

文章编号: 1004-0609(1999)04-0785-05

SiO₂ 与 Mg-Li 合金熔体反应动力学分析^①

于化顺¹ 闵光辉¹ 刘玉先¹ 陈熙琛²

(1. 山东工业大学 材料科学与工程学院, 济南 250061; 2. 中国科学院 物理研究所, 北京 100080)

摘 要: 基于液淬试样组织观察的结果, 对 SiO₂ 与 Mg-Li 合金熔体反应动力学进行了分析。建立了 SiO₂ 与 Mg-Li 熔体反应的动力学模型, 提出了控制粒子尺寸及其在熔体分布的措施。得出了 SiO₂ 与 Mg-Li 熔体反应的速度表达式, 确定了 Mg₂Si 的形成位置。结果表明: SiO₂ 与 Mg-Li 合金熔体的反应是分两步进行的, 即首先在界面处反应生成 MgO 与 Si, 而后 Si 与 Mg 反应生成 Mg₂Si。

关键词: Mg-Li 合金; SiO₂; 反应动力学; 复合材料

中图分类号: TB323

文献标识码: A

Mg-Li 合金是结构材料中最轻的合金系, 在宇航、兵器、交通等领域具有广泛的应用前景。大量研究表明, 二元合金因强度较低, 尤其抗蠕变性差, 难以使用; 多元合金化虽能提高强度, 但塑性较差且组织稳定性差, 强化效果不理想; 陶瓷粒子或纤维强化已成为主要的研究趋势^[1,2]。但因 Mg 和 Li 的化学活性高, 易发生界面反应, 界面结合不理想。为此作者提出了液态反应合成法制备 MgO/Mg₂Si 粒子增强 Mg-Li 基复合材料的设想^[3,4]。

反应合成法是制备粒子增强复合材料的新工艺^[3~7], 反应动力学研究对于反应进行途径的揭示、复合材料组织的控制及工艺参数的优化等具有重要的理论和实际意义。有人对铝基复合材料中 TiC 和 Al₂O₃ 等的反应合成动力学问题进行了研究^[8~11], 对镁基的研究尚未见报道。小桥真等人^[8]对自由能比 Al₂O₃ 高的氧化物(CuO, ZnO 等)与铝反应生成 Al₂O₃ 粒子增强复合材料进行了研究, 认为氧化物首先在铝中溶解, 进一步形成离子态, 然后其中的氧负离子与铝正离子结合生成 Al₂O₃。寇生中等^[9]认为 CuO 与 Al 反应生成 Al₂O₃ 的过程为先在 CuO/Al 界面处反应形成反应膜, 然后通

过反应原子的双向扩散在界面上继续进行。但这些多为理论推想, 缺少试验根据。

本文采用液淬实验方法, 并结合金相及 TEM 分析结果, 对 SiO₂ 与 Mg-Li 熔体反应合成复合材料的动力学进行研究。

1 实验方法

以高纯锂和镁为原材料, 在真空电阻炉(氩气保护)中熔炼 Mg-Li 合金, 并浇入石墨型中成锭。将铸锭制成 $d\ 5\text{mm} \times 50\text{mm}$ 坯料, 并装入 $d\ 6\text{mm}$ 的不锈钢坩埚中; 在氩气流保护下的电阻炉中熔化 Mg-Li 合金, 待其过热到适当温度并保温一定时间, 加入粒度为 50~100 μm 的 SiO₂ 粉末; 保温不同时间后淬入室温水; 沿纵向剖开观察 SiO₂ 粉末的运动及反应情况。

由于 Mg-Li 合金易氧化, 其 TEM 薄片试样很难制备^[12]。为此, 作者先将坯料线切割成 0.3mm 厚的薄片, 再精磨至 0.05mm, 在氩气流及低温条件下经离子减薄至所需厚度, 运用此法成功地制得了较理想的 TEM 试样。

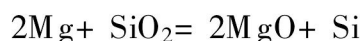
① 收稿日期: 1998-11-26; 修回日期: 1999-01-28 于化顺(1961-), 男, 博士, 副教授

2 实验结果与分析

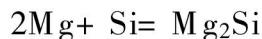
2.1 SiO_2 与 Mg-Li 合金熔体反应过程中激冷微观组织及分析

为考察 SiO_2 与 Mg-Li 合金熔体的反应机制, 对反应不同阶段的激冷试样进行了金相观察及 TEM 分析(见图 1)。经计算标定可得, 图中黑色球形物为 SiO_2 , 其周围白色小粒子为 MgO , 灰色物为 Mg_2Si 。从粒子分布角度看, MgO 在 SiO_2 与 Mg-Li 合金熔体的界面形成, 而 Mg_2Si 在离开界面一定距离的位置形成。

据此可以认为, 当 SiO_2 粉末加入到 Mg-Li 合金熔体时, 首先在界面处发生接触反应



生成的 Si 将溶解于合金熔体中, 并在浓度梯度作用力的作用下向液体中扩散, 且当 Mg 的浓度较高及温度合适时发生如下反应:



由此说明 Mg 与 SiO_2 的反应是分两步进行的。

2.2 SiO_2 与 Mg-Li 合金熔体反应动力学模型

2.2.1 反应动力学模型的建立

在 SiO_2 与 Mg-Li 合金熔体体系中, 由于 SiO_2 的密度较 Mg-Li 熔体的大, SiO_2 将在向下运动的同时进行反应。于是, 可建立如图 2 所示反应动力学动态模型。

(1) SiO_2 粉末进入 Mg-Li 熔体即发生界面接触反应生成 MgO 和 Si 。其中 MgO 为固态并依附于界面处及部分直接进入熔体中, 由于反应放热导致局部温升及 Si 可溶入 Mg 熔体中, Si 将以原子态溶入 Mg-Li 合金熔体中。随反应的进行依附于界面的 MgO 粒子将长大, 而当其离开界面时则不会长大。

(2) 由于附有 MgO 的 SiO_2 相对于熔体运动时, 熔体对其表面的 MgO 粒子的摩擦阻力

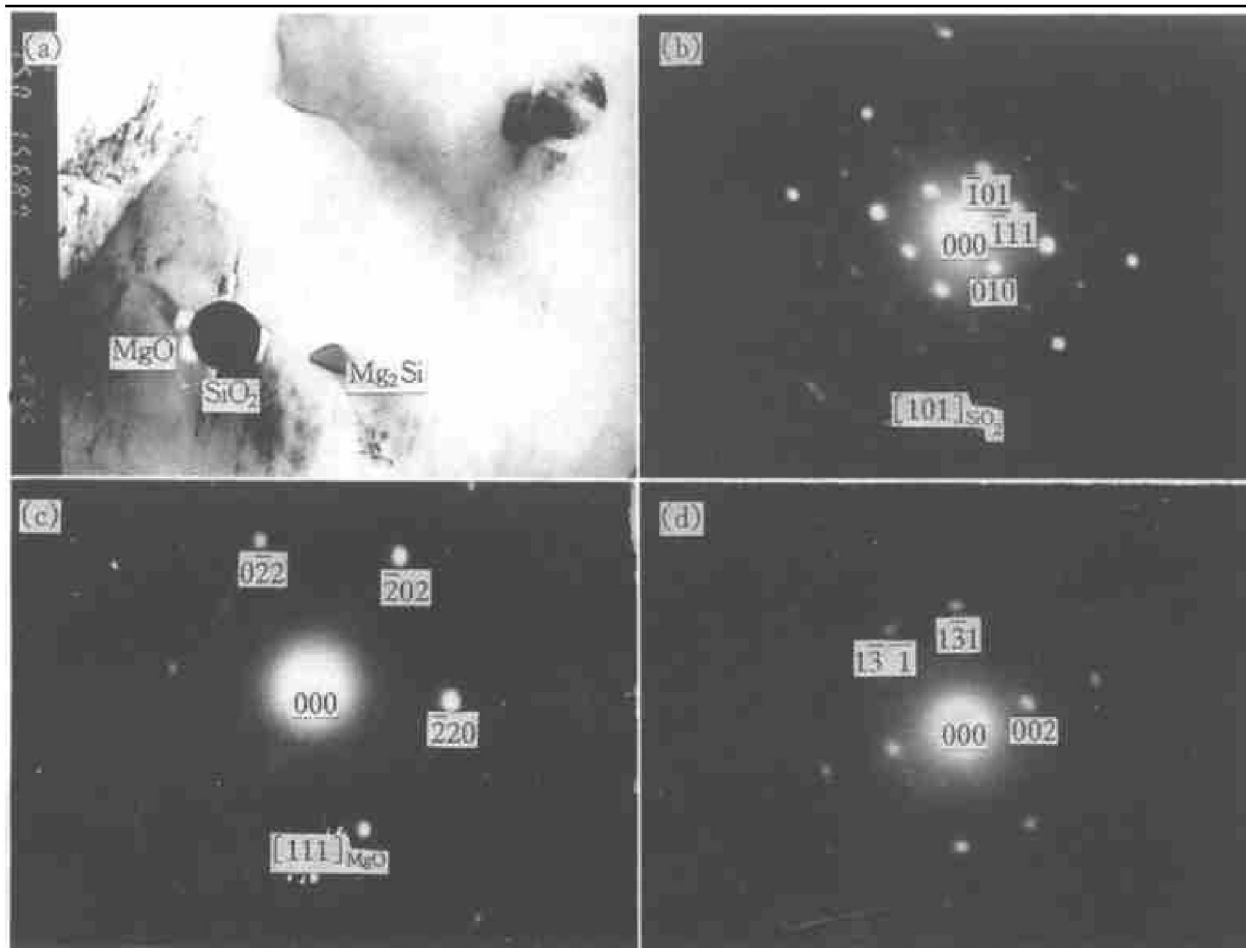
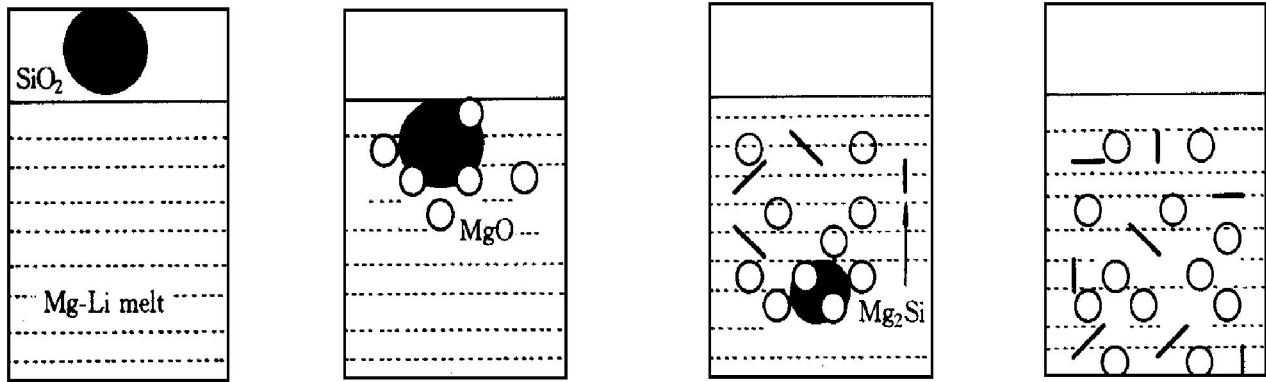


图 1 $\text{Mg-6.5Li/5\%SiO}_2$ 激冷组织的 TEM 观察

Fig. 1 TEM observations for rapidly solidified microstructures of $\text{Mg-6.5Li/5\%SiO}_2$

(a) —TEM image; (b), (c), (d) —Selected area diffraction pattern for dark, bright and gray phase, respectively

图2 SiO₂ 与 Mg-Li 合金熔体反应过程示意图Fig. 2 Diagram for process of reaction of SiO₂ with Mg-Li melt

随运动速度及熔体粘度的增加而增加, 对 MgO 粒子的作用效果随其尺寸的增加而增大。当摩擦阻力足以克服二者之间的结合力时, MgO 粒子将脱离界面而进入熔体中。

(3) 分离后的粒子由于密度差的作用同样要向下运动, 但由于其尺寸远小于 SiO₂, 其下降速度也比 SiO₂ 粉末小得多。因此, 当一个 SiO₂ 颗粒由上而下运动并进行反应时, 在其经过的熔体中就留下 MgO 粒子及富 Si 区域。

(4) 随 Si 远离界面反应高温区, 当 $[Mg]^2 \cdot [Si] > [Mg]^2 \cdot [Si]_{eqn}$ 时, 将生成 Mg₂Si。最后, SiO₂ 颗粒反应消失, 形成含有 MgO 和 Mg₂Si 的混合熔体。

因此可以通过控制分离时间(如搅拌等)来控制粒子的尺寸。生成粒子在熔体中的分布决定于 SiO₂ 尺寸、运动速度、反应速度、粒子尺寸及熔体深度等因素。反应时间接近于 SiO₂ 运动到熔体底部时间, 较小的粒子尺寸将有利于生成粒子在熔体中的均匀分布。

2.2.2 SiO₂ 与 Mg-Li 合金熔体反应动力学的理论计算与分析

由上述建立的动力学模型可见, 影响 SiO₂ 与 Mg-Li 合金熔体反应的主要因素为:

- (1) 界面反应 $2Mg + SiO_2 = 2MgO + Si$ 的速度;
- (2) Mg 原子向界面的扩散速度;
- (3) 反应生成 Si 在 Mg-Li 合金熔体中的溶解及扩散速度;
- (4) MgO 粒子离开反应界面的比例及运

动速度;

(5) 反应 $2Mg + Si = Mg_2Si$ 的速度及进行的程度;

(6) SiO₂ 颗粒与熔体的相对运动速度。为便于分析, 假设:

(1) 以单个 SiO₂ 球体为研究对象, 以 SiO₂ 体积减小的速度表示反应速度。

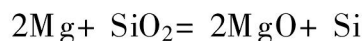
(2) 反应过程中熔体中 Mg 的浓度不变, 均为 C_M , 反应过渡区的宽度为 δ 。

(3) 界面反应速度很快。反应受控于 Mg 原子的扩散, 并以 Mg 原子在过渡区内的平均扩散系数 D_{Mg}^{ave} 描述扩散特性。其它因素如 MgO 粒子覆盖界面的程度、过渡区内 MgO 和 Si 等的浓度、合金熔体温度及过渡区内温度变化、SiO₂ 颗粒的运动及对流等均归结为其对平均扩散系数的影响。

(4) 暂不考虑反应 $2Mg + Si = Mg_2Si$ 及由此引起的过渡区内 Mg 原子的浓度梯度变化。

据此, 建立如图 3 所示的反应动力学理论模型。

紧靠界面处 Mg 原子的浓度必须保证反应



在热力学上能够进行, 即 $\Delta G_T < 0$ 。根据反应时温度实验结果, 假定界面温度为 1500 K, 利用反应自由能表达式^[2]计算即得

$$C_i \approx a_i > 2.4 \times 10^{-6}$$

为讨论方便, 假设界面处 Mg 的摩尔浓度为 0。

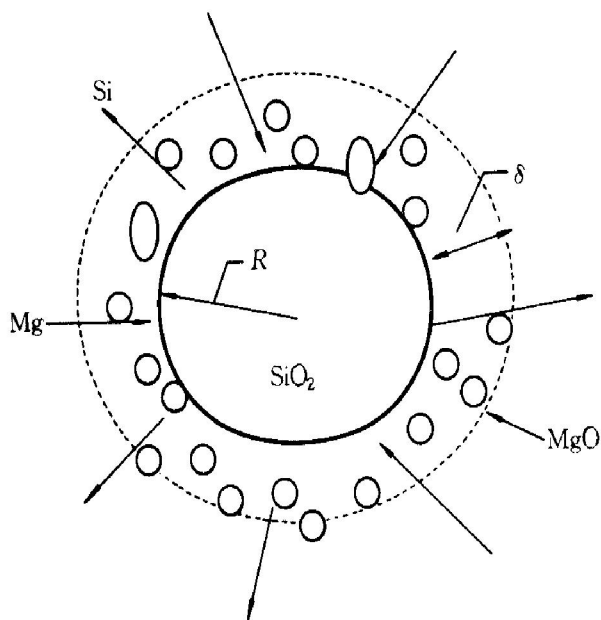


图 3 SiO_2 与 Mg-Li 合金熔体反应的理论模型

Fig. 3 Schematic representation of reaction of SiO_2 with Mg-Li melt

由于径向存在浓度梯度, 即 Mg 原子沿径向向界面处扩散, 因此, 稳态扩散时, 对于任意半径为 r 的球面, 单位时间内通过的 Mg 原子流量应为常数, 即

$$D_{\text{Mg}}^{\text{ave}} \frac{dC_{\text{Mg}}}{dr} 4\pi r^2 = A \quad (1)$$

根据边界条件、扩散方程及反应式即得反应速度为^[13]

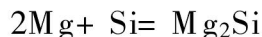
$$\frac{dV}{dt} = -2\pi \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} D_{\text{Mg}}^{\text{ave}} C_m R \left(\frac{R}{\delta} + 1 \right) \quad (2)$$

式中 M_{SiO_2} , ρ_{SiO_2} 分别为 SiO_2 的原子量和密度; C_m 为 Mg 在 Mg-Li 合金中的摩尔浓度; V , R 分别为某一瞬时 SiO_2 颗粒的体积和半径; D_{Mg} 为 Mg 原子在过渡区内的平均扩散系数, 它与过渡区内的相组成、成分、温度等有关; δ 为过渡区宽度, 与相对运动速度及对流条件等有关。

由此可见, 影响反应速度的主要因素是 Mg 在混合过渡区中的扩散系数、 Mg-Li 合金中 Mg 浓度、 SiO_2 粒子尺寸及过渡区宽度, 凡是与这几个因素相关的量均对反应速度有影响。增加熔体对流(如搅拌等)将促进生成物 MgO 从界面的分离, 有利于 Mg 原子向界面的

扩散, 从而提高反应速度。而提高温度, 也可增加扩散系数, 亦有利于反应速度的提高。

另外, 随 Si 原子的向外扩散, 在 Si 和 Mg 的活度积最大且温度较低处将发生如下反应



即 Mg 与 Si 反应生成 Mg_2Si , 其生成位置可由下式确定^[13]

$$r_0 = \left[1 + \frac{2\delta}{3R + \delta} \right] R \quad (3)$$

Mg_2Si 的生成量由该处 Si 的浓度及温度(参照 Mg-Si 相图)确定。由于 Si 在 Mg 熔体中有一定溶解度, 且随温度的降低而减小, 生成的 Mg_2Si 会长大, 当达到 Mg-Si 共晶温度时将生成 $\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Si}$ 共晶组织。

3 结论

(1) SiO_2 与 Mg-Li 合金熔体的反应是分两步进行的, 即首先在界面处反应生成 MgO 和 Si , 而后 Si 与 Mg 反应生成 Mg_2Si 。

(2) 反应与 SiO_2 在 Mg-Li 熔体中的运动同时进行。建立了 SiO_2 与 Mg-Li 熔体反应的动力学模型, 提出了控制粒子尺寸及其在熔体中分布的措施。

(3) 得出了 SiO_2 与 Mg-Li 熔体反应的速度表达式, 确定了 Mg_2Si 的形成位置。

REFERENCES

- 1 Yu Huashun(于化顺), Min Guanghui(闵光辉) and Chen Xichen(陈熙琛). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 1996, 25(2): 1.
- 2 Yu Huashun(于化顺), Min Guanghui(闵光辉), Li Xiuzhen(李秀真) et al. Ordnance Materials Science and Engineering(兵器材料科学与工程), 1996, 19(5): 54.
- 3 Yu Huashun, Min Guanghui and Chen Xichen. Met Phys & Adv Tech, 1997, 19(4): 21.
- 4 Yu Huashun, Min Guanghui and Chen Xichen. Met Phys & Adv Tech, 1998, 20(1): 61.
- 5 Liu Jinshui(刘金水), Xiao Hanning(肖汉宁), Shu

- Zhen(舒震) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 259.
- 6 Ling Xingzhu(凌兴珠) and Xu zhenmin(徐振民) The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 286.
- 7 Zhang Erlin, Zeng Xiaochun, Zeng Songyan *et al.* Trans of Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(1): 114.
- 8 Kobashi Makoto and Choh Takao. J Jpn Inst Light Metal, 1992, 42(3): 138.
- 9 Kou Shengzhong(寇生中), Ding Yutian(丁雨田), Xu Guangji(许广济) *et al.* Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1995, 31(10): B465.
- 10 Hu Wenbin, Luo Shoufu and Zhang Guoding. Trans of Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(1): 62.
- 11 Zhang Erlin(张二林), Yang Bo(杨波), Zeng Songyan(曾松岩) *et al.* J Mater Eng(材料工程), 1998, 2: 3.
- 12 Yamamoto Atsushi, Ashida Tetsuya, Tsubakino Harushige *et al.* J Jpn Inst Light Metal, 1992, 42(12): 797.
- 13 Yu Huashun(于化顺). PhD thesis, Ji'nan: Shandong University of Technology, 1997.

Dynamics of reaction between SiO₂ and Mg-Li melt

Yu Huashun¹, Min Guanghui¹, Liu Yuxian¹, Chen Xichen²

1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology,
Ji'nan 250061, P. R. China

2. Physics Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China

Abstract: On the base of microstructure observation of quenching samples, dynamics of the reaction of SiO₂ with Mg-Li melt was discussed. The dynamic model of the reaction was established, and the ways for controlling particle size and particle distribution in melt were proposed. The equation of the reaction rate and formed location of Mg₂Si were obtained finally. The results indicate that the reaction is carried out by two steps, MgO and Si is firstly formed at the interface, and then Mg₂Si is formed apart from the interface.

Key words: Mg-Li alloy; SiO₂; reaction dynamics; composites

(编辑 黄劲松)