

短纤维增强铝硅合金中共晶硅形貌的 SEM 观察

刘 政 刘小梅 朱应禄 魏衍广 靖青秀

(南方冶金学院, 赣州 341000)

摘 要 利用挤压铸造制备了氧化铝短纤维增强铝硅合金复合材料,在 SEM 上观察了复合材料中的共晶硅形貌。结果表明,复合材料中的氧化铝短纤维可作为硅相非自发形核的衬底,并且在铝硅共晶体的共生生长过程中,可触发孪晶,导致纤维附近的共晶硅呈变质形态。

关键词 短纤维,铝硅合金,共晶硅,变质

SEM Observation on Morphology of Eutectic Silicon in Short Fiber Reinforced Aluminum-silicon Alloy

Liu Zheng Liu Xiaomei Zhu Yinglu Wei Yanguang Jing Qingxiu

(Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou 341000)

Abstract Alumina short fiber reinforced aluminum-silicon alloy composites are manufactured by means of squeeze casting. The morphology of eutectic silicon in the composite is observed on a scanning electronic microscope (SEM). The results indicate that the fibers in the composite can serve as the propitious sites for heterogeneous nucleation of silicon phase and can trigger twin during the coupled growth of aluminum-silicon eutectic so as to lead to modification of the eutectic silicon near the fiber.

Key words Short fiber, Aluminum-silicon alloy, Eutectic silicon, Modification

1 引言

铝硅合金具有良好的铸造性能,且与各种增强体的相容性好,是铝基复合材料中广泛应用的基体合金。国内外已成功地将铝硅合金复合材料用于制备发动机的活塞、缸体等^[1~3],并取得良好的效益。为了进一步扩大这种材料应用范围,已有许多研究人员开展了相关的基础工作,较多的只涉及到铝硅合金复合材料的凝固组织、界面结构对材料性能的影响^[4,5]。但是硅作为铝硅合金中主要的第二相,其形貌、分布、尺寸等在复合材料凝固过程中有何变化,还未见有更深入报道。Mortensen 等人在铸造铝硅复合材料的显微组织中观察到其共晶组织有变质现象,但未分析原因^[6]。Das 等人^[7]研究石墨微

粒增强 LM13 铝合金时,发现石墨微粒可对共晶组织起变质作用,改变其形貌。可见,增强体在铝硅合金的凝固过程中,不但影响合金的凝固组织,而且还影响硅相形貌。作者以挤压铸造氧化铝短纤维增强铝硅合金为研究对象,在 SEM 上观察分析复合材料的凝固组织和共晶硅形貌,并讨论主要的影响因素。

2 实验

实验所用氧化铝短纤维含有 80% (质量分数) Al_2O_3 ,其余为 SiO_2 。纤维主晶相为 $\alpha-Al_2O_3$ 和莫来石,直径为 $3\mu m \sim 5\mu m$ 。以 ZL109 铝合金作为基体合金。经 PS-6 等离子体-原子发射光谱仪分析,该合金的主要成分(质量分数)为:12.1% Si, 1.3% Cu, 1.6% Mg, 0.9% Ni,其余为 Al。

收稿日期:2002-11-06

刘政,1958 年出生,教授,主要从事金属基复合材料及功能材料的研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

— 33 —

将氧化铝短纤维制成圆柱形预制块,干燥、预热后,置入挤压模具内;在压力作用下使液态铝硅合金浸渗透纤维预制块,经凝固、冷却后,即获得具有一定体积分数(V_f)氧化铝短纤维的复合材料铸锭。本实验中,复合材料的 $V_f = 14\% \sim 16\%$ 。

将复合材料制成金相试样。用0.5%氢氟酸水溶液和20%氢氧化钠水溶液对金相试样做常规腐蚀和深腐蚀,以便观察试样的凝固组织和硅相形貌。在日立X-650 SEM上观察经处理的氧化铝短纤维增强铝硅合金复合材料试样。

3 实验结果

3.1 复合材料的凝固组织

图1是氧化铝短纤维增强铝硅合金复合材料的凝固组织。由图1可见,纤维在基体中分布均匀,且与基体结合紧密;这表明挤压铸造时铝液充分浸渗透了纤维预制块,在压力作用下,纤维预制块没有产生明显的变形或位移。

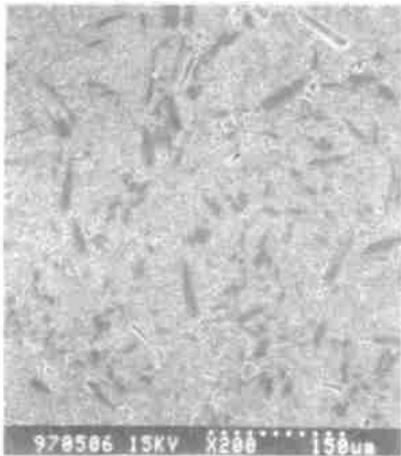


图1 复合材料的凝固组织 200 ×

Fig. 1 Solidified structure of the composite

进一步观察表明,复合材料基体的凝固组织由枝晶、铝硅共晶体和少量初生硅组成。除了少量初生硅以外,这种凝固组织与普通压力铸造铝硅共晶合金的凝固组织大致相似。在压力下凝固时,铝硅二元相图上的共晶点向右上方移动^[8],使原先的共晶合金变成亚共晶合金;另一方面,在压力铸造时,由于冷却速度快,加之铝和硅之间的熔点相差较大,使得原本就不对称的铝硅共晶共生区更加向右侧(高熔点组元)偏斜,结果在共晶成分铝硅合金中出现初生枝晶,而得不到100%的铝硅共晶组织。至于凝固组织中的初生硅,其来源之一是由于基体

合金中的活性元素(如镁、铝等)与氧化铝短纤维相互作用,并将纤维中的二氧化硅还原;纤维中主晶相的晶格常数与硅相的晶格常数相近,它们之间存在共格对应关系,可作为硅相非自发形核的衬底^[9]。硅相在纤维表面形核后,附近液相中的硅原子就要向纤维表面迁移,使硅核沿着纤维表面横向发展或向着液相纵深生长,形成初生硅相。

观察未增强的铝硅合金试样,可观察到在铝硅共晶体内,硅是以片状形式存在,并且是由一个晶核发展起来的,其片状特征在末端最为明显,而在根部更多的是呈现棒状分枝,各个分枝与原生长方向间的夹角在 $0 \sim 90^\circ$ 。这与用少量的变质剂(如钠、锶、稀土等)进行变质处理的铝硅合金是不同的。经变质的铝硅合金中,共晶硅显著缩短,并引起生长方向不断变化,由未变质时的挺直片状分枝变成扭曲的片状分枝,但共晶硅仍以小平面生长。若在最佳的变质状态下,共晶硅的形态有很明显的变化,呈密集的纤维分枝结构,纤维状分枝的扭曲、缠绕程度很大。此时硅相的末梢开始钝化,接近非小平面生长的晶体形态。

3.2 复合材料中的硅相形貌

图2是在挤压铸造条件下所观察到的氧化铝短纤维增强铝硅合金复合材料中共晶硅的形貌。

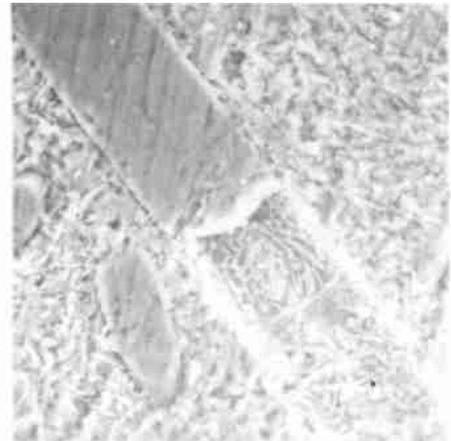


图2 氧化铝/铝硅合金中的共晶硅形貌 400 ×

Fig. 2 Morphology of eutectic silicon in the composite

由图2可见,共晶硅的尺寸非常细小,其特征是硅片细长,一部分呈均匀纤维状,另一部分则呈片状。进一步观察纤维/基体界面上的共晶硅形貌,如图3所示。由图3可看出,在纤维附近所形成的共晶硅为粗短片状或棒(条)状,有些共晶硅是从纤维

表面的初生硅上生长出来的〔图 3(b)〕,形成以粒状初生硅或纤维为中心,向外伸展的共晶团,在共晶团内硅是一个整体。纤维附近的共晶硅类似于经过变质处理的硅的形貌。

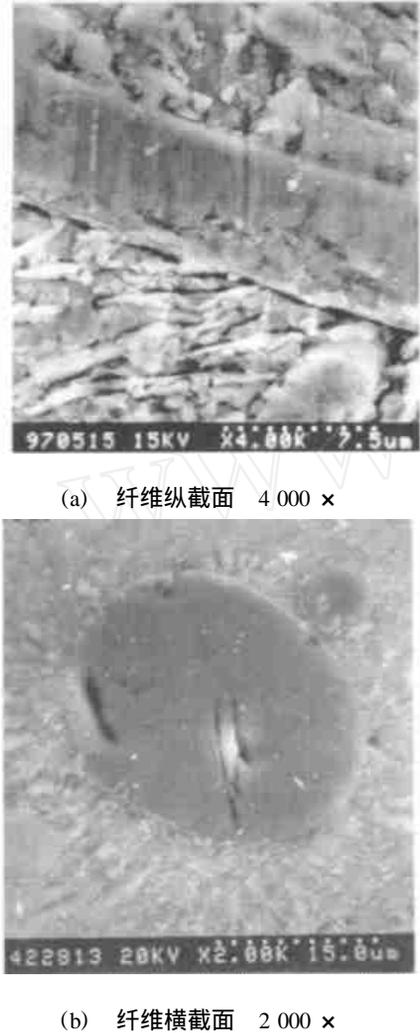


图 3 氧化铝短纤维附近共晶硅的形貌
Fig. 3 Morphology of eutectic silicon near the fiber

4 讨论

4.1 硅相的生长

在铝硅体系中,硅的生成具有方向性,其{111}面为慢生长面。在铝硅共晶凝固过程中,共晶硅的生长同时受到周围不均匀生长驱动力场和周围铝相的作用,其形态将发生变化。在不均匀驱动力场作用下生长时,共晶硅的某一个或几个{111}面优先生长,而另一些{111}面的生长受到抑制。周围铝相对硅相生长的约束作用直接取决于共晶界面的形态;若硅相领先距离较大,则共晶硅生长受铝相约束较小,共晶硅可在一定程度上沿侧面生长。相反,若共晶界面较平坦,硅相领先距离很小或消失,则铝相对硅相生长约束较大,减弱或限制了硅相的侧面生长。在铝硅体系中,由于粒状硅表面是以{111}为界面的小四面体,铝与硅的(111)面间没有发现良好的共格对应关系。在一定条件下,过饱和的铝可以在这些四面体凹坑处析出,但不能沿着粒状硅表面铺开长大而把粒状硅完全包住,只能在长到一定尺寸后以树枝状向液体内长大。由于 相不能把粒状硅包围住,粒状硅表面的许多四面锥顶仍能与液体接触,而继续以<100>向长入液体中,它们向外延伸时,断面呈四方形的条状,其侧面为{110},如图 4 所示。

小,共晶硅可在一定程度上沿侧面生长。相反,若共晶界面较平坦,硅相领先距离很小或消失,则铝相对硅相生长约束较大,减弱或限制了硅相的侧面生长。在铝硅体系中,由于粒状硅表面是以{111}为界面的小四面体,铝与硅的(111)面间没有发现良好的共格对应关系。在一定条件下,过饱和的铝可以在这些四面体凹坑处析出,但不能沿着粒状硅表面铺开长大而把粒状硅完全包住,只能在长到一定尺寸后以树枝状向液体内长大。由于 相不能把粒状硅包围住,粒状硅表面的许多四面锥顶仍能与液体接触,而继续以<100>向长入液体中,它们向外延伸时,断面呈四方形的条状,其侧面为{110},如图 4 所示。

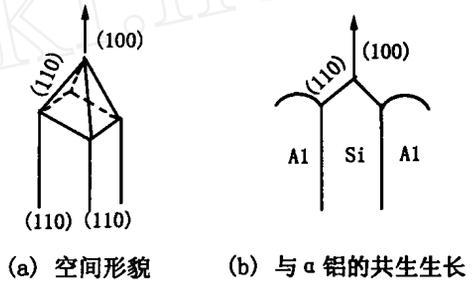


图 4 条状共晶硅及其共生生长情况

Fig. 4 Eutectic Si in form of stick and its coupled growth

由于铝的(100)面与硅的(110)面存在一定的共格对应关系,即 $(100)_{Al} // (110)_{Si}$,且失配度约为 5%,故 相比较容易在条状硅的侧面析出并把硅侧面包住进行共生生长。这种共生共长的特征为硅仍是领先相,突出在界面上,而 相的侧面包围有利于硅的条状生长。从晶体学上分析,条的横截面应是<100>所构成的正方形。

硅相在生长过程中由于杂质及其它因素的作用,会产生孪晶,其孪晶面为{111}^[10]。在铝硅共晶凝固过程中,铝的长大经常要赶上硅,但由于二者在凝固过程中的收缩不同,会在硅相中引起机械孪晶,这就在热力学上为硅相的分枝及生长方向的改变创造了条件。

4.2 复合材料中硅相的变质机制

在金属基复合材料中,如果基体最初不是在增强体的表面上形核,则在合金的情况下,当固相生长时就会避开增强体;在液/固界面之间,增强体成了溶质扩散的障碍^[11],而且正在生长的固相将会“避开”增强体,其方式和正在生长的两枝晶相互避开一

样。由金属—非金属共晶体合作长大模型可知,当一个非金属晶体由于缺乏非金属原子供应而停止长大时,它可以通过孪晶或形成亚晶界将长大方向改变到非金属原子富集区,这样就产生了非金属晶体的分枝。当铝硅共晶体生长时,遇到氧化铝短纤维,要将其避开,这就需要在共晶硅中产生孪晶,以改变生长方向,可以说在这种情形下,由于氧化铝短纤维的机械阻碍作用,触发了共晶硅的孪晶,以保证铝硅共晶体能改变生长方向,避开纤维。

若复合材料中纤维体积分数低,触发的孪晶数量少,对硅相的生长影响较弱,硅相仍作为领先相以小平面的方式生长,其分枝及改变生长方向的速度较慢。若复合材料中纤维体积分数高,且由于纤维对溶质扩散的阻碍作用,使得在共晶硅生长界面合金元素达到了足够的富集浓度,又会触发众多的孪晶。这些孪晶交织在一起,同一晶面内的孪晶线以60°相交,在空间构成立体网络。此时,孪晶凹坑的长度和宽度之比减小,使硅相的纤维状生长成为可能。与此同时,界面处合金元素的富集抑制了硅相在原生长方向上快速生长的趋势,因为在这个方向上硅原子的迁移变得较为困难,溶质富集也导致了成分过冷,这就促使硅相进行分枝,并不断调整生长方向,此时的硅相仍是领先相,其小平面生长方式较弱,但仍在微小范围内起作用。

若复合材料中局部纤维体积分数过高,在硅相中触发的孪晶数量多,以致孪晶间距仅有几个到几十个原子间距,使共晶硅相的生长界面变得与普通金属的粗糙界面无异。此时,硅相生长所需的硅原子主要靠横向扩散而得,迫使硅相和共晶相并列向前生长;共晶硅以非小平面连续生长的结果,使其成为挺直的棒(条)状枝晶。

5 结论

(1) 在氧化铝短纤维增强铝硅合金复合材料中,共晶硅的形态为纤维状或片状,在纤维与基体界面附近的共晶硅呈粗短片状或棒(条)状,类似经变质处理的组织形态。

(2) 纤维附近的共晶硅在共生生长时,受到纤维机械阻碍作用,触发硅相内部的孪晶,导致了硅相的变质。复合材料中的纤维体积分数越高,分布越均匀,硅相的变质效果越好。

参考文献

- 1 周彼德,佟国栋. 氧化铝短纤维增强铝合金活塞性能的研究. 铸造, 1991; (8): 5~9
- 2 刘政. 金属基复合材料在汽车发动机上的应用. 兵器材料科学与工程, 1993; (2): 68~72
- 3 Ushio U et al. Application of metal-matrix composites in automotive engine. Aluminum, 1992; 68 (11): 989~995
- 4 Yang M, Scott D V. Microstructural studies of aluminum-silicon alloy reinforced with alumina fibers. J. of Mater. Sci., 1991; 26: 2245~2254
- 5 黄岳山, 吴效明. $(Al_2O_3 - SiO_2)_s / Al - Si$ 复合材料的界面反应. 金属学报, 1999; 35 (6): 668~672
- 6 Mortensen A, Flemings M C. Alloy microstructures in cast metal matrix composites. JOM, 1986; (3): 30~36
- 7 Das S et al. Some observations on the matrix microstructure of aluminum silicon alloy-graphite particle composites. Metall. Trans., 1988; 19A: 1365~1367
- 8 齐丕骧. 挤压铸造. 北京: 国防工业出版社, 1984: 22
- 9 周彼德, 刘政. $Al_2O_3 / Al - Si$ 合金复合材料凝固组织的研究. 复合材料学报, 1990; 7 (2): 31~36
- 10 Lu Shuzu, Hallawell A. The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: impurity induced twinning. Metall. Trans., 1987; 18A: 1721~1733
- 11 Mortensen A, Cornie J A, Flemings M C. Columnar dendritic solidification in a metal-matrix composite. Metall. Trans., 1988; 19A: 709~721

(编辑 李洪泉)