

使用 SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> 气氛作为纯 Mg 及 AZ91D 合金的熔炼保护

王先飞 熊守美

(清华大学材料学院, 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要** 利用 3 种实验方法, 研究了 SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> 气氛对纯 Mg 及 AZ91D 合金熔体的保护行为, 运用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、Auger 电子能谱仪 (AES) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析了形成的表面膜的相组成、微观组织形貌和生长过程, 结合热力学计算讨论了表面膜的生长与保护机理, 并考查了表面膜的稳定性。研究表明: 在 SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> 气氛中, 保护性表面膜由 MgO、MgS 和 MgSO<sub>4</sub> 混合组成, MgSO<sub>4</sub> 是热力学稳定相, 它的形成至关重要。当采用 SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> 气氛为保护气氛且 SO<sub>2</sub> 含量一定时, Air 含量不能过高也不能过低。

**关键词** 镁及镁合金, 气体保护, SO<sub>2</sub>, 表面膜

中图法分类号 TG 146.2 文献标识码 A 文章编号 0412—1961(200×)×—××—×

## USE OF SO<sub>2</sub>/AIR/N<sub>2</sub> COVER GASES FOR THE PROTECTION ON MOLTEN MAGNESIUM AND AZ91D ALLOY

WANG Xianfei, XIONG Shoumei

State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Correspondent: XIONG Shoumei, professor, Tel: (010)62773793, E-mail: smxiong@tsinghua.edu.cn  
Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51275269), National Key Technologies R&D Program (No.2011BAE22B02) and International S&T Cooperation Program of China (No.2010DFA72760)

Manuscript received 200\*—\*\*—\*\*, in revised form 200\*—\*\*—\*\*

**ABSTRACT** Molten magnesium and AZ91D alloy oxidize rapidly during casting process, sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) mixed with carrier gases can be used to protect the melt by reacting with the melt to form a coherent protective film on the melt surface. In this paper, the films formed in SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> cover gases were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the formation process and the protective mechanism of the surface film were also discussed. The results show that the protective film is composed of MgO, MgS and MgSO<sub>4</sub>. MgS increases the Pilling and Bedworth Ratio of the surface film and enhances its protective capability. MgSO<sub>4</sub> is the thermodynamically stable phase and its formation is important for the formation of protective film. When SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> cover gases are used to protect the melt and SO<sub>2</sub> content is fixed, air content should be controlled within a certain range.

**KEY WORDS** magnesium and magnesium alloys, gas protection, SO<sub>2</sub>, surface film

\*国家自然科学基金项目 51275269, 国家科技支撑计划重点项目 2011BAE22B02 和科技部国际科技合作计划 2010DFA72760 资助  
收到初稿日期: 200\*—\*\*—\*\*, 收到修改稿日期: 200\*—\*\*—\*\*  
作者简介: 王先飞, 男, 1986 年生, 博士生

Mg 及其合金在熔炼状态下极易被氧化<sup>[1]</sup>, 长期以来, SF<sub>6</sub> 气体一直被用作纯 Mg 及镁合金熔炼过程的保护气体<sup>[2]</sup>。但是由于 SF<sub>6</sub> 气体严重的温室效应(是 CO<sub>2</sub> 的 2.39×10<sup>4</sup> 倍), 以及能够在大气中长期存在 (3200 a), 使得逐步限制 SF<sub>6</sub> 气体并且最终禁止其使用成为必然<sup>[3,4]</sup>。世界各国

的科研工作者都在试图研究各种气体对纯 Mg 及镁合金熔体的保护机理并且由此寻找合适的替代气体。

在新型保护气体及相应技术尚未完全成熟的情况下, SO<sub>2</sub> 气体作为临时替代气体在工业中得到应用。但是, SO<sub>2</sub> 气体具有毒性且含 SO<sub>2</sub> 气氛对熔体保护效果不稳定, 为此, 许多学者<sup>[5-9]</sup>开展了含 SO<sub>2</sub> 气氛对纯 Mg 及镁合金熔体的保护效果及保护工艺参数的研究, 发现含 0.5-2.0%SO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub>/空气混合气体能够实现熔体很好的保护, 在保护中, 适量的 O<sub>2</sub> 是必须的。Schubert<sup>[10]</sup>和 Cashion 等<sup>[11,12]</sup>还研究发现熔体在含 SO<sub>2</sub>/空气气氛中形成的表面膜主要由 MgO 组成, 含有少量的 S 元素; 并采用 XPS 方法检测到 S 元素以 MgSO<sub>4</sub> 和 MgS 的形式存在, 且表面膜具有两层结构: MgO/MgS 内层和 MgSO<sub>4</sub> 外层。

由上可知, 人们对含 SO<sub>2</sub> 气氛对纯 Mg 及镁合金熔体的保护效果、保护性表面膜的结构及其生长机理等还没有完全研究清楚, 特别是氧气在保护过程中的作用。为此, 本工作采用多种实验方法研究了含 SO<sub>2</sub> 气氛对纯 Mg 及镁合金熔体的保护机理及保护膜生长机理, 以充分认识 S 和 O 等元素在保护过程中的作用, 为寻找更加理想的保护气体提供理论指导。

## 1 实验方法

实验用原料为商业 AZ91D 合金和纯 Mg (纯度为 99.95%), AZ91D 的化学成分 (质量分数, %) 为: Al 8.7, Zn 0.56, Mn 0.2034, Cu 0.0005, Fe 0.001, Ni 0.0007, Si 0.031, Mg 余量。实验前将 AZ91D 和纯 Mg 切割成 80 mm×50 mm×20 mm 的块状试样, 使用乙醇清洗后备用。实验所用的 SO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 气体为 99.9% 以上和 99.999% 以上的高纯气体, 空气为含 20.0% 的 O<sub>2</sub> 和 80.0% 的 N<sub>2</sub> 的合成气体 (全文中以 Air 表示)。

实验装置由加热保温系统、供气系统和温度控制系统 3 部分组成, 并安装有表面膜除去装置。实验中采用密封、开放和氧化增重 3 种实验方法, 分别用以考查 Air (O<sub>2</sub>) 含量对保护效果的影响、表面膜在含 SO<sub>2</sub> 和 Air 气氛中的生长过程以及表面膜在较长时间内的稳定性。密封熔炼方法为: 将已准备好的 AZ91D 或纯 Mg 试样放入炉内不锈钢料碗中并密封坩埚, 使用真空泵对炉内进行抽真空 (可低至 50 Pa), 然后利用质量流量计向坩埚内充入一定比例的混合气体 (使炉内压力达到 0.08 MPa), 并对坩埚进行加热至设定温度, 样品在设定温度保温一定时间后随熔炼炉的冷却而冷却。开放熔炼方法为: 实验中不密封坩埚, 以 1 L/min 的总流量连续通 SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> (体积分数) 的混合气体, 加热坩埚至设定温度并保温, 当试样熔化后, 除去试样表面的旧表面膜, 并开始计时, 保温不同时间后, 将试样和不锈钢料碗一并提高到熔炼炉上部冷却区, 使样品快速冷却。氧化增重方法则与开放熔炼方法类似, 但试样需经过 100, 600 和 1000 号的 SiC 砂纸打磨至光滑, 且熔化后不除去试样表面的旧表面膜, 在实验过程中利用电子天平对试样的质量进行连续测量。实验中, AZ91D 的熔炼温度为 680 °C, 纯 Mg 的熔炼温度为 700 和 730 °C。

利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析表面膜的形貌、化学成分和相结构。使用 Auger 电子能谱仪 (AES) 结合氩离子刻蚀技术分析表面膜的成分深度分布。利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对表面膜表层及近表层区域的元素价态组成进行分析, 以确定该区域的物相组成。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 保护效果

图 1 所示为 AZ91D 和纯 Mg 在密封条件下, 含不同 Air 含量的 SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> 气氛中保温后的宏观表面形貌。由图可知, 对于 AZ91D, 当气氛中的 Air 含量为 20% 时, AZ91D 表面被一层均匀的菜花状氧化物覆盖, 完全得不到保护。而当气氛中的 Air 含量达到 40% 时, AZ91D 表面只形成了几个较大的菜花状氧化物, 大部分表面能够得到保护。最终当气氛中的 Air 含量达到 90% 时, AZ91D 能够完全被保护, 没有菜花状氧化物形成。对于纯 Mg, 气氛中 Air 含量的变化对保护效果的影响与 AZ91D 类似。上述结果表明: 含 SO<sub>2</sub> 气氛要想实现对 AZ91D 和纯 Mg 熔体的完全保护, 气氛中必须要含有一定量的空气。

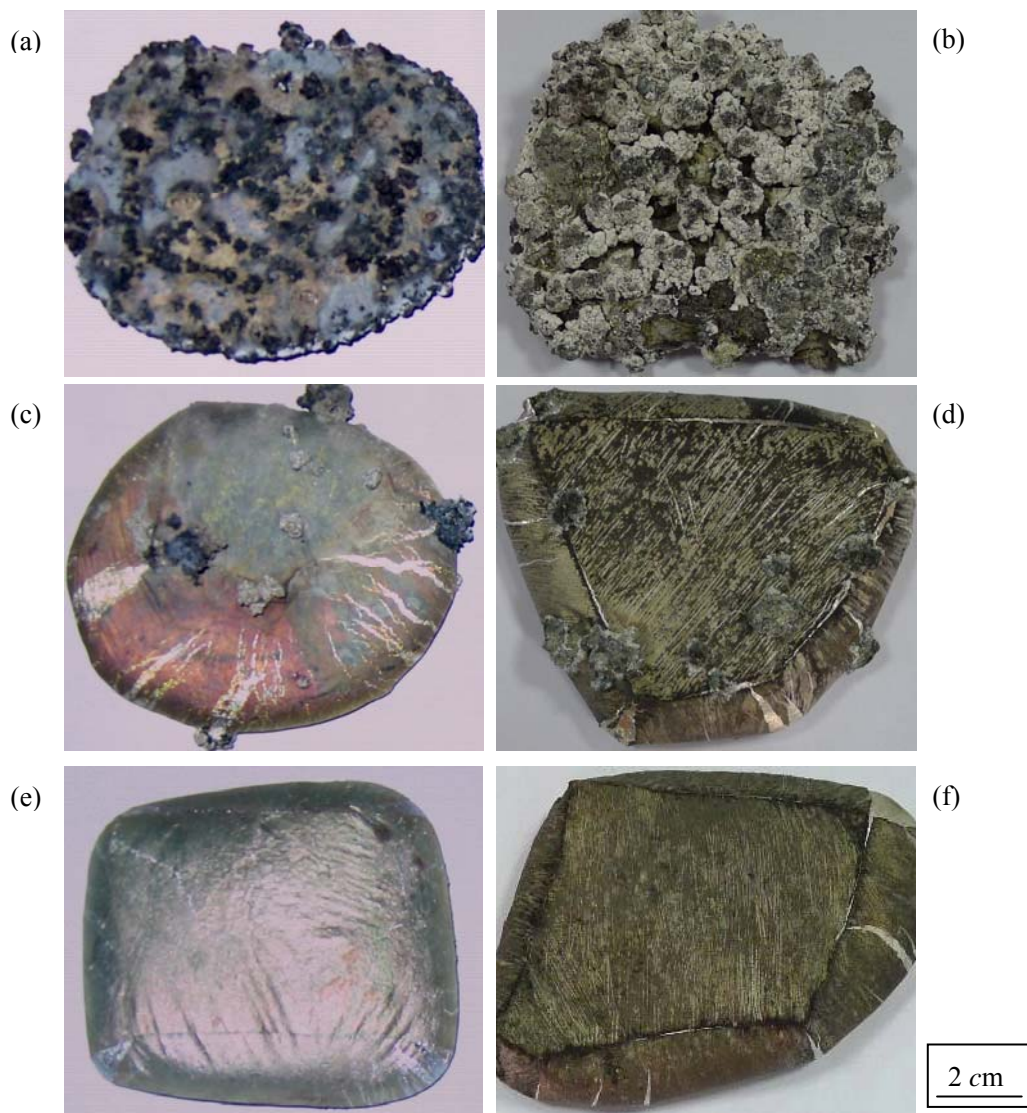


图 1 AZ91D 和纯 Mg 在密封条件下保温后的宏观表面形貌

Fig.1 Macro morphologies of molten AZ91D held at 680 °C for 10 min in 0.5%SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> cover gases containing 20% (a), 40% (c) and 90% (e) air, and molten magnesium held at 700 °C for 60 min in 0.75%SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> cover gases containing 40% (b), 80% (d) and 99.25% (f) air in a sealed furnace

## 2.2 表面膜结构

图 2 所示为 AZ91D 在密封条件下, 0.5%SO<sub>2</sub>/90%Air/9.5%N<sub>2</sub> 气氛中 680 °C 保温 20 min (样品被完全保护) 形成的表面膜的截面形貌和表面高倍 SEM 形貌。由图可知, 合金表面生成了一层致密的表面膜, 表面膜与基体结合牢固, 膜的厚度在 0.5---1.5 μm 之间。从该膜的高倍 SEM 形貌图还可以看出, 表面膜表面形成了一些颗粒状的氧化物, 在膜的最表层似乎还存在着一个薄层。XRD (为简化, 未示出) 和 EDS 分析结果 (Mg 55.0, O 38.2, S 2.5, Al 4.3, 原子分数, %) 表明, 表面膜主要由 MgO 组成, 含有少量的 S 元素 (Al 元素来源于基体)。

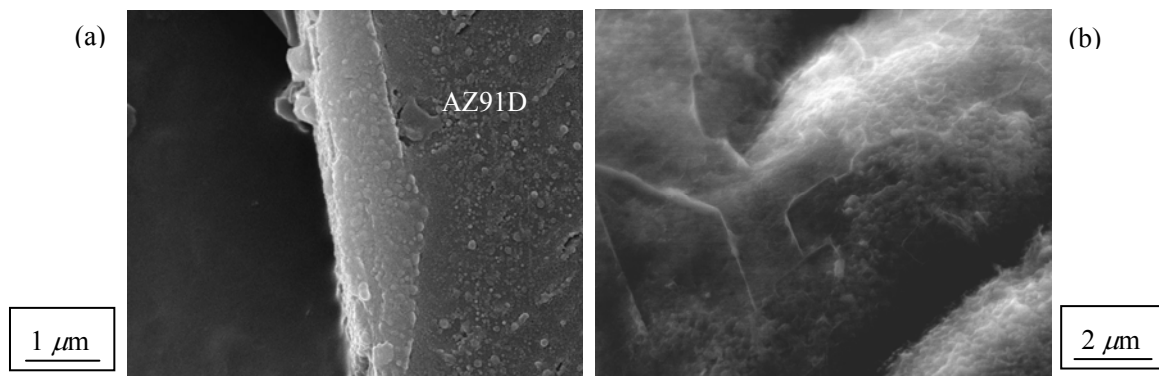


图2 AZ91D 在密封条件下的表面膜 SEM 像

Fig.2 SEM micrographs of the cross section (a) and surface (b) of the film formed on molten AZ91D at 680 °C for 20 min in 0.5%SO<sub>2</sub>/90%Air/9.5%N<sub>2</sub> cover gas in a sealed furnace

图3所示为纯Mg在密封条件下, 1.0%SO<sub>2</sub>/20%Air/79%N<sub>2</sub>(样品被部分保护)和1.0%SO<sub>2</sub>/60%Air/39%N<sub>2</sub>(样品被完全保护)气氛中700 °C保温60 min形成的表面膜的截面形貌, 图4则示出了图3中所示表面膜的AES元素深度分布曲线(深度由溅射时间乘以溅射速率所得, 下同)。结合两图可知, 部分保护样品的表面膜连续但厚度不均匀, 其只含有一层结构, 主要由MgO组成, 只在表面膜与基体界面处存在着少量的S元素(图4a)。而完全保护样品的表面膜连续且厚度均匀, SEM图像显示其含有两层结构: 一个明亮的外部薄层和一个致密的内部层, 与之对应, 该膜的AES元素深度分布曲线也显示其主要含有两层结构(图4b), 即含有Mg, O和S元素且三者含量均匀变化的内层和只含有Mg和O元素的外层; 因XRD分析结果表明, 表面膜由MgO和MgS组成, 且表面膜内层的元素原子分数基本满足 $x_S + x_O = x_{Mg}$ 关系(其中,  $x_{S(O, Mg)}$ 为元素S(O, Mg)的原子分数), 因此, 可以判定, 完全保护样品的表面膜的内层由MgO和MgS组成, 外层主要由MgO组成。

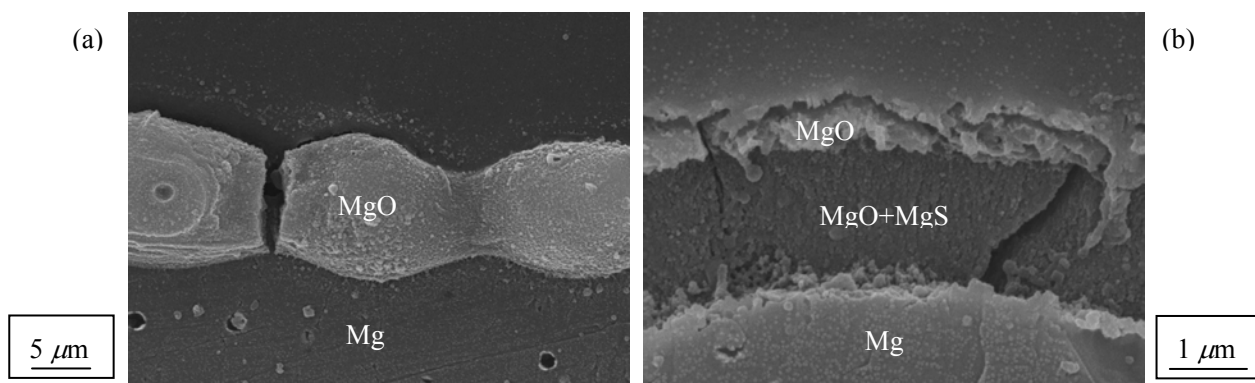


图3 纯Mg在密封条件下的表面膜截面 SEM 像

Fig.3 SEM micrographs of the cross section of films formed on molten magnesium at 700 °C for 60 min in a sealed furnace in 1.0%SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> cover gases containing 20% (a) and 60% (b) air

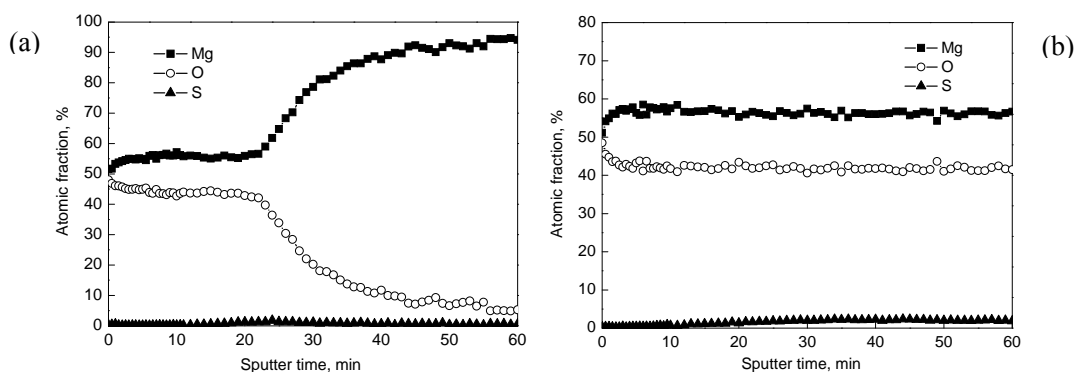


图4 纯 Mg 在密封条件下的表面膜的各元素含量随溅射时间（样品深度）的变化曲线

Fig.4 Curves of element concentration vs sputter time for films formed on molten magnesium at 700 °C for 60 min in a sealed furnace in 1.0%SO<sub>2</sub>/Air/N<sub>2</sub> cover gases containing 20% (a) and 60% (b) air

### 2.3 表面膜生长过程

由 2.1 和 2.2 节可知，含 SO<sub>2</sub> 气氛对纯 Mg 及镁合金的保护需要一定量的空气，因此，在开放条件下（样品周围存在空气）研究表面膜的生长过程对理解含 SO<sub>2</sub> 气氛的保护机理具有重要作用。图 5 示出了 AZ91D 在开放条件下，0.5%SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 气氛中 680 °C 保温不同时间后生成的表面膜的 AES 元素深度分布曲线。由图 5a 可知，保温 60 min 形成的表面膜主要含有 Mg, O 和 S 元素。Al 元素不参与成膜作用，主要以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在于膜与基体界面处。此外，表面膜含有两层结构，外层主要由 Mg 和 O 元素组成（为 MgO），内层则含有 Mg, O 和 S 种元素（由 MgO 和 MgS 组成）。而由图 5b 则可以看出，保温 150 min 形成的表面膜主要含有 Mg, O 和 S 元素，即由 MgO 和 MgS 组成，没有分层结构，而在靠近表面膜的最外侧 O 元素含量迅速升高，这进一步表明表面膜表层可能存在含有新物相的薄层。

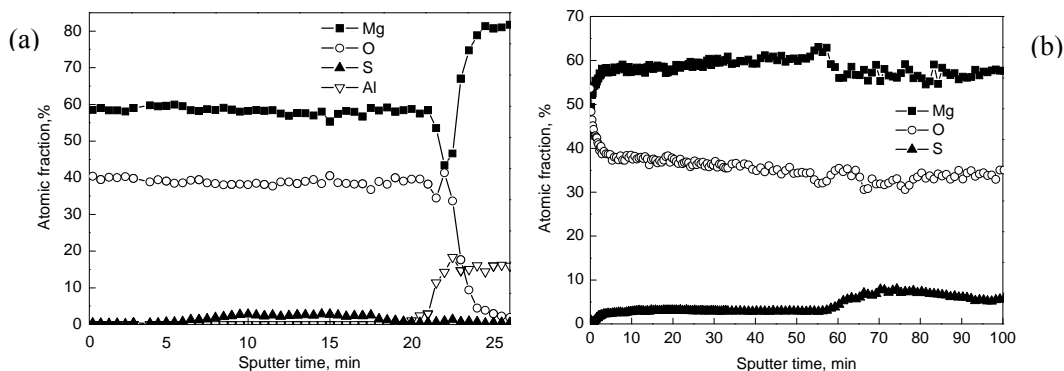


图5 AZ91D 在开放条件下的表面膜的各元素含量随溅射时间（样品深度）的变化曲线

Fig.5 Curves of element concentration vs sputter time for films formed on molten AZ91D at 680 °C in 0.5%SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> in an open furnace for 60 min (a) and 150 min (b)

图 6 示出了纯 Mg 在开放条件下，0.5%SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 气氛中 700 °C 保温不同时间后生成的表面膜的 AES 元素深度分布曲线或截面形貌。由图可看出，保温 3 min 形成的表面膜（图 6a）具有两层结构，内层只含有 Mg 和 O 元素，外层含有 Mg, O 和 S 元素，且 O 元素含量稍高于 Mg 元素含量。而保温 10 min 形成的表面膜（图 6b）与保温 3 min 形成的表面膜具有类似的两层结构，但后者的内层除含有 Mg 和 O 元素外，还含有 S 元素。当保温时间达到 30 min 时（图 6c），表面膜则形成了三层结构，即 Mg, O 和 S 元素含量均匀变化的内层；O 元素含量比 Mg 元素含量高的中间层；以及具有高 S 含量的外层。保温 90 min 形成的表面膜（图 6d）同样也具有三层结构，即晶粒较细且具有少量孔洞的内层、具有柱状晶粒的致密中间层和具有细小晶粒的外层。

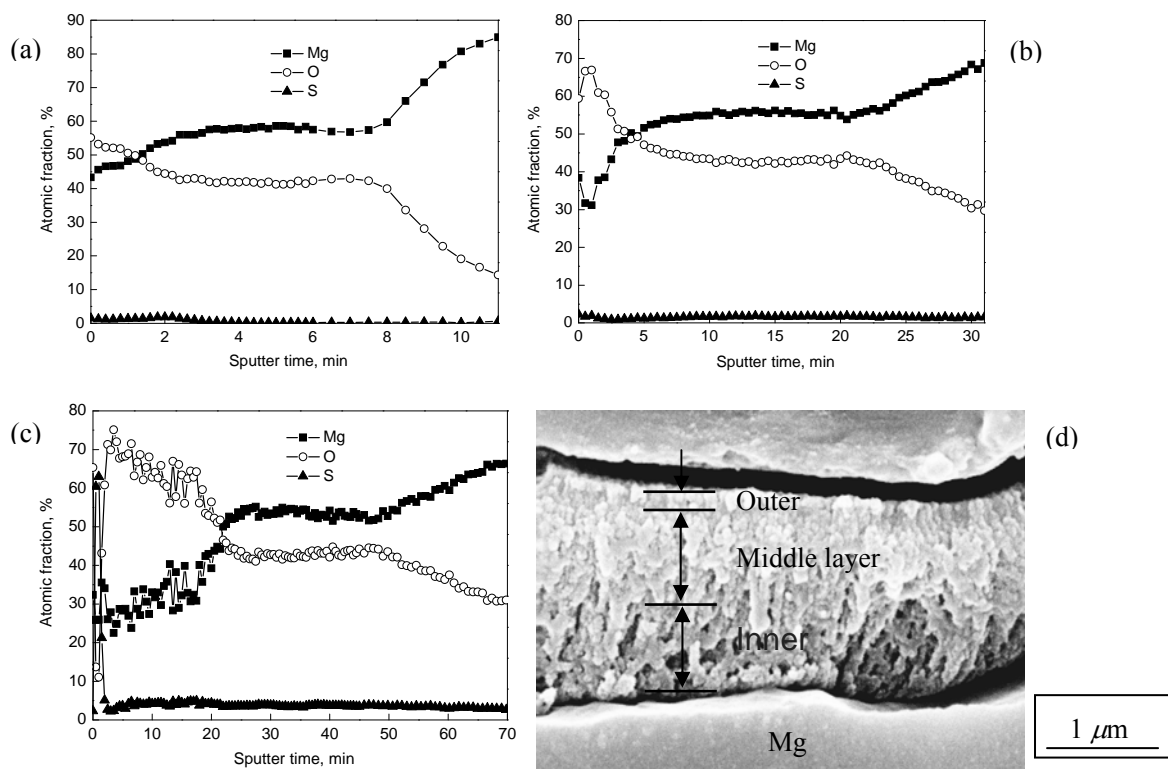


图6 纯 Mg 在开放条件下的表面膜的各元素含量随溅射时间（样品深度）的变化曲线和截面形貌

Fig.6 Curves of element concentration vs sputter time (a---c) and cross-sectional morphology (d) for films formed on molten magnesium at 700 °C in 0.5%SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> in an open furnace for 3 min (a), 10 min (b), 30 min (c) and 90 min (d)

## 2.4 表面膜表层物相组成

由表面膜结构分析可知，AZ91D 表面膜的表层可能存在含有新物相的薄层。纯 Mg 表面膜厚度方向上的元素含量有较大差异，内层的元素原子分数基本满足  $x_S + x_O = x_{Mg}$  关系，主要由 MgO 与 MgS 组成；而中间层的 O 元素含量高于 Mg 元素含量且表层 S 元素含量较高，表明表面膜外部两层可能存在新的物相。为此，作者采用 XPS 方法对表面膜表层区域的元素价态进行了分析。图 7 示出了纯 Mg 在开放条件下，0.5%SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 气氛中 730 °C 保温 10 min 的表面膜的表层和溅射约 50 nm 深度处的元素高分辨 XPS 谱。为了补偿该方法在测量过程中产生的系统误差，已利用 C 1s 谱的标准结合能（284.8 eV）对所有结合能的位置进行了修正<sup>[13]</sup>。

由表面膜表层和溅射约 50 nm 深度处的 Mg 2p 谱图（图 7a 和 b）可看出其都含有 3 个峰，对应结合能为  $(49.3 \pm 0.2)$  eV 处的峰为 Mg<sup>[13]</sup>，对应结合能为  $(50.3 \pm 0.2)$  eV 处的峰为 MgO<sup>[14,15]</sup>，而对应结合能为  $(50.9 \pm 0.2)$  eV 处的峰为 MgSO<sub>4</sub><sup>[14]</sup>。O 1s 的谱图（图 7c 和 d）表明 O 元素也有 3 种存在形式，对应结合能为  $(529.4 \pm 0.2)$  eV 处的峰为 MgO<sup>[15]</sup>，对应结合能为  $(531.9 \pm 0.2)$  eV 处的峰为 MgSO<sub>4</sub><sup>[14]</sup>，而对应结合能为  $(532.8 \pm 0.2)$  eV 处的峰为 MgCO<sub>3</sub><sup>[13]</sup>，MgCO<sub>3</sub> 则是来源于污染物。由 S 2p 的谱图（图 7e 和 f）则可看出其只含有 1 个峰，该峰对应结合能为  $(169.3 \pm 0.2)$  eV，为 MgSO<sub>4</sub><sup>[14]</sup>，表明在该表面膜的表层和溅射约 50 nm 深度处，S 元素均以 MgSO<sub>4</sub> 的形式存在。由此，可以认为表面膜中生成的新物相为 MgSO<sub>4</sub>。

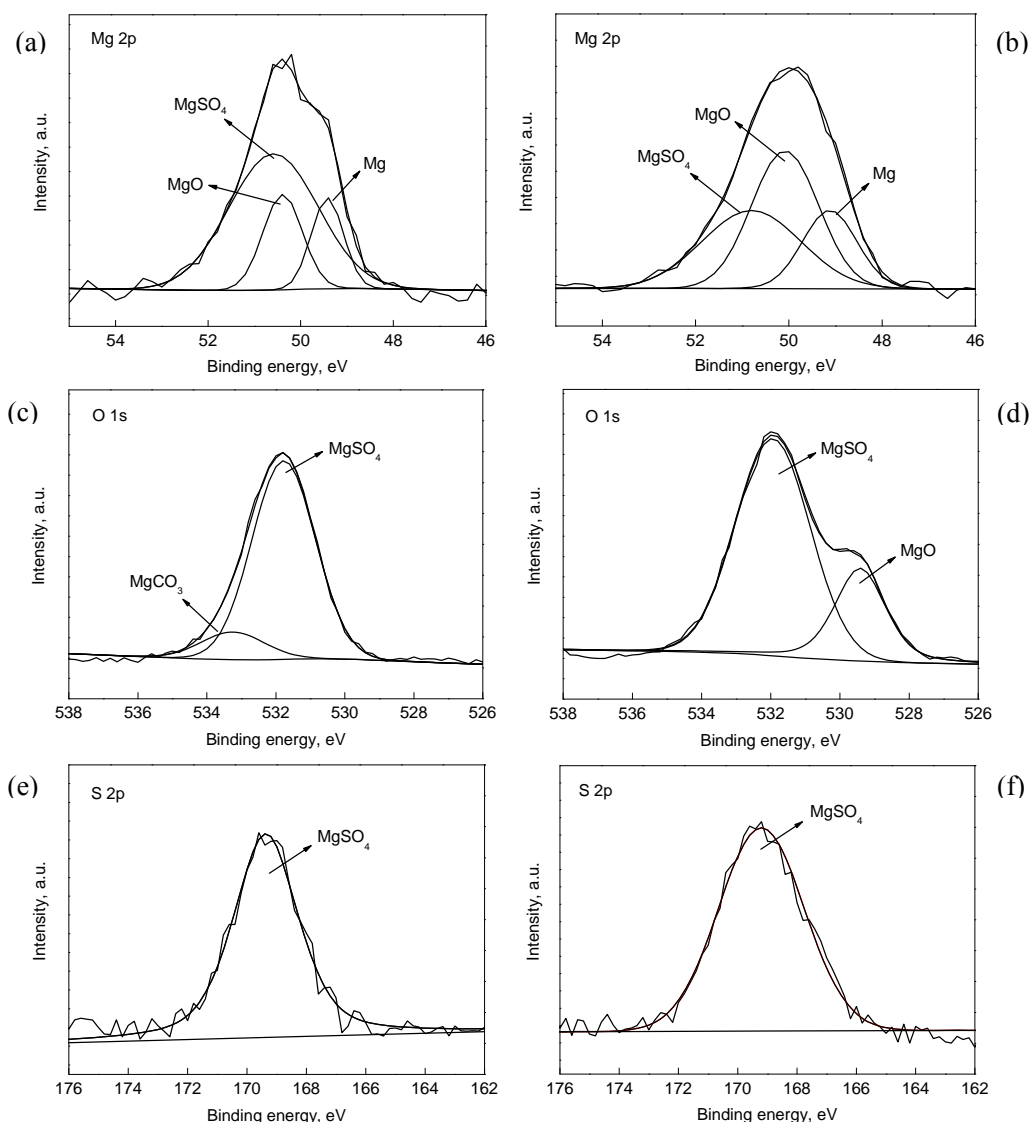


图 7 表面膜表层及溅射约 50 nm 深度处的元素 XPS 谱

Fig.7 XPS spectra of the top surface (a, c, e) and the depth of about 50 nm (b, d, f) of the film formed on molten magnesium at 730 °C in 0.5%SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> in an open furnace for 10 min

此外，在 XPS 分析中，峰的强度通常可以用来表示膜中元素的含量。由图 7 可知，在表面膜的表层，Mg 2p 在结合能为(50.9±0.2) eV (MgSO<sub>4</sub>) 处的峰强度比在结合能为(49.3±0.2) eV (Mg) 和(50.3±0.2) eV (MgO) 两处的峰强度高；且在表层，O 1s 只含有结合能为(531.9±0.2) eV (MgSO<sub>4</sub>) 处的峰（对应 MgCO<sub>3</sub> 的峰来源于污染物），因此，可以认为表面膜的表层（高 S 含量层）主要由 MgSO<sub>4</sub> 组成，只含有少量的 MgO 和 Mg。但是，在表面膜溅射约 50 nm 深度处，Mg 2p 在结合能为(50.3±0.2) eV (MgO) 处的峰强度要比在结合能为(49.3±0.2) eV (Mg) 和(50.9±0.2) eV (MgSO<sub>4</sub>) 处的峰强度高；且 O 1s 除含有结合能为(531.9±0.2) eV (MgSO<sub>4</sub>) 处的峰外，还含有结合能为(529.4±0.2) eV (MgO) 处的峰，所以，在表面膜溅射约 50 nm 深度处，表面膜主要由 MgSO<sub>4</sub> 和 MgO 组成，只含有少量的 Mg。结合 AES 和 XPS 分析结果，可以得到纯 Mg 在开放条件下形成的表面膜含有三层结构，分别为含有 MgO 和 MgS 的内层，含有 MgO 和 MgSO<sub>4</sub> 的中间层以及含有 MgSO<sub>4</sub> 的外侧的薄层。

## 2.5 表面膜生长与保护机理

为了深入理解表面膜的生长与保护机理，对 Mg 在含 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 气氛中的氧化热力学进行了分析。图 8 所示为 680 °C 下的 Mg-O-S 二维平衡状态图<sup>[16]</sup>，图中示出了 SO<sub>2</sub> 在 5.0×10<sup>2</sup> Pa 下的等压线以及对应纯 SO<sub>2</sub> 气氛的状态点。图中点 1---4 分别对应实际气氛的状态点（计算时仅考虑 SO<sub>2</sub> 分解为 S<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 反应的平衡）。

由图可知, 680 °C时, 所有气氛对应的状态点均落在  $\text{MgSO}_4$  相的稳定区 (即使当 Air 含量低至 0.1%), 即表明当 Mg 在图 8 中所示实际气氛中, 在 680 °C时氧化时, 最终反应产物都应该是  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgO}$  和  $\text{MgS}$  是不能形成的, 这与实际检测结果不一致, 故  $\text{MgO}$  和  $\text{MgS}$  的形成不能由  $\text{Mg-O-S}$  二维平衡状态图进行说明, 需要考虑表面膜在生长过程中, 膜内热力学条件的变化。此外, 还可以看出, 当 Air 含量提高时, 实际气氛对应的状态点向  $\text{MgSO}_4$  稳定区内部移动, 表明  $\text{MgSO}_4$  的稳定性随着 Air 含量的提高而提高。

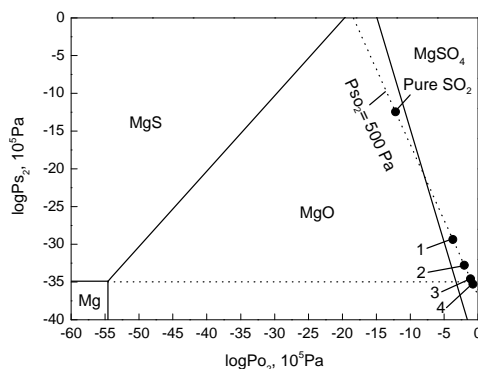


图 8 添加有实际气氛状态点的 680 °C 下的  $\text{Mg-O-S}$  二维平衡状态图<sup>[16]</sup>

Fig.7 Stability diagram for the  $\text{Mg-O-S}$  system at 680 °C (Points 1---4 are shown for the cover gases containing 0.5% $\text{SO}_2$  with 0.1%, 5%, 40% and 90% air)<sup>[16]</sup>

由上述结果可以推测表面膜形成过程与机理如下, 由于开放气氛中含有大量  $\text{O}_2$ , 且 Mg 与  $\text{O}_2$  极易发生反应, 纯 Mg 及 AZ91D 熔体表面能够迅速形成  $\text{MgO}$  初始表面膜, 然后, 因  $\text{MgSO}_4$  是热力学稳定相, 在初始表面膜的外侧会生成  $\text{MgSO}_4$  (图 6a)。同时,  $\text{MgO}$  结构疏松, 具有多孔性<sup>[17]</sup>,  $\text{SO}_2$  分子能够通过  $\text{MgO}$  颗粒之间的宏观与微观间隙穿透初始表面膜, 并与 Mg 蒸气发生反应, 在表面膜中生成  $\text{MgS}$  (图 5a 和 6b)。 $\text{MgS}$  的致密度系数  $\alpha=1.4$ <sup>[7,18]</sup>, 能够与  $\text{MgO}$  形成致密有效的保护膜。

$\text{MgSO}_4$  的致密度系数为 3.2<sup>[7]</sup>, 它在表面膜外侧的形成对保护性表面膜的形成至关重要。热力学计算表明  $\text{MgSO}_4$  是热力学稳定相,  $\text{MgO}$  和  $\text{MgS}$  是不能生成的, 但是当  $\text{MgSO}_4$  在表面膜外侧形成后, 能够与  $\text{MgO}$  组成致密的保护膜, 该保护膜会在很大程度上阻止气氛中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  往膜内的运输, 使得膜内的气体压力小于气氛中的气体压力, 从而改变了表面膜内的热力学状态,  $\text{MgSO}_4$  不再是热力学稳定相, 此时,  $\text{MgO}$  和  $\text{MgS}$  能够生成并稳定存在 (图 5b, 6c 和 6d)。

在密封条件下, 当气氛中的 Air ( $\text{O}_2$ ) 含量提高时,  $\text{MgSO}_4$  的稳定性增加, 且能够在表面膜外层中形成, 从而促进了含有  $\text{MgO}$  和  $\text{MgS}$  的保护性表面膜的形成 (图 2, 3b 和 4b), 实现了对纯 Mg 和 AZ91D 熔体的完全保护 (图 1e 和 f)。当气氛中的 Air ( $\text{O}_2$ ) 含量较低时, 加之部分  $\text{O}_2$  被反应消耗, 图 8 中所示的状态点 (如点 1---3) 会进入  $\text{MgO}$  稳定区,  $\text{MgSO}_4$  不再是热力学稳定相, 不能在表面膜外层中生成, 此时的表面膜主要通过 Mg 与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{MgO}$ , 少量的  $\text{SO}_2$  分子能够运输到基体与表面膜的界面与 Mg 反应生成少量的  $\text{MgS}$  (图 3a 和 4a), 而在  $\text{MgS}$  不能生成的样品表面处形成了菜花状氧化物, 此时, 纯 Mg 和 AZ91D 熔体只能部分的被保护 (图 1c 和 d)。而当 Air ( $\text{O}_2$ ) 含量很低时, 样品表面只能生成  $\text{MgO}$ , 样品完全不被保护 (图 1a 和 b)。

## 2.6 表面膜稳定性

尽管  $\text{MgSO}_4$  的生成对保护性表面膜的形成至关重要, 但是, 由于其致密度系数为 3.2, 它在膜内的大量生成会使表面膜发生破裂而失去保护作用<sup>[18]</sup>, 因此, 保护性表面膜的稳定性同样很重要。图 9 所示为 AZ91D 在不同气氛中 700 °C 下的氧化增重曲线, 由图 9a 可知, 在  $\text{SO}_2/\text{Air}$  气氛中, 当  $\text{SO}_2$  浓度为 0.03%, 0.1% 和 0.3% 时, AZ91D 在很短的时间内 (15---20 min) 质量迅速增加, 样品产生了剧烈的氧化燃烧。而当  $\text{SO}_2$  浓度提高到 0.4% 和 0.5% 时, AZ91D 在前 60 min 的氧化过程中质量增加缓慢, 约为  $3 \text{ mg/cm}^2$ , 而从 65 min 开始, 样品的质量开始迅速增加, 直至氧化燃烧, 这可以归结为: 在前 60 min 内, 样品表面能够形成一层保护性表面膜, 而当氧化时间继续增加时, 这层保护性表面膜会逐渐失去保护作用。当  $\text{SO}_2$  浓度继续提高到 1.0% 和 2.0% 时, 在整个氧化时间内, 样品的质量均增加缓慢, 样品表面形成了一层保护性

表面膜, 且该保护膜能够在长时间内稳定生长而不发生破裂。所以, 当采用  $\text{SO}_2/\text{Air}$  气氛作为镁合金熔炼的保护气体时, 需要根据实际工况调整  $\text{SO}_2$  的浓度, 提高  $\text{SO}_2$  浓度能够提高气氛对熔体的保护作用。

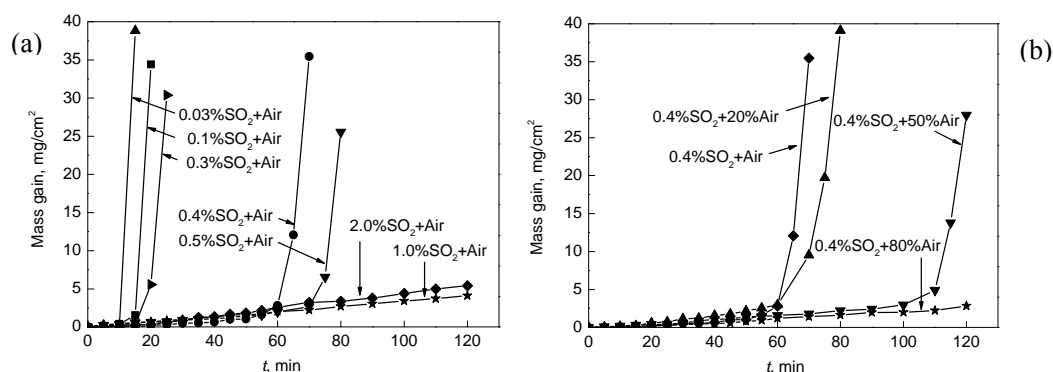


图9 AZ91D 在 700 °C 下不同气氛中的氧化增重曲线

Fig.9 Mass gain as a function of exposure time (up to 120 min) for AZ91D alloy held at 700 °C in  $\text{SO}_2/\text{Air}$  cover gases containing different  $\text{SO}_2$  contents (a) and in 0.4% $\text{SO}_2/\text{Air}/\text{N}_2$  cover gases containing different air contents (b)

由图 9b 则可知, 在 0.4% $\text{SO}_2/\text{Air}/\text{N}_2$  气氛中, 当 Air 含量为 20% 时, AZ91D 在前 60 min 的氧化时间内质量增加缓慢, 然后开始迅速氧化, 直至燃烧。当 Air 含量提高到 50% 时, AZ91D 剧烈氧化的开始时间在 110 min 左右。当 Air 含量进一步提高到 80% 时, 样品在整个氧化时间内质量增加缓慢, 但是, 当 Air 含量再提高到 90% 时, AZ91D 反而在 60 min 时开始剧烈氧化燃烧, 因此, 当采用  $\text{SO}_2/\text{Air}/\text{N}_2$  气氛作为镁合金熔炼的保护气氛且  $\text{SO}_2$  含量一定时, Air 含量不能过高 (会促使  $\text{MgSO}_4$  在表面膜内大量生成, 使膜发生破裂, 从而失去保护作用) 也不能过低, 熔体只有在含有合适的 Air 含量的气氛中才能够得到稳定的保护。

### 3 结论

(1) 密封条件下, 在  $\text{SO}_2/\text{Air}/\text{N}_2$  气氛中, 当  $\text{SO}_2$  含量一定时, 提高 Air 含量能够提高气氛对 AZ91D 和纯 Mg 的保护效果, 当 Air 含量高于  $\text{MgSO}_4$  生成的临界值时, 熔体能够被完全保护。

(2) 在  $\text{SO}_2/\text{Air}/\text{N}_2$  气氛中, 熔体表面会先形成一 MgO 层, 然后  $\text{MgSO}_4$  与 MgS 会依次在表面膜中生成。AZ91D 样品保护膜主要由 MgO 和 MgS 组成, 在最表层存在少量  $\text{MgSO}_4$ ; 纯 Mg 的保护膜由 MgO, MgS 和  $\text{MgSO}_4$  组成, 在开放和密封条件下分别具有不同层结构。

(3) Mg 在含  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  气氛中氧化时,  $\text{MgSO}_4$  为热力学稳定相, 该相在表面膜外侧的生成有利于 MgS 在膜的内侧形成, 从而增加 MgO 膜的保护性。

(4) 在纯 Mg 及镁合金熔炼过程中, 可以以  $\text{SO}_2/\text{Air}$  气氛为保护气氛, 增加  $\text{SO}_2$  浓度可以提高气氛对熔体的保护作用; 还可以以  $\text{SO}_2/\text{Air}/\text{N}_2$  气氛为保护气氛, 当  $\text{SO}_2$  含量一定时, Air 含量不能过高也不能过低。

### 参考文献

- [1] Jafari H, Idris M H, Ourdjini A. *Corros Sci*, 2011; 53: 655
- [2] Bartos S C. In: Hryn J ed., *Magnesium Technology 2001*, Warrendale, PA: TMS, 2001: 43
- [3] Ricketts N J, Cashion S P, Bailey R. In: Dahle A ed., *Proc 1st Int Light Metals Technology Conference*, Brisbane, Australia: CAST, 2003: 275
- [4] Mirak A, Davidson C J, Taylor J A. *Corros Sci*, 2010; 52: 1992
- [5] Fruehling J W. *PhD Dissertation*, University of Michigan, America, 1970
- [6] Pettersen G, Øvrelid E, Tranell G, Fenstad J, Gjestland H. *Mater Sci Eng*, 2002; A332: 285
- [7] Aarstad K. *PhD Dissertation*, Norwegian University of Science and Technology, Norway, 2004
- [8] Ha W, Kim Y J. *J Alloys Compd*, 2006; 422: 208

- [9] Argo D, Lefebvre M. In: Kaplan H I ed., *Magnesium Technology 2003*, San Diego, USA: TMS, 2003: 15
- [10] Schubert W, Gjestland H. In: Kainer K U ed., *Magnesium Alloy and Their Applications*, Weinheim, Chichester: Wiley, 2000: 761
- [11] Cashion S P. *PhD Dissertation*, University of Queensland, Australia, 1998
- [12] Cashion S P, Ricketts N J. In: Kaplan H, Hym J, Clow B eds., *Magnesium Technology 2000*, Warrendale, PA: TMS, 2000: 77
- [13] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer, 1992
- [14] Ardizzone S, Bianchi C L, Fadoni, M, Vercelli B. *Appl Surf Sci*, 1997; 119: 253
- [15] Wang X M, Zeng X Q, Zhou Y, Wu G S, Yao S S, Lai Y J. *J Alloys Compd*, 2008; 460: 368
- [16] Barin J, Knacke O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Berlin: Springer Verlag, 1973, Suppl 1977
- [17] Liu M, Shih D S, Parish C, Atrens A. *Corros Sci*, 2012; 54: 139
- [18] Pilling N B, Bedworth R E. *J Inst Met*, 1923; 28: 534