

(25) 1229-1232

(SiC_w+B₄C_p)/MB15 Mg 基复合材料的微观结构*

陈玉喜 李斗星

(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)

张国定

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

TB333

摘要 利用高分辨电镜研究了 (SiC_w+B₄C_p)/MB15 Mg 合金基复合材料的微观结构。SiC 晶须的表面附着呈截角八面体形状的 MgO 纳米颗粒。此外, MgB₂ 和 MgO 共生在 SiC 晶须的表面, 三者之间存在固定的晶体学取向关系: [110]_{SiC} // [110]_{MgO} // [11 $\bar{2}$ 0]_{MgB₂} 和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_{SiC} // ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_{MgO} // (000 $\bar{1}$)_{MgB₂}。MgB₂ 相呈六角盘状几何外形, 在 Mg 合金中其界面能的各向异性显著。此外, 还发现了 SiC 和 Mg 存在的一种晶体学取向关系: [111]_{SiC} // [0001]_{Mg} 和 (202)_{SiC} // (11 $\bar{2}$ 0)_{Mg}。研究表明, 在 Mg 合金复合材料中, SiC 比 B₄C 更加稳定。

关键词 Mg 合金基复合材料, B₄C-MgB₂, 高分辨电子显微术

中图分类号 TG333, O766 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2000)11-1229-04

金属基复合材料, 微观结构

MICROSTRUCTURE STUDIES OF A (SiC_w+B₄C_p)/MB15 MAGNESIUM ALLOY MATRIX COMPOSITE

CHEN Yuxi, LI Douxing

Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

ZHANG Guoding

State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: CHEN Yuxi, Tel: (024)83849531-55243, E-mail: lais@imr.ac.cn

Manuscript received 2000-01-21, in revised form 2000-07-14

ABSTRACT The microstructure of a (SiC_w + B₄C_p)/MB15 magnesium alloy matrix composite was studied by high-resolution electron microscopy (HREM). MgO nanocrystalline particle with cubo-octahedral in shape was found at SiC/Mg interface. Besides, MgO co-existing with MgB₂ was also observed at SiC/Mg interface. There exists a consistent orientation relationship (O.R.) among SiC, MgO and MgB₂, i.e. [110]_{SiC} // [110]_{MgO} // [11 $\bar{2}$ 0]_{MgB₂} and ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_{SiC} // ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_{MgO} // (000 $\bar{1}$)_{MgB₂}. MgB₂ is hexagonal plate-like in shape. There is a large energy anisotropy of the interfaces between MgB₂ and Mg. An O.R. between SiC and Mg was found, i.e. [111]_{SiC} // [0001]_{Mg} and (202)_{SiC} // (11 $\bar{2}$ 0)_{Mg}. Experimental results indicate that SiC is more stable than B₄C in the (SiC_w+B₄C_p)/MB15 magnesium alloy matrix composite.

KEY WORDS magnesium alloy matrix composite, B₄C, MgB₂, HREM

金属基复合材料中增强体与基体的界面状态直接决定复合材料的力学性能。目前, 已有许多文献研究了 Al 合金基复合材料的界面反应及其与力学性能的关系^[1,2]。相对于 Al 合金复合材料, 有关 Mg 合金基复合材料微观结构的研究报道还很少。对挤压铸造法制备的 SiC/Mg-

Al 复合材料的研究结果表明, Mg 合金基复合材料具有非常优良的力学性能, 并在汽车及航空航天领域显示出广阔的应用前景^[3]。SiC 是金属基复合材料中最常用的增强体, 它具有非常高的强度及化学稳定性, B₄C 在陶瓷材料中具有最低的密度。结合二者优点, 一种新颖的 SiC 晶须和 B₄C 颗粒混杂增强 MB15 系 Mg 基复合材料被制备出来并显示出优良的力学性能^[4]。本文利用高分辨电子显微镜, 对这种材料的界面反应及微观结构进行了系统的研究, 期望能更深入地了解 Mg 合金基复合材料的微观结构与力学性能之间的关系。

* 国家自然科学基金 59831020 和 59871055 资助项目

收到初稿日期: 2000-01-21, 收到修改稿日期: 2000-07-14

作者简介: 陈玉喜, 男, 1968 年生, 博士生

1 实验方法

复合材料基体采用 MB15 Mg 合金, 其化学成分为 (原子分数, %): Zn 5.0—6.0, Zr 0.3—0.9, 余量为 Mg. B_4C 颗粒和 SiC 晶须的体积分数均为 12%. 复合材料的制备采用真空压力吸铸法, 然后又经过了热挤压.

透射电镜样品的制备过程如文献 [5] 中所述. 电镜观察是在 JEM2010 高分辨电镜上进行的.

2 实验结果与讨论

图 1a 是 SiC 晶须与 Mg 的界面的透射电镜明场像.

从图 1a 可以看出, SiC 晶须的表面粗糙不平, 在上面附着许多纳米颗粒. 图 1b 是沿 SiC 的 $\langle 110 \rangle$ 取向拍摄的高分辨像. 高分辨像显示出一个几何外形规则的纳米颗粒生长在 SiC 的表面. 由于纳米颗粒的几何尺寸太小, 无法从衍射谱中得到它的结构信息. 但高分辨像显示出纳米颗粒的两套面间距分别为 0.24 和 0.21 nm 的晶面, 两晶面间的夹角为 55° . 由此推断, 纳米颗粒应具有面心立方结构, 晶格常数为 0.42 nm. 考虑到在 SiC 表面可能存在的各种相, 确定纳米颗粒为 MgO 颗粒. 因此, SiC 和 MgO 的晶体学取向关系为

$$\begin{aligned} [110]_{\text{SiC}} // [110]_{\text{MgO}} \\ (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{SiC}} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{MgO}} \end{aligned}$$

因为 Mg 的氧化能力是 Al 的 10^8 倍 [6], 所以可以推断在复合材料的制备过程中, 液态 Mg 与 SiC 表面吸附的氧发生如下反应, 从而在 SiC 表面生成 MgO 纳米

颗粒



从图 1b 中还可以看出, MgO 颗粒具有规则的几何外形, 其表面由 4 个 $\{111\}_{\text{MgO}}$ 面和两个 $\{100\}_{\text{MgO}}$ 面组成. 大量的实验观察表明, SiC 表面的 MgO 纳米颗粒都具有相似的几何外形, 因此可以推断, MgO 颗粒的几何外形为截角八面体. 由于某些情况下, MgO 和 SiC 的界面不是平直的 $\{111\}$, 所以 MgO 的几何外形会更加复杂.

图 2a 是附着在 SiC 表面的另一类型界面反应产物的透射电镜明场像, 除了 MgB_2 外, 还存在位于 MgB_2 与 SiC 之间的 MgO 相. 由于 MgO 极薄, 难以观察到, 图中仅示意出其所在位置. 图 2b 是界面反应物与 SiC 的复合电子衍射谱, 经过标定, 可得出 SiC, MgO 和 MgB_2 之间的晶体学取向关系为

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

图 3 是相应的高分辨像. 高分辨像显示出 SiC/MgO 和 MgO/ MgB_2 的界面平直光滑. SiC, MgO 和 MgB_2 各自的密排面 $\{111\}_{\text{SiC}}$, $\{111\}_{\text{MgO}}$ 和 $\{0001\}_{\text{MgB}_2}$ 组成了界面, 预示这两个界面都具有最低的能量. 由于在复合材料的制备过程中, SiC 晶须和 B_4C 颗粒经过了预热和烧结, 而 B_4C 在含氧气氛中 600°C 以上烧结时将发生氧化, 生成玻璃态的 B_2O_3 [7], 在 700°C 左右的制备温度

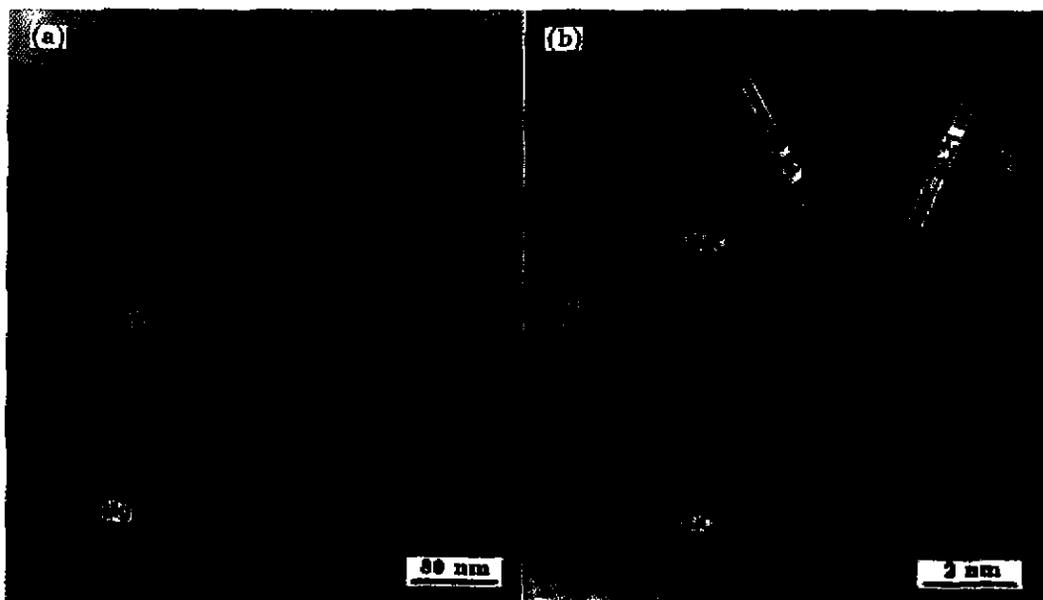


图 1 SiC-Mg 界面处的 MgO 纳米颗粒和沿 SiC $\langle 110 \rangle$ 取向的高分辨像

Fig.1 MgO nanocrystalline particles at SiC-Mg interface (a) and HREM image taken along $\langle 110 \rangle$ zone axis of SiC (b), showing a MgO nanocrystalline particle which is of cubo-octahedral in shape at SiC/Mg interface

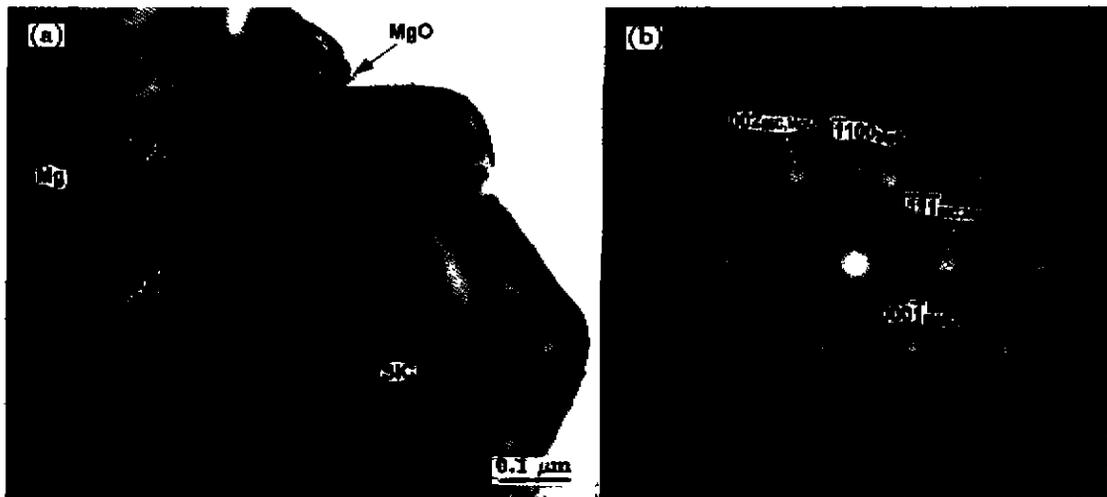


图 2 在 SiC/Mg 界面上共存的 MgB₂ 和 MgO 的明场像以及与 SiC 的复合电子衍射谱

Fig.2 TEM bright field (BF) image of MgB₂ and MgO co-existing at SiC/Mg interface (a) and composite diffraction pattern from SiC, MgB₂ and MgO (b)

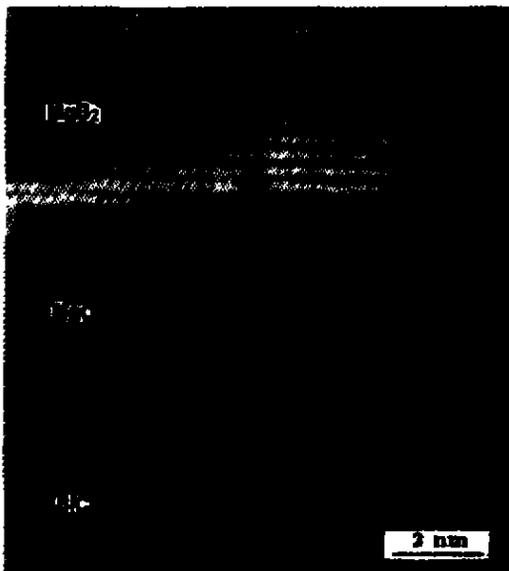


图 3 与图 2 相应的 SiC/MgO 和 MgO/MgB₂ 界面的高分辨像
Fig.3 HREM image of SiC/MgO and MgO/MgB₂ interfaces corresponding to Fig.2

下, 液态的 B₂O₃ 会流动到 SiC 的表面, 进而与液态 Mg 发生反应, 生成 MgO 和 MgB₂.



所以, 经常观察到 MgO 和 MgB₂ 共生在 SiC 的表面, 并且三者间具有固定的晶体学取向关系。

图 4 是透射电镜明场像, 显示化学反应 (2) 导致在两个 B₄C 颗粒之间大量存在的 MgB₂ 相 (图中箭头所指处)。实验观察表明, 在 B₄C 颗粒表面附着的 MgB₂ 相

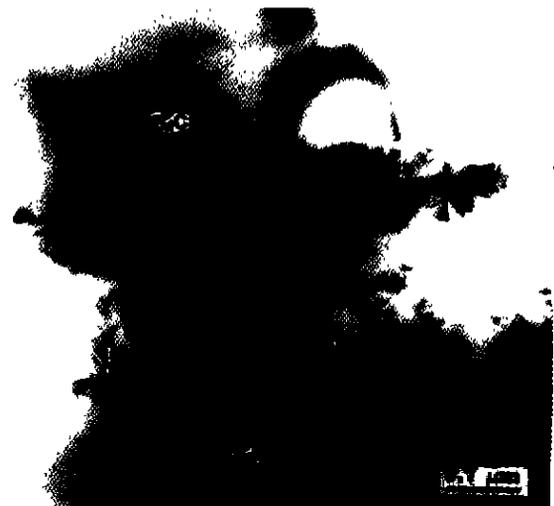


图 4 两个 B₄C 颗粒之间的 MgB₂ 相

Fig.4 TEM BF image of MgB₂ between two B₄C particles (MgB₂ is indicated by arrows)

与 B₄C 之间不存在晶体学取向关系。

研究结果表明, SiC 晶须本身并没有直接参与界面化学反应, 说明 SiC 在 Mg 合金中是稳定的。相反, 在复合材料的制备过程中, B₄C 颗粒的表面被氧化, 并导致了 MgB₂ 和 MgO 的生成, 说明在 Mg 合金基复合材料中, SiC 比 B₄C 更加稳定。

图 5 是沿 MgB₂ 的 [0001] 取向拍摄的透射电镜明场像。结合图 2a 可以推断出, MgB₂ 呈六角盘状几何外形, 其外表面由 2 个 {0001} 基面和 6 个 {1100} 棱柱面组成。MgB₂ 的生长方向即其密排方向 <1120>。根据

Wulff 定理, 可以推断出 MgB_2 相在 Mg 合金中界面能各向异性显著, 其中 2 个 $\{0001\}_{MgB_2, Mg}$ 界面具有最低的能量, 而 6 个 $\{1\bar{1}00\}_{MgB_2, Mg}$ 界面的能量则较高. MgB_2 成为一种原位生成的相, 可作为一种增强体, 有利于提高复合材料的力学性能.

实验观察表明, B_4C 和 Mg 之间不存在晶体学取向关系, 而在 SiC 和 Mg 之间偶而可观察到如图 6 所示的显示二者取向关系的衍射图:



图 5 沿 MgB_2 的 $[0001]$ 取向拍摄的在 Mg 基体中存在的 MgB_2 相的 TEM 明场像

Fig. 5 TEM BF image of MgB_2 within Mg matrix, which was taken along $[0001]$ zone axis of MgB_2

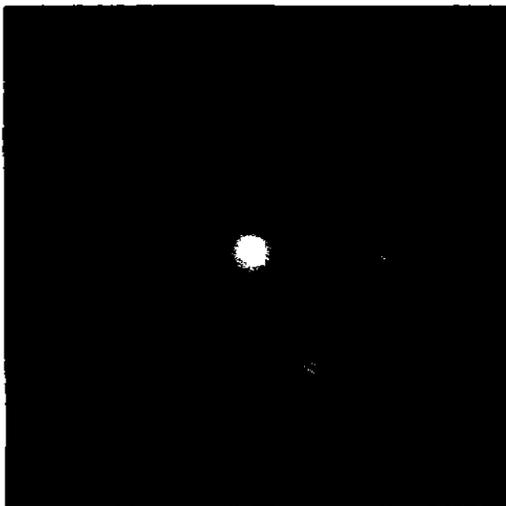


图 6 SiC 和 Mg 的复合电子衍射谱

Fig. 6 Composite diffraction pattern from SiC and Mg

$$[111]_{SiC} \parallel [0001]_{Mg}$$

$$(\bar{2}02)_{SiC} \parallel (11\bar{2}0)_{Mg}$$

SiC 的 $\{220\}$ 面间距是 0.154 nm, Mg 的 $\{11\bar{2}0\}$ 面间距是 0.160 nm, 两者的衍射斑点重叠在一起. SiC 与 Mg 之间是否存在上述固定取向关系尚待进一步观察. 由图 6 可以看出, SiC 和 Mg 的密排面相互平行, 预示着 SiC 和 Mg 之间的界面具有较低的能量. Mg 合金在凝固过程中, 会以 SiC 晶须的表面作为异质形核点, 附着在 SiC 上形核和长大.

3 结论

(1) 在 SiC 晶须的表面经常存在一些呈截角八面体形状的 MgO 纳米颗粒, 其来源是复合材料制备过程中, 液态 Mg 和 SiC 表面吸附的氧发生化学反应所致. 除此之外, SiC 晶须的表面经常存在共生的 MgO 和 MgB_2 . SiC, MgO 和 MgB_2 三者之间存在固定的晶体学取向关系: $[110]_{SiC} \parallel [110]_{MgO} \parallel [11\bar{2}0]_{MgB_2}$ 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{SiC} \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{MgO} \parallel (000\bar{1})_{MgB_2}$. SiC/ MgO 和 MgO/MgB_2 的界面平直光滑, 并由 SiC, MgO 和 MgB_2 各自的密排面 $\{111\}_{SiC}$, $\{111\}_{MgO}$ 和 $\{0001\}_{MgB_2}$ 组成.

(2) MgB_2 也大量存在于 B_4C 的表面和附近区域. 在复合材料中, SiC 比 B_4C 更加稳定.

(3) MgB_2 相呈六角盘状几何外形, 在 Mg 合金中其界面能各向异性显著.

(4) SiC 和 Mg 二者之间可能存在的晶体学取向关系为: $[111]_{SiC} \parallel [0001]_{Mg}$ 和 $(\bar{2}02)_{SiC} \parallel (11\bar{2}0)_{Mg}$.

参考文献

- [1] Pan J, Ning X G, Hu K Y, Ye H Q. *Acta Metall Sin.* 1993; 29: B280
(潘进, 宁小光, 胡魁毅, 叶恒强. 金属学报, 1993; 29: B280)
- [2] Ning X G, Pan J, Hu K Y, Ye H Q. *Philos Mag.* 1992; A66: 811
- [3] Wu K, Zheng M Y, Zhao M, Yao C K, Li J H. *Scr Mater.* 1996; 35: 529
- [4] Zhang X N, Zhang D, Wu R J, Zhu Z G, Wang C. *Scr Mater.* 1997; 37: 1631
- [5] Chen Y X, Cui C Y, He L L, Guo J T, Li D X. *Acta Metall Sin.* 1999; 35: 897
(陈玉喜, 崔传勇, 贺连龙, 郭建亭, 李斗星. 金属学报, 1999; 35: 897)
- [6] Gaskell D R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics.* New York: Hemisphere, 1981: 287
- [7] Wu Z G, Gu M Y, Zhang G D. *J Inorg Mater.* 1997; 12: 370
(吴桢干, 顾明远, 张国定. 无机材料学报, 1997; 12: 370)