

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0131- 04

Zn 基合金中 CuZn_4 化合物在 SiC 颗粒上的形成机理^①

谢敬佩, 祝要民, 王文焱, 李晓辉, 李洛利

(洛阳工学院 材料科学与工程系, 洛阳 471039)

[摘 要] 通过高分辨透射电镜和带能谱透射电镜观察, 经选区电子衍射和微区化学成分分析, 发现在 ZnAl27 复合材料中, SiC 颗粒周边存在着大量的 CuZn_4 化合物。 CuZn_4 依附于 SiC 颗粒形核, 其沿 SiC 晶面长大速率大于垂直方向的长大速率。

[关键词] 锌基合金; SiC 颗粒; CuZn_4 化合物

[中图分类号] TB 333

[文献标识码] A

锌铝合金具有优良的铸造性能、力学性能和耐磨性能, 已在轴承、轴瓦、滑块等方面得到广泛应用, 但锌铝合金的高温硬度低, 抗蠕变能力差, 限制了它的应用范围^[1~4]。采用陶瓷颗粒强化手段可显著地提高其高温性能^[5~7]。颗粒增强锌基复合材料的研究时间较短, 目前主要是对制备工艺、力学性能及物理性能的研究, 对其界面结构的研究则较少^[8, 9]。作者采用挤压浸渗法制备 $\text{SiC}_p/\text{ZA27}$ 复合材料, 通过高分辨透射电镜和带能谱透射电镜, 经选区电子衍射和微区化学成分分析, 对 CuZn_4 微结构特征、形成机理进行了深入的探讨。

1 实验方法

1.1 材料制备

试验选用粒度约为 10 μm 的 SiC 颗粒作为增强相, 基体材料是 ZA27 合金, 其成分(质量分数, %) 为 Al 25% ~ 28%, Cu 1.25% ~ 1.75%, Mg 0.01% ~ 0.15%。用挤压浸渗法制备 $\text{SiC}_p/\text{ZA27}$ 复合材料, 其工艺参数是预制块和模具预热温度为 650 $^{\circ}\text{C}$, 浸渗压力为 9.0 MPa。

1.2 实验方法

在复合材料棒料上用线切割方法截取 0.2 mm 的薄片, 经机械减薄至厚约 20 μm , 再经离子减薄机进行最终减薄制得透射电镜试样。在 JEM-4000EX 型高分辨透射电镜上进行微区形貌观察、界面结构研究和化合物结构分析, 用带能谱 PhilipCM-200 型透射电镜进行微区化学成分分析,

从而研究 CuZn_4 化合物在 SiC 颗粒晶面上的形态、分布、形核及长大机理。

2 结果与分析

2.1 实验结果

ZA27 合金的铸态组织由初生 α 相和($\alpha + \eta$) 共析相组成^[10], 其中 α 相为锌溶于铝中形成的铝基固溶体, η 相为铝溶于锌中形成的锌基固溶体。对 $\text{SiC}_p/\text{ZA27}$ 复合材料的界面进行观察, 发现其界面结合良好, SiC 颗粒周围有较多黑色的块状物(见图 1), 大部分区域被基体中 α 相包围。在高分辨电镜下观察发现, 黑色块状物依附于 SiC 形核, 并且沿 SiC 颗粒表面长大的速率大于垂直方向的长大速率(见图 2 和图 3)。

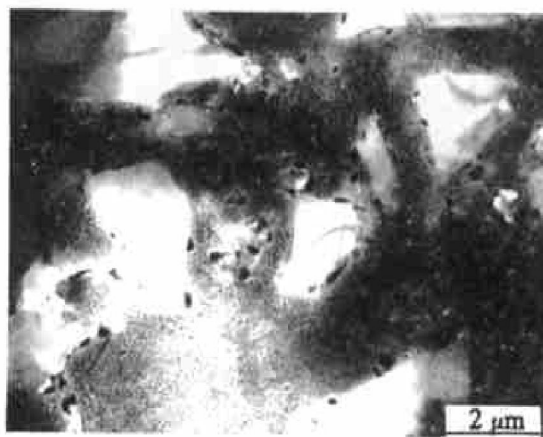


图 1 SiC 颗粒周边 CuZn_4 化合物分布(TEM)

Fig. 1 Distribution of CuZn_4 compound around SiC particles (TEM)

① [基金项目] 机械工业部基金资助项目(96251502)

[收稿日期] 2001- 02- 15; [修订日期] 2001- 04- 27

[作者简介] 谢敬佩(1957-), 男, 教授, 博士。

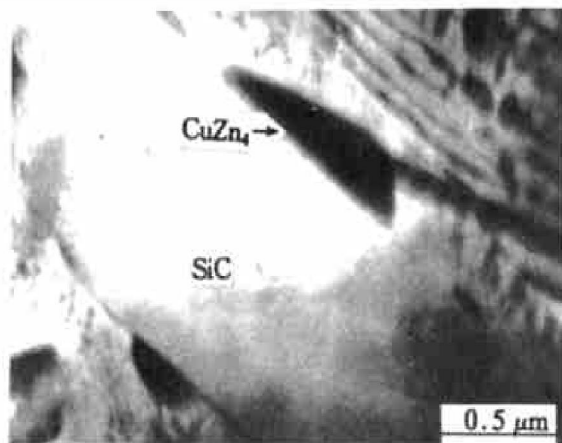


图 2 CuZn_4 依附于 SiC 颗粒形核 (HTEM)

Fig. 2 CuZn_4 compound nucleating on SiC particles (HTEM)

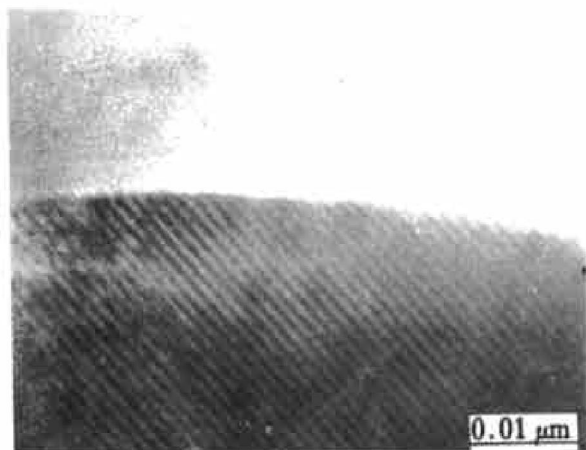


图 3 SiC 与 CuZn_4 化合物结合区
高分辨电镜微观观察 (HTEM)

Fig. 3 HTEM observation of connection area
between CuZn_4 compound and SiC particles

2.2 分析与讨论

2.2.1 CuZn_4 化合物的形成过程

在 ZnAl27 合金凝固过程中, 最初结晶的 α 相中锌的质量分数约为 38%, 远低于合金的平均成分。随着凝固过程的进行, 将向液相中排出多余的锌原子和铜原子, 随着温度不断降低, 剩余液相中锌浓度和铜浓度逐渐增加, Cu 的浓度从 0.53% 增加到 13.16%, Zn 的浓度从原来的 38% 增加到 85.22%。从能谱分析可知(表 1), 先结晶的枝晶中心铝高锌低铜很少, 在晶间区铜含量有较大提高, 在与 SiC 颗粒结合的块状物部位锌高铝低铜富集, 从而达到 CuZn_4 化合物的浓度条件^[11, 12]。

2.2.2 CuZn_4 依附 SiC 形核机理

ZA27 合金中初生 α 相属面心立方结构, 其晶格常数为 $a = 0.418 \text{ nm}$; η 相属密排六方结构, 其

表 1 能谱分析结果(质量分数, %)

Table 1 Analysis of EDS (mass fraction, %)

Site for analysis of EDS	Zn	Al	Cu
Center	37.978	57.748	0.131
Boundary	75.528	18.581	5.890
Black piece matter	85.218	1.662	13.159

晶格常数为 $a = 0.266 \text{ nm}$, $c = 0.499 \text{ nm}$ 。 CuZn_4 为 Cu 和 Zn 形成的金属化合物, 属密排六方结构, 晶格常数为 $a = 0.278 \text{ nm}$, $c = 0.429 \text{ nm}$ 。增强相 SiC 陶瓷在室温下属面心立方晶格, 其晶格常数为 $a = 0.405 \text{ nm}$ 。根据表 1 所测数据分析, 对 SiC 周边的黑色相进行选区电子衍射(图 4)。

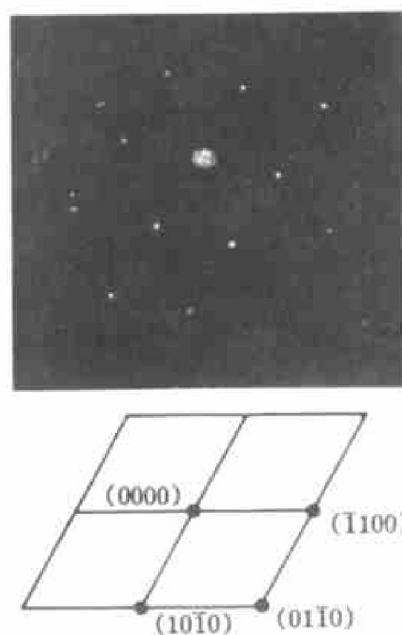


图 4 CuZn_4 结构分析

Fig. 4 Structural analysis of CuZn_4

用点阵错配度可计算出 SiC 颗粒能否作为 CuZn_4 相的形核衬底。错配度 δ 表示为^[13]

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \sum_{i=1}^3 \frac{|d_{[uvw]_s}^i \cos \theta - d_{[uvw]_n}^i|}{3d_{[uvw]_n}^i} \times 100\%$$

式中 $(hkl)_s$ 为基底的一低指数晶面, $[uvw]_s$ 为 $(hkl)_s$ 上的低指数晶向; $(hkl)_n$ 为新结晶相的一个低指数晶面, $[uvw]_n$ 为 $(hkl)_n$ 上的低指数晶向; $d_{[uvw]_s}$, $d_{[uvw]_n}$ 分别为沿 $[uvw]_s$, $[uvw]_n$ 方向上的原子间距; θ 为 $[uvw]_s$ 和 $[uvw]_n$ 之间的夹角。(111) 晶面为 SiC_p 的一个低指数面, (0001) 晶面为 CuZn_4 的低指数晶面, 其原子排列见图 5。

利用错配度公式计算的结果见表 2。结果表明, CuZn_4 相在 SiC 晶面上形核的三维点阵错配度均小

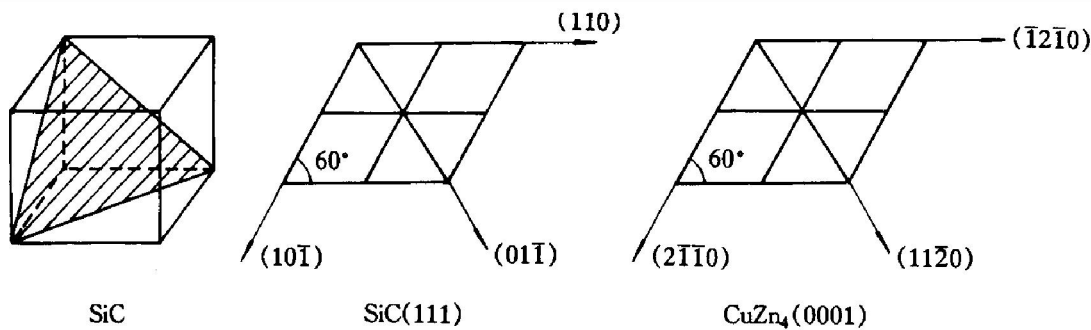


图 5 SiC 化合物及 CuZn₄ 相中的原子面

Fig. 5 Atomic planes in SiC compound and CuZn₄ phase

表 2 点阵错配度 δ 的计算结果

Table 2 Results of calculation of lattice misfitting (δ)

M isfitting plane	$\begin{matrix} [hkl]_{\text{s}} \\ [hkl]_{\text{n}} \end{matrix}$	$\begin{matrix} d_{\text{s}}/\text{nm}, \\ d_{\text{n}}/\text{nm} \end{matrix}$	$\theta/ (^{\circ})$	$\delta/ \%$	
$(0001)_{\text{CuZn}_4} \parallel (111)_{\text{SiC}}$	$[1210]_{\text{CuZn}_4}$	0.278	0	2.9	
	$[110]_{\text{SiC}}$	0.286			
	$[2110]_{\text{CuZn}_4}$	0.278			
	$[110]_{\text{SiC}}$	0.286	0		
	$[1120]_{\text{CuZn}_4}$	0.278			
	$[011]_{\text{SiC}}$	0.286			

于12%，因此它可作为结晶时的核心，CuZn₄依附于 SiC 颗粒形核长大。

CuZn₄ 化合物依附于 SiC 晶面形核以后，其长大方向可以沿着 SiC 晶面，也可以垂直于 SiC 晶面，主要取决于 Cu 元素的浓度。由于液相中 Cu 元素的平均浓度仅为 1.5% 左右，只有在 SiC 表面的部分区域中，Cu 元素形成浓度起伏(表 1)。在浓度起伏区 Cu 元素浓度比枝晶中心高 24 倍，比合金中 Cu 元素的平均浓度高 8 倍，所以沿 SiC 晶面的生长速率具有更加充足的物质条件，因此沿 SiC 晶面长大速率大于垂直于 SiC 晶面的长大速率，从而形成了 CuZn₄ 化合物。

3 结论

1) 初生 α 相中 Zn 和 Cu 元素的含量少，Cu 和 Zn 元素在枝晶间富集，达到形成 CuZn₄ 化合物浓度。

2) SiC 颗粒可作为 CuZn₄ 化合物的非自发结晶

核心。
3) CuZn₄ 化合物沿 SiC 晶面长大速率大于垂直于 SiC 晶面的速率。

[REFERENCES]

[1] Barber M J, Jones P E. A new family of foundry alloys [J]. Foundry Trade Journal, 1980(6): 114– 118.

[2] Argo D, Barnharst K J. Practical aspects of iron permanent mold casting of ZA alloy [J]. AFS Transactions, 1989(5): 757– 763.

[3] Rolles D, Meeus M. Excellent wear resistance of ZA27 alloy open broad market prospects [A]. 25th Annual Conference of Metallurgists [C]. Canada, 1986. 315– 320.

[4] Snodgrass M. ZA application in the transportation industry [A]. 25th Annual Conference of Metallurgists [C]. Canada, 1986. 328– 334.

[5] HAO Yuan(郝 远), CHEN T rjun (陈体军), KOU Sheng-zhong (寇生中). SiC_p/ZA27 复合材料高温磨损形为的研究 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(3): 132– 136.

[6] YU S i-rong(于思荣), HE Zhen-ming (何镇明), LIU Yao-hui(刘耀辉). 锌基合金复合材料的研究现状 [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金), 1994(4): 20– 22.

[7] LI Xiao-hui(李晓辉), XIE Jing-pei (谢敬佩), ZHU Yao-min(祝要民). 颗粒增强 ZA27 基复合材料的摩擦磨损行为 [J]. Foundry(铸造), 1999(11): 36– 38.

[8] ZHU He-xiang(朱和祥), LIU Shi-kai(刘世楷). 锌基复合材料研究进展 [J]. Materials Review(材料导报), 1994(1): 62– 67.

[9] TAO Xiao-dong(陶晓东), SHI Zhong-liang(施忠良), GU Ming-yuan(顾明元). SiC_p 和碳纤维混杂增强 ZA27 复合材料界面结构研究 [J]. Acta Material Composite Sinica(复合材料学报), 1997, 14(3): 20– 23.

- [10] Gervais E. An analysis of selected properties of ZA alloy [J]. Journal of Metals, 1985, 37(11): 43–47.
- [11] WANG Hong-min, CHEN Quan-de, WU Yr-gui. Microstructure and properties of supersaturated ZA27 alloy during natural ageing [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 1212–1216.
- [12] Savaskam T. Creep behavior of Zr-Al-Cu bearing alloy [J]. Metallkunde, 1983(74): 25.
- [13] Branfitt B L. The effects of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron [J]. Met Trans, 1970(7): 1987.

Formation mechanism of CuZn_4 compound on SiC particle in ZnAl27 composite

XIE Jing-pei, ZHU Yao-min, WANG Wen-yan, LI Xiao-hui, LI Luo-li
(Department of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Technology,
Luoyang 471039, P. R. China)

[Abstract] It was found that CuZn_4 can nucleate on the surface of SiC particle and grow up at higher speed along SiC than the vertical direction through selected area electron diffraction and EDS analysis by means of HREM and AEM.

[Key words] zinc-based alloy; SiC particle; CuZn_4 compound

(编辑 袁赛前)