## 硼酸镁(铝)晶须增强镁基复合材料中 界面特性对比研究

金培鹏<sup>1,2,3</sup>, 许广济<sup>1,2</sup>, 丁雨田<sup>1,2</sup>, 史训兵<sup>1,2</sup>, 刘孝根<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室 甘肃 兰州 730050;

2. 甘肃兰州理工大学有色金属合金及加工教育部重点实验室 甘肃 兰州 730050;

3. 青海大学建筑工程系 青海 西宁 810016)

摘 要:对硼酸镁(铝)晶须增强镁基复合材料的界面行为进行了对比研究。对复合材料进行了示差扫描量 热分析以及对复合材料中萃取的晶须进行了 X 射线衍射分析,表明在硼酸镁晶须增强 AZ<sup>91</sup>D 镁基复合材料 界面无界面反应产物的生成。通过对硼酸镁晶须增强 AZ<sup>91</sup>D 镁基复合材料界面的键合状况进行分析和讨 论,认为界面的键合是由无反应产物的化学键合、扩散键合及物理键合所组成。另外,根据已有的关于硼酸 铝晶须增强镁基和铝基复合材料界面行为的研究结果,分析得出硼酸铝晶须增强镁基复合材料在硼酸铝晶 须/AZ<sup>91</sup>D 镁合金界面上的反应产物只有 MgO。

关键词:镁基复合材料;晶须;界面;键合

**中图分类号**:TG<sup>14</sup> 文献标识码:A

**文章编号**:1008-858X(2007)04-0032-05

金属基复合材料(MMC)获得强韧化取决 于应力从基体转移到比较强的增强相的能力, 因此,界面是金属基复合材料的重要组成部分, 对 MMC 的性能起到关键性作用。

对于晶须增强镁基复合材料界面研究已有 一些报道。郑明毅对 SiCw/AZ<sup>91</sup> 镁基复合材料 的界面进行了系统研究,发现不存在 Mg、Al、Si 等元素在碳化硅晶须与 AZ<sup>91</sup> 界面的互扩散现 象,即不存在界面扩散结合机制;采用硅胶或酸 性磷酸铝粘结剂的 SiCw/AZ<sup>91</sup> 复合材料中,SiC 晶须与 AZ<sup>91</sup> 基体合金的界面反应物均为 MgO。 而不采用任何粘结剂的 SiCw/AZ<sup>91</sup> 复合材料 中,界面干净,几乎没有任何反应物生成<sup>[1]</sup>。 Sasaki G 等报道了在硼酸铝晶须增强镁基复合 材料的界面上除了 MgO,还有尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 生成<sup>[2]</sup>,但在 Zheng M Y 等的研究中界面上没 有发现尖晶石,界面反应产物只有 MgO<sup>[3]</sup>。 关于硼酸镁晶须增强的镁基复合材料界面 行为的研究尚未见到。鉴于此,本研究小组用 真空气压渗流法所制备的硼酸镁(Mg2B2O5)晶 须增强 AZ91D 镁基复合材料较之 AZ91D 基体 合金弹性模量和抗拉强度有了明显地提高,热 膨胀系数也有了显著下降<sup>[4]</sup>,本文对硼酸镁晶 须增强的金属基复合材料界面行为进行了系统 的检测并与硼酸铝晶须增强镁基复合材料的界 面行为进行了对比分析与讨论。

# 复合材料中 Mg2B2O5w/AZ91D 界面特性的检测

界面特性在应力传递和承载能力上扮演了 非常重要的角色。因此,了解复合材料中 Mg2B2O5w/AZ<sup>91</sup>D界面的特性及键合方式对其 性能的研究有重要意义。为此,本文对复合材料

**收稿日期**: 她 994020031 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w **基金项目**: 中科院 2005 年度"西部之光"人才培养计划项目"硼酸铝(镁)晶须增强镁基复合材料的应用研究" **作者简介**: 金培鹏(1961-),男,甘肃榆中人,教授,博士,主要研究方向: 镁基复合材料,复合材料力学。

中  $M_{g2}B_2O_{5w}/AZ^{91}D$  界面进行了如下的检测。

#### 1.1 复合材料的 DSC 分析

为了进一步探讨在所制备的复合材料中是 否有界面反应产物的形成,在STA449C型同步 热分析仪上对 AZ91D 基体镁合金和所制备的 复合材料进行了 DSC 分析。

图 1 为复合材料的 DSC 曲线,从图中可以 看出,复合材料在 420~438 ℃有一个平移,而 在 574~600 ℃存在一个吸热现象。为了对比, 本文也给出了 AZ<sup>91</sup>D 镁合金的热分析(DSC)曲 线,见图 2。通过比较复合材料与基体合金的 DSC 分析结果可知:平移是由于基体镁合金的 β-Mg17Al12相的固溶,是β-Mg17Al12相分解,向 α-Mg 相固溶所引起的。而吸热现象,是由于 基体镁合金的熔化需要吸收热量所产生的,除 此以外没有发现其他的放热、吸热峰。因而,可 以认为,Mg2B2O5w/AZ91D 复合材料在制备过程 中没有发生界面反应。





Fig-1 DSC curve of as-cast Mq2B2O5w/AZ91 D composite

### 1.2 复合前后 Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 X 射线衍射分析

原始态硼酸镁晶须和1 000 ℃焙烧3 h后硼 酸镁晶须在 D<sup>8</sup>ADVANCE 型X 射线衍射分析仪 上进行 X 射线衍射分析, X 衍射物相分析 (XRD)曲线如图 3 所示。可以看出, Mg2B2O5 晶 须在1 000 ℃下热稳定性良好, 焙烧没有新相生 成, 因而在复合材料中的界面处若有产物生成 并非是由于 Mg2B2O5 晶须分解所致。



图 3 硼酸镁晶须 X 射线衍射图谱 Fig·<sup>3</sup> XRD patterns of the Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> whiskers (a) whisker of the original state (b) whisker sinteredqt 1 000 ℃ for 3h

将真空气压渗流法制备的复合材料用 15%的盐酸萃取,将萃取的 Mg2B2O5 晶须进行 X 射线衍射分析,所得衍射图谱如图 4 所示。 从图谱中可以看出,萃取的 Mg2B2O5 晶须上仅 有 Mg2B2O5 晶须的衍射峰,无其它相的存在,说 明萃取以后的晶须上无界面反应物。



ectronice 如本取后硼酸镁晶须的X射线衍射图谱 Fig.4 XRD pattern of the Mg2B2O5 whisker extracted from the Mg2B2O5 w/AZ<sup>91</sup>D composite

由以上的分析可以看出,在用真空气压渗 流法制备 Mg2B2O5w/AZ91D 复合材料的过程 中,晶须/基体合金界面没有发生化学反应。

## 2 硼酸镁(铝)晶须增强镁基复合 材料中晶须/基体合金界面行为 对比分析和讨论

文献[5]根据文献[6]所提供的热力学数据 对基体合金中元素与硼酸铝之间的反应进行了 热力学估算,得出了如图 5 所示的 B, Mg, Al, Cu 和 Ni 分别与 O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub> 的单位为 mol 反应生成氧 化物的反应自由能( $\Delta G$ )与温度(T)的曲线。 由图可见, Mg 可将 B 和 Al 从氧化物中置换出 来, Al 也可将 B 从其氧化物中置换出来。





潘进<sup>[7]</sup>和 Yao L J<sup>[8]</sup>的研究指出在硼酸铝/ 纯 Al 复合材料中界面十分"干净",没有任何反 应产物的形成。当用含 Mg 的铝合金制备 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>w/(Al – Mg)合金复合材料时,在 基体合金液及复合材料制备过程中混杂有 O<sub>2</sub> 元素时,要发生如下的界面反应,生成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石。

 $9_{Mg} + 9_{Al_2O_3} + 3_{O_3} + 3_{O_3} \rightarrow 9_{MgAl_2O_4} + 4_{B} \qquad (1)$ 

文献[9]对基体合金中, Mg, Al 及 O<sub>2</sub> 与硼 酸铝晶须之间的反应热力学进行了计算,结果 如图 6 所示。由图可见,尽管混杂的氧元素能 够强烈促进界面反应的进行,但并非是界面反 应的必要因素;而 Mg 元素才是影响界面反应 的主要因素。



图 6 Mg、Al 和 AlBO 晶须之间的热动力学计算 Fig·6 Thermodynamic calculation between Mg, Al and AlBO whisker

McLeod<sup>[10]</sup>根据 JANAF 数据库中反应产物 生成自由能和 Al — Mg 二元合金中的活度系数 对 Mg 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的反应随反应温度的不同 与反应产物相平衡时 Mg 的浓度进行的热力学 计算的结果如图 7 所示。由图可见 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 MgO 的形成是一种竞争生长过程。 在含 Mg 量较低的 Al — Mg 合金中,从能量的角 度来看,形成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 较为有利;而当 Mg 元素 的含量较高(>4%)时,从热力学角度来分析更 易形成 MgO。



**图**7 Al-Mg氧化物在 Al-Mg液态合金中的热力 学稳定性

ectrBigCPulheinhodygamiouseabilitylbfrightsMgaxidesdn Ahttp://w —Mg liquid alloys 根据文献[3], Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>晶须与镁合金液在 界面处有可能发生如下的反应:

$$Al_{18}B_4O_{33} + 3Mg \longrightarrow 33MgO + 15Al + B \qquad (2)$$

 $\Delta G_{1073K} = 1.783 \text{kJ/mol of Al}_{18}B_4O_{33}$ 

 $4_{Al_{18}B_4O_{33}} + 33_{Mg} -$ 

 $33_{MgAl_2O_4} + 6_{Al} + 16_B$  (3)

 $\Delta G_{1073K} = -1 \ 128 \text{kJ/mol of } Al_{18}B_4O_{33}$ 

在800 ℃,从热力学来分析,这两个反应 均可进行,但是(2)式的反应自由能较低, 因此形成 MgO 较形成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在热力学上更为 合适。此外,本文采用的基体合金含有 90% 的镁元素,同时采用了真空气压渗流技术制备 复合材料,使得合金熔体在渗流硼酸铝晶须预 制块时卷入的混杂氧大幅度减少,进一步抑制 了反应(3)的进行,使 Al<sub>18</sub> B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> 晶须和 AZ<sup>91</sup>D 合金之间按化学反应式(2)进行界面 反应。

Zheng Mingvi<sup>[3]</sup>等通过对挤压铸造制备的 Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>w/AZ91复合材料在600 ℃热暴露10 h 后对 Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>w/AZ91 界面反应物粒子进行了 选区电子衍射图谱观察,见图 8a。图 8a 是包括 界面反应物大颗粒和界面反应物微小颗粒的选 区电子衍射图谱。在图 8b 上除了可以看到一 系列大颗粒的选区电子衍射图谱,还可以看到 微小颗粒的不完整的点衍射环谱。所有这些衍 射图谱都非常接近立方 MgO 相(a=0.42 nm)的 图谱,说明了界面反应物中大颗粒和微细颗粒 均为 MgO。通过以上的分析和讨论,可以认为 在真空气压渗流制备过程中形成的界面反应物 也只有 MgO。





在本文用真空气压渗流法制备的 Mg2B2O5 w/AZ91D 的镁基复合材料中,基体合金中 Mg> 90%,Al≈10%,从图 6 来看,Mg 和 Al 从热力学 角度分析均能与 2MgO •B2O3 中的 B2O3 进行反 应,但从 TEM,DSC 及对萃取的硼酸镁晶须的 XRD 分析来看无界面反应产物的形成,而所制 备的复合材料得到了增强。分配;为\*Mg2B2O5 Elect w/AZ91D 复合材料的界面键合状态作如下的

分析和讨论。

在固体表面,质点排列的周期重复性中断, 使处于表面边界上的质点力场对称性破坏,表 现出剩余的键力而使固体的表面处于较高的能 量状态,但系统总会通过各种途径来降低这部 分过剩的能量,这将导致表面质点的极化、变 形成,重排并引起源来晶格发生畸变。MgO、Al2O3 和B2O3 等氧化物中原子结合键由离子键和共 价键所组成,其中离子键分别占 73%、63%和 44%<sup>[11]</sup>。

Weyl<sup>[12]</sup>指出对于这些氧化物来讲,由于 O<sup>2-</sup>具有大的离子半径和高的极化倾向,氧化 物表面的金属阳离子由表面向内部发生位移, 而外层是O<sup>2-</sup>离子,阳离子被氧的阴离子所屏 蔽,从而形成一表面的双电层。因此,可以推测 在Mg2B2O5 w/AZ91D 复合材料中晶须/基体合 金界面的键合状态如下:

1)AZ<sup>91</sup>D 镁合金液与 Mg2B2O5 晶须相接触 时,由于在 Mg2B2O5 晶须表面为 O<sup>2-</sup>离子所屏 蔽,而 MgO 的结合能约为1 000 kJ/mol,从而使 得 Mg 合金熔体中的 Mg<sup>2+</sup>阳离子可直接与晶须 表面 O<sup>2-</sup>离子直接结合而形成 Mg-O 结合键 而产生很强的化学结合力。Humenik 和 Kingery<sup>[13]</sup>早期的工作认为,液态金属对氧化物 的润湿与氧化物表面氧的阴离子的反应有关, 在氧化物表面液态金属的粘着功随金属氧化物 形成标准自由能的增加而增加,液态金属与氧 的亲和力越强,它对氧化物的润湿性越好,界面 键合力也越强。

2)在晶须/基体合金界面处, Mg2B2O5 晶须 表面的原子与基体中的原子的电子场的交互作 用,在 Mg 原子的诱导作用下, 引起晶须中氧、 镁及硼原子的电场发生变化, 将使得接近镁原 子的氧及硼原子近邻密度增大, 尽管没有反应 产物的形成, 但将促进 Mg2B2O5 晶须与 AZ91D 基体合金之间物理结合的形成。

## 3 结 论

1)对用真空气压渗流技术制备的复合材料 中 Mg2B2O5 w/AZ91D 的界面, DSC 和 XRD 进行 的分析,表明在界面处无界面反应产物的存在。 文中分析认为界面的键合是由无反应产物的化 学键合、扩散键合及在晶须表面处晶须中的原 子与邻近基体中原子电场相互作用而产生物理 键合所组成;

2)对于 Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> w/AZ<sup>91</sup>D 复合材料而言, 在 Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>晶<sub>6</sub>五上形成细密而又均匀的 (C)1994-2021 China Academic Journal MgO 反应层,有文献指出,MgO 或类似的氧化 物,由于它们具有与金属基体及氧化物纤维形 成强原子间结合键的能力,而加强复合材料中 界面的结合。但是在合金熔体中的 Mg 在界面 处与 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶须发生反应生成 MgO 时, 伴随发生了较大的体积膨胀<sup>[14]</sup>,将在界面上产 生残余应力,同时由于体积膨胀,使刚形成的 MgO 相与晶须在初始阶段形成的结合键断裂, 有可能形成具有新的相边界的孤立的细小晶 粒,这有可能是 Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> w/AZ91 复合材料的 伸长率低<sup>[3]</sup>的原因之一。

感谢青海省科技厅对本项目给与的配套资 金。

#### 参考文献:

- [1] 郑明毅.SiCw/AZ91 镁基复合材料的界面与断裂行为
  [D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,1999.
- [2] Sasaki G, Yoshida M.Pan J.Fuyama N.et al Mechanical properties and microstructure of magnesium alloys composites fabricated by casting[J]. Mater.Sci.Forum, 2000, (350-351), 215 -220.
- [3] Zheng M Y, Wu K, Liang M, et al. The effect of thermal exposure on the interface and mechanical properties of Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33w</sub>/ AZ<sup>91</sup> magnesium matrix composite [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, (372):66-74.
- [4] 史训兵.真空气压渗流法制备硼酸镁晶须增强镁基复合 材料的试验研究[D].兰州:兰州理工大学,2007.
- [5] 毕刚,王浩伟,吴人洁,等,硼酸铝晶须增强ZL<sup>109</sup>Al复合 材料的界面反应性[J].材料工程,2000,(1):27-30.
- [6] 叶大伦.实用有机物热力学数据手册[M].北京:冶金工 业出版社,1981.
- [7] 潘进,宁小光,胡魁毅,等.硼酸铝晶须增强 Al 复合材料的性能及界面结构[J].金属学报,1993,29(6B):280-286.
- [8] Yao L J. Fukunaga H. TEM study on the interfacial reaction of Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>/Al composites[J]. Scripta Materialia, 1997, 36(11): 1267-1271.
- [9] Bi Gang, Wang Haowei, Wu Renjie, High temperature DSC study On interfacial reaction of aluminum borate whisker reinforced aluminum alloys[J]. Trans. Nonferrous Metal Soc. China, 1999, 9(4):785-790.
- [10] McLeod A D. Gabryel C M. Kinetics of the growth of spinel. MgAl2O4. on alumina particulate in aluminum alloys containing magnesium [J]. Metall Trans, 1992, (23A): 1279-1282.
- [11] 周玉.陶瓷材料学[M].哈尔滨.哈尔滨工业大学出版 社,1995.
- lectfonic Priblishing House. An Hight reserved. [Mattp://w Chicago:University of Chicago press, 1953.

(下转第72页)

## Summary of Magnesium, Magnesium Resources and Magnesium Materials

WU ZHi-ming, MA Pei-hua

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract The development situation of magnesium resources in salt lake brine in China is very serious. The first problem is the large amount, the magnesium amount in saline brine as the by-product of potassium extraction by Qinqhai Salt Lake Group is three times larger than the total amount as the by product of sea-salt production in whole China; the second is the lack of bulk magnesium products, the smelting magnesium enterprises and magnesia manufacturers with the magnesium from sea-salt production as the raw material retreated gradually from the trade competition in the whole world under the impact of the exploitation of magnesium carbonate minerals in China. As to the magnesium carbonate minerals, magnesites are mainly used for magnesia refractory materials whose output and the productivity in China is premier in the world.Furthermore, the industry of the magnesia refractory materials is beginning to get strong with benign development Dolomites are mainly used for metal magnesium materials, the proportions of whose output and the productivity in China are much larger in the world, and it is trying to be stronger. The situation of magnesium chemical materials is small and weak clearly compared with the other two magnesium materials, and its relative development is dependent on the fact whether the products can be produced into series and scales primarily. The magnesium resource in salt lakes of China is excessive and even becomes "magnesium disaster" But this resource can be used as the high quality raw material for producing magnesium chemical materials for its cheap price and low-impurity content So, an increase of investment in relative fields should be given.

Key words Magnesium ; Magnesium resource ; Magnesium material

(上接36页)

[13] Humenik Jr K. Kingery W D. Metal-Ceramic Interactions [J]. J. Am. Ceram. Soc, 1954, 37(1): 18-23.

[14] Zhong W M, L 'ESP? RANCE G, SU? RY M. Interfacial Reac-

tions in Al-Mg(5083)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>p composites during fabrication and remelting [J] · Metall · Mater · Trans · [J] · 1995, (26A): 2625-2634.

## Comparison of the Interface Characteristics of the Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>w/AZ<sup>91</sup>D and Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>w/AZ<sup>91</sup>D Reinforced Magnesium Matrix Composites

JIN Pei-peng<sup>1,2,3</sup>, XU Guang-ji<sup>1,2</sup>, DING Yu-tian<sup>1,2</sup>, SHI Xun-bing<sup>1,2</sup>, LIU Xiao-gen<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology,

Lanzhou, 730050, China; 2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing,

Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050, China;

3. Department of Civil Engineering, Qinghai University, Xining, 810016, China)

Abstract The interfacial behaviors of the Mg2B2O5 and Al18B4O33 whiskers were investigated in this paper. The composites were characterized by DSC and the whiskers extracted from the composites were characterized by XRD. The results showed that there were no interfacial reaction products at the interface of Mg2B2O5 w/AZ91D reinforced magnesium composite. By analysis and discussion of the bonding status at the interface of such composite, it is believed that the bonding of the interface is composed of the chemical bonding without reaction products, diffusion bonding and physical bonding. Based on the literature relating on the interface behaviors of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites, it is indicated that the product at the interface of Al18B4O33 whisker reinforced magnesium and aluminum composites of Al18B4O33 whisker reinforced magnes