

SiC_p 增强体表面改性对铁基复合材料组织性能的影响

汪 翔

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

丁厚福

(合肥工业大学 合肥 230009)

文 摘 为了改善粉末冶金方法制得的 SiC_p/Fe 复合材料性能,采用化学镀的方法,成功地在 SiC_p 表面沉积镍,考察了颗粒表面改性对铁基复合材料组织性能的影响。结果表明,镀镍层的作用明显:第一,阻碍了 SiC_p/Fe 界面的过度反应以及 Si 原子向基体中的扩散;第二,镀镍层的存在改善了颗粒与基体的界面状况,使得颗粒能够更好地发挥增强体的作用。

关键词 金属基复合材料,化学镀,微观组织

Microstructure and Performance of Iron Based Composites Reinforced by SiC Particles with Deposition

Wang Xiang

(Aerospace Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Ding Houfu

(Hefei University of Technology Hefei 230009)

Abstract Metal Ni is successfully coated using electroless plating on SiC particles reinforcement to improve performance of SiC/Fe composites by powder metallurgy. Effects of deposited Ni coating on microstructure and performance of the composites are investigated. Experimental results show that the coating Ni would prevent excess interaction of SiC with Fe and diffusion of atom Si into Fe-matrix, improve interface of particle-matrix, and make SiC more stable in the Fe-matrix.

Key words Metal matrix composite, Electroless plating, Microstructure

1 引言

为了改善金属基体与增强体之间的润湿性,控制界面反应以形成良好的界面结合,国内外的学者做了大量的工作。对于在长纤维上沉积薄膜覆盖层已发展了不少技术,如化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、喷镀和喷射、溶胶—凝胶(SOL-GEL)等。而在短纤维和颗粒增强体表面沉积覆盖层的方法则不多,这主要是由于短纤维和颗粒在处理过程中不易分散,纤维越短小,颗粒越细,越易发生团聚;

同时,短纤维和颗粒比表面积大,对表面处理也带来许多困难。金属基复合材料的研究主要集中在 Al、Ti、Cu、Zn 等基体上,Fe 基复合材料是目前国内外加紧开发的一种新型复合材料^[1]。采用粉末冶金方法可以制得高强度和良好耐磨性的 SiC_p/Fe 复合材料,我们对其强度、韧性、耐磨性进行了较为系统的研究,讨论性能与基体成分、增强体尺寸与含量、SiC_p 表面改性及粉末冶金工艺之间的关系。本文主要对 SiC_p 表面进行了化学镀镍,着重考察了颗粒表

收稿日期:2000-10-17

汪翔,1976 年出生,硕士,主要从事先进复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2001 年 第 4 期

— 49 —

面改性对铁基复合材料组织性能的影响。

2 实验方法

2.1 实验材料

2.1.1 基体材料

基体材料选用工程实际应用最为广泛的 Fe - Cu - C 合金, Fe - Cu - C 合金粉组分配比如表 1。

表 1 基体组分配比

Tab.1 Composition of mixed matrix powder

% (质量分数)						
Fe	Cu	C	Si	P	S	酸不溶物
余量	3	0.8	0.18	0.015	0.013	0.06

2.1.2 SiC_p 表面改性

在平均粒径为 38 μm 的 SiC_p 表面进行化学镀镍,工艺路线为:SiC_p 表面清洗 活化 敏化 镀镍 清洗干燥。采用次磷酸钠为还原剂,在酸性镀液中进行。镀液配方:硫酸镍 25 g/L;次磷酸钠 24 g/L;丁二酸 16 g/L;苹果酸 24 g/L 及添加微量稳定剂。工艺条件:pH 4.5~pH 5.5,温度 50 。镀镍层厚度为 0.5 μm~1.5 μm,图 1 为电玉粉镶嵌的镀镍 SiC_p,白亮层为镍。

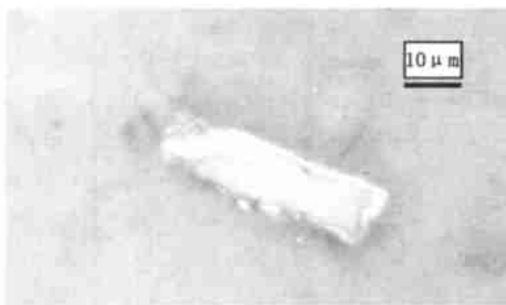


图 1 SiC_p 表面的镀镍层

Fig. 1 Ni coating on SiC particle

2.2 复合材料的制备与性能测试

将镀镍和未镀镍处理的两种 SiC_p 与 Fe 基体粉经:配料 混料 压制成型,复合材料中 SiC_p 占 5 % (质量分数),分别在 1 000 、1 050 、1 100 氢气保护下进行烧制。烧结而成的试样粗磨后,加少量的金刚石研磨膏小心抛光、洗净,用 3 % 的硝酸酒精溶液腐蚀,在日本产 OLYMPUS 金相显微镜下分别放大 150 倍、300 倍观察。材料的弯曲强度在 CSS—2205 型电子万能试验机上进行。试样的尺寸为 40

mm ×5 mm ×5 mm,加载速度为 0.5 mm/min,断口在 ASM-SX SEM-EDS(SHIMADZU)下观察,并用能谱仪对 SiC_p 与 Fe 基体的界面及附近区域进行探测。

3 实验结果及分析

3.1 基体组织的观察与分析

将基体材料在 1 000 、1 050 、1 100 进行等温烧结,得到的合金组织均为:片状珠光体 + 铁素体 + 少量石墨,图 2 所示的是在 1 000 烧结后的组织。观察发现,1 050 时由于烧结温度较高,Fe、C、Cu 原子扩散更充分,烧结致密度提高,形成的珠光体量也较 1 000 多。珠光体的量增多,基体的各项力学性能都得到提高。

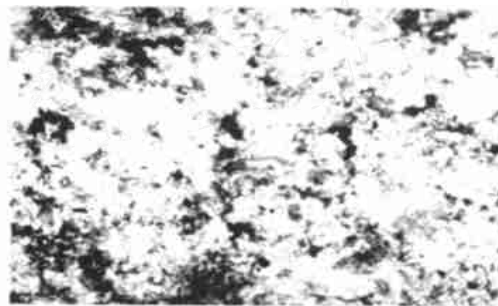


图 2 在 1 000 烧结的 Fe 基体合金的显微组织 150 ×

Fig. 2 Optical micrographs of sintered Fe-alloy

对于 SiC_p/Fe 复合材料,由于加入了第二相颗粒,对基体的显微组织产生了显著影响。结果表明, SiC_p 表面不进行任何处理时,烧结温度越高,珠光体含量反而有所下降,在 1 050 烧结,环绕 SiC_p 形成类似于“牛眼”状的组织,如图 3 所示。而表面经化学镀镍处理过的 SiC_p 加入后,同炉 1 050 烧结,基体组织未发生明显变化,如图 4 所示仍为珠光体 + 少量铁素体 + 残留石墨。

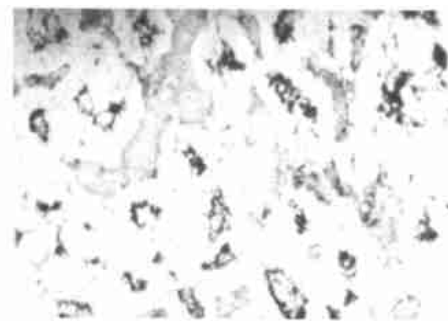


图 3 在 1 050 烧结的未镀镍 SiC_p/Fe 复合材料显微组织 150 ×

Fig. 3 Micrograph of uncoated SiC_p/Fe composite



图4 在1 050 烧结的镀镍 SiC_p/Fe 复合材料显微组织 300 \times

Fig. 4 Micrograph of $(\text{SiC}_p)_{\text{Ni}}/\text{Fe}$ composite, sintered at 1 050

由于在烧结过程中,未镀镍 SiC_p 与基体在界面处发生了反应^[1,2]:



Si 是强石墨化元素,随着反应的进行, Si 原子不断向 Fe 基体中扩散,由于 Si 的作用, C 原子发生了偏聚,这样, SiC_p 周围的 Fe 基体中已化合的 C 发生贫化,冷却到室温后得到珠光体的量变少。烧结温度越高,反应越剧烈,进入到基体中的 Si 原子越多,上述 Si 元素的不利影响越大,实际上 SiC_p 对周围基体起到间接合金化的作用。

粉末冶金方法制备金属基复合材料过程中,原子之间存在大量的扩散,其中 C 原子在整个烧结过程中的扩散行为是非常重要的。在较低温度下,原始混合粉中的石墨已开始向 Fe 基体中扩散, C 原子由于尺寸较小,扩散激活能也很小,在 Fe 基体中的扩散系数较高,因而扩散速度很快。从 1 000 烧结后的基体组织来看,如图 2,石墨扩散进入基体形成化合碳在低于 1 000 就基本完成。

低温下未镀镍 SiC_p 基本上不与 Fe 基体反应,温度高于 1 000 ,反应逐步开始并随烧结温度的提高而加剧,这时,已扩散进入基体的化合态的 C 又逐步析出,在更高温度(1 100),析出的量增多,而形成大块的片状的石墨,如图 5 所示。这与原始粉中加入的石墨形态完全不同,这时基体组织绝大部分为铁素体,珠光体的含量很少。所以, C 原子在整个烧结过程中,进行了“一进一出”的过程。

对于经镀镍处理的 SiC_p 增强 Fe 基复合材料,由于镀镍层的存在,阻碍了 Si 原子的扩散, Si 元素的宇航材料工艺 2001 年 第 4 期

影响区很小,对基体未起到不利的合金化作用,故复合材料基体的组织与未强化 Fe - Cu - C 基本一致,基体仍保持良好的性能。



图5 在1 100 烧结未镀镍 SiC_p/Fe 复合材料显微组织 300 \times

Fig. 5 Micrograph of uncoated SiC_p/Fe composite sintered at 1 100

研究发现,镀镍层的阻碍作用随温度的进一步提高而削弱,在高于 1 100 ,镀镍层已不能阻止 SiC_p 与 Fe 基体之间的反应。1 100 时,从显微组织上看,镀镍处理的与未镀镍的基体差不多,都有大片状的石墨形成,因此我们把 SiC_p/Fe 复合材料的烧结工艺定在 1 000 ~ 1 100 之间。

3.2 弯曲强度及断口分析

1 000 和 1 050 时烧结, SiC_p 表面镀镍与未镀镍的 Fe 基复合材料的弯曲强度比较,如表 2 所示。结果表明, SiC_p 的加入,镀镍与未镀镍的效果明显不同,与基体合金相比,镀镍 SiC_p/Fe 复合材料的增强效果明显;而表面未经化学镀镍处理的 SiC_p 对 Fe 基体不但未能起到增强作用,反而减低了基体的强度。同时发现,随着烧结温度的提高,基体合金与镀镍 SiC_p/Fe 复合材料的强度都有所提高,但未镀镍 SiC_p/Fe 复合材料则表现相反。

表 2 Fe 基体合金与 SiC_p/Fe 复合材料的性能比较

Tab. 2 Mechanical properties of Fe-alloy and SiC_p/Fe composites			MPa
材料	抗弯强度 ^{bb}		
	1 000	1 050	
Fe 基体	369	394	
Fe 基体 + SiC_p	278	253	
Fe 基体 + 镀镍 SiC_p	392	438	

由于金属基复合材料基体与增强体之间存在一

定尺寸的反应界面,我们在对弯曲断口形貌分析的同时,对 SiC_p 剥落后留下的孔洞进行观察,发现孔洞尺寸较原始 SiC_p 大,这可能是由于较弱的反应层也随 SiC_p 一起剥落,在离孔洞不远的基体上进行能谱分析。结果表明,1 050 烧结,未镀镍 SiC_p 容易剥落,如图 6 所示 A 处能谱硅峰明显,见图 7,从图 7 中可以看出,孔洞周围基体中存在 Si 元素,这说明未镀镍 SiC_p 与 Fe 基体存在一定的反应,反应形成的硅铁相是脆性的, Si 元素是促进石墨化元素,在颗粒周围聚集生成了石墨,即反应形成脆且局部疏松的弱界面,在断裂过程中容易从基体中剥落下来,形成孔洞。对于镀镍处理的 SiC_p ,则不易剥落,同样在离颗粒不远的基体上(如图 8 上所示 B)打能谱,谱线中 Si 元素几乎不易发现,见图 9,这是由于镀镍层的存在, Si 元素的扩散受到阻碍。 SiC_p 与镍在高温下同样会发生反应,形成镍硅相,镍硅相一经形成, Si 元素继续向 Fe 基体中扩散必须穿越界面层。B. S. Terry 等人^[3]也认为在 SiC_p 表面镀镍或镍铜,形成镍和铜的氧化物与硅化物,可以阻碍 SiC_p 继续溶解于 Fe 基体中。

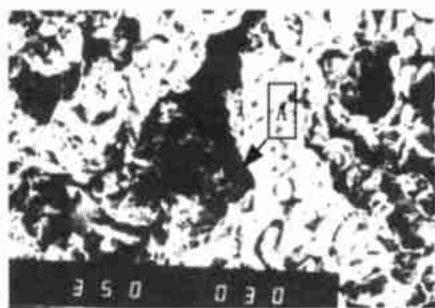


图 6 未镀镍 SiC_p/Fe 复合材料的弯曲断口形貌

Fig. 6 Fractograph of uncoated SiC_p/Fe composite bending specimen

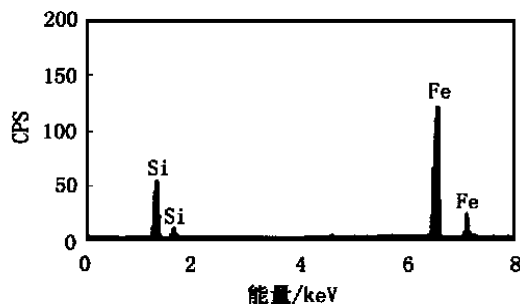


图 7 图 6 中 A 处能谱

Fig. 7 EDX of part A



图 8 镀镍 SiC_p/Fe 复合材料的弯曲断口形貌

Fig. 8 Fractograph of $(\text{SiC}_p)_{\text{Ni}}/\text{Fe}$ composite bending specimen

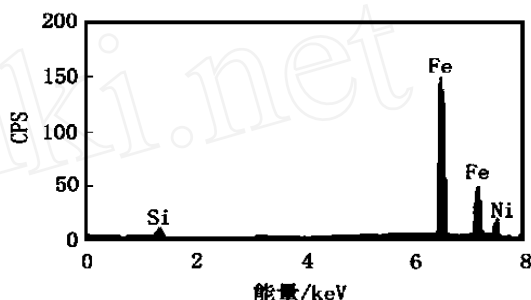


图 9 图 8 中 B 处能谱

Fig. 9 EDX of part B

从对 SiC_p/Fe 复合材料断口形貌的观察与分析来看, SiC_p/Fe 复合材料的界面结合是比较复杂的, 存在强界面结合区域和弱界面结合区域。在弱界面结合区域, 界面结合强度弱, 界面不能有效地传递载荷而发生界面脱粘形成空洞, 这在未镀镍 SiC_p 增强型中发现较多, 如图 6 所示。在强界面结合区, 界面结合强度高, 基体能够很好地把持住 SiC_p , 如图 8 所示。

根据 SEM 观察的结果, 可以由位错理论对其进行解释。当界面的结合强度较低时, SiC_p/Fe 界面处大量位错会使界面分离而形成微孔, 对于 SiC_p/Fe 复合材料, 由于 SiC_p 表面未经处理, 在烧结过程中, 将有部分的 SiC_p 与 Fe 基体在接触处发生反应, 反应将生成脆性的硅铁相, 同时生成游离态的石墨, 界面处的石墨相当于一个微孔。由于微孔的大量存在, 使得作用在后续位错上的排斥力大大降低, 在外力作用下, 使得位错可以迅速地推向新形成的微孔或消失于原来已存在的微孔中, 从而使得微孔不断长大。界面处镀镍层的存在, 提高了增强体与金属基

体之间的界面结合强度,也不易产生游离态的石墨,因此,界面附近不易产生微孔,从而提高 Fe 基体对 SiC_p 的把持能力,这是该类复合材料具有优异耐磨性能的保证。

4 结论

(1) 用化学镀镍的方法可以对颗粒及短纤维表面进行改性,镀镍层的作用有二:第一,阻碍了 SiC_p/Fe 界面的过度反应以及 Si 原子向基体中的扩散;第二,镀镍层的存在,提高了增强体与金属基体之间的界面结合强度。

(2) 未镀镍 SiC_p/Fe 复合材料由于界面反应较

为严重,界面结合不好;同时,由于 Si 原子的扩散,改变了 SiC_p 周围的显微组织,使得复合材料的性能降低。镀镍 SiC_p/Fe 复合材料性能则明显优于基体合金。

参考文献

- 1 Kalogeropoulou S et al. Relationship between wettability and reactivity in Fe/SiC system. Acta. Metall. Mater., 1995; 43 (3): 907 ~ 912
- 2 Kurokawa K et al. Reactivity of sintered SiC with metal. In: Sintering '87, Elsevier Applied Science, 1987: 1 397 ~ 1 402
- 3 Terry B S et al. Assessment of the reaction of SiC powders with iron-based alloy. Journal of Mat. Sci., 1993; 28: 6 779 ~ 6 784

(上接第 14 页)

22 Tobin E, Magida M, Krim S, Kishner M. Design, fabrication and test of a meter-class reaction bonded SiC mirror. In: SPIE 1995 Inter. Symposium on Silicon Carbide Materials for Optics and Precision Structures, 1995, San Diego, California, USA

23 Michel D G. Silicon carbide mirror cryogenic distortion testing. In: SPIE 1994 Inter. Symposium on Cryogenic Optical Systems and Instruments, 1994, Orlando, Florida, USA

24 Robb P, Charpentier R, Lubarsky S V, Tolstoy M N, Evteev G V, Khimich Y P. Three mirror anastigmatic telescope with a 60-cm aperture diameter and mirror made of silicon carbide. In: SPIE 1995 Inter. Symposium on Silicon Carbide Materials for Optics and Precision Structures, 1995, San Diego, California, USA

25 Petrovsky G T, Tolstoy M N, Lubarsky S V, Khimich Y P, Robb P. A 2.7-meter diameter silicon carbide primary mirror for the SOFIA telescope. In: SPIE 1994 Inter. Symposium on Advanced Technology Optical Telescope, 1994, Kona, Hawaii, USA

26 Pickering M A, Taylor R L, Keeley J T, Graves G A. Chemically vapor deposited silicon carbide (SiC) for optical applications. In: SPIE 1989 Inter. Symposium on Space Optical Materials and Space Qualification of Optics, 1989, Orlando, Florida, USA

27 Gela J S, Taylor R L. Large scale fabrication of lightweight Si/SiC LIDAR mirrors. In: SPIE 1989 Inter. Symposium on Space Optical Materials and Space Qualification of Optics, 1989, Orlando, Florida, USA

28 Gela J S, Desai H D, Taylor R L, Olson S E. Thermal stability of CVD-SiC lightweight optics. In: SPIE 1995 Inter. Symposium on Silicon Carbide Materials for Optics and Precision Structures, 1995, San Diego, California, USA

29 Gela J S, Taylor R L. Rapid fabrication of lightweight ceramic mirror via chemical vapor deposition. Appl. Phys. Lett., 1989; 54(25): 2 512 ~ 2 514

30 Keski-Kuha R A M, Osantowski J F, Leviton D B, Saha T T, Wright G A, Boucarut R A, Fleetwood C M, Madison T J. Chemical vapor deposited silicon carbide mirrors for extreme ultraviolet applications. Opt. Eng., 1997; 36(1): 157 ~ 161

31 Shih C J, Ezis A. The application of hot-pressed silicon carbide to large high-precision optical structures. In: SPIE 1995 Inter. Symposium on Silicon Carbide Materials for Optics and Precision Structures, 1995, San Diego, California, USA