

Al-Si-Zn合金的直接氧化生长^①

赵敬忠^{1,2}, 高积强¹, 金志浩¹

(1 西安交通大学 材料强度国家重点实验室, 西安 710049; 2 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要: 通过热重分析, 研究了高温下 Zn 引发剂以金属和氧化物两种形式的引入对 Al-Si 合金直接氧化生长过程的影响。结果表明: 当合金中 Zn 含量超过 3% (质量分数) 时, 能生成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料, 且随着 Zn 含量的增加, 孕育期随之缩短, 复合材料的生成量也随之增加; ZnO 粉末覆盖量的最佳值为 $31\text{ mg}/\text{cm}^2$, 超过此值时, 孕育期会随之延长, 复合材料的生成量也随之减少。同时还发现, 覆盖 ZnO 粉末比添加 Zn 金属具有显著优势, 更有助于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料以光滑方式氧化生长, 形成细化胞状晶团, 提高组织的均匀性和致密度。

关键词: 复合材料; 直接氧化; 热重分析; 引发剂

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Directed oxidation growth of Al-Si-Zn alloy

ZHAO Jing-zhong^{1,2}, GAO Ji-qiang¹, JIN Zhi-hao¹

(1 State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

2 School of Materials Science and Engineering

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract The effects of Zn dopant introduced with metal and oxidation on Al-Si alloy directed oxidation at high temperature in air were studied through TG analysis. The results show that $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites are produced when Zn content of alloy exceeds 3%. The incubation period of Al-Si-Zn alloy direct oxidation process is shorten and the contents of composites growth are increased with increase of Zn content. The optimum content of ZnO powder used to dope on the ZLD104 alloy surface is $31\text{ mg}/\text{cm}^2$, the incubation period of ZLD104 alloy postpones and the contents of composites decrease when the content of ZnO exceeds. In addition, doping with ZnO powder have more significant advantage than adding Zn metallic, which make $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composite the oxidation grow with the gloss way, form the cell-shape crystal and can produce more dense composites.

Key words composites material; direct oxidation; TG analysis; dopant

铝合金熔体在空气中直接氧化能够形成一种以连续 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 为基体, 具有三维网状金属显微通道的 Lanxide 复合材料。与传统陶瓷基复合材料的制备工艺相比, 该工艺具有明显的低成本优势, 在制备过程中体积收缩小, 可以实现制品的大型化和复杂化。所得复合材料具有优良的耐高温, 抗侵蚀、抗磨损以及抗热震等性能, 在航空航天结构

件、热交换器、电子零部件等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。

近些年来, 国内外学者在此方面进行了大量的研究工作, 取得了很大进展^[4-6], 其中大多是采用熔融 Al-Si-Mg 合金来制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料。有关合金中 Mg 和 Si 作用的报道较多^[7-11], 而很少见到有关在合金中引入 Zn 的报道。Vlach^[10] 认为, 在

① 基金项目: 陕西省教育厅科技创新资助项目 (03JK139)

收稿日期: 2004-08-09; 修订日期: 2004-11-22

作者简介: 赵敬忠 (1963-), 男, 副教授。

通讯作者: 赵敬忠, 副教授; 电话: 029-82312334; 传真: 029-82312334; E-mail: zjz_xau@163.com

1 100 ℃时, A l-2.85M g-5.4Si合金的氧化速率为 $7\text{ }\mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$, 而成分复杂的含锌合金的氧化速率为 $50\text{ }\mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ 。两者相比, 含锌合金的氧化速率有大幅度提高, 金属镁和锌都具有相对较高的蒸汽压, 都可形成亚稳态表面氧化物^[12-15]。本文作者研究了高温下 Zn引发剂以金属和氧化物两种形式引入对 ZLD104合金直接氧化生长过程的影响, 并分析了 A l-Si-Zn合金直接氧化生长过程 3个阶段的反应机理。

1 实验

1.1 A l-Si-Zn合金的制备

选用工业用 ZLD104合金 (A l-9Si)和 0#工业锌为原料, 按锌的质量分数分别为 0、1、3、5、7和 10的比例配料, 依次放入石墨坩埚中, 在电炉中加热到 750 ℃, 保温 20m in, 然后将熔液浇注到 $d\text{ }25\text{mm}\times10\text{mm}$ 圆柱状模型中, 制成实验所需圆柱状合金试样 a、b、c、d、e和 f(见表 1)。在 ZLD104合金的表面涂敷 ZnO粉末的试样, 涂敷量分别为 22、31、40和 $54\text{mg}/\text{cm}^2$, 制得实验所需试样 A、B、C、D(见表 2)。

表 1 不同 Zn含量的 A l-Si-Zn合金
Table 1 Zn content of A l-Si-Zn alloy
(mass fraction, %)

Sample	Alloy	w (Zn) /%
a	A l-9Si	0.25
b	A l-9Si-Zn	1.03
c	A l-9Si-3Zn	2.72
d	A l-9Si-5Zn	4.91
e	A l-9Si-7Zn	6.86
f	A l-9Si-10Zn	9.67

表 2 ZnO的覆盖面密度
Table 2 Surface density of ZnO dopant

Sample	Surface density of ZnO /($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)
A	22
B	31
C	40
D	54

1.2 A l-Si-Zn合金的直接氧化

为了测定熔融金属的氧化获重速率, 设计安装了如图 1所示的热重分析试验装置。采用 $44\text{ }\mu\text{m}$ 的刚玉 ($w(\text{Al}_2\text{O}_3)\geq99.7\%$) 粉作支撑床, 将圆柱体

合金按图 1(b)所示放置在氧化铝, 将坩埚用铂丝吊挂, 放入碳化硅棒箱式电炉中, 以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热到所需的温度后保温。所有的热重实验在空气中进行, 记录质量增量时间间隔为 10m in。

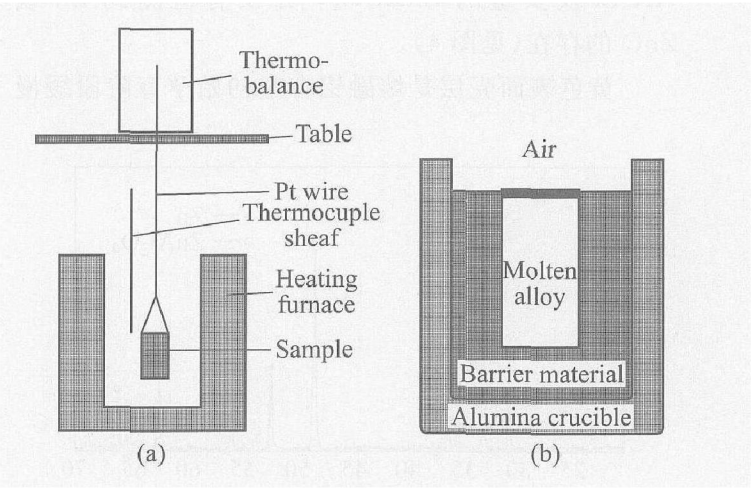


图 1 热重分析实验装置

Fig 1 Experimental arrangement of thermogravimetric analysis
(a) —Experimental arrangement
(b) —Crucible scheme

1.3 组织形貌观察

对反应所得的复合材料试样进行切割、抛光, 采用 Neuphot-I 型金相显微镜对复合材料的断面及表面形貌进行显微组织观察, 其物相组成采用日本理学公司生产的 D MAX-RA 型 X 射线衍射仪进行分析。

2 结果与分析

2.1 不同 Zn含量对合金氧化生长影响

由表 1可见, 试样 a、b的质量几乎没有增加, 而试样 c、d、e、f的氧化质量增量十分显著(分别达到 4 633、4 996、7 060和 8 670mg 生成物最厚处约 15mm), 产物的表面被一层薄的黄色复合物覆盖, 说明 ZLD104合金和在其中添加 1% Zn的合金不足以生成氧化物生长体, 只有当 Zn的添加量增至 3% ~ 10% 时, 才能明显检测到生长体的存在。

通过对生长体的断面进行观察, 发现黄色复合物层厚度在 1 mm 左右, 且较坚硬, 黄色表层下面是粉状层, 粉状层不连续, 且不同部位厚度不同, 其中以球形胞体顶部的厚度最大, 越接近胞体的过渡部位越薄, 接触线上甚至观察不到粉状层的存在。粉状层下面是坚硬的基体, 黄色壳层与基体之间大都被厚度分布不等的粉状层隔开。对黄色表面

层、粉状层和基体进行 X 射线衍射分析表明, 黄色表面层主要由 ZnO 和少量 ZnAl_2O_4 组成 (见图 2), 粉状层则全部是 ZnO (见图 3), 基体包含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al-Si 及少量的 ZnAl_2O_4 , 并没有检测到 Zn 或 ZnO 的存在 (见图 4)。

黄色表面壳层是熔融铝合金初始孕育阶段缓慢

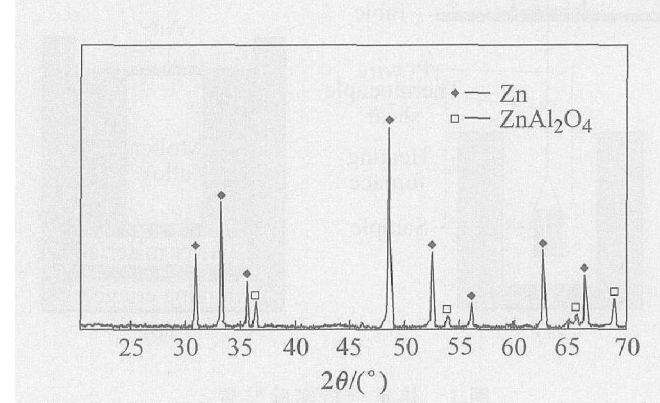


图 2 试样 d 表面黄色壳层的 X 射线衍射谱
Fig 2 XRD pattern of yellow compound for sample d

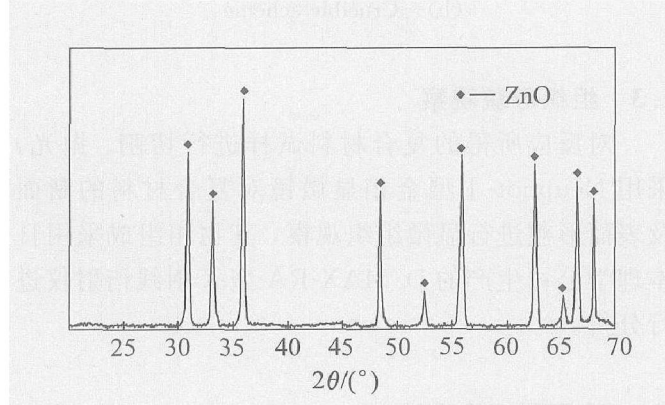


图 3 试样 d 粉状层的 X 射线衍射谱
Fig 3 XRD pattern of powder layer for sample d

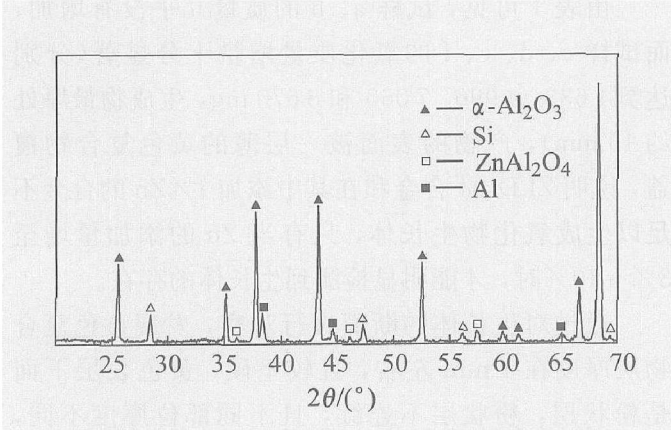


图 4 试样 d 复合材料基体层的 X 射线衍射谱
Fig 4 XRD pattern of composite layer for sample d

氧化的结果, 此阶段形成产生足够毛细管力所需基体层厚度, 此时 Al 供应不足, 反应速度十分缓慢, 尚有残存的 ZnAl_2O_4 存在, 因此所形成的表面层较为致密, 有一定的强度。而粉状层主要在快速氧化生长阶段形成的, 由于合金熔体可以沿着微观毛细通道被源源不断地输送到反应前沿, 因此氧化反应十分迅速, 合金中的 Zn 首先与 Al 一起沿微观毛细通道传输, 到达 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面后再以蒸汽形式扩散通过松散层, 然后迅速被氧化形成 ZnO 。而 ZnO 和 ZnAl_2O_4 的还原反应均在微观毛细通道口区域发生, 生成的 Zn 以蒸汽形式通过松散层扩散。由于在各个微观毛细通道中, 合金熔体的传输速度、阻力都不尽一致, 为数不多的通道占有明显优势, 输送了大部分合金熔体, 因而在这些通道口的周围区域, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料基体、粉末状 ZnO 松散层均呈球状分布, 愈是生长速度快的胞状晶团, 与氧气接触的机会就愈多, 长得就愈大, 呈现出择优生长的趋势, 这就是所谓的胞状生长过程。

2.2 Al-Si-Zn 合金的直接氧化生长过程

图 5 所示为不同 Zn 含量合金的直接氧化生长曲线。将氧化过程的曲线划分成 3 个阶段, 分别为孕育阶段、快速生长阶段、饱和生长阶段, 每个阶段将会发生不同反应, 其中以 Al-9Si-5Zn 合金的曲线最具代表性。

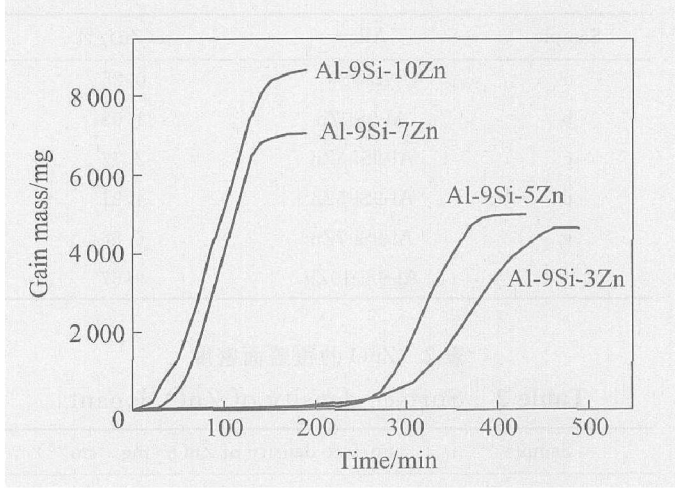
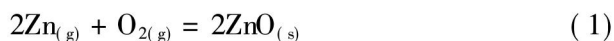


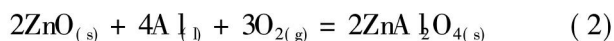
图 5 不同 Zn 含量合金在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时的氧化增量热重曲线

Fig 5 TG curves of Al-Si-Zn alloy with different Zn content at $1100\text{ }^\circ\text{C}$

在第一阶段, 从合金放入炉中到快速氧化生长开始, Al-Si-Zn 合金在升温过程中, 由于金属锌的蒸汽压较大, 迅速蒸发扩散到铝合金表面与空气中的 O_2 发生反应, 在表面形成淡黄色粉末状 ZnO 。



由于 ZnO 比 Al_2O_3 的热力学稳定性差, 因此它与熔体中的铝接触时发生以下反应:



锌铝尖晶石与其接触的铝熔体继续反应:



还原出的 Zn 蒸汽从新生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料基体中 (这个区域氧气分压很低) 逸向体系的顶端, 表面的氧气分压较高, Zn 蒸汽迅速就被再次氧化形成 ZnO 。开始生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 先析核, 新生成的 Al_2O_3 堆积在原有的晶粒上, 使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒逐步长大。但由于在熔融铝合金表面生成的氧化铝连接成连续致密的膜, 隔离了 Al 与 ZnO 和 ZnAl_2O_4 的接触, 降低了反应生长速度, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的厚度增加十分缓慢, 直到形成能够产生足够毛细管力使金属熔体输送到反应前沿的氧化膜层厚度, 方能合金熔体快速输送到反应前沿, 反应 (2) 和 (3) 才得以持续进行, 这时整个反应过程就进入了氧化生长阶段。由于形成能够产生足够毛细管力氧化膜层厚度需要一段时间, 因此在此期间氧化速率较小, 反应进行较为缓慢, 生长曲线比较平缓。

进入第二阶段后, 3 个反应不断反复进行, 使粉状 ZnO 层向空气方向迁移, 在 ZnO 层之下的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料层的厚度不断增加, 使原有的微观毛细通道得以保留和延长, 在毛细管力作用下, 铝合金熔体沿着微观毛细通道被源源不断地输送到反应前沿, 从而使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不断外延生长。由图 5 可看出, 进入第二阶段后, 曲线斜率大为增加, 且基本呈直线, 由此可以断定此阶段为匀速快速生长。

第三阶段复合材料的生长十分缓慢, 直至停止。由于第二阶段已将大部分铝熔体消耗, 铝液的供应逐渐枯竭, 不能维持氧化反应的持续进行。因此, 这段时间的反应速度极为缓慢, 其生长曲线趋于水平。

由图 5 还可看出, 随着 Zn 含量的逐渐增加, 孕育期不断缩短, 氧化增重也不断提高, 快速生长阶段的氧化生长速率也有增加的趋势, 其中 Zn 含量为 7% 和 10% 的合金孕育期相差不大, 氧化生长速率也有所增加。由于在高温下, 熔体中锌含量越高, 锌的蒸气压就越大, 对表面氧化铝致密薄膜破坏力越大, 氧化膜被“腐蚀”得越快, 锌的氧化量就越大, 从而促进了上述反应的循环进行, 缩短了孕育期。由此可见, 锌含量为 3% 的孕育期最长, 10% 的孕育期最短。

2.3 覆盖 ZnO 粉末对 ZLD104 合金氧化生长的影响

图 6 所示为覆盖 ZnO 量依次为 22、31、40 和 54 mg/cm^2 的氧化增量热重曲线。由图可看出, ZnO 覆盖量为 22 mg/cm^2 时, 几乎没有质量增量, 其它 3 种覆盖量均有明显的氧化增量, 成功地生成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料, 生长体表面也形成了一薄层黄色复合物, 其中以覆盖量为 31 mg/cm^2 的为最佳, 质量增至 7516 mg 时, 孕育期少于 200 min , 优于 Al-9Si-5Zn 合金的生长状况。

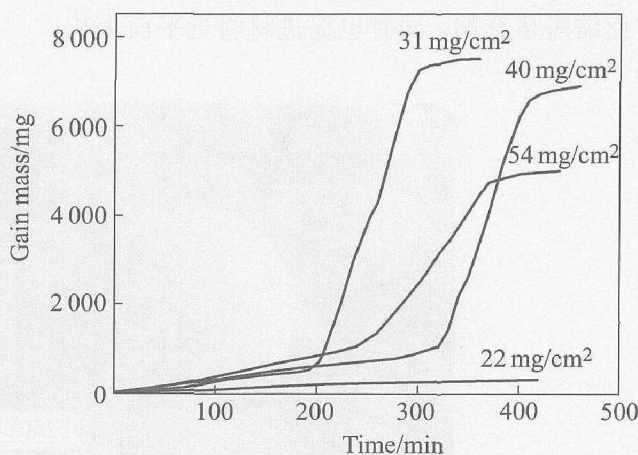


图 6 1100 °C 下 ZLD104 合金覆盖不同 ZnO 量的氧化增量热重曲线

Fig 6 TG curves of ZLD104 alloy covered with different ZnO content at 1100 °C

ZnO 粉末与铝合金液体表面接触就会发生反应 (2)。当 ZnO 覆盖量很少时 (为 22 mg/cm^2), Al_2O_3 的生成量很少, 难以生成毛细管力所需的厚度, 反应停留在孕育阶段; 当覆盖量增加为 31 mg/cm^2 时, 由于覆盖层较薄, 空气中的氧气容易透过覆盖层向内扩散生成锌尖晶石, 接着进一步被还原, 形成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料层, 且由于氧气供应充分, 形成能够产生足够毛细管力厚度的时间较短, 即其孕育期较短; 随着 ZnO 量的继续增加, 覆盖层加厚, 氧气通过 ZnO 覆盖层扩散的阻力增大, 使得孕育期延长; 当 ZnO 量达到 54 mg/cm^2 时, 由于覆盖层过厚, 扩散到反应前沿的氧气量不能满足需要, 生长速率减慢, 呈现生长阶段斜率降低的现象。

2.4 Al-Si-Zn 合金氧化生长体的组织形貌

图 7 所示为材料氧化生长的表面形貌。由图可看出, 试样 d 的生长表面胞体尺寸大小很不均匀, 高低不平, 宏观表面十分粗造; 而试样 C 生长表面胞体明显细化, 宏观表面相对平整。这表明 Al-Si

Zn合金的熔融氧化本身是一个胞状生长过程^[10]。将添加元素 Zn改成在表面涂覆 ZnO 粉末时,胞体均有不同程度的细化趋向,生长表面趋于平整。由于合金在直接氧化过程中所形成的氧化膜不均匀,其中组织疏松、厚度较薄的部分率先形成毛细通道,胞状晶团优先生长,尺寸相对较大。相反,较厚的、组织致密的部分溶解形成通道所需的时间较长,材料生长滞后,胞体尺寸也相对较小。在覆盖 ZnO 的条件下, ZnO 与熔体在高温下很快发生反应,诱发和引导铝合金上升形成微观毛细通道,一方面缩短孕育期,同时也促进材料近平面生长。

图 8所示为试样 d、试样 C、试样 D 复合材料

基体断面的微观组织。由图可看出,将 Zn引发剂的引入方式由添加元素 Zn改为在表面涂覆 ZnO 粉末后,灰色的陶瓷相颗粒明显变大,白色的金属相显著细化,分布均匀,黑色的孔洞也明显减少。胞状生长机制会使复合材料基体具有择优生长的趋势,胞状晶团变大,数目减少,表面变得不平整,金属通道较为集中,且孔洞较多,材料组织中的陶瓷相和金属相以各自胞状晶团为单位呈区域性分布。在覆盖 ZnO 条件下, ZnO 与熔体在高温下很快发生反应,诱发和引导铝合金上升形成微观毛细通道,以近光滑方式生长,形成细化胞状晶

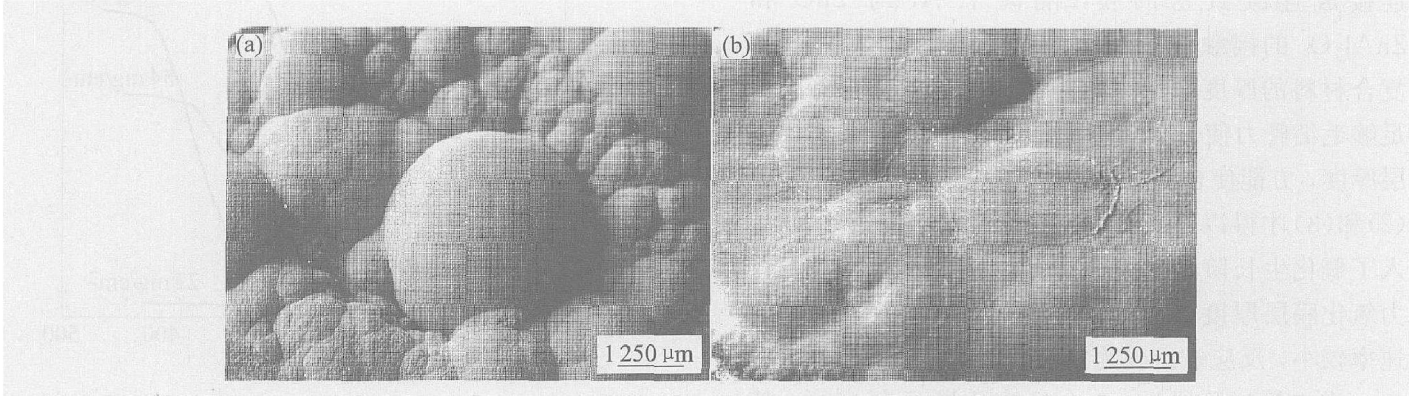


图 7 材料氧化生长的表面形貌

Fig 7 Surface morphologies of oxidation growth
(a) — Sample d (b) — Sample C

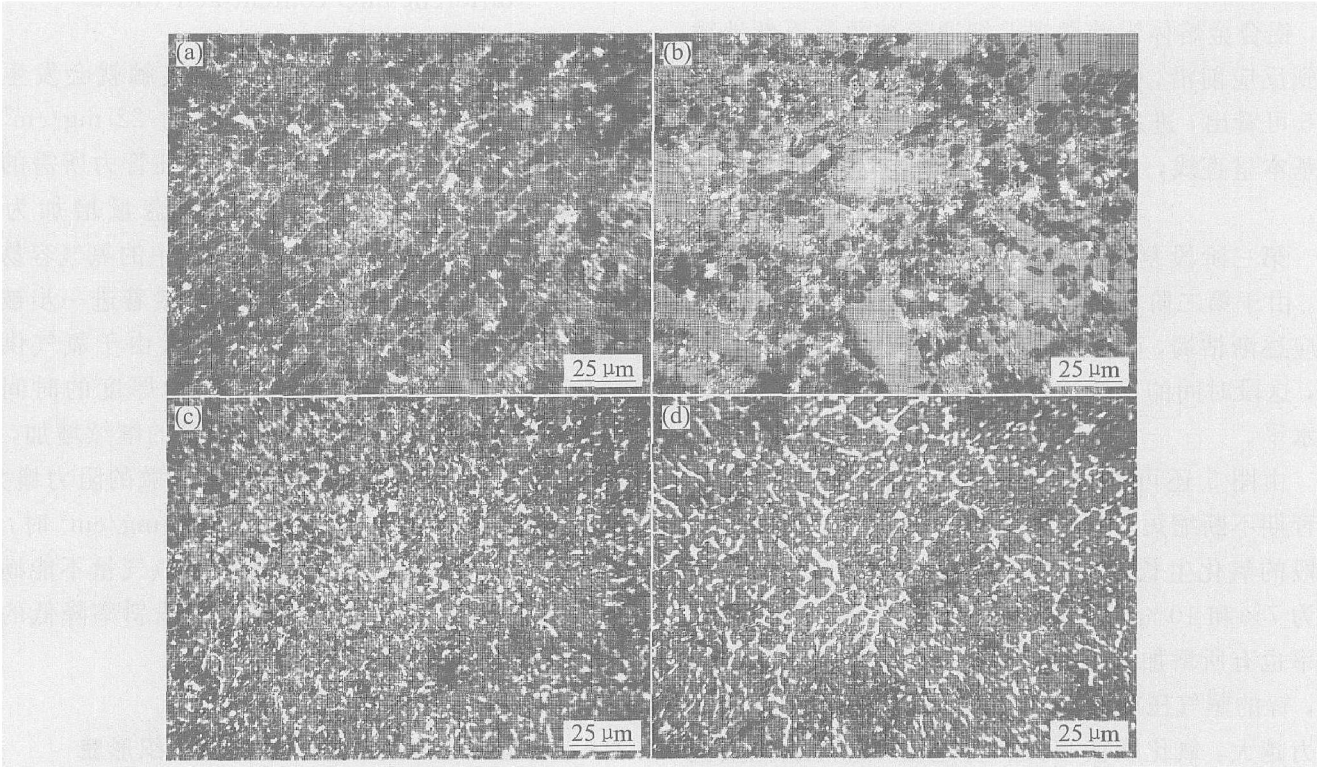


图 8 复合材料的微观组织

Fig 8 Microstructures of composites
(a) — Sample d (b) — Sample C; (c) — Sample D, vertical growth; (d) — Sample d parallel growth

团, 并提高组织的均匀度。白色金属相呈“孤岛”状分布在灰色基体 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷相中 (见图 8(a))。白色的金属相呈二维联通的网状结构, 这就非常直观地说明熔融金属直接氧化的单向生长特性 (见图 8(d))。复合材料基体就是由立体连通的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基体、三维连通的网状金属 (Al-Si) 和部分残存的气孔相组成的。

3 结论

1) Al-Si-Zn 合金中 Zn 含量为 3% ~ 10% 时, 能明显检测到生长体存在, 显著缩短孕育期, 提高复合材料的生成量。且随着 Zn 含量的增加, 合金的氧化生长速率呈增加的趋势。

2) 在 ZLD104 合金表面覆盖 ZnO 粉末的量超过 31 mg/cm^2 时, 能够生成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料, 且随着 ZnO 量的增多, 孕育期逐渐加长。

3) 在以合金元素方式引入 Zn 所制备材料组织中, 陶瓷相和金属相以各自胞状晶团为单位呈区域性分布。覆盖 ZnO 粉末比添加 Zn 金属具有显著优势, 它有助于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料以光滑的方式进行氧化生长, 形成细化胞状晶团, 提高组织均匀性和致密度。

REFERENCES

- [1] Newkirk M S, Urquhart A W, Zwicker H R, et al. Formation of LanxideTM ceramic composite materials [J]. J Mater Res, 1986, 1(1): 81-89.
- [2] Urquhart A W. Novel reinforced ceramics and metals: a review of Lanxide's composite technologies [J]. Mater Sci Eng, 1991, A144(1): 75-82.
- [3] 赵敬忠, 金志浩. Lanxide 陶瓷基复合材料的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2002, 21(6): 46-52.
ZHAO Jing-zhong, JIN Zhi-hao. Research progress for lanxide ceramic matrix composites [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2002, 21(6): 46-52.
- [4] Nagelberg A S, Antolin S. Formation of Al_2O_3 /metal composites by the directed oxidation of molten aluminum-magnesium-silicon alloys (Part II): growth kinetics [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(2): 455-462.
- [5] 周曦亚, 沈玉辉, 陈建峰, 等. SD_2 对铝合金熔体直接氧化的影响 [J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 9-14.
ZHOU Xi-ya, SHENG Yu-hui, CHEN Jian-feng, et al. Effect of SD_2 on directed oxidation of molten aluminum alloy [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1997, 14(3): 9-14.
- [6] 陈建峰, 沈玉辉, 高钦. 反应自生复合 (RSC) 材料生长的 EVLS 机制提出与研究 [J]. 复合材料学报, 1992, 9(3): 13-18.
CHEN Jian-feng, SHEN Yu-hui, GAO Qin. A new EVLS mechanism in reactive self-composing (RSC) material growth [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1992, 9(3): 13-18.
- [7] Nagelberg A S. Observation on the role of Mg and Si in the directed oxidation of Al-Mg-Si alloy [J]. J Mater Res, 1992, 7(9): 265-268.
- [8] Sindel M, Nahum A T. Influence of magnesium-aluminum spinel on the directed oxidation of molten aluminum alloys [J]. Am Ceram Soc, 1990, 73(9): 2615-2618.
- [9] Partington E C, Grieveson P. Self-sustaining oxidation of liquid aluminum and its alloys containing magnesium and silicon [J]. J Mater Sci, 1998, 33(9): 2447-2455.
- [10] Vlach K C, Salas O, Jayaram V, et al. A thermogravimetric study of the oxidative growth of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ alloy composites [J]. J Mater Res, 1991, 6(9): 1982-1995.
- [11] 袁森, 都业志, 王武孝. SD_2 表面覆盖剂对铝合金熔体直接氧化生长的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 13-16.
YUAN Sen, DU Ye-zhi, WANG Wu-xiao. Effect of SD_2 surface dopant on directed oxidation of molten aluminum alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 13-16.
- [12] Hanabe M, Jayaram V, Bhaskaran T A. Growth of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites from Al-Zn alloys [J]. Acta mater, 1996, 44(2): 819-829.
- [13] Shamsudin R, Hand R J. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites produced by directed melt oxidation using Zn containing external dopants [J]. J Mater Sci, 2001, 36(7): 1613-1619.
- [14] 谷臣清, 张钱城, 赵敬忠. 铝合金熔体原位氧化构筑模糊界面复相陶瓷金属复合材料 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(2): 34-39.
GU Cheng-qing, ZHANG Qian-cheng, ZHAO Jing-zhong. Formation of composite material of metal/two-phase ceramic with vague interface by in situ oxidation of molten aluminum alloy [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(2): 34-39.
- [15] 成守权, 赵敬忠, 谷臣清. ZnO 引发剂对铝合金直接熔融氧化生长的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(6): 671-674.
CHENG Shou-quan, ZHAO Jing-zhong, GU Chen-qing. Effect of ZnO dopant on direct of melt oxidation growth on the surface of aluminum alloy [J]. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(6): 671-674.

(编辑 李艳红)