

# Al-9Si 合金中共晶 Si 生长机制研究

许志鹏<sup>1</sup>, 周鹏飞<sup>1, 2</sup>, 孙 瑜<sup>2</sup>

(1. 盐城工业职业技术学院汽车与交通学院, 江苏盐城 224005;  
2. 盐城工学院材料科学与工程学院, 江苏盐城 224005)

**摘要:** 亚共晶Al-Si合金中, Si相的生长机制已经有很多研究, 但至今仍然存在分歧。利用扫描电镜、透射电镜等手段研究了不同冷却速率下亚共晶Al-Si合金中Si相的三维形貌, 以及Si生长末端的形貌及其微观结构。结果表明, 随着冷却速率的提高, 共晶Si的尺度进一步减小, 分枝更为发达, 但仍呈板片状。共晶Si的生长末端的特征主要有棱面端部、凹角端部、小面端部。对小面端部的衍射花样分析并没有典型的双斑点衍射花样, 因此, 提出了台阶凹角机制来解释共晶Si片状生长行为。

**关键词:** Al-Si合金; Si相; 机制; 生长末端; 台阶凹角

## 作者简介:

许志鹏(1990-), 男, 硕士, 研究方向为先进材料制备。E-mail: 347114737@qq.com

## 通讯作者:

周鹏飞, 男, 博士, 电话: 18861991861, E-mail: zpfjysc@126.com

中图分类号: TG113.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)04-0388-06

## 基金项目:

2022年度国家外国专家项目(G2022014146L); 2022年度江苏省高校基础科学(自然科学面上项目(22KJD430011)); 江苏省产学研合作项目(BY2022482, 2021HX-67); 江苏省“青蓝工程”(2019); 2019校级自然科学基金项目(ygy2019-04)。

## 收稿日期:

2022-08-31 收到初稿,  
2022-12-01 收到修订稿。

近年来, 汽车工业轻量化发展是大势所趋, 而以铝代钢则是轻量化的有效途径<sup>[1-2]</sup>。因铝合金具有优异的铸造性能、良好的力学性能和耐蚀性等优点<sup>[2-4]</sup>, 在汽车零部件中铸造铝合金件所占比例越来越高。而铸造Al-Si合金占铸造铝合金的90%左右<sup>[1]</sup>, 因此, 长期以来研究者们不仅研究其强韧化的方法与机制, 同时也致力于Al-Si二元合金凝固过程研究。其中Si相的生长是研究的重点, 众所周知, 在正常凝固条件下, 未变质的共晶Si呈粗大板片状, 其生长机制主要有两种, 一种是孪晶凹角机制, 认为变质元素吸附在凹谷处阻碍了Si原子进一步在晶体生长前沿富集, 从而导致Si相改变择优取向形成枝晶分叉。因此, 认为形成高密度孪晶是Si相形貌改变的主要原因。另一种是固有台阶机制, 变质元素吸附在固液界面前沿的Si相生长台阶上, 从而导致了高密度孪晶<sup>[5-7]</sup>。但研究者们发现在片状共晶Si中虽然存在孪晶, 但大量TEM分析发现出现孪晶的几率较小, 因此认为孪晶凹角机制可能不是主要生长机制<sup>[6-8]</sup>。文献[5, 7]研究了Al-10Si中的团簇辅助性能机制, 在微观组织中未出现孪晶组织, 而在共晶Si中发现了高密度的纳米态富Al颗粒, 与先前所述的共晶转变在孪晶上形核长大有本质的区别。这就说明共晶Si有其他的形核与生长机制。文献[9-12]对比了两种机制共晶Si生长的动力学过冷, 认为共晶Si表面的“固有台阶”是原子附着有利的位置, 但对固有台阶的形貌及其作用以及如何形成的未见报道。截止目前, 共晶Si生长机制还没有定论。

因此, 本文研究不同冷速条件下共晶Si三维形貌、微观结构, 继而进一步从生长界面特征及生长机制等方面探讨共晶Si的生长行为。

## 1 试验材料与方法

用纯Al(质量分数99.9%, 无特殊说明均为质量分数)、Al-20Si配制Al-9Si合金。将配制好的合金放入中频炉的石墨坩埚中进行熔化, 然后转移至750℃的井式坩埚炉中, 通入纯Ar除气, 通气量5 mL/min, 除气时间15 min。扒渣后静置10 min, 待温度降至680~690℃时浇石墨铸型中, 如图1a, 利用金科JK804温度记录仪记录阶梯试样冷却温度随时间的变化曲线, 计数步长200 ms, 冷却曲线及计算冷却速率如图1b。

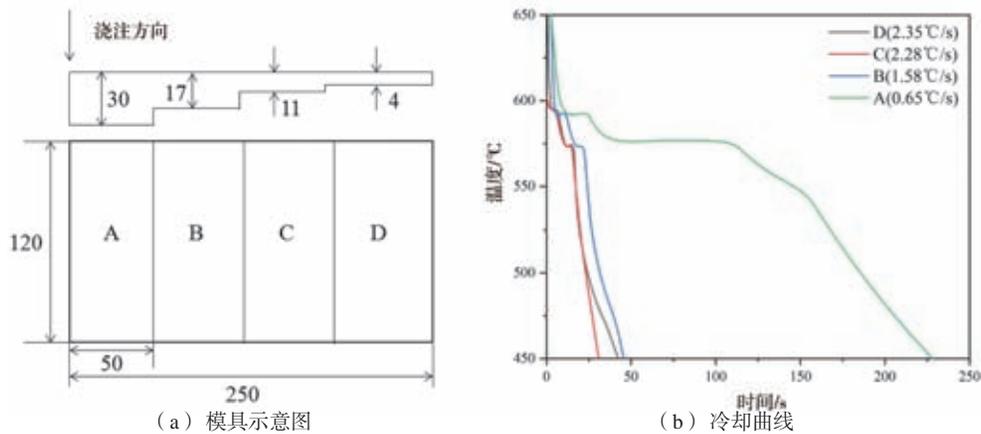


图1 模具示意图及冷却曲线

Fig. 1 Schematic illustration of mold and cooling curve

组织观察试样分别从图1中A、B、C、D四个位置截取。合金组织观察形貌分析,主要在PhenomXL台式扫描电镜和JEOL2100F透射电镜上观察记录。并利用JEOL2100F透射电镜分析微观组织与选区衍射花样。透射电镜样品的制备方法为:首先将材料样品用线切割切取 $\Phi 20\text{ mm} \times (0.3\sim 0.5)\text{ mm}$ 的薄片样;然后用水磨砂纸及机械抛光至 $30\sim 50\ \mu\text{m}$ ,在模具上冲成 $\Phi 3\text{ mm}$ 的薄圆片后,进行双喷电解抛光(并穿孔);最后离子减薄。电解液为30 vol.% 硝酸+70 vol.% 乙醇,温度维持在 $-20\sim -10\text{ }^\circ\text{C}$ 。离子( $\text{Ar}^+$ )减薄:电压为4 kV、倾角为 $3^\circ\sim 8^\circ$ 、时间为2~4 h,工作电压为200 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同冷却速率下共晶Si形貌

图2为不同冷却速率的共晶Si三维形貌。由图2a可

以看出,冷却速率较低时(阶梯试样A位置),共晶Si呈粗大的板片状,其分枝特征并不十分明显,片状共晶Si表面有明显的凸起,不同的面之间形成清晰的交线,其左侧矩形框中显示出典型的层片状生长。图2b中共晶Si仍呈板片状,由于冷却速率提高,共晶Si尺度明显减小,其端部呈现出棱角小面,并出现小角度分枝。随着冷却速率进一步提高共晶Si的尺度进一步减小,分枝更为发达(见图2 c、d)。尤其是图2d中的共晶Si(阶梯试样D位置),有明显的凸起,分枝或分裂,但共晶Si形态以板片状为主,其端部仍旧呈小面特征。

由于片状共晶Si相互重叠、搭接,即使在同一样品中很难找到合适视场能够全面地反映共晶Si的形貌。但从图中共晶Si形貌及尺寸表明随着冷却速率的提高,共晶Si的板片特征明显减弱,尺寸逐渐减小,而分枝的

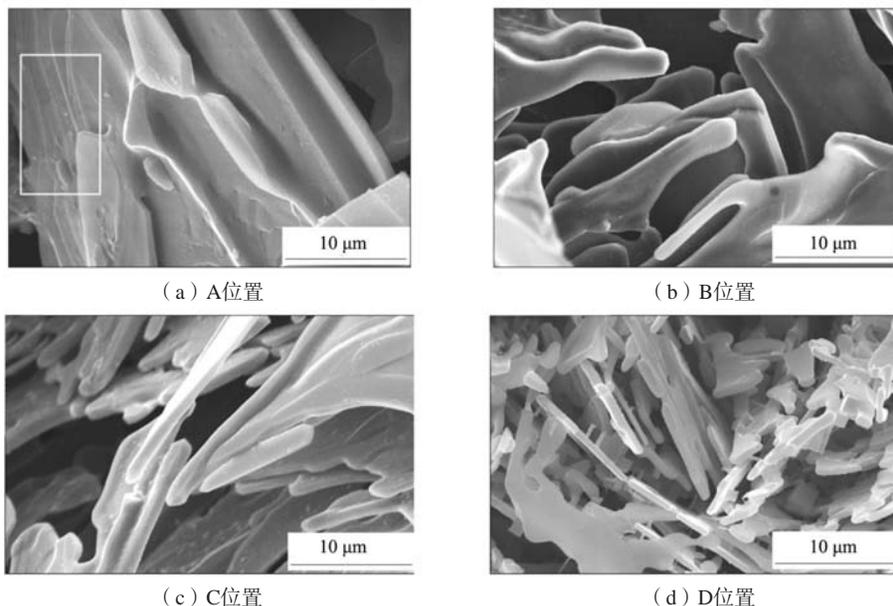


图2 Al-10%Si合金不同冷却条件下共晶Si三维形貌(SEM)

Fig. 2 Morphology of eutectic Si in Al-10%Si alloy with different cooling condition (SEM)

特征逐步凸现出来。从图2可知,随着冷却速率提高,共晶Si形貌发生显著变化,但很难据此来分析共晶Si的生长行为。由于未变质Al-Si的合金,两相共生生长时, Si相突出固液界面的前沿,并主导共晶凝固过程<sup>[13]</sup>。但一般而言, Si晶体生长末端形态更能反映晶体的生长规律<sup>[6, 13]</sup>。因此需要观察共晶Si生长末端形态,以期进一步揭示共晶Si生长规律。

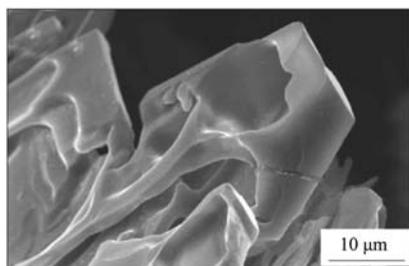
## 2.2 共晶 Si 末端形貌特征

图3是阶梯试样A位置处共晶Si相的微观照片,由图3可以看出。Si相为典型的棱面端部,由一些平面小面围成。在较低的冷却速度下,该类端部出现的几率较大。共晶Si呈板片状,其表面有明显的中心脊,如图3b,两侧的生长小平面相交并构成了生长尖端,形成明显的凸角,这也是典型棱面材料的生长特征。

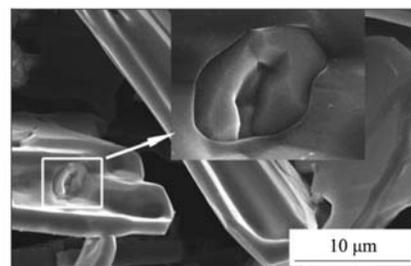
图4是阶梯试样B位置处共晶Si相的微观照片。图

4a为典型板片状共晶Si形貌, Si片源于一个晶核,相互之间连接构成Si枝晶,由于受视场的影响及相互“重叠”,很难观其全貌,但可较好地反映板Si片及生长末端的形态特征。为了观察Si相生长末端的详情,沿Si片的生长方向逐步向末端观察,放大观察了末端的特征(见图4b中椭圆圈)。图4 b中可清晰观察到,其端部由小面围成,为典型的孪晶面凹角特征。从整体形貌观察特征来看,所观察到凹角无疑是生长最快的晶面,有助于共晶Si的生长。从图4 c中也观察到在Si相的表面有台阶,如图4c中矩形框所示。

图5是冷速较高(阶梯试样D位置处)样品中共晶Si相的微观特征。其中图5b是图5a矩形框放大图。由图5a可以看出,共晶Si相分枝都较为发达, Si相表面也较为光滑,低倍下观察其端部小面特征并不十分明显,呈光滑的曲面(见图5a中矩形线框)。但在较高的放大倍率下,其端部仍旧是由一系列小平面组成,如图



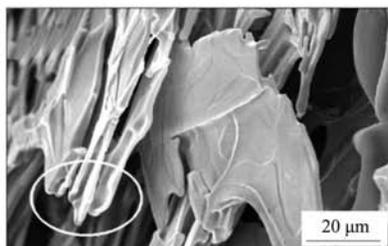
(a) 典型棱面端部



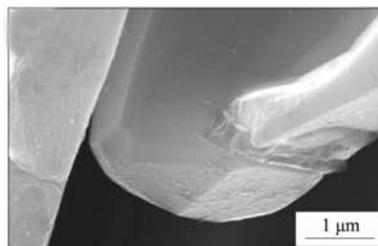
(b) 中心脊形貌

图3 棱面端部特征 (SEM)

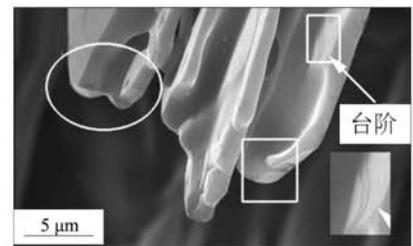
Fig. 3 Prismatic plans tip feature (SEM)



(a) 典型板片状共晶Si形貌



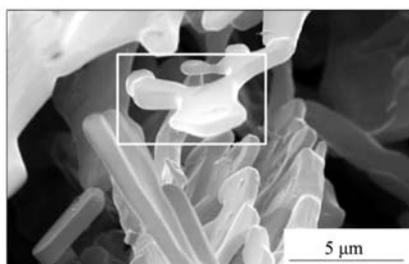
(b) 图4c中放大部分



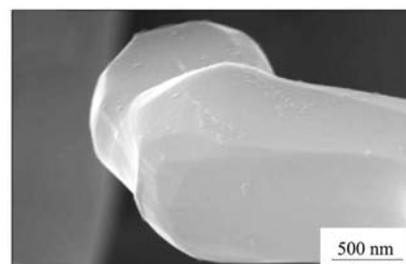
(c) 图4a中放大图

图4 凹角端部特征 (SEM)

Fig. 4 Re-entrant corner tip feature (SEM)



(a) 端部小面特征



(b) 放大图

图5 小面端部特征 (SEM)

Fig. 5 Faceted plans tip feature (SEM)

5b所示，其端部是由一系列的微小面构成。

以上观察充分反映了局部凝固条件的微小变化，都可能对共晶Si形貌产生显著的影响。对微小面构成的生长末端，进一步在TEM上观察，如图6所示。其特征与图4、图5基本一致，但不如SEM三维形貌清楚。为了考察共晶Si在生长过程中所形成的晶体学缺陷，通过对微小面末端，不同位置进行SAD分析，但没有获得双斑点孪晶花样，如图6b所示。

尽管孪晶凹角机制可以较好解释共晶Si板片状的形貌特征，但根据目前SEM、TEM的观察及相应SAD综合分析，推断孪晶凹角机制在共晶Si生长过程中可能不占主要地位。

目前的试验观察也表明，孪晶凹角面特征及大角分枝较少，更多的是小角度分枝，分裂、重叠及并行行为等，除孪晶凹角机制外，可能还有其他影响因素。从样品的观察中发现，板片状共晶Si表面除了一些波纹、不规则的表面交线外，同时也观察到有规则的细小台阶。这些台阶对共晶Si的生长有什么作用，尚需进一步分析。晶体生长的过程中，如果不能连续地产生台阶列，那么当原有的台阶列横扫整个密排面后，其相应的邻位面消失了，此后的晶体生长就是密排面的生长。

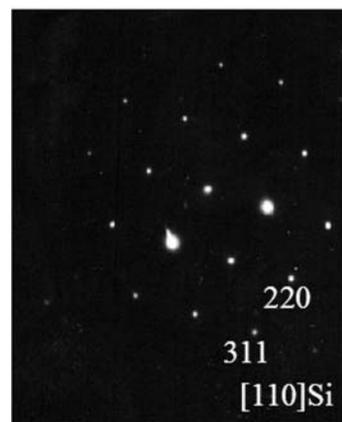
通过对不同样品共晶Si板片状表面和侧面特征大量观察，发现共晶Si板片状表面或侧面存在台阶（一般位于生长的末端）。图7为共晶Si表面台阶形貌，由图7a可以看出，共晶Si板片状表面除了存在不规则的波纹外，还观察到其表面上由较规则的台阶。当然这样的台阶可能是由共晶Al相的扰动或其他原因引起，仅仅由图7a并不能确认共晶Si板片状是由“台阶”机制控制的生长过程，可能有其他生长机制。

从共晶Si板片的正面观察，可视为由一层层板片叠加起来，呈现出典型的层片状生长方式；从侧面观察，可视为一系列的台阶组成，台阶的外轮廓较为规则，一般为弧线状，并且与其外形有自相似性，这些台阶的位置基本处于Si片末端。图7b观察到的台阶正好处于共晶Si的生长最末端，即固-液生长界面的最前端，其高度与间距基本一致，约在50 nm左右，形状上有点凹角的特征。这充分说明了处于生长末端的台阶生长的速度要远大于板片表面的台阶，因为台阶列的间距是台阶运动速度的表征。

从以上观察来看，共晶Si的表面、末端处都存在较有规则的台阶并不是偶然的，也不是由于滞后的共晶Al相与Si相不完全润湿或各种扰动造成的。显然，台阶的观察有助于进一步分析共晶Si的生长机制。



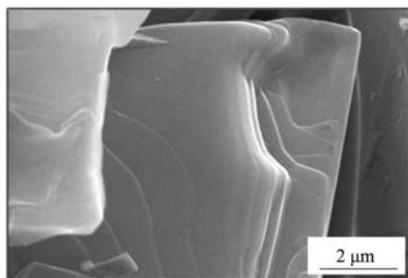
(a) TEM形貌



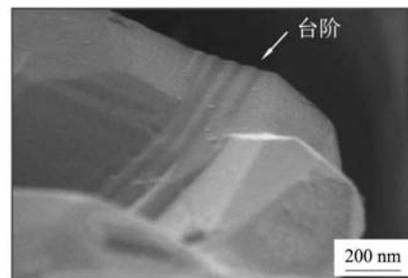
(b)  $\langle 110 \rangle$ 衍射花样

图6 微小面形貌及相应的选取衍射花样 (TEM)

Fig. 6 TEM image of micro-faceted plans tip feature and SAD pattern (TEM)



(a) SEM



(b) TEM

图7 共晶Si表面台阶的观察

Fig. 7 Observation of the steps on the eutectic Si planes

### 2.3 孪晶面凹角对共晶 Si 生长的贡献

以上试验结果说明孪晶凹角机制在共晶Si生长过程中不占优势,但并不能完全排除孪晶面凹角对共晶Si生长的贡献。事实上,密排面上的凹角也是有效的台阶源,但是否能不断交替生长,以保持晶体的生长尚需进一步验证。

图8a所示的为一孪晶面凹角示意图。如果说孪晶面上不出现台阶,显然凹角是原子附着的最理想的位置,这时晶体长大沿一维生长方向延伸,即孪晶凹角机制控制Si的生长过程<sup>[14-15]</sup>。但生长过程中,如果凹角要发挥作用,就必须要求凹角永不消失<sup>[6, 12]</sup>。然而在实际晶体生长过程中,由于杂质、流场及温度场等因素的影响,随时都可能改变界面的微观结构,致使难以一直维系这种较为苛刻的生长关系;此外,要保持永恒的Si晶体{111}面上凹角,生长过程中必须是两个原子同时附着到界面上合适的位置。但在实际生长过程中,晶体很难一直按孪晶面凹角生长。而在凹角面上同样会因晶体缺陷(或局部生长条件变化)而形成新的台阶<sup>[12]</sup>,一旦台阶置于一凹角面上(或两个凹角面),因台阶生长所需要的动力学过冷较小,原子优先附着在台阶上,随着一层原子面的铺开,必然与另外一凹角面形成更小的凹角中台阶凹角,如图8b,即台阶不断累积,不断产生新的凹角;如果从多层原子面的角度来看,即形成了多个凹角。由于界面的微观

结构发生了变化,其生长是台阶与凹角之间的竞争。结果是:随着凹角的产生,液相中的原子总是定居在能量最低的位置,即有利于原子附着在界面上,促进其侧向生长,形成片状形态;如果两者之间的其中之一占主要地位,将可能出现侧向分枝或分叉,这可以很好的解释共晶Si上难以观察到大角度分枝。

综上所述,在片状共晶生长末端所观察凹角一般都比较小,从共晶Si板片状的枝晶来看,一般呈小角度分枝,或是分裂、重叠。这些现象用孪晶凹角机制是难以解释的。由于晶体实际生长过程中,前移的界面不能严格地遵守孪晶面凹角关系,显然在共晶Si板片状上很难观察到孪晶。孪晶凹角面有利于共晶Si长成板片状的形态。因此,不能完全否定凹角对共晶Si生长的贡献。但对于孪晶面凹角对共晶Si生长的贡献,一直存在较大的争议,主要是在板片状的共晶Si上观察到孪晶的几率太小。

因此可推断孪晶凹角机制不是共晶Si生长的主要机制,但也会起一定的作用;孪晶面凹角有利于促进片状Si的形成,其主要原因在于台阶不断的形成,产生台阶与台阶之间的凹角,促进了共晶Si侧面生长形成板片状。共晶Si的生长是由缺陷形成的台阶所控制,而非“固有”。

## 3 结论

(1) Al-9Si中,共晶Si的生长末端的特征主要有棱面端部、凹角端部、小面端部,其中小面端部出现的几率最大;对小面端部生长的末端选取衍射分析,并没有获得双斑点孪晶花样。

(2) 共晶Si表(侧)面及生长末端存在亚宏观尺度的台阶,其高度50 nm左右。

(3) 孪晶凹角机制不是共晶Si生长的主要机制,但孪晶面凹角对共晶Si的生长是有贡献的。由于生长界面微观结构变化使台阶不断出现,不断形成台阶凹角,有利于促进共晶Si的侧面生长。

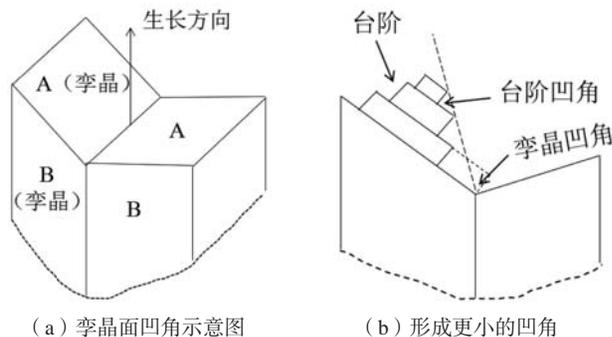


图8 台阶凹角的形成及其作用

Fig. 8 Formation and effect of step concave

#### 参考文献:

- [1] 吴桢. 亚共晶Al-Si合金Sr变质共晶Si研究进展 [J]. 热加工工艺, 2022, 51(11): 6-11.
- [2] GAN JUNQI. Effect of Sr modification on microstructure and thermal conductivity of hypoeutectic Al-Si alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(11): 2879-2890.
- [3] 顾伟璐, 周鹏飞. Mg对过共晶Al-Si合金组织改性作用研究 [J]. 铸造, 2021, 70(8): 921-927.
- [4] 郑秋菊. 微合金化元素La对亚共晶Al-Si合金凝固组织与力学性能的影响 [J]. 金属学报, 2021, 57(1): 103-110.
- [5] 刘俊明. Al-Si共晶生长过程中Si相分枝的分维特征 [J]. 材料科学进展, 1990(5): 398-403.
- [6] MAO FENG. Modification mechanism of rare earth Eu on eutectic Si in hypoeutectic Al-Si alloy [J]. International Journal of Metalcasting, 2022, 16(2): 634-645.

- [7] 张凤巍. Al-20%Si中间合金对Al-Si合金共晶Si变质行为的影响 [J]. 铸造, 2011, 60 (10): 1007-1010.
- [8] 李润霞. 变质处理及挤压铸造对过共晶Al-Si-Cu-Mg合金组织与性能的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (12): 1273-1278.
- [9] 曹韩学. 真空压铸对Al-Si-Cu合金固溶过程共晶硅的影响 [J]. 金属热处理, 2016, 41 (8): 104-107.
- [10] 孙刚. 亚共晶Al-Si合金共晶硅变质的研究方法进展 [J]. 热加工工艺, 2021, 50 (11): 1-4.
- [11] 刘亚. Al-3B变质对铸造Al-10Si合金显微组织与力学性能的影响 [J]. 稀有金属, 2021, 45 (2): 154-162.
- [12] ZHANG LILIA. Factors affecting eutectic Si modification in Al-Si hypoeutectic alloy with the addition of Na, Sr, Eu and Yb [J]. Materials Letters, 2022, 308 (2): 131206.
- [13] WANG Yifan. Investigation of the 12 orientations variants of nanoscale Al precipitates in eutectic Si of Al-7Si-0.6Mg alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 67: 186-196.
- [14] ZHANG Rong. Effect of high pressure and temperature on the evolution of Si phase and eutectic spacing in Al-20Si Alloys [J]. Crystals, 2021, 705 (11): 705.
- [15] 王正军. 细化变质处理对铸造A356铝合金组织性能及共晶硅生长机制的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49 (8): 2665-2673.

---

## Study on the Growth Mechanism of Eutectic Si in the Al-9Si Alloy

XU Zhi-peng<sup>1</sup>, ZHOU Peng-fei<sup>1,2</sup>, SUN Yu<sup>2</sup>

(1. School of Automotive and Transportation, Yancheng Polytechnic College, Yancheng 224005, Jiangsu, China; 2. School of material science and engineering, Yancheng Institute Of Technology, Yancheng 224005, Jiangsu, China)

### Abstract:

In hypo-eutectic Al-Si alloys, the growth mechanism of Si phase has been studied a lot, but it is still inconclusive. In this paper, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy are used to study the three-dimensional morphology of Si phase under different cooling rates, as well as the morphology of Si growth end. The results show that with the increase of cooling rate, the size of eutectic Si is further reduced and the branching is more developed, but it is still plate-like. The characteristics of the growth end of eutectic Si mainly include facet end, concave corner end and facet end. There is no typical double-spot diffraction pattern of the diffraction pattern at the end of the facet. Therefore, this paper proposes a step concave angle mechanism to explain the growth behavior of eutectic Si.

### Key words:

Al-Si alloy; Si phase; growth mechanism; growth end; step concave angle

---