

微量稀土合金化对 AZ80 镁合金高温氧化动力学的影响

曹泽宇 王廷之 乐启炽 黄卓寒 冯超琦

(东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室)

摘要 研究了微量稀土对 AZ80 镁合金高温氧化动力学及氧化膜特征的影响。采用熔铸法制备了 AZ80、AZ80-0.32Y、AZ80-0.47Gd 和 AZ80-0.38Nd(质量分数,%)合金;测定合金第二相熔点,进行等温氧化试验;观察铸态组织和氧化膜层的形貌。结果表明,微量稀土的添加没有提高 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的熔点,但在组织中生成 Al₂Y、Al₂Gd 和 Al₂Nd 高温熔点相,一定程度消除了 β 相,提升了 AZ80 镁合金的高温抗氧化能力。此外,稀土元素的添加能改善合金的氧化成膜性并促进氧化层的致密化。

关键词 AZ80 镁合金;稀土;高温氧化;氧化动力学

中图分类号 TG146.22;TG146.4⁺5

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.06.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Trace Rare Earth Alloying on High Temperature Oxidation Kinetics of AZ80 Magnesium Alloy

Cao Zeyu, Wang Tingzhi, Le Qichi, Huang Zhuohan, Feng Chaoqi

(Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University)

Abstract: The effects of trace rare earth alloying on the oxidation kinetics and oxide film characteristics of AZ80 magnesium alloy were analyzed at high temperature. AZ80, AZ80-0.32Y, AZ80-0.47Gd and AZ80-0.38Nd(mass fraction,%) alloy were prepared by melting and casting method. Melting point of the second phase in the alloy was measured, and the isothermal oxidation experiment was carried out. The as-cast microstructure and the oxide film of the alloy were observed. The results reveal that the addition of trace rare earth elements cannot increase the melting point of β -Mg₁₇Al₁₂ phase, however the high temperature melting point phases of Al₂Y, Al₂Gd and Al₂Nd are generated in the matrix, which eliminate the β phase to some extent and improve the high temperature oxidation resistance of AZ80 magnesium alloy. Moreover the addition of rare earth elements can improve the oxidation film formation of the alloy and promote the densification of the oxide layer.

Key Words: AZ80 Magnesium Alloy, Rare Earth, High-temperature Oxidation, Oxidation Kinetics

镁合金因其密度小、比强度和比刚度高、阻尼性能好、易于切削加工、热导率高,同时易于回收、美观环保

等特点,在航空航天、汽车、电子产品等领域中得到广泛应用^[1~4]。铸造镁合金主要采用压铸生产,力学性能较

收稿日期:2021-08-16;修改稿收到日期:2021-10-22

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划资助项目(2021110145058);中央高校基本科研业务专项资金资助

第一作者简介:曹泽宇,男,2001 年出生,本科生,沈阳(110819),E-mail:1790539523@qq.com

通信作者:乐启炽,男,1968 年出生,教授,沈阳(110819),E-mail:qichil@mail.neu.edu.cn

引用格式:曹泽宇,王廷之,乐启炽,等.微量稀土合金化对 AZ80 镁合金高温氧化动力学的影响[J].特种铸造及有色合金,2022,42(6):754-761.

CAO Z Y, WANG T Z, LE Q C, et al. Effects of trace rare earth alloying on high temperature oxidation kinetics of AZ80 magnesium alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(6):754-761.

[9] 张克伟,余欢,刘宏亮,等. Si 含量对高强高韧 7050 铝合金组织和力学性能的影响[J]. 上海交通大学学报,2013, 47(11): 1 712-1 716.

[10] 代晓腾,马鸣龙,张奎,等. Ce 对铸态 Mg-6Zn 合金组织与导热性能的影响[J]. 材料工程,2020, 48(1): 92-97.

[11] GAO X, NIE J F. Structure and thermal stability of primary intermetallic particles in an Mg-Zn casting alloy[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(7): 655-658.

[12] MULAZIMOGLU M H, DREW R, GRUZLESKI J E. The electrical conductivity of cast AlSi alloys in the range 2 to 12.6 wt pct silicon[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1989, A20

(3): 383-389.

[13] MBUYA T O, ODERA B O, NGANGA S P. Influence of iron on castability and properties of aluminium silicon alloys: Literature review[J]. International Journal of Cast Metals Research, 2003, 16(5): 451-465.

[14] 谈淑咏,杜舜尧,王晓慧,等. Sr 变质及固溶时效对 Al-Si 合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺,2015, 44(22): 190-193.

[15] 张瑞忠,张保存,邹纯,等. 高导热 AlSi12Fe 铸造铝合金的组织 and 性能[J]. 轻合金加工技术,2018, 46(8): 18-23.

(编辑:栗万仲)

差,且容易产生缺陷。而变形镁合金通过挤压、轧制、锻造,细化晶粒减少缺陷,使得其具有优异的力学性能。AZ 系镁合金就是典型的变形镁合金,其中 AZ80 合金因其成本低、强度较高被广泛使用。近年来,研究者对 AZ 系镁合金稀土微合金化后的组织、力学性能以及耐蚀性能进行了大量的研究。稀土与镁的晶体结构相似,在镁合金中的固溶度较大,利于固溶强化提升镁合金的力学性能。在镁合金中加入微量稀土,可以形成金属间化合物并细化晶粒,改善合金的力学性能^[5]。朱琼等^[6]指出,在 AZ80 合金中加入 2% 的 Gd、Nd 可以使其抗拉强度增大;WANG Y X 等^[7]指出,在 AZ80 中添加 1.0% 的 Nd,可以使晶粒尺寸从 448 μm 细化至 125 μm ,力学性能得到改善;卜繁强等^[8]指出,AZ80 镁合金中加入 Y、Gd 后可以改变合金织构,提高合金的强度。对于耐蚀性能,李高林等^[9,10]研究发现,0.2% 的 Nd 的加入提高了 AZ80 镁合金的腐蚀电位,降低了腐蚀电流密度,减小了腐蚀速率,还指出 Y 的添加可以提高 AZ80 镁合金的平衡电位和腐蚀电位,尤其是含 0.5% 的 Y 的合金耐蚀性能较好。虽然综合性能得到显著提高,镁合金获得了越来越多的应用机会,但对镁合金的抗氧化性能的关注度不高。Mg 与 N 和 O 的亲合力大,室温下抗氧化能力不足,450 $^{\circ}\text{C}$ 以上易燃^[11~14],这限制了镁合金的推广和应用。有的国家禁止商用飞机舱内使用镁合金材料,原因是镁合金在明火或其他热源下稳定性、安全性差^[15]。直到发现 WE43 镁合金满足安全要求^[16],镁合金的使用禁令才得以解除。这使人们意识到提高抗氧化性能,以满足高温环境对镁合金的要求十分重要。

改善镁合金抗氧化性能的方法通常有合金化和表面改性两种,表面改性有离子镀、化学镀等^[2,12,14],其成本高且保护膜自修复能力差,相比而言合金化是更好的途径^[17~19]。稀土 Y、Gd、Nd 微合金化可以有效改善 AZ80 镁合金的力学性能、耐蚀性能,但对其抗氧化性能的影响研究报道较少。另有,许多研究者报道了 Mg-Nd 和 Mg-Y 二元合金的氧化行为^[11,13],而 Y、Gd、Nd 对成分更为复杂的 AZ80 镁合金抗氧化性能的影响却鲜有报道。综上所述,本课题选择 AZ80 镁合金,并向其中添加微量稀土元素 Y、Gd、Nd(0.5% 以下),研究微量稀土合金化对 AZ80 镁合金高温氧化动力学的影响及机理,以期开发具有良好抗高温氧化性能的镁合金提供参考。

1 试验设备与过程

采用质量分数均大于 99.99% 的纯 Mg、Al、Zn 锭及

MnCl₂ 颗粒,Mg-30Y、Mg-30Gd 和 Mg-30Nd 中间合金为原料。在电阻炉中采用钢坩埚熔炼,使用体积分数为 99% 的 CO₂ + 1% 的 SF₆ 的气体保护熔体。首先,在 715 $^{\circ}\text{C}$ 的钢坩埚中熔化已表面除锈的大块镁锭,同时通入保护气体防止熔体燃烧。然后在镁锭完全熔化后加入纯锌锭、纯铝锭、Mg-30Y、Mg-30Gd 或 Mg-30Nd 中间合金。待所有原料完全熔解后,将镁合金熔体加热至 730 $^{\circ}\text{C}$ 加入 MnCl₂。最后将熔体置于 735 $^{\circ}\text{C}$ 下,加入 RJ-5 熔剂精炼 30 min。在 680 $^{\circ}\text{C}$ 浇注,获得了 AZ80、AZ80-0.32Y、AZ80-0.47Gd 和 AZ80-0.38Nd 等 4 种铸锭。采用 ICP 法测得的合金的化学成分见表 1。

表 1 4 种镁合金的化学成分

Tab.1 Chemical compositions of prepared magnesium

合金	alloys						微量元素	Mg
	Al	Zn	Mn	Y	Gd	Nd		
AZ80	8.12	0.51	0.31	—	—	—	<0.1	余量
AZ80-0.32Y	8.01	0.53	0.36	0.32	—	—	<0.1	余量
AZ80-0.47Gd	8.02	0.52	0.35	—	0.47	—	<0.1	余量
AZ80-0.38Nd	7.98	0.55	0.33	—	—	0.38	<0.1	余量

从 4 种镁合金铸锭上截取 $\phi 5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 的试样,用砂纸依次打磨至 2000 号,采用同步热分析仪(STA449F3)进行差示扫描热分析(DSC),即第二相熔化温度区间测定,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。等温氧化试样用 100~2000 号的砂纸依次打磨,最终得到 15 mm $\times$ 15 mm $\times$ 20 mm 的试样,测试前用酒精清洗并吹干。等温氧化试验在配有高精度分析天平(METTLER TOLEDD-XS)的管式电阻炉中进行,氧化环境为空气,装置见图 1。管式电阻炉提供氧化所需环境,分析天平记录氧化时试样质量变化,之后采用 Origin 对增重数据进行处理,绘制氧化增重曲线,分析氧化行为。利用线切割机从合金铸锭上切取块状试样,用 80~5000 号的砂纸依次打磨,之后进行粗抛和精抛,采用 4.2 g 苦味酸腐蚀液进行腐蚀。采用配备有能谱仪(EDS)的场

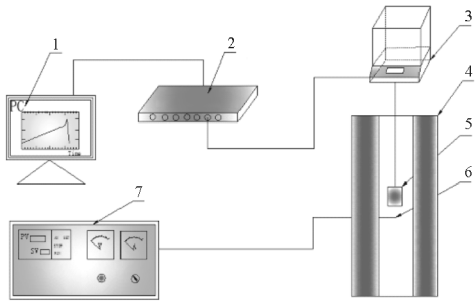


图 1 等温氧化测试试验装置

Fig.1 Apparatus for isothermal oxidation testing

- 1.计算机 2.A10 转换器 3.分析天平 4.电阻炉 5.试样
6.热电偶 7.温度控制箱

发射扫描电镜(ULTRA PLUS FESEM)进行显微组织观察,并由 X 射线衍射仪(X Pertpro-XRD)进行物相确定。对氧化后的试样利用 3D 激光共聚焦显微镜和扫描电镜进行表面微观形貌观察。

2 试验结果与分析

2.1 合金高温氧化动力学分析

镁合金在高温下氧化时,内部组织结构常常会发生变化,可能伴随着低熔点相的熔化^[20,21]。首先通过 DSC 测定出镁合金第二相熔化温度区间,并在区间附

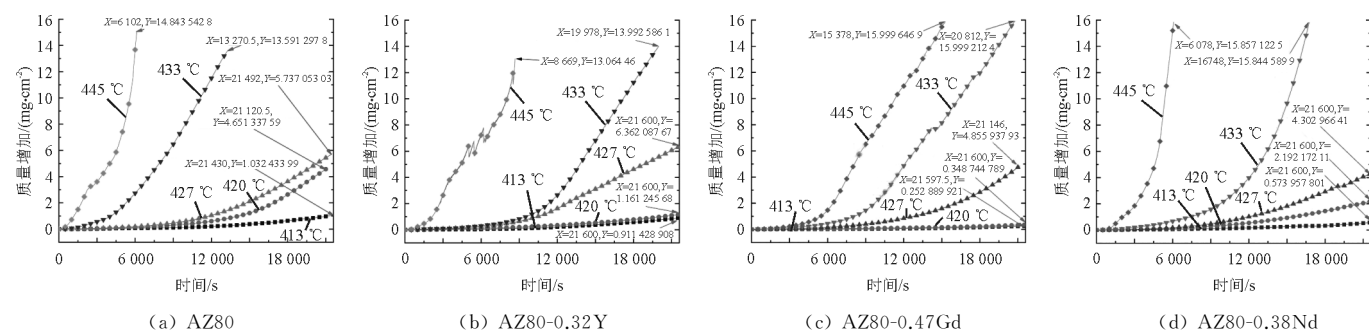
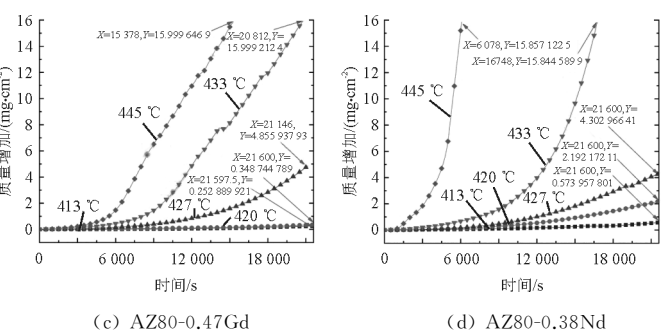


图2 4种合金空气中不同温度下等温氧化6h增重曲线

Fig.2 The weight gain curves of alloys after exposure at different temperatures in air for 6 h

由图 2a 可以看出,在 413 °C 氧化时,AZ80 合金前 4 h 氧化无明显的增重。4 h 后,AZ80 合金氧化增重开始持续增加,氧化速率加快。在 420 °C 氧化时,氧化 210 min 后,AZ80 合金的氧化曲线开始抬升,氧化速率加快。在 427 °C 氧化时,这个转折点有所提前,氧化大约 160 min 后,其氧化增重开始快速提升,氧化速率明显加快。在 433、445 °C 氧化时,合金从开始就以非常快的速率被氧化。由图 2b 可以看出,添加了 0.32% 的 Y 后,AZ80 合金在各个温度下的抗氧化性能都有了一定的提升。AZ80-0.32Y 合金在 413 °C 和 420 °C 的氧化增重曲线接近重合,说明此时生成的氧化膜较为致密,对基体有一定的保护作用。427 °C 氧化时,合金的氧化可分为两个阶段,前 150 min 内,AZ80-0.32Y 合金以一个较慢的速率被持续氧化,150 min 后,合金的氧化增重明显加快,氧化速率明显提高。在 433 °C 氧化时,合金在大约 125 min 后开始被迅速氧化,可能是氧化膜出现了破裂,保护能力下降。在 445 °C 氧化时,AZ80-0.32Y 合金开始就以非常快的速率氧化。从氧化增重曲线来看,相比于 AZ80 合金,添加 Y 元素,在较低的两个温度即 413 °C 和 420 °C 对 AZ80 合金的抗氧化性能提升有着较好的作用,但在接近 β -Mg₁₇Al₁₂ 相熔点的 427、433 °C 以及高于第二相熔点的 445 °C 时,对 AZ80 合金高温抗氧化能力的提升不明显,只是稍微降低了氧化速率。分析认为是 Y 元素的添加量较少(仅 0.32%),未能完

近设置 5 组温度进行等温氧化试验。图 2 为试验合金在空气中不同温度下等温氧化 6 h 的氧化增重曲线。可以看出,在相同的氧化时间内,氧化温度越高,合金氧化越剧烈,氧化增重越大。另外,同一氧化温度下,氧化时间越长,合金氧化增重越明显。合金在低于第二相初始熔化温度(421 °C)氧化时,氧化增重缓慢,而当氧化温度高于第二相初始熔化温度时,在短时间内氧化增重急剧增加,长时间氧化一般会发生灾难性氧化。但可以明显看出,稀土元素的添加可以明显减缓合金氧化速率及氧化增重,413 °C 及 420 °C 氧化时,减缓效果极为显著。



全消除低熔点的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相。由图 2c 可以看出,添加 0.47% 的 Gd 对 AZ80 合金的抗氧化性能的提升也有很好的作用。在 413 和 420 °C 氧化时,AZ80-0.47Gd 合金的氧化曲线基本一致,直至氧化 6 h 结束,合金的氧化增重都几乎不变,合金在该温度下表现出非常好的抗氧化性能。在 427、433 和 445 °C 氧化时,合金的氧化增重曲线也可以分为两部分,第一部分氧化速率较慢,第二部分氧化速率较快。在 427 °C 时,这个转折点大约在 160 min,433 °C 时,转折出现在约 125 min,445 °C 时,转折出现在约 75 min。温度较高时,合金仍发生了比较快的氧化。此外,从图 2d 同样可以看出,添加 0.38% 的 Nd 对 AZ80 合金的抗高温氧化性能也有所提升。AZ80-0.38Nd 合金在 413 °C 大气环境下氧化 6 h,其增重仅为 0.57 mg/cm²。在 420 °C 和 427 °C 氧化时,随着氧化时间延长,氧化过程开始加快,但氧化程度相比于没有添加 Nd 时,都有一定程度的减轻。在 433 °C 氧化时,合金的氧化快慢程度可以分为两个阶段,在氧化 175 min 后氧化速率开始加快。在 445 °C 时,添加少量 Nd 对 AZ80 合金的抗氧化性能的提升效果有限。

从等温氧化结果来看,Y、Gd 或 Nd 的添加对 AZ80 合金的抗高温氧化性能在各个温度下,都有一定的改善。4 种镁合金在 413、420 和 427 °C 大气环境下氧化 6 h 后的增重值见图 3。由于在 433 和 445 °C,合金元素 Y、Gd 和 Nd 对 AZ80 合金的抗高温氧化性能的

提高效果有限,只是一定程度上延缓了氧化速率,故并未列出。由图 3 可以看出,加入 0.32% 的 Y 后,在 413、420 和 427 °C 下氧化合金的氧化增重值分别为 0.91、1.16、6.36 mg/cm²;加入 0.47% 的 Gd 后,氧化增重值分别为 0.25、0.35、4.85 mg/cm²;加入 0.38% 的 Nd 后,氧化增重值分别为 0.57、2.19、4.30 mg/cm²。可见,添加 0.47% 的 Gd 对 AZ80 合金的抗高温氧化性能的提升效果优于 0.32% 的 Y 和 0.38% 的 Nd。由图 3 还可以看出,随着 Y、Gd 或 Nd 的添加,由于 AZ80 合金铸态组织中低熔点 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 数量减少,发生加速氧化的温度因此逐渐提高。但由于并未完全消除 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,在 433 °C 氧化时,仍然表现出较差的抗高温氧化性能。因此要想进一步提高 AZ80 合金的抗高温氧化性能,需要进一步加大稀土元素的添加量,以完全消除低熔点的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相。

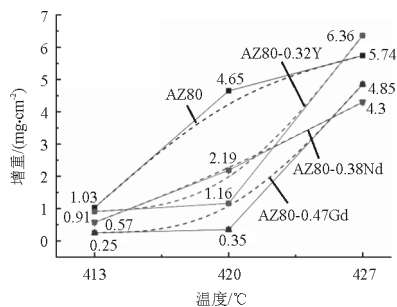


图 3 试验合金氧化 6 h 后的增重

Fig.3 The weight gain of experimental alloys after oxidation for 6 h

2.2 合金铸态组织及物相分析

通过等温氧化试验发现,微量稀土 Y、Gd、Nd 的添加会在一定程度上影响 AZ80 合金高温氧化动力学行为,为进一步了解机理,进行了 XRD 和 EDS 分析。图 4 为 4 种镁合金的 XRD 分析结果。可以看出,合金中均检测到了 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,此外,AZ80-0.32Y 中检测到新相 Al_2Y ,AZ80-0.47Gd 中检测到新相

Al_2Gd ,AZ80-0.38Nd 中检测到新相 Al_2Nd 。图 5~图 8 分别为 AZ80、AZ80-0.32Y、AZ80-0.47Gd 和 AZ80-0.38Nd 合金的 SEM 照片与面扫描结果。图 5~图 8 中标记点 EDS 分析见表 2。由图 5 及表 2 可知,AZ80 镁合金的铸态组织以 $\alpha\text{-Mg}$ 为基体,其中分布着粗大的链状、骨骼状和岛状的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 第二相,此外,组织中还含有少量块状的 Al_8Mn_5 相,该相可能因含量极低未被 XRD 检测出。由图 6 可以看出,添加 0.32% 的 Y 后,AZ80 合金中原本粗大的不规则的链状第二相被消除,变得细小分散,更多地呈岛状,并且出现了点状、零星分布的富 Y 和 Al 的新相,该相为 Al_2Y 。由图 7 可知,添加 0.47% 的 Gd 后,AZ80 合金中原本粗大的链状 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相也大量减少并被细化,呈小岛状,破碎树枝状,组织中出现了一些富 Gd 和 Al 的亮白色的颗粒状 Al_2Gd 新相。由图 8 可以看出,添加 0.38% 的 Nd,使得原本存在的链状粗大 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相得到消除并细化,并形成了新的点状富 Nd 和 Al 的 Al_2Nd 新相。因此,少量 Y、Gd 或 Nd 的添加效果类似,均在一定程度上消除了 AZ80 合金中原本粗大的不规则的链状的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,形成了少量点状分布的新相。有研究认为, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的理论熔点为 437 °C,属于低熔点相^[22,23]。在加热过程中,当加热温度接近该相熔化温度时, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相在所处位置软化,因此 β 相极易优

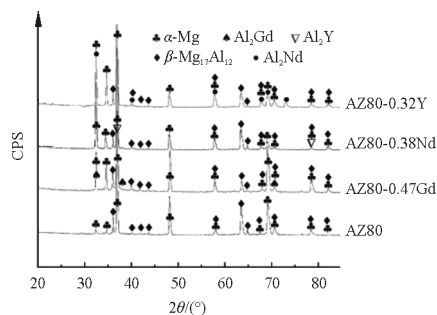


图 4 试验镁合金 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of magnesium alloys

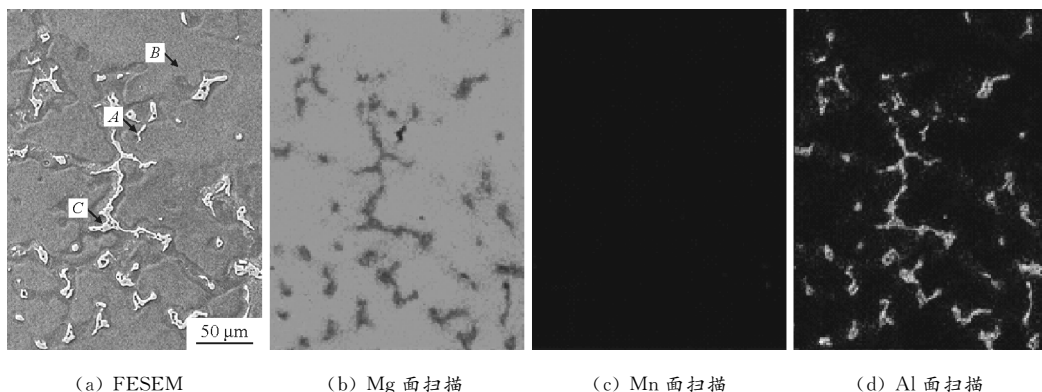


图 5 AZ80 合金的 FESEM 及面扫描图

Fig.5 FESEM and surface scanning of AZ80 alloys

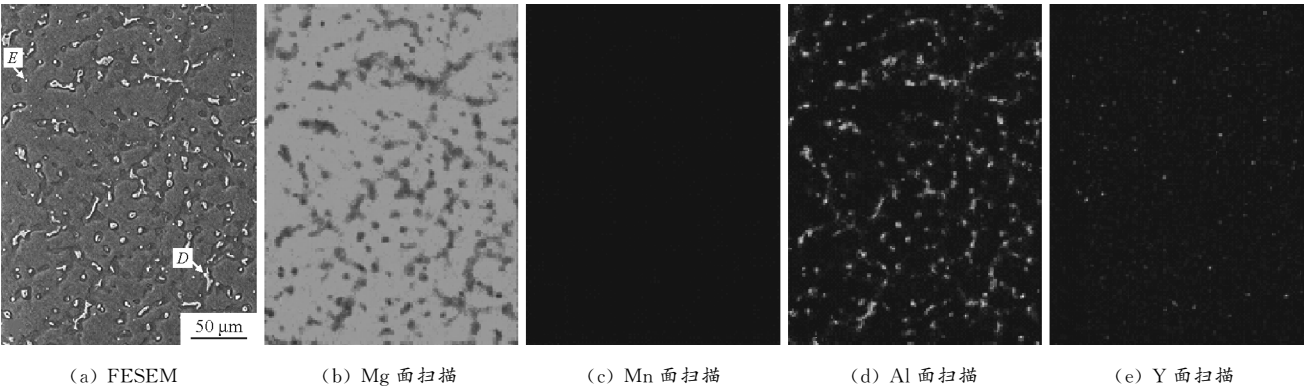


图 6 AZ80-0.32Y 合金的 FESEM 及面扫描图

Fig.6 FESEM surface scanning of AZ80-0.32Y alloy

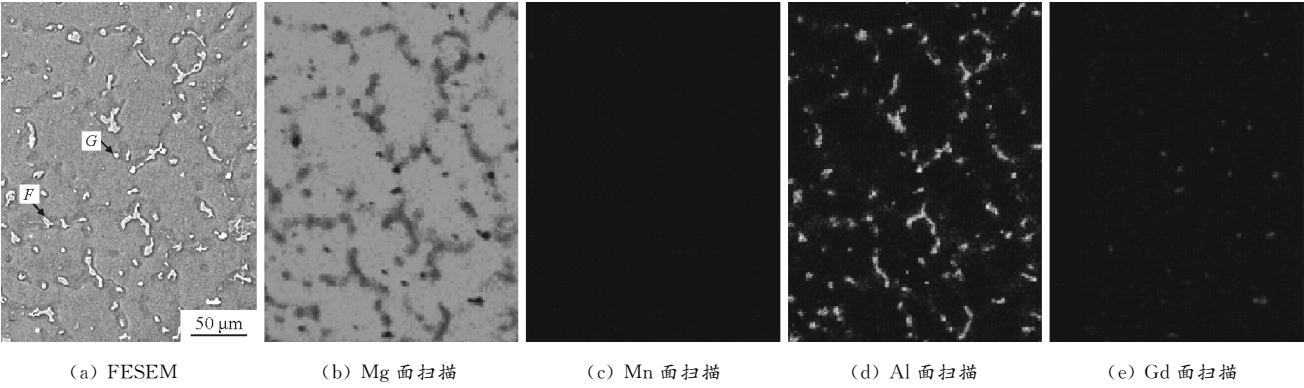


图 7 AZ80-0.47Gd FESEM 及其面扫描结果

Fig.7 FESEM surface scanning of AZ80-0.47Gd alloy

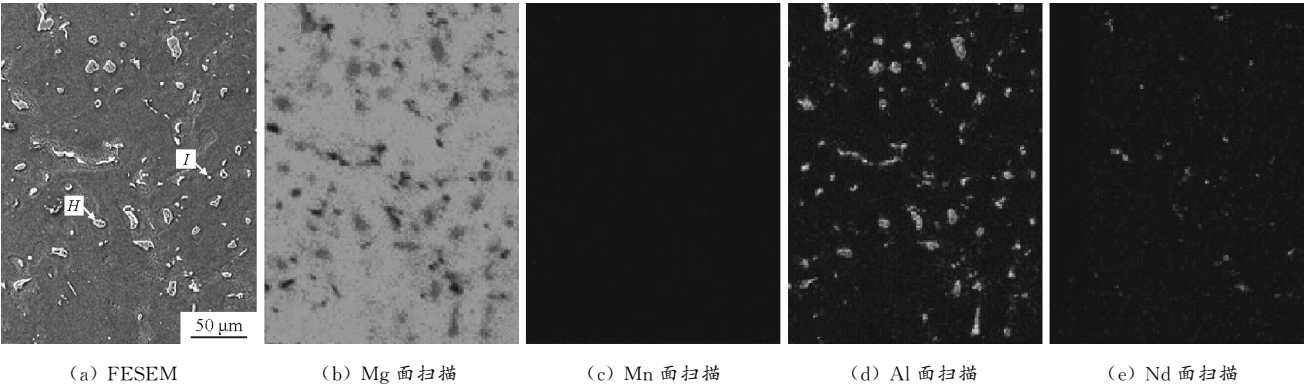


图 8 AZ80-0.38Nd FESEM 及其面扫描结果

Fig.8 FESEM morphologies and surface scanning of AZ80-0.38Nd alloy

表 2 图 5~图 8 中标记点 EDS 分析结果

Tab.2 EDS results of remarked points in Fig.5~Fig.8

位置	$x_B/\%$							相
	Mg	Al	Mn	Zn	Y	Gd	Nd	
A	42.78	42.21	14.70	0.31	—	—	—	Al_8Mn_5
B	95.10	4.61	0.07	0.22	—	—	—	α -Mg
C	65.76	34.13	—	0.11	—	—	—	β -Mg ₁₇ Al ₁₂
D	64.66	35.21	—	0.03	—	—	—	β -Mg ₁₇ Al ₁₂
E	23.67	52.14	—	0.11	24.08	—	—	Al ₂ Y
F	63.37	36.44	0.06	0.13	—	—	—	β -Mg ₁₇ Al ₁₂
G	40.22	43.16	0.89	0.14	—	15.59	—	Al ₂ Gd
H	69.51	30.44	—	0.05	—	—	—	β -Mg ₁₇ Al ₁₂
I	20.87	57.92	0.27	0.79	—	—	20.14	Al ₂ Nd

先氧化,从而恶合金的高温抗氧化性能。而少量 Y, Gd 或 Nd 元素的添加能够一定程度消除 β 相,并且细化 β - $Mg_{17}Al_{12}$,因此可以推测加入少量稀土能提高固态 AZ80 合金的热稳定性,从而改善固态 AZ80 合金的高温抗氧化性能。

2.3 DSC 分析

根据以上结果再次结合 DSC 分析,可知大多 Mg-Al 系合金中,当 Al 含量超过 3% 时,会在基体中形成 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 低温熔点相,该低温熔点相的存在导致镁合金燃点低、抗高温氧化性能差。图 9 为 4 种 AZ80 合金

的 DSC 曲线。可以看出,4 种合金的第二相初始熔化温度均为 421 °C,接近 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的理论熔点(433 °C),即少量稀土元素 Y、Gd 或 Nd 的添加并未提高 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的熔点,但从吸热峰面积来看,AZ80、AZ80-0.32Y、AZ80-0.47Gd 和 AZ80-0.38Nd 合金吸热峰面积分别为 2.33、0.51、0.58 和 0.63 J/g,稀土元素的添加一定程度上降低了低温熔点相的含量。这一结果与图5~图 8 分析结果一致。

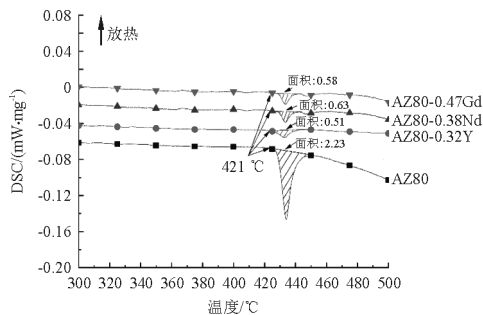


图 9 4 种 AZ80 合金的 DSC 曲线

Fig.9 DSC curves of AZ80 alloys

2.4 合金氧化层考察

图 10 为 4 种 AZ80 合金在 413、420 和 427 °C 时氧化 6 h 后的宏观形貌。可见在相同氧化时间内,随着等温氧化温度升高,氧化程度加重,表面氧化膜的形貌也发生了较大变化。在同一温度下,4 种合金的氧化程度也有所不同。

AZ80 合金在 413 °C 氧化 6 h,部分表面出现较多菜花状的氧化胞,而其余部分裸露表面依然保持较好的金属光泽,菜花状的氧化胞是 AZ80 合金中不稳定的低熔点 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,优先氧化,氧化处初始膜破裂后镁蒸气在破裂处与空气中的氧气充分接触氧化堆积的结果。在 420 °C 时,AZ80 合金表面菜花状的氧化胞几乎遍布整个试样表面。在 427 °C 时,氧化程度进一步加深,氧化物开始呈粉末状脱落,表面发生了严重氧化。AZ80-0.32Y 合金在 413 °C 氧化 6 h 后,表面开始有少量菜花状的氧化胞出现,随着氧化温度升高到 420 °C 和 427 °C,其表面氧化情况加重。但相比于 AZ80 合金,

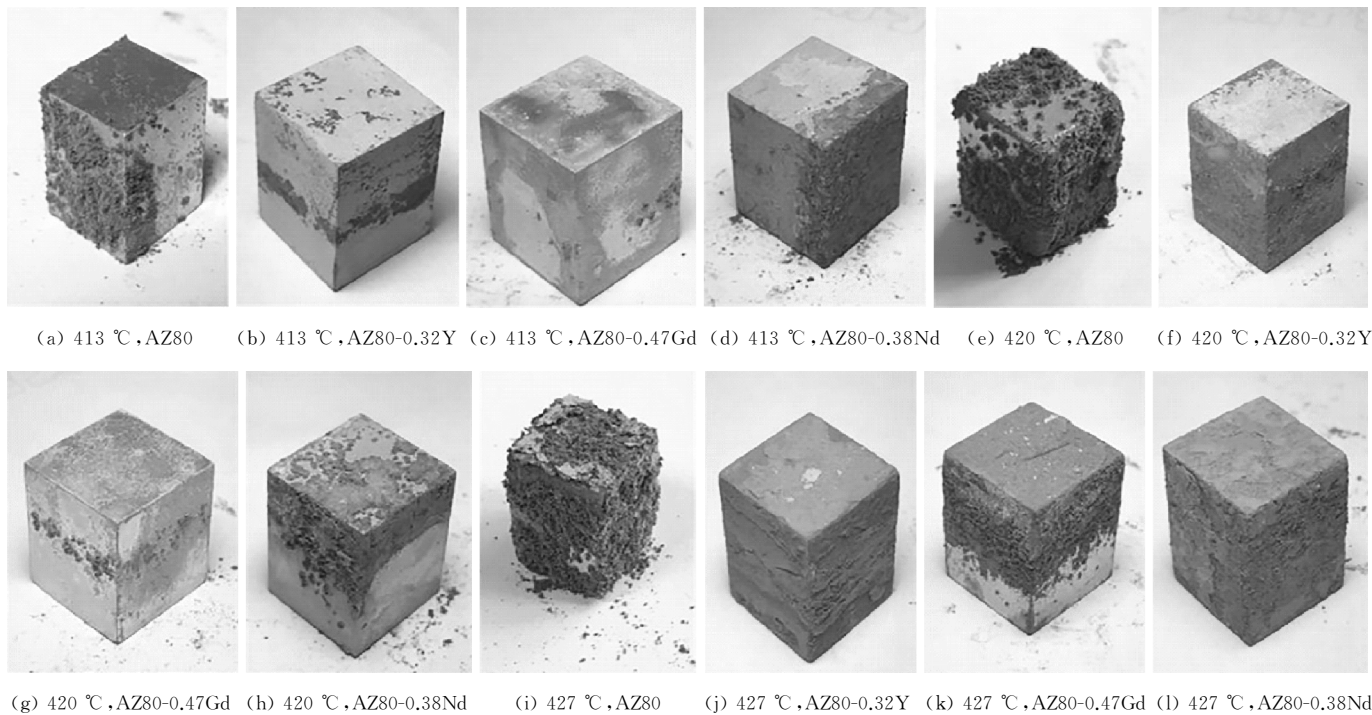


图 10 4 种 AZ80 合金氧化 6 h 后的宏观形貌

Fig.10 Macro-morphologies of AZ80 alloys after oxidized for 6 h

AZ80-0.32Y 合金在各个温度下,其表面氧化程度均有所减轻。还可以看出,AZ80-0.32Y 合金氧化膜的致密程度较高,并未出现氧化物大量脱落的现象,该合金抗氧化性能有明显的改善。而在 413 °C 时,AZ80-0.47Gd 合金部分表面仍保持着金属光泽,表面形貌平整,形成的氧化膜也较为致密,但氧化膜并不均匀,说明各处的氧化程度不一。在 420 °C 时,AZ80-0.47Gd 合金表面氧化膜出现少量胞状突起。在 427 °C 时,AZ80-0.47Gd 合

金氧化程度加重,表面出现较多菜花状的氧化胞,这是因为氧化温度接近 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相熔点,氧化过程中 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相发生热解导致镁蒸气压增大,初始氧化膜破裂,该处氧化物充分堆积造成的结果。添加 0.38% 的 Nd 后,对 AZ80 合金氧化膜的致密程度也有一定的改善。AZ80-0.38Nd 合金表面生成氧化物颗粒的尺寸有所减小,其表面氧化膜的平整度、致密程度及与基体结合的牢固程度相比于 AZ80 合金有明显的改善。此外,

从对 AZ80 合金的抗高温氧化性能的提升效果来看,添加 0.47% 的 Gd 效果最好,可能原因是该元素添加含量较多。

图 11 为 4 种 AZ80 合金在 420 °C 氧化 6 h 后的 FESEM 形貌。由图 11a 和图 11b 可以看出, AZ80 合金表面氧化较为严重,氧化膜表面平整度较差,结构松散,存在较多空洞和裂纹;由图 11c 和图 11d 可以看出, AZ80-0.32Y 合金氧化膜有明显的分层现象,外层氧化

物呈颗粒状,结合比较紧凑,氧化膜平整度也较好,而内层氧化物结构松散,裂纹、孔隙较多;由图 11e 和图 11f 可以看出, AZ80-0.47Gd 合金表面部分区域有节状氧化物突起,凸起处氧化物呈颗粒状、胞状,该处氧化较为严重并且存在较多孔隙;由图 11g 和图 11h 可以看出, AZ80-0.38Nd 合金相比于 AZ80 合金,其氧化膜中空隙、裂纹等缺陷有所减少,致密程度增加。因此, Y、Gd 或 Nd 的添加都能有效提高 AZ80 合金氧化膜的致密程

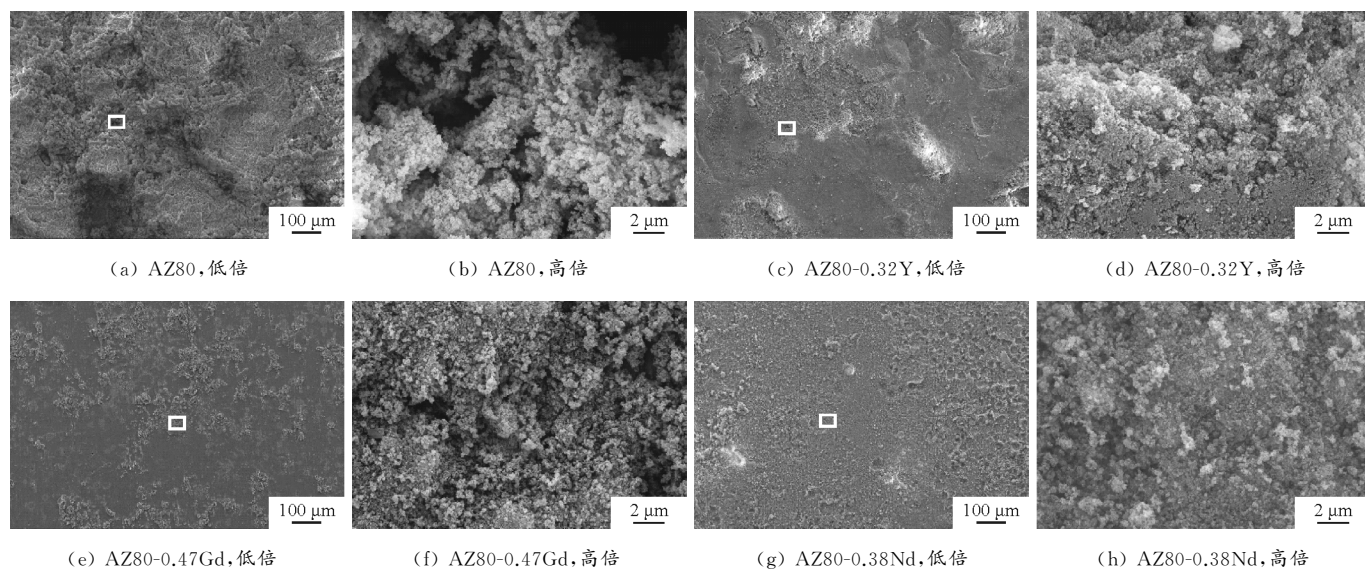


图 11 4 种 AZ80 合金在 420 °C 氧化 6 h 后表面 FESEM 图

Fig.11 FESEM morphologies of oxide layers in AZ80 alloys oxidized at 420 °C for 6 h

度,从而改善合金的抗高温氧化性能。

图 12 是用 3D 激光共聚焦显微镜观察到的 4 种镁合金在 420 °C 氧化 6 h 后的三维表面微观形貌。可以看到,稀土元素 Y、Gd 或 Nd 的添加均能有效改善 AZ80 合金表面氧化膜的致密性和平整度,添加稀土元

素后合金的局部选择性氧化现象有所改善。这是因为稀土元素的添加能够有效消除 AZ80 合金中的低熔点 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,从对 AZ80 合金表面氧化膜致密程度的改善效果来看, AZ80-0.47Gd 合金和 AZ80-0.32Y 合金好于 AZ80-0.38Nd 合金,这与合金在 420 °C 时的等温

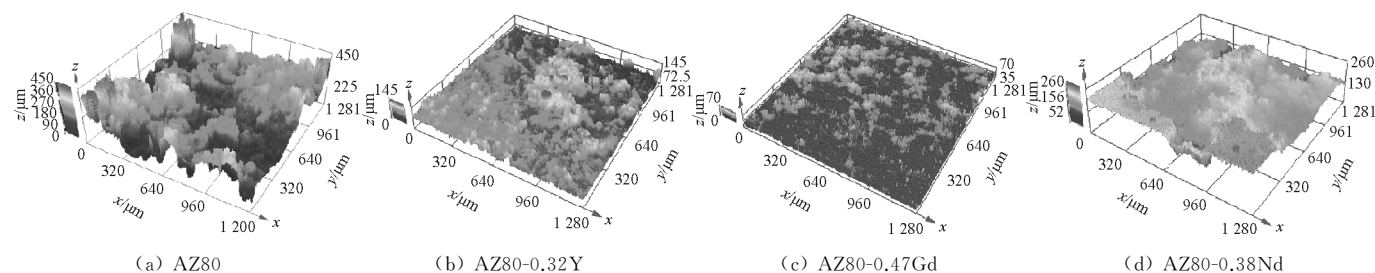


图 12 4 种镁合金在 420 °C 氧化 6 h 后表面三维形貌

Fig.12 Three-dimensional surface morphologies of magnesium alloys after oxidation at 420 °C for 6 h

氧化试验结果相符。

3 结 论

(1)微量稀土合金化对 AZ80 镁合金高温氧化动力学有显著影响。在低于 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相初始熔化温度的 413 和 420 °C 氧化时, AZ80 合金的高温抗氧化性能改善效果较为显著,其中 AZ80-0.32Y 和 AZ80-0.47Gd 合

金在 413 和 420 °C 氧化 6 h 无明显增重,添加 0.47% 的 Gd 对 AZ80 高温抗氧化能力的改善效果最好。而在第二相熔点以上的 427 °C 和更高的 445 °C 氧化时,微量稀土合金化对 AZ80 合金高温抗氧化性能的改善效果有限,因为少量稀土 Y、Gd 或 Nd 的添加并未完全消除低温 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相。

(2)微量稀土合金化能够一定程度上消除 AZ80 合

金中的低温 β -Mg₁₇Al₁₂ 相,生成高熔点的 Al₂Y, Al₂Gd 和 Al₂Nd 新相,从而提高 AZ80 合金的热稳定性,改善其固态下的高温抗氧化性能。

(3)高温氧化后 AZ80-0.47Gd 合金表面氧化膜最为完整、致密,AZ80-0.32Y 和 AZ80-0.38Nd 合金的氧化膜致密程度次之,AZ80 镁合金氧化膜致密程度最差,存在较多裂纹和孔洞。合金表面生成的氧化膜的致密程度越好,其抗高温氧化性能越好。微量稀土合金化改善了 AZ80 合金表面氧化膜的结构及形貌,提高了其表面氧化膜的致密程度,从而改善了高温抗氧化性能。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] JOOST W J, KRAJEWSKI P E. Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications[J]. Scripta Materialia, 2017, 128: 107-112.
- [3] 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): 766-771.
- [4] 丁文江, 付彭怀, 彭立明, 等. 先进镁合金材料及其在航空航天领域中的应用[J]. 航天器环境工程, 2011, 28(2): 103-109.
- [5] 李文文. Nd 和 Y 复合添加对 AZ31 镁合金组织与性能的影响[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [6] 朱琼, 房灿峰, 李乃朴, 等. 稀土元素 Gd、Nd 对 AZ80 镁合金组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(4): 771-775.
- [7] WANG Y X, FU J W, YANG Y S. Effect of Nd addition on microstructures and mechanical properties of AZ80 magnesium alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6): 1 322-1 328.
- [8] 卜繁强, 杨强, 田政, 等. 稀土元素 Y、Gd 对 AZ80 镁合金组织和力学性能的影响[A]. 第十三届固态化学与无机合成学术会议论文摘要集[C]. 长春, 2014.
- [9] 李高林, 文九巴, 贺俊光, 等. 稀土元素 Nd 对 AZ80 镁合金组织及耐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(12): 53-58.
- [10] 李高林, 文九巴, 贺俊光, 等. 稀土 Y 对 AZ80 镁合金组织及耐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(3): 52-56.
- [11] 张新明, 彭卓凯, 陈健美, 等. 耐热镁合金及其研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1 443-1 450.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 丁文江, 靳丽, 吴文祥, 等. 变形镁合金中的组织及其优化设计[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2 371-2 381.
- [15] CZERWINSKI F. The reactive element effect on high-temperature oxidation of magnesium[J]. International Materials Reviews, 2015, 60: 264-296.
- [16] 刘长城. 三种典型镁合金材料火灾行为及高温氧化/氮化研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [17] BALART M J, PATEL J B, FAN Z. Melt protection of Mg-Al based alloys[J]. Metals, 2016(8): 131-137.
- [18] YANG Y, KUSHIMA A, HAN W, et al. Liquid-like, self-healing aluminum oxide during deformation at room temperature[J]. Nano Letters, 2018, 18: 2 492-2 497.
- [19] 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: 958-961.
- [20] TAN Q, ATRENS A, MO N, et al. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 734-759.
- [21] TEKUMALLA S, GUPTA M. An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review[J]. Materials & Design, 2017, 113: 84-98.
- [22] FATMI M, DJEMLI A, OUALI A, et al. Heat treatment and kinetics of precipitation of β -Mg₁₇Al₁₂ phase in AZ91 alloy[J]. Results Physics, 2018(10): 693-698.
- [23] LI Y, TAN C, YU X, et al. Evolution of β -Mg₁₇Al₁₂ in Mg-Al-Zn-Ag alloy over time[J]. Materials Science and Engineering, 2019, A754: 470-478.

(编辑:张正贺)

大众开发出后车身一体化压铸件

据媒体报道,大众汽车后车身一体化铝压铸件样件下线。该铝压铸样件采用 4 400 t 压铸机生产,为 SSP 平台开发,取代约 30 多个零部件,可以减重 10 kg。

据了解,大众汽车后车身一体化压铸件是在为大众 SSP 平台推出的 Trinity 项目作准备。为了生产新一代电动汽车 Trinity 项目,大众将在德国沃尔夫斯堡建立一座全新的工厂。新工厂预计将从 2026 年起生产首批 Trinity 纯电动汽车,预计将投资约 20 亿欧元。大众集团计划在 Trinity 项目中引入一体化压铸技术,提升生产效率。届时,Trinity 汽车将拥有全新的构造,而且不会有太多配置版本。

(摘自压铸周刊)