

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0284-06

浸渍/挤压($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/Mg(AZ91) 复合材料的界面特征^①

金头男^{1, 2}, 聂祚仁¹, 李斗星²

(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] 用透射电子显微术研究了($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/Mg(AZ91) 复合材料的界面特征。结果表明: B_4C_p /Mg 界面区反应生成物混乱, 而在 SiC_w /Mg 界面区较为规则。 SiC_w /Mg 界面生成了两种反应物, 其中 MgO 与 SiC 具有 180° 旋转孪晶关系, 孪晶面为 $\{111\}_{\text{SiC}}$, MgO , 而 MgB_2 一般以 SiC 表面一薄层 MgO 为基底生长成较大且完整的晶形, MgB_2 与 MgO 之间的晶体学取向关系为: $(\bar{1}11)_{\text{MgO}} \parallel (000\bar{1})_{\text{MgB}_2}$, $[110]_{\text{MgO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{MgB}_2}$ 。高分辨观察结合计算机模拟确定了 MgO/ MgB_2 界面有两种原子占位方式, 一种为界面处有两层 Mg 原子分别属于两相, 另一种为界面处只有一层 Mg 原子为两相共享。此外, 基体中第二相 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ 和未知弥散小颗粒均与基体 Mg 非共格。

[关键词] 镁基复合材料; SiC 晶须; B_4C 颗粒; 界面结构

[中图分类号] TG 333; O 766

[文献标识码] A

金属基复合材料中增强体与金属基体之间界面的物理和化学特征对材料的性能往往起到决定性的影响, 界面研究已成为金属基复合材料研究的主要方向之一^[1~3]。有关铝合金基复合材料界面的研究报告^[4~6]很多, 但对镁合金基复合材料的研究还非常有限。Laurent^[7], Shen^[8] 以及 Inem^[9] 等人用 SEM 配合 EDAX 分析了 SiC_p /Mg 和 SiC_p /AZ91 复合材料的界面, 发现 SiC/Mg 界面平直、光滑, 界面区域没有发现明显的化学反应迹象, 也未见反应物的存在。而 SiC_p /AZ91 复合材料界面的 EDS 分析结果表明, 界面存在 Mg, Si, Al, C 和 O 元素。因此, 推测 SiC_p /AZ91 界面处可能存在以下一些相: Al_4C , MgO, Mg_2Si 以及 Al-C-O 三元相。

从以上结果可以看出, SEM 和 EDAX 分析对于确定复合材料界面的相结构、界面相之间的位向关系以及界面结构等均存在很大困难。因此, 本文作者着重利用 TEM 和 HREM 对 SiC 晶须和 B_4C 颗粒混杂增强的 AZ91 镁合金复合材料的界面及界面反应物的结构进行了系统的研究。

1 实验方法

先采用湿法按体积比 1:1 制作 SiC 晶须和 B_4C 颗粒增强体的预制件, 再利用真空液态浸渍法制备复合材料坯料, 坯料经热挤压成复合材料棒材。基

体材料为 AZ91 铸镁合金, 其化学成份(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; 增强体占总体积分数约 24%。材料制备的具体工艺参数参见文献[10]。

采用离子减薄方法制备复合材料的电镜观察样品。具体步骤为: 从所制备的复合材料棒材线切割出 0.2 mm 厚的薄片, 然后将其机械减薄至 40~50 μm 。用挖坑仪在样品中央挖坑, 使样品厚度预留 20 μm 左右, 最后离子减薄至样品穿孔。透射电镜观察在 JEM-2010 高分辨电镜和 HF-2000 场发射枪透射电镜上完成, 加速电压均采用 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 B_4C_p /Mg 界面

大量的实验观察结果表明: 在($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/Mg(AZ91) 复合材料中, 由于 B_4C 颗粒表面氧化生成了低熔点(450 °C)的 B_2O_3 , 从而导致 B_4C_p /Mg 基体界面处发生较强烈的化学反应, 生成大量杂乱的 MgB_2 和 MgO 反应产物, 如图 1 所示, 因此, B_4C_p /Mg 界面区域结构混乱, 没有明显的规律性。

2.2 SiC_w /Mg 界面

图 2(a) 所示为典型的 SiC_w /Mg 界面明场形貌像。可以看出, 在 SiC_w /Mg 界面处生成了长条形

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。

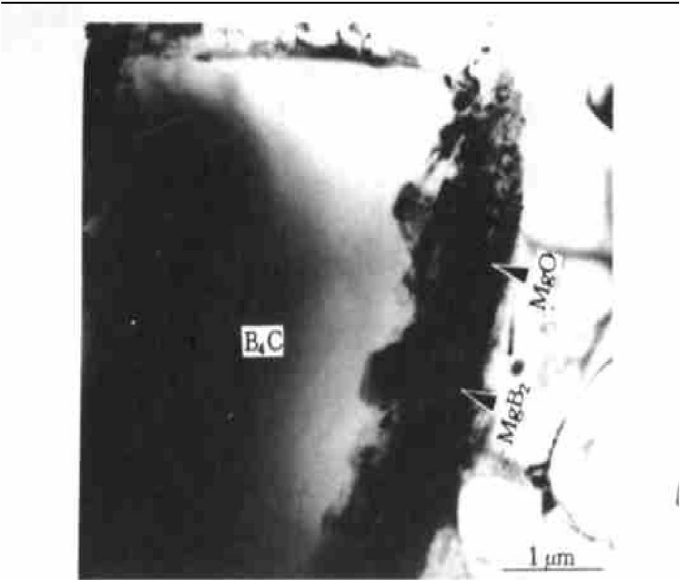


图 1 $\text{B}_4\text{C}_p/\text{Mg}$ 基体界面生成细碎的 MgB_2 和 MgO 颗粒

Fig. 1 Interfacial reaction products fine MgB_2 and MgO at $\text{B}_4\text{C}_p/\text{matrix}$ interface

MgB_2 , 与 $\text{B}_4\text{C}/\text{Mg}$ 界面的 MgB_2 不同的是 SiC_w/Mg 界面处 MgB_2 和 SiC 满足一定的晶体学位向关系。图 2(b) 所示为 SiC/MgB_2 界面的选区电子衍射谱, 很显然, 除了 SiC 和 MgB_2 的两套衍射斑点外, 还存在第三套斑点, 而且这些斑点都不同程度地分裂为线状, 分析结果表明第三套衍射斑与 MgO 相符。图 2(c) 所示为图 2(a) 中 B 区的光学放大像, 可见在 SiC 和 MgB_2 之间夹有一薄层生成物, 这就是 MgO 。大量的实验观察表明, MgB_2 和 SiC 晶须之间总是生成 MgO 相。从图 2(b) 可直接读出 SiC , MgO 和 MgB_2 三相之间的晶体学取向关系为

$$[110]_{\text{SiC}} \parallel [110]_{\text{MgO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{MgB}_2}$$
$$(\bar{1}11)_{\text{SiC}} \parallel (\bar{1}11)_{\text{MgO}} \parallel (000\bar{1})_{\text{MgB}_2}$$

图 2(d) 所示为图 2(a) 中 A 区的光学放大像, 在 SiC_w 表面上布满了颗粒状界面生成物, 有些颗粒还具有一定的外形, 尺寸一般小于 20 nm 。衍射结果表明, 这些纳米颗粒也是 MgO , 而且与 SiC 之

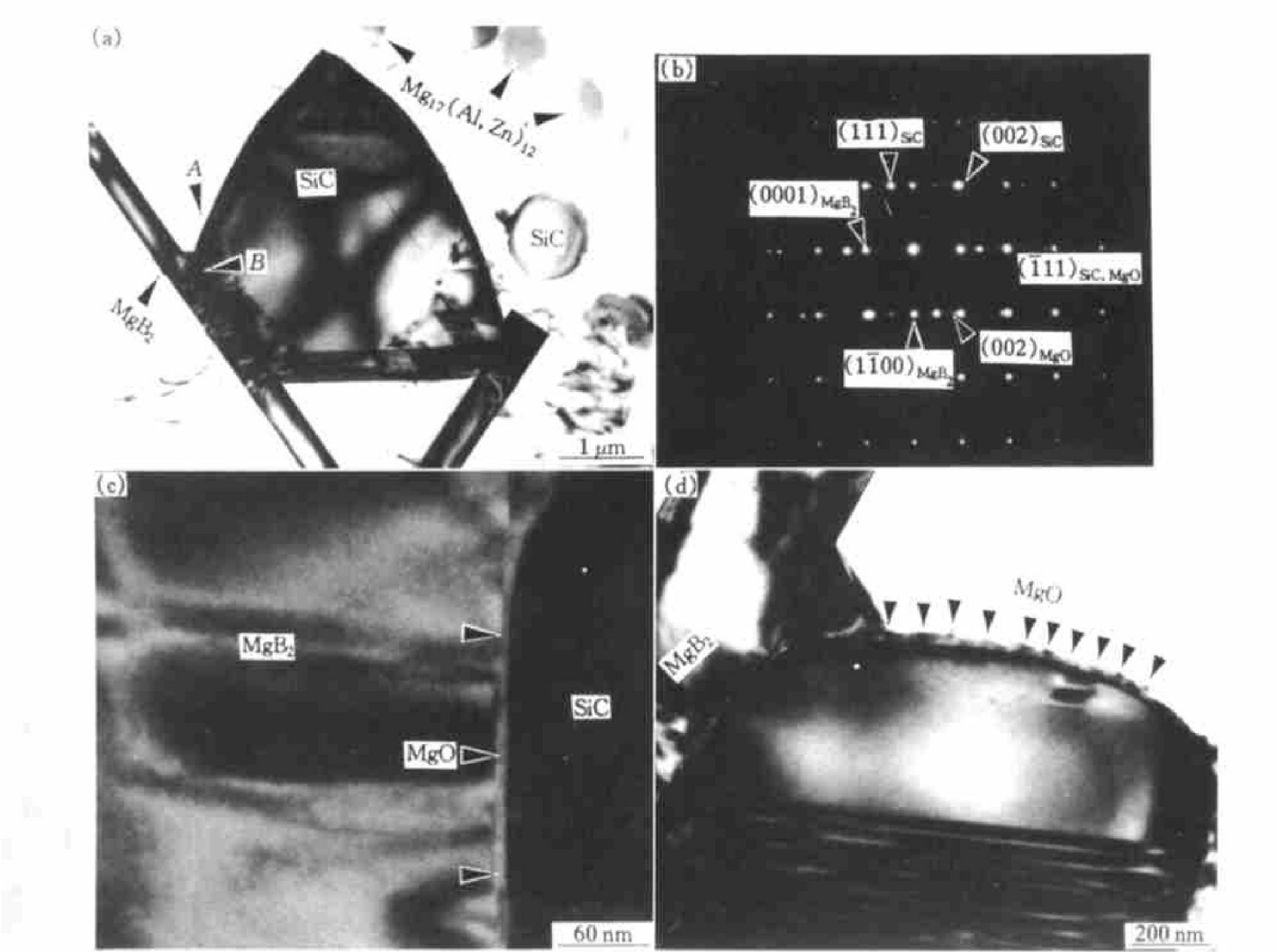


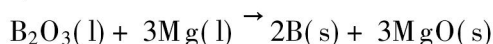
图 2 SiC_w/Mg 界面

Fig. 2 $\text{SiC}_w/\text{matrix}$ interface

(a) —Morphology; (b) —Composite SAED pattern along $[110]_{\text{SiC}} \parallel [110]_{\text{MgO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{MgB}_2}$;
(c) —High magnification image of area B in Fig. 2(a); (d) —High magnification image of area A in Fig. 2(a)

间亦遵循立方-立方晶体学取向关系。

SiC 晶须表面生成物中 O 和 B 的来源与 B_4C/Mg 界面处相似, 在增强体预制件烧结过程中, B_4C 被氧化后生成的 B_2O_3 不仅停留在 B_4C 颗粒表面, 熔化后也会流动到 SiC 晶须表面, 进而在材料制备的浸渍过程中, 与熔融的 Mg 发生反应, 在 SiC 晶须表面生成 MgO 和 MgB_2 。从严格意义上讲, MgB_2 已不能算作界面生成物, 而更象是在基体中生长的第二相, 只不过其生成起源在界面而已。由图 2(a) 可知, 从 SiC 的两个 $\{111\}$ 晶面生长的 ($\{111\}_{SiC}$ 上先生长 MgO) 两片 MgB_2 相的大部分已延伸进基体中, 只有少部分与界面相连。由于要协调相界面晶格匹配, 因而与界面相连的那段 MgB_2 相中明显存在应变。远离增强体而伸进基体相的 MgB_2 中却看不到应变衬度, 说明 MgB_2 与基体 Mg 的界面是非共格的。由图 2(a) 可看出, MgB_2 相生长最快的方向为 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, 而 B 只能是通过长程扩散从界面到达 MgB_2 的生长前沿, 由此我们提出一个 $SiC(B_2O_3)/Mg$ 界面反应及其生成物生长机制。在界面处首先发生的化学反应应该是 B_2O_3 被 Mg 还原, 即



MgO 在 SiC 表面形核长大成纳米颗粒, 而被还原出的 B 原子不会在任何位置与 Mg 形成 MgB_2 相, 只有那些裸露的 $\{111\}_{MgO}$ 面才是 MgB_2 最有利的异质形核衬底。由于 MgO 和 SiC 的立方-立方取向关系, SiC 表面裸露 $\{111\}_{SiC}$ 面的区域生长的 MgO 必露出其 $\{111\}_{MgO}$ 面, 因此, MgB_2 只在这样的地点形核, 并通过 B 原子扩散到生长前沿而长大, 直至延伸进基体相中。

2.3 SiC/MgO/MgB₂ 界面结构

图 3 所示是沿 SiC 的 $[110]$ 取向的高分辨像, 显然 MgO 纳米颗粒生长在 SiC 表面, 界面为原子级结合, 但为了达到匹配, 界面处晶格有些畸变。与衍射给出的纳米 MgO 颗粒和 SiC 间的立方-立方取向关系不同的是, 此处的 MgO 颗粒与 SiC 更接近 180° 旋转孪晶关系, 孪晶轴是 $[\bar{1}11]$ 晶向。

SiC/MgO/MgB₂ 界面的实验高分辨像如图 4 所示, 其中 SiC/MgO 界面与纳米颗粒 MgO/SiC 间界面相同(见图 3)。而 MgO/MgB_2 之间的界面平直光滑, 界面为 $(0001)_{MgB_2}$ 或 $(111)_{MgO}$, 但界面处点阵像的排列特征却有两种, 分别如图中 A 箭头和 B 箭头所示。文中着重研究 MgO/MgB_2 界面的原子结构特征。

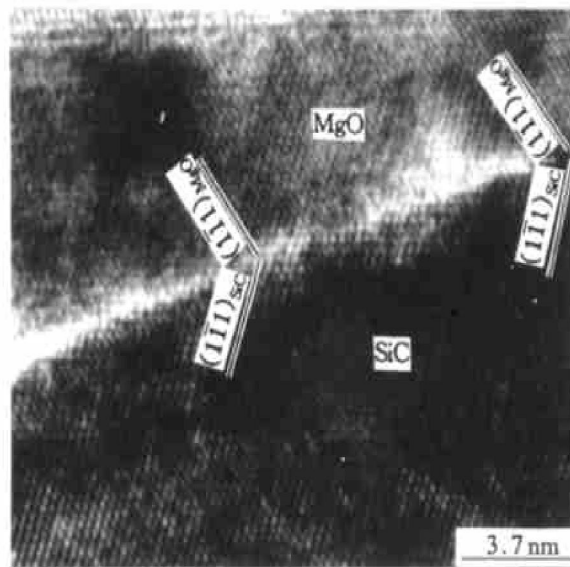


图 3 SiC 表面 MgO 沿 $[110]_{SiC}$ 取向的高分辨像

Fig. 3 HREM image taken along $[110]_{SiC}$ showing interfacial reaction products MgO

MgO 结构为 NaCl 型, 其 (111) 面由 Mg 原子层和 O 原子层交替堆垛; 而 MgB_2 的 (0001) 是由 Mg 原子层和 B 原子层交替堆垛。从上述结构出发利用近从位点阵模型^[11, 12], 容易得出界面的两种原子占位模型, 分别称为模型 I 和模型 II。在模型 I 中, 界面处有两层 Mg 原子, 分属于 MgB_2 的 (0001) 面和 MgO 的 (111) 面, 其间紧密堆垛。在模型 II 中, 界面处只有一层 Mg 原子, 它既属于 MgB_2 的 (0001) 面, 也属于 MgO 的 (111) 。

为了确定真实的界面结构, 文中对上述两种界面结构模型都进行了计算机模拟, 模拟采用的是 C-II 结构模拟软件。图 5(a) 和图 5(b) 分别是模型 I 和模型 II 的界面超单胞沿电子束方向的投影, 为了使界面超单胞具有周期性, 超单胞长(沿 $[111]_{MgO}$ 或 $[0001]_{MgB_2}$) 宽(沿 $[\bar{1}10]_{MgO}$ 或 $[11\bar{2}0]_{MgB_2}$) 取为 $4.0 \text{ nm} \times 1.6 \text{ nm}$ 。模拟结果分别示于图 5(c) 和图 5(d), 可以看出, 模型 I 的模拟像与图 4 中 B 区实验像非常匹配, 而模型 II 的模拟像与图 4 中 A 区的像匹配得很好。这表明在 MgO/MgB_2 界面中两种原子排列方式都存在。

2.4 基体 Mg 与第二相之间界面

本研究复合材料基体 Mg 中存在两种第二相, 即大块状 $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ 相和未知的弥散小颗粒。图 6 为 $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ 相沿 $[001]$ 方向高分辨像, 可以看出, 虽然 $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ 相与基体 Mg 之间的界面是非共格的, 但相界面结合完好, 属于原子

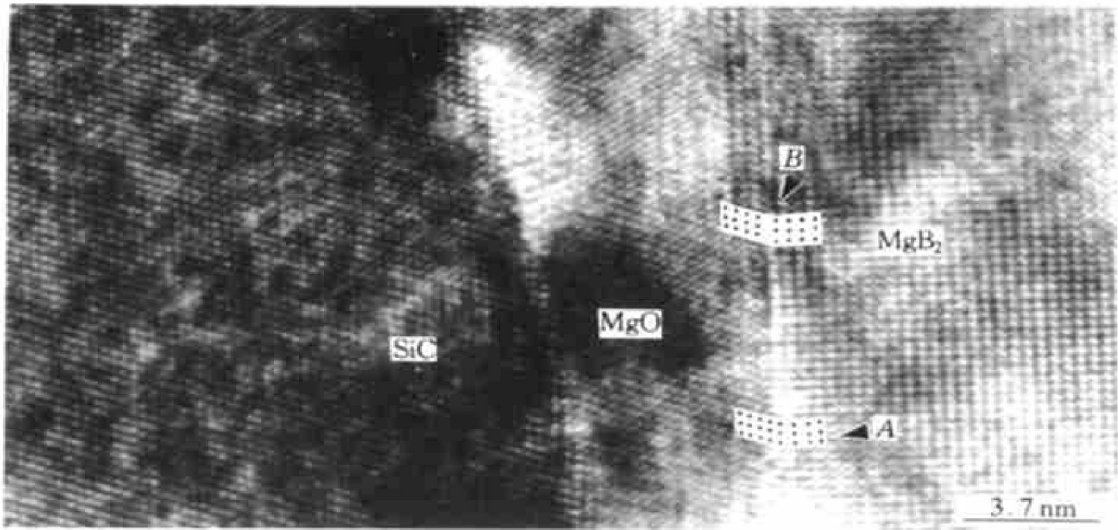


图 4 $\text{SiC}/\text{MgO}/\text{MgB}_2$ 界面高分辨像

Fig. 4 HREM image of $\text{SiC}/\text{MgO}/\text{MgB}_2$ interfaces
(Taken along $[110]_{\text{SiC}}$)

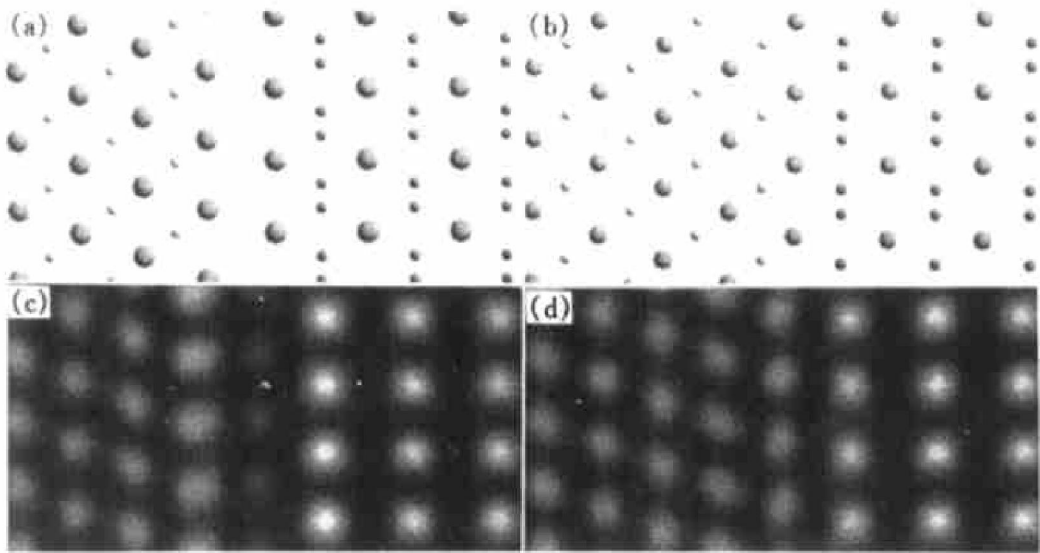


图 5 $\text{SiC}/\text{MgO}/\text{MgB}_2$ 界面原子结构高分辨像模拟

Fig. 5 Simulation on atomic structures for $\text{SiC}/\text{MgO}/\text{MgB}_2$ interfaces
(Atomic projection of interfacial superstructure cell along incident direction for model I (a) and model II (b);
results of simulation HREM image for mode II (c) and model II (d))

级结合。

对 Mg 基体晶粒内弥散分布着的小颗粒先进行选区电子衍射, 没有得到任何衍射信息。后在场发射电镜上采用 10 nm 左右束斑进行 EDS 成分分析, 得知该相中含有 Mg , Zn 和 Al , 而且 Zn 含量比 Al 高。如果这些小颗粒为 Mg-Zn 合金系中的析出强化相, 如 Mg_2Zn_3 , MgZn_2 , 那么它们应该与基体 Mg 共格。图 7 所示为沿 Mg 的 $[0001]$ 方向的高分辨像, 像中清楚地显示, 小颗粒相与 Mg 之间界面为非共格界面。因此, 这种小颗粒可能还是某种未知的 Mg-Zr-Al 三元化合物, 或者是 EDS 不能探测

的 H 或 B 与 Mg , Zn 的化合物。

3 结论

1) 在增强体 SiC_w/Mg 基体界面生成了 MgO 和 MgB_2 两种反应产物。其中 MgO 呈颗粒状, 而且与 SiC 具有 180° 的旋转孪晶关系, 其孪晶面为 $\{111\}_{\text{SiC}, \text{MgO}}$; 而 MgB_2 一般以 SiC 表面一薄层 MgO 为基底生长成较大且完整的晶形, MgB_2 与 MgO 之间的晶体学取向关系为:

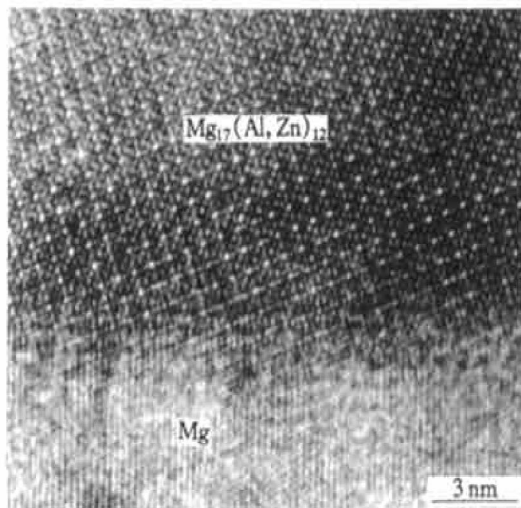


图 6 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ 相沿 $[001]$ 方向高分辨像
Fig. 6 HREM image of $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ phase along $[001]$ direction

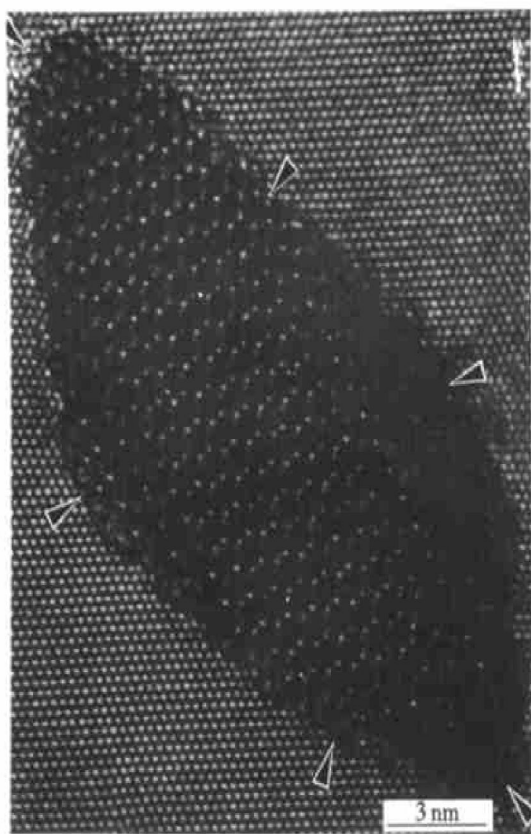
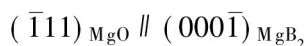


图 7 基体 Mg 与小颗粒相界面的高分辨像,
取向为 $[0001]_{\text{Mg}}$

Fig. 7 HREM image for interface between fine unknown particle and matrix along $[0001]_{\text{Mg}}$



SiC 晶须表面生成物中 O 和 B 的来源与 $\text{B}_4\text{C}/\text{Mg}$ 界面处相似。

2) MgO/MgB_2 界面有两种原子占位方式, 一种为界面处有两层 Mg 原子分别属于两相, 另一种

为界面处只有一层 Mg 原子为两相共享。

3) 基体 Mg 中形成的大颗粒 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ 相和未知的弥散小颗粒相均与基体 Mg 非共格。

[REFERENCES]

- [1] Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavernia E J. Particulate reinforced metal matrix composites—a review [J]. J Mater Sci, 1991, 26: 1137.
- [2] 吴人洁. 金属基复合材料的现状与展望 [J]. 金属学报, 1997, 33: 78.
WU Ren-jie. The current situation and prospect for metal matrix composites [J]. Acta Metall Sin, 1997, 33: 78.
- [3] 李斗星, 平得海, 宁小光, 等. 界面精细结构与界面反应产物结构 [J]. 金属学报, 1992, 28A: 283.
LI Dou-xing, PING De-hai, NING Xiao-guang, et al. Fine structure of both interfaces and interfacial reaction products [J]. Acta Metall Sin, 1992, 28A: 283.
- [4] 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.
- [5] Lloyd D J, Lagace H, Mcleod A, et al. Microstructural aspects of aluminum-silicon carbide particulate composite produced by a casting method [J]. Mater Sci Eng, 1989, A107: 73.
- [6] Viala J C, Fortier P, Bouix J. Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminum and silicon carbide [J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1842.
- [7] Laurent V, Jarry P, Regazzoni G. Processing-microstructure relationships in compocast magnesium/SiC [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 4459.
- [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.
- [9] 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.
- [10] 金头男, 聂祚仁, 李斗星. 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 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 110–114.
JIN Tou-nan, NIE Zu-ren, LI Dou-xing. Study on the microstructure of the ($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/AZ91 magnesium alloy composite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 110–114.
- [11] Bonnet R, Durand F. Study of intercrystalline boundaries in terms of coincidence lattice concept [J]. Phil

Mag, 1975, 32: 997.

[12] Balluffi B W, Brokman A, King A H. CSL/DSC lattice

model for general crystal-crystal boundaries and their line defects [J]. Acta Metall, 1982, 30: 1453.

Interfacial characteristic in ($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/Mg(AZ91) magnesium alloy composite

JIN Tour nan^{1, 2}, NIE Zuoren¹, LI Dour xing²

(1. The Key Laboratory of Advanced Function Materials, 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 interfacial structure of ($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/Mg(AZ91) magnesium alloy composite was studied by CTEM and HREM. The results show that there are a lot of chemical reaction products formed at the $\text{B}_4\text{C}/\text{Mg}$ interfaces and their distributions are mangle-mangle. Thin interfacial products MgO co-existing with the products MgB_2 was found at the SiC/Mg interfaces. The orientation relationships between SiC and MgO is 180° rotation-twinning, while the relationships of $(\bar{1}11)_{\text{MgO}} \parallel (000\bar{1})_{\text{MgB}_2}$, $[110]_{\text{MgO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{MgB}_2}$ exist between MgO and MgB_2 . Two atomic structure models for the MgO/ MgB_2 interface were defined by the HREM image and computer simulation. Besides, the HREM also show the interfaces between the matrix and the coarse second phase $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ as well as a fine unknown particle are uncoherent.

[Key words] magnesium matrix composite; SiC whisker; B_4C particle; interfacial structure

(编辑 龙怀中)