

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0110-05

# 浸渍-挤压( $\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$ )/Mg(AZ91)复合材料的微观组织<sup>①</sup>

金头男<sup>1, 2</sup>, 聂祚仁<sup>1</sup>, 李斗星<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022; 2. 中国科学院 金属研究所固体原子像开放研究实验室, 沈阳 110015)

**[摘要]** 利用透射电子显微术研究了浸渍-挤压( $\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$ )/Mg(AZ91)复合材料的微观组织结构。结果表明,  $\text{B}_4\text{C}_p/\text{Mg}$  界面处生成了很多  $\text{MgO}$  和  $\text{MgB}_2$  反应产物, 而  $\text{SiC}/\text{Mg}$  界面处反应产物较少。基体中形成了大颗粒体心立方结构的  $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$  相和未知的弥散小颗粒相。大量观察及综合分析表明,  $\text{SiC}$  和  $\text{Mg}$  之间不存在固定晶体学位向关系, 只可能出现一些择优取向关系, 出现几率较大的取向关系为:  $\{111\}_{\text{SiC}} \parallel \{0001\}_{\text{Mg}}$ ,  $\langle \bar{1}01 \rangle_{\text{SiC}} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Mg}}$  和  $\{111\}_{\text{SiC}} \parallel \{10\bar{1}0\}_{\text{Mg}}$ ,  $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{SiC}} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\text{Mg}}$ 。

**[关键词]** 镁合金基复合材料;  $\text{SiC}$  晶须;  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒; 微观结构

**[中图分类号]** TG 333; O 766

**[文献标识码]** A

非连续体增强金属基复合材料由于其各向同性的力学性能以及能用传统的制造工艺来加工而被广泛关注, 特别是随着汽车和航空航天技术的发展, 以轻合金为基体的铝基和镁基复合材料愈来愈显示出诱人的应用前景<sup>[1~3]</sup>。但在过去的 10 年中, 铝基复合材料的研究相对较多, 对其制备过程、微观结构、力学性能等进行了广泛深入研究<sup>[4, 5]</sup>。然而, 对同样是轻合金的镁基复合材料的研究目前见诸报道的还较少。对挤压铸造法制备的  $\text{SiC}/\text{Mg-Al}$  复合材料的研究表明,  $\text{Mg}$  基复合材料具有非常优良的力学性能<sup>[6, 7]</sup>, 在汽车及航空航天领域具有广阔的应用前景。由于  $\text{SiC}$  晶须具有非常高的强度及化学稳定性, 是金属基复合材料中最常用的增强体, 而  $\text{B}_4\text{C}$  在陶瓷材料中密度最低<sup>[8]</sup>,  $\text{ZA91}$  又是典型的镁合金, 因而作者选择由  $\text{SiC}$  晶须和  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒混杂增强的  $\text{ZA91}$  复合材料作为研究对象, 利用 TEM 和 HREM 对其微观组织及结构进行了系统的研究。

## 1 实验方法

基体材料用 AZ91 铸镁合金, 其化学成分(质量分数, %)为: 8.5~9.5 Al, 0.45~0.90 Zn, 0.15~0.30 Mn, 0.20 Si, 0.01 Ni, 余量为 Mg。增强体材料采用国产  $\beta$ - $\text{SiC}$  晶须, 磨料用  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒, 其中  $\text{SiC}$  晶须直径为 0.1~1  $\mu\text{m}$ , 长度为 2~10  $\mu\text{m}$ , 长径比为 15~20;  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒的平均粒度为 7  $\mu\text{m}$ 。 $\text{SiC}$  晶须和  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒按 1:1 加入, 复合材料中增强体总

的体积分数占 24%。

将称量好的  $\text{SiC}$  晶须和  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒放入溶有粘接剂的溶液中, 通过超声波进行混合与分散, 经真空吸滤后, 倒入模具中, 脱模后即得到具有一定形状的预制件。将预制件在真空炉内烧结 2 h, 使预制件具有一定强度, 烧结温度为 700  $^{\circ}\text{C}$  左右。然后, 将加热至 650  $^{\circ}\text{C}$  的预制件在镁合金熔液中进行热浸渍, 浸渍温度为 730  $^{\circ}\text{C}$ , 氩气压力为 7 MPa。将浸渍好的复合材料再热挤压成  $d 14 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$  的棒材, 挤压温度为 120  $^{\circ}\text{C}$ , 挤压比为 16:1。

透射电镜样品用离子减薄法制备。透射电镜观察在 JEM-2000EX II 和 JEM-2010 高分辨电镜上进行。X 射线显微成分分析(EDAX)在 HF-2000 场发射枪透射电镜上完成, 加速电压均采用 200 kV。

## 2 结果及讨论

### 2.1 ( $\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$ )/AZ91 中的相组织结构

图 1(a) 所示为( $\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$ )/AZ91 复合材料典型形貌, 凭形态特征可辨认的物相有  $\text{SiC}$  晶须和  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒。 $\text{B}_4\text{C}$  与基体界面上生成了大量的反应产物, 而  $\text{SiC}$  与基体界面上反应产物较少。在增强体附近或基体晶界上还存在大颗粒相, 晶内分布着弥散小颗粒。大量的实验观察结果表明,  $\text{B}_4\text{C}_p/\text{Mg}$  界面总是分布着成束的长条形以及细碎的反应产物。长条形产物的选区电子衍射花样如图 1(b) 所示, 标定结果为  $\text{MgB}_2$  的  $[11\bar{2}0]$  带轴。 $\text{MgB}_2$  属 C32

① [收稿日期] 2001-04-17; [修订日期] 2001-07-20

[作者简介] 金头男(1965-), 男, 副教授, 博士。

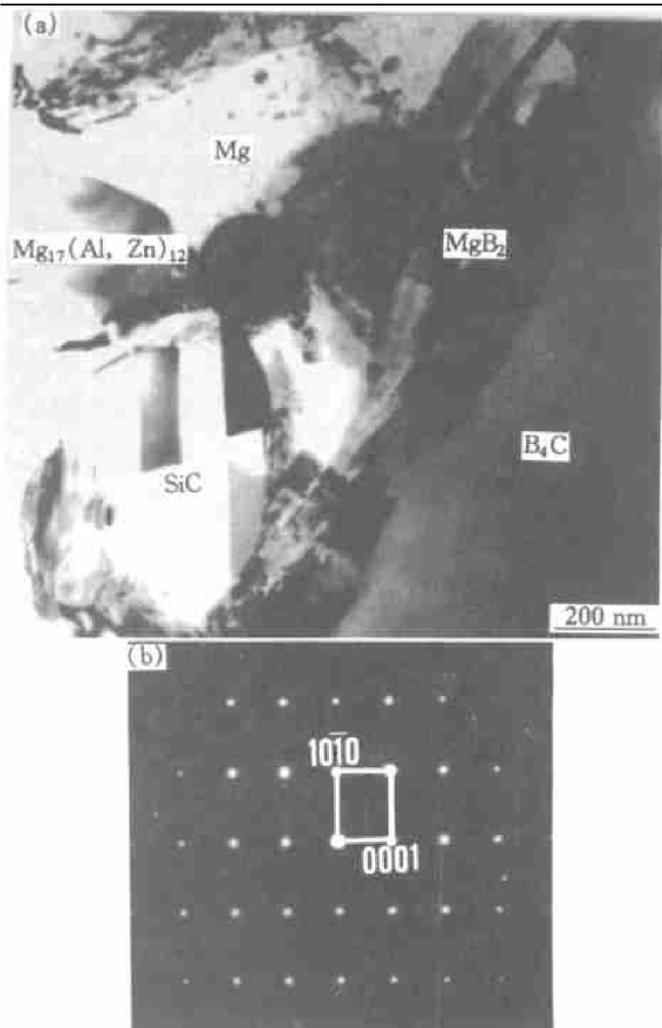


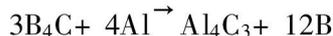
图 1 (SiC<sub>w</sub>+ B<sub>4</sub>C<sub>p</sub>)/AZ91 复合材料的典型形貌(a)和长条形反应产物 MgB<sub>2</sub> 的[1120]电子衍射(b)

Fig. 1 Typical morphology of (SiC<sub>w</sub>+ B<sub>4</sub>C<sub>p</sub>)/AZ91 composite(a) and SAED pattern of [1120] for MgB<sub>2</sub> products (b)

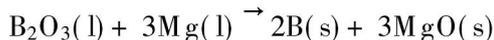
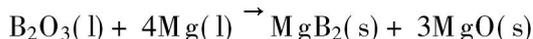
结构, 其点阵参数为  $a = 0.3084 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3522$

nm, 空间群为 P6/ mmm。进一步的电子衍射分析表明, 生长在 B<sub>4</sub>C 颗粒表面附近的长条形相均为 MgB<sub>2</sub> 相, 而且这些相与 B<sub>4</sub>C 之间不存在固定晶体学取向关系。而对细碎反应产物的环状电子衍射花样标定结果(见图 2)表明, 这些细小反应物为 MgO 和 MgB<sub>2</sub>。细小 MgO 颗粒总是伴随 MgB<sub>2</sub> 而生。

以上结果说明, 在 B<sub>4</sub>C 与 Mg 界面处发生了较强烈的化学反应。然而, 根据郝元恺<sup>[9]</sup>的报道, B<sub>4</sub>C 颗粒在纯 Mg 中是稳定的, 并且二者具有良好的浸润性。虽然 Badini 等<sup>[10]</sup>曾报道, B<sub>4</sub>C 颗粒在 Mg-Al 合金中经 405 °C 长时间固熔处理时, 有可能与 Mg-Al 合金中的 Al 发生如下的界面反应:



但从化学动力学的角度来看, 这个反应的速度很慢。在实验中我们也没有观察到 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 相, 说明复合材料中的 B<sub>4</sub>C 颗粒并没有直接和 Al 发生化学反应, 因此, B<sub>4</sub>C 颗粒与 Mg 界面发生的反应应该是其它因素导致的。根据 Oh 等人<sup>[11]</sup>的报道, B<sub>4</sub>C 易于氧化, 在增强剂预制件的制备过程中(700 °C 烧结 2 h) 将会生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 进而在其表面形成低熔点(450 °C)的非晶 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜。在通常的材料制备温度范围内, 液态 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和液态镁将发生化学反应:



从而在界面处生成 MgB<sub>2</sub> 和 MgO 反应物。在复合材料的制备过程中, B<sub>4</sub>C 颗粒的表面发生氧化, 使增强体 B<sub>4</sub>C 颗粒受损, 而且氧化生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在界面处引发强烈的化学作用, 影响基体与增强体之间的结合。因此, 防止 B<sub>4</sub>C 氧化是采用 B<sub>4</sub>C 作增强体

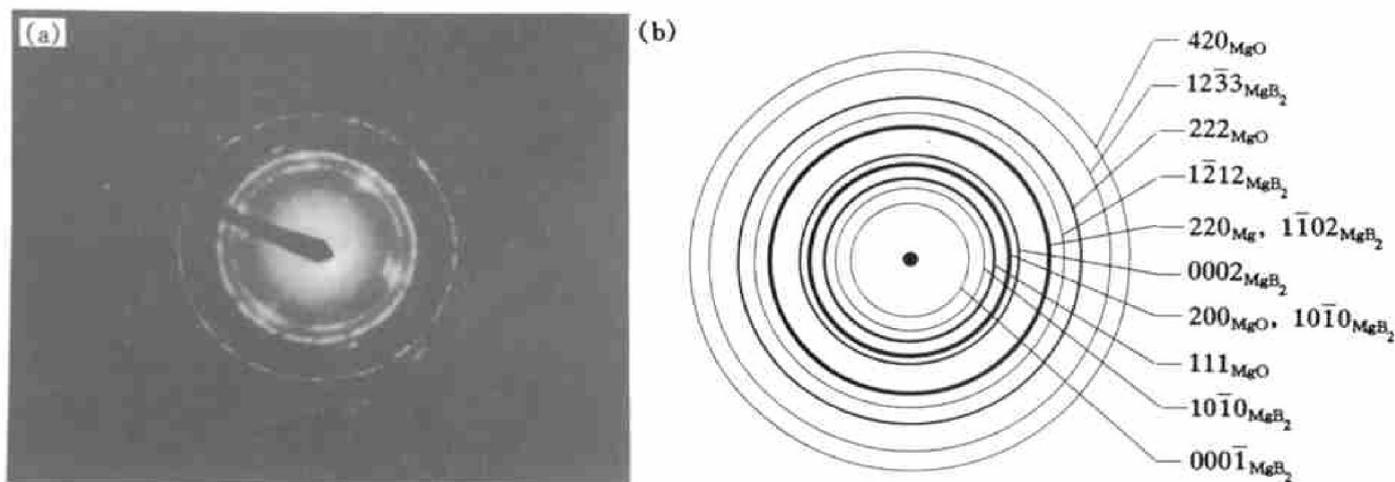


图 2 B<sub>4</sub>C<sub>p</sub>/基体界面生成细碎反应物环状衍射花样(a)和注释图(b)

Fig. 2 SAED pattern from fine products distributed at B<sub>4</sub>C<sub>p</sub>/matrix (a) and its indexing pattern (b)

制备镁合金基复合材料的一个关键性课题。

EDS 分析表明, 大颗粒物相成分(摩尔分数, %)为 Mg: Al: Zn= 59. 41: 30. 37: 10. 22。由相图可知, Mg-Al-Zn 系中没有这种成分的三元化合物。为鉴定此物相, 进行了大角度范围的系列倾转。图 3 所示是系列倾转得到的各衍射谱之间转角关系图, 标定核算结果与二元化合物  $Mg_{17}Al_{12}$  相相吻合。化合物  $Mg_{17}Al_{12}$  属于体心立方结构, 点阵参数  $a = 1. 054 \text{ nm}$ , 空间群为  $I\bar{4}3m$ 。材料中出现的块状化合物应为  $Mg_{17}Al_{12}$  的扩展相, 根据 EDS 结果, Mg: (Al+ Zn) = 17: 11. 62, 可知 Zn 取代了部分 Al, 因而, 扩展相化学式可写成  $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ 。

一般来说,  $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$  相是由共晶反应  $L \rightarrow Mg + Mg_{17}Al_{12}$  生成的, 但是, 观察结果表明, 块状  $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$  相趋向于分布在  $\alpha\text{-Mg}$  基体的晶界处, 如图 4 所示, 图中看不出明显的共晶组织特

征, 这很可能与材料经过热挤压变形有关。实验中还观察到有些  $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$  相生长在 SiC 颗粒表面。 $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$  共晶相在 SiC 颗粒表面形核长大, 是由于在凝固过程中, 那些不能作为初生  $\alpha\text{-Mg}$  相形核衬底的 SiC 颗粒, 随着初生  $\alpha\text{-Mg}$  相的长大而被推移, 直到与另一相对生长的初生  $\alpha\text{-Mg}$  相相遇时才停止移动, 并在初生  $\alpha\text{-Mg}$  相生长的同时, 由于溶质再分配的作用, 铝、锌溶质被排斥到初生相凝固的前沿, 当 Al 溶质含量达到共晶含量时即发生共晶反应。如果 SiC 颗粒满足形核衬底的条件时, 共晶相  $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$  便在 SiC 颗粒表面形核长大。由于无法得到电子衍射信息, 研究中未能确定基体中弥散分布的小颗粒物相。

### 2.2 SiC 与基体 Mg 之间晶体学位向关系

虽然存在  $B_4C$  和 SiC 两种增强体, 但是由于

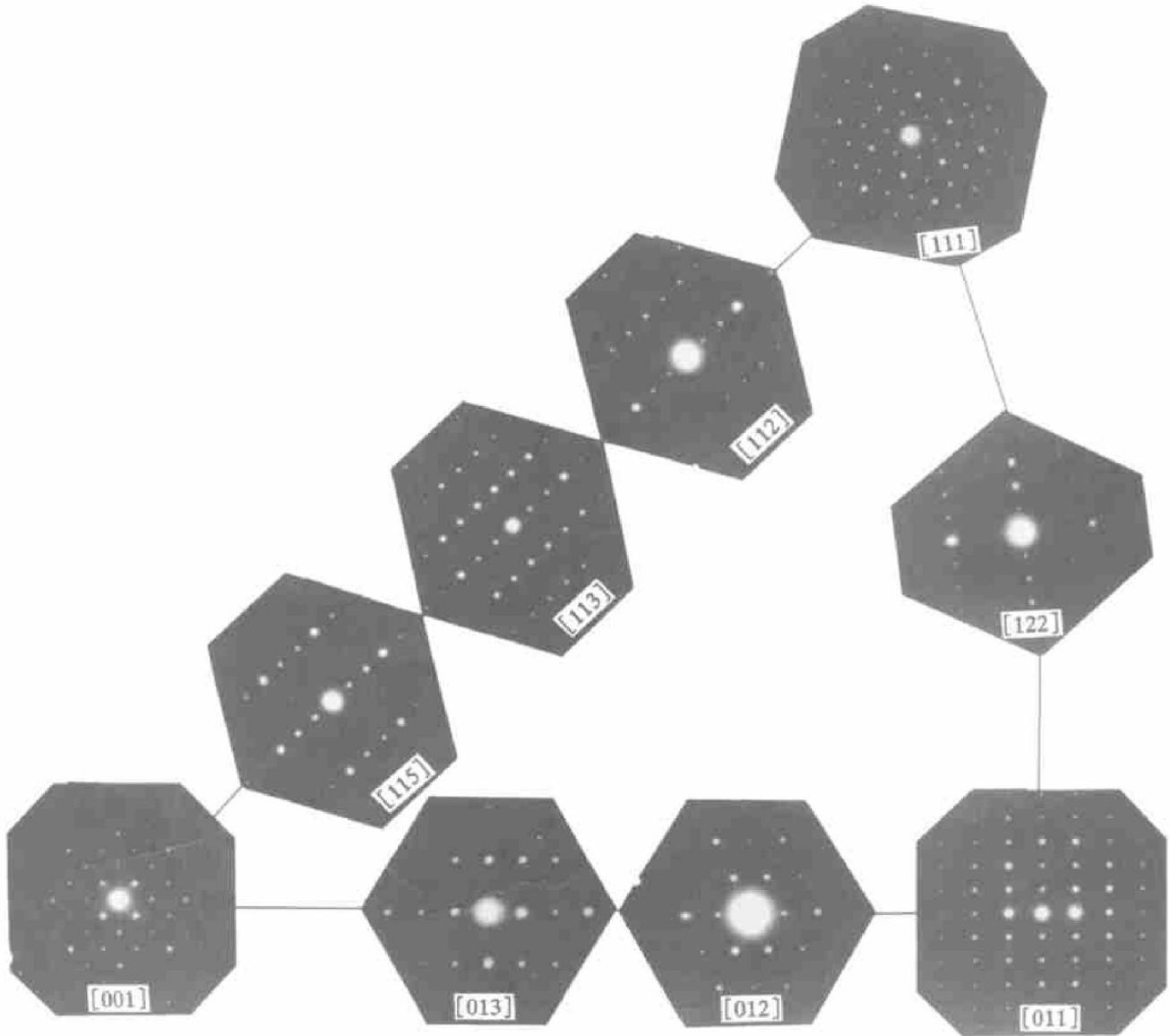


图 3  $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$  相系列倾转电子衍射谱

Fig. 3 A series of SAED patterns for  $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$  phase

B<sub>4</sub>C 与基体间生成了太多的界面反应生成物, 因此, 只考察了 SiC 与 Mg 的取向关系。Luo 等<sup>[6]</sup> 预测在铸造法制备的 SiC<sub>p</sub>/AZ91 镁合金基复合材料中应该存在择优的取向关系, 但实验中并没有观

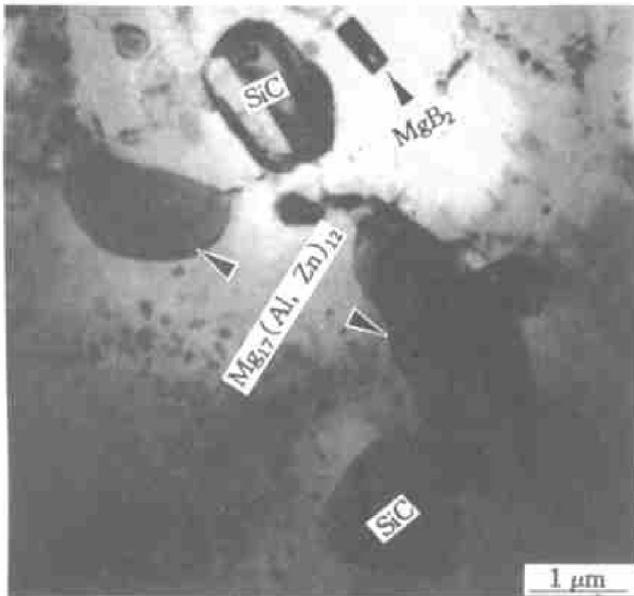


图 4 基体中相组织

Fig. 4 Morphology of phases in matrix

察到。虽然有报道称发现了 SiC 和 Mg 之间存在位向关系, 但不同的研究者报道的结果各不相同<sup>[7, 8]</sup>。研究中亦试图找出 SiC 和 Mg 之间的固定位向关系, 但在拍摄的众多两相复合衍射花样中, 只有图 5 为少有的能反映 SiC 和 Mg 之间存在平行晶面的衍射谱, 此衍射谱显示的 SiC 和 Mg 之间的取向关系为:  $[111]_{\text{SiC}} \parallel [0001]_{\text{Mg}}$ ,  $(\bar{1}01)_{\text{SiC}} \parallel (110)_{\text{Mg}}$ 。

实质上, 无论是图 5 还是以前文献报道的结果, 都是对个别界面测定后得出的。因此, 可以说 SiC 和 Mg 之间并不存在固定的取向关系。当然, 少量 SiC 在 Mg 凝固时可能会起到异质形核衬底的作用, 此时 SiC 和 Mg 之间可能会出现择优的晶体学取向关系。根据 Bramfitt<sup>[12]</sup> 提出的一个有关不均匀形核的准则, 即形核新相与形核衬底两相晶面之间的失配参数  $\delta$  要小于 5%。失配参数  $\delta$  定义为

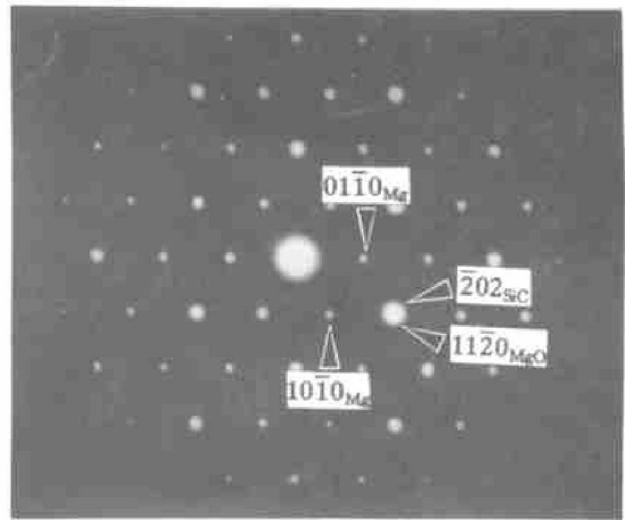


图 5 SiC 和 Mg 的复合衍射谱,  $[111]_{\text{SiC}} \parallel [0001]_{\text{Mg}}$

Fig. 5 Composite SAED pattern from SiC and matrix,  $[111]_{\text{SiC}} \parallel [0001]_{\text{Mg}}$

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{|d[uvw]_s^i \cos \theta - d[uvw]_n^i|}{d[uvw]_n^i}$$

式中  $(hkl)_s$  为形核衬底的一个低指数晶面;  $(hkl)_n$  为形核新相的一个低指数晶面;  $[uvw]_s$  为  $(hkl)_s$  面上的一个低指数晶向;  $[uvw]_n$  为  $(hkl)_n$  面上的一个低指数晶向;  $d[uvw]_s$  为沿  $[uvw]_s$  方向的原子间距;  $d[uvw]_n$  为沿  $[uvw]_n$  方向的原子间距;  $\theta$  为  $[uvw]_s$  和  $[uvw]_n$  之间的夹角。

表 1 中列出了文献中观察到的几种取向关系的失配参数, 可见 SiC 的 (111) 面可作为 Mg 的 (0001) 和  $(10\bar{1}0)$  晶面的异质形核衬底, 因此,  $\{111\}_{\text{SiC}} \parallel \{0001\}_{\text{Mg}}$ ,  $\langle \bar{1}01 \rangle_{\text{SiC}} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Mg}}$  和  $\{111\}_{\text{SiC}} \parallel \{10\bar{1}0\}_{\text{Mg}}$ ,  $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{SiC}} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\text{Mg}}$  有可能是 SiC 和 Mg 之间择优出现的晶体学取向关系。

### 3 结论

1) B<sub>4</sub>C<sub>p</sub>/Mg 界面处反应产物 MgO 和 MgB<sub>2</sub> 较多, SiC/Mg 界面处反应产物较少。MgO 为细小弥散颗粒, 而 MgB<sub>2</sub> 主要为长条形, 也有少量为细碎

表 1 Mg 和 SiC 之间几种可能取向关系的错配度

Table 1 Results of calculation for some possible orientation relationships between SiC and Mg

Parameter	$(111)_{\text{SiC}} \parallel (0001)_{\text{Mg}}$			$(111)_{\text{SiC}} \parallel (00\bar{1}0)_{\text{Mg}}$			$(111)_{\text{SiC}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Mg}}$			$(111)_{\text{SiC}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Mg}}$		
$[uvw]_{\text{SiC}}$	$[\bar{1}01]$	$[01\bar{1}]$	$[11\bar{0}]$	$[\bar{2}02]$	$[02\bar{2}]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{2}02]$	$[03\bar{3}]$	$[1\bar{1}0]$	$[001]$	$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$
$[uvw]_{\text{Mg}}$	$[\bar{1}10]$	$[110]$	$[01\bar{0}]$	$[001]$	$[01\bar{1}0]$	$[0\bar{0}\bar{1}0]$	$[001]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}0]$	$[001]$	$[010]$	$[011]$
$\theta/(\circ)$	0	0	0	30	1.63	0	30	16.85	0	0	0	3.63
$\delta/\%$		3.8			2.4			10.0				11.2

颗粒。

2) 基体 Mg 中有未知的弥散小颗粒相和大颗粒的体心立方结构 Mg<sub>17</sub>(Al, Zn)<sub>12</sub>相, 后者一般分布在晶界处, 有时也附着在 SiC 颗粒表面生长, 但未发现其间有固定晶体学位向关系。

3) SiC 和 Mg 之间复合衍射花样及综合分析的各种可能位向关系的失配参数表明, SiC 和 Mg 之间不存在固定晶体学位向关系, 只可能出现一些择优取向关系, 出现几率较大的取向关系为 {111}<sub>SiC</sub> // {0001}<sub>Mg</sub>, <101><sub>SiC</sub> // <1120><sub>Mg</sub> 和 {111}<sub>SiC</sub> // {1010}<sub>Mg</sub>, <110><sub>SiC</sub> // <1210><sub>Mg</sub>。

[ REFERENCES ]

[ 1 ] 吴人洁. 金属基复合材料的现状与展望 [ J ]. 金属学报, 1997, 33: 78- 83.  
WU Ren-jie. The present condition and prospects on metal matrix composites [ J ]. Acta Metall Sin, 1997, 33: 78- 83.

[ 2 ] Mikuli B A. Extruded magnesium alloys reinforced with ceramics particles [ J ]. Light Metal Age, 1990, 7: 12- 19.

[ 3 ] Rehman F U, Flower H M, West D R F. Optimization of alloy-alumina fiber combination for magnesium based metal matrix composites [ J ]. Mater Sci Tech, 1994, 10: 518- 525.

[ 4 ] Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavernia E J. Particulate reinforced metal matrix composites-a review [ J ]. J Mater Sci, 1991, 26: 1137- 1156.

[ 5 ] Mogilevsky R S, Bryan R, Wolbach W S, et al. Reaction at the matrix/reinforcement interface in aluminum alloy matrix composites [ J ]. Mater Sci Eng, 1995, A191: 209- 222.

[ 6 ] Luo A. Processing microstructure and mechanical behavior of cast magnesium metal matrix composites [ J ]. Metall Trans, 1995, 26A: 2445- 2455.

[ 7 ] Inem B, Pollard G. Interface structure and fractography of a magnesium-alloy, metal matrix composite reinforced with SiC particles [ J ]. J Mater Sci, 1993, 28: 4427- 4434.

[ 8 ] Shen G J, Cai Y, Song J Z. Transmission electron microscopy study of SiC/Mg alloy interface in cast SiC particulate reinforced Mg metal matrix composite [ J ]. J Mater Sci Lett, 1996, 15: 2058- 2060.

[ 9 ] 郝元恺, 赵 恂, 杨盛良, 等. 纯镁对碳化硼颗粒的常压渗透 [ J ]. 复合材料学报, 1995, 12(3): 12- 16.  
HAO Yuan-kai, ZHAO Xun, YANG Sheng-liang, et al. Investigation of normal pressure infiltration of pure magnesium into bore carbide particle [ J ]. Transactions of Composite Materials, 1995, 12(3): 12- 16.

[ 10 ] Badini C, Marino F, Montorsi M, et al. Precipitation phenomena in B<sub>4</sub>C-reinforced magnesium-based composite [ J ]. Mater Sci Eng, 1992, A157: 53- 61.

[ 11 ] Oh S Y, Cornie J A, Russell K C. Wetting of ceramic particulates with liquid aluminum alloys: Part II study of wettability [ J ]. Metall Trans, 1989, 20A: 533- 541.

[ 12 ] Cai Y, Taplin D, Tan M J, et al. Nucleation phenomena in SiC particulate reinforced magnesium composite [ J ]. Scripta Metall, 1999, 41: 967- 971.

**Microstructure of (SiC<sub>w</sub>+ B<sub>4</sub>C<sub>p</sub>)/AZ91 magnesium alloy composite**

JIN Tournan<sup>1, 2</sup>, NIE Zuoren<sup>1</sup>, LI Dourxing<sup>2</sup>

(1. The Key Laboratory of Advanced Function Materials for Ministry of Education, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China;

2. Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

[ Abstract ] The microstructure of (SiC<sub>w</sub>+ B<sub>4</sub>C<sub>p</sub>)/AZ91 magnesium alloy composite was studied by TEM. The results show that there are a lot of chemical reaction products MgO and MgB<sub>2</sub> phases distributed at B<sub>4</sub>C<sub>p</sub>/Mg interface and a few at SiC/Mg interface. Coarse Mg<sub>17</sub>(Al, Zn)<sub>12</sub> phases and a fine unknown particles are formed in the matrix. Measurements of crystallographic orientation relationship between SiC and Mg were made at many SiC/Mg interfaces, showing that no fixed and unique orientation relationships was determined, though the following two orientation were preferential: {111}<sub>SiC</sub> // {0001}<sub>Mg</sub>, <101><sub>SiC</sub> // <1120><sub>Mg</sub> and {111}<sub>SiC</sub> // {1010}<sub>Mg</sub>, <110><sub>SiC</sub> // <1210><sub>Mg</sub>.

[ Key words ] magnesium alloy composite; SiC whisker; B<sub>4</sub>C particle; microstructure

(编辑 吴家泉)