

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0013- 04

SiO₂ 表面覆盖剂对铝合金熔体直接氧化生长的影响^①

袁 森, 都业志, 王武孝

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

[摘 要] 以 Lanxide 材料的成形工艺控制为目标, 研究了 SiO₂ 表面覆盖剂在铝合金熔体直接氧化生长过程中的作用。结果表明有效促进 Al₂O₃/Al 复合材料生长的 SiO₂ 加入量为 1~ 6 g/dm²。SiO₂ 能够显著促使材料近平面生长, 形成细化胞状晶团和提高组织均匀度; 在覆盖 SiO₂ 的条件下, 温度升高, 生长速度加快的同时, 材料宏观生长表面趋于平整, 但温度过高会对组织致密度产生不利影响。

[关键词] 直接金属氧化; Al₂O₃/Al 复合材料; SiO₂ 表面覆盖剂; 生长形貌; 微观组织

[中图分类号] TB 333

[文献标识码] A

采用直接金属氧化工艺(Directed Metal Oxidation, DIMOX)^[1,2]制备的 Lanxide 陶瓷基复合材料(CMC)具有良好的力学性能以及在高温、腐蚀、磨损工况中良好的使用性能, 因此在航空航天结构件、热交换器、汽车制动、电子密封、光学系统等领域具有广泛的应用前景^[3]。以 Lanxide Al₂O₃/Al 复合材料为例, 初期的研究^[4,5]是在铝合金熔体上直接生长复合材料, 铝合金液一方面不断氧化生成 Al₂O₃ 陶瓷骨架, 同时又以三维连通状态充填骨架间隙; 进一步的工作^[6,7]是将增强纤维或颗粒作成具有零件结构和形状的预制体, 控制铝合金向预制体内氧化生长, 包覆预制体内的增强相, 从而使 Lanxide 材料的性能得到大幅度提高。

SiO₂ 表面覆盖剂对合金熔体自氧化生长有诱发和引导作用^[8], 可以明显缩短 Al-Mg-Si 合金自氧化生长的孕育期^[9], 并对材料的胞状生长方式及组织结构产生重要影响。作者以 Lanxide 材料的成形工艺控制为目标, 考察 SiO₂ 覆盖剂在铝合金熔体直接氧化生长过程中的作用。

1 实验

母合金为 Al-3Mg-10Si(质量分数, %), SiO₂ 粉末粒度为 100 μm。将合金母材置于高纯刚玉坩埚中, 均匀覆盖 SiO₂ 粉末, 在一定温度下保温, 生长结束后称量每个试样的质量。实验分 2 组进行, 第 1 组实验中 SiO₂ 添加量为 1~ 8 g/dm², 1 200 ℃保

温 10 h; 第 2 组实验中 SiO₂ 添加量为 0.5~ 4 g/dm², 1 200 ℃保温 5 h。

为考察 SiO₂ 表面覆盖剂对材料生长形貌和微观组织的影响, 用耐火骨料(高铝熟料)和耐火水泥预制圆形坩埚, 内表面涂覆一层 Al₂O₃ 粉(用水玻璃调匀), 以阻止铝合金液向坩埚壁渗透。将称量好的铝合金母材置于坩埚中, 加热熔化, 扒去表面氧化渣, 均匀覆盖 SiO₂ 粉末, 在不同工艺条件下直接氧化生长制备出了 3 种 Lanxide 材料, 具体工艺参数列于表 1。

表 1 实验工艺参数

Table 1 Technology parameters

Sample	Content of SiO ₂ /(g·dm ⁻²)	Growth temperature /℃	Holding time /h
A	4	1 250	24
B	4	1 200	32
C	0	1 200	24

2 实验结果及分析

2.1 SiO₂ 覆盖量对自氧化生长的影响

SiO₂ 覆盖量与氧化质量增加 Δm 的关系曲线见图 1。可以看出, 第 1 组试样氧化质量增加为 8.890~ 9.775 g, 表明 SiO₂ 表面覆盖剂能显著缩短材料氧化生长孕育期。而试样间氧化质量增加相差很小, 相差最大值为 0.885 g, 最小值为 0.110 g。考

① [基金项目] 陕西省自然科学研究计划资助项目(98C14)

[收稿日期] 2000- 09- 07; [修订日期] 2000- 12- 04

[作者简介] 袁 森(1948-), 男, 教授。

考虑到试验误差, 可认为 SiO_2 覆盖量的变化对氧化生长没有明显影响。 SiO_2 覆盖量为 8 g/dm^2 时, 氧化质量增加仅 1.010 g , 这很可能是因为 SiO_2 覆盖层较厚, 阻止了 Mg 蒸气与氧气作用, 使材料氧化生长不能正常进行。

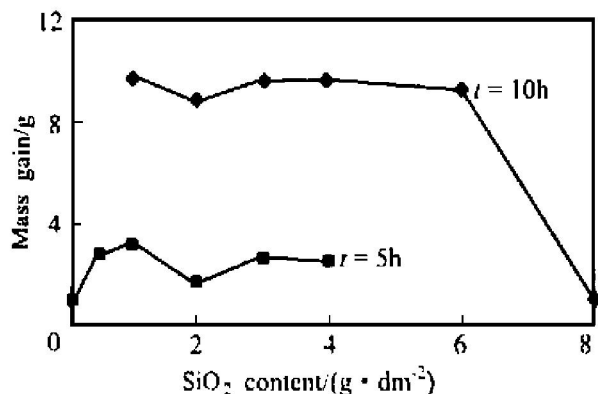


图 1 SiO_2 覆盖量与氧化质量增加的关系曲线

Fig. 1 Relationship between SiO_2 content and mass gain in oxidation for different holding time

第 2 组试样氧化质量增加 $1 \sim 4 \text{ g}$, 这说明即使 SiO_2 覆盖量很低, 也能够有效促进材料生长; 但是当 SiO_2 覆盖量低于 0.5 g/dm^2 时, 由于难以覆盖均匀, 起不到缩短孕育期的作用。未覆盖 SiO_2 的试样质量仅增加 1.030 g , 观察其生长表面无胞状凸起, 即没有材料生成, 氧化质量增加是由初始氧化期和孕育期间形成的 MgO 和 MgAl_2O_4 引起的。

由以上分析可以确定, 有效促进 Al-Mg-Si 合金自氧化生长的 SiO_2 覆盖量为 $1 \sim 6 \text{ g/dm}^2$ 。

2.2 SiO_2 对复合材料形貌的影响

图 2 是材料 A, B 和 C 生长表面的宏观形貌。可以看出, 材料 A 生长表面胞体(胞状晶团)明显细化, 宏观表面很平整; 材料 B 生长表面胞体较 A 粗, 宏观表面也较平整; 材料 C 生长表面胞体尺寸大小很不均匀, 高低不平, 宏观表面十分粗糙。这表明不同合金成分和生长温度的 Al-Mg 或 Al-Si-Mg 合金熔体表面覆盖 SiO_2 粉末, 胞体均不同程度地趋向细化, 生长表面趋于平整。

在铝合金的初始氧化期和孕育期, 首先在熔体表面形成 $\text{MgO/MgAl}_2\text{O}_4$ 复合层, 根据 Al-Mg-O 相图, 当与 MgAl_2O_4 接触的铝合金熔体中 Mg 的浓度由于挥发而低于 0.4% (质量分数) 时, MgAl_2O_4 在热力学上处于不稳定状态, 被合金液逐渐“腐蚀”形成毛细通道。未覆盖 SiO_2 的材料, 由于 MgAl_2O_4 表面膜不均匀, 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时间较长, 材料生长滞后, 胞体尺寸也相对较小。在覆盖 SiO_2 的条件下, SiO_2 与熔体在高温下很快发生反应^[8,9], 诱发和引导合金液上升腐蚀 MgAl_2O_4 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。

2.3 温度对生长形貌的影响

图 3 为材料 A 和 B 单个胞体形貌的 SEM 照片。可以看出, 材料 A 单个胞体呈突起锥状, 并与生长方向平行; 而材料 B 单个胞体表面由大量微胞体组成, 表面呈波浪状起伏。分析认为, 产生这种差异的原因是不同温度下材料生长的速度不同所

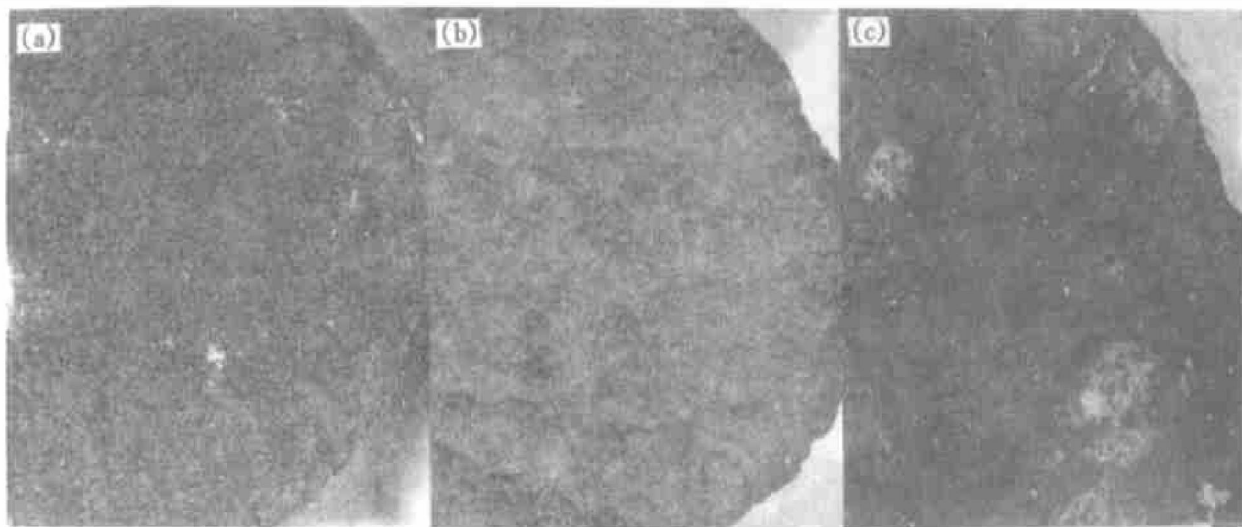


图 2 材料氧化生长表面形貌

Fig. 2 Morphologies of growth surface

(a) —Sample A; (b) —Sample B; (c) —Sample C

致, 温度越高生长速度越快, 温度降低生长速率也相应下降。研究表明^[10], 自氧化生长是一个微观淹没与宏观合并的胞状生长过程。根据能量最低原理, 温度升高, 表面能增加, 生长体系自发向能量降低的方向进行, 通过胞体与胞体之间侧向愈合以减小表面积, 降低能量。

材料 A 的生长温度为 1 250 ℃, 自氧化生长速度快, 胞体端部迅速向前推进, 温度对生长速度的影响超过胞体侧向愈合降低能量的影响, 单个胞体锥状生长特征明显。材料 B 的生长温度为 1 200 ℃, 生长速度较慢, 胞体之间侧向愈合明显, 所以微观上胞体表面比材料 A 的平整。

2.4 SiO₂ 对氧化生长微观结构的影响

图 4 所示为材料 A, B 和 C 的微观组织, 其中白色相为金属相, 灰色相为陶瓷相, 黑色为孔洞。

可以看出, 材料 A 基体上分布有微观孔洞, 基

体中金属相含量较高并且相互连通; 材料 B 组织与材料 A 相似, 但孔洞数量明显减少; 材料 C 不同胞体的粗细程度相差较大, 但每个胞体内组织相对均匀。由于材料 A 生长温度高, 胞体正向生长速度快, 胞体间侧向愈合程度低, 在胞与胞之间形成了个别微观孔洞, 材料 B 宏观生长表面形貌虽不及材料 A 平整, 但单胞表面比较平整, 这有助于消除胞体侧向接触时产生的孔洞; 而且 SiO₂ 与熔体反应形成的微观通道无论在尺寸和分布均匀程度上, 都比自发形成的较少微观通道更有利于消除胞体间微观结构的差异。材料 C 由于各胞体生长条件不一致, 微观组织中陶瓷相和金属相也随胞体不同而呈区域性分布。因此, 合理的生长温度对控制材料组织致密度也是非常重要的。

综上所述, 通过在铝合金熔体表面覆盖 SiO₂ 和控制生长温度等工艺参数, 可以控制材料胞状生长方式, 进而控制复合材料微观组织, 提高致密度

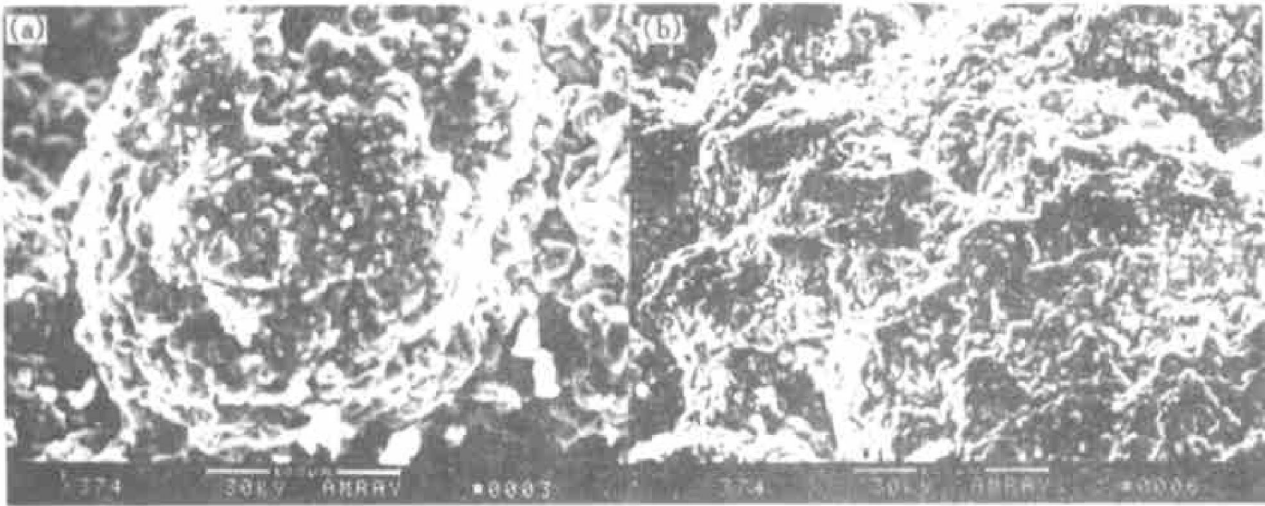


图 3 胞体生长形貌的 SEM 照片
Fig. 3 SEM morphologies of nodules growth
(a) —Sample A; (b) —Sample B

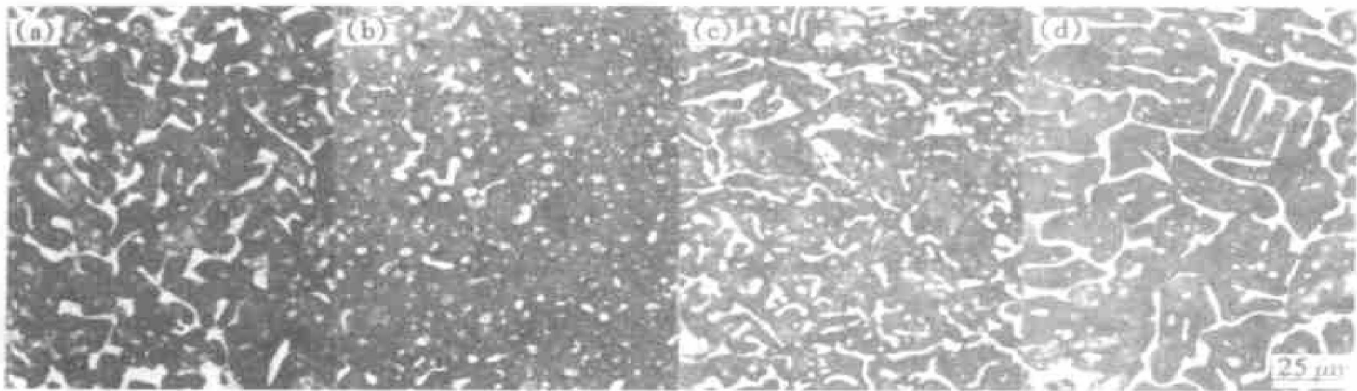


图 4 复合材料的微观组织
Fig. 4 Microstructures of composites
(a) —Sample A; (b) —Sample B; (c) and (d) —Sample C

和均匀度,有利于提高材料的综合性能。

3 结论

1) 本试验条件下,有效促进 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料生长的 SiO_2 覆盖剂量为 $1\sim 6\text{ g/dm}^2$ 。

2) SiO_2 能够显著促进材料以近平面方式生长,形成细化胞状晶团和提高组织均匀度;未覆盖 SiO_2 的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。

3) 在覆盖 SiO_2 的条件下,温度升高,生长速度加快,材料宏观生长表面趋于平整,但温度过高对材料组织致密度会产生不利影响。

[REFERENCES]

- [1] Antolin S, Nagelberg A S, Creber D K, et al. Formation of Al_2O_3 metal composites by the directed oxidation of molten aluminum-magnesium-silicon alloys [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(2): 447– 454.
- [2] Aghajanian M K, Macmillan N H, Kennedy C R, et al. Properties and microstructures of Lanxide $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ceramic composites materials [J]. J Mater Sci, 1989, 24:

658– 670.

- [3] Urquhart A W. Molten metals sire MMCs, CMCs [J]. Advanced Materials and Processes, 1991, 7: 25– 29.
- [4] Newkirk M S. Formation of Lanxide ceramic composite materials [J]. J Mater Res, 1986, 1(1): 81– 89.
- [5] Else Breval. Microstructure and composition of alumina/aluminium composites made by directed oxidation of aluminium [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(9): 2610– 2614.
- [6] Barroir Antolin P. Properties of fiber-reinforced aluminum matrix composites [J]. Ceram Eng Sci Proc, 1988(7– 8): 759.
- [7] Eitan Manor, Hu Ni, Carlos G Levi. Microstructure evolution of $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ alloy composite produced by melt oxidation [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76/77: 1777– 1787.
- [8] Nagelberg A S. Observations on the role of Mg and Si in the directed oxidation of Al-Mg-Si alloys [J]. J Mater Res, 1992, 7(2): 265– 268.
- [9] ZHOU Xi-yia(周曦亚). SiO_2 对铝合金熔体直接氧化生长的影响[J]. Acta Material Composite Sinica (复合材料学报), 1997, 14(2): 86.
- [10] HE Shu-xian(何树先). 利用纯铝和 NaOH 制备陶瓷基复合材料的研究[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys (特种铸造及有色合金), 2000(5): 15– 21.

Effect of SiO_2 surface dopant on directed oxidation of molten aluminium alloy

YUAN Sen, DU Ye-zhi, WANG Wu-xiao

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710048, P. R. China)

[Abstract] With the purpose of controlling Lanxide composite forming technique, the effect of SiO_2 as a surface dopant on directed oxidation of molten aluminium alloy was studied. The results show that the optimum content of SiO_2 is $1\sim 6\text{ g/dm}^2$, which promotes the near-planar surface, the homogeneity of microstructure and fine cellular of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites. The higher the growth temperature, the faster the oxidation growth, and the smoother the macro-surface of composite; but the density of composite is lowered down when the temperature is excessively high.

[Key words] directed metal oxidation; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composite; SiO_2 surface dopant; growth morphology; microstructure

(编辑 杨 兵)