

[文章编号] 1004-0609(2000)05-0667-05

Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be 熔体表面氧化行为^①

曾小勤, 王渠东, 吕宜振, 丁文江, 卢晨, 朱燕萍, 翟春泉, 徐小平

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

[摘要] 在 Mg-9Al-0.5Zn 合金中添加 0.3% 铍, 镁合金液抗氧化性能得到极大提高, 可以直接暴露在大气中熔炼。X 射线衍射表明, 合金表面有结构远较氧化镁致密的氧化铍生成, 从而导致整个氧化膜致密程度提高。利用俄歇电子能谱(AES)进行氧化膜元素深度剖析发现, 在含 0.3% 铍的镁合金液表面生成的氧化膜可以分为 3 个亚层: 最外层为氧化铍层; 中间层为致密复合层, 由氧化铍、氧化镁和氧化铝组成; 内层为氧化膜向基体的过渡层。热力学分析表明, 氧化膜中的这种分层结构同镁的高蒸汽压以及自由能变化吻合。

[关键词] 氧化膜; 铍; 镁合金; 自由能

[中图分类号] TG146

[文献标识码] A

在镁合金中加入少量铍可以提高其在熔炼过程中的抗氧化性能^[1~3], 但是人们对于铍在镁合金液中的具体氧化行为有待进一步了解。胡忠等^[3]和王浩伟等^[4]认为, 铍在镁合金液表面富集, 表面铍含量要比熔体内部高一个数量级。山下次郎等^[5]在 Zn-Al-Cu-Mg 合金中加入 0.04% 铍发现, 在合金氧化皮最外层中原子浓度按铍、镁、铝、锌的顺序减小。Wikle^[6]和 Foerster 等^[7]的研究表明, 甚至在镁中添加 0.001% ~ 0.005% 铍都可以大大提高镁的抗氧化性能。

通常认为, 在液态镁合金中添加的少量铍会在表面富集, 氧化生成的氧化铍可以阻止镁合金剧烈氧化, 但我们通过研究 Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be 合金熔体表面氧化膜发现, 其氧化膜结构较复杂, 氧化过程也需要深入研究和探讨。

1 实验方法

用纯镁、纯锌和含铍 3% 的铝铍合金配制 Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be 合金, 在容量为 30 kg 的电阻坩埚炉中熔炼, 650 ℃时将部分合金液浇入尺寸为 100 mm × 150 mm 的石墨坩埚中(坩埚壁上已刷好涂料, 涂料成分为白垩粉 30%, 水玻璃 5% 和水 65%), 约 5 min 后合金液完全凝固。冷却后切取两块合金表面样品, 一块尺寸 20 mm × 20 mm × 10 mm, 在 RAX-10 型 X 射线衍射仪上进行表面物相鉴别, 2θ 角从 10°到 90°, 扫描速度为 2(°)/min; 另一块试样

尺寸 4 mm × 4 mm × 1 mm, 在 PHI550ESCA/SAM 型多功能电子能谱仪上进行表面氧化膜元素表面深度剖析(AES)。AES 分析参数为: 一次电子束电压 3 keV, 一次电子束电流 1 μA, 氦离子溅射速率约 30 nm/min, 电压 3 kV, 束流密度 100 μA/cm²。

2 实验结果

2.1 抗氧化性

高温下镁在空气中极活泼, 同时在氧化镁生成过程中放出大量热。如果镁合金在熔炼时未采取任何保护性措施, 将会剧烈氧化并最终导致燃烧。而本次研究表明, Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be 合金暴露在大气中熔炼和浇铸时, 没有出现镁的剧烈氧化燃烧, 与未加铍的 Mg-9Al-0.5Zn 合金相比, 加铍后的合金明显具有良好抗氧化性能。

2.2 物相鉴别

图 1 为 X 射线衍射峰图, 从中可看出氧化膜主要由 MgO、BeO 和 Al₂O₃ 组成, 同时由于氧化膜较薄, 除氧化物衍射峰外, 还出现了基体物质 Mg 和 Mg₁₇Al₁₂的衍射峰。

2.3 氧化膜内元素分布规律

图 2 是氧化膜元素深度剖析结果, 即合金液面氧化膜内元素在深度方向的浓度变化情况。利用 AES 微分谱, 可以采用以下公式近似计算得到

原子浓度^[8]: $c_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum \frac{I_q}{S_q}$, c_x 为元素 x 的原子

① [收稿日期] 1999-11-05; [修订日期] 2000-04-10

[作者简介] 曾小勤(1974-), 男, 博士研究生。

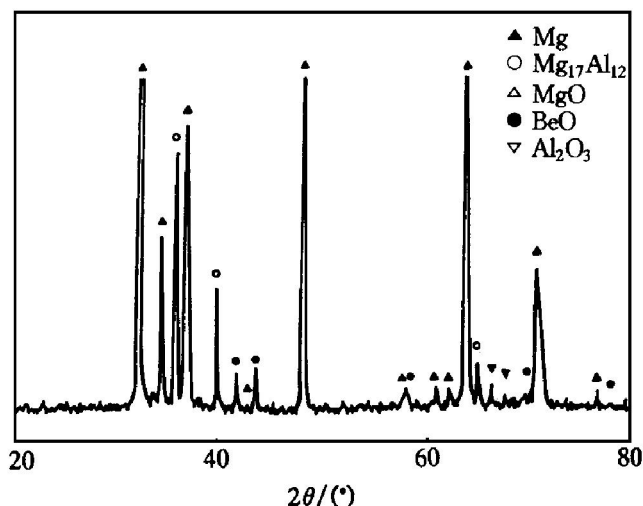


图 1 氧化膜 X 射线衍射分析结果

Fig. 1 XRD analysis of oxide film

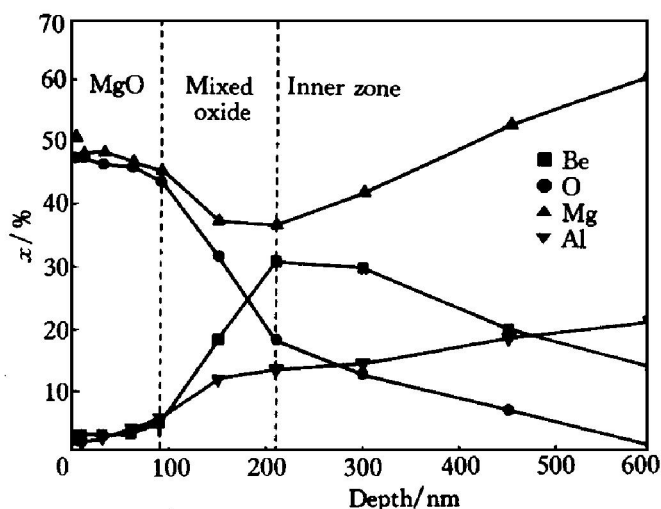


图 2 氧化膜内元素分布

Fig. 2 Distribution of elements in oxide film

浓度, I_x 和 S_x 分别为俄歇峰的峰-峰高和对应的灵敏度因子。

由图 2 可知, 从样品表面到 90 nm 之间, 氧和镁原子浓度均保持在 45% 左右, 在深度方向浓度变化很小, 因此可以认为这一层是氧化镁层, 同时在这一区域还含有少量铍和铝。从 90 nm 开始, 各元素原子浓度开始出现较大变化。氧浓度在 90 nm 到 210 nm 之间的区域下降非常迅速, 一直到 210 nm, 氧浓度下降才开始变得缓慢, 到深度为 600 nm 时氧基本消失。镁原子浓度从 90 nm 开始下降, 在 150 nm 时达到最低点, 此后浓度上升, 向合金实际镁含量靠近。在表面和溅射 90 nm 之间的区域, 铍原子浓度很低, 约在 3%~5% 范围内, 且浓度变化不明显, 溅射 90 nm 之后铍浓度快速增加, 到溅射 210 nm 时达到最大值, 然后缓慢降低。从表面到 90

nm 之间, 铝原子浓度和铍相近, 90 nm 以后, 铝浓度逐步上升。

3 分析与讨论

3.1 氧化膜组成及其对抗氧化性能的影响

通常可以用 P-B 比来表示氧化膜的致密度, P-B 比就是氧化物的体积与生成氧化物所消耗的金属的体积之比。MgO 的 P-B 比为 0.78, 小于 1, 也就是说氧化过程中体积收缩, 造成氧化膜多孔而不能阻止空气中的氧向合金液内部扩散; 而 BeO 和 Al_2O_3 的 P-B 比都大于 1 (分别为 1.68 和 1.27), 这两个氧化物形成时体积发生膨胀, 使氧化膜受到压应力而结构较致密。综合图 1 和图 2 的结果, 可知以上 3 种氧化物相互混合, MgO 的空隙被其它两种氧化物充填, 导致这一氧化层致密度提高, 阻止了氧向熔体扩散, 提高了合金液的抗氧化性能。

观察图 2, 进一步可以把合金液表面生成的氧化膜分成 3 个亚层, 即氧化镁层、致密复合层和内层。氧化镁层为从氧化膜表面到 90 nm 之间的范围, 主要由镁和氧组成, 铍和铝的原子浓度很低且随深度的变化很小。从 90 nm 到 210 nm 之间的区域为致密复合层, 氧原子的浓度迅速降低, 铍和铝原子的浓度迅速增加, 而镁原子的浓度降低到最低点后增加。导致镁浓度发生这种高-低-高转变的原因是, 随着深度增加, 氧化态的镁减少, 而金属态的镁出现且浓度迅速增加, 两种状态原子浓度的叠加使镁浓度先减少再增加。图 3 给出了镁的相关微分俄歇谱峰, 其中图 3(a) 和 (b) 为金属镁和氧化态镁的标准峰^[8], 图 3(c)~(f) 则分别为氩离子溅射 30, 90, 150 和 210 nm 后所得到的镁峰。从标准峰可以看出, 金属态 (1174 eV) 和氧化态 (1186 eV) 的镁峰动能相差很小, 两种状态同时存在时, 会相互叠加而难以区分。但是两种状态镁峰的峰形却有很大差别, 标准金属态镁峰上半峰峰高大大小于下半峰峰高, 而标准氧化态镁峰的上下半峰峰高接近。比较溅射 30, 90, 150 和 210 nm 后镁的峰形, 发现上半峰峰高逐渐变小, 因此可以肯定在这一区域发生了镁从氧化态到金属态的转变。中间层以下为内层, 内层中所有原子浓度变化相对前两层平缓, 其范围可认为是从 210 nm 到 600 nm。在这一区域, 氧原子缓慢降低到接近零, 铍和铝含量降低到接近合金实际成分, 镁含量增加到接近合金基体实际含量, 因此可以认为这一层是氧化膜向基体的过渡层。

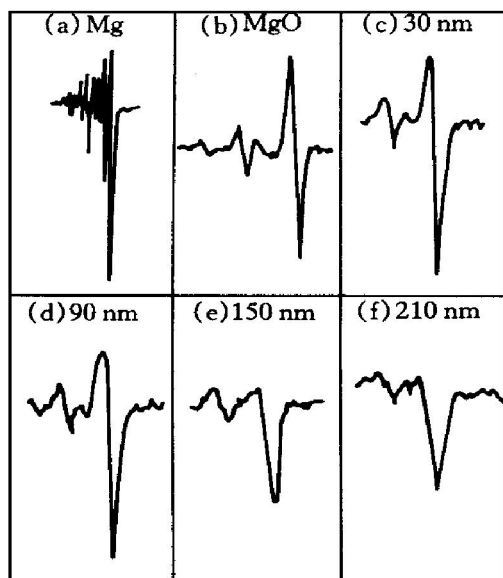


图 3 镁的相关俄歇峰

Fig. 3 Relative Auger peaks of Mg

通过以上分析, 可以知道合金液氧化膜致密程度的提高主要在于中间层内生成了氧化铍。

3.2 热力学分析

图 4 表示铍、铝、镁和锌四种元素的标准自由能与温度的关系^[5], 以此为基础, 并考虑到铍在镁中为表面活性元素, 氧化铍应当在氧化膜表面生成。但上述实验结果表明, 在氧化膜表层富集的是氧化镁, 而在氧化镁层以下才有较多氧化铍。这一结果可以从两方面进行解释: 一方面, 镁的蒸汽压相当高, 熔炼过程中合金液表面会产生大量镁蒸汽。这就导致在随后的氧化过程中, 镁蒸

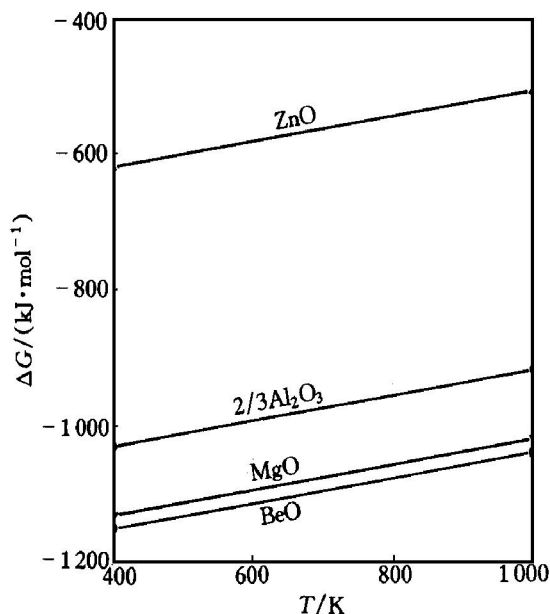
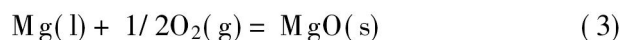
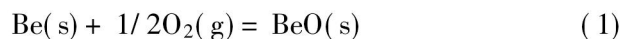


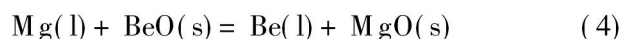
图 4 标准自由能变化

Fig. 4 Standard free energies of oxide formation of Be, Mg, Al and Zn^[5]

汽将会在氧化膜表面沉积下来, 并与吸附在熔体表面的氧反应生成氧化镁^[6, 7, 9~11]。由于氧化镁结构疏松, 空气中的氧很容易穿过氧化镁层, 使得整个氧化镁层氧和镁分布十分均匀, 没有明显浓度梯度, 还为内部继续氧化提供了充足的氧。在中间层中由于氧化膜变得致密, 氧原子难以通过, 因此中间层中的氧浓度急剧下降。另一方面, 表面氧化层的这种分层结构还可以从热力学进行解释。镁合金液氧化所涉及的反应有:



(3) + (2) - (1) 得到(4)



以上反应标准生成自由能与温度的关系式如下^[12]:

$$\Delta G_1^\ominus = -608200 + 97.70T \quad (5)$$

$$\Delta G_2^\ominus = 11700 - 7.53T \quad (6)$$

$$\Delta G_3^\ominus = -609570 + 116.52T \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_4^\ominus &= \Delta G_3^\ominus + \Delta G_2^\ominus - \Delta G_1^\ominus \\ &= 10330 + 11.29T \end{aligned} \quad (8)$$

由于 $\Delta G_4^\ominus$ 总是大于零, 因此在标准状态下, 镁置换氧化铍中的铍的反应不能进行, 但是在实际条件下则有可能发生。反应(4)的自由能变化为

$$\Delta G_4 = \Delta G_4^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{Be}} a_{\text{MgO}}}{a_{\text{Mg}} a_{\text{BeO}}} \quad (9)$$

式中 a_{MgO} , a_{Be} , a_{BeO} 和 a_{Mg} 分别为几种物质的活度, 以固态纯物质为标准态, 取 $a_{\text{MgO}} = 1$, $a_{\text{BeO}} = 1$, 由于计算多元体系的活度非常困难, 因此用原子摩尔分数代替活度直接进行估算, 则 ΔG_4 可表示为

$$\Delta G_4 = \Delta G_4^\ominus + RT \ln \frac{[\text{Be}]}{[\text{Mg}]} \quad (10)$$

在氧化初期阶段, 镁与铍同时被氧化。由于铍在合金液表面富集约 10 倍, 因此可以认为其表面浓度为 $0.003 \times 10 = 0.03$, 取 $T = 923 \text{ K}$, $[\text{Mg}] = 0.9$, $[\text{Be}] = 0.03$ 代入(10), 得到

$$\begin{aligned} \Delta G_4 &= 10330 + 11.29T + RT \ln(0.03/0.9) \\ &= -5333.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

可见在合金液表面的初期氧化发生后, 由于反应(4)的自由能变化小于零, 反应可以向正方向进行, 所以表面的镁还原氧化铍中的铍。铍被还原出来后从外层向中间层扩散, 在氧化镁层下层富集, 导致中间层(复合致密层)铍含量迅速增加。

如果 $\Delta G_4 = 0$, 则反应(4)将达到平衡状态。将

$T = 923 \text{ K}$ 和 $\Delta G_4 = 0$ 代入(10)得到

$$[\text{Be}]/[\text{Mg}] = 0.067 \quad (11)$$

取 $[\text{Mg}] = 0.9$ 并代入式(11)得到 $[\text{Be}] = 0.06 = 6\%$, 这就是置换反应达到平衡时铍含量的理论值。

观察图 2, 发现溅射 90 nm 之后镁浓度开始急剧下降, 铍含量开始急剧上升, 而这一转折点的铍原子浓度正好约为 6%, 与置换反应达到平衡时的铍含量值十分吻合, 因此认为 90 nm 深度位置正好是镁置换铍的反应达到平衡的位置。在这一位置以外, 由于镁不断还原氧化铍中的铍而使得氧化镁含量提高; 在这一位置内层, 铍可以还原氧化镁中的镁而使氧化铍的含量不断提高。以上两种效应导致氧化膜外层主要由氧化镁组成, 中间层主要由氧化铍组成的分层结构。铍浓度在溅射 210 nm 时达到峰值, 此后内层中氧含量减少, 各元素浓度逐渐与熔体内部元素浓度靠近。

3.3 氧化模型

通过以上分析, 可以用图 5 来描述合金液的氧化过程。首先, 铍在镁合金当中是表面富集元素, 它在熔体表面的浓度是内部浓度的 10 倍。在氧化初期阶段, 由于镁和铍具有相近的氧亲和力, 同时发生氧化。在随后的氧化膜生长过程中, 镁、铍和铝穿过氧化膜向外传输, 而氧原子则通过氧化膜向内传输。一方面, 在熔化温度以上, 镁具有高蒸汽压, 因此镁蒸汽会在氧化膜表层氧化沉积, 使氧化镁分布在外层; 另一方面, 在一定温度和浓度条件下, 氧化膜外层中生成的氧化铍被镁还原, 也导致氧化铍主要分布在氧化镁以下, 并且氧化镁和混合氧化层置换反应达到平衡。外层氧化镁结构疏松, 氧和镁的浓度十分均匀, 中间混合层结构致密, 氧扩散受阻导致浓度逐渐降低。

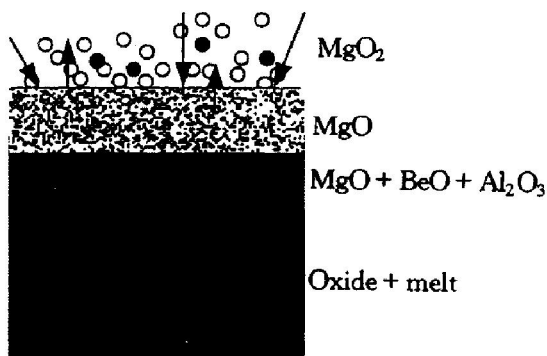


图 5 氧化模型

Fig. 5 Oxide film model

4 结论

1) $\text{Mg}-9\text{Al}-0.5\text{Zr}-0.3\text{Be}$ 合金在液态温度条件下, 表面形成致密的氧化膜, 使得合金可以直接暴露在大气中熔炼。氧化膜由外向内可以依次分为氧化镁层、中间致密复合层(氧化铍、氧化镁和氧化铝的混合物)和内层(向熔体过渡层)。

2) 导致氧化膜分层结构的原因主要有两个: 一是镁具有高的蒸汽压, 一是镁与氧化铍的置换反应。在氧化膜中富氧化镁层和中间致密复合层的交界处, 镁置换氧化铍中的铍的反应达到平衡, 此时铍的摩尔分数约为 6%。在这一界面外层, 镁可以置换氧化铍中的铍, 在这一界面内部, 铍可以置换氧化镁的镁。

3) 内层氧化膜的元素含量逐渐向基体元素含量接近。离表面 600 nm 后, 氧化物已经基本上不存在。

[REFERENCES]

- [1] LU Shirsun(陆树荪). Casting and Melting of Nonferrous Alloys(有色金属铸造及熔炼) [M]. Beijing: Defense Industry Press, 1983. 185.
- [2] Houska C. Effect of beryllium in aluminum and magnesium alloys [J]. The Process Techniques of Light Alloys, 1990(10): 11.
- [3] HU Zhong(胡忠), ZHANG Qixun(张启勋) and GAO Yixi(高以熹). Techniques and Quality Control of Aluminum and Magnesium Alloys(铝镁合金铸造工艺及质量控制) [M]. Beijing: The Aviation Industry Press, 1990. 66.
- [4] WANG Haowei(王浩伟), SHANG Baolu(商宝禄) and ZHENG Laifu(郑来苏). Be 在 C/Mg 复合材料中的界面作用 [J]. Evolution of Materials Science(材料科学进展), 1992, 6(5): 455.
- [5] Yamashita J and Kunni M. Effects of beryllium on dross and porosity formation in $\text{Zr}-\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mg}$ cast alloys [J]. J Jpn Foundry Soc, 1996, 68(3): 249.
- [6] Wickle K G. Improving aluminum castings with beryllium [J]. AFS Transactions, 1978, 119: 513-518.
- [7] Foerster G. A new approach to magnesium die casting [J]. Advanced Materials & Processes, 1998, 154(4): 79-81.
- [8] Davis L E, MacDonald N C, Palmberg P W, et al. Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd ed [M]. Minnesota: Physical Electronics Industries Divi-

- sion, 1976.
- [9] Nylund A, Mizuno K and Olefjord I. Influence of Mg and Si on the oxidation of aluminum [J]. Oxidation of Metals, 1998, 50(3/4): 309– 325.
- [10] Zayan M H, Jamjoom O M and Razik N A. High temperature oxidation of Al-Mg alloys [J]. Oxidation of Metals, 1990, 34(3/4): 323– 333.
- [11] Zayan M H. Model for nonprotective oxidation of Al-Mg alloys [J]. Oxidation of Metals, 1990, 34(5/6): 465– 472.
- [12] LIANG Ying-jiao(梁英教) and CHE Yin-chang(车荫昌). Handbook of Inorganic Thermodynamics Data(无机热力学数据手册) [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993. 449– 466.

Oxidation behavior of beryllium on Mg-9Al-0.5Zn alloy melt

ZENG Xiao-qin, WANG Qu-dong, LÜ Yi-zhen, DING Wen-jiang,
LU Chen, ZHU Yan-ping, ZHAI Chun-quan, XU Xiao-ping
(School of Materials Science and Engineering,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China)

[Abstract] After adding 0.3% beryllium, the oxidation resistance of the liquid magnesium alloy Mg-9Al-0.5Zn was enhanced greatly and it even can be melted exposing to air. X-ray diffraction indicated that beryllium oxide, which was much compacter and tougher than magnesia, formed on the melt surface. AES depth profile analysis showed that the surface oxide film could be divided into three sub-layers. The outside layer was mainly made up of magnesia, the middle layer, which consisted of beryllium oxide, magnesia and aluminum oxide, was compound and compact, the inside layer was a transition layer to substrate. Thermodynamic analysis indicated that the structure of the surface oxide film was accordant to the change of free energy and high vapor pressure of magnesium.

[Key words] oxide film; beryllium; magnesium alloy

(编辑 彭超群)