

文章编号:1000-582X(2004)11-0080-04

Al-Mg合金直接氧化 Al_2O_3 形成模型*

周正,陈小华

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:根据对Al-Mg合金直接氧化合成Al/ Al_2O_3 存在Mg的挥发及线性生长动力学特点的分析,在把表面MgO形成过程看成是 Al_2O_3 向MgO中的溶解过程并认为MgO部分为n型氧化物时,氧化过程有利于 Al_2O_3 的形成:Al-Mg合金直接氧化过程中,Mg的挥发满足 Al_2O_3 形成的两个条件,Mg挥发促进表层P型MgO的生长和内层n型MgO中 Al_2O_3 的形成,促进MgO向 $MgAl_2O_4$ 的转变过程; $MgAl_2O_4$ 在 Al_2O_3 的形成中起重要作用,MgO向 $MgAl_2O_4$ 转变过程中,生长应力导致 $MgAl_2O_4$ 中形成间隙,Al熔体通过此间隙向氧化前沿进行渗流运输; Al_2O_3 的生长动力学取决于MgO向 $MgAl_2O_4$ 转变的速度,MgO向 $MgAl_2O_4$ 转变速度加快是Al/ Al_2O_3 生长动力学呈线性关系的根本原因。

关键词:金属直接氧化;挥发;铝合金;镁;氧化物

中图分类号:TB331

文献标识码:A

金属高温氧化行为往往是材料的破坏原因之一,而又常将高温氧化称高温腐蚀。利用铝合金熔体高温直接氧化合成Al/ Al_2O_3 陶瓷基复合材料研究^[1-2]的提出给金属高温氧化研究注入了新的内涵,即利用金属高温氧化知识发展合成新材料技术。通过对铝熔体的Mg“掺杂”处理,氧化后可以获得组织结构及性能良好的Al/ Al_2O_3 复合材料。这种氧化过程涉及液-固-气3种状态物质参与,其过程比固态金属的非保护性氧化过程复杂。从理论上探讨Al熔体氧化形成Al/ Al_2O_3 的机制及其“掺杂”的影响具有重要意义。

分析发现,已有的研究主要针对含Mg高的Al合金^[3-6],自然把MgO的诱发机制作为重要研究对象,结果是无法解释Al/ Al_2O_3 线性生长动力学^[6]等问题。在实际制备工艺中,无论采用何种Mg含量的Al合金进行氧化,最后的Al/ Al_2O_3 组织及剩余Al合金中Mg的含量都很低,甚至被消耗完^[7],这意味着氧化过程中存在Mg的挥发。Mg的挥发显然会改变表层氧化物的性质。这种事实存在但却被人们忽略的现象说明,把 Al_2O_3 形成机制仅看成是MgO诱发的结果有失偏颇。

为此,根据Al-Mg合金熔体氧化研究特点,对含Mg铝合金直接氧化过程熔体表面氧化物结构及形成

进行了系统理论分析,建立了Al-Mg合金直接氧化合成Al/ Al_2O_3 的较完整机理模型。

1 MgO缺陷结构及形成动力学

当Al-Mg合金熔体表面形成连续分布MgO时,其氧化生长动力学应为抛物线规律,由此解释的Al/ Al_2O_3 形成动力学也必然满足抛物线方程。

现有研究一般将MgO看成是P型氧化物,于是在金属不足造成的P型半导体中,可以把阳离子空穴和电子空穴的本征缺陷表示为:

$$\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O_o + V''_{Mg} + 2h \quad (1)$$

此时MgO氧化生长的抛物线速率常数随氧分压而变为:

$$k_{MgO} \propto \{(P''_{O_2})^{1/6} - (P'_{O_2})^{1/6}\} \quad (2)$$

Mg与MgO平衡时的 P'_{O_2} 与气氛中的 P''_{O_2} 值相比较可以忽略,于是有

$$k''_{MgO} \propto (P''_{O_2})^{1/6} \quad (3)$$

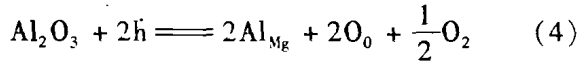
将Al-Mg合金熔体直接氧化过程中的表面MgO形成过程看成是 Al_2O_3 向MgO中的溶解过程,于是 Al_2O_3 对MgO缺陷结构的影响为: Al_2O_3 溶解时,考虑

* 收稿日期:2004-06-20

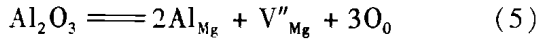
基金项目:重庆市应用基础研究项目(7940);重庆大学骨干教师资助项目

作者简介:周正(1963-),男,辽宁兴城人,重庆大学副研究员,博士,主要从事金属及陶瓷材料的基础理论及应用研究。

维持(1)式的平衡条件,即 2 个 Al³⁺ 离子占据正常的镁的位置,额外的氧离子从 Al₂O₃ 中以氧气形式放出,同时贡献出 2 个电子,以中和 2 个电子空穴

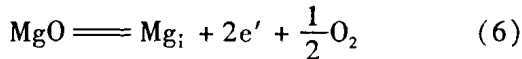


Al³⁺ 占据正常镁离子位置,3 个氧离子占据正常氧离子位置,因此产生镁离子空位

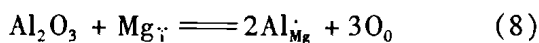
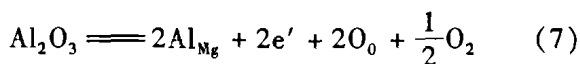


因此,高价阳离子溶解进入阳离子不足的 P 型 MgO 中,结果会导致增加更多的阳离子空位,减少电子空穴浓度,所以增加了阳离子电导率,降低了电子电导率,总的结果为增加氧化速率。因此,当把 MgO 看成是 P 型氧化物时,虽然有利于增加氧化速率,但不利于 Al₂O₃ 的形成。

如果把表层 MgO 看成是 n 型氧化物,则缺陷结构中的间隙位置的过剩阳离子和导带上的电子可表示为



于是,Al-Mg 合金熔体表面形成 MgO 时,Al₂O₃ 对 MgO 缺陷结构的影响为:产生 Al₂O₃ 在 MgO 中的溶液时,Al³⁺ 离子在晶格中占据正常的 Mg²⁺ 离子位置。因为对 Al₂O₃ 中的 3 个氧离子,仅有 2 个相应的阴离子晶格位置可以得到,所以有一个氧离子必须放电,把氧释放到气氛中,并向导带放出 2 个电子,额外的电子进入导带打乱了它们和间隙镁离子之间按(6)式达到的平衡。于是,Al₂O₃ 以某种方式溶解,以消除间隙镁离子



因此,掺杂有 Al₂O₃ 的 MgO 的结果,即掺杂高阶阳离子氧化物的结果是,减少间隙镁离子浓度,增加了导带电子浓度,因而减少了阳离子电导率,增加了电子电导率。这种效应减少了在其上可以形成氧化物的合金的氧化速率,当把 MgO 看成是 n 型氧化物时,虽然不利于提高合金氧化速率,但从相反角度看,MgO 为 n 型氧化物时,却有利于 Al₂O₃ 的形成。

Venugopalan 等人^[5]对 Al-Mg 的实验结果说明,电子电导不是 Al/Al₂O₃ 氧化生长的控制条件,因此,对 Al-Mg 合金直接氧化形成 Al₂O₃ 机理而言,MgO 不应完全看成是由 P 型氧化物组成,而应部分看成是 n 型氧化物,于是,根据(6)式和 Wagner 氧化理论,此时 n 型 MgO 氧化生长的抛物线速率常数随氧分压的变化为

$$K_{\text{MgO}} \propto \left(\frac{1}{P'_{\text{O}_2}}\right)^{1/4} \quad (9)$$

2 Al₂O₃ 形成的条件

从有利于 MgO 和 Al₂O₃ 形成这两个综合结果分析,可以将 Al-Mg 合金熔体表层 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 型缺陷结构,朝向 Al 熔体的 MgO 内层为 n 型缺陷结构。于是,从(3)式看出,增加 MeO-O₂ 界面的氧分压 P''_{O₂},即能增加 MgO 表层生长速率;从(9)看出,增加 Me-MeO 界面的氧分压 P'_{O₂},即能减少 MgO 氧化速率,增加 Al₂O₃ 的形成机会。因此,当 P''_{O₂} 与 P'_{O₂} 同时增加时,既能增加氧化速率又能获得 Al₂O₃。于是,能同时满足增加 P''_{O₂} 和 P'_{O₂} 的条件就成为解释 MgO 诱发 Al₂O₃ 形成机理的关键。

在 Al-Mg 合金熔体存在 Mg 挥发时,熔体上方的 Mg 蒸气压下降,相应的氧分压是逐渐上升增大的,因此,有利于 MgO 生长的第一个条件,即增加 P''_{O₂} 是容易满足的。

就 Al-Mg 合金熔体高温直接氧化形成 Al/Al₂O₃ 而言,由于 Al-Mg 合金以及 Al/Al₂O₃ 氧化层中的 Al 在等温过程中呈熔融状态,熔体与氧化物之间不存在约束作用,MgO 层形成时不会产生生长应力和热应力,得出 MgO 呈连续分布的假设,这也是目前 Al-Mg 合金直接氧化机制研究中一个重要的假设,Nagelberg 等及 Salas 等提出氧化机制模型^[3-4]都是建立在这一假设基础上。

大多数含 Mg 铝合金的 Al/Al₂O₃ 生长动力学却表现出线性关系,显然,在认为 MgO 层是连续分布时,不能解释这一实验结果。

分析认为,MgO 呈稳定的连续分布的情况只有在合金熔体表面仅形成 MgO 层时才能成立。Al-Mg 合金熔体在形成 MgO 的同时,会在 MgO 层下形成一层 MgAl₂O₄,得到 MgO 和 MgAl₂O₄ 的双层结构。MgAl₂O₄ 在 MgO 层下形成将产生生长应力:MgAl₂O₄ 相的比重比 MgO 为大,MgAl₂O₄ 的形成将产生体积收缩,当 MgAl₂O₄ 形成数量增多时,体积收缩造成的生长应力将使 MgAl₂O₄ 产生显微裂纹而形成间隙,于是,Al 熔体将很快进入 MgAl₂O₄ 相间的间隙中,得到含有 Al 相的 MgAl₂O₄ 层。因此,随氧化过程的进行,MgAl₂O₄ 间隙中的氧分压 P'_{O₂} 随 Mg 的挥发而逐渐升高,满足有利于 Al₂O₃ 生长的第 2 个条件。

从上述分析可知,MgO 诱发 Al₂O₃ 形成的过程实际上是 MgAl₂O₄ 的形成及其诱发 Al₂O₃ 的过程。Al/Al₂O₃ 线性生长动力学取决于 MgAl₂O₄ 与 MgO 之间显微裂纹形成的速度。对已有研究结果进行深入分析后认为,经过孕育期后的 Al/Al₂O₃ 的线性生长现象表

明 MgAl_2O_4 间的裂纹形成速度很快,也意味着 MgO 与 MgAl_2O_4 间的转变速度很快。

3 MgAl_2O_4 的作用

Nagelberg 等人提出的溶解-沉淀模型是根据内氧化过程而提出的,该模型是在将形成表层 MgO 的 Mg 作为基体金属、 Al 作为溶质时来讨论 Al_2O_3 的脱溶形核生长,因而得出 Al_2O_3 是由 MgO 直接按溶解-沉淀机制形成的结果。而在 $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金氧化时, Mg 实际上是溶质元素, Al 是基体金属,显然,溶解-沉淀机制模糊了内氧化这一概念。

按照内氧化的形成条件和过程, $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金内氧化过程应是 MgO 和 MgAl_2O_4 的形成过程,而不是 Al_2O_3 的形成过程:首先,氧在外表面存在氧化物 Al_2O_3 层的情况下于 $(\text{Al}, \text{Mg})-\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面上离解,并通过氧向内扩散和溶质 Mg 向外扩散,在反应前沿建立脱溶形成 MgO 的临界溶度积。根据 Mcleod 提出的 Mg 含量与 MgO 、 MgAl_2O_4 及 Al_2O_3 的关系^[8], $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金中 Mg 含量较高时,表层 Al_2O_3 中脱溶形成的 MgO 将与 Al_2O_3 形成 MgAl_2O_4 。 Mg 含量很高时,表层氧化物为 MgO , $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金表层氧化物的形成过程是按 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MgO}$ 进行,表层氧化物随 Mg 含量变化的这个过程相当于内氧化向表面氧化转变的过程。从相反的角度考虑, Al_2O_3 的形成就是阻止内氧化向表面氧化转变的过程,即按 $\text{MgO} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 进行。这个过程并不涉及氧在其金属中的溶解和扩散问题,而只和 MgO 、 MgAl_2O_4 有关,并且 MgAl_2O_4 在其中起重要作用。

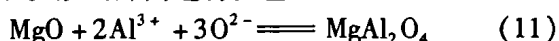
$\text{Al}-\text{Mg}$ 合金表层氧化向内氧化的转变过程涉及 MgO 、 MgAl_2O_4 、 Al_2O_3 间的相互转变过程,其过程可用 MgAl_2O_4 形成的 5 种扩散和反应途径联系在一起^[9]。

在 5 种 MgAl_2O_4 形成途径中,反应受 Mg^{2+} 离子、 Al^{3+} 离子或 O^{2-} 离子扩散所控制,受电子迁移、 O_2 迁移所控制和受 $\text{MgO}-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面反应所控制。由于氧离子半径较大 (1.36 \AA), O^{2-} 离子扩散困难,仍然处在结点位置上,扩散离子主要为离子半径较小的 Mg^{2+} (0.74 \AA) 与 Al^{3+} (0.57 \AA) 离子^[10]。因此,在 5 种情况中,按照减少 MgAl_2O_4 形成可能性,即有利于 Al_2O_3 形成的要求时,以下 2 种反应途径的可能性最大。

1) 反应在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面进行, Mg^{2+} 离子与 O^{2-} 离子扩散到界面进行反应:



2) 反应在 $\text{MgO}-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 界面进行。 Mg^{2+} 离子与 O^{2-} 离子扩散到界面进行反应:



又根据前述有利于 Al_2O_3 形成的 MgO 应看成是 n 型缺陷结构的结论,可知在 $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金熔体表层形成 MgO 、 MgAl_2O_4 双层结构的前提下,靠近 MgAl_2O_4 的 MgO 中的 Mg^{2+} 减小时, Al_2O_3 最有可能按 (10) 的逆向反应的途径形成。从 (10) 式可以看出, Al_2O_3 的生长并不受电子电导的控制。

4 Al_2O_3 形成机理

按内氧化转向形成外氧化的准则,当合金中的 Mg 含量大于一定值时,其熔体表面将形成连续的 MgO 层。当 $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金中的 Mg 含量因 Mg 挥发而降低到维持 MgO 、 MgAl_2O_4 平衡的浓度值以下时, MgO 一经形成,就很快转变为 MgAl_2O_4 , 转变过程同时产生体积收缩, $\text{Al}-\text{Mg}$ 熔体在 Mg 的保护下通过 MgAl_2O_4 间的间隙渗流到表面。因此, MgAl_2O_4 实际上是无保护性的表面氧化层,其由 MgAl_2O_4 和其间的 $\text{Al}-\text{Mg}$ 熔体组成,在 MgAl_2O_4 层不断往上推进时,随着 Mg 的挥发,满足 Al_2O_3 形成的条件,于是 Al_2O_3 从内层已形成的 MgAl_2O_4 不断脱溶形核,于是 MgAl_2O_4 的形核带动 Al_2O_3 的形核。渗流到表层的 $\text{Al}-\text{Mg}$ 熔体又重复上述过程,于是, MgO 向 MgAl_2O_4 转变过程中的 Al 熔体渗流机理使 $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金氧化动力学表现出近似的线性关系。

随氧化过程中 Mg 的挥发,所有 $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金都存在在一个含 Mg 低的合金氧化过程,而采用含 Mg 高的 $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金的研究结果可能掩盖了 Mg 挥发时的一些重要固-气反应特征。综上所述认为, $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金熔体直接氧化的 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成过程是:

1) 温度升高, Mg 偏聚于合金表面,按内氧化方式形成 MgO 于 Al_2O_3 膜中,并形成 MgAl_2O_4 层。当合金中 Mg 含量较高时,容易满足内氧化向外氧化转变的值而形成 MgO 连续层,得到 MgO 和 MgAl_2O_4 的双层结构。此时, MgO 和 MgAl_2O_4 的双层结构与熔体间无约束作用,因而 MgO 和 MgAl_2O_4 具有保护性,使继续氧化困难,从而造成 $\text{Al}-\text{Mg}$ 氧化过程存在一定的孕育期。在孕育期间,随 MgO 与 MgAl_2O_4 厚度逐渐变厚, MgO 与 MgAl_2O_4 层间的应力逐渐增加,到达一定应力值后, MgAl_2O_4 层中产生裂纹间隙, $\text{Al}-\text{Mg}$ 熔体由此很容易进入间隙处,形成 MgAl_2O_4 层中含有分散 Al 相的组织形态。

2) 上述过程的反复进行(等温时间延长), Mg 的挥发越来越多,形成机械强度较高的 MgO 和 MgAl_2O_4 外壳, $\text{Al}-\text{Mg}$ 熔体内形成宏观孔洞。孔洞的形成又使 Mg 的挥发加剧,满足 MgO 和 MgAl_2O_4 形成速率加快的两个条件。 MgAl_2O_4 在表层氧化物中所占的比例随

Mg的挥发越来越大,最后,当Al-Mg熔体中的Mg含量低于内氧化向外氧化转变的值时,表面形成的MgO不能稳定存在,标志孕育期结束,MgO一经形成,很快转变为 $MgAl_2O_4$ 。在 $MgAl_2O_4$ 中形成间隙的同时,Al不断地从 $MgAl_2O_4$ 层中间隙渗出至表面,于是 $MgAl_2O_4$ 层不断地往上推移。在MgO向 $MgAl_2O_4$ 转变周期较快的情况下,推移速度近似满足于线性关系。在 $MgAl_2O_4$ 推移的同时,已形成的Al/ $MgAl_2O_4$ 结构随Mg向表面的偏聚以及挥发,Mg浓度值低于 $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ 平衡所需的浓度值,于是形成 Al_2O_3 ,得到Al/ Al_2O_3 组织结构。

5 结论

1) Al-Mg合金直接氧化过程中,Mg的挥发对Al/ Al_2O_3 的形成起重要作用。Mg挥发促进表层P型MgO的生长和内层n型MgO的形成,促进MgO向 $MgAl_2O_4$ 的转变过程。

2) MgO向 $MgAl_2O_4$ 转变过程中,生长应力导致 $MgAl_2O_4$ 中形成间隙,Al熔体通过此间隙向氧化前沿进行渗流输运。

3) Al/ Al_2O_3 的生长动力学取决于MgO向 $MgAl_2O_4$ 转变的速度,在Al-Mg合金氧化过程后期,MgO向 $MgAl_2O_4$ 转变速度加快是Al/ Al_2O_3 生长动力学呈线性关系的根本原因。

参考文献:

[1] NEWKIRK M S, LESHNER M S, WHITE H D. Preparation of Lanxide™ 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 Lanxide™ 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 S. 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] VENUGOPALAN H, DEBROY T. Metal Distribution in Alumina/Aluminum Composites Synthesized by Directed Metal Oxidation[J]. Mater Sci, 1996, 31(19): 5101-5108.
- [6] 周曦亚,沈玉辉,陈建峰,等. Al_2O_3/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.
- [7] JAYARAM V. Role of Volatile Solute Elements in Directed Melt Oxidation of Aluminum Alloys[J]. Mater Sci, 1996, 13(17): 4591-4598.
- [8] MCLEOD A D, GABRYEL CM. Kinetic of the Growth of Spinal, $MgAl_2O_4$, on Alumina Particulate in Aluminum Alloys Containing Magnesium[J]. Metall Trans, 1992, 23A: 1279-1283.
- [9] 周正. SiO_2 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,2000:83.
- [10] ZHONG W M, L'ESPERANCE G, SUERY M. Interfacial Reactions in Al-Mg(5083)/ Al_2O_3 Composites During Fabrication and Remelting[J]. Metall Mater Trans, 1995, 26A: 2625-2636.

Formation Model of Alumina in the Course of Directed Oxidation of Aluminum Magnesium Alloy

ZHOU Zheng, CHEN Xiao-hua

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: By analyzing the characteristics of magnesium volatilization and linear growth kinetic of Al/ Al_2O_3 in directed oxidation of Al-Mg alloy, as the formation process of MgO is considered to be the process of which Al_2O_3 dissolved in the scale MgO and MgO is partially n-type oxide, formation condition of Al_2O_3 is established easily in the course of oxidation. Volatilization of magnesium is to promote the growth of p-type MgO in the surface layer and the formation of Al_2O_3 in the inner layer of n-type MgO, and to promote the transformation of MgO to $MgAl_2O_4$. $MgAl_2O_4$ plays an important role in the formation process of Al_2O_3 , growth stress between MgO and $MgAl_2O_4$ cause the formation of cavity in the $MgAl_2O_4$ and aluminum alloy melts is easier to transfer to oxidation front by means of this cavity. The transformation velocity of MgO to $MgAl_2O_4$ depends on growth kinetic of Al_2O_3 , the faster transformation velocity of MgO to $MgAl_2O_4$ is main reason that growth kinetic of Al/ Al_2O_3 transformation exhibits linear relationship.

Key words: directed metal oxidation; volatilization; aluminum alloy; magnesium; oxide

(编辑 陈移峰)