

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0022- 05

SiC_w/MgLiAl 复合材料的界面结构^①

马春江, 张 荻, 覃继宁, 吴人洁

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘 要: 从热力学角度分析了 SiC 晶须与 Mg-Li-Al 合金的化学相容性, 利用透射电镜及高分辨电镜研究了 SiC_w/MgLiAl 复合材料的界面结构, 并测试了复合材料的力学性能。结果表明, 该复合体系化学相容性较好, SiC 晶须与基体合金界面结合紧密, 没有反应物; 少数 SiC 晶须表面发生了沿{111}晶面的定向损伤, 出现了 70.5°或 109.5°台阶。拉伸实验结果表明, SiC 晶须对 Mg-Li-Al 合金具有明显的强化作用, 使复合材料的抗拉强度、弹性模量明显提高。

关键词: SiC_w/MgLiAl 复合材料; 界面结构; 力学性能

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

镁基复合材料由于密度低、比强度和比模量高而在宇航及汽车工业中得到了广泛的应用。然而, 由于基体镁具有密排六方晶体结构, 滑移系少, 加上增强体的强化作用, 使得镁基复合材料很难加工成形, 这在一定程度上限制了镁基复合材料的应用范围。为了改善镁基复合材料的加工性能, 近年来出现了以镁锂合金为基体的复合材料^[1~4]。由于高锂含量的镁锂合金具有体心立方晶体结构, 使复合材料的塑性得到明显改善^[5]。此外, 由于锂是最轻的金属(0.53 g/cm³), 锂的加入可进一步降低基体合金的密度, 提高材料的比强度和比模量。然而, 由于镁锂合金的化学性质非常活泼, 在高温下易与某些增强体发生物理或化学作用, 使增强体受到损伤, 从而降低增强体的强化效果^[6,7]。本文从热力学角度探讨 Mg-Li-Al 合金与 SiC 晶须的相容性, 并利用透射电镜、高分辨电镜研究 SiC_w/MgLiAl 复合材料界面结构, 为制备实用的镁锂基复合材料提供理论基础。

1 实验方法

1.1 合金熔炼

由于镁锂基合金非常活泼, 为了防止合金在熔炼时发生氧化烧损, 在一上部密封的金属坩埚中进行合金熔炼, 并在坩埚上部连续吹入高纯氩气进行保护。Mg-Li-Al 合金使用的原材料为: Mg ≥ 99.9%, Al ≥ 99.99%, Li ≥ 99.5%。制备的 Mg-Li-

Al 合金的化学成分如表 1 所示。

表 1 Mg-Li-Al 合金化学成分(%, 质量分数)

Table 1	Composition of Mg-Li-Al alloys		
	Li	Al	Mg
MgLi ₈ Al ₁	8.6	1.36	Bal.
MgLi ₁₁ Al ₁	10.6	1.41	Bal.

1.2 复合材料制备

采用真空浸渗法制备复合材料。增强体采用日本东海碳素公司生产的 β 型 SiC 晶须。首先, 利用真空吸滤法制备 SiC 晶须的预制件, 其 SiC 晶须的体积含量为 13%; 然后, 将 SiC 晶须预制件及 Mg-Li-Al 合金料装入特制的模具中, 放入真空浸渗炉中加热。当合金熔化后, 在 740~760 °C 范围内, 以 8 MPa 的高纯氩气将合金液压入 SiC 晶须预制件中, 得到 SiC_w/MgLiAl 复合材料。

1.3 界面显微组织检测

利用 JSM-6400 型扫描电镜观察复合材料的组织, 用 H-800 型透射电镜及 H-9000 型高分辨电镜观察复合材料的界面结构。用于透射电镜及高分辨电镜观察的样品采用离子减薄法。

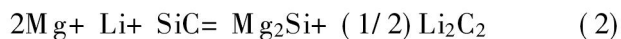
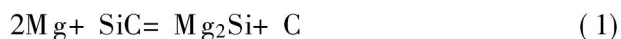
2 结果及讨论

2.1 Mg-Li-Al 合金与 SiC 晶须的反应热力学

基体合金与增强体的化学相容性直接影响到复合材料的性能。SiC 晶须与 Mg-Li-Al 合金可能发生

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59631080, 国家教委博士学科点专项科研基金 9524815, 国家教委优秀青年教师基金, 华东理化检测中心基金资助 收稿日期: 1998- 11- 16; 修订日期: 1999- 05- 25 作者简介: 马春江(1963-), 男, 博士研究生

如下反应^[7]:



根据上述两个反应式中生成物与反应物的生成自由能^[8], 可以计算出这两个反应式的反应自由能变化, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在 300~1100 K 温度范围内, 反应(1)和(2)的 ΔG_T 分别为 $-5.9 \sim -1.5 \text{ kJ/mol}$ 和 $-34 \sim -23.4 \text{ kJ/mol}$ 。从计算结果看, 这两个反应的驱动力都不大。因此, 以 SiC 晶须强化 Mg-Li-Al 合金是合理可行的。

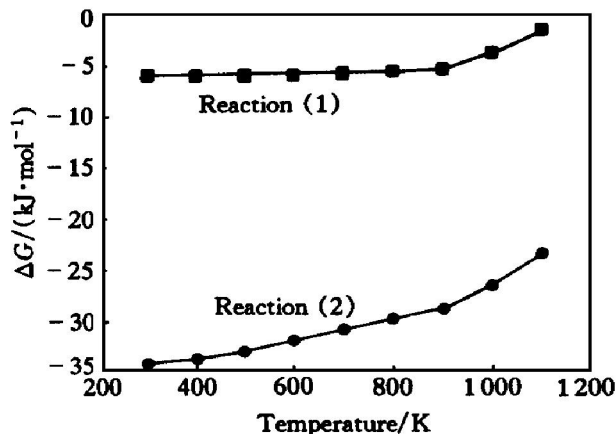


图 1 反应自由能随温度的变化曲线

Fig. 1 Variation of ΔG with temperature

2.2 界面结构

图 2 为 SiC_w/MgLi₈Al₁ 复合材料界面的透射电镜照片, 可见 SiC 晶须与基体合金间的界面非常光滑, 没有任何反应物。利用高分辨电镜对复合材料界面进行观察发现(见图 3), SiC 晶须与基体合金界面结合良好, 没有任何反应物。说明尽管 SiC 晶须与基体合金元素在热力学上发生反应是可能的, 但由于反应驱动力不大或反应速度较缓慢的缘故, 因而在本实验条件下没有发生界面反应。此外, 从图 3 中还可以发现, 在靠近界面的基体合金中出现了原子排列紊乱过渡区。这是由于 SiC 晶须与基体合金的热膨胀系数不同所致。其中 SiC 晶须的热膨胀系数为 4.18×10^{-6} ^[8], 而 MgLi₈Al₁ 合金的热膨胀系数经测定为 3.03×10^{-5} , 可见基体合金的热膨胀系数比 SiC 晶须明显偏大。因此, 复合材料在冷却过程中, 在基体合金与 SiC 晶须的界面处产生很大的内应力, 使靠近界面处的基体合金原子排列出现紊乱过渡区。界面附近原子排列紊乱过渡区的出现进一步表明, 该复合材料界面结合良好。

2.3 SiC 晶须表面形貌变化

虽然大多数 SiC 晶须与基体合金具有光滑的界面结构, 但有少数 SiC 晶须发生了表面形貌变化。图



图 2 SiC_w/MgLi₈Al₁ 复合材料的界面透射电镜照片

Fig. 2 TEM photograph of SiC_w/MgLi₈Al₁ composites

4 为 SiC_w/MgLi₁₁Al₁ 复合材料的透射电镜照片, 可见 SiC 晶须表面出现了锯齿或台阶状结构, 且相邻的台阶表面构成 70.5° 或 109.5° 夹角。通过对 SiC 晶须的高分辨图像及电子衍射花样(图 5) 分析发现, 台阶表面平行于 SiC 晶须的 {111} 晶面。由于采用的 β -SiC 晶须具有面心立方晶体结构, 因此可利用立方晶体结构的晶面夹角公式计算出 β -SiC 晶须 {111} 晶面夹角为 70.52° 或 109.5° , 与前面观察到的 SiC 晶须表面台阶间的夹角正好相符。由此可见, 图 4 中 SiC_w/MgLi₁₁Al₁ 复合材料的 SiC 晶须表面相邻台阶间的夹角正是 β -SiC 晶须 {111} 晶面间的夹角。 β -SiC 晶须以 {111} 晶面与基体合金相结合的原因是由于 β -SiC 晶须具有面心立方晶体结构, {111} 面为其原子最密排面, 具有最低的表面能, 以 {111} 晶面与基体合金结合可使系统的能量最低。在 SiC_w/MgLi₁₁Al₁ 复合材料的制备过程中, SiC 晶须在高温基体合金的作用下, 为了降低与基体合金间的界面能, 与 {111} 晶面成一定角度的其它晶面因表面能较高而发生溶解, 而以 {111} 晶面与基体合金相结合, 因此在 SiC 晶须表面出现了 70.5° 或 109.5° 台阶。然而, 实验还发现 SiC_w/MgLi₁₁Al₁ 复合材料界面的台阶状结构往往出现在 SiC 晶须的层错面上。这可能是由于 SiC 晶须的层错具有较高的能量, 而锂有很高的扩散性, 可沿层错面扩散到 SiC 晶须中, 降低系统的能量, 从而使具有层错的 SiC 晶须表面出现台阶状结构的几率增加, 而完整的 SiC 晶须表面出现台阶状结构的几率较小, 具有光滑的界面结构。

SiC 晶须的表面出现锯齿及台阶状结构对复合材料力学性能的影响可能具有双重作用。一方面, 锯齿及台阶状形貌可使 SiC 晶须受到损伤, 使 SiC

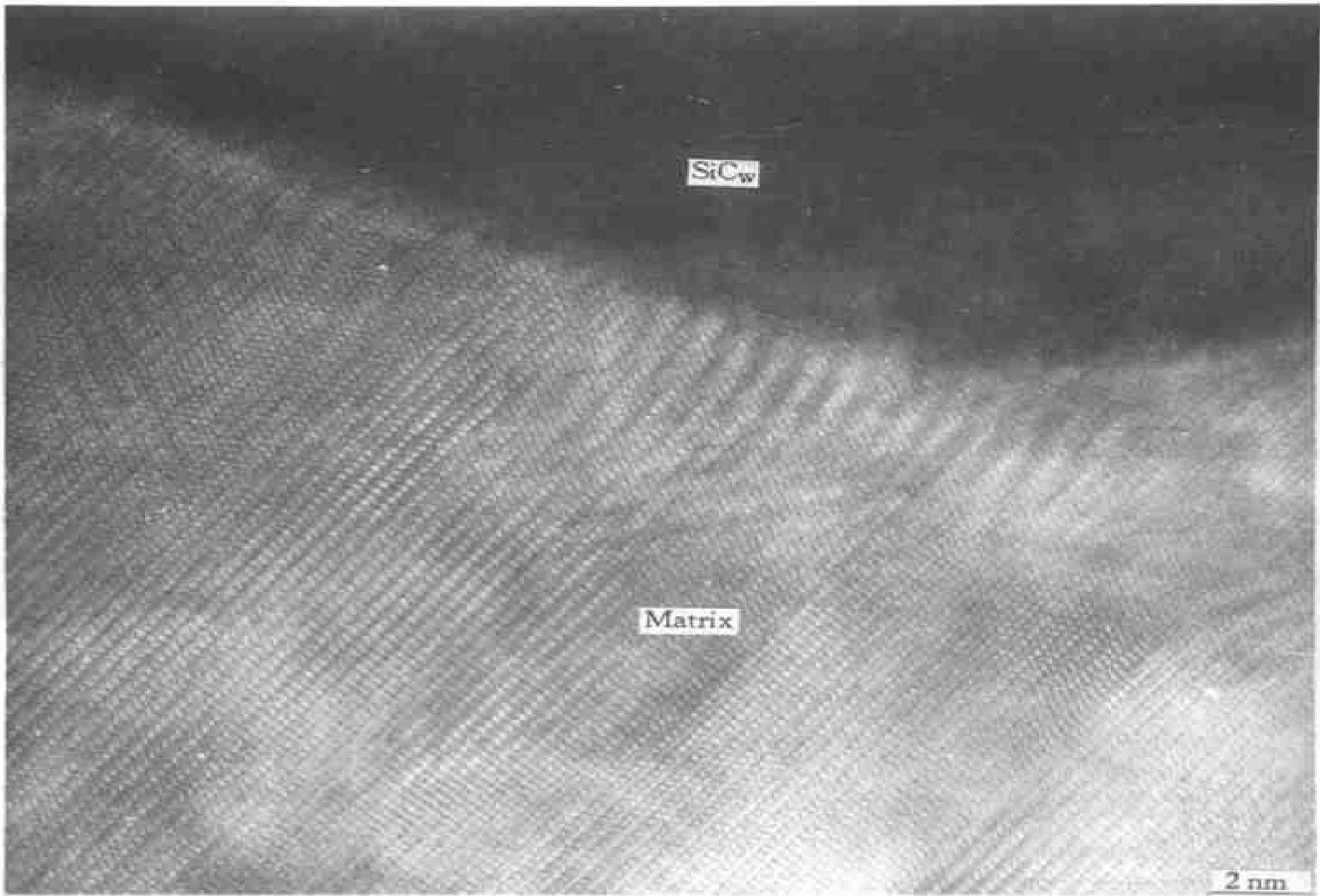


图 3 SiC_w/MgLi₈Al₁ 复合材料的高分辨电镜照片
Fig. 3 HRTEM image of SiC_w/MgLi₈Al₁ composites

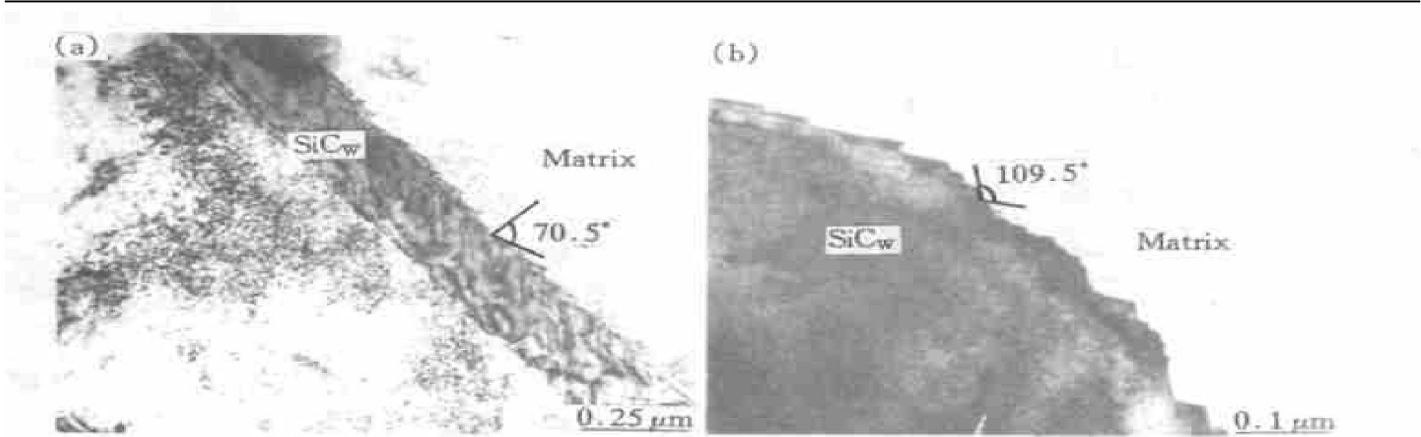


图 4 SiC_w/MgLi₁₁Al₁ 复合材料锯齿及台阶状界面形貌
Fig. 4 TEM interfacial morphologies of stages in SiC_w/MgLi₁₁Al₁ composites

晶须的实际承载能力减小；另一方面，台阶及锯齿状结构可使基体合金与 SiC 晶须之间的界面相对移动阻力增大，提高界面的传载作用，提高 SiC 晶须对基体合金的强化效果。然而，由于 SiC 晶须表面的台阶属于原子尺寸范围，而且这种具有台阶状结构的 SiC 晶须数量较少，因而对复合材料的力学性能不会产生明显的影响。

2.4 拉伸性能

表 2 为 SiC_w/MgLi₈Al₁ 复合材料及其基体合金的力学性能。结果表明，SiC 晶须对 MgLi₈Al₁ 合金有明显的强化作用，使 MgLi₈Al₁ 合金的抗拉强度和弹性模量明显提高，其中 SiC_w/MgLi₈Al₁ 复合材料的抗拉强度为 196.7 MPa，比基体合金的抗拉强度(131 MPa)提高了 50%。同时，SiC_w/MgLi₈Al₁ 复合材料具有比基体合金更高的比强度和比模量。然而，SiC_w/MgLi₈Al₁ 复合材料的塑性较基体合金有

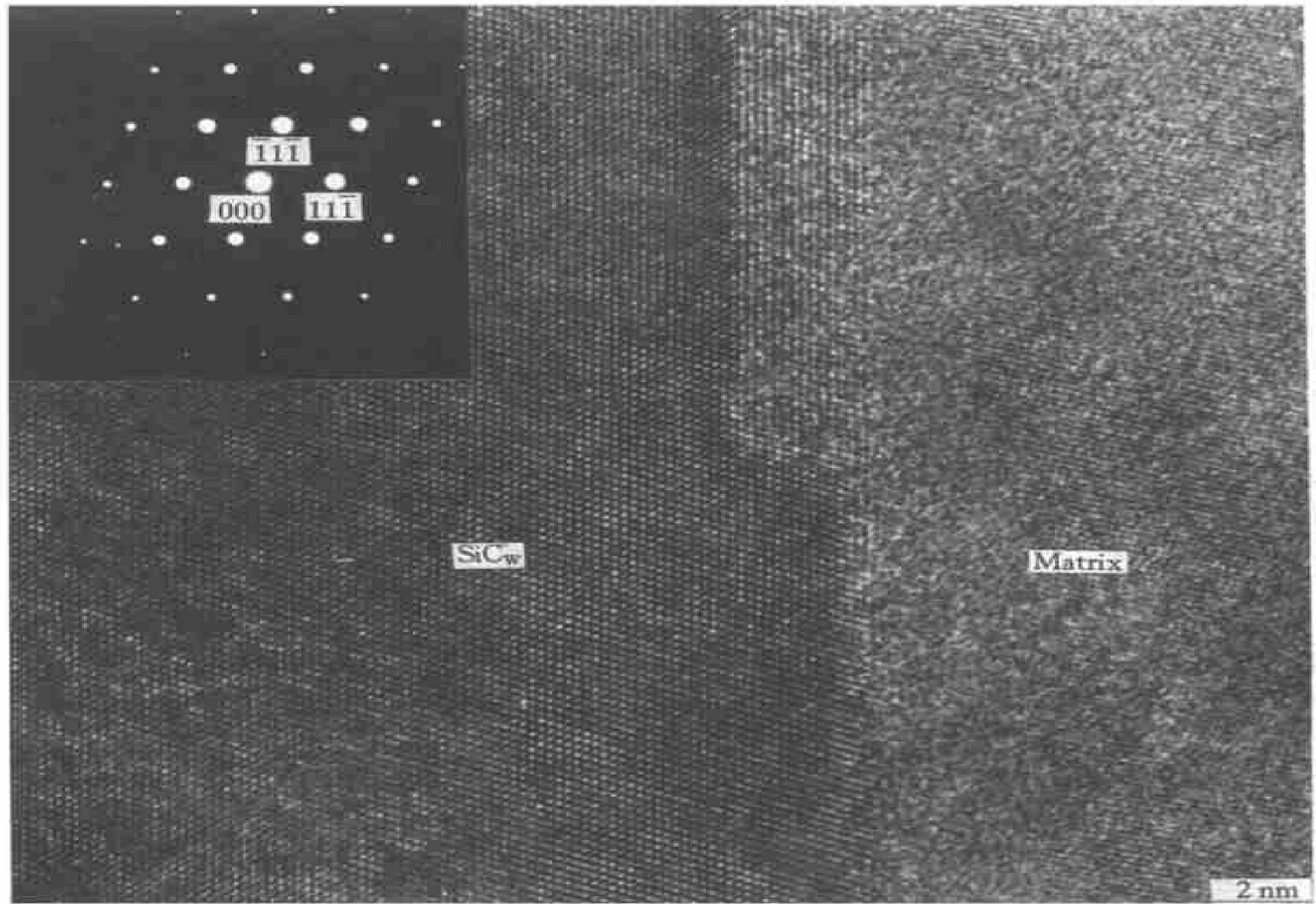


图 5 SiC_w/MgLi₁₁Al_I 复合材料高分辨电镜照片及 SiC 晶须衍射花样

Fig. 5 HRTEM image of SiC_w/MgLi₁₁Al_I composites and diffraction pattern of SiC whisker

表 2 铸态 SiC_w/MgLi₈Al_I 复合材料和基体合金的力学性能

Table 2 Properties of as-cast SiC_w/MgLi₈Al_I composites and matrix alloy

	Density / (g•cm ⁻³)	Elastic modulus / GPa	Ultimate strength / MPa	Specific modulus / (GPa•cm ⁻³ •g ⁻¹)	Specific strength / (MPa•cm ⁻³ •g ⁻¹)	Elongation / %
MgLi ₈ Al _I	1.52	44.7	131.5	29.4	86.5	35
SiC _w /MgLi ₈ Al _I	1.72	59.4	196.7	34.5	106.2	5.2

明显降低。经350℃固溶1h并以冰水淬火、室温时效40h后，其抗拉强度高达278MPa，比铸态复合材料提高41.3%。通过透射电镜及高分辨电镜对热处理后的复合材料界面进行观察发现没有界面变化。这是由于该复合体系热稳定性很好，复合材料在740℃的高温下没有发生界面反应，而固溶热处理是在350℃的低温下进行的，固溶时间也较短，因而热处理过程中没有改变复合材料的界面结构。由此可见，热处理后复合材料抗拉强度的提高是由于固溶、时效强化造成的。

3 结论

SiC 晶须与 Mg-LiAl 合金的热力学稳定性很

好。SiC 晶须与基体合金的界面结合紧密，界面光滑、没有反应物，是增强 Mg-LiAl 系合金的理想材料。某些 SiC 晶须表面以{111}晶面与基体合金相结合，出现了70.5°锯齿或109.5°台阶状结构。SiC 晶须对 Mg-LiAl 系合金具有明显的强化作用，使 SiC_w/MgLi₈Al_I 复合材料的抗拉强度较基体合金提高50%；热处理后使强度进一步提高41.3%，达到278MPa。

REFERENCES

[1] Gonzalez-Doncel G, Wolfenstine J, Metenier P, *et al.* The use of foil metallurgy processing to achieve ultrafine grained Mg-9Li laminates and Mg-9Li-5B₄C particulate composites [J]. Journal of Materials Science, 1990, 25:

- 4535~ 4540.
- [2] Wolfenstine J, Gonzalez-Doncel G and Sherby O D. Elevated temperature properties of Mg-14Li-B particulate composites [J]. *J Mater Res*, 1990, 5: 1359.
- [3] Kudela S, Gergely V, Schweighofer A, *et al.* The α - Al_2O_3 (Saffil) fibre degradation during infiltration with MgLi alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29: 5071~ 5077.
- [4] Kudela S, Gergely V, Smrcok L, *et al.* Phase transformations of α - Al_2O_3 (Saffil) fibres during their interaction with molten MgLi alloys [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31: 1595~ 1602.
- [5] Whalen R T, Gonzalez-Doncel G, Robinson S L, *et al.* Mechanical properties of particulate composites based on a body-centered cubic Mg-Li alloy containing boron [J]. *Scripta Metallurgica*, 1989, 23: 137~ 140.
- [6] Kudela S, Gergely V, Jansch E, *et al.* Compatibility between PAN-based carbon fibres and Mg8Li alloy during the pressure infiltration process [J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29: 5576~ 5582.
- [7] Mason J F, Warwick C M, Smith P J, *et al.* Magnesium-lithium alloys in metal matrix composites—A preliminary report [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24: 3934~ 3946.
- [8] Thermodynamics JANAF-Chase, M, *et al.* JANAF Thermochem Tables, 3rd ed [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1985, 14(suppl. 1).

Interfacial structure of $\text{SiC}_w/\text{MgLiAl}$ composites

MA Chun-jiang, ZHANG Di, QIN Jī-ning, WU Ren-jie

State Key Lab of MMCs, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, P. R. China

Abstract: The chemical compatibility, interfacial structure and tensile properties of $\text{SiC}_w/\text{MgLiAl}$ composites were studied. The results showed that the thermodynamic potential for the reaction between the matrix and SiC whiskers is very low. There is a good connection between the Mg-Li-Al matrix and SiC whiskers. No compound was found on the interface of the composites. However, some whiskers were invaded in the direction $\{111\}$. As a result, stages with 70.5° or 109.5° angles were formed on the surface of SiC whiskers. Tensile test confirmed that the tensile strength of $\text{SiC}_w/\text{MgLiAl}$ composites was increased by nearly 50%, in compared with the matrix alloy.

Key words: $\text{SiC}_w/\text{MgLiAl}$ composites; interfacial structure; mechanical properties

(编辑 袁赛前)