



镁合金：成分、组织与阻燃

宋 祥¹, 王忠卫¹, 曾荣昌^{1,2}

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266590;

2. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450002)

摘 要: 镁合金具有低密度、高比强度和比刚度, 是交通运输领域潜在的轻质结构材料。然而, 镁合金的抗高温氧化性差和易燃性限制了其应用。本文详细介绍了镁合金在空气中高温氧化与燃烧的基本原理以及镁合金高温氧化的影响因素; 总结了镁合金高温氧化与阻燃研究进展, 包括目前已提出的镁合金抗氧化模型理论, 与 Ca、Be、Sr 和稀土等元素合金化的镁合金阻燃机理; 提出了阻燃镁合金在发展过程中遇到的一些问题, 并指出其可能的发展方向。

关键词: 镁合金; 成分; 组织; 高温氧化; 阻燃

文章编号: 1004-0609(2021)-03-0598-25

中图分类号: TG146.22

文献标志码: A

引文格式: 宋 祥, 王忠卫, 曾荣昌. 镁合金: 成分、组织与阻燃[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 598–622.

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40013

SONG Xiang, WANG Zhong-wei, ZENG Rong-chang. Magnesium alloys: Composition, microstructure and ignition resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 598–622. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40013

镁合金作为最轻的金属结构材料^[1-2], 具有高的比强度和比刚度、良好的抗冲击性和高阻尼性、优异的电磁屏蔽性和导电性等优点, 可应用于交通、通讯、电子等领域^[3-5]。当今世界面临能源短缺和 CO₂ 等温室气体排放等一系列环境问题, 为了提高燃料效率和减少温室气体排放, 汽车、铁路和航空航天工业对轻质材料的需求日益迫切。因此, 镁合金应用越来越受到重视。然而, 镁合金具有高化学活性, 在 400 °C 以上的高温下容易发生严重的氧化甚至点火燃烧, 存在严重的安全隐患, 这限制了其广泛应用, 特别是在高铁和航空航天领域^[6]。由于镁合金具有较高的燃烧风险且不能自行熄灭, 一直以来禁止在民用飞机中使用镁合金^[7]。然而在 2012 年, 航空航天规范委员会和联邦航空管理局 (FAA) 评估了几种镁合金在模拟火灾事故中的安全性, 其中 Elektron 系列镁合金座椅框架通过了安全

性测试, 符合安全标准。先前在飞机机舱中使用镁的禁令得以取消^[8]。这重新引起了人们对于阻燃镁合金的研究兴趣。因此, 全面了解镁及其合金在高温下氧化和燃烧行为, 开发抗高温氧化和阻燃镁合金, 对于拓宽镁合金的应用领域显得尤为重要。

镁合金在高温环境中, 首先会发生氧化。长时间暴露在高温空气中时氧化反应加剧, 氧化速率会呈现出线性增长, 之后镁合金可能会发生点火、燃烧, 直至消耗殆尽。镁合金的高温氧化和燃烧密切相关^[9], 燃烧是高温氧化的特殊过程, 是剧烈的氧化行为^[10]。为了提高镁合金抗氧化能力, 与其他元素合金化成为人们的研究重点。研究表明, 合金化是提高镁合金燃点和抗氧化性特别是在高温下抗氧化性的一种有效方法^[11-14]。目前, 用于镁合金阻燃的元素有 Ca、Be、Sr 和稀土元素^[14-16]。本文详细阐述了镁合金的高温氧化过程, 重点总结了有关

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51571134)

收稿日期: 2020-08-08; **修订日期:** 2020-12-08

通信作者: 曾荣昌, 教授, 博士; 电话: 0532-80681226; E-mail: rczeng@foxmail.com

镁合金阻燃的研究进展,包括镁合金现有的阻燃模型和各阻燃元素的阻燃机理。

1 镁合金的高温氧化与燃烧

由于对氧气(O₂)的高度亲和性,镁合金在高温下暴露于空气中时,很容易被氧化。在空气中,镁合金的高温氧化通常涉及具有抛物线动力学的初始氧化阶段和后续具有线性动力学的加速氧化阶段^[17-18]。在一定温度范围内,镁合金具有一定的抗氧化性,其氧化动力学满足抛物线型。但超过这一温度区间,会出现从抛物线动力学到线性动力学的转变,拐点的出现标志着加速氧化的开始。因此,镁合金的氧化动力学具有临界温度,只有超过临界温度才会出现加速氧化阶段。临界温度视合金成分而定,一般为400℃至450℃^[19]。抛物线型的氧化阶段被称为氧化孕育期(Oxidation incubation period)。在此期间,致密的保护性氧化层形成,并将基体与空气中的氧气隔离^[20]。加速氧化阶段则代表非保护性氧化,这归因于最初形成的表面氧化层的破裂^[10, 20-21]。可以通过热重曲线估计镁合金高温氧化孕育期和加速氧化反应开始的时间。如图1所示,在470 K下AZ91合金氧化增质很小,最终趋于不变。这证明了在低于临界温度条件下加速氧化阶段不会出现,不会发生灾难性的氧化;在710 K下孕育期约为25 min,在760 K下孕育期降至约13 min,表明抗氧化性明显降低。研究表明,随着温度的升高,镁合金的高温氧化孕育期会缩短^[22-24],

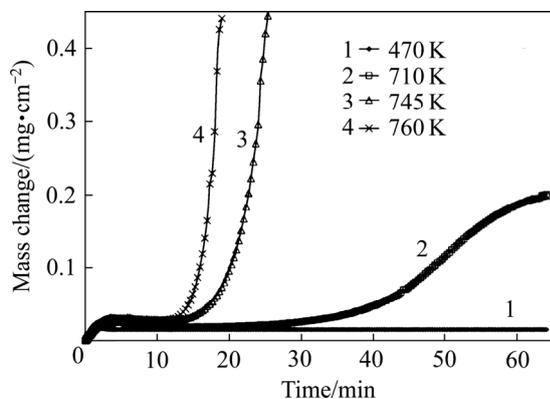


图1 AZ91铸态镁合金在不同温度下质量随时间变化的热重曲线^[17]

Fig. 1 Thermogravimetric curves of mass change versus time for as-cast AZ91 in air at different temperatures^[17]

即镁合金会更早的进入加速氧化阶段。因此,提高镁合金抗高温氧化能力或阻燃能力实际上就是延长镁合金的高温氧化孕育期。

镁合金的高温氧化涉及Mg的气化和Mg²⁺的晶格扩散等多个过程,其最终结果是氧化层内应力的积累导致氧化层的破裂,加速了Mg的氧化。图2所示为镁合金在高温下氧化直至燃烧结束的示意图。氧化初期,镁合金表面会生成致密且连续的保护性氧化层,如图2(a)所示,该层通过将基体与氧气隔离为合金提供了一定程度的保护^[17, 25]。此时是抛物线动力学的初始氧化阶段,也就是高温氧化孕育期阶段。随着反应的进行,氧化层变厚的同时Mg²⁺向外扩散,导致内部形成空位,在金属/氧化物界面上形成空隙,这些空隙会产生局部应力,导致氧化层破裂^[21]。此外,Mg在高温下蒸发速率很快^[26-27],镁蒸气在氧化层下聚集使得局部的压力升高,与上述缺陷产生的局部应力共同作用,促进了薄膜的破裂,如图2(b)所示。Mg的气化是Mg高温氧化的典型特征。一般认为氧化层裂纹的出现是氧化孕育期的结束^[17, 28],之后是镁合金剧烈氧化的开始。这些裂纹充当了镁蒸气的传输通道^[20],使得Mg的气相传输不再受表面氧化物层的限制。此后,镁蒸气和O₂可以很容易地穿过裂纹并在合金/氧化物层界面处相互反应,在裂纹内和外表面处形成多孔氧化镁^[28]。因此,如图2(c)所示,在生长过程中,除了氧化层增厚外,合金表层也发生了形态变化,最初形成的MgO层由平整连续的形态变为凸起的脊状形态。随着氧化层中裂纹数量的增加,氧化速率加快,遵循线性动力学规律,如图1中曲线3和4所示。随着氧化的继续,镁蒸气很容易穿过氧化物层裂纹进入氧化物/空气界面,与O₂快速发生反应,从而形成氧化物孤岛,如图2(d)所示。由于Mg和O的扩散不再受到限制,加之镁蒸气显著地扩大了Mg与O₂之间的接触面积,促进了氧化反应,氧化物孤岛会在表面继续扩展,形成了疏松多孔的氧化层,如图2(e)所示,发生灾难性的氧化。

如果温度足够高,使得输入的热量高于镁合金辐射以及热传导消耗的热量,其氧化反应会持续进行,最终导致镁合金点火并燃烧。PRASAD等^[29-30]研究了一系列Mg合金的燃烧,发现在所有的试验中,镁合金试样直到与火焰接触的尖端熔化后才开始燃烧。因此,半固态和液态的镁合金更容易燃烧。

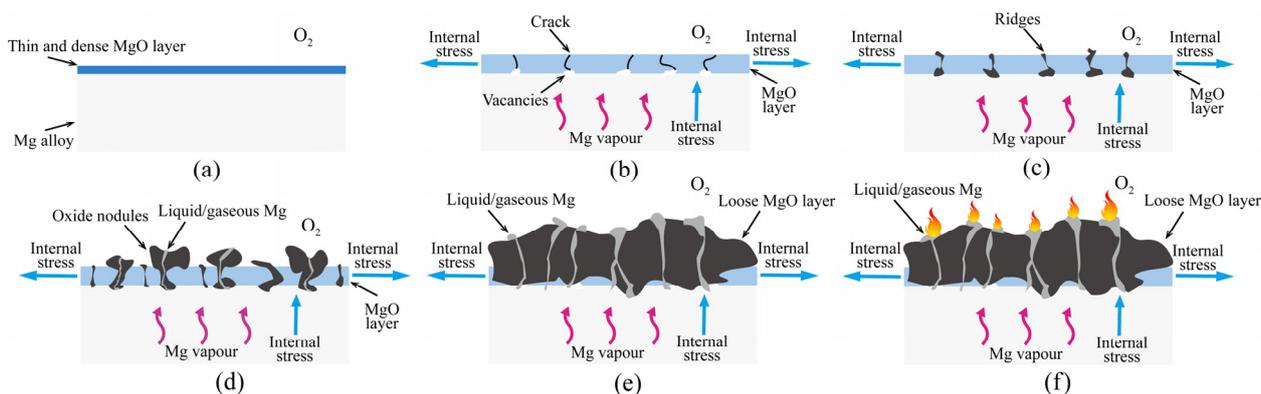


图2 镁合金高温氧化和燃烧示意图^[14, 31]

Fig. 2 Schematic of high temperature oxidation and burning of Mg alloy^[14, 31]: (a) Formation of thin MgO layer within incubation period; (b) Layer cracking within MgO layer; (c) Formation of oxide ridges on MgO layer; (d) Nodular growth of MgO at outer surface; (e) Formation of loose MgO layer; (f) Ignition of magnesium

需要指出的是，镁蒸气是维持镁合金燃烧的物质，但熔化并不是镁合金点火的先决条件。镁合金的燃点可能低于熔点^[7]。如图 2(f)所示，随着氧化反应的进行，镁合金的温度会持续升高，液态和气态的 Mg 通过氧化层的裂纹源源不断地向外扩散，这加速了 Mg 与 O₂ 的反应，进而发生点火和燃烧。Mg 燃烧的同时伴随着 Mg 的蒸发，同时放出大量的热，这导致了镁合金能够持续燃烧而不易熄灭^[19]。“菜花状”形态是镁合金燃烧后的典型形貌特征。

2 影响因素

一般来讲，影响镁合金着火特性的主要因素可分为外部因素和内部因素^[7]。外部因素包括合金的几何形状、氧气的浓度和分压、测试的类型、加热的速率等^[8]。目前文献中一般均进行燃点测试以评价阻燃镁合金的抗氧化性和阻燃性，但各研究者所采用合金的几何形状、测试方法都不相同，得出的数据可能会有很大差别。例如，对于纯 Mg 而言，镁锭的燃点约为 640 °C^[27]，镁条的燃点约为 504 °C^[11]，镁粉的燃点约为 437 °C^[32]。由此可见，几何形状对于镁合金的燃点影响很大，在进行测试时必须明确指明样品的几何形状。LIU 等^[33]研究了不同加热速率对镁合金燃点的影响，发现随着加热速率的增加，镁合金的燃点相应提高。其原因是低的加热速率使得更多的镁蒸气聚集，因此镁合金更容易被点燃。氧分压的升高可以增加合金氧化放出

的热量和氧化层的厚度，进而影响合金的高温氧化和燃烧行为^[7, 34]。

针对镁合金的阻燃性能测试研究，人们设计了很多测试方法，例如恒温电阻炉加热、锥形量热仪测试、垂直燃烧试验等^[7-8]。但目前对于镁合金的燃烧性能没有固定统一的测试标准。如前所述，每种测试方法所使用的合金形状和测试条件各不相同，所得数据和结果之间不能进行比较。但是各研究者对于抗氧化和阻燃机理的探讨得出的结论存在一定的共性。因此，本文重点介绍分析内部因素，即镁合金中不同合金元素固有的性质和作用机理，包括其氧化层的结构和性能、金属间化合物或第二相。

2.1 合金元素

通常，可以通过 Pilling-Bedworth 比(PBR, R_{PB})来表示在金属上形成的氧化物的保护能力。PBR 可以表示为：

$$R_{PB} = \frac{V_{\text{oxi}}}{V_m} = \frac{M_{\text{oxi}} \rho_m}{n M_m \rho_{\text{oxi}}} \quad (1)$$

式中： V_{oxi} 是金属氧化物的基本单元的体积； V_m 是相应金属的基本单元的体积； M_{oxi} 是氧化物分子的摩尔质量； M_m 为金属原子的摩尔质量； n 是一分子氧化物中所含金属原子数； ρ_m 表示金属密度； ρ_{oxi} 表示氧化物密度。

PBR 是金属与氧结合在金属表面生成的氧化物分子体积与所消耗金属原子体积之比。反映氧化

物膜中的应力状况。镁合金的阻燃性与氧化过程中氧化层的性质和随后的燃烧行为之间存在密切联系^[35]。PBR在1~2之间的金属,其表面氧化物膜中产生一定程度的压应力,膜连续且致密,金属抗氧化性强,相应的其燃点就高;PBR小于1或大于2时,氧化物膜中产生拉应力或过大的压应力,容易造成膜破裂,金属抗氧化性差^[36]。MgO/Mg的PBR值为0.81,表明MgO层具有较大的内部拉应力,膜层结构松散。随着氧化层生长变厚,内部应力会增加,导致氧化层开裂,不能为合金提供保护,因此纯Mg的抗氧化能力较差^[37]。部分常见金属氧化物的PBR值见表1。

表1 部分金属元素及其相应氧化物的PBR^[19,38-39]

Table 1 PBR of some metal elements and their corresponding oxides^[19,38-39]

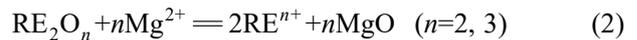
Element	Oxide	PBR
Mg	MgO	0.81
Li	Li ₂ O	0.56
Al	Al ₂ O ₃	1.29
Zn	ZnO	1.59
Ca	CaO	0.65
Be	BeO	1.70
Sr	SrO	0.66
Y	Y ₂ O ₃	1.13
Ce	Ce ₂ O ₃ /CeO ₂	1.14/1.15
Nd	Nd ₂ O ₃	1.13
Gd	Gd ₂ O ₃	1.23
La	La ₂ O ₃	1.10

如前所述,镁合金的阻燃性与点燃前氧化过程中氧化层的性质和随后的燃烧行为之间通常存在关联。目前PBR模型是最常用的机理模型,镁合金大部分的抗高温氧化和阻燃机理都可以用该模型来解释。但该模型对于部分合金并不适用,例如Mg-Sr、Mg-Be系合金。据KIM等^[11]报道,Sr在Mg中的固溶度(摩尔分数)被限制在0.03%,这表明该元素的表面积累不足。此外,SrO的 $R_{PB}=0.66<1$,不能形成致密的氧化层来阻止氧气与镁蒸气的反应。然而Sr的添加能大大提高镁合金的燃点,产生明显的阻燃效果^[35]。对于Mg-Be合金,尽管Be在镁中的固溶度几乎为零,其质量分数为 10^{-6} 数量级,镁合金中BeO的形成在热力学上是不可行的,但与

该数量级质量分数的Be进行微合金化则可大大增强镁合金的抗氧化性^[40-41]。因此,该理论需要进一步补充完善,例如AYDIN等^[42]认为在考虑氧化层致密性的同时还需要考虑氧化层对O₂的通透性,氧化层对O₂的通透性好,将不能阻止合金内部基体的进一步氧化。

2.1.1 反应性元素(Reactive element)

“反应性元素效应”(REE)涉及合金与对氧具有高亲和力的反应性元素(RE)微合金化,及其对增强表面氧化物的保护性的影响。据报道,稀土、Ca、Be等元素存在反应性元素效应^[7,38,43]。REE模型示意图如图3所示。一方面RE集中在MgO层的空隙或裂缝中,优先与氧反应形成REO以修复氧化层的缺陷^[7];另一方面,根据CZERWINSKI^[31]和TAN等^[38]的理论,REO会发生如下反应:



在高温氧化过程中,沿着MgO晶界产生的REO分解,通过式(2)反应产生REⁿ⁺填充氧化镁晶界。如图3所示,REⁿ⁺沿氧化镁晶界的偏析有效地阻碍了Mg²⁺向外的晶界扩散和O₂的向内扩散,使得氧化速率减慢。

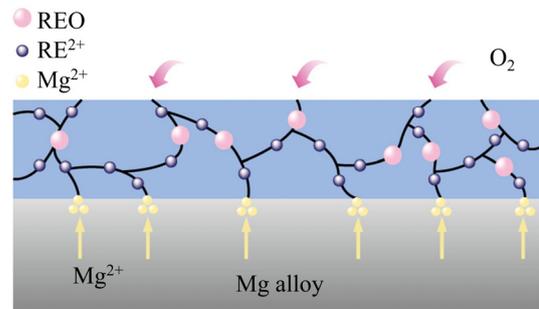


图3 镁合金高温氧化反应性元素效应机理图^[38]

Fig. 3 Effect mechanism diagram of high temperature oxidation reactive elements of magnesium alloy^[38]

2.1.2 表面活性元素(Surface-active elemental)

表面活性元素(如Sr、Ca和稀土元素)是具有降低液态金属的表面能和表面张力并表现出偏析到熔融金属表面的趋势的溶质^[38]。这种表面偏析会改变液态金属的表面组成、蒸发行为和氧化速率,从而导致“表面活性元素效应”(SAEE)^[35]。在二元置换固溶体中,Wigner-Seitz半径较大的元素(平均电子密度较低)倾向于偏析在液态金属表面并降低表

面能^[38]。表面活性元素向表面聚集,产生的氧化物可以迅速修复液态金属氧化层中的裂纹^[35],从而阻止了 O_2 与内部合金的接触,提高了合金的抗氧化能力。此外,各成分的分蒸气压随温度和合金成分的变化而变化,表面活性元素向表面聚集,可以降低液态合金 Mg 的分蒸气压,表面活性元素的活性增加^[35],而 Mg 的活性减小,因此液态合金表面 Mg 的气化率低于纯 Mg,导致燃点升高。但是对于固态合金,表面活性元素效应并不显著,原因是在固态合金中表面活性元素扩散缓慢,不能使其在表面充分聚集^[38, 44]。

2.2 溶质的固溶度

除了氧化物的 PBR 之外, Mg 基体内合金元素的溶质浓度也应被视为重要因素。不同元素在 Mg 中的固溶度极限见表 2。一般来讲,溶质的固溶度越高,合金的阻燃性越好^[11]。由于溶质元素含量极低的镁合金其组成与纯 Mg 很接近,因此,高温下形成氧化膜的成分主要为 MgO,虽在一定程度上能够延缓图 2 所示的反应,但其抗氧化和阻燃效果有限,燃点往往仅能提升几十度,例如 La、Ce 等元素^[45-46]。如图 4(a)所示,如果合金的热稳定共晶相包含基体中固溶度低的元素 X,则点火主要从暴露于空气中的基体相开始。如图 4(b)所示,如果加热过程中共晶相溶解,溶质原子从溶解的共晶相中扩

表 2 不同合金元素在 Mg 中的固溶度极限^[11, 31, 47]

Table 2 Solubility limits of different alloying elements in Mg^[11, 31, 47]

Element	Solubility limit	
	x/%	w/%
Al	10.02	11.00
Zn	2.40	6.20
Ca	0.82	1.34
Sr	0.03	0.11
Y	3.40	12.4
La	0.18	1.00
Ce	0.09	0.52
Gd	4.53	23.50
Sm	0.58	3.50
Dy	4.83	25.34
Er	6.91	33.80
Nd	-	0.8

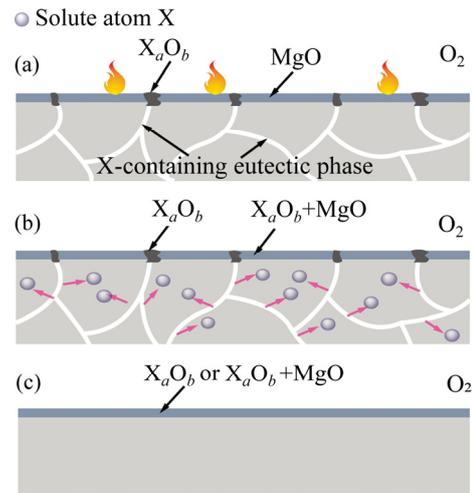


图 4 共晶相对镁合金氧化行为影响^[11]

Fig. 4 Effect of eutectic phase on oxidation behavior of magnesium alloy^[11]: (a) Alloys showing thermally stable eutectic phase containing elements with low solubility; (b) Alloys showing solute atoms diffused out from the dissolved eutectic phases; (c) Alloys showing high solid solubility solute atoms

散出来使基体中的溶质浓度增加,有利于形成致密的 X_aO_b/MgO 氧化层来提高基体的抗氧化性,从而防止 Mg 基体点火,例如 Ca 和 Sm 等元素。镁合金中的高固溶度溶质原子在高温下会与氧气反应形成均匀且致密的氧化层,如图 4(c)所示,使合金具有优异的阻燃性,如 Y、Gd 等元素^[11]。综上所述,固溶度高的合金元素比固溶度低的合金元素阻燃效果更明显,其原因是高温时更容易形成均匀且致密的氧化层。

2.3 金属间化合物(第二相)

金属间化合物是影响合金阻燃性的重要因素。由表 1 可知, Al 和 Zn 对应氧化物的 PBR 均在 1~2 之间,但事实上 Mg 与 Al、Zn 等常用元素合金化并不能提高合金的燃点,原因是 Mg 易与其形成低熔点第二相^[48-49]。镁合金的高温氧化通常伴随着组织的变化和第二相的熔化^[19],低熔点相会降低合金的燃点。镁合金的低熔点相在高温时会率先熔化,第二相在合金中形成液态区域,加速了 Mg 的蒸发和氧化物结节的生长。此外,来自低熔点相的较高的蒸气压会促进多孔氧化层的形成和裂纹的生长,使表面生成的保护性氧化层破裂^[30]。二者共同作用

加速了合金的氧化。 β - $Mg_{17}Al_{12}$ (理论熔点为 437 °C)为镁合金中常见的低熔点相^[14],其含量会影响镁合金的热解/气化过程,合金中 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 的含量越多,其熔化温度和热解温度就越低,从而导致合金更容易气化和点火。在 CHENG 等^[50]的研究中, $Mg-0Al$ 、 $Mg-3Al$ 、 $Mg-6Al$ 和 $Mg-8Al$ 的初始熔化温度逐渐降低,分别为 646、616、555 和 519 °C。其燃点也呈现相同的趋势,分别为 627、602、573 和 567 °C。同时发现 $Mg-0Al$ 和 $Mg-3Al$ 合金以固态燃烧,而 $Mg-6Al$ 和 $Mg-8Al$ 合金以液态燃烧。因此,随着 $Mg_{17}Al_{12}$ 含量的增加,合金越容易熔化,燃烧发生的状态从固态变为液态。含 Zn 镁合金的 Mg_2Zn_3 相也是低熔点(341 °C)相,可导致合金在高温下的剧烈蒸发和选择性氧化^[51]。部分镁合金金属间化合物的熔点如表 3 所示。此外,高温下可能发生合金元素的升华,加速氧化层的破坏。例如,在 AZ91D 合金中, β 相在熔化过程中还会伴随着 Zn 的升华,这导致了在氧化层上形成裂纹和孔洞,氧化层的破裂使得 Mg 与氧气直接发生反应,从而导致形成疏松且无保护性的氧化产物^[52]。

低熔点金属间化合物(如 $Mg_{17}Al_{12}$ 和 Mg_2Zn_3)无疑对镁合金抗氧化性具有负面影响,但热稳定的金属间化合物的存在对于合金的抗氧化性并不一定都具有正面影响。LIN 等^[53]和 YU 等^[54]证明了高温稳定相 Al_2Y 的负面作用,指出 Al_2Y 的形成消耗了固溶体中的阻燃元素 Y,因此没有足够的 Y 来形成均匀且致密的保护性 Y_2O_3 ($R_{PB}=1.13$)层,从而降低了合金的抗氧化性。同理,在 $Mg-Al$ 合金系中 Ce 元素也会与 Al 结合形成热稳定相 $Al_{11}Ce_3$,它的形成和生长会消耗基体中的大量 Ce,使得合金中 Ce 的固溶体也会相应减少^[55],产生 Ce 贫乏区,使合金的抗高温氧化性减弱。

通过快速凝固和热处理可以使组织均匀,提高合金元素的固溶度,消除第二相的影响,并提高阻燃性^[7]。不同的热处理过程会产生不同的微观结构,从而影响包括阻燃性能在内的各种性能。一般来说,快速凝固可导致固溶度的提高,细化微观结构^[56]。如图 5 所示,随着冷却速率的提高,合金的微观结构变得更加精细,第二相无论是数量还是体积分数都相应的减小,镁合金的燃点也相应的得到提高。LI 等^[55]对不同冷却速率的 AZ91D-0.98% Ce 合金(质量分数)进行了燃点测试,发现随着冷却速

表 3 镁合金金属间化合物的熔点^[51,57]Table 3 Melting point of intermetallic compounds of magnesium alloy^[51,57]

Alloy	Compound	Melting point/°C
Mg-Al	$Mg_{17}Al_{12}$	437
Mg-Ca	Mg_2Ca	714
Mg-Ce	$Mg_{12}Ce_2$	616
Mg-Gd	Mg_5Gd	658
Mg-Sn	Mg_2Sn	772
Mg-Sr	$Mg_{17}Sr_2$	606
Mg-Zn	Mg_2Zn_3	341
Mg-Nd	$Mg_{12}Nd$	548

度增加,燃点也随之增加。以 1.5×10^5 °C/s 冷却的 AZ91D-0.98% Ce 合金的燃点高达 551 °C,而以 4.3×10^{-2} °C/s 和 2 °C/s 冷却的 AZ91D-0.98% Ce 合金的燃点分别为 470 °C 和 500 °C。快速凝固处理减少了 $Mg_{17}Al_{12}$ 和 $Al_{11}Ce_3$ 相的形成,在消除第二相对镁合金阻燃性产生的不利影响的同时,使更多的阻燃元素 Ce 溶于基体中,形成过饱和固溶体。之后, LIN 等^[53]做了类似的工作,探究了凝固速率对 AM50-Y 合金相组成和阻燃性的影响,进一步阐明了快速凝固处理可以通过改变第二相的分布和组成来提高合金的阻燃性。 Al_2Y 相减少的同时, $Mg_{17}Al_{12}$ 相的分布更加均匀,使得合金在高温下沿晶界的局部内应力均匀分布,从而提高了氧化膜的稳定性。

除了上述讨论的第二相熔点的高低之外,还要考虑合金的氧化顺序。有的合金氧化会优先发生在第二相处^[58],此时第二相的增多将不利于提高其抗高温氧化和阻燃能力。用中间相来评价镁合金的抗高温氧化能力和阻燃能力,明确其机理,仍然需要更加深入全面的探究,其理论需要进一步完善。

镁合金的高温氧化与燃烧过程十分复杂,往往需要综合考虑上述因素产生的影响,但是在目前的研究中人们往往都只考虑其中一个原因,对其进行机理解释时忽略了全局性。此外,目前的研究仅集中于对影响点火的这些因素的定性分析,尚未建立它们之间的相关性。最近, TAN 等^[59]初步建立了氧化层强度与镁合金抗氧化性之间的定量关系,为阻燃镁合金的发展开辟了新的道路。进一步探究镁合金高温氧化和阻燃的影响因素,并且建立其与高温

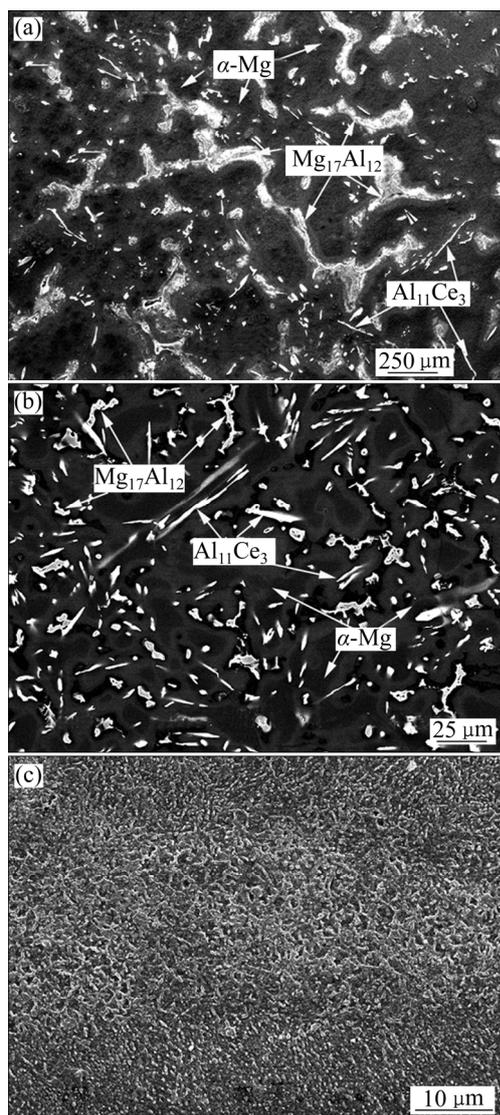


图5 不同冷却速率的AZ91D-0.98% Ce的SEM形貌^[55]
Fig. 5 SEM morphologies of AZ91D-0.98% Ce with different cooling rates: (a) 4.3×10^{-2} °C/s; (b) 2 °C/s; (c) 1.5×10^5 °C/s^[55]

氧化和阻燃性能之间的定量关系，对于阻燃镁合金的发展至关重要。

3 阻燃镁合金的研究进展

3.1 含Ca阻燃镁合金

日本学者 SAKAMOTO 等^[60]较早开始研究 Ca 的添加对熔融镁合金高温氧化行为的影响，发现钙的加入可以提高镁合金的燃点，抑制镁合金熔化过程中的快速氧化。在纯镁中加入 5%(质量分数)的 Ca，可使其燃点提高 250 °C^[15]。向 AZ91 合金中分

别加入 0.5% 和 1.0% Ca，其燃点可从 549 °C 分别提高至 598 °C 和 661 °C^[61]。富 CaO 的氧化膜是阻止 O₂ 向熔融金属扩散和 Mg 向外挥发的有效屏障，使固态、半固态、熔融态的镁合金抗氧化性均得到提高^[60, 62-63]。LEE^[64]向 AZ31 镁合金基体中添加 0.3% Ca，研究了其在 450~600 °C 之间的高温氧化行为，阐述了含 Ca 镁合金多层氧化层形成过程。由于 PBR 较低，AZ31 在高温下形成的氧化膜易开裂，导致氧化速率急剧提高并在 500 °C 时彻底丧失抗氧化能力，最终燃烧。然而 AZ31+0.3% Ca 合金在 625 °C 时随时间延长仍具有较小的氧化增质，表明其具有较好的抗氧化能力。高温下 Ca²⁺ 会向表面迁移，且随着温度升高 Ca²⁺ 向表面的迁移能力就越强，使得表面的 Ca 含量升高。随着高温氧化时间的延长，氧化膜表面 CaO 含量增加，取代 MgO 成为主要成分，表面形成了具有较低蒸汽压的富 CaO 层，该层致密且均匀，阻止了 O₂ 向内扩散和 Mg 的向外蒸发，在一定程度上避免了 Mg 与 O₂ 直接接触发生氧化反应。因此含 Ca 阻燃镁合金可以通过形成富 CaO 外层和 MgO/CaO 内层来提高其抗氧化性和阻燃性。

由表 2 知，Ca 的 PBR 值为 0.65，一直以来人们认为 Ca 的阻燃机理不符合 PBR 理论模型。但是 INOUE 等^[65]对其做出了新的解释，对 PBR 理论模型进行了完善；CaO/Ca 的 PBR 值为 0.65，与 CaO/镁合金的 PBR 值并不相等，因此该值不能用来评估氧化层在相应镁合金上的致密性。经 INOUE 等^[65]的计算，CaO/Mg-10Al-5Ca 的 PBR 值为 1.17，表明镁合金中 Ca 的添加会形成致密 CaO 层。因此 Ca 的阻燃机理符合 PBR 理论模型^[7, 65]。

除了生成保护性氧化层外，Ca 还会与其他合金元素产生第二相来影响镁合金的抗氧化性^[14, 64, 66-67]。INOUE 等^[65]研究了高 Ca 含量的高强度阻燃 Mg-10Al-5Ca 合金(摩尔分数, %)在熔融状态下的氧化行为。与 AZX912(725 °C)和 AZ31(609 °C)相比，Mg-10Al-5Ca 合金的燃点高达 1163 °C。他们在强调致密氧化层的作用的同时，指出了金属间化合物(Mg,Al)₂Ca 在提高抗氧化性方面的重要作用。在含 Al 镁合金中，Ca 的添加会使其沿着 α -Mg 的晶界析出热稳定的 Al₂Ca 相(熔点为 1079 °C)^[12, 64]，这也是使合金抗氧化性提高的一个重要原因。Ca 还能溶解到 Mg₁₇Al₁₂ 中^[61, 68]，增加

了 β 相中决定热稳定性的键的强度^[68],使 β 相更加稳定;此外,Ca与部分Al反应,抑制了低熔点 β -Mg₁₇Al₁₂相的形成^[69-70],同时生成了热稳定的Al₂Ca相^[14,67],提高了合金的抗氧化能力。

值得一提的是,Ca的添加会产生Mg-Mg₂Ca共晶^[71],与Mg₁₇Al₁₂相类似,这种共晶结构在较高温度下会率先熔化并形成液态区域,加速了Mg的蒸发,从而促进了合金表面疏松氧化膜的形成^[19]。理论上只有氧化温度低于Mg-Mg₂Ca共晶组织的熔化温度,才能有效地阻止Mg²⁺沿晶界的扩散,从而抑制氧化。然而根据樊建锋等^[63]的报道,当Ca含量(质量分数)大于1%后,随Ca含量的增加,合金燃点快速提升;当Ca含量大于1.7%时,合金可于900℃保温而不燃烧,说明在此温度下Mg-Ca合金仍然具有较好的抗氧化能力。其原因可由KIM等^[11]的理论解释:加热过程中共晶相溶解,溶质原子Ca从溶解的共晶相中扩散出来,基体中Ca含量增加,有利于形成致密的CaO/MgO氧化层,提高了阻燃性。此外,据文献报道^[7,70,72],Ca同时具有REE和SAEE,会在MgO层的缝隙中迅速反应,形成新的氧化物来修复氧化层裂纹。

虽然Ca的添加能提高镁合金的抗高温氧化能力,但是其应用仍然存在一定的局限性。首先,Ca的成本很高,由于其与空气的高反应性,在包装、运输和搬运过程中需要特别注意。其次,Ca的添加不当会对合金的耐蚀性能和力学性能造成不利影响。ZENG等^[73]指出,Ca对镁合金的腐蚀起着双重作用。一方面,在Mg中引入Ca可以细化晶粒,从而提高耐蚀性;另一方面,Ca加入Mg中形成的Mg₂Ca相使得合金在Mg₂Ca和 α -Mg之间发生电偶腐蚀,从而降低了合金的耐蚀性。对于Mg-Al合金,Ca的添加量过高会使合金变脆。据LI等^[69]报道,当AZ91D中Ca含量从0增加至1%时,其极限抗拉强度和相对伸长率分别降低了14%和40%,原因是热稳定相Al₂Ca导致了合金的高脆性;对于Mg-Ca二元合金,为了保证其拉伸性能,Ca含量应控制在1%左右^[74]。最后,Ca对氧也具有高亲和力,并且在暴露于高温空气时容易与氧反应,从而散发大量热量,因此如果合金中的Ca过多,则Ca的充分氧化可能将不利于提高镁合金的抗氧化性^[64],但目前并没有相关实验数据来证明这种影响。

综上所述,Ca能提高镁合金的抗氧化性的原因如下:1)形成了致密的富CaO外层,成为阻碍O₂扩散和Mg蒸发的屏障,在一定程度上避免了Mg与O₂的直接接触;2)Ca不仅能抑制低熔点Mg₁₇Al₁₂相的形成,还能溶解到Mg₁₇Al₁₂中,提高 β 相的热稳定性;3)生成了热稳定的金属间化合物Al₂Ca。对于上述添加Ca的缺点,一方面人们用CaO来代替Ca,以达到类似的阻燃效果^[75];另一方面向合金中添加其他元素(如Be,稀土元素等),使它们产生协同元素效应,这是含Ca阻燃镁合金今后的主要发展方向。

3.2 含Be阻燃镁合金

含Be阻燃镁合金的发展可以分为三个阶段。早在20世纪初期,铍(Be)就被证明是提高镁合金抗氧化性的有效元素。Be对O₂的亲合力高于Mg^[21],BeO的PBR值为1.70^[61]。因此,在起初很长一段时间内人们将Be能增加镁合金抗氧化性归因于保护性BeO膜的形成。HUANG等^[76]向Mg-2Ca中合金添加 300×10^{-6} Be后,发现其氧化速率大大降低,燃点提高了200℃以上。该合金在高温暴露于空气后的氧化膜主要由CaO、MgO和BeO组成。ZENG等^[15,77-78]在AZ91D中加入了0.3%的Be,发现即使没有惰性气体保护,也可以将该AZB910合金熔化而不发生燃烧。图6所示为650℃下熔体AZ91和AZB910的宏观图。AZ91熔体被许多氧化物覆盖(见图6(a)),而AZB910的表面相对光滑而透明(见图6(b)),表明具有较高的抗氧化性。经检测,该氧化层主要由MgO外层和BeO/MgO内层组成。在外层和基体合金之间形成的均匀且致密的BeO/MgO内层充当了阻挡层,可以显著减少Mg²⁺向外扩散。这证明了保护性BeO层的形成提高了含Be镁合金的抗氧化性能。随后,ZENG等^[78]通过热力学计算对BeO的形成条件进行了分析,具体计算过程如下:



式(3)、(4)和(5)是熔融AZB910合金表面可能发生的反应。式(5)的标准吉布斯自由能为:

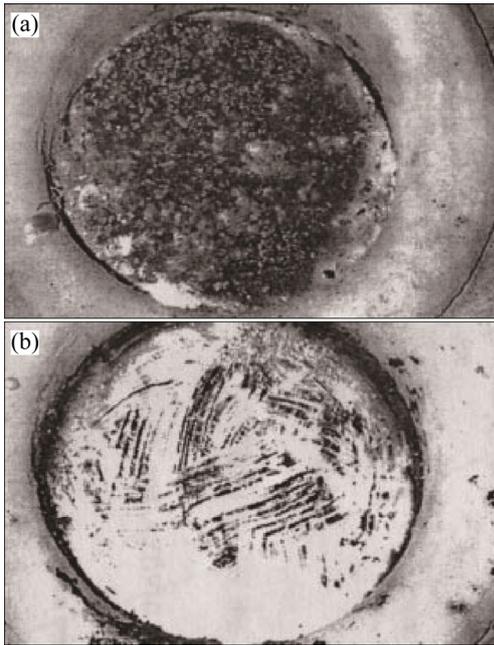


图6 650 °C时熔融AZ91和AZB910合金的俯视图^[78]
 Fig. 6 Top view of (a) molten AZ91 alloy and (b) AZB910 alloy held at 650 °C^[78]

$$\Delta G_5^\ominus = \Delta G_4^\ominus - \Delta G_3^\ominus = -10330 - 11.29T \quad (6)$$

将式(6)推广到一般条件下, 得式(7):

$$\Delta G_5 = \Delta G_5^\ominus + RT \ln \frac{\alpha(\text{Mg})}{\alpha(\text{Be})} = \Delta G_5^\ominus + RT \ln \frac{[\text{Mg}]}{[\text{Be}]} \quad (7)$$

为了简化, 将Mg和Be的活度分别用其摩尔分数 $[\text{Mg}]$ 和 $[\text{Be}]$ 近似代替。根据式(7)的计算, 650 °C时Be的平衡浓度(摩尔分数)为2.3%(质量分数为0.88%)。ZENG等^[78]指出在最外层之下, 氧浓度很低, BeO不能通过式(3)中反应形成而是通过式(5)中的还原反应形成。因此, 当Be的浓度大于平衡浓度时才有利于BeO的形成。由于偏析效应, 0.3%的Be在AZ91中可以满足这一热力学要求。由热力学可知, 在合金表面获得BeO, 必须满足浓度和温度条件^[15]。

含Be的镁合金的高抗氧化性归因于BeO的形成, 这是人们对于含Be阻燃镁合金认识的第一阶段。

根据上述研究, Be含量需要达到一定数值时含Be镁合金才会具有较好的抗高温氧化性。然而, 也有研究表明, 即使含有微量(10^{-6} 级)Be, 也能使镁合金具有良好的抗高温氧化性。CZERWINSKI^[21]

研究了Be含量为 5×10^{-6} 和 10×10^{-6} 的AZ91D镁合金在200至500 °C之间的氧化和蒸发行为。热重分析结果表明, 在惰性氩气气氛下反应期间, Be抑制了Mg的蒸发; 在氧化环境中反应期间, Be会增加保护性氧化阶段的时间。TAN等^[40]用AZ91镁合金与不同含量(10×10^{-6} ~ 60×10^{-6})的Be微合金化, 发现在400 °C时, AZ91Be氧化速率明显降低。图7(a)所示的TGA结果表明, 与AZ91合金相比, Be的微合金化显著降低了该测试温度下的氧化增质率。由图7(b)可知, 在400 °C空气中氧化144 h后AZ91合金破坏严重; 相比之下, AZ91Be表面上仅存在少量氧化物结节, 宏观形貌基本没有发生变化。测得AZ91Be60的燃点为659 °C, 与AZ91的549 °C相比有了很大的提高^[61]。由于Be的含量极低, 未能检测到其存在, AZ91Be60的氧化层为MgO, 微观形貌显示该层致密无裂纹。对于Be微合金化的镁合金, 即使通过偏析作用, Be的局部浓度也不能达到0.88%。因此, 综合热力学计算和一系列测试均表明, 镁合金表面不可能形成连续的BeO层。对于含有微量Be的镁合金, 其抗高温氧化机理不能用前述机理来解释。虽然未检测到Be, 但TAN等^[40]认为致密MgO层的形成是由于Be的强化作用。TAN等^[40]和CZERWINSKI^[21, 31]将微量Be的作用用REE来类比, 对机理进行了简单的解释: 微量Be在合金中起反应性元素的作用, Be^{2+} 沿MgO晶界的偏析会抑制 Mg^{2+} 沿晶界的向外扩散, 从而导致氧化速率降低。对于含有微量Be的镁合金这一阻燃机理假设尚未得到直接的实验验证。

对于含微量Be的阻燃镁合金, 用REE来解释其抗高温氧化性, 这是人们对于含Be阻燃镁合金认识的第二阶段。

在第二阶段, 一般认为致密MgO层的形成是由于Be的强化作用, Be对MgO层的实际强化机理并不清楚, 仅仅用一个假说来推测可能的原因。TAN等^[41]证明, Be对AZ91Be60氧化膜具有晶粒细化和致密化的作用, 且(Mg, Be)O层的硬度和强度都比MgO层高。这表明Be对合金的氧化层有明显的增强作用。进一步观察发现, AZ91表面氧化层中的氧化物晶粒大小为15~20 nm, AZ91Be60氧化层的晶粒尺寸约为5 nm, 这表明AZ91与Be的微合金化使无裂纹氧化层中的氧化物晶粒细化。晶

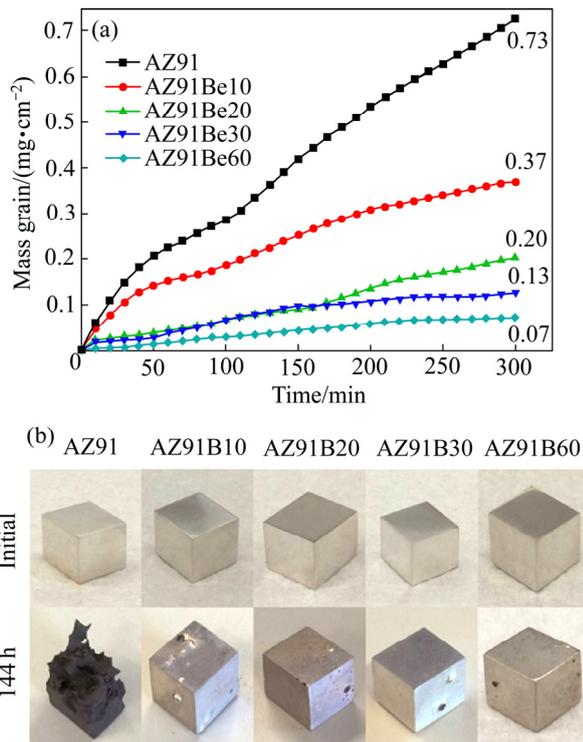


图7 AZ91Be合金在400 °C空气中氧化后的TGA图像和宏观图像^[40]

Fig. 7 TGA image and macro image of AZ91Be alloy oxidized in air at 400 °C: (a) TGA, for 5 h; (b) Macro image, for 144 h^[40]

粒细化的原因是Be可以促进氧化物的成核^[41]。高温下Be²⁺沿MgO晶界向外扩散形成了富Be的MgO层,同时MgO晶格中的部分Mg²⁺被Be²⁺取代形成了(Mg, Be)O置换固溶体^[41, 59],晶格的畸变增加了位错运动的能量壁垒,抑制位错运动,导致固溶强化^[79-80]。

综上所述, (Mg, Be)O层的强化是固溶强化和细晶强化共同作用的结果。在高温氧化过程中,细晶(Mg, Be)O层具有足够的强度来抵抗氧化层内应力和Mg蒸气聚集造成的高蒸气压,延缓了氧化层开裂和剥落,抑制了Mg蒸气的向外扩散,实现了高抗氧化性。

最近, TAN等^[59]对Be的强化理论进行推广和一般化,将Mg-2Zn、Mg-2Y、Mg-2Sn、AS21、AM60、ZK20和ZC63分别与60×10⁻⁶的Be微合金化,将氧化层的力学性能与镁合金的阻燃性能联系起来。结果显示, Mg-2Zn-Be、Mg-2Y-Be、Mg-2Y、Mg-2Sn-Be、AS21-Be和ZC63-Be都具有较低的氧化速率,其低的氧化速率与氧化层高强度和高硬度

相对应;与AM60和ZK20相比, AM60-Be和ZK20-Be的氧化速率与氧化层的强度和硬度变化不明显,原因是Zr、Mn溶质与合金Be发生化学反应,形成热稳定的含Be金属间化合物,阻止了Be向外扩散,强化作用明显减弱。这表明Be与Zr、Mn在提高镁合金抗氧化性方面存在不相容性。由此可知,镁合金的抗氧化性能与初始氧化层的强度、硬度密切相关,在形成具有更高机械强度和硬度的氧化层时,伴随着更高的抗裂性,因此延长了镁合金的氧化孕育期,提高了其抗氧化性。

Be的微合金化对镁合金氧化层的强化作用,是人们对于含Be阻燃镁合金认识的第三阶段,是人们对于含Be镁合金抗高温氧化的最新认识。与传统性的抗高温氧化机理不同,这一理论的提出建立了氧化层强度与抗氧化性之间的定量关系,对于阻燃镁合金的发展具有重要意义。但仍需要进行更深入的研究: 1) Be具有反应性元素效应的直接判据; 2) 在原子水平上进一步研究(Mg, Be)O结构,即Be在氧化层中的分布,以深入了解含Be氧化镁层的强化机理^[38]; 3) Be与其他元素协同作用的利与弊等。

然而, Be的价格高而且有毒性^[61, 81], Be的吸入可导致肺癌^[82],因此在工程中应尽量减少Be的使用。此外,大量研究资料^[15, 77, 83]显示,过量的Be会引起晶粒粗化,在提高阻燃性的同时降低了力学性能。一般镁合金铸件中Be含量要求限定在0.02%以下^[84]。因此, Be的微合金化才是含Be阻燃镁合金的最有效、最安全的手段。一般情况下很少单独使用Be,常常与Ca和稀土等元素协同作用,既能保证镁合金良好的阻燃性又能避免过量Be造成的晶粒粗化。

3.3 含Sr阻燃镁合金

Sr元素是通过表面活性元素效应(SAEE)提高镁合金抗氧化性的具有代表性的元素。AYDIN等^[35]的实验结果表明,在添加6% Sr的情况下,铸态镁合金的燃点从640 °C提高到854 °C,在相似的实验条件下,比商用阻燃镁合金WE43的燃点(750 °C)更高。Sr元素的添加,使合金在高温下形成了MgO/SrO的外层、富SrO的中间层和富MgO的内层,其高温氧化过程如图8所示。由于阳离子的扩散系数随离子半径的增加而降低^[85], Mg²⁺因其

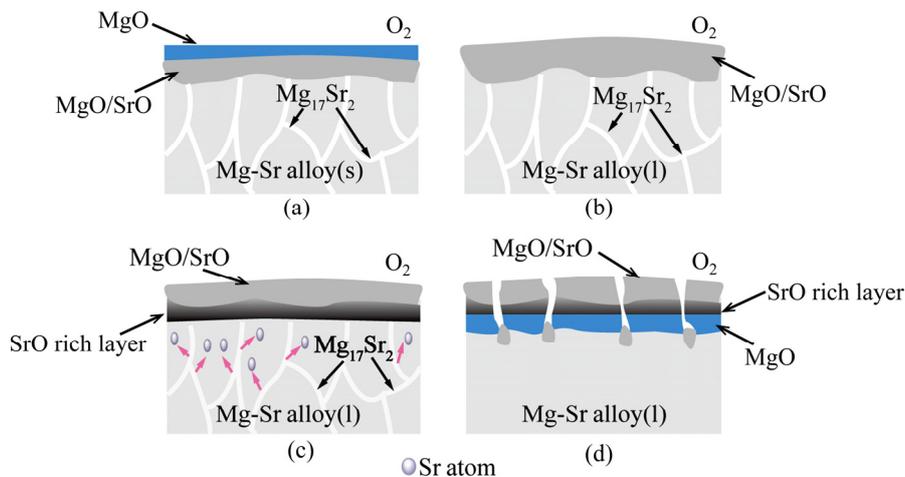


图 8 Mg-Sr 合金高温氧化示意图^[35]

Fig. 8 Schematic showing oxidation on Mg-Sr alloys^[35]: (a) Oxide growth; (b) SrO enrichment of outer layer; (c) SrO enrichment of middle layer; (d) Oxide layer cracking and SrO formation in cracks

半径比 Sr^{2+} 小, 从而使得 Mg^{2+} 扩散更快, 外层最先生成 MgO 层, SrO 随后生成。因此, 在氧化初期首先生成如图 8(a) 所示的氧化层结构。随后合金熔化, Sr 元素继续向表面聚集, 形成富 SrO 的 MgO/SrO 复合氧化层, 如图 8(b) 所示。如 2.2 节所述, Sr 在 Mg 中的固溶度极限极低, Mg-6\%Sr 合金中存在大量的第二相 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相。当温度超过其共晶温度(约 $600\text{ }^\circ\text{C}$) 时, 共晶微组分($\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2 + \alpha\text{-Mg}$) 会熔化, 溶质原子 Sr 从溶解的共晶相中扩散出来, 形成富 Sr 液体使基体中 Sr 浓度增加, Sr 原子继续向表面聚集。如图 8(c) 所示, 由于金属/氧化物界面变得富 Sr , 导致其形成 SrO 的活性增加, 因此复合 MgO/SrO 外层下方形成富含 SrO 的内层。随着氧化层的继续增长, 氧化层由于内应力增加而产生裂纹, 裂纹下方液体的 Sr 的表面活性和 Sr 对 O_2 的亲合力使得 SrO 形成, 从而修复了裂纹, 起到了保护内部基体的作用, 这也是表面活性元素效应的典型作用机理。在这一阶段, 生成 MgO 的反应减少, Mg 的蒸发达到最小化, 这是提高镁合金阻燃性的关键性一步。 SrO 的形成将造成表面 Sr 的耗尽, 氧化物/金属界面裂纹区域周围的其余部分将形成富 MgO 层, 最终形成了如图 8(d) 所示的复合氧化层结构。之后随着氧化反应的继续进行, 氧化层开裂, 合金发生剧烈氧化并点火燃烧。由表 1 知, SrO 的 $R_{\text{PB}}=0.66$ 。因此, Sr 的阻燃机理不能用 PBR 理论来解释, 而应该用 Sr 的表面活性元素效应来解释。此

外, 由于表面活性, Sr 元素在表面聚集占据了表面的 Mg 原子的数量, 不仅降低了合金熔体 Mg 的分蒸气压, 还降低了液态合金的表面张力, 这对提高氧化层的抗裂性具有重要作用^[35]。

AYDIN 等^[44] 对固态双相 Mg-Sr 合金 ($\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2/\alpha\text{-Mg}$) 的高温氧化行为进行了研究。该研究侧重于从合金微观结构来分析 Sr 元素的抗高温氧化作用。研究发现, 固态 Mg-Sr 合金在高温下长时间加热也会产生 Sr 的表面偏析扩散, 最终形成 MgO/SrO 复合氧化层。由于 Sr 通过固态偏析在表面上聚集缓慢, 其抗氧化效果不如液态合金显著。与此同时, 随着 Sr 含量的增加, 形核速率增加, 氧化物晶粒尺寸减小。氧化物晶界是 Mg-Sr 合金中 Sr 的快速扩散路径, 晶界的增多使得 Sr 的快速扩散路径增多, 从而导致更多的 SrO 富集在晶界处, 从而提高了合金的抗氧化性。

综上所述, 由于在 Mg 中的表面活性和对 O_2 的亲合力, Sr 可有效提高熔融 Mg 合金的抗氧化性和燃点, 且随着 Sr 含量的增加, 燃点升高。其中在液态时 Sr 的表面偏析较固态时更为显著。就阻燃性而言, 含 Sr 镁合金燃点已超过商用阻燃镁合金 WE43。因此, 含 Sr 阻燃镁合金有很大的发展前景。

3.4 稀土元素阻燃镁合金

含 Ca 和 Be 的阻燃镁合金由于其较差的力学性能、耐蚀性能和 Be 的毒性, 尚未在工业中得到广

泛应用。稀土镁合金是近年来材料领域的研究热点之一。稀土元素可以降低镁在液态和固态的氧化倾向,具有除氢脱氧等作用,使稀土镁合金具有良好的耐热性和耐蚀性。大部分稀土元素在镁合金中的固溶度比较高,具有很强的固溶强化和析出强化作用,可以改善镁合金的高温力学性能和抗蠕变性能,同时有利于提高其耐蚀性^[86-87]。稀土元素不仅可以改善组织和力学性能,还可以形成保护性氧化膜,提高合金的耐蚀性、抗高温氧化性和阻燃性。据报道,由于大的原子半径,稀土元素氧化物可以堵塞表面上形成的Mg的氧化物的孔隙^[30],这阻止了金属原子的扩散。稀土元素具有特殊的电子排列方式,在材料领域中起着重要作用^[88],除了提高合金的力学和耐蚀性能外,还可在界面处形成稀土氧化物可增强氧化膜与基体的黏合力^[89]。邹永良等^[90]的研究结果表明,在ZM5镁合金中加入一定量的混合稀土(Ce,La,Nd),燃点由654℃提高到823℃。RAO等^[91]发现,稀土元素明显聚集在熔融的镁合金表面,为形成致密的氧化膜提供了良好的热力学条件,并指出阻燃性得到提高的原因是高温时稀土元素可在表面聚集形成一层致密的氧化层。同时,适当的添加稀土元素,可使晶粒细化,晶界处共晶相增多,二次枝晶间距变短,合金的抗拉强度和延伸率都有所提高。

稀土元素的阻燃作用可用上述提到的所有机理模型进行解释,包括PBR模型、REE、SAEE等。本节将分类介绍稀土元素对镁合金抗氧化性能的影响机制。

3.4.1 钇(Y)

Y是提高镁合金阻燃性的有效合金元素之一,可使镁合金燃点显著升高。块状WE43(4%Y)在高达750℃下仍不发生燃烧。 Y_2O_3 的PBR值为1.13,是一种相对稳定的氧化物。当含Y镁合金暴露于高温环境时,在样品表面上会形成致密的MgO/ Y_2O_3 复合氧化层。该复合氧化层作为物理屏障可阻碍氧化反应的进行,从而限制了镁合金的快速氧化^[92]。此外,Y作为反应性元素,当合金的氧化层破裂时,Y会集中在裂缝处优先与 O_2 反应生成 Y_2O_3 修复破损的氧化层^[93]。YU等^[94]研究了铸态Mg-Y-Sn、Mg-Y和Mg-Sn合金在500℃时的高温氧化行为,并指出Y在改善氧化膜的保护性能方面起到决定

性作用。Mg-Y和Mg-Y-Sn合金表面在高温下形成了薄而光滑致密的氧化膜,没有观察到明显的裂纹或脱落,该膜层可以抑制 O_2 的向内扩散和 Mg^{2+} 的向外扩散,从而降低氧化速率。YU等^[95]研究了Mg-xY($x=0.5, 1.0, 1.7, 3.7, 5.5$,质量分数,%)合金在熔点附近的氧化行为,其表面形貌如图9所示。Y含量低的合金抗氧化性较差,氧化层表面有很多MgO颗粒和裂纹;随着Y含量的增加,Mg-xY合金的氧化层趋于平整和致密,且当Y含量达到5.5%时,氧化层的裂纹和MgO颗粒完全消失。Mg-0.5Y合金比Mg-1.0Y、Mg-1.7Y和Mg-3.7Y合金会更早地进入加速氧化阶段。而对于Mg-5.5Y合金,在整个氧化过程中未观察到明显的质量变化。因此,可以得出结论:随着Y含量的增加,Mg-Y合金的抗氧化性逐渐提高。

Mg-Y合金的氧化层结构可分为两层:富 Y_2O_3 的外层和富MgO的内层^[46, 54, 94-95]。其氧化过程如图10所示。Y的氧化反应的吉布斯自由能比Mg氧化反应的吉布斯自由能更负^[96],这表明Y对 O_2 具有更高的亲和力。在高温下,Y元素在氧化过程中会向合金表面移动并且富集^[94, 97]。元素Y的高表面活性和对 O_2 的亲和力促进了表面层中 Y_2O_3 的形成^[98]。通过热力学计算,高温时 Y_2O_3 要先于MgO形成,由于与 Y^{3+} 相比, Mg^{2+} 具有更快的向外扩散速率,MgO会在氧化物/空气界面形成并逐渐覆盖最初形成的 Y_2O_3 。然而,膜外部的疏松MgO层不足以阻止 O_2 的向内扩散,这导致在氧化物/金属界面处形成 Y_2O_3 ^[95],从而修复了表面MgO层的裂纹。

Y在Mg中固溶度(质量分数)极限较大,约为12.4%^[31, 99]。据文献^[95]报道,在Y含量为0~12.4%范围内,元素Y含量越高,Mg-Y合金的抗氧化性越好。FAN等^[46]发现当Y含量小于8%时,合金的燃点没有明显的变化,原因是低的Y含量不能形成连续的 Y_2O_3 层^[100]。但是在此之后,随着Y含量的不断增加,合金燃点增加,并且当Y含量超过10%时,合金达到900℃时仍不会燃烧。但是,当Y含量大于8%时,镁合金的脆性会变大^[101],以损失力学性能为代价提高其抗氧化性是不可取的,且与大量稀土元素合金化会增加成本。对于Mg-Al合金,结合2.3节所述的金属间化合物的影响,Y的添加会形成大量的 Al_2Y 相(熔点为1485℃),从而消耗

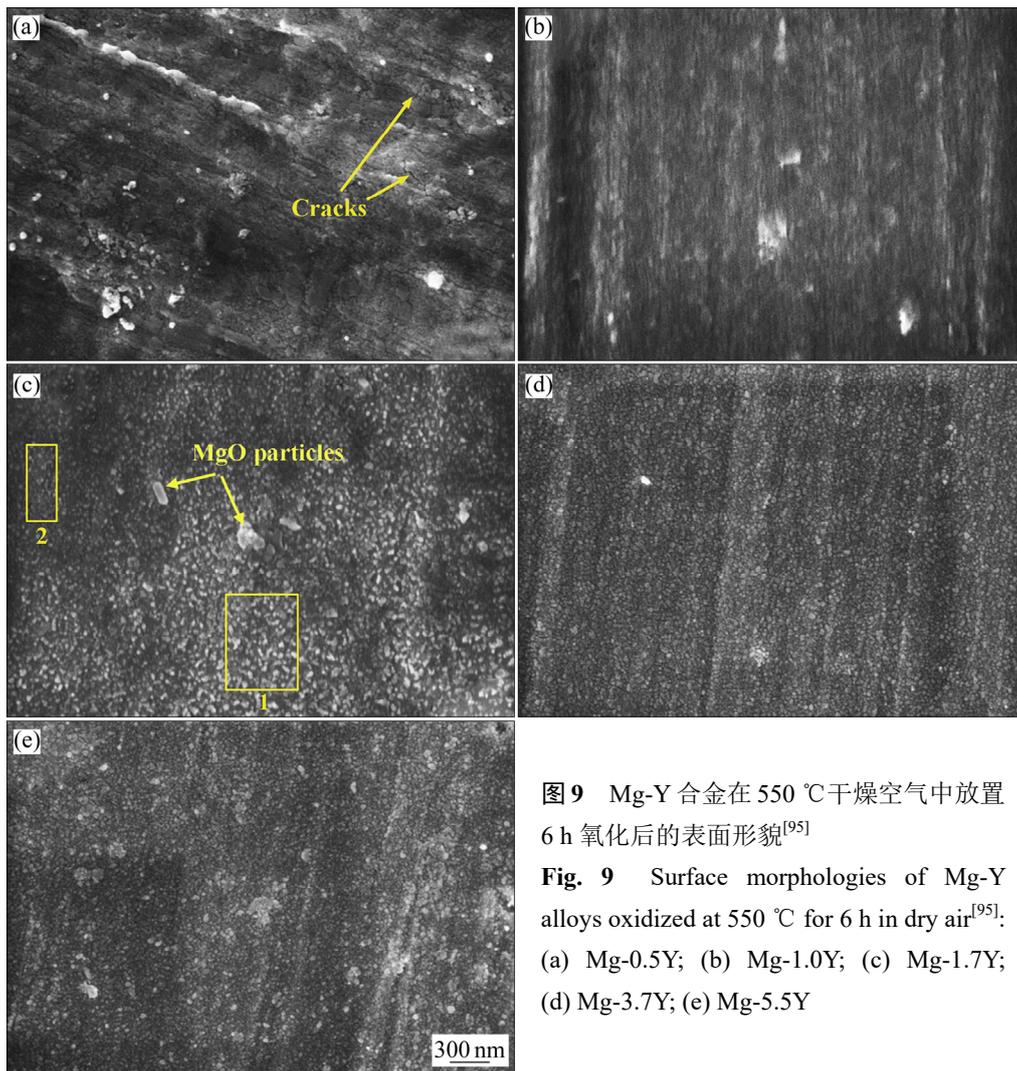


图9 Mg-Y合金在550 °C干燥空气中放置6 h氧化后的表面形貌^[95]

Fig. 9 Surface morphologies of Mg-Y alloys oxidized at 550 °C for 6 h in dry air^[95]: (a) Mg-0.5Y; (b) Mg-1.0Y; (c) Mg-1.7Y; (d) Mg-3.7Y; (e) Mg-5.5Y

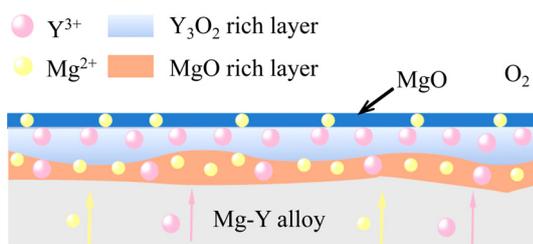


图10 Mg-Y合金高温氧化示意图

Fig. 10 Schematic diagram showing oxidation on Mg-Y alloys

了 Al_2Y 附近固溶体中的 Y 含量, 降低了保护性氧化膜的致密性。大量添加 Y 还会导致 Mg-Al 合金的力学性能降低。据报道, 在 AZ91 合金中, 当 Y 含量超过 0.9% 时, 晶粒开始粗化, 而对于热轧 AZ61, Y 临界极限为 1.4%^[102]。由此可见, 对于 Mg-Al 合金系统, 通过与 Y 合金化来改善抗氧化性

是不切实际的。不仅如此, Y 的添加会产生 Mg_{24}Y_5 相, 其可以加快阴极反应速率从而提高镁合金腐蚀速率^[103]。因此, 对于含 Y 阻燃镁合金成分的设计, 仍需进行更加深入的探索。例如在能够保持良好阻燃性的前提下, Ce 和 Ca 的添加, 能大大降低 Y 含量^[46, 104], 使合金具有良好的综合性能。

3.4.2 钕(Nd)

通过与 Nd 合金化以提高 Mg 合金的抗氧化性相对来说发展较晚, 是近十几年来比较活跃的一个研究方向^[19]。ZHAO 等^[105]发现了 Nd 的反应性元素效应, Nd_2O_3 的形成具有修复氧化层裂纹的作用。WANG 等^[106]发现 Mg-Nd 合金可在高达 550 °C 的温度下保温 90 min 仍不发生燃烧, 在 600 °C 氧化约 80 min 后突然点火。他们指出抗氧化性提高的原因是在高温下氧化层中产生了 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 复合结构,

但是 Nd 的过量添加会起到反作用, 损害 Mg-Nd 合金的抗氧化性。与 Y 不同, Nd 在 Mg 中的固溶度很低, 固溶度低的合金元素与 Mg 合金化时容易形成第二相, 这会影响和改变合金内元素的氧化顺序和氧化层的微观结构, 进而影响合金的抗氧化性^[107]。在 WANG 等^[106]的研究中, 没有解释清楚高 Nd 含量会降低合金抗高温氧化性的原因; 虽然发现了金属间化合物 $Mg_{12}Nd$, 但并未讨论该相对 Mg-Nd 合金氧化行为的影响。

AYDIN 等^[27, 42, 58]对 Mg-Nd 二元合金系统 ($w(Nd)=0.3\%, 0.5\%, 2.5\%, 6\%$) 在 500 °C 下的高温氧化行为进行了更为深入的研究, 发现当 Nd 含量从 0.3% 增加到 0.5% 时, 合金燃点从约 660 °C 增加至约 770 °C; 但是, 当 Nd 含量进一步增加至 6% 时, 合金燃点仍维持在 770 °C 附近。这种现象与中间相 $Mg_{12}Nd$ 的存在密切相关, $Mg_{12}Nd$ 是从液态快速冷却的合金中发现的亚稳相^[108]。研究发现, 对于单相 Mg-Nd 合金 ($w(Nd)=0.3\%, 0.5\%$), 合金中金属间化合物的溶解会产生接近平衡的单相 α -Mg 固溶体。由于金属间相的存在量很少, 这些单相 Mg-Nd 合金的氧化作用主要是固溶相的氧化作用所致。单相 Mg-Nd 合金高温氧化过程示意图如图 11(a) 所示。Nd³⁺ 具有比 Mg²⁺ 更大的尺寸, 因此在相同条件下, Mg²⁺ 比 Nd³⁺ 更容易向外扩散^[106]。Mg²⁺ 快速向外扩散, 与气体/金属界面的 O₂ 反应, 在最外层形成 MgO, 随后 Mg²⁺ 会穿过最初生成的 MgO 继续向外扩散, 在氧化物/气体界面上继续产生 MgO, 其结

果是在氧化层的最外层产生薄的 MgO 层。在氧化初始阶段, MgO 的形成会降低 α -Mg 固溶体表面上的 Mg, 这增加了 Nd 的活性, 从而导致表面上 Nd₂O₃ 的形成。值得注意的是, Nd₂O₃ 消耗 Nd 的速率比 Nd 扩散到金属/氧化物界面的速率要慢, 从而导致在氧化层下存在 Nd 富集区, 保证了充足的 Nd 供应^[27]。致密的 Nd₂O₃/MgO 氧化层使物质的运输受到了限制, 减慢 MgO 的形成, 从而导致表面温度的升高速率变慢, 延迟了 Mg 的蒸发和点火。

对于两相 Mg-Nd 合金 ($w(Nd)=2.5\%, 6\%$), 由于存在大量的呈网状分布的金属间化合物 $Mg_{12}Nd$, 其高温氧化行为和氧化层结构与单相稀 Mg-Nd 合金大不相同^[58], 其高温氧化过程如图 11(b) 所示。在单相稀 Mg-Nd 合金的氧化初期, 固溶体中 MgO 先于 Nd₂O₃ 生成^[27]。而对于两相 Mg-Nd 合金, 其氧化反应优先发生在 $Mg_{12}Nd$ 上, 且 Nd₂O₃ 应先于 MgO 生成, 具体氧化过程为: 1) 金属间化合物中的 Nd 与 O₂ 反应生成 Nd₂O₃; 2) 在金属间化合物和 α -Mg 上几乎同时形成 MgO; 3) 在 α -Mg 中形成 Nd₂O₃。氧化物的形成主要受热力学和传质的控制^[85], 在该实验条件下, O 在 MgO 中的扩散系数 ($4.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{s}$) 比 Mg 在 MgO 中的扩散系数 ($1 \times 10^{-17} \sim 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$) 小得多, 所以 MgO 的生成反应将发生在氧化物/气体界面。因此, 两相 Mg-Nd 合金形成了与单相 Mg-Nd 合金完全不同的氧化层结构, 包括 Nd₂O₃/MgO 最外层和富 Nd₂O₃ 的内层^[42, 58], 这种致密的复合结构阻碍了物质传递, 提

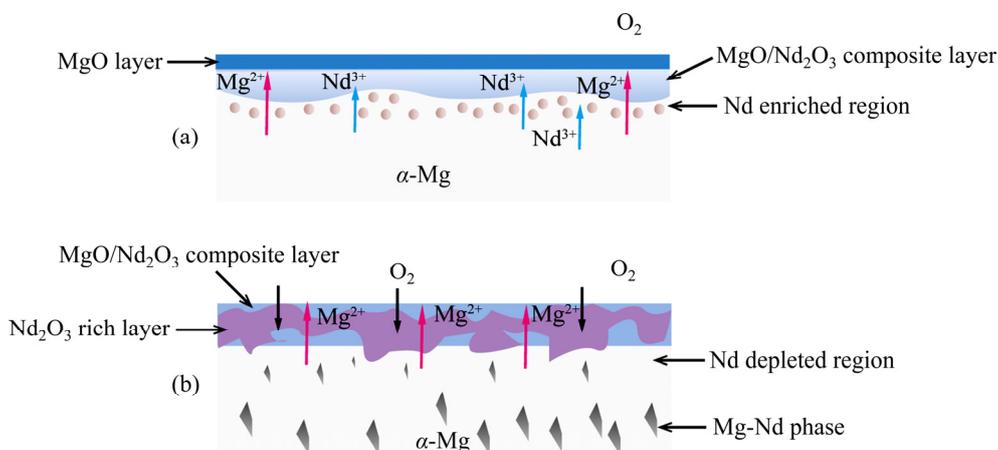


图 11 Mg-Nd 合金高温氧化示意图^[27, 42]

Fig. 11 Schematic diagram showing oxidation on Mg-Nd alloys: (a) Single-phase Mg-Nd alloys; (b) Two-phase Mg-Nd alloys^[27, 42]

高了合金的抗氧化性。其中,富 Nd_2O_3 的内层的出现主要来自于 Mg_{12}Nd 的氧化^[58]。虽然 Nd_2O_3 的 PBR 值为 1.13, 预计其在复合氧化物中存在越多将有助于增强表面层的保护能力, 但是 Nd_2O_3 是一种具有氧空位的阴离子缺陷半导体, Nd_2O_3 将为 O_2 提供向内扩散快速扩散路径, 从而加速了金属/氧化物界面的氧化。不仅如此, 金属间化合物 Mg_{12}Nd 产生, 会消耗其周围大量的 Nd, 会产生如图 11(b) 所示的 Nd 贫乏区, 使得更多的 Mg 可以扩散到表面, 加速了 MgO 的形成和表面温度的局部升高, 从而导致合金的蒸发和着火^[42]。此外, 由于 Nd 贫乏区的存在使得氧化层局部裂纹愈合能力受到阻碍。这也就解释了与稀 Mg-Nd 合金相比较, 高 Nd 含量对镁合金阻燃性的影响并不明显。

对于镁合金阻燃性的评估需要从多个角度、多种因素综合考虑。例如单独的 PBR 模型机理并不能解释 Nd 含量高的 Mg-Nd 合金表现出氧化更严重、燃点变化不明显的现象, 需综合考虑第二相和 Nd_2O_3 固有的性质才能进行合理解释。此外, 为了推广阻燃 Mg-Nd 合金的实际应用, 还需要考虑 Nd 含量(质量分数)对合金力学性能的影响。ARRABAL 等^[52]发现, AZ91D 中的 Nd 含量为 0.7%~1.4%时, 虽然提高了合金的抗氧化性但是会使其晶粒粗化; ZHANG 等^[109]的研究表明 AZ31-xNd 合金($x=0.38\%\sim 1.46\%$)的晶粒尺寸随 Nd 含量的增加先增大后减小, Nd 含量为 1.05%时, 其拉伸性能达到最佳值。因此, 需要进一步研究 Nd 对镁合金各方面性能的影响, 这有助于人们在阻燃性与良好的力学性能之间找到平衡点, 开发一系列性能优异的阻燃镁合金。

3.4.3 铈(Ce)

稀土 Ce 加入镁合金中, 可促进合金表面氧化膜由疏松变为致密, 降低合金在液态和固态下的氧化倾向, 从而提高镁合金的抗高温氧化性能^[110-111]。DING 等^[9]向 AZ31 样品表面注入 Ce, 研究了其在 500 °C 空气中保温 96 h 的循环氧化行为, 并指出注入 Ce 后 AZ31 的抗氧化性得到提高, 主要原因是表面形成了致密的 Ce 的氧化物层。但是与 Nd 相似, Ce 在 Mg 中的固溶度极低, 当 Ce 含量(质量分数)超过其固溶度时将不会对合金的燃点产生明显的影响。在 FAN 等^[46]的研究中, 测得纯 Mg 的燃点为

615 °C, Ce 的添加可以提高 Mg 合金的燃点, 但 Ce 含量(1%~13%)对 Mg-Ce 二元合金的燃点影响并不显著(见表 4)。PRASAD 等^[112]发现, 当 Ce 含量为 0.5%~3%时, Ce 对 Mg-Ce 合金的阻燃性几乎无影响。出现这些结果的原因是 Ce 含量已超过了 Ce 在 Mg 中的固溶度。

表 4 Mg-Ce(1%~13%)二元合金燃点^[46]

Table 4 Ignition point of Mg-Ce(1%~13%) binary alloys^[46]

Alloy	Ignition point/°C
Mg1Ce	636
Mg2Ce	635
Mg3Ce	630
Mg5Ce	647
Mg7Ce	630
Mg9Ce	636
Mg11Ce	647
Mg13Ce	640

对于 Mg-Al 系合金, Ce 的固溶度约在 0.25%~0.3%之间^[74, 113], Ce 含量过高会形成金属间化合物, 从而影响合金的抗氧化性。LIN 等^[74]向 AM50 和 AZ91D 合金中添加不同含量的 Ce (0~1%), 研究了 Ce 含量对 AM50 和 AZ91D 合金粉末的燃点及相关抗氧化性的影响。该实验测得 AM50 和 AZ91D 的燃点分别为 484 °C 和 482 °C。随着 Ce 含量的增加, 两种合金的燃点都呈现出先升高后降低的趋势, 都在 Ce 含量为 0.25%时达到峰值(535 °C 和 525 °C)。当 Ce 含量较低时(0~0.15%), Mg-Al 合金的主要成分为 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。当 Ce 含量为 0.25%时, 基体中开始出现少量具有针状结构的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 金属间化合物, 此时氧化膜的致密性最高, 几乎没有孔隙或缺陷。 Ce_2O_3 的 PBR 值为 1.16, 在升温过程中, 固溶体中的元素 Ce 可以形成致密氧化物 Ce_2O_3 , 从而提高了合金的抗氧化性^[114]。随着 Mg-Al 合金中 Ce 含量的增加, 多余的 Ce 会不可逆地形成热稳定金属间相 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ ^[115]。可以确定 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相周围固溶体中的平均 Ce 含量要低于 $\alpha\text{-Mg}$ 中的平均 Ce 含量, 在该相周围形成了 Ce 的贫乏区(与 Nd 元素机理类似), 即在该区域中 Mg 含

量相对较高,而Ce含量较低^[74]。因此,该区域氧化膜的结构比表面上的其他区域的结构更加疏松,最终会在 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相周围的氧化膜上形成更多的孔洞和缺陷,导致其抗氧化性会相应减弱。ZHOU等^[55]和ZHAO等^[116]也证实了 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相对于镁合金抗氧化性的负面影响,发现 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的含量越少,AZ91D合金的燃点越高。如2.3节所述,针对 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相造成的影响,可通过快速凝固技术来避免。该技术可使所添加的Ce都溶解到合金中,形成过饱和固溶体而不产生 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相^[117],使基体中有足够的Ce来形成 Ce_2O_3 。相对的, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的形成会不可逆地消耗Al元素,使得 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的晶粒尺寸和体积分数降低,这在一定程度上能提高固态合金的抗氧化能力。

同时,Ce作为反应性元素,除了在镁合金表面形成 Ce_2O_3 保护膜外,还可以 CeO_2 形式沿MgO晶界的偏析抑制 Mg^{2+} 在固体合金中的向外扩散,从而延缓氧化^[20]。还有报道称^[38,118-119],Ce还可作为表面活性元素,倾向于在镁合金熔体表面聚集。与氧化物膜的表面层相比,更多的Ce集中在表面氧化物膜的界面之间,并且内表面存在更多的 Ce_2O_3 ,同时降低合金熔体的表面张力,从而提高镁合金的抗氧化性。

与Y和Nd不同,Mg合金中Ce的存在对其力学性能没有不利影响,特别是对于Mg-Al基合金^[19]。随着Ce含量的增加,在Mg-Al合金中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相趋向于形成连续的网状结构,有利于提高耐蚀性能^[117]。因此,从技术和实用性角度来看,含Ce的Mg合金值得进一步研究。

3.4.4 镧(La)

虽然LEONTIS等早在1946年发现添加La或La的氧化物可以降低镁合金的氧化速率^[19],但之后与La合金化的镁合金相关研究少有报道。关于La提高阻燃性的作用缺乏系统的研究,因此其作用机理有待进一步探究验证。

ZHANG等^[120]用第一性原理通过理论计算预测了La元素能够提高镁合金阻燃性的3种作用机理。计算结果表明,La原子优先在Mg(0001)表面分离,取代Mg(0001)表面的Mg原子,因此La原子更倾向于偏向Mg的表面层。氧化反应O的吸附过程为放热过程,在La合金化后的Mg(0001)表面

的放热量小于纯Mg表面,以此提高了镁合金的燃点。合金燃烧热计算表明,Mg和La元素都与O有很强的原子亲和力,因此,含La镁合金的氧化膜由MgO和 La_2O_3 组成。 La_2O_3 的PBR值为1.10,致密稀土氧化物的形成阻止了熔融镁合金进一步氧化,La-O共价键合是 La_2O_3 致密化的原因^[120]。La合金化降低了Mg、La向O的电荷转移,减缓了MgO的生成从而提高了镁合金的阻燃性能^[120]。

PRASAD等^[112]发现,Mg-0.2La和Mg-3La合金长时间暴露于火焰中均会发生试样的熔化和滴落现象,样品尖端未滴落的熔化部分会发生轻微的着火,且在火焰移除时熄灭。二者现象的不同之处是Mg-0.2La合金滴落分离后的部分继续燃烧,而Mg-3La合金滴落分离后的部分火焰熄灭。可见,Mg-0.2La合金较Mg-3La合金阻燃性较差。从Mg-3La试样滴落分离出的团块具有坚固的氧化物并且不会燃烧,阻燃性较好。这表明形成致密氧化物保护膜需要存在最低La浓度,只有超过这一浓度才会有较好的阻燃效果。

但对于多元合金,La的作用较为复杂,La的含量过高对提高燃点会起到反作用。ZHAO等^[45]研究了La元素在改善AZ31合金的抗氧化性中的作用。发现La含量从0.35%增加到1.15%时,AZ31合金的燃点呈现出先增加后降低的趋势。在La含量约为0.7%时,AZ31合金表现出最高燃点(约575℃),此时形成的氧化层最致密,这种致密的氧化层决定了其高的阻燃性能;当La含量继续升高时,氧化层结构变得松散,氧化速率升高。与Ce和Nd相似,La在Mg中的固溶度也很低,据报道La含量超过其固溶度时不会使合金的抗氧化性进一步提高,甚至会降低其阻燃性^[45,120-121]。在Mg-Al合金中,当La含量未达固溶度之前,随着添加量的增加,La会溶入合金中,此时合金晶粒尺寸减小,微观结构得以细化;当La含量超过在Mg中的固溶度时,会沿晶界形成金属间化合物 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ^[45],此时合金的显微组织变粗。 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 消耗了固溶体中的La,破坏了致密氧化层的均匀性,从而导致合金的抗氧化能力下降。值得指出的是,根据ZHAO等^[45]的实验结果表明,适量添加La虽能降低氧化速率,但是不能增加镁合金的氧化孕育期。其原因可能是氧化物和金属扩散速率的差异导

致了氧化层的不均匀性^[122]。这使氧化层和基体的结合力差,不能保护内部金属,从而使氧化速率加快。在 MEENASHISUNDARAM 等^[121]的研究中, Mg-0.5Zr 合金燃点为 615 °C,添加 1%的 La 能够使该合金的燃点提升至 645 °C。继续增加 La 含量对合金的燃点没有显著的影响。但该研究仅仅说明了这种现象而并没有对其原理进行解释。

由上述分析可知,La 不是改善固态或半固态的 Mg 合金抗氧化性的实用溶质,且由于其在 Mg 中的固溶度极限较低,阻燃效果有限。这些可能是人们对研究含 La 的镁合金的氧化行为缺乏兴趣的主要原因^[19]。但是 La 元素在提高镁合金的抗氧化性方面确实起着非常积极的作用,值得进一步深入探究。此外,La 对于提高 Mg 合金的尺寸稳定性、拉伸强度和压缩强度都具有积极影响^[121]。因此,含 La 镁合金具有较大的发展潜力。

3.4.5 钆(Gd)

Gd 也是对提高 Mg 合金的阻燃性具有积极作用的稀土元素之一。在 PRASAD 等^[112]的燃烧性测试中,棒状 Mg-5Gd 合金在温度达到 600 °C时熔化,尖端熔化后发生轻微的点火,火焰伴随熔滴滴落,滴落后试样尖端火焰和熔滴火焰均熄灭。该合金的点火在外部火焰存在的条件下熄灭,体现了 Gd 元素的阻燃作用。其原因是形成了力学性能好的氧化产物,坚固且致密的氧化层阻碍了进一步的氧化燃烧反应^[112]。ARRABAL 等^[52]发现向 AZ91D 中添加 Gd 元素,可以大大降低固态合金的高温氧化速率,在 410 °C下 7 天的平均氧化速率比未添加 Gd 元素的 AZ91D 合金降低了 81%。原因是 Gd 元素的加入,促成了中间相 Al₂Gd 的形成,可减小低熔点 β-Mg₁₇Al₁₂ 相的尺寸和体积分数。随着 Gd 含量的增加,β-Mg₁₇Al₁₂ 相会继续减少。如 2.2 节所述,由于 Gd 元素在 Mg 中的固溶度(摩尔分数)很高(约 4.53%),固溶度较高的溶质在基体氧化过程中会完全均匀化,促进均匀致密氧化层的形成,从而提高了镁合金的阻燃性。在 KIM 等^[11]的实验中,Mg 的燃点为 504 °C,而 Mg-0.48%Gd(摩尔分数)的燃点高达 707 °C。可以预测在达到固溶度前,合金中 Gd 含量越高,其燃点会持续升高。WU 等^[123]制备了一种高强度阻燃镁合金 Mg-15.3Gd-1.8Ag-0.3Zr (GQ152K),其 Gd 含量高达 15.3%,该合金可在

930 °C的火焰下放置 6 min 以上,燃点高达 935 °C。与 G11、WE43 和 Mg-Al 系列商用合金相比,GQ152K 合金的燃点更高,阻燃性能更加优异,这是因为其在高温时形成 Gd₂O₃ 和 Ag₂O 组成的致密氧化膜。

3.4.6 铒(Er)

Er 元素对镁合金高温氧化的作用少有报道。Er 加入 Mg 中,可与 O₂ 发生反应或与 MgO 中的 O 发生置换反应生成 Er₂O₃。该稀土氧化物的 PBR 值大于 1,其氧化层能够有效阻止 O₂ 与内部 Mg 发生反应,从而对液态镁合金具有阻燃作用^[124]。此外,由于 Er 在 Mg 中的固溶度很高,完全固溶的合金在高温下可以形成均匀且致密的氧化层,因此,含 Er 镁合金具有较高的燃点^[11]。此外,在 Mg-Al 合金中 Er 元素的添加,可以有效细化晶界粗大的 Mg₁₇Al₁₂ 相,增加强化相 Mg₁₇Al₁₂ 的数量,使 Mg₁₇Al₁₂ 均匀分散,提高合金的力学性能^[125]。新形成的 Al₃Er 相对位错起钉扎作用,使合金的力学性能和伸长率得到明显提高^[126]。由于 Al₃Er 相的形成,低熔点相 β-Mg₁₇Al₁₂ 体积分数会减小。因此,在今后的研究中可从金属间化合物角度来探究 Er 元素对镁合金燃点的影响。

3.5 多元阻燃镁合金

研究了上述单一元素的作用机理,人们发现在 Mg 中添加两种或多种元素能够产生更好的阻燃效果,同时又能避免添加单一元素造成的不利影响。

稀土元素之间常存在协同元素效应。樊建锋^[100]指出,二元 Mg-Y 阻燃合金中 Y 含量须高于 10%,但 Y 含量超过 8%时合金会变脆。在 Mg-Y 二元合金中添加少量的 Ce,其作为第三元素产生“第三元素效应”,可大大降低 Y 的阈值含量,Mg₃Y_{0.7}Ce (质量分数,%)可达到不燃的效果。LI 等^[127]研究了 Nd 和 Dy 对 AZ91D 合金的阻燃性能的协同作用。一方面,Dy₂O₃ 填充到 MgO 膜的孔中;另一方面,Nd 和 Dy 的添加可以大大减少低熔点相 β-Mg₁₇Al₁₂ 的形成。此外,Nd 和 Dy 的添加使 β-Mg₁₇Al₁₂ 从沿着 AZ91D 合金的晶界的连续网络变为在 AZ91D-Nd-Dy 合金中的分散分布,导致氧扩散通道的减少,从而有助于提高合金的抗氧化性。其他稀土元素之间的协同作用,如 Y 和 Nd^[92]、Y 和 Gd^[128],

也是通过形成连续致密的复合氧化层和改变第二相组成及分布来提高合金的抗高温氧化性。

镁合金中单独添加 Ca 元素时,要起到良好的阻燃效果,其添加量往往很高($>1.7\%$)^[63]。形成的 Al_2Ca 网络虽能提高抗氧化性但会使合金变脆,因此,通过添加大量的 Ca 来实现良好的阻燃效果在实际应用中是不可取的。Ca 常与稀土元素组合使用,可在提高阻燃性的同时减弱 Al_2Ca 相对材料机械性能带来的负面影响。含 Ca 镁合金中添加稀土元素会使晶粒细化,从而改善拉伸性能,尤其是伸长率^[129]。CHENG 等^[81]向 AZ91 中添加 Ca,发现在高温下形成的氧化膜厚且脆,在变形过程中易于破裂。但加入微量 Y 后,由于氧化层中 Y_2O_3 的形成大大提高氧化膜的密度和塑性。根据 Ca 和 Y 的这种协同作用,还开发了 $\text{Mg-4Zn-4Al-0.7Ca-0.6Y}$ 阻燃镁合金^[130],高温时形成 CaO 和 Y_2O_3 组成的致密氧化物结构^[36, 129-130]是阻燃性提高的原因。此外, Ca 与 Gd 的协同作用可显著促进热稳定相 Al_2Ca 的生成且均匀分布,一定程度上消除了低熔点 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,从而提高了固态合金的抗氧化性^[131]。对于 Ca 和 Nd 的协同作用, Nd 的适当添加可以通过形成 Ca-Mg-Nd-O 复合氧化层防止 Mg 蒸气扩散到表面来减缓合金氧化,同时形成固溶体和 Al_xNd_y 化合物增强沉淀来提高强度和延展性^[132]。

Be 可与 Ca 和稀土元素产生协同元素效应。针对 Be 的高成本、毒性及高 Be 含量造成的晶粒粗化,生产低 Be 含量的阻燃 Mg 合金具有技术和实践意义。Be 与 Ca 的协同作用在保证良好阻燃性的同时可大大降低 Be 含量。

TAN 等^[61]的研究中发现, $\text{AZ91}+20\times 10^{-6}\text{Be}+0.5\%\text{Ca}$ 的氧化行为与 $\text{AZ91}+60\times 10^{-6}\text{Be}$ 的氧化行为相当。在 Be 提高氧化层的强度的同时, Ca 的添加会在 Be 强化后的致密氧化层下方形成 CaO/MgO 复合氧化层,提供额外的抗氧化保护。Be 对稀土元素氧化层也具有强化作用。INOUE 等^[43]在含 Y 镁合金中加入 Be,研究了其高温氧化行为,发现在未加入 Be 时,高温下合金表面形成了粗糙且厚的 Y_2O_3 层,此时合金燃点约为 1150 K;当加入极少量的 Be 时,合金在高温下形成了薄而连续紧密的 Y_2O_3 层,其燃点高达 1320 K。同时他们指出, Be 沿 Y_2O_3 层晶界的偏析阻碍了阳离子和

氧离子的晶界扩散。上述两种作用机制有效防止了合金的内氧化行为,提高了合金的抗氧化性。

协同元素效应为开发新型高性能镁合金提供了新的思路。目前,通过协同元素效应,已开发出了 WE43(Y+Nd)、Elektron21(Nd+Gd)等高强度阻燃镁合金^[8, 92],并已达到 FAA 的模拟实验测试标准,可用于民用航空航天领域。深入了解多种元素协同作用机理对高性能阻燃镁合金的开发普及具有重要意义。

4 结语

综上所述,目前普遍采用阻燃元素的 PBR 模型和金属间化合物来解释合金抗氧化性和阻燃性的变化。根据上述的研究成果可以得出结论:金属间化合物对于固态镁合金抗高温氧化性影响较大;氧化层结构和性质对于固态、半固态和液态镁合金抗氧化性均影响较大,特别是对于半固态和液态镁合金。ZHAO 等^[133]指出,第二相的大小在氧化过程中起着关键作用, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相只要为连续网状形式,它就可以充当阻碍氧化反应的屏障。但低熔点相 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相会早于基体熔化,加速合金由固态向液态的转变,从而更容易氧化和燃烧。Ca 和稀土等元素的添加能减小 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的体积分数,形成热稳定中间相,从而使固态合金的高温氧化速率减慢;当温度继续升高,虽然热稳定中间相不会发生变化,但基体开始由固态向半固态、液态转变,此时热稳定中间相作用大幅减弱,表面氧化层的性质对其抗氧化性和阻燃性起决定性作用。由于生成热稳定中间相消耗了基体中的阻燃元素,因此不能形成连续且均匀的保护性氧化膜,此时热稳定中间相会起到反作用。对于含 Ca 镁合金,根据 LEE 等^[64]和 INOUE 等^[65]的研究可证明上述推论。稀土元素镁合金以含 Nd 镁合金为例,ARRABAL 等^[52]研究了含 Nd 的 AZ91D 合金固态阶段的高温氧化行为,指出 Nd 与 Al 生成了 Nd-Al 金属间化合物,降低了合金中 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的含量,使合金氧化速率大幅降低。ZHAO 等^[105]研究了 Nd 的添加对 AZ91D 合金燃点的影响,燃烧的镁合金处于半固态或液态。他们指出添加 Nd 会在合金中优先消耗 Nd 形成 Al_3Nd 相,使得没有足够的 Nd 生成保护性的 Nd_2O_3 氧化

层,导致燃点降低。继续增加Nd含量至5%时,合金燃点为590℃,比AZ91D高40℃。这是因为此时基体中Nd含量充足,生成了致密的MgO/Nd₂O₃/Al₂O₃复合氧化层,提高了镁合金的阻燃性。因此金属间化合物只对于提高合金点火前的高温氧化起作用,想要提高镁合金的燃点,氧化层结构和性质才是决定性因素。

虽然人们对于Mg的高温氧化和燃烧机理已有深入了解,对于各元素的阻燃作用机理有了一定的认知,但是阻燃镁合金的发展仍然存在一些问题与不足:

1) 目前对于合金化阻燃的机理,人们考虑的因素尚不全面,部分机理的解释存在推理预测,缺乏数据的支持。此外,对机理的解释只是定性分析,没有建立合金阻燃性与其他性能(如力学性能、腐蚀性能)之间的定量关系。这种定量关系对于开发新型合金至关重要,仍需要大量的实验探究。

2) 镁合金的阻燃性受其几何形状和加热条件影响很大,而目前对于镁合金阻燃性能的测试没有固定的标准,使得人们对合金的抗高温氧化性及阻燃性的优劣评估没有标准界定。因此,对于不同服役条件下的镁合金,有必要建立标准化试验来评估镁合金在其服役条件下的风险。

3) 合金化虽是改善高温氧化性的有效手段,但需要考虑的因素较多,例如为实现工程应用要综合考虑合金元素对力学性能、耐蚀性等的影响,考虑不同元素之间是否存在相互影响。良好的阻燃性能与其他性能之间的矛盾尚未解决,表面改性技术有望解决这一矛盾。镁合金的表面改性技术已被用于改善其表面硬度、耐蚀性和耐磨性等功能特性,而有关镁合金阻燃涂层的研究鲜有报道,原因是镁合金具有热膨胀系数过高的缺点,热膨胀系数的较大差异使得涂层在高温下会发生脱落。因此,有必要开发与镁合金热膨胀系数相匹配的涂层,并对其阻燃性能进行评估,开发综合性能优异的新型镁合金涂层。

REFERENCES

- [1] BUHA J. Mechanical properties of naturally aged Mg-Zn-Cu-Mn alloy[J]. *Materials Science and Engineering* A, 2008, 489(1): 127-137.
- [2] NEZAMDOUST S, SEIFZADEH D. Application of Ce-V/sol-gel composite coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(2): 352-362.
- [3] 曾荣昌,柯伟,徐永波,等. Mg合金的最新发展及应用前景[J]. *金属学报*, 2001, 37(7): 673-685.
- ZENG Rong-chang, KE Wei, XU Yong-bo, et al. Recent development and application of magnesium alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(7): 673-685.
- [4] LI C Y, FENG X L, FAN X L, et al. Corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation composite coatings on magnesium alloy AZ31-the influence of inclusions of carbon spheres[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(9): 1900446.
- [5] 李彦生,渠成,王金辉,等. 多道次温轧对AZ31镁合金组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(1): 60-68.
- LI Yan-sheng, QU Cheng, WANG Jin-hui, et al. Effect of multi-pass warm rolling process on microstructure and properties of AZ31 magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(1): 60-68.
- [6] CZERWINSKI F. Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications[J]. *Corrosion Science*, 2014, 86: 1-16.
- [7] HAN D, ZHANG J, HUANG J, et al. A review on ignition mechanisms and characteristics of magnesium alloys[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(2): 329-344.
- [8] TEKUMALLA S, GUPTA M. An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review[J]. *Materials & Design*, 2017, 113: 84-98.
- [9] DING W, WANG X, ZENG X, et al. Cyclic oxidation behaviour of cerium implanted AZ31 magnesium alloys[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(6): 1429-1432.
- [10] CZERWINSKI F. Overcoming barriers of magnesium ignition and flammability[J]. *Advanced Materials and Processes*, 2014, 172(5): 28-31.
- [11] KIM Y M, YIM C D, KIM H S, et al. Key factor influencing the ignition resistance of magnesium alloys at elevated temperatures[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(11): 958-961.
- [12] KAWABATA H, YAGI Y, AOKI Y, et al. Effect of calcium on the combustion behavior of molten AZ91 magnesium alloy[J]. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 2019, 83(2): 46-53.

- [13] WANG W, WANG W, WANG Q, et al. Flame resistance and oxidation behavior of Mg-Y-Ce-Zr alloys[J]. *Materials Research Express*, 2018, 6(1): 016536.
- [14] CHENG C, LAN Q, WANG A, et al. Effect of Ca additions on ignition temperature and multi-stage oxidation behavior of AZ80[J]. *Metals*, 2018, 8(10): 766.
- [15] ZENG X Q, WANG Q D, LÜ Y Z, et al. Study on ignition proof magnesium alloy with beryllium and rare earth additions[J]. *Scripta Materialia*, 2000, 43(5): 403–409.
- [16] VILLEGAS-ARMENTA L A, PEKGULERYUZ M O. The ignition behavior of a ternary Mg-Sr-Ca alloy[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22: 1901318.
- [17] CZERWINSKI F. The oxidation behaviour of an AZ91D magnesium alloy at high temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(10): 2639–2654.
- [18] LOPEZ M D, MUNEZ C J, CARBONERAS M, et al. Influence of temperature on oxidation behaviour of ZE41 magnesium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 491(1/2): 131–136.
- [19] TAN Q, ATRENS A, MO N, ZHANG M X. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review[J]. *Corrosion Science*, 2016, 112: 734–759.
- [20] CZERWINSKI F. Oxidation characteristics of magnesium alloys[J]. *JOM*, 2012, 64(12): 1477–1483.
- [21] CZERWINSKI F. The early stage oxidation and evaporation of Mg-9%Al-1%Zn alloy[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(2): 377–386.
- [22] MEDVED J, MRVAR P, VONČINA M. Oxidation resistance of cast magnesium alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 2009, 71(5/6): 257–270.
- [23] DONG B L, NGUYEN T D, KIM Y J. Oxidation of ZC63 Mg alloys reinforced with SiC particles between 390 °C and 500 °C in air[J]. *Metals & Materials International*, 2010, 16(5): 761–766.
- [24] LÓPEZ M D, MÚNEZ C J, CARBONERAS M, et al. Influence of temperature on oxidation behaviour of ZE41 magnesium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 491(1/2): 131–136.
- [25] TODA-CARABALLO I, GALINDO-NAVA E I, RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO P E J. Understanding the factors influencing yield strength on Mg alloys[J]. *Acta Materialia*, 2014, 75: 287–296.
- [26] SMELTZER W W. Oxidation of an aluminum-3 per cent magnesium alloy in the temperature range 200 °C–550 °C[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1958, 105(2): 67–71.
- [27] AYDIN D S, BAYINDIR Z, HOSEINI M, et al. The high temperature oxidation and ignition behavior of Mg-Nd alloys part I: The oxidation of dilute alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 569: 35–44.
- [28] CZERWINSKI F. Factors affecting the oxidation nature of magnesium alloys[J]. *JOM*, 2004, 56(5): 29–31.
- [29] PRASAD A, SHI Z, ATRENS A. Flammability of Mg-X binary alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2012, 14(9): 772–784.
- [30] PRASAD A, SHI Z, ATRENS A. Influence of Al and Y on the ignition and flammability of Mg alloys[J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 153–163.
- [31] CZERWINSKI F. The reactive element effect on high-temperature oxidation of magnesium[J]. *International Materials Reviews*, 2015, 60(5): 264–296.
- [32] YUAN C, HUANG D, CHANG L, et al. Ignition behavior of magnesium powder layers on a plate heated at constant temperature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 246–247: 283–290.
- [33] LIU C, LU S, FU Y, et al. Flammability and the oxidation kinetics of the magnesium alloys AZ31, WE43, and ZE10[J]. *Corrosion Science*, 2015, 100: 177–185.
- [34] JEURGENS L P H, VINODH M S, MITTEMEIJER E J. Initial oxide-film growth on Mg-based MgAl alloys at room temperature[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(17): 4621–4634.
- [35] AYDIN D S, BAYINDIR Z, PEKGULERYUZ M O. The effect of strontium(Sr) on the ignition temperature of magnesium(Mg): A look at the pre-ignition stage of Mg-6wt% Sr[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(23): 8117–8132.
- [36] ZHOU N, ZHANG Z, DONG J, et al. Selective oxidation behavior of an ignition-proof Mg-Y-Ca-Ce alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(10): 1003–1008.
- [37] ZENG R, HAN E, KE W. A critical discussion on influence of loading frequency on fatigue crack propagation behavior for extruded Mg-Al-Zn alloys[J]. *International Journal of Fatigue*, 2012, 36(1): 40–46.
- [38] TAN Q, YIN Y, MO N, et al. Recent understanding of the oxidation and burning of magnesium alloys[J]. *Surface Innovations*, 2019, 7(2): 71–92.
- [39] 曾荣昌. 材料的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

- ZENG Rong-chang. Corrosion and protection of materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [40] TAN Q, MO N, JIANG B, et al. Oxidation resistance of Mg-9Al-1Zn alloys micro-alloyed with Be[J]. Scripta Materialia, 2016, 115: 38–41.
- [41] TAN Q, MO N, LIN C L, et al. Improved oxidation resistance of Mg-9Al-1Zn alloy microalloyed with 60 wt ppm Be attributed to the formation of a more protective (Mg,Be)O surface oxide[J]. Corrosion Science, 2018, 132: 272–283.
- [42] AYDIN D S, HOSEINI M, PEKGULERYUZ M O. Understanding the high temperature oxidation and ignition behaviour of two-phase Mg-Nd alloys and a comparison to single phase Mg-Nd[J]. Philosophical Magazine, 2015, 95(3): 259–274.
- [43] INOUE S I, YAMASAKI M, KAWAMURA Y. Oxidation behavior and incombustibility of molten Mg-Zn-Y alloys with Ca and Be addition[J]. Corrosion Science, 2019, 149: 133–143.
- [44] AYDIN D S, BAYINDIR Z, PEKGULERYUZ M O. High temperature oxidation behavior of hypoeutectic Mg-Sr binary alloys: The role of the two-phase microstructure and the surface activity of Sr[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(5): 697–708.
- [45] ZHAO S, ZHOU H, ZHOU T, et al. The oxidation resistance and ignition temperature of AZ31 magnesium alloy with additions of La₂O₃ and La[J]. Corrosion Science, 2013, 67: 75–81.
- [46] FAN J F, YANG G C, CHEN S L, et al. Effect of rare earths (Y, Ce) additions on the ignition points of magnesium alloys[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(20): 6375–6377.
- [47] 刘志杰, 吴国华, 庞松, 等. Mg-Nd系合金及Nd在镁合金中的应用与展望[J]. 铸造技术, 2012, 33(2): 151–154.
- LIU Zhi-jie, WU Guo-hua, PANG Song, et al. Mg-Nd alloy and application of Nd in magnesium alloys[J]. Foundry Technology, 2012, 33(2): 151–154.
- [48] 周苗, 刘楚明, 高永浩, 等. 含铜AZ31镁合金的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 18–26.
- ZHOU Miao, LIU Chu-ming, GAO Yong-hao, et al. Corrosion behavior of Cu-containing AZ31 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 18–26.
- [49] BAHMANI A, ARTHANARI S, SHIN K S. Corrosion behavior of Mg-Mn-Ca alloy: Influences of Al, Sn and Zn[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(1): 38–46.
- [50] CHENG C, LE Q, LI X, et al. Understanding on ignition mechanism of Mg-xAl (x=0, 3, 6 and 8wt.%) alloys in atmospheric environment[J]. Corrosion Science, 2020, 168: 108565.
- [51] HUANG H, YUAN G, CHU Z, et al. Microstructure and mechanical properties of double continuously extruded Mg-Zn-Gd-based magnesium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 560: 241–248.
- [52] ARRABAL R, PARDO A, MERINO M C, et al. Oxidation behavior of AZ91D magnesium alloy containing Nd or Gd[J]. Oxidation of Metals, 2011, 76(5/6): 433–450.
- [53] LIN P Y, ZHOU H, LI W P, et al. Effect of cooling rate on oxidation resistance and powder ignition temperature of AM50 alloy with addition of yttrium[J]. Corrosion Science, 2009, 51(2): 301–308.
- [54] YU X, SHEN S, JIANG B, et al. The effect of the existing state of Y on high temperature oxidation properties of magnesium alloys[J]. Applied Surface Science, 2016, 370: 357–363.
- [55] LI W, ZHOU H, ZHOU W, et al. Effect of cooling rate on ignition point of AZ91D-0.98 wt.% Ce magnesium alloy[J]. Materials Letters, 2007, 61(13): 2772–2774.
- [56] GOVIND, NAIR K S, MITTAL M C, et al. Development of rapidly solidified (RS) magnesium-aluminium-zinc alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 304–306: 520–523.
- [57] 潘复生, 韩恩厚. 高性能变形镁合金及加工技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- PAN Fu-sheng, HAN En-hou. High performance wrought magnesium alloy and its processing technology[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [58] AYDIN D S, BAYINDIR Z, PEKGULERYUZ M O. The high temperature oxidation behavior of Mg-Nd alloys. Part II: The effect of the two-phase microstructure on the on-set of oxidation and on oxide morphology[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 584: 558–565.
- [59] TAN Q, MO N, LIN C L, et al. Generalisation of the oxide reinforcement model for the high oxidation resistance of some Mg alloys micro-alloyed with Be[J]. Corrosion Science, 2019, 147: 357–371.
- [60] SAKAMOTO M, AKIYAMA S, OGI K. Suppression of ignition and burning of molten Mg alloys by Ca bearing

- stable oxide film[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16(12): 1048–1050.
- [61] TAN Q, MO N, JIANG B, et al. Combined influence of Be and Ca on improving the high-temperature oxidation resistance of the magnesium alloy Mg-9Al-1Zn[J]. *Corrosion Science*, 2017, 122: 1–11.
- [62] YOU B S, PARK W W, CHUNG I S. The effect of calcium additions on the oxidation behavior in magnesium alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2000, 42(11): 1089–1094.
- [63] 樊建锋, 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.
FAN Jian-feng, YANG Gen-cang, CHENG Su-ling, et al. Oxidation behavior of ignition-proof magnesium-calcium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(10): 1666–1670.
- [64] LEE D B. High temperature oxidation of AZ31+0.3wt.%Ca and AZ31+0.3wt.%CaO magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 243–251.
- [65] INOUE S I, YAMASAKI M, KAWAMURA Y. Formation of an incombustible oxide film on a molten Mg-Al-Ca alloy[J]. *Corrosion Science*, 2017, 122: 118–122.
- [66] KIM Y H, KIM W J. Flame-resistant Ca-containing AZ31 magnesium alloy sheets with good mechanical properties fabricated by a combination of strip casting and high-ratio differential speed rolling methods[J]. *Metals and Materials International*, 2015, 21(2): 374–381.
- [67] KWAK T Y, LIM H K, KIM W J. The effect of 0.5 wt.% Ca addition on the hot compressive characteristics and processing maps of the cast and extruded Mg-3Al-1Zn alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658: 157–169.
- [68] MIN X, DU W, FENG X, et al. Analysis of EET on Ca increasing the melting point of Mg₁₇Al₁₂ phase[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(13): 1082–1086.
- [69] LI P, TANG B, KANDALOVA E G. Microstructure and properties of AZ91D alloy with Ca additions[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(6): 671–675.
- [70] HAN G, CHEN D, CHEN G, et al. Development of non-flammable high strength extruded Mg-Al-Ca-Mn alloys with high Ca/Al ratio[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(11): 2063–2068.
- [71] 张勇, 白朴存, 崔晓明, 等. 含Ca镁合金表面微观腐蚀第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(2): 361–369.
ZHANG Yong, BAI Pu-cun, CUI Xiao-ming, et al. First principle study on micro-corrosion of magnesium alloy with Ca contents[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(2): 361–369.
- [72] GRADINGER R, GNEIGER S, BETZ A. Investigations on fire-resistant magnesium alloys for aerospace applications[J]. *Materials Science Forum*, 2015, 828/829: 492–498.
- [73] ZENG R C, QI W C, CUI H Z, et al. In vitro corrosion of as-extruded Mg-Ca alloys—The influence of Ca concentration[J]. *Corrosion Science*, 2015, 96: 23–31.
- [74] LIN P Y, ZHOU H, LI W, et al. Interactive effect of cerium and aluminum on the ignition point and the oxidation resistance of magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(9): 2669–2675.
- [75] LEE J K, KIM S K. Effect of CaO addition on the ignition resistance of Mg-Al alloys[J]. *Materials Transactions*, 2011, 52(7): 1483–1488.
- [76] HUANG Y B, CHUNG I S, YOU B S, et al. Effect of Be addition on the oxidation behavior of Mg-Ca alloys at elevated temperature[J]. *Metals and Materials International*, 2004, 10(1): 7–11.
- [77] ZENG X, WANG Q, LÜ Y, et al. Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 112(1): 17–23.
- [78] ZENG X, WANG Q, LÜ Y, et al. Behavior of surface oxidation on molten Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 301(2): 154–161.
- [79] MISRA A, SHARIF A A, PETROVIC J J, et al. Rapid solution hardening at elevated temperatures by substitutional Re alloying in MoSi₂[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(4): 925–932.
- [80] ZHOU Y C, CHEN J X, WANG J Y. Strengthening of Ti₃AlC₂ by incorporation of Si to form Ti₃Al_{1-x}Si_xC₂ solid solutions[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(5): 1317–1322.
- [81] CHENG S L, YANG G C, FAN J F, et al. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of AZ91 alloy at elevated temperatures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(2): 299–304.
- [82] WARD E, OKUN A, RUDER A, et al. A mortality study of workers at seven beryllium processing plants[J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 1992, 22(6): 885–904.
- [83] CAO P, QIAN M, STJOHN D H. Grain coarsening of magnesium alloys by beryllium[J]. *Scripta Materialia*, 2004,

- 51(7): 647–651.
- [84] 李永艳, 丁俭, 薛海涛, 等. 阻燃镁合金研究现状[J]. 材料科学, 2011, 1(2): 56–59.
LI Yong-yan, DING Jian, XUE Hai-tao, et al. Current research on ignition-proof magnesium alloys[J]. *Material Sciences*, 2011, 1(2): 56–59.
- [85] VAN ORMAN J A, CRISPIN K L. Diffusion in oxides[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2010, 72(1): 757–825.
- [86] 董天宇. 高性能稀土镁合金研究与应用进展[J]. 世界有色金属, 2018, 511(19): 167–168.
DONG Tian-yu. Progress in research and application of high performance rare earth magnesium alloys[J]. *World Nonferrous Metal*, 2018, 511(19): 167–168.
- [87] 李谦, 周国治. 稀土镁合金中关键相及其界面与性能的相关性[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1934–1952.
LI Qian, CHOU Kuo-chih. Relationships between key phases and their interfaces with properties in rare earth-magnesium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(9): 1934–1952.
- [88] CHEN Zhi-hong, REN Xue-ping, ZHANG Ya. Effect of RE on the ignition-proof, microstructure and properties of AZ91D magnesium alloy[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2005, 12(6): 540–544.
- [89] ISSA A, SAAL J E, WOLVERTON C. Physical factors controlling the observed high-strength precipitate morphology in Mg-rare earth alloys[J]. *Acta Materialia*, 2014, 65: 240–250.
- [90] 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.
ZOU Yong-liang, LI Hua-ji, XUE Han-song, et al. Effect of mischmetal additions on the ignition temperature of molten ZM5 magnesium alloy[J]. *Journal of Chongqing University*, 2003, 26(5): 33–36.
- [91] RAO Jin-song, LI Hua-ji, XUE Han-song. Ignition-proof mechanism of ZM5 magnesium alloy added with rare earth[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2010, 17(1): 28–33.
- [92] ZHAO X, NING Z, LI Z, et al. In-mold oxidation behavior of Mg-4.32Y-2.83Nd-0.41Zr alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(15): 11091–11103.
- [93] RAVI KUMAR N V, BLANDIN J J, SUÉRY M, et al. Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49(3): 225–230.
- [94] YU X, JIANG B, YANG H, et al. High temperature oxidation behavior of Mg-Y-Sn, Mg-Y, Mg-Sn alloys and its effect on corrosion property[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 1013–1022.
- [95] YU X, JIANG B, HE J, et al. Oxidation resistance of Mg-Y alloys at elevated temperatures and the protection performance of the oxide films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 749: 1054–1062.
- [96] WANG X M, ZENG X Q, ZHOU Y, et al. Early oxidation behaviors of Mg-Y alloys at high temperatures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460(1): 368–374.
- [97] FAN J F, YANG C L, HAN G, et al. Oxidation behavior of ignition-proof magnesium alloys with rare earth addition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(5): 2137–2142.
- [98] WANG H, YU B, WANG W, et al. Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by a zinc-yttrium coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 582: 457–460.
- [99] OKAMOTO H. Mg-Y (magnesium-yttrium)[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1992, 13(1): 105–106.
- [100] 樊建锋. Mg-Y-Ce 阻燃镁合金表面膜的阻燃机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2799–2804.
FAN Jian-feng. Ignition-proof mechanics of surface film of Mg-Y-Ce alloy system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(11): 2799–2804.
- [101] LUO A, PEKGULERYUZ M O. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29: 5259–5271.
- [102] SINGH L K, SRINIVASAN A, PILLAI U T S, et al. The effect of yttrium addition on the microstructure and mechanical properties of Mg alloys[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2015, 68(3): 331–339.
- [103] SUDHOLZ A D, GUSIEVA K, CHEN X B, et al. Electrochemical behaviour and corrosion of Mg-Y alloys[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2277–2282.
- [104] 樊建锋, 杨根仓, 周尧和, 等. Mg-3.5Y-0.8Ca 阻燃镁合金的高温氧化特性[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(10): 1716–1723.
FAN Jian-feng, YANG Gen-cang, ZHOU Yao-he, et al. Oxidation characteristic of ignition-proof Mg-3.5Y-0.8Ca alloys at high temperatures[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(10): 1716–1723.
- [105] ZHAO W M, ZHAO Y, WANG Z F, et al. Effect of Mg-Nd

- master alloys on ignition-proof performance of AZ91D magnesium alloy[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 214: 118–121.
- [106] WANG X M, ZENG X Q, WU G S, et al. Surface oxidation behavior of MgNd alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(22): 9017–9023.
- [107] BOBRYSHV B L, ALEKSANDROVA Y P. Ignition of magnesium and its alloys[J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1988, 30(3): 219–222.
- [108] ROKHLIN L L. Magnesium alloys containing rare earth metals: Structure and properties[M]. London: CRC Press, 2003.
- [109] ZHANG A, HAO H, LIU X, et al. Effects of precipitates on grain size and mechanical properties of AZ31-x%Nd magnesium alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(5): 451–457.
- [110] 张晋涛, 陈乐平, 尹健. 镁合金 Ce 合金化的研究进展[J]. *铸造技术*, 2011, 32(1): 111–113.
ZHANG Jin-tao, CHEN Le-ping, YIN Jian. Application of Ce alloying in magnesium alloy[J]. *Foundry Technology*, 2011, 32(1): 111–113.
- [111] CHEN H K, GONG Z F. Oxidation behaviour of molten ZK60 and ME20 magnesium alloys with magnesium in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(12): 2898–2905.
- [112] PRASAD A, SHI Z, ATRENS A. Flammability of Mg-X binary alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2012, 14(9): 772–784.
- [113] HONG Z, WANG M, WEI L. Effect of Ce addition on ignition point of AM50 alloy powders[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(27): 3238–3240.
- [114] 刘斌, 刘顺华, 金文中. 稀土在镁合金中的作用和影响[J]. *上海有色金属*, 2003, 24(1): 27–31.
LIU Bin, LIU Shun-hua, JIN Wen-zhong. Functions and influences of rare earths in magnesium alloys[J]. *Shanghai Nonferrous Metals*, 2003, 24(1): 27–31.
- [115] ZHOU H, ZENG X, LIU L, et al. Effect of cerium on microstructures and mechanical properties of AZ61 wrought magnesium alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(23): 7061–7066.
- [116] ZHAO H, ZHANG Y, KANG Y. Effect of cerium on ignition point of AZ91D magnesium alloy[J]. *China Foundry*, 2008, 5(1): 32–35.
- [117] LIN P Y, ZHOU H, SUN N, et al. Influence of cerium addition on the resistance to oxidation of AM50 alloy prepared by rapid solidification[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(2): 416–421.
- [118] DING J, ZHAO W M, QIN L, et al. Study of Ca and Ce additions on different ignition resistance behavior of magnesium alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2014, 788: 7–11.
- [119] QIN L, DING J, ZHAO W M, et al. Oxidation behavior and surface tension of Mg-1.2Ca alloy with Ce addition[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(1): 23–27.
- [120] ZHANG G, LUO Z, ZHANG H, et al. Ignition-proof mechanism of magnesium alloy added with rare earth La from first-principle study[J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(6): 573–578.
- [121] MEENASHISUNDARAM G K, ONG T H D, PARANDE G, et al. Using lanthanum to enhance the overall ignition, hardness, tensile and compressive strengths of Mg-0.5Zr alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(7): 723–732.
- [122] GHENO T, MONCEAU D, YOUNG D J. Mechanism of breakaway oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in dry and wet carbon dioxide[J]. *Corrosion Science*, 2012, 64: 222–233.
- [123] WU Yu-juan, PENG Li-ming, ZHAO Su, et al. Ignition-proof properties of a high-strength Mg-Gd-Ag-Zr alloy[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University(Science)*, 2012, 17(6): 643–647.
- [124] 郭连平, 陈乐平, 尹健, 等. Er 合金化在镁合金中的作用研究进展[J]. *铸造技术*, 2012, 33(8): 904–906.
GUO Lian-ping, CHEN Le-ping, YIN Jian, et al. Research progress on effect of Er alloying in magnesium alloy[J]. *Foundry Technology*, 2012, 33(8): 904–906.
- [125] 肖代红, 宋皎, 陈康华, 等. Er 对铸态 Mg-Al-Zn-Mn 合金组织与力学性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2007, 27(11): 824–826.
XIAO Dai-hong, SONG Min, CHEN Kang-hua, et al. Effects of erbium addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Al-Zn-Mn magnesium alloys[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2007, 27(11): 824–826.
- [126] ZHANG J, QU-BO H E, PAN F S, et al. Effects of erbium on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-7Zn-3Al alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(S1): s22–s26.

- [127] LI Yong-yan, ZHAO Wei-min, DING Jian, et al. Ignition-proof performance and mechanism of AZ91D-3Nd-xDy magnesium alloys at high temperatures[J]. *China Foundry*, 2018, 15(2): 97–102.
- [128] XUEMIN W, WEIDONG W, YONGJIAN T, et al. Early high temperature oxidation behaviors of Mg-10Gd-3Y alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 474(1/2): 499–504.
- [129] LEE D B, ABRO M A, YOU B S. High-temperature oxidation of AZ91-0.3%Ca-0.1%Y alloy in air[J]. *Metals and Materials International*, 2017, 23(4): 720–725.
- [130] YOU B S, KIM Y M, YIM C D, et al. Oxidation and corrosion behavior of non-flammable magnesium alloys containing Ca and Y[M]. New York: John-wiley: *Magnesium Technology*, 2014, 325–329.
- [131] CHENG C, LAN Q, LIAO Q, et al. Effect of Ca and Gd combined addition on ignition temperature and oxidation resistance of AZ80[J]. *Corrosion Science*, 2019, 160: 108176.
- [132] YUE C F, HUANG S J, CHEN J K, et al. Effects of neodymium and calcium on the thermal stability of AZ71 magnesium alloys[J]. *Metals and Materials International*, 2018, 24(2): 307–313.
- [133] ZHAO M C, LIU M, SONG G, et al. Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(7): 1939–1953.

Magnesium alloys: Composition, microstructure and ignition resistance

SONG Xiang¹, WANG Zhong-wei¹, ZENG Rong-chang^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China

2. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Magnesium alloys as potential lightweight structural material in the transportation field have low density, high specific strength and specific stiffness. However, the poor high-temperature oxidation resistance and flammability of magnesium alloys limit their application. This article described the basic principles of high-temperature oxidation and combustion of magnesium alloys in the air, and the influencing factors of high-temperature oxidation in detail. The research progresses of high temperature oxidation and ignition resistance of magnesium alloys were summarized, including the oxidation resistance model theory and the flame retardant mechanism alloying with elements such as Ca, Be, Sr, rare earth elements, etc. Some problems encountered in the development of flame retardant magnesium alloys were put forward and the possible development directions were pointed out.

Key words: magnesium alloy; composition; microstructure; high temperature oxidation; ignition resistance

Foundation item: Project(51571134) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-08-08; **Accepted date:** 2020-12-08

Corresponding author: ZENG Rong-chang; Tel: +86-532-80681226; E-mail: rczeng@foxmail.com

(编辑 何学锋)