ca 后,Ca 发生了外氧化,Mg 发生了内氧化。

在向镁合金中加入 Ca 的过程中,人们发现纯 Ca 极易烧损,且不易与 Mg 化合形成合金,从而使得纯 Ca 的实际利用率大大降低,因此韩国的 LEE Jin-Kyu 等^[5,6]人考虑采用价格便宜且稳定性高的 CaO 来替代纯 Ca,将其分别加入到纯 Mg、AZ31 及 AZ91D 基体中研究其阻燃效果。通过金相分析发现 CaO 在反应过程中被还原成为 Ca,随着 CaO 含量的不断增加,其燃点逐渐升高,但其阻燃效果不及纯 Ca 的好。在加 CaO 的镁合金熔炼过程中,可以采用 N₂ 保护来代替 SF₆ 混合气体保护或者只使用非常少量的 SF₆ 混合气体保护,从而降低了成本并减少了温室效应的危害。

综上所述,在镁合金中单纯加入 Ca 元素后,其总体趋势是含 Ca 量越高其阻燃效果越好,但人们同时发现只有当含 Ca 量大于 1% 时,镁合金才能获得良好的阻燃效果,而大量实验证明,随着 Ca 含量的增加,镁合金的抗拉强度和伸长率明显下降,屈服强度也呈缓慢下降的趋势,从而阻碍了含 Ca 阻燃镁合金的进一步推广应用。

基于含 Ca 镁合金的阻燃效果和力学性能之间所存在的矛盾,人们考虑在不影响含 Ca 镁合金阻燃效果的前提下,向其中添加第二种、第三种元素来改善其力学性能。为此我国学者作出了一定的贡献。Nussbaum 等^[7]人在实验中发现 Sr 的添加对 AZ91E 合金有显著的组织细化作用,因而周全等^[8]人考虑将 Sr 加入含 Ca 阻燃镁合金中来细化组织,提高力学性能,结果表明在加入 3%Ca 的 ZM5 镁合金获得优良阻燃性能的前提下,向其中加入微量的 Sr(0.05%~0.15%)能够将 ZM5-3%Ca 阻燃镁合金的凝固组织显著细化,其初生相由发达的树枝晶转变为均匀细小的等轴晶或蔷薇状晶体,随着 Sr 含量的增加,合金的晶粒尺寸逐渐减小,抗拉强度和屈服强度逐渐增加。樊建峰等^[9]人则是在纯 Mg 中同时加入 Y, Ca 和 Zn 三种元素,经过实验,获得了综合性能优良的新型阻燃镁合金 Mg-4%Zn-3.5%Y-0.8%Ca,该成分的镁合金可以在静态下于 1173 K 长时间保温而不燃烧,在 1073 K 时进行搅拌、精炼等熔体处理而不用任何保护措施,并在 1000 K 时可进行无保护浇注。从 AES 分析结果可知,高温下合金表面生成了一层以 Y₂O₃ 为主的氧化膜,起到了很好的保护作用。而从力学性能角度讲,该合金与 ZM2 和 ZM3 合金的力学性能相当,但与 ZM1 及 AZ91 等合金的力学性能还有一定的差距,因而还有待于进一步的改善。

从国内外对含 Ca 镁合金的研究情况可以看出虽然随着含 Ca 量的增加,合金的起燃温度不断增加,但过量的 Ca 同时也严重损害了合金的力学性能,因此含 Ca 镁合金阻燃效果和力学性能之间的矛盾是急需解决的问题。

3. 含 Be 阻燃镁合金的研究现状

Be 是一种活泼性金属,早在 20 世纪初期,人们就发现在镁合金中添加少量 Be 能提高镁合金的抗氧化性能,降低熔炼时镁的燃烧程度。Houyska^[10]认为在纯 Mg 中仅添加 0.001% 的 Be 就可使燃点提高 200℃。1948 年, Burns^[11]详细研究了 Be 对镁合金在熔炼过程中的抗氧化能力的影响,认为 Be 可以作为熔剂的补充而大大提高镁合金的抗氧化性能,但还不足以长时间防止镁的氧化燃烧,必须辅以 SF₆ 气体保护。Foerster^[12]研究了含 Be 镁合金的抗氧化性能,在这种合金中 Be

的浓度控制在一定的范围内,可以获得良好的抗氧化性能,同时可减少熔剂的使用。在 Be 的浓度为 0.0125% 以下时, Be 的浓度越大,抗氧化性能越好,而合金的力学性能与合金中的 Mn、Fe、Be 等的含量具有复杂的关系。Chadwick^[13]认为,含 Be 的镁合金可以在 SF₆+ 空气中熔炼,而不需要在 SF₆+ CO₂ 中熔炼。

我国学者也对含 Be 阻燃镁合金作了一定的研究。曾小勤,韩富银等^[14,15]人分别在 AZ91D 中加入了 0.3% 的 Be,结果一致表明当 Be 的含量达到 0.3% 时,表面膜主要由 MgO、BeO 和 Al₂O₃ 组成,该膜结构致密,阻止了镁与空气的进一步接触氧化,从而使得 AZ91D 镁合金获得了优良的阻燃性能,但大量研究资料显示,过量的 Be 会引起晶粒粗化,恶化力学性能,因此一般镁合金含 Be 量要求限定在 0.02% 以内,但这一含量不足以实现镁合金的无保护熔炼,因而人们必须寻求新的途径,使得拥有优良阻燃性能的含 0.3%Be 的镁合金同时具备较好的力学性能。为此曾小勤,韩富银等人分别在 AZ91D-0.3%Be 的基础上加入了 1% 的 RE。实验证明,加入 1%RE 后,合金的力学性能显著提高。曾小勤的研究结果显示 AZ91D-0.3%Be-1%RE 镁合金不但具有良好的阻燃性能,从微观结构观察,其组织比 AZ91D 的要更为致密,而且其热裂倾向小于 AZ91D,流动性优于 AZ91D,其抗拉强度接近 AZ91D,但延伸率仍然很低,这也是以后的研究方向。另外,韩富银等人还研究了 Sr 对于 AZ91D-0.3%Be 力学性能的影响,结果表明在 AZ91D-0.3%Be 中加入 0.05% 的 Sr,可细化合金组织,使试验合金的冲击韧性大幅度提高,硬度也有明显提高。

从以上研究结果可以看出,要获得优良的阻燃性能,Be 的含量要达到 0.3%。然而随着 Be 含量的不断增加,合金力学性能却显著下降,当加入 1%RE 后可显著改善其力学性能,但仍不及 AZ91D 力学性能好。另外 Be 作为阻燃合金的添加元素,最大的缺点在于 Be 有很强的毒性,这可能会对人体产生危害,而且熔炼过程产生的炉渣也造成了环境污染,不符合 21 世纪“环保材料”的要求,因此应该少用或不用。

4. 含 RE 阻燃镁合金的研究现状

在镁合金中加入少量的稀土元素,可以提高镁合金熔体的表面抗氧化性能,这也是目前发展的主要方向之

一。当稀土元素的含量达到一定值时,不但能提高镁合金的力学性能,还能提高其相应的抗氧化性能。目前,添加的稀土元素主要包括 Y、Ce、La 以及混合稀土。

Kumar N. V. R. 等^[16]人将 AZ91 及 WE43 镁合金的阻燃性与纯 Mg 的燃烧行为进行了对比,选取这两种镁合金主要是因为 AZ91 镁合金中含有 Al,而 WE43 中含有 Y,研究结果发现加热过程中纯 Mg 与 AZ91 发生了燃烧,而 WE43 直到 730℃ 时仍未燃烧,究其原因是由于 AZ91 中所含的 Al 降低了合金的起燃温度,而 WE43 中所含的 Y 则起到了提升起燃温度的作用。樊建峰等人则研究了纯 Y、纯 Ce 以及 Y 和 Ce 混合后对纯 Mg 起燃温度的影响,结果表明当 Y 和 Ce 单独加入镁合金中时对其燃点影响甚微,但是当二者同时加入时,Mg-Y-Ce 合金的燃点迅速上升并在某些成分时可升温至 1173 K 而不燃烧(如 Mg_{2.89}Y_{4.41}Ce)。Mg-Y-Ce 合金表面生成了具有双层结构的复杂氧化膜:其中外层主要由 Y₂O₃ 和 MgO 组成;内层则由大量的金属 Mg 和极少量的 MgO 和 Y₂O₃ 组成,经对外层氧化膜 P-B 比的计算得出其致密度系数大于 1,因而具有保护性。

黄晓峰、辛明德^[4,17,18]等人研究了纯 Ce 或富 Ce 稀土对 AZ91D 镁合金起燃温度的影响,并与含 Ca 阻燃镁合金进行了对比,发现随着 Ce 含量的增加,起燃温度逐渐升高,当稀土 Ce 的含量达到 1% 时,其起燃温度提高了 170℃,但单从阻燃角度考虑,Ce 的添加量为 0.6% 即可。另外研究结果还表明 Ce 的阻燃效果不及 Ca 的阻燃效果好。辛明德等人将 Ca 和 Ce 同时加入到 AZ91D 镁合金中,实验结果表明 Ca 和 Ce 的同时加入比单独加入纯 Ca 或纯 Ce 时的起燃温度有大幅提升,最高起燃温度超过了 950℃,其阻燃机理是由 MgO、Al₂O₃、Ce₂O₃、CaO 和 Mg₁₇Al₁₂ 形成的复合膜阻碍了空气中的氧向镁合金表面扩散。但相关文献都没有对加入 Ce 后合金的力学性能进行研究,这方面还需要进一步的努力。

邹永良,蒋汉祥^[19,20]分别研究了混合稀土对 ZM5 镁合金和 AZ91D 镁合金熔炼起燃温度的影响,虽然所选择的基体不同,但两人所得结论相近。邹永良的研究结果表明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℃。但不是稀土加的越多,阻燃效果

就越好,因为当混合稀土含量过高时,氧化速度过快,所形成的氧化膜过厚,使膜层受到破坏,从而导致镁合金起燃温度的降低。蒋汉祥的研究结果表明混合稀土加入量为2.0%时,AZ91D镁合金的起燃温度最高,达到了802℃,与没有添加混合稀土时相比提高了162℃,但当加入量大于2%时,AZ91D镁合金的起燃温度开始降低。

赵维民^[21-23]等人详细研究了在AZ91D基体中单独加入一种轻稀土元素Nd或重稀土元素Dy,以及同时加入两种轻稀土元素Nd和Ce,同时加入一种轻稀土元素Nd和重稀土元素Dy还有同时加入两种重稀土元素Y和Dy时对镁合金燃点的影响。结果表明,在基体中同时加入Nd和Dy时对燃点的提高最为明显,最高可将燃点提高65℃,且以成分为AZ91D-3.0%Nd-0.5~1.0%Dy时阻燃效果和力学性能最佳。

综上所述,稀土元素的少量加入同样能够显著提高镁合金燃点。此外,许多研究表明稀土在镁合金中还有助于改善合金的高温抗蠕变性能和兼有晶粒细化、除氢脱氧、提高合金铸造性能等作用,因此稀土阻燃镁合金的开发具有广阔的前景。

5. 结束语

阻燃镁合金的研究已经取得了一定的进展,但其中也存在着许多问题还待解决:

1) 所开发的阻燃镁合金中存在的阻燃性能和力学性能之间的矛盾并未得到根本解决。

2) 多数研究只着重于考虑加入的合金元素对静态下镁合金阻燃效果的影响,而并未对浇注过程中的动态阻燃效果进行试验验证。

3) 虽然许多研究表明稀土元素对于改善合金力学性能具有很好的效果,但就目前的研究状况而言,人们对于各种含稀土阻燃镁合金的力学性能指标并未给出具体的实验结果,因而无法同成熟牌号的镁合金的力学性能进行对比,还需进一步的努力。我国拥有丰富的稀土资源,如果能够开发出含稀土的高品质阻燃镁合金材料,将会具有独特的优势。

6. 致谢

本文研究工作获得了河北省自然科学基金(E2010000057和E2010000121)的资助,在此谨致谢忱。

参考文献 (References)

- [1] M. Sakamoto. Mechanism of non-combustibility and ignition of Ca-bearing Mg melt. Proceedings of the fifth Asian Foundry Congress. Nanjing: Southeast University Press, 1997: 380-389.
- [2] 樊建峰, 杨根仓, 程素玲等. 含Ca阻燃镁合金的高温氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1666-1670.
- [3] 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): 847-852.
- [4] 黄晓峰, 周宏, 何镇明. 阻燃镁合金起燃温度的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(3): 221-224.
- [5] J.-K. Lee, H.-H. Jo, and K. K. Shae. Effect of CaO addition on ignition behavior in molten AZ31 and AZ91D Magnesium alloys. Rare Metals, 2006, 25(6): 155-159.
- [6] S.-H. Ha, J.-K. Lee, and H.-H. Jo. Behavior of CaO and Calcium in pure Magnesium. Rare Metals, 2006, 25(2): 150-154.
- [7] Nussbaum, P. Bridot, T. J. Warner, et al. In magnesium alloys and their applications. B. L. Mordike and K. U. Kainer, eds., Werkstoff-Information-sge-sellschaft, 1998: 105-120.
- [8] 周全, 陈乐平. Sr对ZM5-3%Ca阻燃镁合金组织与性能的影响[J]. 铸造技术, 2008, 29(4): 516-519.
- [9] 樊建峰, 杨根仓, 周尧和等. Mg-3.5Y-0.8Ca阻燃镁合金的表面氧化膜结构研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 1326-1330.
- [10] S. Akiyama. Flame-resistant magnesium alloys by Calcium. Journal of Japan Foundry Engineering Society, 1994, 68(1): 143.
- [11] J. R. Bums. Beryllium Magnesium casting alloys. Transactions of the ASM, 1948, 40: 143-148.
- [12] G. Foerster. HiLon: A new approach to Magnesium die casting. Advanced Materials & Processes, 1998, 154(4): 79-81.
- [13] W. Spiegelberg, S. Ali, and S. Dunstone. The effects of beryllium additions on Magnesium and Magnesium containing alloys/Mordvke B L, Hehman F. Magnesium alloys and their applications. Dgm Informations Gesellschaft Verlag, 1992: 251-256.
- [14] X. Q. Zeng, Q. D. Wang, Y. Z. Lv, et al. Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 112(1): 17-23.
- [15] 韩富银, 田林海, 梁伟等. 阻燃镁合金AZ91D-0.3Be-RE的研究[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(4): 26-29.
- [16] N. V. R. Kumar, J. J. Blandin, M. Suery, et al. Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys. Scripta Materialia, 2003, 49(3): 225-230.
- [17] 辛明德, 吉泽升, 梁维中等. 加入Ce和Ca对AZ91D镁合金起燃温度的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 731-734.
- [18] 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.
- [19] 蒋汉祥, 郭红, 马立华等. 加入钙和稀土对AZ91D镁合金起燃温度的影响[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2006, 8(2): 36-38.
- [20] 邹永良, 李华基, 薛寒松等. 混合稀土对ZM5镁合金熔炼起燃温度的影响[J]. 重庆大学学报, 2003, 26(5): 33-36.
- [21] W. M. Zhao, Z. F. Shi, Z. F. Wang, et al. Effect of rare-earth elements on the ignition-proof behavior of industrial pure magnesium. Materials Science Forum, 2010, 654-656: 1464-1467.
- [22] W. M. Zhao, Y. Zhao, Z. F. Wang, et al. Effect of Mg-Nd master alloys on ignition-proof performance of AZ91D magnesium alloy. Advanced Materials Research, 2011, 214: 118-121.
- [23] Y. Y. Li, W. M. Zhao, H. T. Xue, et al. Study on Magnesium Alloys Ignition Temperature Test System. In: X. F. Zhu, J. W. Zhu (Eds.), 2010 International Conference on Services Science, Management and Engineering. Tianjin: Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. 2010, 1: 276-279.