

文章编号:1000-582X(2007)04-0072-04

Al 熔体与非晶 SiO₂ 的扩散反应动力学*

周正,冯毅,谢凤虎,肖梅
(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:利用 SiO₂ 玻璃尺寸大的特点,研究了 Al 与 SiO₂ 玻璃反应组织和反应动力学.实验发现,长时间反应可以得到 Al/Al₂O₃ 复合组织,在 Al 熔体和 Al/Al₂O₃ 复合组织间存在扩散过渡层.测定了扩散过渡层和 Al/Al₂O₃ 复合层的生长动力学.分析了扩散过渡层的动力学规律.讨论了 Si 对扩散过渡层和复合层形成动力学的影响,发现 Al/Al₂O₃ 复合层形成的抛物线动力学特征.

关键词:铝;SiO₂ 玻璃;扩散反应;动力学

中图分类号:TB331

文献标志码:A

在一些重要材料和器件的合成制备研究中涉及 Al 与非晶 SiO₂ 的反应现象,如合成制备 Al₂O₃/Al 和 SiC/Al、MoSi₂ 材料及 MOS 器件等^[1-9].在这些领域中,Al 与 SiO₂ 的反应都在微观尺寸范围内.比如,在合成制备 SiC/Al 和 MOS 器件时, SiO₂ 薄层通常只有几十纳米到几百纳米厚,这给研究其微观组织反应特征带来了一定困难,尤其是增加了对其反应动力学研究的难度.

基于对上述存在问题的分析思索,笔者提出采用大块 SiO₂ 玻璃,利用 SiO₂ 玻璃尺寸大的优势,通过 Al 与 SiO₂ 玻璃间的反应研究,可以比较详细地考察 Al 与非晶 SiO₂ 反应时的动力学特点.研究对制备 Al₂O₃/Al 和 SiC/Al、MoSi₂ 材料及 MOS 器件等具有重要理论意义.

1 实验方法

采用工业纯 Al 和 Al-12% Si 合金作为反应铝熔体.石英玻璃的 SiO₂ 纯度为 99.99%.实验方法是将在 SiO₂ 试样系上重物后同时浸入 Al 熔体进行反应,于一定温度保温一定时间后,分别取出空冷中止其反应.试样磨制、抛光后未经任何腐蚀,直接进行金相电镜组织结构分析.透射电镜试样是将金相样线切割成厚 0.15~0.30 mm、直径为 ϕ 3 mm 的小园片,经挖孔后在 Catan-600 型离子减薄机减薄完成,用 AMRAY 1000B

和 AMRAY 1845FE 型扫描电子显微镜进行组织形貌及成分分析,透射电镜组织观察在 H-800 和 JEM200CX 型透射电子显微镜上进行.

2 实验结果及讨论

2.1 过渡层和复合层形貌及其动力学

Al 与 SiO₂ 玻璃在高温下反应生成 Al/Al₂O₃ 复合组织(见图 1),研究表明此复合组织由互为网络的 Al 与 Al₂O₃ 组成^[10].从 Al 与 SiO₂ 玻璃在等温反应得到的组织中可以发现,Al/Al₂O₃ 复合组织前沿始终存在一白亮色带状过渡层,过渡层的厚度随时间变化(见图 1).因而可以认为,Al 与 SiO₂ 在反应形成 Al/Al₂O₃ 之前首先形成此过渡层,过渡层的形成与 Al 向 SiO₂ 玻璃中的扩散反应过程相关,Al/Al₂O₃ 复合层的生长增厚过程受此过渡层控制.

实验测定了 Al 及 Al-12% Si 熔体在 SiO₂ 中扩散反应时过渡层厚度随时间变化的情况(见图 2).由图 2 可知,过渡层厚度在一定时间内随反应时间延长而增厚,达到一个最大值后,过渡层厚度逐渐变小.

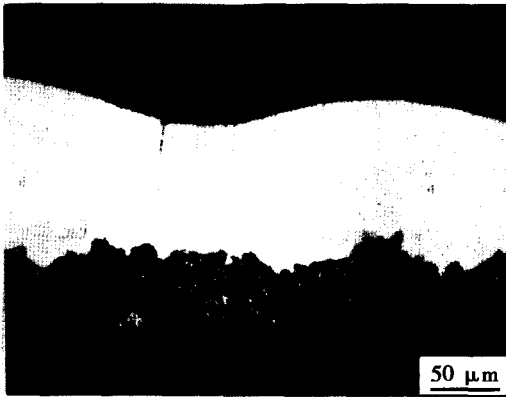
图 3 是反应复合层厚度随反应时间变化的生长动力学.图 3 表明,在反应初期,Al-12Si 熔体反应形成 Al/Al₂O₃ 的厚度比纯 Al 熔体的小.反应一定时间后,2 种反应条件下的 Al/Al₂O₃ 厚度接近一致,它们的 Al/Al₂O₃ 复合层厚度与时间的关系类似抛物线关系.

* 收稿日期:2006-12-18

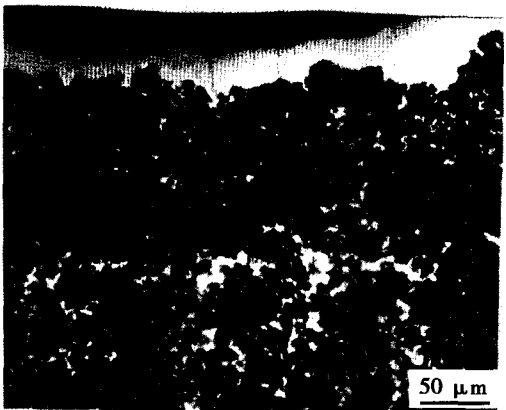
基金项目:重庆市应用基础研究项目(7940);重庆大学骨干教师资助项目

作者简介:周正(1963-),男,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.

(Tel.):023-65102461;E-mail:zhzheng6423@hotmail.com.



(a) 反应15 min过渡层形貌



(b) 反应1 h过渡层形貌

图1 Al与SiO₂在1000 °C等温反应时的过渡层形貌

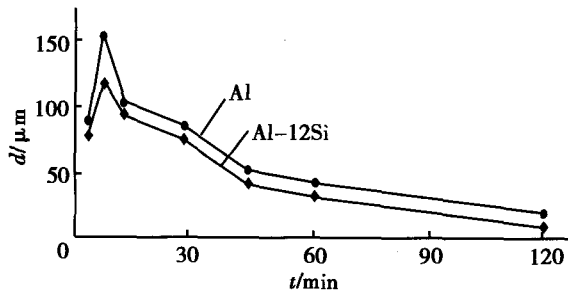


图2 Al与SiO₂在1000 °C等温时的过渡层生长动力学

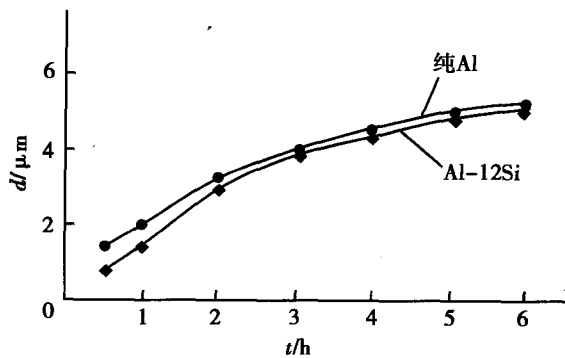


图3 Al与SiO₂在1000 °C等温反应时的Al/Al₂O₃生长动力学

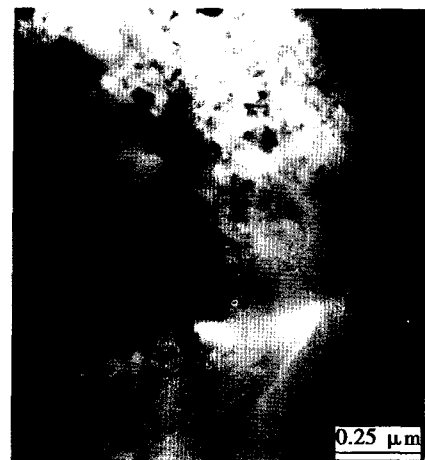
综合图1-图3的实验结果分析发现,在过渡层厚度达到最大值以后,有极薄的Al/Al₂O₃复合层组织

出现(见图1(a)).当反应时间再进一步延长时,复合层厚度继续增加,过渡层厚度继续变薄.反应时间到达一定值后,复合层厚度仍继续增加,过渡层厚度变化不大(见图1(b)).此外,Al熔体中的Si含量对过渡层生长动力学影响趋势和纯Al熔体一致(见图2).

2.2 过渡层组织

从图1-图3中可以发现,过渡层厚度随反应时间的延长呈现减薄的趋势,而反应层厚度却呈现抛物线增厚的规律.对二者间的关系在理论和实验方面进行了研究.

SiO₂-Al₂O₃相图中存在中间相3Al₂O₃·2SiO₂相.因此,Al在向SiO₂的扩散反应过程中,将首先形成3Al₂O₃·2SiO₂相,然后才形成Al₂O₃.图4分别是Al及Al-12%Si在100 °C等温初期的过渡层的TEM形貌.图4中的左侧对应过渡层组织,右侧为SiO₂玻璃.从图中左侧过渡层组织中可以发现,过渡层中出现明显的3Al₂O₃·2SiO₂晶核,其中仍可见未发生3Al₂O₃·2SiO₂形核的SiO₂白色块状区域.



(a) Al 100 °C



(b) Al-12%Si 100 °C

图4 Al及Al-12%Si与SiO₂等温反应15 min过渡层的TEM形貌

仔细观察发现,在出现 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 晶核的过渡层与 SiO_2 之间存在一定厚度的条状区域,其中没有任何析出物,此区域与出现 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 晶核的过渡层间没有明显的界面.因此可以得出,过渡层实际上是由2个区域组成: SiO_2 上出现明显 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 晶核的区域和没有任何析出物的 SiO_2 区域.

3 讨论

3.1 过渡层生长动力学

Al 与 SiO_2 玻璃反应层组织形貌的研究表明,Al 与 SiO_2 玻璃之间的反应系反应扩散过程,其过程应遵循下列规律^[11]:

- 1) 整个反应扩散由扩散和相变反应2个步骤组成,但其中扩散是控制因素;
- 2) 在相界面处存在浓度的突变,突变的浓度正好对应于相图中相的极限溶解度;
- 3) 在平衡条件下,形成的新相数目应服从相律;
- 4) 新相形成的规律与相图相对应;
- 5) 新相长大的动力学规律应满足

$$l^n = K\tau, l < n < 4, \quad (1)$$

l 为相区宽度.

对于 Al 向非晶 SiO_2 中的等温反应扩散过程,根据相律,反应扩散过程应该存在两相区.从图4过渡层组成中发现,过渡层中还存在带状的 SiO_2 相.带状 SiO_2 相存在个别 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 形核迹象的事实表明,Al 向非晶 SiO_2 扩散反应过程中有 Al 在非晶 SiO_2 存在一定固溶度的 $\text{SiO}_2(\text{Al})$ 相存在.这与文献[4]认为在 SiC 表层的非晶 SiO_2 薄层中存在 Al 的固溶度的观点相吻合.因此,可以认为 Al 向非晶 SiO_2 的反应扩散层由 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 和 $\text{SiO}_2(\text{Al})$ 两相组成.

根据上述实验及分析,描绘出 Al 向非晶 SiO_2 扩散反应过程的示意图(见图5).

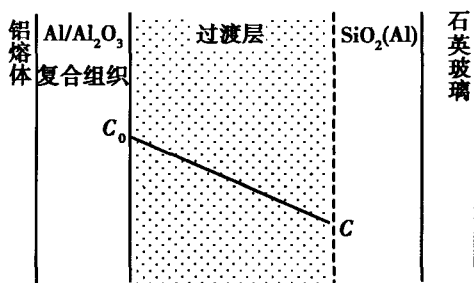


图5 过渡层中 Al 浓度分布

在反应扩散过程由扩散控制的前提下,Al 与 SiO_2 反应的扩散层动力学应与 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合层生长动力学相吻合,而图3中 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的相区宽度满足 $l^2 = K\tau$, n 等于2,说明 Al 向非晶 SiO_2 中的扩散是按简单

点阵扩散机制进行.

3.2 过渡层厚度变化的原因

Al 与 SiO_2 玻璃反应时,存在2个过程:一是 Al 向 SiO_2 中扩散,二是 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合层的形成(见图5),此时有:

$$\text{Al 向 } \text{SiO}_2 \text{ 中扩散 } J = \frac{D}{X}(C_0 - C), \quad (2)$$

$$\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 形成速率 } r = KC, \quad (3)$$

式中: D 为 Al 在 SiO_2 中扩散系数; X 为过渡层厚度; C_0 为 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与过渡层界面的 Al 浓度; C 为过渡层与 $\text{SiO}_2(\text{Al})$ 玻璃界面的 Al 浓度; K 为界面化学反应速率常数.

当 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合层形成速率与 Al 向 SiO_2 中扩散速率保持平衡时, $r = J$,故得

$$C = \frac{DC_0}{X} / \left(K + \frac{D}{X} \right). \quad (4)$$

$$\text{又 } r = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}, \quad (5)$$

V 为过渡层的摩尔体积.

将式(4)代入式(3)并与式(5)相等,得

$$(KX + D)dX = KDC_0Vdt.$$

在 $t = 0 - \tau$, $X = 0 - X$ 界限内积分上式,得:

$$X^2/2 + XD/K = DVC_0\tau. \quad (6)$$

因此,当 $D \gg K$ 时,由式(6)有 $\frac{KD}{K} \gg \frac{X^2}{2}$,从而得:

$$X = KVC_0\tau. \quad (7)$$

式(7)表示,过渡层形成初期,过渡层厚度与时间呈线性关系.

当 X 很大, $K \gg D$,即过渡层形成后期时,式(6)中有 $\frac{X^2}{2} \gg \frac{XD}{K}$,从而得

$$X^2 = 2DVC_0\tau. \quad (8)$$

式(8)表示,过渡层厚度与时间将呈抛物线关系.

上述分析表明,Al 向 SiO_2 中反应扩散只形成过渡层时,即还没有 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合层出现时,过渡层满足式(7)和式(8)的动力学规律.

当出现 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合层时,此时 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成前沿的 Al 浓度与原始 Al 熔体成分存在较大差异:根据 $4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$ 反应,形成 Al_2O_3 的同时,还原出来的 Si 溶入 Al 后将使 Al 熔体变为 Al-Si 熔体,因而使 C_0 值下降;同时, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的形成将伴随体积收缩,使 $\text{SiO}_2(\text{Al})$ 层承受的应力增加.根据扩散系数与压力 P 的关系(式(9))^[9],压力 P 的存在使 D 值减小.因此,虽然此时的过渡层厚度 x 仍遵循式(8),但 C_0 和 D 的变小将使过渡层厚度 x 减少.

$$D = D_0 \exp \left[- \frac{G(0) + \frac{1}{3} V_0 P}{RT} \right], \quad (9)$$

式中: D_0 为常数; $G(0)$ 为常压下晶体生长激活能; V_0 为原子体积; R 为气体常数。

由上述对反应扩散过程的分析可知, Al/Al₂O₃ 复合层的生长受控于 Al 在 SiO₂ 中的扩散过程。Al/Al₂O₃ 复合层的生长动力学呈现抛物线规律, 而扩散过渡层的生长动力学却没有这种规律。

2 种成分的 Al 熔体与 SiO₂ 等温反应时, Al/Al₂O₃ 的生长动力学(见图 3) 可作如下解释:

在 Al/Al₂O₃ 形成初期, 由于 Al/Al₂O₃ 层厚很薄, Al 熔体中的 Al 很容易扩散到 Al/Al₂O₃ 反应前沿, 同时, 反应还原出来的 Si 也很容易扩散出 Al/Al₂O₃ 反应前沿区域, 因而 Al/Al₂O₃ 反应前沿区域的 Si 浓度并不高, Al 成分浓度基本上保持不变。此时, Al 在复合层中的扩散是复合层生长的限制性条件, Al/Al₂O₃ 的形成取决于 Al 向 SiO₂ 中的扩散。

在反应一定时间后, 即 Al/Al₂O₃ 复合层厚度增加时, 由于 Al 与 Si 的扩散距离增加, 扩散逐渐变得困难, Al 与 Si 的扩散成为限制性条件, 还原出来的 Si 不容易扩散出反应前沿, 造成 2 种 Al 熔体的 C_0 值不同, 因而出现 Al 及 Al-12% Si 熔体的 Al/Al₂O₃ 的生长动力学的差异(见图 3)。当复合层厚度进一步增加到一定值后, 反应前沿的 Si 更不容易扩散出反应前沿区域, 2 种熔体在反应前沿的 Al 浓度趋于相同, 两者的复合层增厚动力学趋于一致。此时 C_0 与 P 趋于保持固定值, Al 熔体与 SiO₂ 进入稳态的反应扩散过程, 因而过渡层的厚度从此刻起基本上变化不大(见图 1(b), 图 2)。

4 结 论

1) Al 与 SiO₂ 玻璃长时间反应可以得到 Al/Al₂O₃ 复合组织, 在 Al 熔体和 Al/Al₂O₃ 复合组织间存在扩散过渡层。扩散过渡层由出现 3Al₂O₃ · 2SiO₂ 晶核析出的 SiO₂ 区域和存在 Al 固溶度的 SiO₂ 区域组成, 这 2 个区域没有明显界面。

2) 实验发现, 扩散过渡层厚度随反应时间的延长而变薄, 反应一定时间后厚度保持一定。Al/Al₂O₃ 复合层动力学呈现抛物线特征。Al 熔体中 Si 含量不影响扩散过渡层和 Al/Al₂O₃ 复合层形成的动力学特征。

参考文献:

- [1] ZHONG W M, ESPERANCE G L', SUERY M. Interfacial reactions in Al-Mg(5083)/Al₂O_{3p} composites during fabrication and remelting[J]. Metall Mater Trans, 1995, 26A: 2625-2636.
- [2] ZHONG W M, ESPERANCE G L', SUERY M. Interfacial reactions in Al-Mg(5083)/SiCp composites during fabrication and remelting[J]. Metall Mater Trans, 1995, 26A: 2637-2649.
- [3] RATNAPARKHI PL, HOWE J M. Characterization of a diffusion-bonded Al-Mg alloy/SiC interface by high resolution and analytical electron microscopy[J]. Metall Mater Trans, 1994, 25A: 617-627.
- [4] PAI B C, RAMANI GEETHA, PILLAI R M, et al. Review: role of magnesium in cast aluminum alloy matrix composites[J]. J Mater Sci, 1995, 30:1903-1911.
- [5] ZHOU X B, DE HOSSON J TH M. Reactive wetting of liquid metals on ceramics substrates[J]. Acta Mater, 1996, 44(2): 421-426.
- [6] WANG NING, WANG ZHIRUI, WEATHERLY G C. Formation of magnesium aluminate (spinel) in SiC particulate-reinforced Al(A356) metal matrix composites[J]. Metall Trans, 1992, 23A: 1423-1429.
- [7] JONAS T R, CORNIE J A, RUSSELL K C. Infiltration and wetting of alumina particulate performs by aluminum and aluminum-magnesium alloys[J]. Metall Trans, 1995, 26A: 1491-1497.
- [8] 马勤, 杨延清, 康沫狂. 二硅化铝与其复合材料的应用及展望[J]. 材料导报, 1997, 11(2): 61-64.
- [9] 姚斌, 王爱民, 李宏, 等. 静高压下有表面化学反应的非晶合金晶化研究[J]. 物理学报, 1996, 45(5): 817-825.
- [10] 周正. SiO₂ 玻璃原位反应合成 Al/Al₂O₃ 复合材料[J]. 复合材料学报, 2004, 21(5): 152-156.
- [11] 戚正风. 固态金属中的扩散和相变[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.

Diffusion Kinetics of Reaction Between Aluminum Melts and Amorphous Silica

ZHOU Zheng, FENG Yi, XIE Feng-hu, XIAO Mei

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

Abstract: The microstructures and kinetics of reaction between aluminum and amorphous silica are investigated by making use of advantages of silica glass's larger dimension. Al/Al₂O₃ composite microstructures can be synthesized by longer time reaction and the diffusion transit layer is discovered between aluminum melts and the Al/Al₂O₃ composite layer. The growth kinetics of diffusion transit layer and Al/Al₂O₃ composite layer are also measured and discussed. The effect of silicon element on the diffusion transit layer and the composite layer's kinetics is discussed and parabola growth kinetics of Al/Al₂O₃ composite layer is determined.

Key words: aluminum; amorphous silica; reaction diffusion; kinetics

(编辑 李胜春)