

文章编号: 1004-0609(2006)10-1716-08

Mg-3.5Y-0.8Ca 阻燃镁合金的高温氧化特性^①

樊建锋¹, 杨根仓², 周尧和², 张志峰¹, 徐 骏¹, 石力开¹

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 通过 Y 和 Ca 的同时加入获得了阻燃效果优异的 Mg-3.5Y-0.8Ca 阻燃镁合金, 实现了镁合金在大气条件下的无保护熔炼。俄歇电子能谱仪和 X 射线衍射表面分析结果表明: Mg-3.5Y-0.8Ca 阻燃镁合金在高温下暴露于大气中时, 合金表面会生成一层以 Y_2O_3 为主的氧化膜; 干燥空气中, Mg-3.5Y-0.8Ca 合金在 773、873 和 973 K 下氧化时, 其氧化动力学曲线遵循立方规律; 基于高温氧化热力学分析, 建立了 Mg-Y 合金在高温下的选择性氧化模型, 并分析 Ca 在 Mg-Y 合金选择性氧化中的第三元素效应, 即 Ca 元素加入 Mg-Y 合金后, 同时起到“吸气剂”作用和增强 Y 元素表面活性的作用, 因而大大降低了 Y_2O_3 发生选择性氧化所需 Y 含量阈值。

关键词: Mg-3.5Y-0.8Ca; 阻燃剂; 氧化特性; 表面分析

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Oxidation characteristic of ignition proof Mg-3.5Y-0.8Ca alloys at high temperatures

FAN Jian-feng¹, YANG Gen-cang², ZHOU Yao-he², ZHANG Zhi-feng¹,
XU Jun¹, SHI Li-kai¹

(1. Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China;

2. State Key Laboratory of Solidification Processing,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Ignition-proof magnesium alloy bearing yttrium and calcium was acquired. The alloy Mg-3.5Y-0.8Ca could be melted without any protections. Auger electron spectrometer and X-ray diffraction analysis of oxide scale reveal that the oxide film forms on the surface of Mg-3.5Y-0.8Ca alloy is mainly composed of Y_2O_3 . Thermogravimetric measurements in dry air reveal that the oxidation dynamics curves measured at 773, 873 and 973 K follow the quartic law. Based on the oxidation thermodynamics analysis, the model of the selective oxidation for Mg-Y alloys was established, and both the selective oxidation and the third element effect of Ca lead to the formation of the film composed mainly of Y_2O_3 for Mg-3.5Y-0.8Ca alloy.

Key words: Mg-3.5Y-0.8Ca; ignition proof agent; oxidation characteristic; surface analysis

镁合金以其具有密度小、比强度和比刚度高、阻尼性、切削加工性好等优点, 在汽车工业、电子工业和航天航空工业等领域中受到极大关注^[1-5]。然而, 镁合金在熔炼和成型过程中极易发生的氧化、燃烧甚至爆炸却不仅给零件的成型与性能造成危害, 还很容易伤及人体和污染环境, 因此镁合金

研究的一个重要课题就是如何阻止其高温下的氧化燃烧。目前较成熟的阻燃方法是熔剂保护法与气体(CO_2 , SO_2 和 SF_6)保护法。但是, 这两种方法都有其难以避免的缺陷, 如易产生有毒气体污染环境和造成熔剂夹杂而损害合金性能, 此外, 熔炼、浇注设备和工艺复杂, 加大了成本等^[6-11]。因此, 从 20

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271055); 航空基金资助项目(01G53048); 教育部博士点基金资助项目(20020699018)

收稿日期: 2006-03-27; 修订日期: 2006-06-26

通讯作者: 樊建锋, 博士; 电话: 010-82241229; 传真: 010-62355099; E-mail: fanjianfeng77@sina.com

世纪 50 年代以来, 合金化阻燃方法受到研究者的重视。

多年来的研究表明^[12-14], 加入足量的 Be 和 Ca 能显著提高镁合金的抗氧化性能, 但是由于 Be 的剧毒性及足量的 Be 和 Ca 会严重损害镁合金的机械性能等原因限制了含 Be 和 Ca 镁合金的工业化应用。因此, 打破阻燃镁合金发展这一瓶颈的一个重要方法就是开发新的阻燃元素, 同时继续深入研究各阻燃元素对镁合金的阻燃机制和进一步强化这一机制的方法。

本文作者通过同时加入 Y 和 Ca 获得了阻燃效果优异的 Mg-3.5Y-0.8Ca 阻燃镁合金, 实现了镁合金在大气条件下的无保护熔炼。本文作者将对这种新型阻燃镁合金的高温氧化热力学、动力学及氧化膜结构进行深入研究, 以揭示其高温氧化机理, 并建立其高温氧化模型。

1 实验

实验合金都由工业纯 Mg(99.9%), Mg-25% Y 中间合金和纯 Ca(99.5%) 在电阻炉中并在保护性气氛(CO₂-0.5% SF₆) 下熔配而成。材料成分用感应式耦合等离子原子发射光谱法(简称 ICP-AES) 测定。切割尺寸为 20 mm × 20 mm × 5 mm 的试样进行燃点测试实验, 测试前试样需进行机械抛光和丙酮浸泡降解处理。用 X 射线衍射法测定合金及氧化膜的相成分, 衍射所用靶材为 Cu K_α 靶。微观组织形貌分析在带有能谱仪的 JEM-200CX 型扫描电镜(SEM & EDS) 上进行。恒温氧化动力学实验在上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂生产的

WRT-3P 型热重分析仪(简称 TGA) 上进行, 该热重分析仪的最大称量为 2 g, 最小分度值为 2 μg。为了尽可能减少镁合金表面在实验前的氧化, 试样在机械抛光和丙酮降解后立即放入热重分析仪中进行实验。实验所用的氧化气氛为干燥空气, 送气规范为 1 × 10⁵ Pa, 40 mL/min。

2 实验结果

2.1 静态阻燃特性

本文首先研究阻燃元素对纯镁的高温氧化及燃烧特性的影响。大气条件下含 Y 和 Ca 的镁合金的静态燃点测试结果列于表 1。表中“no ignition”指在 1 173 K 下保温 0.5 h 而不燃烧。虽然 Y 和 Ca 的单独加入能够使镁合金获得良好的阻燃效应, 但因其所需的含量很高(表 1), 而大量的合金元素不仅会使镁合金成本增加, 更为严重的是较高的 Y、Ca 含量将严重损害镁合金的力学性能。研究显示^[15], 随着 Y 含量的增加, Mg-Y 合金的延展性遵循高-中-脆性演变, 当 Y 含量大于 8% 时, Mg-Y 合金就会产生严重的脆性而不能使用。而二元 Mg-Y 阻燃合金的 Y 含量需大于 10%, 显然是不实用的。同样, Ca 在镁合金中的含量一般也不能超过 1%, 否则形成的 Mg₂Ca 相就会使合金的力学性能下降。因此, 含 Y 和 Ca 的阻燃镁合金要获得实际应用就必须寻求新的方法以降低合金素元素的临界含量。实验证明, 第三元素的加入确实能够大幅降低 Y 的阈值含量。由表 1 可知, 三元镁合金有着非常好的阻燃效果, 在阻燃元素含量明显降低的同时, 合金燃点却大幅上升。

表 1 不同成分二元镁合金的燃点

Table 1 Ignition points of binary magnesium alloys with different compositions					
Composition, w / %	Ignition point/ K	Composition, w / %	Ignition point/ K	Composition, w / %	Ignition point/ K
Mg	888	Mg-2.24Y	914	Mg-7.45Y	1 043
Mg-0.39Y	933	Mg-3.80Y	933	Mg-8.9Y	1 098
Mg-1.11Y	916	Mg-5.40Y	934	Mg-10.56Y	No ignition
Mg-1.58Y	933	Mg-6.79Y	938	Mg-0.31Ca	1 007
Composition, w / %	Ignition point/ K	Composition, w / %	Ignition point/ K	Composition, w / %	Ignition point/ K
Mg-0.85Ca	1 007	Mg-2.53Ca	1 007	Mg-3.5Y-0.29Ca	1 090
Mg-1.12Ca	1 077	Mg-1.6Y-1Ca	1 077	Mg-3.5Y-0.5Ca	1 120
Mg-1.17Ca	1 093	Mg-2.5Y-0.6Ca	1 093	Mg-3.5Y-0.79Ca	No ignition
Mg-1.68Ca	No ignition	Mg-2.9Y-0.85Ca	No ignition	Mg-5.6Y-1.8Ca	No ignition

2.2 动态阻燃特性

上述静态阻燃性能的存在有一个重要的前提,即合金在燃点测试过程中不能受任何外力而使其表面保护膜破坏。但是在实际操作中,例如对液态合金进行搅拌、吹气等熔体处理过程中,以及高压紊流充型过程中,都不可避免地要破坏其初始表面膜,此时如果其表面保护膜破坏后难以迅速再生,则镁合金的氧化和燃烧仍然在所难免。本文采用剧烈搅拌实验来考察镁合金的动态阻燃特性。在表面膜搅拌破坏实验中,先让合金在 1 023 K 时保温,在静态下生成保护性氧化膜,然后用搅拌器扒除表面膜,同时用数码相机记录合金表面变化情况。

实验结果显示燃点在 1 173 K 以上的 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金不仅有很高的静态燃点,而且当其表面膜因剧烈搅拌被破坏后,仍能快速再生,成功阻碍合金的氧化燃烧,图1所示为 Mg-3.5Y-

0.8Ca合金在受到搅拌时表面膜的变化。可见,除了快速的再生能力外,这些合金的表面氧化膜都具有非常好的塑性和粘度,能够完整地铺展和覆盖住合金表面,当搅拌器伸入其中猛烈搅拌时,氧化膜能够粘在搅拌器上,并始终保持搅拌器周围有一圈完整的氧化膜,有效阻碍了氧气沿搅拌器壁侵入合金液内。

3 结果分析

3.1 保护性氧化膜的成分及相组成

通过俄歇电子能谱仪(AES)可测得氧化膜中各元素摩尔分数随氧化膜深度的变化。图2所示为 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金在大气下 1 173 K 保温 30 min 而生成的表面氧化膜的成分分析谱。若将氧元素浓度降为初始浓度的 50% 时的深度位置作为氧化物/基体界面^[3],从图2可知该氧化膜主要由 Y 和 O 两种元素组成,参杂有少量的 Mg 和 Ca 元素。X 射线衍射结果(图3)表明氧化膜由 Y_2O_3 、CaO 和 MgO 组成。

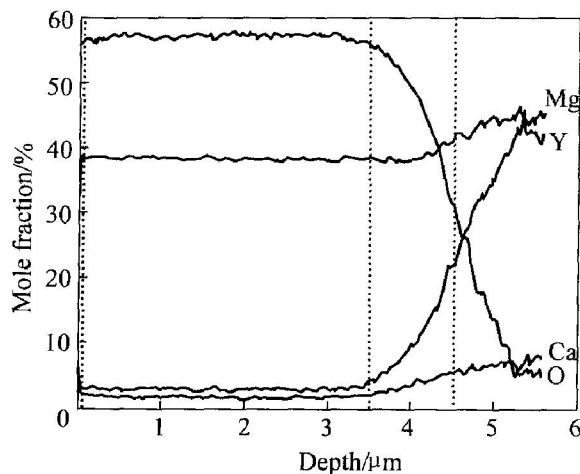


图2 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金高温表面氧化膜的元素浓度深度分析

Fig. 2 In-depth AES profiles of oxidation films formed on Mg-3.5Y-0.8Ca alloy

由上述分析可知,高温下 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金表面生成了一层 Y_2O_3 膜,并因此而大大提高了镁合金的高温抗氧化和燃烧性能。

3.2 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金的高温氧化动力学

图4所示为 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金在不同温度下的恒温氧化动力学曲线。

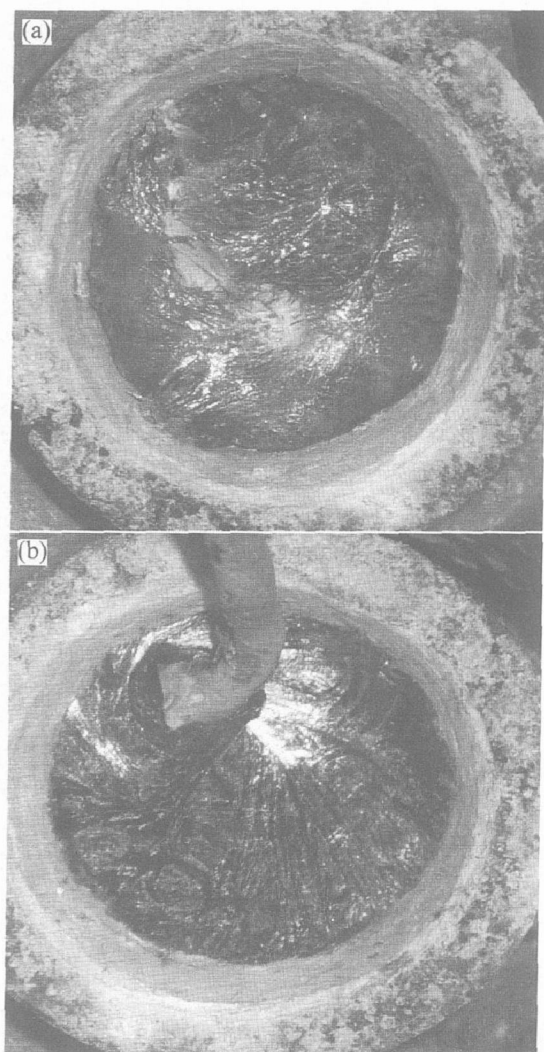


图1 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金搅拌前后表面膜的变化

Fig. 1 Variations of surface of molten Mg-3.5Y-0.8Ca at 1 023 K in air

(a) —Surface before stirred; (b) —Surface being stirred

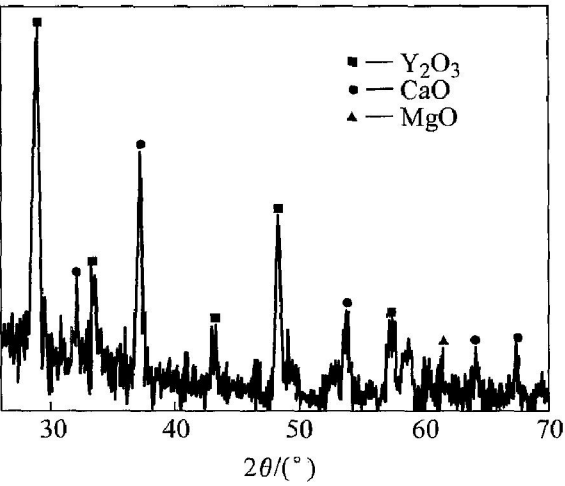


图 3 Mg-3.5Y-0.8Ca 镁合金表面的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of oxide film formed on Mg-3.5Y-0.8Ca alloys oxidized at 1173 K for 30 min in air

在 773、873 和 973 K 时, 氧化遵循立方规律, 拟合方程分别为

773 K 时, $x^3 = 0.010\,04\,t + 0.004\,66$
 $R^2 = 0.982\,68$ (1)

873 K 时, $x^3 = 0.099\,15t + 0.431\,26$
 $R^2 = 0.992\,21$ (2)

973 K 时, $x^3 = 1.311\,98t - 5.101\,43$
 $R^2 = 0.997\,66$ (3)

式中 R^2 为多元回归分析中拟合优度的量度; x 为增量; t 为时间。

从上面的恒温氧化动力学曲线及其拟合方程可以看出, 由于在高温下阻燃镁合金的表面能够生成保护性氧化膜, 氧化增量速度随着表面膜的增厚越来越慢, 这说明此时氧化膜生长的控制因素是氧化粒子通过氧化膜的扩散过程。依照上述氧化规律, 可将其写为通式:

$x^n = nK_n t + C$ (4)

式中 n 为幂函数常数; K_n 为氧化膜以 n 次幂规律生长时的速度常数, $\mu\text{g}^n/\text{min}$; C 为积分常数。

积分常数 C 代表反应起始阶段对 n 次幂关系的偏离, 主要是由开始阶段未达到恒温, 或反应热造成的试样过热引起的, 这种偏离一般表现为直线规律, 但时间很短, 常常只有几十秒。

$n = 2$ 时, 即为 Wagner 理论中的抛物线规律, 按抛物线规律生长的氧化过程是理想的具有保护效果的氧化过程, 按此规律生长的氧化过程受氧化离子的扩散控制, 但实际上许多金属的氧化会偏离抛物线规律。当 $n < 2$ 时, 表示氧化的扩散阻滞并非

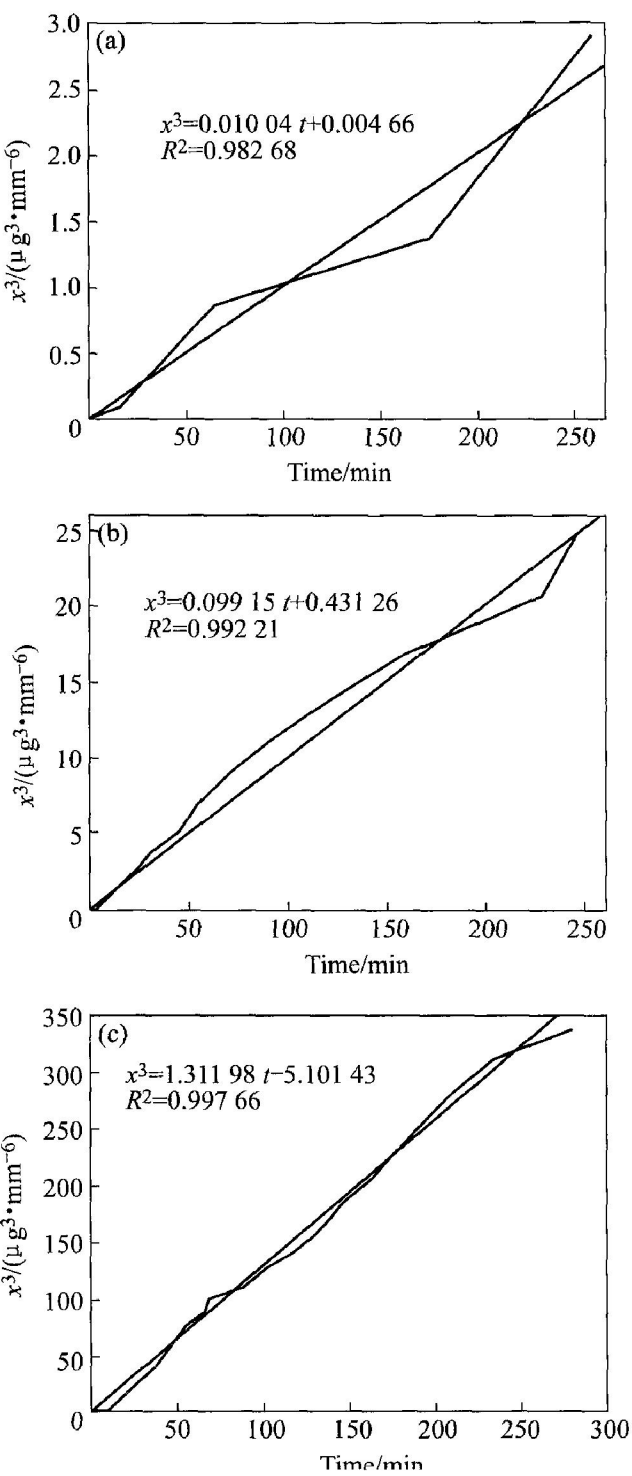


图 4 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金的恒温氧化动力学曲线

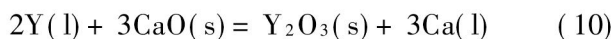
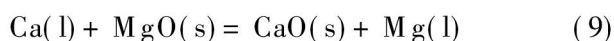
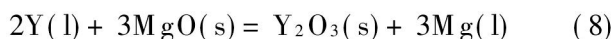
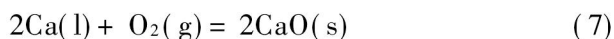
Fig. 4 Curves of mass gain vs time for Mg-3.5Y-0.8Ca alloy in dry air under isothermal conditions

完全随膜厚度的增长而成正比的增大, 膜的应力、空洞、缺陷和晶界可能是造成扩散偏离平方抛物线关系的原因。当 $n > 2$ 时, 表明扩散阻滞作用比膜增厚所产生的阻滞更为严重。金属氧化物或锈层的掺杂、离子扩散速度和致密阻挡层的形成都是可能的原因^[14]。

3.3 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金的高温氧化热力学

如前文所述, Mg-3.5Y-0.8Ca 合金良好的高温阻燃效果是由于其表面生成了保护性 Y_2O_3 氧化膜。然而, 为什么 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金表面会生成保护性氧化膜而不是像纯镁那样生成非保护性的 MgO 膜呢? 高温氧化热力学解决的正是氧化反应是否会发生以及生成何种氧化产物问题。

Mg-3.5Y-0.8Ca 合金液面可能发生如下化学反应:



以固态纯物质为标准态, 用摩尔分数代替元素活度, 用气体体积分数代替气体活度^[3]。因此对 Mg-3.5Y-0.8Ca 合金在反应起始时, 对于活度 a , 取 $a(MgO) = a(CaO) = a(Y_2O_3) = 1$, $a(Mg) = [Mg]_{mole} = 0.98534$, $a(Y) = [Y]_{mole} = 0.00972$, $a(Ca) = [Ca]_{mole} = 0.00494$, $a(O_2) = [O_2]_{mole} = 0.25$ 。此外, 镁合金的熔体处理温度通常为 973~1073 K, 所以把研究重点放在这一温度范围, 选择 1033 K 为理论计算温度。将参数代入式(5)~(10), 得:

$$\begin{aligned} \Delta G_5 &= \Delta G_5^0 + RT \ln \left[\frac{1}{[Mg]_{\%}^2 \cdot p(O_2)} \right] \\ &= -881\,197.36 \text{ J/mol} < 0 \end{aligned} \quad (11)$$

$$p^0(MgO) = \exp \frac{\Delta G_5^0}{RT} = 6.36 \times 10^{-46} \text{ Pa} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_6 &= \Delta G_6^0 + RT \ln \left[\frac{1}{[Mg]_{\%}^{4/3} \cdot p(O_2)} \right] \\ &= -1\,016\,696.05 \text{ J/mol} < 0 \end{aligned} \quad (13)$$

$$p^0(Y_2O_3) = \exp \frac{\Delta G_6^0}{RT} = 1.9 \times 10^{-55} \text{ Pa} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_7 &= \Delta G_7^0 + RT \ln \left[\frac{1}{[Ca]_{\%}^2 \cdot p(O_2)} \right] \\ &= -850\,284.19 \text{ J/mol} < 0 \end{aligned} \quad (15)$$

$$p^0(CaO) = \exp \frac{\Delta G_7^0}{RT} = 5.9 \times 10^{-49} \text{ Pa} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_8 &= \Delta G_8^0 + RT \ln \left[\frac{[Mg]_{\%}^3}{[Mg]_{\%}^2} \right] \\ &= -203\,212.19 \text{ J/mol} < 0 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_9 &= \Delta G_9^0 + RT \ln \left[\frac{[Mg]_{\%}}{[Ca]_{\%}} \right] \\ &= 15\,456.58 \text{ J/mol} < 0 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{10} &= \Delta G_{10}^0 + RT \ln \left[\frac{[Ca]_{\%}^3}{[Y]_{\%}^2} \right] \\ &= -249\,617.8 \text{ J/mol} < 0 \end{aligned} \quad (19)$$

从式(11)、(13)和(15)可知, 从热力学上讲, 在氧化开始时 Mg、Ca 和 Y 3 种元素均有可能发生氧化, 另一方面, 根据(12)、(14)和(16)中各氧化物分解压的计算, MgO、CaO 和 Y_2O_3 分解压的大小顺序为: $p^0(MgO) > p^0(CaO) > p^0(Y_2O_3)$ 。此外, 对氧化膜进行的 X 射线衍射结果表明(图 3), 氧化膜中并未出现新的复杂氧化物, 可见 MgO、CaO 和 Y_2O_3 是互不固溶的。按热力学规律, 此时合金将分层氧化, 即氧化膜外层氧压高生成的氧化物其分解压也大, 氧化膜内层氧压低生成的氧化物其分解压也低^[15]。所以, 对 Mg-3.5Y-0.8Ca 来说, 将按这样顺序来氧化: 最外层是 MgO, 其次是 CaO, 最内层是 Y_2O_3 。至此, 初始的保护性氧化膜已经形成。在接下来的氧化膜生长过程中, 根据式(17)和(19)的计算, Y 将与 MgO、CaO 发生如式(8)和(10)所示的置换反应, 夺取其中的氧生成 Y_2O_3 , 而实际上, 根据 AES 深度分析结果(图 2), 氧化膜/基体界面上的 Y 含量已高达 40% (摩尔分数)左右, 远大于上面计算中使用的平均含量 0.00972% (摩尔分数), 由式(17)和式(19)可知置换反应的 Gibbs 自由能变化将更负, 置换反应发生的可能性也将更大。

3.3.1 Mg-Y 合金中的选择性氧化

从前面的分析可知, 二元 Mg-Y 合金在高温下氧化时, 表面可能生成两种氧化物: Y_2O_3 和 MgO, 其中 Y_2O_3 的分解压比 MgO 的低, 且 Y_2O_3 的 P-B 比为 1.39, 是一种保护性氧化膜。

在氧化过程中, 氧溶解到合金中并与合金中较活泼的组元反应在合金内部生成氧化物颗粒, 这一过程定义为合金内氧化。当合金中较活泼组元的浓度高于某临界浓度时, 由内氧化形成连续的氧化膜, 此后, 合金不再发生内氧化, 转变为外氧化, 即所谓的选择性氧化。

从热力学上讲, 在本文的实验条件下纯 Mg 和纯 Y 都可以氧化, 所以在氧化的初始阶段, 氧化是按照合金组成来进行的, 亦即 Mg 的氧化物与 Y 的氧化物的比例几乎与合金中金属的配比一样, 如图 5(a)所示。接着由于 MgO 中 Mg 离子的扩散速度比 Y_2O_3 中 Y 离子的扩散速度快, 所以 MgO 生长也较快, 形成了如图 5(b)所示的形貌, MgO 完全覆盖了基体和 Y_2O_3 。此时由于表面氧化物的阻滞, MgO/基体界面上的氧分压降低至与 MgO 分解压

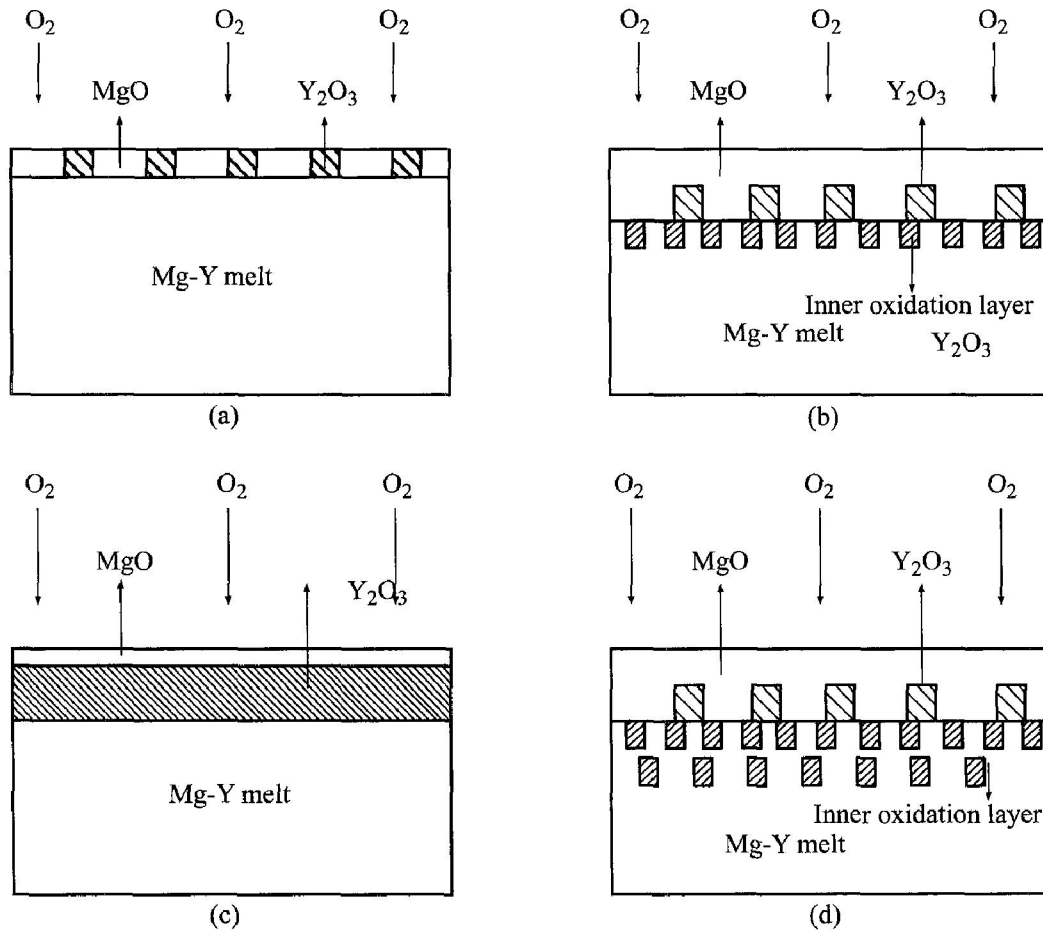


图 5 Mg-Y 合金氧化过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of oxidation process for Mg-Y alloy

相同的水平,但仍然高于 Y_2O_3 的分解压,所以将在氧化物/合金界面发生 Y 与 MgO 的置换反应生成 Y_2O_3 ,此外,由于接近界面的合金内部固溶的氧的析出使 Y 在合金内部氧化,如图 5(b) 所示。如果内氧化生成的 Y_2O_3 和置换反应生成的 Y_2O_3 形成连续的膜层如图 5(c) 所示,那么在合金内侧氧压降低到接近 Y_2O_3 的分解压后,停止内氧化,此时 Mg 元素稳定存在,不会作为 Mg^{2+} 进入氧化物,因而以后的氧化将只是 Y_2O_3 膜层的增厚。由于 Y_2O_3 膜的阻滞作用,氧化速度明显下降。这就是所谓的选择性氧化。但如果氧化物/基体界面上 Y 浓度不够高,则内部形不成连续的 Y_2O_3 膜,如图 5(d) 所示,氧化物/基体界面的氧压将变大,内氧化继续进行,不能阻碍 Mg^{2+} 离子经过 MgO 膜及其中的裂缝扩散和蒸发,灾难性氧化仍不可避免。

从以上分析可见,形成选择性氧化的关键在于能否形成连续的内氧化膜,这主要取决于氧化膜/基体界面合金元素的浓度,浓度越大,越容易形成连续氧化膜。Wagner^[15] 提出了内氧化向外氧化转

变的理论模型,并给出了临界浓度判据:

$$N_B^0 \geq \frac{V_{all}}{V_{ox}} \sqrt{\frac{\pi K_p}{2D}} \quad (20)$$

式中 N_B^0 为合金基体中 B 组元的摩尔分数; V_{all} 为合金的摩尔体积; V_{ox} 为氧化物的摩尔体积; K_p 为 BO 的抛物线速度常数; D 为合金内的互扩散系数。

根据式(20),合金内的互扩散系数越大,形成选择性氧化所需的最低熔质浓度越小。合金中元素的扩散分为很多种,有体扩散、晶界扩散、表面扩散等,而对高温下的合金熔体来说,主要是体扩散起作用。具体到 Mg-Y 合金,当合金中 Y 含量低于约 7% 时, Y 对镁合金的燃点无显著影响,与纯镁相比只提高了约 40~50 K。但是随着 Y 含量的继续增加,合金的燃点开始明显上升,并当 Y 含量大于 10% 时,合金可以在 1173 K 的高温下保持 0.5 h 而不燃烧(见表 1)。可见,对 Mg-Y 合金,其 Y 含量大于 7% 时, Y 元素已经能够发生选择性氧化。但是,临界浓度判据只是选择性氧化对浓度的最低要求,要得到稳定生长的保护性氧化膜,合金基体

中活性元素的浓度必须高于这个浓度。所以,当Y含量小于10%时,即使开始形成了保护性 Y_2O_3 膜,随着氧化时间的延长,由于选择性氧化引起Y的消耗,而合金内部的扩散速度低于消耗速度时,氧化膜/合金界面处Y含量将小于7%,就不能及时弥补因生长应力或机械损伤等引起的氧化膜破损,所以仍然会发生燃烧。当Y含量大于10%时,就能保证进一步氧化时氧化膜/基体界面的浓度Y含量大于7%,所以其燃点很高。

3.3.2 Ca在Mg-Y合金中的第三元素效应

参照表1,加入微量的Ca元素后,提高Mg-Y合金燃点所需的Y含量就会大幅下降,而测试结果显示,其表面仍然形成了 Y_2O_3 膜,从上述选择性氧化的观点看,就是Ca的加入降低了从内氧化向外氧化转变的临界浓度。事实上,这种现象也发生在其它合金系中。如Ni-Al二元合金中只有铝含量超过约18%,才能生成稳定的 Al_2O_3 膜,但是若给其中加入Cr,如Ni-20Cr-2Al合金,Al含量仅2%,就可生成稳定的 Al_2O_3 膜,显然Cr作为第三元素起了重要作用。此外,在Cu-Zr-Al、Fe-Cr-Al及Co-Cr-Al等合金系中也发现有这种作用^[16, 17]。

Wagner对此类氧化行为作了解释,认为第三元素起到了“吸气剂(Getter)”的作用^[15],可以抑制氧向合金内部的扩散,从而抑制Y元素的内氧化。例如在Mg-Y-Ca合金中,氧化初期三种合金成分都参加了氧化反应,同时生成MgO、CaO和 Y_2O_3 ,而且MgO的生长仍然最快,覆盖住了CaO、 Y_2O_3 和基体。但是如果合金表面有足够多的Ca,就会与MgO发生置换反应生成较致密的混合膜层。如此则降低了氧化膜/基体界面上的氧分压,使合金在Y含量较低的情况下也可形成连续的 Y_2O_3 膜。Wagner^[15]认为,第三元素氧化的Gibbs自由能变化,应小于基体金属氧化的Gibbs自由能变化,而大于选择性氧化物的Gibbs自由能变化。从热力学计算结果可知, $0 > \Delta G^0(\text{MgO}) > \Delta G^0(\text{CaO}) > \Delta G^0(Y_2O_3)$, Ca完全满足第三元素的热力学条件。

作者认为,第三元素除了起“吸气剂”的作用外,还应该能增强选择性氧化元素的表面活性,促使其向表面偏聚。因为根据选择性氧化原理,即使刚开始能生成连续的氧化膜,但如果氧化膜/基体界面的合金元素浓度不够高,在接下来的氧化过程中,如果初生氧化膜遭到破坏,就得不到及时修

复,灾难性氧化仍然不可避免。

4 结论

1) Mg-3.5Y-0.8Ca合金能在1173 K时于大气中保温0.5 h而不燃烧,实现了镁合金在大气条件下的无保护熔炼。

2) 高温下Mg-3.5Y-0.8Ca合金表面生成了一层以 Y_2O_3 为主的氧化膜。

3) 干燥空气气氛中,在773、873和973 K下氧化时,Mg-3.5Y-0.8Ca合金的氧化动力学曲线遵循立方规律。

4) 选择性氧化与第三元素效应共同决定了在Mg-3.5Y-0.8Ca合金表面可生成以 Y_2O_3 为主的致密保护膜。

REFERENCES

- [1] 吕振宜, 翟春泉, 王渠东, 等. 压铸镁合金的应用现状及发展趋势[J]. 铸造, 1998, 12: 50-53.
LÜ Zhen-yi, ZHAI Chun-quan, WANG Qu-dong, et al. Application and developing tendency of die casting magnesium alloys[J]. Casting, 1998, 12: 50-53.
- [2] Brown R. Magnesium automotive meeting[J]. Light Metal Age, 1992, 50(5): 18-29.
- [3] 曾小勤. 阻燃镁合金及其阻燃机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2000.
ZENG Xiao-qin. Study on Ignition Proof Magnesium Alloy and Its Ignition Proof Principles[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2000.
- [4] Magers D. Global review of magnesium parts in automobiles[J]. Light Metal Age, 1997, 55(7): 60-72.
- [5] Czerwinski. Correlating the microstructure and tensile properties of a thixomolded AZ91D magnesium alloy[J]. Acta Mater, 1994, 49: 1225-1235.
- [6] Luo A, Pekguleryuz M. Review of cast magnesium alloy for elevated temperature applications[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 5259-5271.
- [7] 房灿峰, 张兴国, 于延浩, 等. 镁合金的性能、成形技术及其应用研究[J]. 金属热处理, 2006, 31(3): 12-16.
FANG Can-feng, ZHANG Xing-guo, YU Yan-hao, et al. Properties and forming technology of magnesium alloys and its application[J]. Heat Treatment of Met-

- als, 2006, 31(3): 12 - 16.
- [8] 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(2): 271 - 274.
HUANG Xiao-feng, ZHOU Hong, HE Zhen-ming. Research and development on ignition proof magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(2): 271 - 274.
- [9] Fan J F, Yang G C, Cheng S L, et al. Surface oxidation behavior of Mg-Y-Ce alloys at high temperature [J]. Metall Mater Trans A, 2005, A36: 235 - 239.
- [10] Czerwinska F, Zielinski-lipiec A, Pinet P J, et al. Correlating the microstructure and tensile properties of a thixomolded AZ91D magnesium alloy[J]. Acta Matter, 1994(49): 1225 - 1235.
- [11] Pekguleryuz M O, Avdesian M M. Effects of element from No. IV or V on the mechanics properties of magnesium alloys[J]. Light Metals, 1992, 42(12): 679 - 688.
- [12] Shigeru, Akiyama. Flame-resistant magnesium alloys by calcium[J]. Casting, 1994, 1: 38 - 45.
- [13] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 科学技术出版社, 1995: 113.
- ZHU Rì-zhang, HE Yè-dong, QI Huì-bin. High Temperature Corrosion and the Materials [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995: 113.
- [14] 翟金坤. 金属高温腐蚀[M]. 北京: 航天航空大学出版社, 1994: 189 - 191.
ZHAI Jin-kun. High Temperature Corrosion of Metals [M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1994: 189 - 191.
- [15] Wagner C. On the theory of scaling reactions[J]. Z Phys Chem B, 1933, B21: 42 - 57.
- [16] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 29 - 31.
LI Tie-fan. Oxidation and Hot Corrosion of Metals at High Temperatures [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003: 29 - 31.
- [17] 陈鸿海. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1993: 87.
CHEN Hong-hai. Theory of Metals Corrosion [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1993: 87.
- (编辑 陈爱华)