

文章编号: 1004 - 0609(2004)02 - 0262 - 05

过共晶 Al-Si 合金熔体中初生硅生长特性^①

张 蓉¹, 黄太文², 刘 林²

(1. 西北工业大学 应用物理系, 西安 710072; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 利用等温液淬的方法, 研究了 Al-18%Si 过共晶合金熔体中初生硅的生长行为及机制。结果表明: 重熔过程中熔体中未溶解的硅相粒子, 在凝固过程中可成为初生硅生长核心, 并且未熔颗粒与初生硅形状之间存在明显对应关系; 初生硅的生长机制不是惟一的, 既可以以孪晶凹角(TPRE)机制生长, 还可以以层状机制生长, 初生硅最终形状还要取决于溶质传输等动力学环境; 随着熔体过热温度的升高, 凝固组织中初生硅形状由多边形向星形及树枝状转变。

关键词: 初生硅; 晶体生长; 铝硅合金

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Growth behavior of primary silicon in hypereutectic Al-Si alloy

ZHANG Rong¹, HUANG Taiwen², LIU Lin²

(1. Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The process and mechanism of primary silicon growth in the Al-Si hypereutectic melt were studied by quench interrupting. The results show that the undissolved silicon particles in the melt become the cores of primary silicon precipitated in solidification and there is a close relationship between the shape of primary silicon and undissolved silicon particles. The growth of silicon follows not only the twin plane re-entrant edge(TPRE) mechanism, but also layer mechanism as well. Meanwhile, the shape of primary silicon also relies on kinetic surroundings, such as the transmitting of solute. At higher overheating temperature, the shape of primary silicon becomes the star-shape and tree-shape.

Key words: primary silicon; crystal growth; Al-Si alloy

过共晶 Al-Si 合金是一种重要的铸造合金, 广泛应用于航空、航天及汽车制造等领域^[1]。但其铸造组织中常出现粗大的初生硅相, 严重地损害了材料的力学性能。多年来, 初生硅的细化问题受到了人们的普遍关注, 并进行了大量的研究^[2-6], 但是迄今为止, 该问题尚未得到完全解决。

研究发现^[7-10], 过共晶 Al-Si 合金熔体中, 由于硅相的熔点较高($t_m = 1\,414\text{ }^\circ\text{C}$), 在熔体中不易完全溶解, 从而使得该合金熔体常常处于非均匀状

态。因此研究这种非均匀熔体中初生硅的生长特性, 不仅可以丰富现有的晶体生长理论, 而且可以为生产上控制初生硅提供指导。

1 实验材料及方法

在 2 kg 高真空中频感应炉中, 将 99.995% 的 Al 和 99.999% 的单晶硅熔合成成分为 17.59% 的母合金。根据 Al-Si 二元合金相图, 该合金的液相

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000067202)

作者简介: 张 蓉(1963-), 女, 副教授, 博士。

通讯作者: 张 蓉, 博士; 电话: 029-8493154; E-mail: zz_rll@yahoo.com.cn

收稿日期: 2003-05-07; 修订日期: 2003-10-22

线温度为 680 °C, 共晶温度为 577 °C。

将母合金加工成 $d\ 6\ \text{mm} \times 30\ \text{mm}$ 的试棒, 装入内径为 8 mm 的薄壁高纯刚玉小坩锅内, 覆盖上约 10 mm 厚的高温抗氧化熔剂, 置于等温液淬装置中加热至 600~1100 °C, 保温 10~30 min 后以 103 °C/s 冷速淬入室温水。获取金相试样, 用 1 mL HF+1 mL HNO₃+4 mL CH₃COOH 的腐蚀液腐蚀 40~60 s。

2 结果与分析

2.1 未溶粒子的核心作用

图 1 所示为 622 °C 保温 10 min 液淬组织中的硅相经深腐蚀后的形态。可以看出该硅相由两部分组成: 其心部为在两相区保温时未溶解的母合金中的固态硅颗粒(箭头所指), 由于溶解时尖角处溶解速率较大, 故硅粒子发生明显钝化^[11, 12]; 其外层为液淬时依附于未溶颗粒析出的部分, 该部分具有明显小平面对称特征。从图中还可以看出: 这两部分之间一方面具有较为明显的分界线, 另一方面又具有相近的晶体学取向。硅相最终的形状在某种程度上取决于未溶粒子的形状。

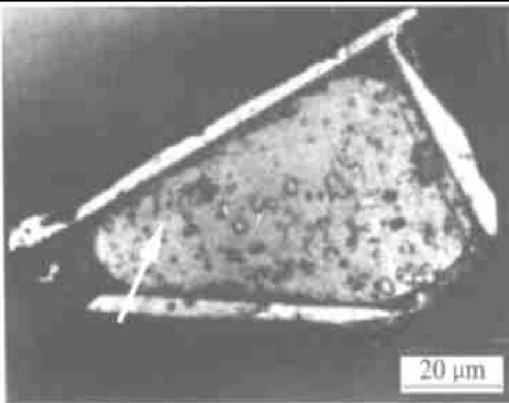


图 1 622 °C 保温 10 min 液淬组织中未溶固态硅粒子

Fig. 1 Undissolved silicon particle in quenched sample after holding for 10 min at 622 °C

将母合金加热至液相线温度以上后保温液淬, 所得到的组织和两相区加热液淬后的组织相似, 都为心部的未溶解颗粒以及在此基础上的生长部分, 只不过随着加热温度的升高, 未溶硅粒子的尺寸越来越小(如图 2 中箭头所示)。但是它们的核心作用以及和最终硅粒子形状之间的对应关系依然清晰可见。

2.2 初生硅生长机制

长期以来, 人们认为硅晶体是遵循孪晶凹角即 TPRE(twin plane re-entrant edge) 机制生长的, 在近平衡的凝固条件下, 初生硅相常依 {111} 面生长而呈现八面体^[13]。但在非平衡凝固条件下, AlSi 过共晶合金中的初生硅出现了一些 TPRE 机制难以解释的形态^[14~16]。

为了研究初生硅生长过程中的形态演化, 对液淬试样进行了深腐蚀, 得到了初生硅的生长路径, 从而可以直观地观察初生硅在不同晶面的生长、演化过程, 以及它们相对的生长速度。

根据生长面的夹角推断, 图 2(a) 所示初生硅为含有 TPRE 的晶粒的一个截面。作为一个完整的晶体来讲, 每个角都应该是由 {111} 面所包围。但是从图 3 所示的生长示意图可以看出晶粒中出现了其他指数的晶面。这些晶面有的是在晶体生长早期就存在, 一直延续到最后, 如 $(\bar{2}\bar{3}\bar{1})$ 面; 有的是在生长的后期才出现的, 如 $(\bar{1}2\bar{3})$, $(\bar{2}\bar{3}2)$ 面; 还有的是在早期出现, 而在随后的生长中由于生长速度较大,

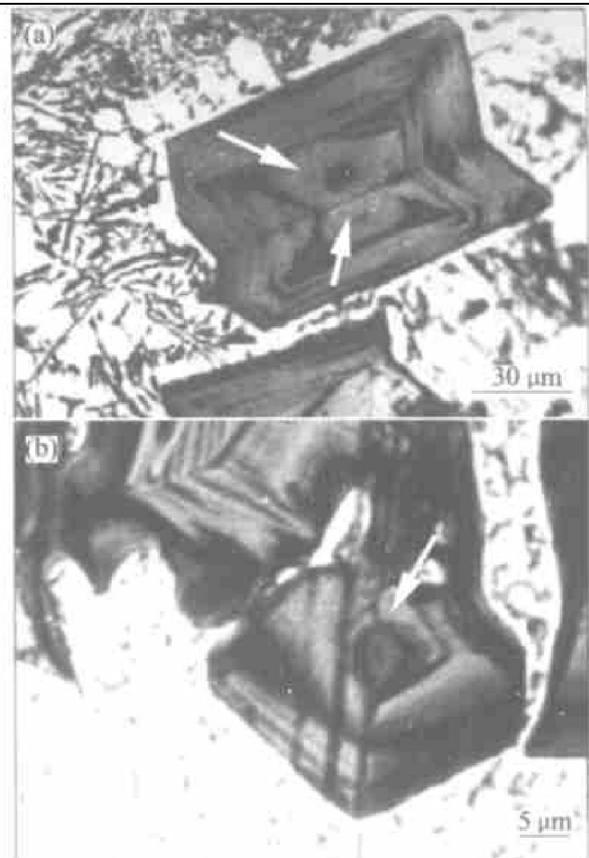


图 2 不同过热温度液淬组织中的初生硅及心部未溶颗粒

Fig. 2 Primary silicon and undissolved silicon in quenched sample after holding at different temperatures

(a) -700 °C for 20 min;

(b) -1100 °C for 10 min

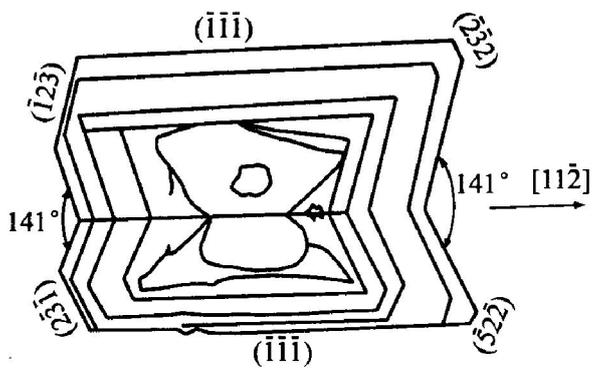


图3 初生硅 TPRES 生长示意图

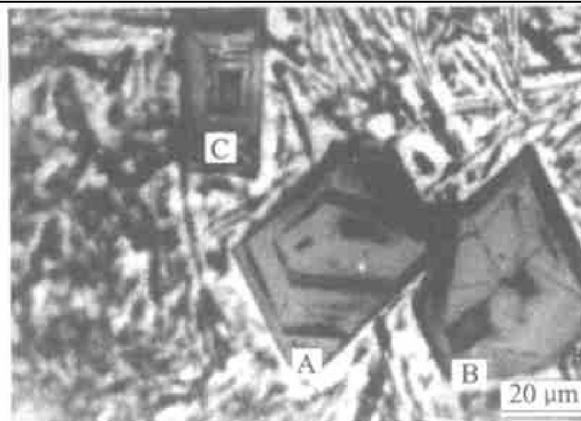
Fig. 3 Schematic TPRES growth of primary silicon

而趋于消失的, 如 $(\bar{5}22)$ 面。是什么原因造成生长界面变化的多样性? 作者认为: 这和硅晶粒生长的动力学环境即溶质原子的传输有关。由于硅粒子的成分和液体的成分相差较大, 因此, 硅原子的扩散速度是影响硅晶体生长的重要因素。当尖角处所能提供的硅原子不能满足于 $\{111\}$ 面的生长时就会出现其他指数的晶面, 这点可以从图 2(a) 中 $(\bar{1}23)$ 面周围出现的大量贫硅区得到证明。

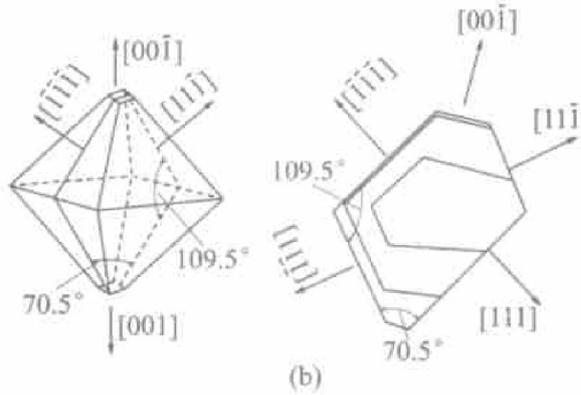
生长线之间的疏密反映了晶面的生长速度。由于孪晶凹角的存在, 使得在 $[11\bar{2}]$ 方向上的生长速率较大, 而下表面 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面的生长路径比较密, 甚至有些弯曲变形, 这与其下方存在的另一个硅粒子与其争夺硅原子有关。

图 4(a) 中六边形初生硅晶粒 A 中无孪晶面存在, 这是四面体硅晶体的一个中截面(图 4(b)), 其生长遵循层状生长, 该晶粒的界面由 $\{111\}$ 面和 $\{001\}$ 面所组成。从图 4(b) 中晶面生长线疏密程度可以看出各晶面生长速率是不一致的。例如图中 A 粒子的 $(1\bar{1}\bar{1})$ 及 (111) 面在 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 和 $[111]$ 方向上的生长速度缓慢, 而和这两个晶面右邻的 B 粒子的生长也受到了限制, 这说明这两个粒子发生了竞争生长。同样在 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向上, 生长速度先快后慢的变化也与 C 粒子的出现有关, 只不过距离较远, 影响不及 B 粒子大。而在 $[001]$ 和 $[00\bar{1}]$ 方向上的生长速度比较快, 这得益于在其生长方向上的溶质原子的供应比较充足。

因此, Al-Si 合金中多边形初生硅的生长不仅可以按照 TPRES 机制进行, 还可以按层状生长方式进行。生长时每一个晶面的生长速度取决于动力学环境。



(a)



(b)

图4 多边形初生硅层状生长

Fig. 4 Layer growth of polygonal silicon

(a) —Polygonal primary silicon;
(b) —Schematic growth of primary silicon

2.3 过热温度对初生硅形态的影响

随着过热温度的提高, 液淬组织中初生硅形态由多面体向五星状及树枝状转化。从图 5(a) 可以看出这种转换不是在生长初期就存在的, 而是在生长后期逐渐演化而成的。硅是一种生长各向异性的晶体, 其中 $\{111\}$ 面的 Jackson 因子最大, $\alpha = 2.67$, 为光滑界面。硅晶体多沿 $\{111\}$ 面生长成多面体。但在生长中若要保持其多面体的外形, 就要使晶界作为一个整体, 以一定的速率向前生长, 从而需要液-固界面前沿的熔体中能提供充足的硅原子。这必然要求硅原子具有较强的扩散能力, 使得离界面较远处的溶质原子也能源源不断地扩散到界面上来。随着过热温度的升高, 熔体中硅原子集团数目减少, 尺寸减小, 熔体的均匀性增高, 浓度起伏减小, 使得硅的扩散满足不了晶界整体推移的需要。但是棱角前沿液相中溶质的浓度梯度较大, 其扩散速率较大, 这样晶体的棱角处长大速度要大于晶面, 因而造成多面体界面的分化。1100℃过热后的熔体成为真正意义上的熔体, 凝固时, 为了减少硅原子扩散的距离, 初生硅的界面进一步分枝, 且不断改变方向, 使得硅的生长呈树枝状, 见图 5(b)。

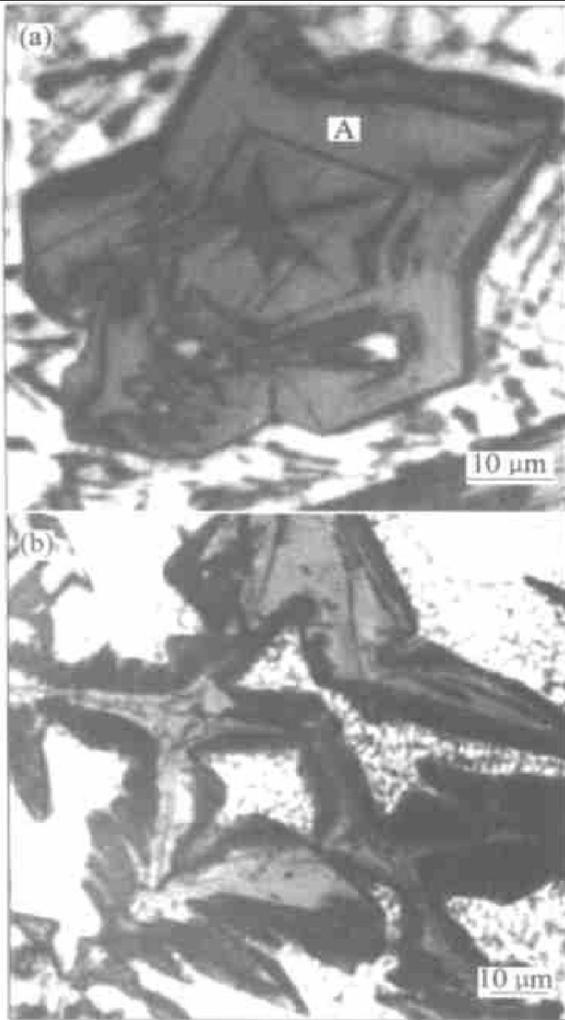


图 5 熔体在不同过热温度下的初生硅形态

Fig. 5 Morphologies of primary silicon at different overheating temperatures

- (a) —Holding at 800 °C for 20 min;
 (b) —Holding at 1100 °C for 10 min

3 结论

1) 熔体中未溶的固态硅颗粒在随后的冷却中可作为初生硅的生长核心, 且最终硅粒子的形态与未溶颗粒之间存在明显的对应关系。

2) 初生硅在熔体中的生长过程中, 多边形初生硅的生长遵循多种生长机制, 包括层状及 TPPE 机制。

3) 熔体过热温度不同, 会引起保温液淬后初生硅的形态发生变化。在较高的过热温度下, 初生硅呈星状或树枝状。

REFERENCES

- [1] 彭晋民, 钱翰城. 铸态铸造铝硅合金的现状和发展[J]. 铸造技术, 2000(6): 32 - 34.
- [2] 赵爱民, 毛卫民, 甄子胜, 等. 冷却速度对过共晶铝硅合金凝固组织和耐磨性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 827 - 832.
- ZHAO Ai-min, MAO Wei-min, ZHEN Zi-sheng, et al. Effects of cooling rate on solidification microstructures and wear resistance of hypereutectic Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 827 - 832.
- [3] 毛卫民, 李树素, 赵爱民, 等. 电磁搅拌对 Al-24% Si 合金凝固组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 819 - 823.
- MAO Wei-min, LI Shu-su, ZHAO Ai-min, et al. Microstructures of hypereutectic Al-24% Si alloy stirred by electromagnetic field[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 819 - 823.
- [4] 张金山, 许春香, 韩富根. 复合变质对过共晶高硅合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): 107 - 109.
- ZHANG Jin-shan, XU Chun-xiang, HAN Fu-gen. Effect of composite modifier on structures and properties of hypereutectic Al-Si alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S1): 107 - 109.
- [5] 徐振湖. 对旋转磁场作用下的 Al-Si 合金的研究[J]. 铸造, 2000, 49(2): 115 - 119.
- XU Zhen-hu. A study on solidified structures of Al-Si alloys under rotary magnetic field condition[J]. Foundry, 2000, 49(2): 115 - 119.
- [6] 张永安, 熊柏青, 韦 强, 等. 喷射成形制备高性能铝合金材料[J]. 机械工程材料, 2001, 25(4): 22 - 25.
- ZHANG Yong-an, XIONG Bai-qing, WEI Qiang, et al. Aluminum alloys with high properties produced by spray forming process [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2001, 25(4): 22 - 25.
- [7] 张 蓉. 熔体过热处理对 Al-Si 过共晶合金凝固组织及耐磨性的影响[D]. 西安: 西北工业大学, 2000.
- ZHANG Rong. Effect of Melt Overheating Treatment on the Microstructure and Wear Resistance of Hypereutectic Alloys[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2000.
- [8] Singh M, Kumar R. Structure of liquid aluminium-silicon alloys[J]. J Mat Sci, 1973, 8: 317 - 323.
- [9] 赵玉涛. 过共晶 Al-23% Si 合金中硅相生长的研究[J]. 铸造技术, 1996(6): 43 - 46.
- ZHAO Yu-tao. Research on the growth mechanism of silicon phases in hypereutectic Al-23% Si alloy[J]. Foundry

- Technology, 1996(6): 43 - 46.
- [10] 张 蓉, 曹秋芳, 刘 林. AlSi 过共晶合金中初生硅的溶解动力学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 91 - 93.
ZHANG Rong, CAO Qiu-fang, LIU Lin. Dissolution kinetics of primary silicon for hypereutectic AlSi alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 91 - 93.
- [11] 张 蓉, 耿兴国, 王六定, 等. AlSi 过共晶合金中初生硅溶解特性的实验研究[J]. 航空材料学报, 1995, 15: 39 - 43.
ZHANG Rong, GENG Xing-guo, WANG Liu-ding, et al. An experimental study on the dissolution of primary silicon in AlSi hypereutectic alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 1995, 15: 39 - 43.
- [12] 孙 瑜, 陈 晋, 孙国雄. 铝硅合金硅相演变对力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(6): 1 - 3.
SUN Yu, CHEN Jin, SUN Guo-xiong. Evolution of Si phases in AlSi alloy and its effect on mechanical properties[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2001(6): 1 - 3.
- [13] Weiss J C. Primary silicon in hypereutectic aluminum silicon casting alloys[J]. AFS Trans, 1987, 32: 51 - 62.
- [14] Kobayashi K, Hogan L M. The crystal growth of silicon in AlSi alloys[J]. J Mater Sci, 1985, 20: 1961 - 1975.
- [15] Kobayashi K, Hogan L M. Fivefold twinned silicon crystal in an Al16%Si melt[J]. Phil Mag, 1979, 40: 399 - 407.
- [16] 桂满昌. 五瓣星状初晶硅形核机制[J]. 金属学报, 1996, 32(11): 1177 - 1183.
GUI Man-chang. Nucleation mechanism of fivepetal star-shaped primary silicon[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(11): 1177 - 1183.

(编辑 袁赛前)