

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0210- 04

金属直接氧化过程中的镁挥发机制^①

周 正, 丁培道

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

[摘 要] 研究发现 Al-Mg-Si 合金直接氧化时存在层状 Al/Al₂O₃ 复合结构, 揭示了直接氧化过程的本质特征, 证实了 Mg 挥发对直接氧化过程的重要作用, 提出了 Mg 挥发机制并据此讨论了已有研究中尚未解决的几个重要问题。

[关键词] 金属直接氧化; 挥发; 镁; 层状复合

[中图分类号] TB 331

[文献标识码] A

Al-Mg-Si 合金熔体直接氧化过程中 Al/Al₂O₃ 的形成过程较之固态金属氧化过程更加复杂。氧化过程中的 Al₂O₃ 形成机制是研究中人们最为关注的问题, 同时也是遇到的难题。这些问题包括 Al 熔体的传输过程、Mg 和 Si 在氧化过程中的作用、Al₂O₃ 生长以及网络状 Al/Al₂O₃ 的形成等等。为了弄清氧化机制, 人们做了大量工作, 提出了许多模型和研究方法, 诸如显微通道模型^[1,2]、Mg 作用模型^[3,4]、Si 作用模型^[5]等。这些模型尽管对氧化过程的某些方面进行了合理解释, 但并未涉及液-固-气 3 种状态物质参与的氧化过程中气体的作用。已有的 Al-Mg-Si 合金熔体直接氧化研究, 一直采用含 Mg 量高的 Al-Mg-Si 合金, 并且发现在实际研究中, 无论采用何种 Mg, Si 配比的 Al-Mg-Si 合金进行氧化, 最后得到的 Al/Al₂O₃ 组织及剩余 Al 合金中的 Mg 含量都很低^[6,7]。这一现象表明氧化过程中存在 Mg 的挥发。Mg 的挥发会改变表层氧化物的性质, Al₂O₃ 的氧化机制可能与 Mg 的挥发有关。

随着氧化过程中 Mg 的挥发, 所有 Al-Mg-Si 合金都应存在一个含 Mg 低的合金氧化过程。作者直接采用含 Mg 量低的 Al-Mg-Si 合金进行氧化研究, 然后根据其组织特征对其氧化机制进行理论解释。

1 实验方法

配制高 Si 低 Mg 的 Al-12Si-0.5Mg 合金, 将合金块埋入盛有 SiO₂ 石英砂粉末的坩埚中, 使其上部表面暴露于空气中, 然后将坩埚放入高温炉中进行等温处理, 一定时间后取出坩埚冷却, 然后观察

其合金块上部表面氧化组织。

2 结果与讨论

2.1 实验结果与分析

固-气界面问题在物理上可用非线性方程 Langevin 来描述界面的形貌^[8], 其方程(1)的解线(见图 1)类似于地质中岩石或矿床的层状结构。含 Mg 低的 Al-Mg-Si 合金氧化组织具有此种固-气反应特征(见图 2)。这一结果充分说明 Mg 挥发是 Al-Mg-Si 合金氧化过程的本质特征。

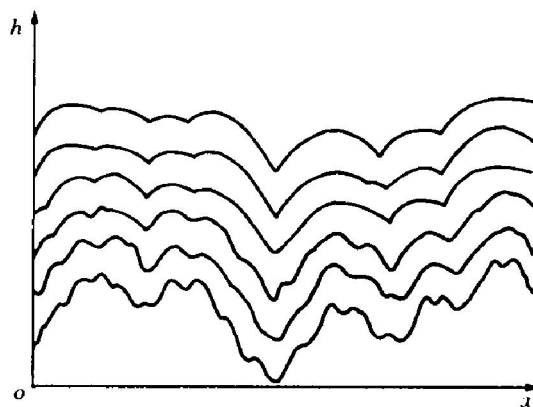


图 1 Langevin 方程的解^[8]

Fig. 1 Solution of Langevin equation

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu h_{xx} + \frac{\lambda}{2}(h_x)^2 + \gamma(x, t) \quad (1)$$

图 3 是 Al-12Si-0.5Mg 及 Al-Mg-Si 合金等温冷却后沿氧化反应方向剖面示意图。图中的宏观孔洞的形成是 Al-Mg-Si 合金在氧化时普遍存在的一种现象。氧化复合层普遍存在向上凸起的事实表明,

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59474018)

[收稿日期] 2001- 10- 15; [修订日期] 2001- 11- 26

[作者简介] 周 正(1963-), 男, 副研究员, 博士。

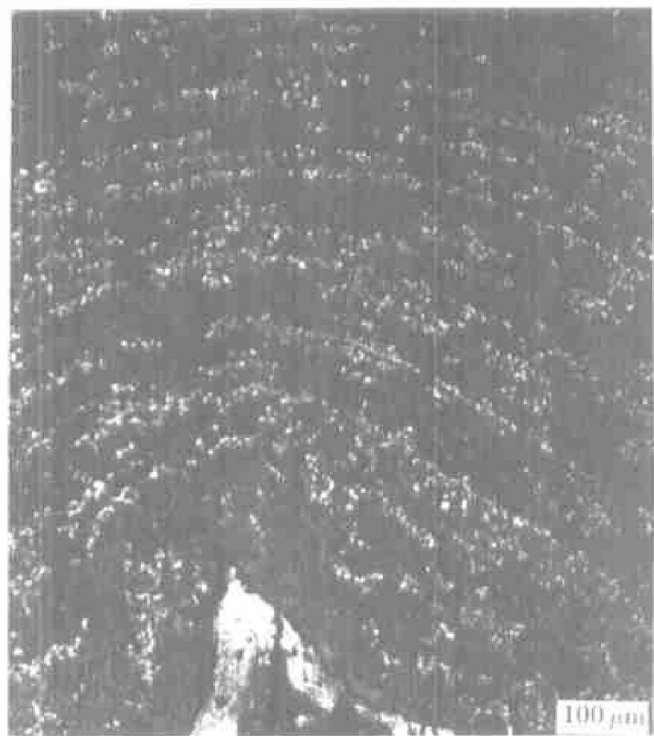


图 2 A12Si0.5Mg 合金 1000 °C
等温 1 h 后 Al/Al₂O₃ 层状组织

Fig. 2 Lamellar structure of Al/Al₂O₃ by
directed oxidation of A12Si0.5Mg
alloy at 1000 °C for 1 h

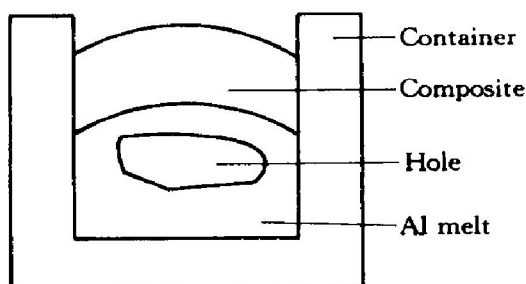


图 3 合金剖面示意图

Fig. 3 Schematic of alloys cross-section

孔洞中存在气体。而在原合金母液的孔洞表面未发现氧化现象又说明该孔洞中存在保护性气氛。因此可以判定孔洞存在 Mg 的蒸汽。

2.2 Mg 挥发机制

根据 Mg 含量与 Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄ 随温度变化的平衡关系^[9] (见图 4), A12Mg-Si 合金氧化过程中 Al₂O₃ 的形成取决于达到 Al₂O₃/MgAl₂O₄ 平衡的过程, 即 MgAl₂O₄ 对 A12Mg-Si 合金的氧化过程起着重要作用, 而 Mg 的挥发有利于在合金表面形成 MgAl₂O₄。

当 Mg 挥发使熔体表层 Mg 含量下降至维持

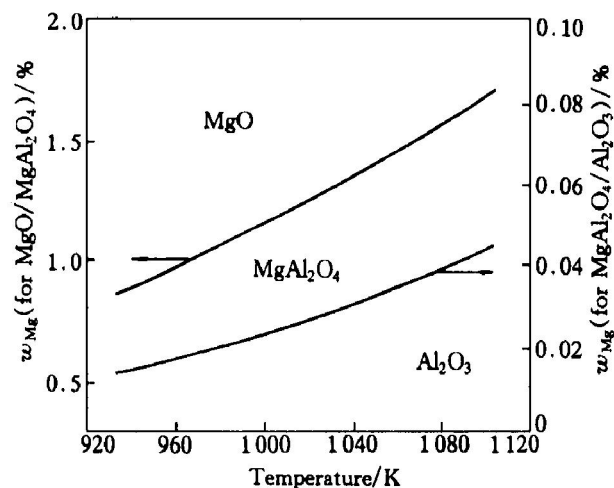


图 4 A12Mg 合金熔体氧化物的热力学稳定性^[9]

Fig. 4 Thermodynamic stability of A12Mg
oxides in liquid A12Mg alloy

MgAl₂O₄/Al₂O₃ 平衡临界值以下时, 表层 MgAl₂O₄ 不能维持而形成 Al₂O₃, 得到一层氧化复合层后, 氧化停止。经过一段时间的孕育后, Mg 重新偏聚于表面氧化前沿, 又在氧化前沿形成 MgAl₂O₄, Mg 挥发加快, 引起新一轮的表面 Al₂O₃ 生长。与此同时, 在已形成的氧化组织层中, Al₂O₃ 颗粒经烧结^[10] 形成网络状 Al/Al₂O₃ 层状结构。

Mg 挥发机制可以概括含高 Mg 的 A12Mg-Si 合金的氧化过程。A12Mg-Si 合金熔体表面形成 MgO 时, 可以将 MgO 看成是由 P 型和 n 型缺陷结构共同组成的氧化物: MgO 层朝向气体的表面为 P 型结构, 朝向 Al 熔体的 MgO 内层为 n 型缺陷结构^[4]。当把 MgO 形成过程看成是 Al₂O₃ 向 MgO 中的溶解过程时, Mg 的挥发将同时有利于 MgO 和 Al₂O₃ 的形成^[11]。于是当 A12Mg-Si 合金中 Mg 含量较高时, 氧化过程 Mg 的挥发机制是: 当 A12Mg-Si 合金中的 Mg 含量因 Mg 挥发降低到维持 MgO/MgAl₂O₄ 平衡浓度值以下时, MgO 一经形成, 就很快转变为 MgAl₂O₄, 转变过程产生体积改变而形成显微裂纹, A12Mg-Si 熔体在 Mg 挥发气体的保护下通过 MgAl₂O₄ 间的裂纹渗流到表面重复上述氧化过程。在 MgAl₂O₄ 不断往上推进时, 随 Mg 的挥发, 满足 MgAl₂O₄/Al₂O₃ 平衡时, Al₂O₃ 从 MgAl₂O₄ 中不断脱溶形核, 形成 Al/Al₂O₃ 组织结构。

Mg 含量较高时, 尽管存在 Mg 的挥发, 但 A12Mg-Si 合金中 Mg 能长时间保持向熔体表面的偏聚, 亦即能长时间维持 MgO 向 MgAl₂O₄ 的转变, 不存在 Mg 向熔体表面氧化层供应不足的问题, 因

而其氧化组织中不存在层状组织特征,这也是造成已有研究忽视 Mg 挥发作用的重要原因。

2.3 挥发机制对氧化过程几个重要问题的解释

2.3.1 直接氧化过程中的显微通道

Newkirk^[1,2]提出的猜测性显微通道假说是客观存在的。这些显微通道的形成与 Mg 的挥发及因 Mg 挥发引起的熔体表面氧化物性质改变过程密切相关。在氧化过程中, Al_2O_3 的形成是按 $\text{MgO} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ 次序进行,并且只有在 Mg 挥发时,上述过程才能进行。因此,显微通道的存在是一个动态过程,不能用氧化过程中某一时刻的组织形貌来判定,显微通道模型不是 Al_2O_3 形成的根本原因。

2.3.2 Si 在氧化过程中的作用

随着氧化反应前沿 Mg 的挥发及 Al 的消耗,反应前沿建立起的高浓度 Si 向熔体中扩散,帮助 Al 建立起向反应前沿传输所需的浓度梯度,促进 Al 熔体向反应前沿的传输。因此,Al-Mg 合金中加入 Si 可以促进氧化过程的进行,但不是必要条件,这是因为 Al-Mg 合金直接氧化同样能得到 Al/ Al_2O_3 。SiO₂ 诱发直接氧化进行^[12]的作用之一也是帮助在氧化前沿建立氧化过程所需的高浓度 Si。

2.3.3 Al-Mg-Si 合金氧化生长的孕育期与线性生长关系

根据 Mg 挥发机制,当 Mg 含量较高时, Mg 的挥发不足以很快降低 Mg 浓度以达到 MgO/ MgAl_2O_4 平衡,此时 Al-Mg-Si 合金表面 MgO 呈连续分布,氧化生长缓慢,因而存在一定时间的孕育期。

Al-Mg-Si 合金氧化生长动力学表现出线性生长关系^[13]。根据 Mg 挥发机制, Al/ Al_2O_3 生长动力学取决于 MgAl_2O_4 与 MgO 之间显微裂纹形成的速度,经过孕育期后, Mg 挥发加快, MgO 向 MgAl_2O_4 转变速度加快,因而 MgO 向 MgAl_2O_4 转变过程中的 Al 熔体渗流过程使 Al/ Al_2O_3 生长氧化动力学在宏观上表现出近似的线性关系。

3 结论

1) Al-Mg-Si 合金直接氧化的层状 Al/ Al_2O_3 复合组织表明氧化过程存在 Mg 的挥发机制。

2) Al-Mg-Si 合金直接氧化过程的 Mg 挥发机制是 Mg 挥发促进 MgO 向 MgAl_2O_4 及 MgAl_2O_4 向

Al_2O_3 的转变。

[REFERENCES]

- [1] Newkirk M S, Leshner H D, White D R. Preparation of lanxideTM ceramic matrix composites: matrix formation by the directed oxidation of molten metals [J]. *Ceram Eng Sci Proc*, 1987, 8(7-8): 873-885.
- [2] Newkirk M S, Urquhart A W, Zwicker H R. Formation of lanxideTM ceramic composite materials [J]. *Mater Res*, 1986, 1(1): 81-89.
- [3] Salas O, Ni N, Jayaram V, et al. Nucleation and growth of Al_2O_3 /metal composites by oxidation of aluminum alloys [J]. *Mater Res*, 1991, 6(9): 1964-1981.
- [4] Nagelberg A S, Antolin S, Urquhart A W. Formation of Al_2O_3 /metal composites by the directed oxidation of molten aluminum-magnesium-silicon alloys: Part II, growth kinetics [J]. *Am Ceram Soc*, 1992, 75(2): 455-462.
- [5] 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): 15-18.
CHEN Jian-feng, SHEN Yu-hui, GAO Qin. A new EVLS mechanism in reactive self-composing (RSC) material growth [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 1992, 9(3): 15-18.
- [6] Jayaram V. Role of volatile solute elements in directed melt oxidation of aluminum alloys [J]. *Mater Sci*, 1996, 13(17): 4591-4598.
- [7] 王 群, 王文忠. 反应自生成 AlN 传质过程的研究 [J]. *无机材料学报*, 1997, 12(1): 100-104.
WANG Qun, WANG Wen-zhong. Mass transfer model and crystal growth equation for nitridation reactions of Al-Si-Mg [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, 12(1): 100-104.
- [8] 董连科. 分形动力学[M]. 沈阳: 辽宁科学出版社, 1994. 346.
DONG Lian-ke. *Fractal Kinetics* [M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994. 346.
- [9] Mcleod A D, Gabryel C M. Kinetic of the growth of spinel, MgAl_2O_4 , on alumina particulate in aluminum alloys containing magnesium [J]. *Metall Trans*, 1992, 23A: 1279-1283.
- [10] ZHOU Zheng, GAN Qin-song, DING Pei-dao. Morphology of amorphous silica during aluminum reactive penetration [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 13(4): 944-948.
- [11] 周 正. SiO₂ 玻璃在原位反应合成 Al/ Al_2O_3 复合材料中的作用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2000.

- ZHOU Zheng. A study of the effect of silica glass on Al/Al₂O₃ composites in the course of in-situ reactive synthesis [D]. Chongqing: Chongqing University, 2000.
- [12] Nagelberg A S. Observation on the role of Mg and Si in the directed oxidation of Al-Mg-Si alloys [J]. Mater Res, 1992, 7(2): 265–270.
- [13] 周曦亚, 沈玉辉, 陈建峰, 等. Al₂O₃/Al 复合材料氧化生长的动力学研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 9–14.
- ZHOU Xi-ya, SHEN Yu-hui, CHEN Jian-feng, et al. Study on the dynamics of oxidation growth of Al₂O₃/Al composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1997, 14(3): 9–14.

Volatilization mechanism of magnesium in directed metal oxidation

ZHOU Zheng, DING Pei-dao

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

[Abstract] The lamellar structures of Al/Al₂O₃ composite and the basic characteristics of directed metal oxidation in Al-Mg-Si alloy were discovered, the importance of the volatilization of magnesium to the process of directed metal oxidation was identified, and the volatilization mechanism of magnesium was put forward. By means of the model, the several important items were discussed.

[Key words] directed metal oxidation; volatilization; magnesium; lamellar composite

(编辑 吴家泉)