

# 氧化铝纤维对锌合金复合材料 凝固组织的影响<sup>①</sup>

刘 政 朱应禄 陈慈诰 刘小梅  
(南方冶金学院机械系, 赣州 341000)

**摘 要** 利用挤压铸造制备了氧化铝纤维增强锌合金复合材料, 研究了氧化铝纤维对锌合金复合材料凝固组织的影响。结果表明, 在复合材料中, 纤维与基体间存在致密界面层, 合金元素通过适当的化学反应可改善纤维与基体的结合; 在凝固过程中, 氧化铝纤维可作为锌合金共晶体非自发形核的衬底, 纤维/基体界面上的硅在共晶体的共生生长过程中起了领先相作用, 导致复合材料的共晶转变由铝硅共晶转变和锌铝共晶转变两者组成。

**关键词** 氧化铝纤维 锌合金 复合材料 凝固组织 硅

人们已对氧化铝增强金属, 特别是铝合金做了大量研究工作, 并已使其获得实际应用。与铝合金相比, 尽管锌合金的密度大, 但其价格低、来源广、熔点低、工艺简单, 故近年来对锌合金复合材料的研究日渐增多。陶瓷粒子、短纤维增强锌合金复合材料不但强度、刚度高, 而且还有优异的耐磨性, 可与青铜合金媲美<sup>[1]</sup>, 是一种极有前途的轴承材料。

已有文献<sup>[2, 3]</sup>报道, 在铝合金复合材料中, 由于氧化铝增强体影响复合材料的凝固过程, 使复合材料具有不同于基体合金的凝固组织和优良的力学性能。但是, 氧化铝增强体对锌合金复合材料凝固组织的影响研究不多。在本研究中, 作者利用扫描电子显微镜观察了铸造氧化铝/锌合金复合材料的凝固组织, 并就氧化铝纤维对锌合金复合材料凝固组织的影响做了初步研究。

## 1 实验过程

采用国产氧化铝短纤维(该纤维含有 80%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其余为  $\text{SiO}_2$ ; 纤维直径为  $3\sim 5\mu\text{m}$ , 长度为  $2\sim 20\text{mm}$ ) 作为增强体。基体合金是锌铝铜共晶合金, 经 PS-6 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 分析, 该合金的成分 (%) 为  $\text{Zn}-4.0\text{Al}-2.9\text{Cu}-0.03\text{Mg}$ 。

利用挤压铸造技术制备氧化铝/锌合金复合材料, 将氧化铝短纤维制成预制块, 干燥、预热后, 在  $10\text{MPa}$  压力下使液态锌合金浸渗纤维预制块; 凝固、冷却后即制得纤维体积率约为 14% 的氧化铝/锌合金复合材料铸锭。

从复合材料铸锭上取样, 制成金相试样, 用金相显微镜和 Hitachi X-650 扫描电子显微镜观察其晶粒、纤维分布、纤维与基体的界面、第二相的分布与尺寸等。还对复合材料中的有关组织与界面做了能谱分析。

## 2 实验结果

图 1 是氧化铝/锌合金复合材料的凝固组织与纤维在基体中的分布。可见, 纤维分布均匀, 并且未观察到缩松缺陷。这表明利用挤压

① 收稿日期: 1996-01-22; 修回日期: 1996-03-26 刘 政, 男, 37 岁, 副教授, 硕士

铸造可以获得组织致密的氧化铝/锌合金复合材料。

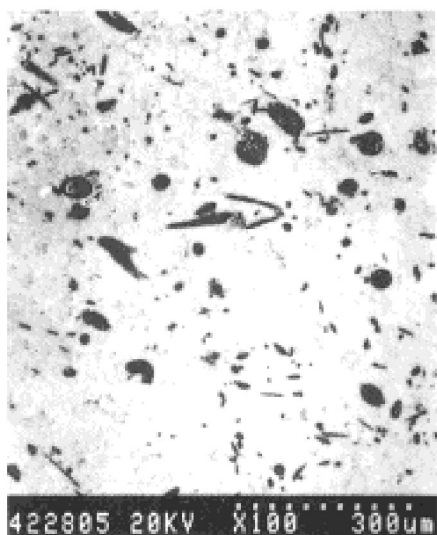


图1 复合材料中纤维的分布

图2是在扫描电镜下观察到的氧化铝/锌合金复合材料的凝固组织，其基体合金也由初生相( $\eta$ )、二元共晶体( $\eta + \beta$ )和三元共晶体( $\eta + \beta + \epsilon$ )组成，但初生相和共晶组织的晶粒较细小，可能是由于氧化铝纤维改变了基体凝固时的溶质传输和能量传输过程<sup>[4]</sup>，引起晶粒数倍增的效应。进一步观察还表明，基体中的初生相和共晶组织与氧化铝纤维所形成的界面亦不相同，如图3所示。共晶组织与氧化铝纤维形成了致密界面(图3(a))。这说明在复合材料的凝固过程中，共晶成分熔体能润湿氧化铝

纤维，或共晶组织中的某种相与氧化铝纤维之间存在共格界面，共晶组织能依附纤维表面连续生长；而初生相与氧化铝纤维润湿不良，或不存在共格对应关系，凝固后，它们之间存在明显的界限(图3(b))。

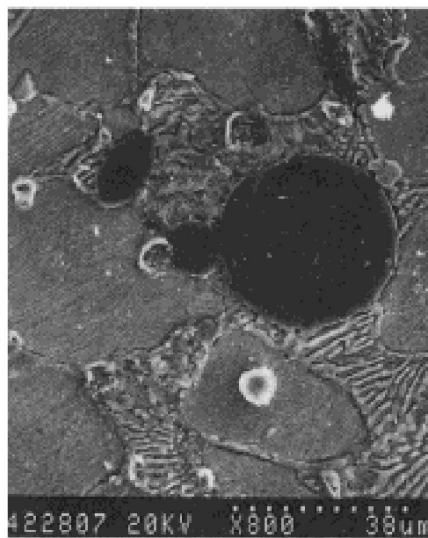


图2 复合材料的凝固组织

用扫描电镜进一步观察氧化铝/锌合金复合材料的界面发现，在纤维/基体界面上有相互反应迹象，参与反应的主要是共晶体中的相组织，并观察到某种相(白色条状，见图4)以纤维表面为衬底长大。在锌合金中，共晶体中的 $\beta$ 相和 $\epsilon$ 相分别是富铝相和富铜相。从热力学和动力学角度来说，这些富铝相和富铜相在复合材料凝固时有可能与氧化铝纤维进行化学

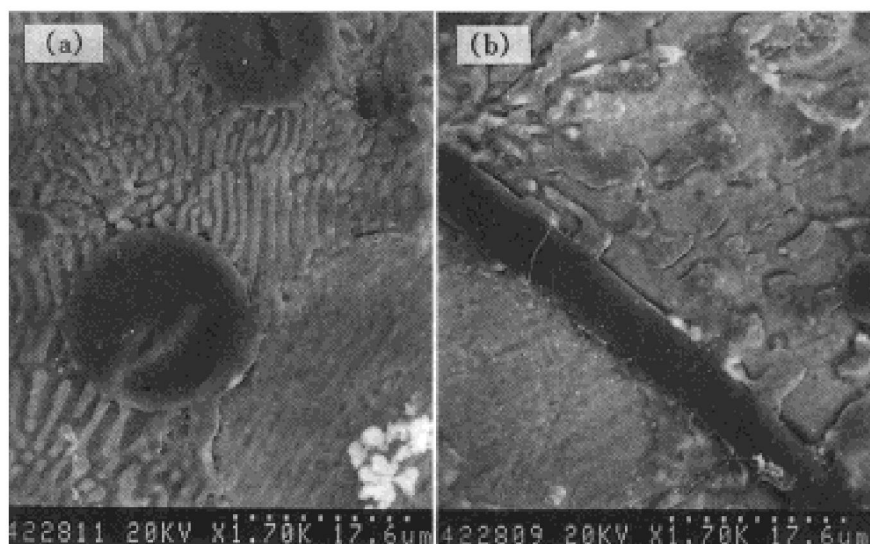


图3 复合材料的界面

(a) 一纤维横截面; (b) 一纤维纵截面

反应<sup>[5, 6]</sup>，在纤维/基体界面上产生新相，以减小界面能，促进纤维与基体的结合。用电子探针针对氧化铝纤维和共晶体之间的界面进行能谱分析，以测定界面的化学组成；为了进行比较，还对氧化铝纤维的中心部位以及界面附近的共晶体做了能谱分析，结果见表 1。从能谱分析结果来看，作为合金元素，铝和铜出现了明显的富集现象；另外，在界面上(基体侧)硅的浓度亦达到了 6.64%。这些硅是来源于制备复合材料的过程中，基体中的合金元素与氧化铝纤维发生了化学反应，结果使纤维中所含的一些 SiO<sub>2</sub> 被还原成单质硅<sup>[7]</sup>。由于硅在锌、铝中的溶解度很低，被还原出的硅或保留在纤维/基体界面上或随液态金属的流动扩散到合金熔体中。在氧化铝/锌合金复合材料继续凝固过程中，存在于界面上的硅有可能对复合材料的凝固组织产生一定影响。



图 4 复合材料界面上的共晶体

表 1 能谱分析成分(%)

| 元素  | 纤维    | 界面(纤维侧) | 界面(基体侧) | 基体    |
|-----|-------|---------|---------|-------|
| AlK | 70.71 | 74.78   | 38.68   | 36.97 |
| SiK | 29.29 | 25.22   | 6.64    | —     |
| CuK | —     | —       | 7.97    | 4.10  |
| ZnK | —     | —       | 46.70   | 58.93 |

3 讨论

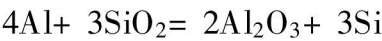
对氧化铝/锌合金复合材料观察后得知：基体中的共晶组织可依附在氧化铝纤维的表面

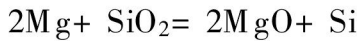
形核并长大。如果氧化铝纤维在锌合金的凝固过程中，可以作为共晶组织中某一相非自发形核的衬底，那么两者之间应该有共格界面。这样，复合材料凝固时，液态合金就可润湿纤维，并形成致密的纤维/基体界面。

实验所使用的氧化铝纤维由 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和莫来石组成，而莫来石的晶格一般可看成是由 4 个硅线石(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>) 晶格构成<sup>[7]</sup>。从结晶学角度来看，复合材料的基体组成相，如富铝的 β 相、富锌的 η 相和富铜的 ε 相等，它们的晶格常数与 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和硅线石的晶格常数之间失配度较大，不能作为基体组成相的非自发形核衬底。文献[1]的研究工作也表明，α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒在锌合金凝固时不具有非自发形核衬底的功能。但是，扫描电镜实际观察到的结果并经电子探针进行微区成分分析证实，依附在氧化铝表面形核生长的是共晶组织中的 β 相，见图 3(a) 和图 4。

关于这种现象，根据扫描电镜的观察结果和界面成分的能谱分析，作者认为，在复合材料的凝固过程中，一定浓度的硅富集在界面上对基体共晶组织的形核生长和界面组成起了重要作用。在相同种类的氧化铝纤维增强铝硅合金复合材料的凝固组织中，氧化铝纤维可作为初生硅和铝硅共晶体中共晶硅的非自发形核衬底<sup>[7]</sup>；周彼德等<sup>[1]</sup>在研究粒子增强锌合金复合材料时指出，结晶硅微粒在复合材料凝固时可充当基体组织的非自发形核衬底。

利用挤压铸造制备氧化铝/锌合金复合材料是一个非平衡过程。由于凝固时溶质再分配，大量溶质由初生 η 相中析出，并向熔体中扩散，使剩余液态合金中的溶质浓度增加。液态合金中的活性元素，如铝、镁等，具有强烈吸附作用，优先富集在纤维/基体界面上，造成局部铝、镁浓度增大，使界面上存在化学位梯度。复合材料凝固时，这个化学位梯度为界面反应提供驱动力。在氧化铝/锌合金非平衡系统中，由于铝、镁与氧的亲合力较硅的大，氧化铝纤维中所含的二氧化硅可被还原<sup>[6, 7]</sup>：





被还原出的硅向剩余熔体扩散时,要受到氧化铝纤维的阻挡,因为在纤维增强金属基复合材料中,增强体在固/液界面前沿成为溶质扩散的障碍<sup>[8]</sup>。这就使得硅只可做短距离迁移,或者就富集在界面上。当温度降至共晶温度,剩余熔体将发生共晶转变。在共晶转变过程中,由于纤维/基体界面富集了一定浓度的硅,作者推测此过程分两步进行:

首先是铝和硅在纤维表面进行铝硅共晶转变,因为在所研究的复合材料系统中,只有硅和纤维之间存在共格关系<sup>[7]</sup>,硅将优先在纤维表面形核生长;而此时的温度(约 372 °C)远低于铝硅共晶温度(577 °C),加上界面上存在一定浓度的铝(见表 1),所以铝硅共晶转变可优先进行。由于硅的绝对含量低,当铝硅共晶体以“搭桥”机制生长时,其生长距离(即生长前沿至纤维表面距离)不会太长,因此,在电镜下亦难以分辨。其次进行铝硅共晶转变,当铝硅共晶转变中的自由硅耗尽时,此转变就停止。由于富铝相在前一转变基础上已形成,在剩余熔体中还将继续生长。生长时析出的硅原子富集在富铝相(β相)的两侧或生长前端,为η相的形核创造了条件。当β相周围的硅原子达到一定浓度,η相就在β相的侧面形核并生长,两相又以“搭桥”方式交替生长,进行铝

共晶转变。这样,整个共晶转变由前后两个过程以“接力”的方式进行,直至共晶转变结束。

铝-硅进行共晶转变时,硅总是优先于α相领先生长。根据上述分析,可以认为在所研究的氧化铝/锌合金复合材料中,存在于纤维/基体界面处的硅在锌合金的共晶转变中起了领先相的作用,导致整个共晶转变分两部分进行。当纤维表面富集硅原子的位置越多,就为共晶体的形成提供越多非自发形核衬底,所得到的共晶体数量多,晶粒细小。

### 参考文献

- 1 周彼德, 安阁英, 许志远. 复合材料学报, 1992, 9(3): 95.
- 2 Mortensen A, Cornie J A, Flemings M C. J of Metals, 1988, 39(2): 12.
- 3 Mortensen A, Jin I. Inter Mater Reviews, 1992, 37(3): 101.
- 4 李顺林主编. 复合材料进展, 第八届全国复合材料会议. 北京: 航空工业出版社, 1994: 516.
- 5 Levi C G, Abbaschian G J, Mehrabian R. Metall Trans, 1978, 9A: 697.
- 6 刘 政, 周彼德, 彭德林, 安阁英. 复合材料学报, 1991, 8(4): 1.
- 7 周彼德, 刘 政. 复合材料学报, 1990, 7(2): 31.
- 8 Mortensen A, Cornie J A, Flemings M C. Metall Trans, 1988, 19A: 709.

## EFFECTS OF ALUMINA FIBERS ON SOLIDIFIED STRUCTURE OF ZINC ALLOY COMPOSITES

Liu Zheng, Zhu Yinglu, Chen Cigao, Liu Xiaomei

*Department of Machinery, Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou 341000*

**ABSTRACT** Alumina fiber-reinforced zinc alloy composites were manufactured by squeeze casting, and the effects of alumina fibers on the solidified structures of the zinc alloy composites were studied. The results indicate that there is a fine and close interface between the fibers and the matrix, and the alloy elements can improve the combination between the fibers and the matrix in the composites; the fibers can serve as the sites of heterogeneous nucleation of the eutectic in the zinc alloy during the solidification of the composites, and the silicon on the interface between the fibers and the matrix plays a leading role during the coupled growth of the eutectic so that the eutectic transformation of the composites consists of Al-Si eutectic transformation and Zn-Al eutectic transformation.

**Key words** alumina fibers zinc alloy composite solidified structure silicon

(编辑 彭超群)