

[文章编号] 1004- 0609(2000) 06- 0847- 06

Be 和 Ca 对 Mg-9Al-0.5Zn 合金表面氧化行为的影响^①

赵云虎, 曾小勤, 丁文江, 王渠东, 朱燕萍

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

[摘 要] 镁合金熔炼时会发生剧烈的燃烧, 因此必须采取有效的措施对其加以保护。合金化阻燃是一种理想的阻燃方法。从热力学角度对镁合金元素氧化方式的差异作出了解释, 并采用统一的氧化模型分析了两种氧化膜的形成过程。研究表明, 添加少量的 Be 或 Ca 可以提高 Mg-9Al-0.5Zn 合金的燃点。但是, 两种合金中基体元素 Mg 与合金元素 Be 和 Ca 的氧化方式并不相同。加入 Be 后, Mg 发生外氧化, Be 发生内氧化。加入 Ca 后, Ca 发生外氧化, Mg 发生内氧化, 因此合金表面氧化膜的物相组成和元素分布也不相同。

[关键词] 铍; 钙; 镁合金; 热力学

[中图分类号] TG 142

[文献标识码] A

镁合金具有高的比强度、比刚度和减震性, 并且易切削、易成型, 因此在汽车及航空航天领域具有广阔的应用前景^[1, 2]。但是, 普通的镁合金在熔炼时会发生剧烈的燃烧, 因此必须采取有效措施对其加以保护。常用的阻燃方法为熔剂保护^[3]和 SF₆ 混合气体保护^[4]。

相对而言, 合金化阻燃是一种更理想的阻燃方法, 其机理是在合金中添加特定的合金元素来影响合金氧化的热力学反应与动力学过程, 形成具有保护作用的致密的氧化膜, 达到阻止合金剧烈氧化的目的。与熔剂保护和 SF₆ 气体保护相比, 合金化阻燃可以消除熔剂夹杂, 提高合金的力学性能与抗腐蚀性, 消除有害气体对大气的破坏。

Be 是一种有效的阻燃元素。文献[5]指出: Mg-7.1Al-0.71Zn-0.05Mn 合金中加入 0.007%~0.01% 的 Be 并且用 N₂ 保护熔化后, 可直接在空气中浇注而不发生燃烧。文献[6]指出, BeO 填充于 MgO 中, 提高了氧化膜的致密度, 起到了有效的阻燃作用。Ca 也是一种有效的镁合金阻燃元素。Sakamoto 等在镁合金中添加 Ca 后发现合金的抗氧化性提高, 合金表面形成了由 CaO 层和 CaO 与 MgO 的混合层组成的氧化膜, 起到了阻燃作用^[7~9]。但是, 对于加入这两种元素后合金表面的氧化行为以及具有保护作用的氧化膜的形成过程等问题, 有关文献中并未作深入分析。

本文作者对加入 Be 和 Ca 后合金在高温下生成的氧化膜进行了组成相分析和深度化学成分分析,

结合热力学原理对基体元素 Mg 和合金元素 Be, Ca 在两种合金中的氧化方式进行了讨论, 并用一种统一的氧化动力学模型分析了氧化膜的形成。

1 实验方法

用纯铝、纯镁、纯锌、纯钙、Al-3Be 合金等配制成 AZBe 和 AZCa 合金, 其化学成分列于表 1。实验装置如图 1 所示。加热介质为铝液, 用其保证升温速度与加热环境的稳定。试样为 $d3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的圆柱, 由铸件直接加工而成, 表面粗糙度为 5 级。将加热到 700℃和 900℃时未发生燃烧的试样取出并快速水冷, 得到完好的有保护作用的氧化膜。分析用的样品直接取自试样表面, 尺寸为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。用 D/max IIIA 型 X 射线衍射与带氦离子溅射的俄歇电子谱(AES, PHI550ESCA/SAM 型多功能表面分析仪)对氧化膜的物相组成和化学成分进行定性分析。实验参数列于表 2 和表 3。

表 1 实验用合金的化学成分(%)

Table 1 Chemical compositions of alloys used in experiment (%)

Alloy	Al	Zn	Be	Ca	Mg
AZBe	9	0.5	0.16	—	Balance
AZCa	9	0.5	—	3	Balance

2 实验结果

2.1 XRD 分析结果

① [收稿日期] 1999- 12- 09; [修订日期] 2000- 03- 18

[作者简介] 赵云虎(1975-), 男, 硕士。

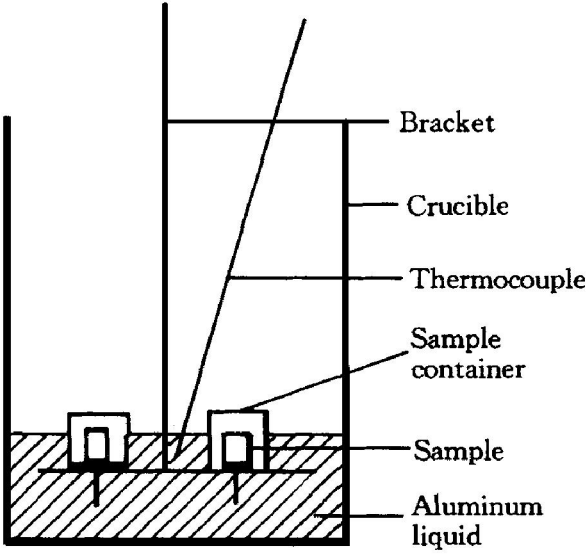


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic graph of experiment setting

表 2 XRD 实验参数

Table 2 Experiment parameters of XRD

Target	V_f / keV	I_f / mA	Scanning speed /[$(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$]	Scanning step /($^\circ$)
Cu	35	20	4	0.01

表 3 AES 实验参数

Table 3 Experiment parameters of AES and Ar^{2+} cation sputtering

E_p / keV	I_p / μA	V_{MOD} / eV	V_{MULT} / V	RC
3	1	3	1 500	Off
SENS	p / nPa	p_{Ar} / μPa	U_V / kV	J_f / ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
40	13.3	13.3	3	100x

如图 2 和图 3 所示, AZBe 合金表面生成的氧化膜主要由 MgO 和 BeO 组成, 而 AZCa 表面形成的氧化物是 CaO 和 MgO , 由于氧化膜很薄, 也能检测到基体中 Mg 和 Al 。

2.2 AES 分析结果

从溅射不同时间后的 AES 图谱中采用半定量的方法^[10]得到了氧化膜中各元素的分布曲线, 这些曲线定性地显示了不同化学价态的各种元素在氧化膜中的变化趋势。

图 4 所示是 AZBe 合金氧化膜的分析结果。可以将氧化膜分为三层: 外层主要是 MgO , 次外层是 MgO 和 BeO 组成的混合层, 内层是 BeO , Mg 和 Al 。外层中 Mg^{2+} 含量基本恒定, 从次外层开始下降, 在内层中降到最小。外层中 Be^{2+} 很低, 从外层与次外层的界面开始不断增加, 在次外层与内层的界面处达到最大, 然后又降低。 O^{2-} 在外层和次外层中基本保持稳定, 从内层开始下降, 最终在基体中变为零。 Mg 和 Al 在外层和次外层中几乎没有, 进入内层后迅速增加, 最终将达到基体浓度。

图 5 所示是 AZCa 合金表面氧化膜的分析结果: 外层主要是 CaO , 次外层是 CaO , MgO 组成的混合层, 内层是 MgO , Mg 和 Al 。 Mg^{2+} 在外层中很少, 进入次外层后逐渐增加。在次外层与内层的界面达到最大, 而后又逐渐降低。 Ca^{2+} 在外层的含量基本不变, 从外层与次外层的界面开始逐渐降低, 内层中 Ca^{2+} 降到最低。外层和次外层中 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的总量基本保持不变, 与此对应的 O^{2-} 的摩尔分数也保持稳定。 O^{2-} 从次外层与内层的界面进入下降阶段。原子态 Mg 经过在外层和次外层的缓慢增长之后在内层中迅速上升。整个氧化膜中 Al

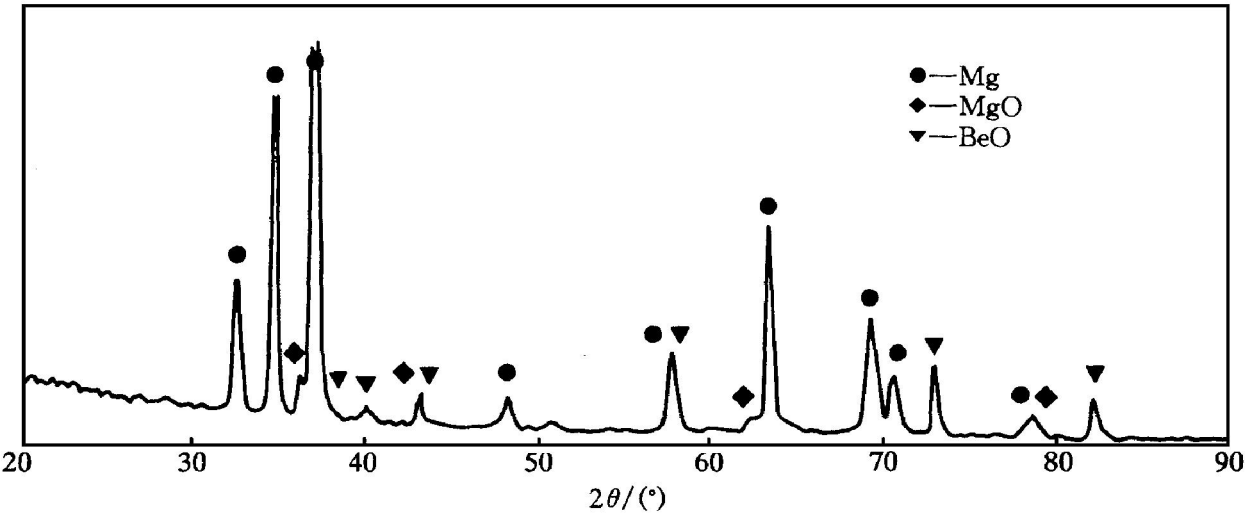


图 2 AZBe 合金表面氧化膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of oxide film formed on surface of AZBe alloy

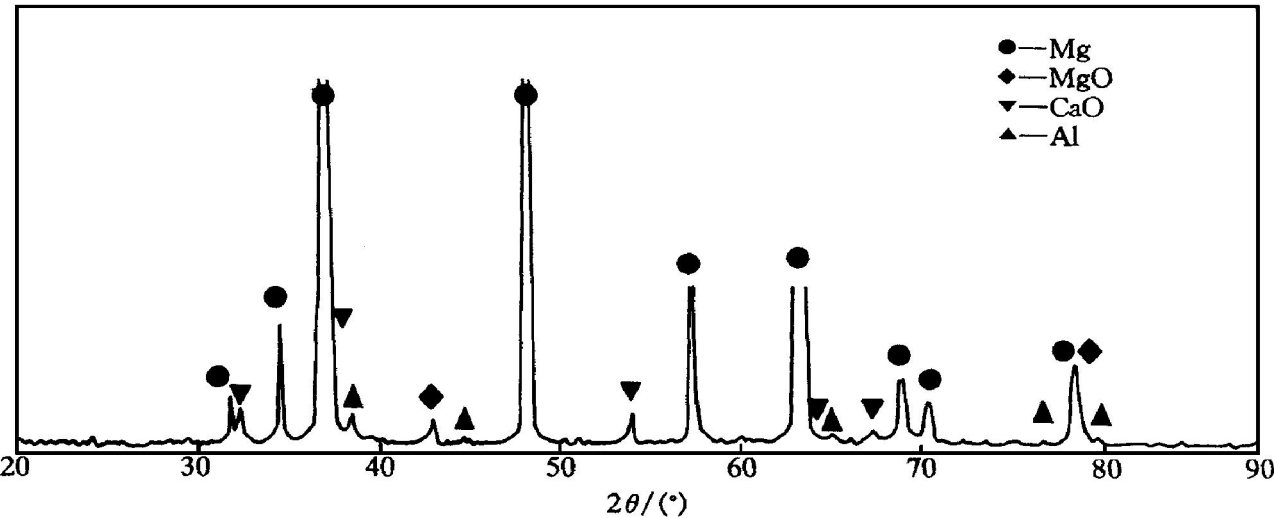


图 3 AZCa 合金表面氧化膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of oxide film formed on surface of AZCa alloy

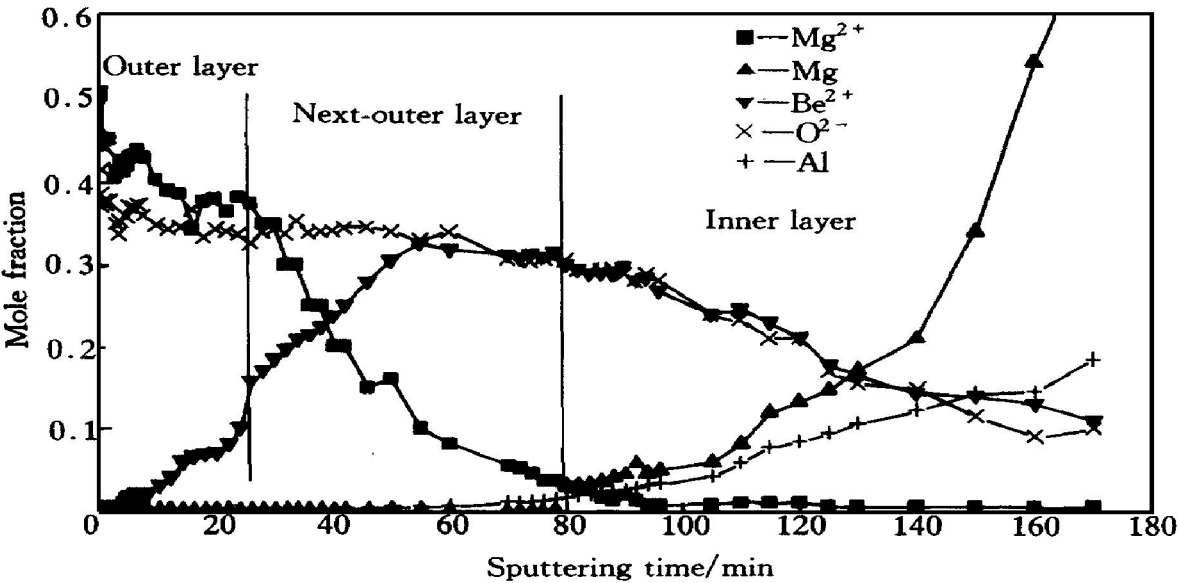


图 4 AZBe 合金表面氧化膜中各种元素的浓度分布

Fig. 4 Mole fractions of different elements in oxide film formed on surface of AZBe alloy

始终以原子形式存在, 在外层和次外层中缓慢增加, 在内层的上升速度加快, 最终将达到基体浓度。

3 结果分析

AZBe 合金的表面氧化膜主要由 MgO 和 BeO 组成, AZCa 由 MgO 和 CaO 组成。基体元素 Mg 和合金元素 Be, Ca 在氧化膜中的存在形式、分布状况和变化趋势有明显的差别。这是因为在 AZBe 合

金和 AZCa 合金表面氧化膜的形成过程中, 各种元素的氧化行为是完全不同的。

在实验条件下, 氧化膜的形成不仅经历了温度的变化, 而且经历了试样从固态到液态的转变, 因此其结构和成分有可能发生变化。为了简化问题的讨论, 假设氧化膜的某一部分形成后其成分和结构就不再发生变化, 只有氧化膜的厚度随时间推移而不断增加。在此条件下定性讨论合金氧化的热力学反应与动力学过程。

3.1 热力学分析

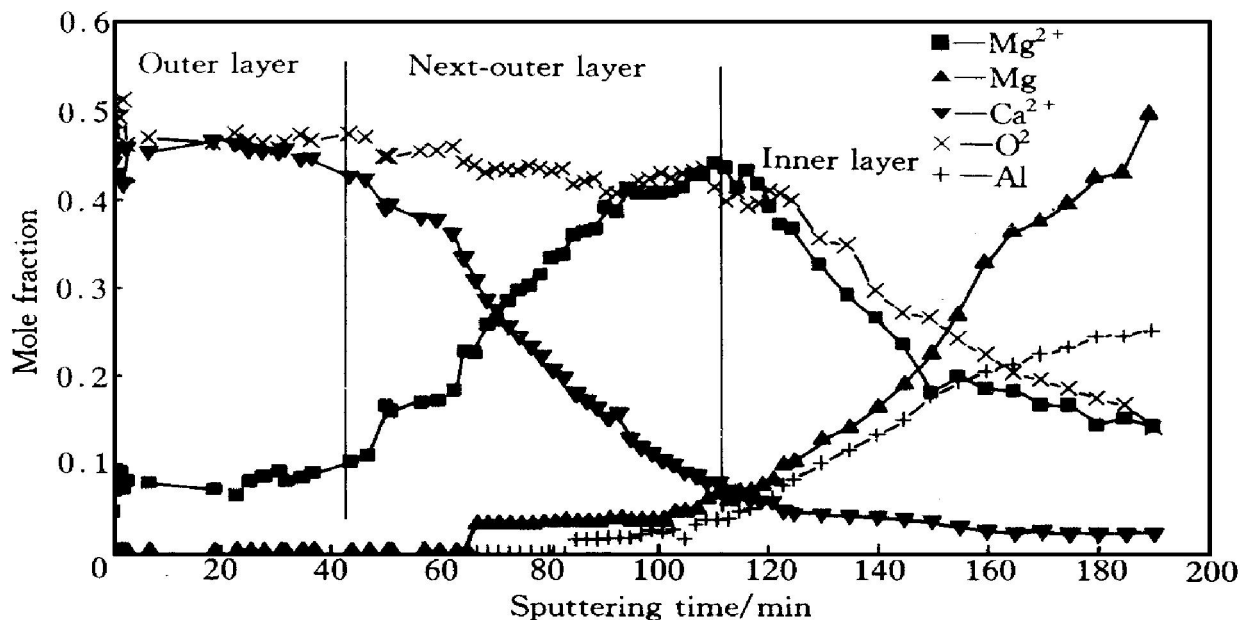


图5 AZCa合金表面氧化膜中各种元素的浓度分布

Fig. 5 Mole fractions of different elements in oxide film formed on surface of AZCa alloy

因为氧化膜中并没有 Al 和 Zn 的氧化物生成, 所以在以下的热力学和动力学分析中不考虑 Al 和 Zn 的作用, 将实际的合金简化为 A-B 二元合金体系, A 为基体元素, B 为合金元素。

假设 A, B 的氧化物只有 AO 和 BO, 考虑合金表面的氧化还原反应:



该反应的

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_A \cdot a_{BO}}{a_B \cdot a_{AO}} \quad (2)$$

假设:

1) AO 与 BO 为纯物质, 并且互不相溶, 则 $a_{BO} = 1$, $a_{AO} = 1$;

2) 合金体系中各组元的活度近似等于其摩尔分数;

3) 合金表面的元素组成与基体中相同, 则 $a_A = [A]$, $a_B = [B]$ 。

取 $T = 800 \text{ K}$, 则根据参考文献[11]的热力学数据可以得到:

1) AZBe 合金中 $[Be] = 0.27$, $[Mg] = 91.20$, $\Delta G = 35714$, $J > 0$;

2) AZCa 合金中 $[Ca] = 1.85$, $[Mg] = 89.76$, $\Delta G = -6731$, $J < 0$ 。

由此可见, 在上述假设条件下, AZBe 表面反应(1)不能正向进行, Be 不可能发生选择性氧化形成单独的 BeO 氧化层, 外层只能生成 MgO。但是在 AZCa 表面, 该反应能正向进行, Ca 发生选择性氧化生成 CaO。由此可以解释两种合金中 Mg 和

Be, Ca 不同的氧化方式。

3.2 动力学分析

考虑上述 A-B 二元合金体系的氧化动力学模型, 假设:

- 1) 氧化膜生长主要依靠氧向内的扩散;
- 2) 氧化膜分为三层, 外层完全由外氧化生成, 内层中只发生内氧化, 次外层为过渡层;
- 3) 最外层为疏松层, 氧的摩尔分数保持恒定, 内层为致密层, 氧向内的扩散形成浓度梯度;
- 4) 氧离子浓度等于所有阳离子浓度的和。

该体系的氧化过程可以有如下两种形式, 分别对应 AZBe 合金 AZCa 合金表面氧化膜的形成过程。

3.2.1 A 发生外氧化, B 发生内氧化

外层中基体元素 A 氧化生成单独的 AO 氧化层。氧向内扩散, AO 不断生成, 氧化层厚度增加, 因此 A 的浓度会逐渐下降, B 则在氧化层下富集, 浓度不断上升。当 A, B 组元达到一定的比例时, 反应(1)达到平衡, AO 和 BO 同时生成, 氧化膜由此进入次外层, 即过渡层。该层中 AO 的含量开始下降, BO 的含量则从 0 开始上升。因为外层和过渡层疏松, 所以 O^{2-} 的摩尔分数在这两层中保持恒定。在过渡层与内层的界面, AO 的含量变为 0, 从此只有 B 发生内氧化。由于内层致密, 氧离子因扩散形成浓度梯度, 所以 BO 的含量逐渐下降。在扩散作用下, A 和 B 原子的摩尔比从 0 开始增加。在氧化膜/基体界面, BO 的含量变为 0 时, A 和 B 原子的摩尔比达到基体含量。最终形成的氧化膜如图 6(a) 所示。

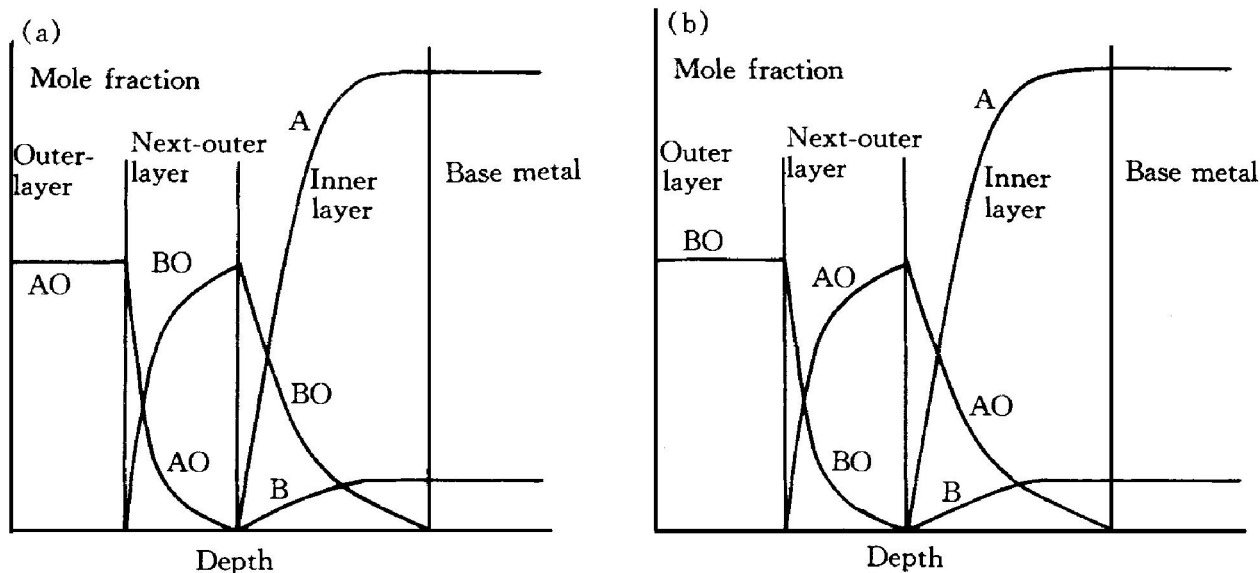


图6 A-B二元合金生成的氧化膜示意图

Fig. 6 Schematic graph of oxide film formed on surface of A-B binary alloy

(a) —A oxidized outer, B oxidized inner; (b) —A oxidized inner, B oxidized outer

将图4的AES分析结果与图6(a)进行对比,可以得到:

1) AZBe合金中Mg发生外氧化生成的MgO对应外层的AO,氧化物的含量基本保持稳定;

2) 图4的次外层与图6中的过渡层相对应。MgO逐渐减少,BeO逐渐增加,二者的变化趋势与AO和BO的变化趋势一致;

3) 在图4的内层,MgO的含量降至最低,并趋向于0,BeO则从次外层与内层的界面处的峰值开始下降;图6(a)内层中没有AO存在,BO也从过渡层与内层的界面处的最大值逐渐减少,金属Mg的变化和A组元的变化基本相同。AZBe合金表面溅射结束时还没有达到基体,Be在基体中的浓度又很低,所以没有发现金属Be。

3.2.2 A发生内氧化,B发生外氧化

在这种氧化方式下,生成的氧化膜的结构如图6(b)所示。

AZCa合金中B组元Ca在最外层发生外氧化,形成外层的CaO层,基体元素Mg在内层发生内氧化,CaO和MgO组成混合的过渡层。将图5与图6(b)比较后可知,AZCa合金氧化膜中各种元素分布的AES分析结果与图6(b)的模型也相当吻合。

由此可见,在上述氧化模型中得出的氧化膜的组成与AZBe和AZCa合金表面氧化膜的实验分析结果十分符合,因此应用该模型可以对氧化膜的形成过程作出合理的解释。

4 结论

1) AZBe合金表面的氧化膜中生成的氧化物是BeO和MgO;

2) AZCa合金表面的氧化膜中生成的氧化物是MgO和CaO;

3) AZBe合金的氧化过程中,Mg发生外氧化,在氧化膜最外层形成MgO层,Be发生内氧化,在MgO之下形成含BeO的氧化层;

4) AZCa合金氧化时,Ca发生外氧化,形成单独的CaO层,在CaO之下内氧化生成MgO;

5) 采用本文的氧化模型可以合理地解释合金表面两种不同氧化膜的动力学形成过程。

[REFERENCES]

- [1] Decker R F. The renaissance in magnesium [J]. Advanced Materials & Processes, 1998, 98: 31–33.
- [2] Ruden T J and Albright D L. Magnesium castings for automotive application [J]. Advanced Materials and Processes, 1994, 6: 28–32.
- [3] ZHAI Chun-quan, DING Wei-jiang, XU Xiaoping, et al. Development of new type hazardless fluxes used in the melting Mg alloys [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 1997, (4): 48–50.
- [4] Erickson S C, King J F and Mellerud T. Conserving SF₆ in magnesium melting operations [J]. Foundry, 1998, 126(6): 38–44, 49.
- [5] Foerster G S. [P]. United states patent, Patent Number: 4543234, 1985.
- [6] Wickle K G. Improving aluminum casting with beryllium [J]. AFS Transactions, 1978, 119: 513–518.
- [7] Sakamoto M. Mechanism of non-combustibility and Ignition of Ca-bearing Mg melt [A]. Proceedings of the Fifth Asian Foundry Congress [C]. Nanjing: Southeast

- University Press, 1997.
- [8] Sakamoto M and Akiyama S. Suppression of ignition and burning of molten Mg alloy by Ca-bearing stable oxide film [J]. Journal of Materials Science Letters, 19, 16: 1048– 1050.
- [9] CHANG Si-Young, Tezuka H and Kamio A. Mechanical properties and structure of ignition-proof Mg-Ca-Zr alloys produced by squeeze casting [J]. Materials Transactions, JIM, 1997, 38(6): 526– 535.
- [10] Davis L E, MacDonald N C, Palmberg P W, et al. Handbook of Auger Electron Spectroscopy (2nd Ed) [M]. Minnesota: Physical Electronics Industries Division, 1976.
- [11] LIANG Ying-jiao(梁英教) and CHE Yin-chang(车萌昌). Handbook of Inorganic Thermochemistry Data(无机热力学手册) [M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993.

Effects of Be and Ca on surface oxidation behaviors of Mg-9Al-0.5Zn alloy

ZHAO Yun-hu, ZENG Xiao-qin, DING Wen-jiang, WANG Qu-dong, ZHU Yan-ping
(College of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200030, P. R. China)

[Abstract] When being melted, magnesium alloys were prone to burn heavily, so special measures must be taken to protect it from ignition. Alloying is a effective method to keep magnesium alloy from burning intensively. In terms of thermodynamic principle, the different oxidation behaviors of these two kinds of alloys were analyzed. The thermodynamic forming processes of the oxide films were also explained by constructing a simplified model. When alloy elements of Be and Ca were added, the ignition-proof property was improved significantly. The structure and chemical compositions of the oxide film were investigated by XRD and AES. The results revealed that Be is oxidized under the MgO layer and Ca is oxidized in the outmost layer.

[Key words] beryllium; calcium; magnesium alloy; thermodynamics

(编辑 何学锋)