

铸造 $\text{SiC}_p/\text{Al-Si}$ 复合材料中的“界面 Si”行为^①

隋贤栋 罗承萍 欧阳柳章 骆灼旋

(华南理工大学机电工程系, 广州 510641)

摘 要 采用 TEM 研究了 $\text{SiC}/\text{Al-Si}$ 复合材料, 提出了“界面 Si”的概念。由于与增强体 SiC 不润湿, 初生 $\alpha(\text{Al})$ 相不在 SiC 颗粒上形核并对其发生排斥。 $(\text{Al}+\text{Si})$ 共晶体中的共晶领先相 Si 优先在 SiC 表面上形核、长大, 形成界面 Si, 并形成大量 SiC/Si 界面。SiC/Si 界面“干净”、平直, 结合紧密, 其中未发现任何界面相。在个别 SiC/Al 界面上析出了二次 Si。

关键词 $\text{SiC}_p/\text{Al-Si}$ 复合材料 界面 Si SiC/Si 界面 二次析出 Si

中图法分类号 TG115.21 TB331

界面性质对复合材料的性能起决定性作用, 因此在金属基复合材料中增强体与基体间的界面一直是研究的热点。界面相是在增强体和基体间出现的第三相, 包括反应相和析出相。界面相的生成, 一方面可以促进界面的润湿和结合, 特别是如果界面相较薄且与增强体保持一定程度的共格关系时, 可以提高界面结合强度^[1]; 但如果太厚, 就会降低界面结合强度。在铸造 Al 基复合材料中大多采用 Al-Si 合金作为基体^[2-4]。常常可以见到在 SiC 周围有 Si 优先析出^[5-8], 并形成大量 SiC/Si 界面。SiC/Si 界面行为对铸造 $\text{SiC}_p/\text{Al-Si}$ 复合材料的性能将起到非常重要的作用。而国内外对 Al 基复合材料界面的研究多数集中在 SiC/Al 和新的界面反应相上, 对 Si 的界面行为并未进行比较系统的研究, 本文提出了“界面 Si”的概念, 并对其产生的过程和原因进行了研究。

1 实验材料与方法

增强体为国产绿碳化硅, 粒度 20~28 μm 。基体材料采用 ZL109 合金, 其化学成分(质量分数)为 Si 11%~13%, Cu 0.5%~1.5%,

Mg 0.8%~1.5%, Ni 0.5%~1.5%, 余量为 Al。通过机械搅拌制备复合材料浆料, 采用离心铸造和挤压铸造成型。用线切割切成 0.1~0.2 mm 厚的薄片, 再机械减薄到 40 μm 厚, 冲裁成直径为 3 mm 的圆片。在国产 GL-69X 型离子减薄仪上用 4 kV, 0.4 mA 的氩离子束减薄直到穿孔, 离子束掠射角为 10~15°。所用 TEM 是日产 JEM-100CX II, 120 kV 透射电镜, 所有观察都是在 120 kV 的加速电压下进行的。

2 实验结果与讨论

图 1 是离心铸造的 $\text{SiC}/\text{ZL109}$ 复合材料的形貌。虽然尚未进行腐蚀, 但也可明显地看到在 SiC 颗粒(黑色的粒子)旁边富集着 Si(灰色小颗粒)。使用 TEM 对挤压和离心铸造的 $\text{SiC}_p/\text{ZL109}$ 复合材料观察也可以发现, 在 SiC 粒子周围常常可以见到有 Si 富集, 这些 Si 明显是在 SiC 上形核长大的。为与基体中的共晶 Si 相区别, 称在 SiC_p/Al 界面上析出的 Si 为“界面 Si”。实际上界面 Si 仍属于共晶 Si, 是在 SiC 表面上优先析出的共晶 Si。

① 广东省自然科学基金资助项目 950282 收稿日期: 1998-12-14; 修回日期: 1999-03-22
隋贤栋, 37 岁, 副教授, 博士

图2是挤压铸造 SiC_p/ZL109 复合材料中一个 SiC 粒子及其周边组织的 TEM 像。中间部分是 SiC, 边上小的白区是界面 Si, SiC 中间

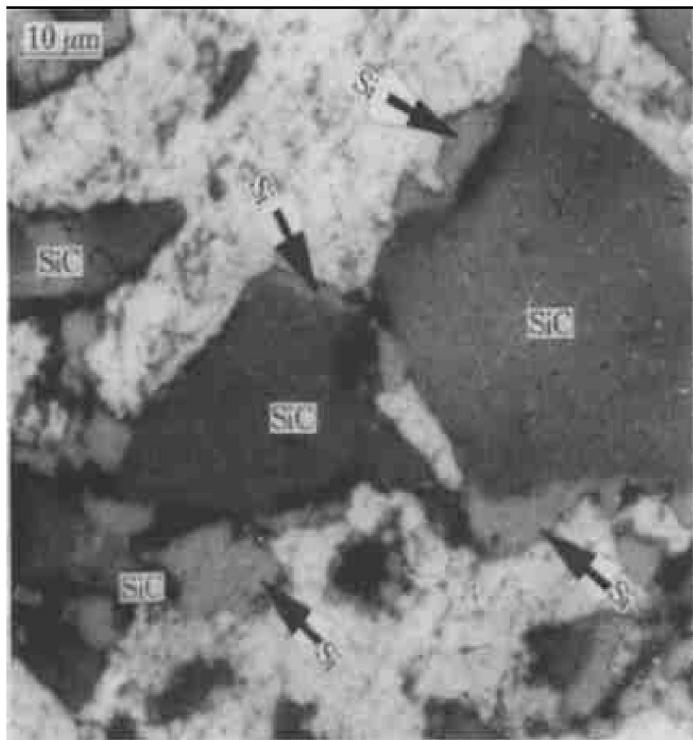


图1 离心铸造的 SiC_p/ZL109 复合材料中的“界面 Si”的光学金相

Fig. 1 Morphology of “interface Si” in SiC_p/ZL109 composites

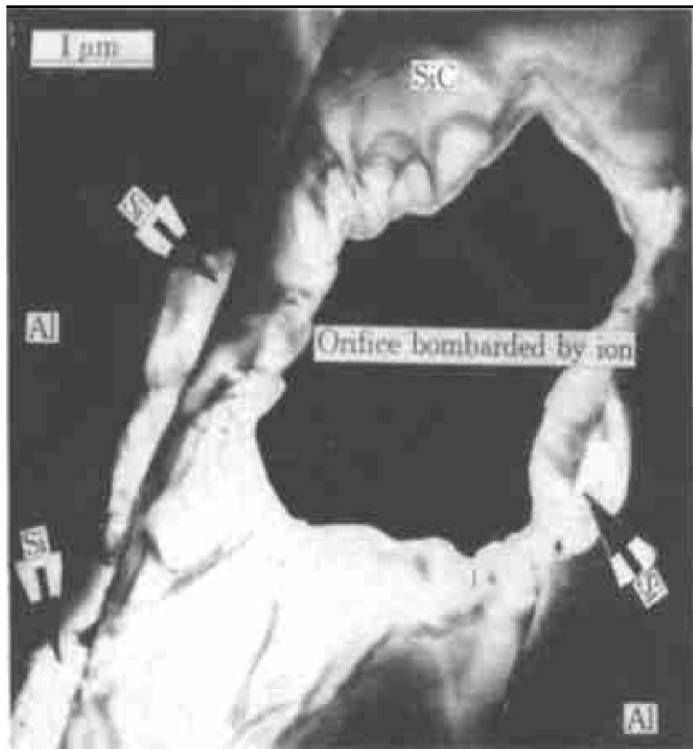


图2 “界面 Si”在一个 SiC 粒子旁边的优先析出及其周边组织的 TEM 像

Fig. 2 TEM image of “interfacial Si”

的黑色孔洞是离子减薄时的穿孔。由图可以看出界面 Si 都是以 SiC 为衬底, 在 SiC 上形核长大的。图3是不同的 SiC 粒子旁界面 Si 的形态及其 Si 内的孪晶。图中的界面 Si 都是以 SiC 为衬底, 在 SiC 上形核长大的。金相显微镜与透射电镜都观察到 Si 在 SiC 表面上的优先析出, 这说明 SiC/Al-Si 复合材料凝固过程中的 Si 在 SiC 表面的优先析出是一种普遍现象。

在 SiC_p/ZL109 复合材料中, 观察到的界面绝大多数都是单一的 SiC/Al 或 SiC/Si 界面, 常常可以见到在 SiC 周围有 Si 优先析出。从所观察到的 30 多个 SiC/Si 界面处衍射花样及界面形貌来看, 未发现反应层(过渡区)存在于 Si 和 SiC 粒子间。当然对 SiC/Al 界面而言, 界面 Si 可被看作是界面相。图4是处于 edge-on 位向(入射电子束方向与界面平行)的 SiC/Si 界面形貌。这时界面投影是一条清晰的直线, 非常干净、平直, 结合良好。图4(b)是放大 32 万倍的 SiC/Si 界面, 该界面仍然是一条十分清晰的直线, 未见到其它任何界面相存在于两者之间。

SiC 是共价的三维晶体, 有 α -SiC 和 β -SiC 两种, 是由 SiC 四面体以不同的方式堆垛而成的; 最常见的结构是 α 型 6H, 15R, 4H 和 β -SiC。SiC 是由 Si 和 C 原子组成的, 其表面的 Si 原子与金属液中的相同, 这可能是 Si 优先在 SiC 上形核长大的有利条件。

在个别界面上, 除了可以看到大块的共晶硅外, 还有小片的二次硅, 它们几乎铺满了整个界面。图5是 SiC/Al 界面中 Si 的暗场像。可以注意到这时的界面仍然十分平直, 这些小硅片只是嵌入铝基体一侧, 界面上并无化学反应或增强体溶解的迹象。虽然这两种硅的位向基本相同, 但其形成机制却完全不同。大块的共晶硅是将 SiC 作为非均质形核的衬底, 在其上凝固长大的。ZL109 合金的铸态组织主要是由初生 α 固溶体和 (Al+Si) 共晶体组成, 共晶体在 SiC 颗粒的周围形成。当复合材料完全凝固之后继续冷却时, 共晶体中的 Al(固溶体)或那些能与 SiC 接触的初晶 α 相中过饱和的 Si 发

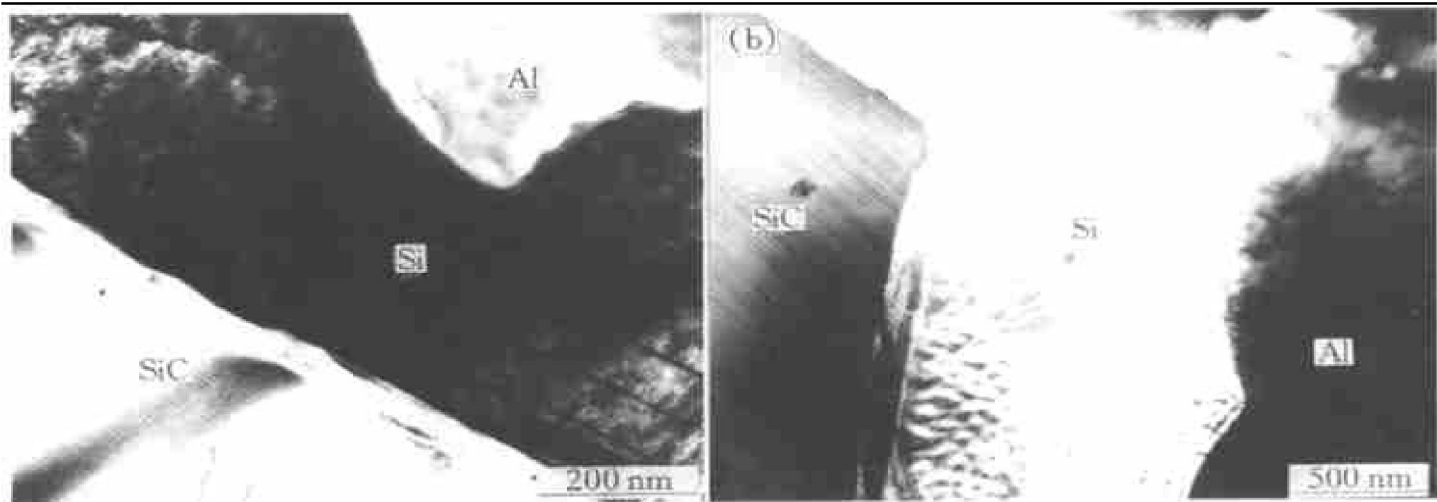


图 3 不同的 SiC 粒子旁“界面 Si”的形貌

Fig. 3 Morphologies of “interfacial Si” near different SiC particles

(a) —“Interfacial Si” and inside twins; (b) —SiC/Si Al interfaces

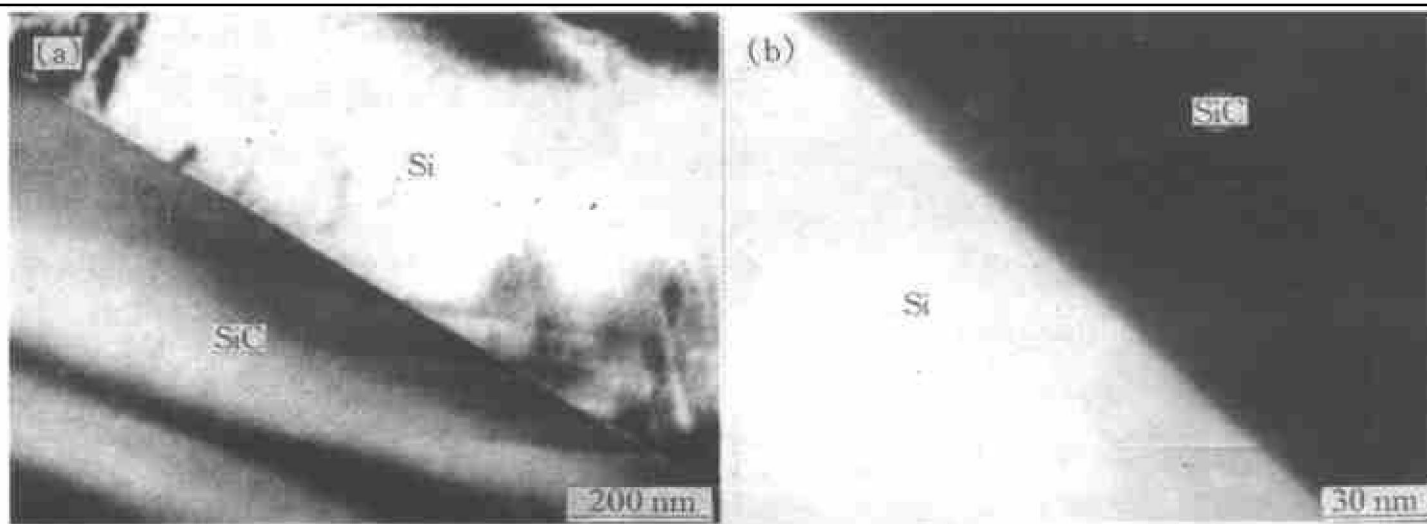


图 4 Edge-on 位向下的 SiC/Si 界面形貌

Fig. 4 Morphologies of SiC/Si interfaces at edge-on position

(a) —At low magnification; (b) —At high magnification

生沉淀析出，生成所谓“二次析出 Si”。由于 SiC 表面是 Si 的优先形核中心(衬底)，所以与共晶 Si 一样，这种“二次 Si”也优先在 SiC/Al 界面上析出。

崔岩等^[9]认为，在压铸条件下熔融 Al 合金与 SiC 颗粒接触时间极短，经过酸洗的 SiC 颗粒作为增强体的复合材料界面上无反应物和非晶层，界面是干净的，而未经酸洗的 SiC 其表面的氧化膜会与基体合金中的 Al 及 Mg 反应生成 $MgAl_2O_4$ 。在本实验条件下，除界面 Si 外，未见任何新相生成。

在采用搅拌法制备复合材料浆料时，机械

搅拌所产生的对流力会使一些已在 SiC 表面上形核的 Si 从其 SiC 衬底上分离下来。如果没有机械搅拌，Si 粒子的分离就不会那么强烈。而在未加搅拌的通常铸造条件下，大多数的 Si 粒子都会粘附在 SiC 的表面^[7]。机械搅拌分离下来的 Si 粒子可能会在熔体的流动过程中聚集成大的 Si 粒子。在该过程中，Si 粒子的数量会减少，但尺寸却增大了。团聚的 Si 粒子会再次粘附到 SiC 表面上，也可以独立存在于熔体中。

Wang 等认为^[7]，在搅拌条件下所有的 Si 都是以 SiC 作为衬底非均质形核的。在一般的

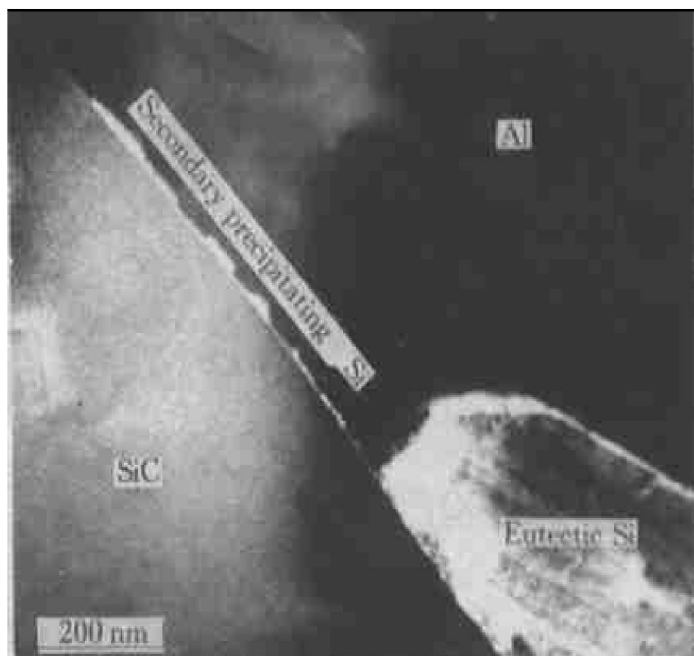


图5 SiC/Al 界面上的二次析出 Si

Fig. 5 “Secondary Si” in SiC/Al interface

铸造条件下, Si 常以铸型型壁作为形核长大的衬底; 在急冷的复合材料样品中, 所有的 Si 都是在增强粒子的表面形核的。相反, 初生 α (Al) 相并非是在增强体颗粒上形核的。与液态 Al 相比, 增强体颗粒 SiC 的热传导率较低, 因此在 α 相的生长期间, Si 的再分布引起较低熔点的液体分布在增强体颗粒周围。由于增强体颗粒 SiC 与金属液 Al 的润湿角大于 90° , 金属液和增强体之间的不润湿就成了初生 α 相排斥陶瓷颗粒的主要原因。Wu 等人的研究结果同样表明^[8], SiC 出现于最后凝固区域, 可看到 Si 优先在 SiC 上生长。这在 SiC/Al-12.5% Si 和 SiC/Al-7% Si 复合材料的凝固组织中特别明显。这个结果与 Jin 和 Lloyd 的结果^[2]是一致的, 他们将这种影响归结为 SiC 和固体 Si 之间相当低的界面能。在这种情况下, SiC 可催化在凝固期间最后凝固区域 Si 的形核生长。

因此, 在铸造 SiC/Al-Si 复合材料中, 特别是在自由凝固条件下, 可以看到 Si 在 SiC 上形核长大。本研究从 SiC 粒子的预处理、复合浆料的搅拌制备以及后来的复合材料铸造成型及凝固过程的温度均低于 1000°C , 可以认为在复合材料制备过程中 SiC 不会发生相变及其它化学变化, 是一种稳定的固态相。这就为后

来 Si 在其上形核生长创造了条件。另外, 本研究所用的复合材料是从液态金属直接铸造而成, 有一定的凝固时间。这也是 Si 在界面上凝固和析出的主要条件。

3 结论

(1) SiC 表面是 Si 的优先形核中心, 共晶领先相 Si 优先在 SiC 表面上形核、长大, 形成界面 Si, 并形成大量 SiC/Si 界面。

(2) 在 SiC_p/ZL109 复合材料中, 观察到的都是单一的 SiC/Al 及 SiC/Si 界面, 从所观察到的 30 多个 SiC/Si 界面处衍射花样及界面形貌来看, SiC/Si 界面“干净”、平直, 结合紧密, 其中未发现任何界面相。

(3) 在个别界面上发现, 除了大块的共晶硅外, 还有几乎铺满了整个界面的小片的二次硅。这些小硅片只是嵌入铝基体一侧, 界面上并无化学反应或增强体溶解。虽然这两种硅的位向基本相同, 但其形成机制却完全不同。

REFERENCES

- 1 Ratnaparkhi P L and Howe J M. Metall Mater Trans, 1994, 25A(3): 617.
- 2 Masounave *et al.* In: Jin I and Lloyd D J eds, Material Park. OH: ASM International, 1990: 47–52.
- 3 Rohatgi P K. JOM, 1994, 46(11): 55–59.
- 4 Allison J E and Cole G S. JOM, 1993, 45(1): 19–24.
- 5 Lloyd D J and Chamberlain B. In: Fishman S G eds, Cast Reinforced Metal Composites. ASM, 1988: 263–269.
- 6 Zhou W and Xu Z M. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 63: 358–363.
- 7 Wang W and Aiersch F. In: Rohatgi P K ed. Microstructure Formation During Solidification of Metal Matrix Composites. The Mineral, Metals & Materials Society, 1993, 63–82.
- 8 Wu Y, Liu H and Lavernia E J. In: Rohatgi P K ed, Microstructure Formation During Solidification of

Metal Matrix Composites. The Mineral, Metals & Materials Society, 1993, 41– 61.

9 Cu Yan (崔 岩), Gen Lin (耿 林) and Yao Zhongkai(姚忠凯). The Chinese Journal of Nonferrous(中国有色金属学报), 1997, 4: 159– 162.

“INTERFACIAL Si” BEHAVIOR IN CAST SiC_p/ Al-Si COMPOSITES

Sui Xiandong, Luo Chengping, Ouyang Liuzhang and Luo Zhuoxuan

Department of Mechanical and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China

ABSTRACT SiC_p/ Al-Si composites were studied by means of conventional TEM. The conception of “interfacial Si” was proposed. Because of the nonwetting between liquid metal and reinforcing particles, primary α phase rejects SiC particles and does not nucleate on them. It was discovered that the leading phase Si in the (Al+ Si) eutectic tends to nucleate and grows preferentially at the SiC surface, thus forming the characteristic “interfacial Si”, and the SiC/Si interfaces. The SiC/Si interfaces are found to be smooth, clean and closely bonded; no voids, reaction layers or other interfacial phases are found at the interfaces except the “interfacial Si”. Beside the large-side eutectic Si, tiny Si particles were also found precipitate in some SiC/ Al interfaces, forming the “secondary Si precipitates”.

Key words SiC_p/ Al-Si composites interfacial Si SiC/Si interface secondary Si

(编辑 黄劲松)