

文章编号: 1004-0609(2004)10-1700-05

镁对铝与粉煤灰润湿性的影响^①

吴林丽, 姚广春, 罗天骄, 张晓明

(东北大学 教育部材料先进制备技术工程研究中心, 沈阳 110004)

摘 要: 用改进的座滴法测量了铝合金在粉煤灰上的润湿角。在铝中添加 Mg 能减小铝对粉煤灰的润湿角, 由于 Mg 能在液滴表面挥发, 破坏铝滴表面新产生的氧化铝, 从而改善润湿性。粉煤灰中的 SiO_2 、 Fe_2O_3 与铝发生反应, 促进铝合金与基片的润湿, 但铝滴表面 Mg 的挥发变慢, 导致其破坏铝滴表面氧化铝的能力逐渐变弱, 表层氧化铝的生长速度变快, 同时 SiO_2 、 Fe_2O_3 与铝反应减弱, 反应性润湿影响变小, 非反应性润湿在润湿过程中所起作用变大。

关键词: 润湿角; 铝合金; 座滴法; 粉煤灰

中图分类号: O 647

文献标识码: A

Effect of magnesium on wettability of aluminium melt on fly ash

WU Lin li, YAO Guang chun, LUO Tian jiao, ZHANG Xiao ming

(Key Laboratory of Ministry of Education for Electromagnetic Processing of Materials,
Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The contact angle of the aluminium alloy on fly ash was measured by improved sessile drop technique. Owing to the fact that Mg can volatilize on the liquid droplet surface and destroy the new aluminium oxide on droplet surface, adding Mg in aluminium can reduce the contact angle of aluminium on fly ash and improve the wettability. SiO_2 and Fe_2O_3 contained in fly ash can react with aluminium alloy and promote wetting of aluminium alloy with substrate. However, Mg volatilizing becomes slow on surface and the ability to destroy the aluminum oxide becomes weak gradually, then growth speed of aluminum oxide layer on surface becomes quick with the weakening of reaction of SiO_2 , Fe_2O_3 and aluminium, then the reactivity wetting influence is reduced and the non reactivity wetting affects chiefly on the contact course.

Key words: contact angle; aluminium alloy; sessile drop technique; fly ash

金属基复合材料的性能, 不仅取决于金属基体和增强相材料的性能, 更主要地取决于两者的结合程度。因此, 研究金属与陶瓷的润湿性对制备高性能金属基复合材料有着重要的现实意义。同时, 研究金属/陶瓷的润湿性还对冶金、铸造、陶瓷连接、焊接、涂层技术等具有重要的指导意义^[1]。

测量润湿角的方法有很多, 有座滴法^[1-5]、微滴法^[6]、浸入法^[7]、毛细压力法^[8]等。传统测量金属/陶瓷润湿性的方法是座滴法。它通过将金属滴

置于陶瓷材料衬底上, 冷凝后测量接触角和液滴形状, 就可测出润湿角, 这种方法比较直观、简便。但是如果金属液滴的表面存在氧化层, 则测出的接触角就不能真正反映金属与陶瓷的润湿性, 而是金属氧化物与陶瓷之间的润湿性。

由于座滴法对易氧化及存在界面反应的体系测量精度不高, Ferro^[6]等发展了微滴法。但是这种方法也存在一些缺点: 润湿性随时间而变化, 要测量动态的接触角比较难。沉积薄层金属的厚度难以掌

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064903)

收稿日期: 2004-03-17; 修订日期: 2004-06-20

作者简介: 吴林丽(1976-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 吴林丽, 电话: 024-83686462; E-mail: newll@163.com

握, 过厚时没有微滴形成, 并且凝固后可能形成树枝状表面; 过薄时, 微滴过小, 测量接触角比较困难。

为了更好更精确地反映出润湿的动力学特性, 文献[7]提出了浸入法。它是通过在金属液体中浸入陶瓷制成的圆盘或圆柱, 测量陶瓷的质量, 记录接近于陶瓷边缘的弯曲的形状, 测量 σ_{lv} (液/气间的界面张力) 和接触角 θ , 从而测出润湿性。用这种方法测出 θ 和 σ_{lv} 是比较精确的。虽然这种方法测量的精度比较高, 但测量装置比较复杂, 实验条件也较为严格。

毛细压力法是通过金属液体在固体中的渗透来测定金属陶瓷的润湿性。由于各颗粒的表面千差万别, 使压力的测定比较困难。这些缺陷限制了毛细压力法的广泛应用。

为解决座滴法存在的不足, 本文作者采用改进的座滴法测量接触角, 设计一种加料器, 用它可以产生新鲜的铝合金液滴, 在很大程度上减少了氧化铝膜对测量润湿角的影响。与传统座滴法相比, 有如下优点: 1) 产生液滴的外形轮廓为较规则的椭圆形; 2) 可以进行连续拍摄, 记录实验的全过程; 3) 对润湿角处理方便, 截取液滴外轮廓后, 可以利用软件(如 AutoCAD)对其进行辅助线添加, 可以直接读取润湿角数据。

测量铝合金在粉煤灰上润湿性的目的在于解决粉煤灰与铝合金之间的润湿性, 使粉煤灰最终能与铝合金润湿, 从而用它作复合材料的增强物。

1 实验

采用改进的座滴法测量铝合金在粉煤灰上的润湿角, 实验装置结构如图 1 所示, 主要包括 5 部分: 水冷系统、真空炉、加料器、摄像系统和真空系统。

采用传统的座滴法在测量金属在固相基片上的润湿角时, 一般是将铝合金圆柱体放置在固相基片上, 并置于真空炉中, 但圆柱体在放入真空炉之前要经过几道处理工艺, 目的是尽可能除掉铝合金表面生成的致密氧化铝层。然而铝合金极易氧化, 一般很难避免表层氧化铝的生成。使用如图 2 所示的加料器, 铝合金块上原来所带的氧化铝层由于小孔的阻挡而留在陶瓷管内, 滴到基片上的液滴则为新鲜铝液滴。当真空度达到 10^{-3} Pa, 温度为 780 °C 时, 用磁铁推动玻璃管中的小铁棒, 将金属块推入刚玉管中, 金属块在高温区熔化, 形成金属液体,

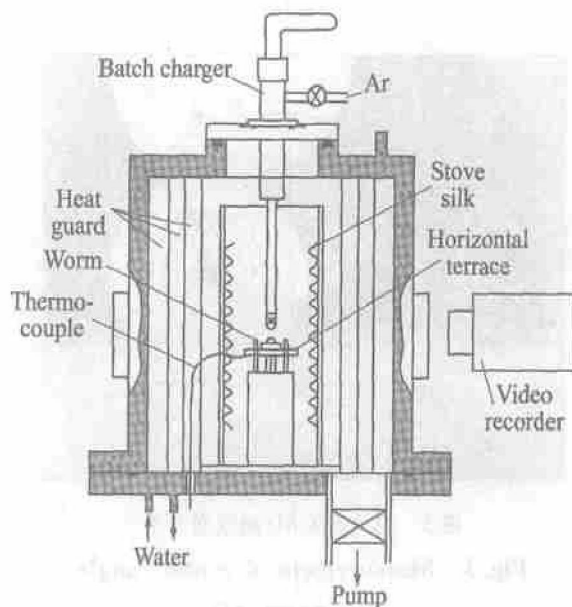


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of experimental set

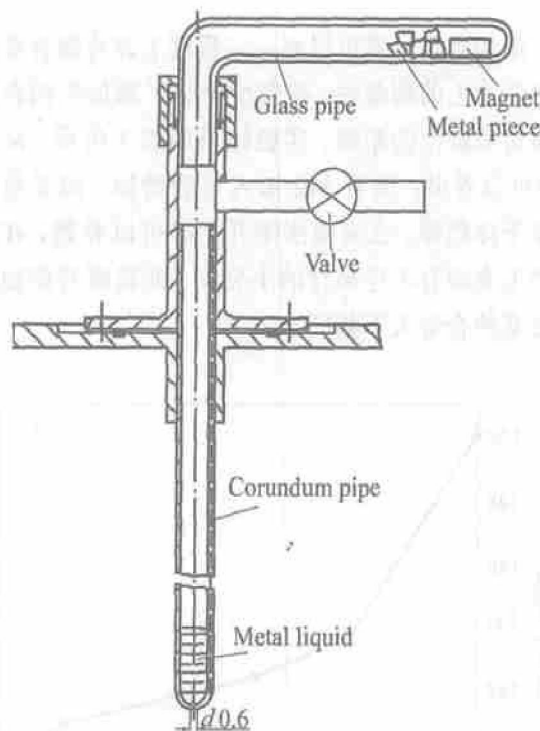


图 2 加料器结构图

Fig. 2 Structure of batch charger

可以用微调针阀进行调节, 使刚玉管上方通往一定量的高纯 Ar, 由于真空炉中有一定的真空度, 刚玉管内外形成压差, 而使金属液通过加料器下方直径为 0.6 mm 的小孔, 在基片上形成液滴。试验的整个过程用摄像头进行拍摄, 并将信息采集到电脑中。

测量润湿角采用曲线拟合法, 从摄像头拍摄的录像中截取液滴在基片上的照片, 对轮廓曲线进行拟合, 使用 AutoCAD 软件画出拟合曲线在三相交点的切线方向, 可以直接读出润湿角数据,

AutoCAD处理过程如图3所示。

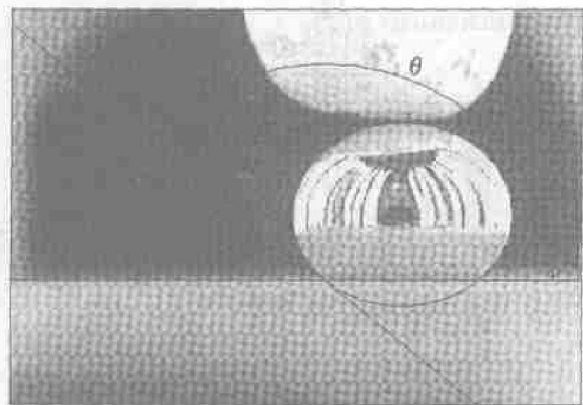


图3 用 AutoCAD 测量润湿角

Fig. 3 Measurement of contact angle with AutoCAD

2 结果与讨论

添加合金元素可以在一定程度上改善铝合金在固相基片上的润湿性, 研究中考察了添加不同含量的镁对润湿性的影响, 实验结果如图4所示。从图4中可以看出, 随着Mg加入量的增加, 润湿角基本呈下降趋势。在实验刚刚开始时可以看到, 在铝滴的上表面有不停旋转的小亮点, 此观察与添加其它元素的合金大不相同。

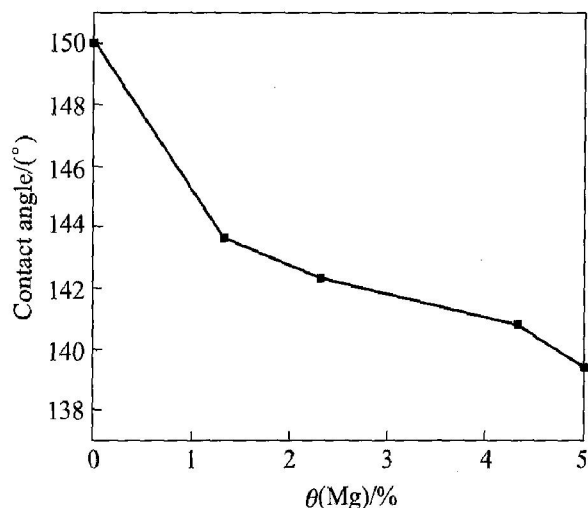


图4 镁的添加量与润湿角的关系

Fig. 4 Relation between content of magnesium and contact angle

马晓春等^[9]认为: 由于Mg与O的亲合力大于Al与O的亲合力, 铝液中的Mg能与氧化铝膜发生反应, 造成氧化铝膜的破裂, 促使Al/SiC的润湿性在低温时得到改善。刘政等^[10, 11]认为: Mg吸附并富集在铝液表面或铝/氧化铝界面处, 降低铝液表

面张力和铝/氧化铝的界面张力, 并通过界面化学反应在界面上形成 $MgAl_2O_4$, Mg的加入可以改善低温阶段铝/氧化铝的润湿性, 真空条件下, Mg在铝合金中熔化时快速挥发, 形成许多毛刺物破坏氧化膜。而Jonas等^[12]通过压力浸渗实验认为: 由于Mg缺乏活性润湿, Mg的细微作用是由于破坏了部分氧化膜, 但Mg对铝/氧化铝的润湿性起的作用很小。

从实验中发现, 铝滴滴落在基片初期, 在铝滴表面光亮处能看到旋转小亮点, 50 s后, 旋转小亮点消失, 液滴表面逐渐失去光泽, 图5所示为不同时间下液滴表面状态。随着镁含量的增加, 旋转小亮点数量增加, 持续的时间也变长。实验结果表明: 在真空条件下, Mg在铝滴表面挥发, 破坏铝滴表面新产生的氧化铝, 使表面保持明亮的时间变长, 对铝在粉煤灰基片上的润湿性有一定的改善。但是, 铝滴表面的镁含量有限, 随着时间的延长, 镁的挥发能力变弱, 同时真空炉中剩余的氧气以不变的速度与铝反应, 生成致密、高熔点的 Al_2O_3 , 最终铝滴失去光泽。

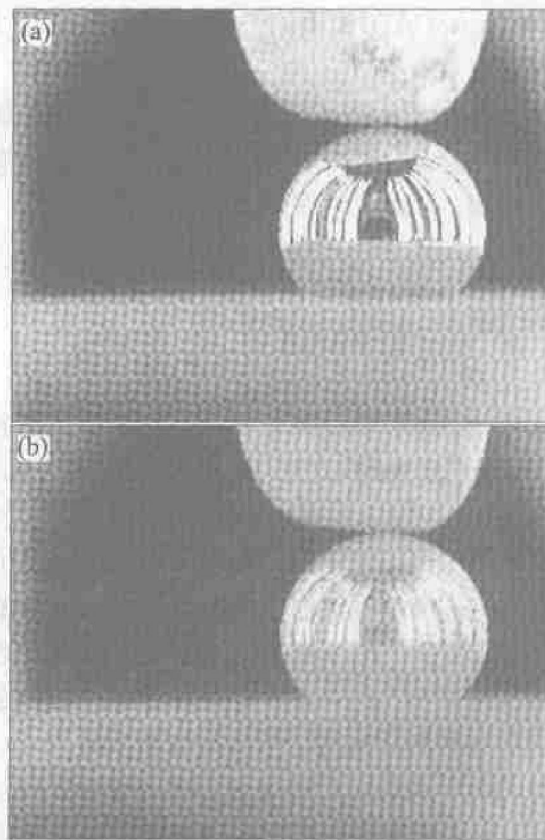


图5 液滴在不同时间下的表面状态

Fig. 5 Surface equilibria of liquid droplet at different time
(a) —Initiation; (a) —After 10 min

根据文献[13]中列出的镁在不同温度下的饱和蒸气压数据作图, 并进行玻尔兹曼方程式拟合, 如图 6 所示。曲线 B 的玻尔兹曼拟合方程式如下:

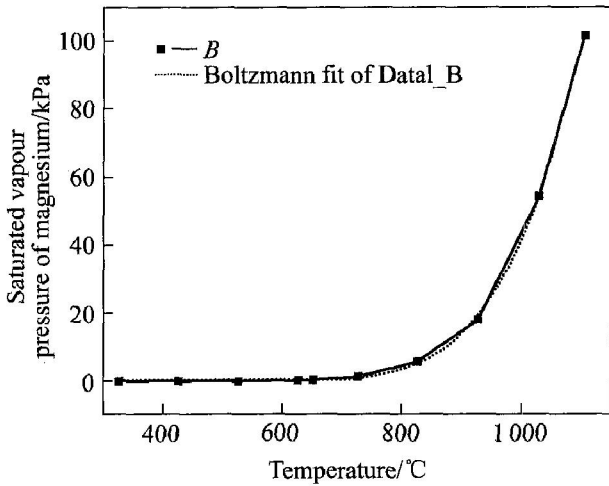


图 6 镁在不同温度下的饱和蒸气压

Fig. 6 Saturated vapour pressure of magnesium under different temperatures

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp[(x - x_0)/dx]} + A_2 \quad (1)$$

式中 $A_1 = -73.650$; $A_2 = 1.8424 \times 10^5$; $x_0 = 1092.0$; $dx = 74.577$ 。

实验在 780 °C 下进行, 将 $x = 780$ 代入式 (1), 得

$$y = \frac{-73.650 - 184240}{1 + \exp[(780 - 1092.0)/74.577]} + 184240 \quad (2)$$

即镁在 780 °C 的饱和蒸气压为 2 693.77 Pa, 远远大于真空炉中的真空度, 因此镁极易在液滴表面挥发。

实验过程中的图像是由摄像头拍摄的, 图像是连续的, 从影像文件中每隔 1 min 截取 1 张图像。镁含量为 2.3% 的铝合金在粉煤灰上的润湿角测量结果如图 7 所示。可以看出实验结果跟以往研究结果相似, 在误差范围内, 可以认为低温条件下, 时间对润湿角影响不大。

粉煤灰中含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等氧化物, 含量分别为 57.2%、24.3% 和 6.68%, 在 780 °C 时, SiO_2 、 Fe_2O_3 极易与铝发生反应生成 Si、Fe 和 Al_2O_3 , 而 Al_2O_3 与铝在一定条件下发生如下反应:



根据式 (3) 计算不同温度下的 Al_2O 分压, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 本实验的条件还不足以使铝跟氧化铝反应生成铝的次氧化物。

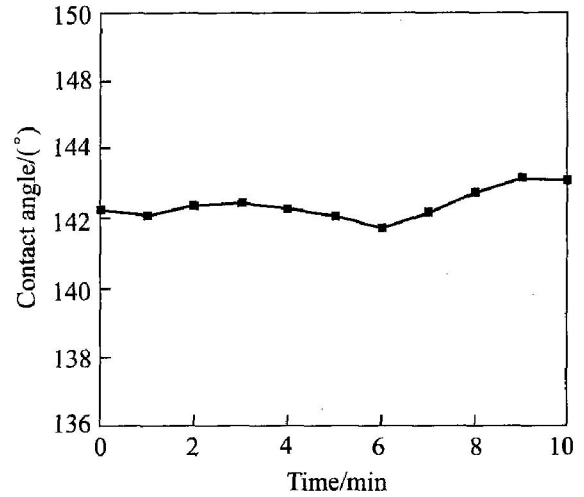


图 7 不同时间的润湿角

Fig. 7 Contact angle at different time

表 1 根据方程式 (3) 计算的 Al_2O 分压

Table 1 Al_2O partial pressure calculated by Eqn. (3)

$t/^\circ\text{C}$	700	800	850
$p(\text{Al}_2\text{O})/\text{Pa}$	5.7×10^{-8}	5.0×10^{-6}	3.4×10^{-5}

润湿反应有 2 种, 即非反应性润湿和反应性润湿^[14, 15], SiO_2 、 Fe_2O_3 在界面处发生的界面反应促进了铝对粉煤灰的润湿。这是由于界面反应降低了固/液、液/气的界面能, 从而降低了接触角。对与基片接触一段时间冷凝后的铝滴接触面进行 EDX 分析, 其结果与预想的一样, 在界面处富集了 Si 和 Fe 元素, 如图 8 所示。说明在实验条件下基片上的 SiO_2 、 Fe_2O_3 与新鲜铝合金液体发生反应, 促进铝

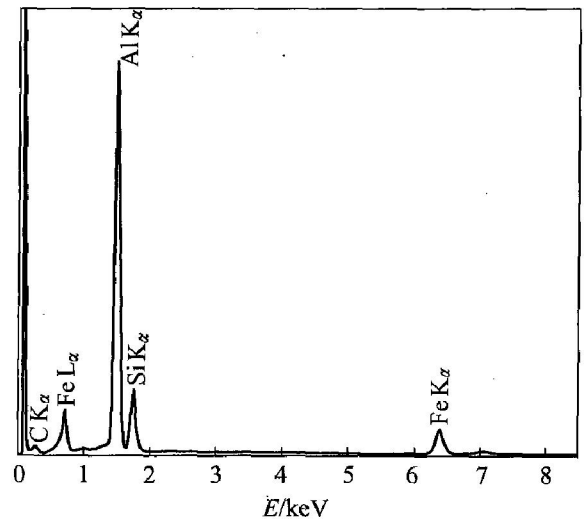


图 8 接触面的 EDX 分析结果

Fig. 8 EDX analysis result of contact substrate surface

合金与基片的润湿,但由于铝滴表面的Mg慢慢挥发,导致破坏铝滴表面新产生氧化铝的能力逐渐变弱,表层氧化铝的生长速度变快,最终铝滴表面失去光泽,被氧化铝所包裹,此时主要由非反应性润湿决定润湿过程。

3 结论

1) 用改进的加料器能产生新鲜的液滴,有效改善了传统座滴法无法避免的铝合金表面氧化铝层,使铝在粉煤灰上润湿角的测量更准确。

2) 添加Mg元素在一定程度上能改善铝对粉煤灰的润湿性,液滴表面产生大量的旋转小亮点,可认为这是Mg在液滴表面挥发,破坏铝滴表面新产生的氧化铝所致。

3) 粉煤灰中的 SiO_2 、 Fe_2O_3 与铝合金液体发生反应,促进铝合金与基片的润湿,但由于铝滴表面的Mg慢慢挥发,导致破坏铝滴表面新产生氧化铝的能力逐渐变弱,表层氧化铝的生长速度变快,最终铝滴表面失去光泽,被氧化铝所包裹,此时,反应性润湿作用消失,主要由非反应性润湿决定整个润湿过程。

REFERENCES

- [1] Delannay F, Froyen L, Deruyttere A. The wetting of solid by molten metals and its relation to preparation of metal-matrix composites [J]. *J Mater Sci*, 1987, 22: 1-16.
- [2] John H, Hausner H. Influence of oxygen partial pressure on the wetting behaviour in the system $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1986, 5: 549-551.
- [3] Ip S W, Sridhar R, Toguri J M, et al. Wettability of nickel coated graphite by aluminum [J]. *Materials Science and Engineering*, 1998, 244A: 31-38.
- [4] Landry K, Kalogeropoulou S, Eustathopoulos N. Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 1998, 254A: 99-111.
- [5] 吴申庆, 刘友鹏. 铈对铝-石墨润湿性的影响 [J]. *金属科学与工艺*, 1986, 3(1): 92-98.
WU Sheng-qing, LIU You-peng. Effect of cerium on wetta-
- bility of liquid aluminum-graphite [J]. *Metal Science & Technology*, 1986, 3(1): 92-98.
- [6] Ferro A C, Derby B. Development of a micro-droplet technique for wettability studies: application to the $\text{Al-Si}/\text{SiC}$ system [J]. *Scripta Metall Mater*, 1995, 33(5): 837-842.
- [7] Rivollet I, Chatain D, Eustathopoulos N. Simultaneous measurement of contact angles and work of adhesion in metal-ceramic systems by the immersion-emersion technique [J]. *Journal of Materials Science*, 1990, 25: 3179-3185.
- [8] Mortensen A, Wang T. Infiltration of fibrous preforms by a pure metal(III)—Capillary phenomena [J]. *Metall Trans A*, 1990, 21A: 2257-2263.
- [9] 马晓春, 吴锦波. Al-SiC 系润湿性与界面现象的研究 [J]. *材料科学与工程*, 1994, 7(1): 37-41.
MA Xiao-chun, WU Jin-bo. An investigation on wettability and interfacial phenomena of Al-SiC system [J]. *Materials Science & Engineering*, 1994, 7(1): 37-41.
- [10] 刘政, 周彼德, 彭德林, 等. 氧化铝短纤维增强铝合金复合材料界面的研究 [J]. *复合材料学报*, 1991, 8(4): 2-6.
LIU Zheng, ZHOU Bi-de, PENG De-lin, et al. Study on the interface of alumina-fibre reinforced aluminium alloy [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1991, 8(4): 2-6.
- [11] Levi C G, Abbaschian G J, Mehrabian R. Interface interactions during fabrication of aluminum alloy-alumina fiber composites [J]. *Metall Trans*, 1978, 9A: 697-710.
- [12] Jonas T R, Cornie J A, Russell K C. Infiltration and wetting of alumina particulate preforms by aluminum and aluminum-magnesium alloys [J]. *Metall Trans A*, 1995, 26(6): 1491-1497.
- [13] 徐日瑶. 镁冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 316.
XU Ri-yao. *Magnesium Metallurgy* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 316.
- [14] 陈康华, 包崇玺, 刘红卫. 金属/陶瓷润湿性(上) [J]. *材料科学与工程*, 1997, 15(3): 6-10.
CHEN Kang-hua, BAO Chong-xi, LIU Hong-wei. The wettability of metal-ceramic [J]. *Materials Science & Engineering*, 1997, 15(3): 6-10.
- [15] Landry K, Eustathopoulos N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems: linear spreading [J]. *Acta Mater*, 1996, 44(10): 3923-3932.

(编辑 吴家泉)