

# Ni-SiC复合镀层在高温条件下抗氧化和耐磨性能机理的研究

南京航空学院复合镀研究点

李士嘉 孙光涛

## 前言

Ni-SiC复合镀层,作为一种新型的耐磨镀层在国外已有十多年的研究历史<sup>[1]</sup>。特别是在一些动力机械的发动机制造中,用它作为气缸内壁的镀层,已获得广泛应用<sup>[2]</sup>。一般研究者认为,由于SiC颗粒在镍基架中的弥散,提高了镀层的机械强度和耐磨性。1979年我们在某靶机发动机铸铝气缸上镀复了125 $\mu$ m的Ni-SiC镀层,经过两次试车,证明其耐磨性较同样厚度的硬铬层要好得多<sup>[3]</sup>。1980年,我们又将这种镀层镀复在某种航空发动机的某热端零件的易磨损部位上,经过300小时的长时间试车,证明在800℃温度下,该镀层仍具有良好的耐磨性<sup>[4]</sup>。复合镀层高温工作下的耐磨机理,一般认为是在高温下,弥散强化作用仍然存在,是弥散相阻止基架金属重结晶所致<sup>[5,6]</sup>。为了探索Ni-SiC镀层的高温耐磨机理,我们首先研究了镀层在高温下的氧化行为以及高温处理前后,镀层组织的变化情况。

## 实验及结果

实验工作包括三个方面:一、进行氧化试验,将纯镍与Ni-SiC两种镀层进行对比,分别计算它们的氧化速度;二、观察高温处理(800℃,恒温4小时)前后,Ni和SiC镀层组织的变化;三、用俄歇电子能谱和电子探针分析鉴别变化后组织的组成。

氧化试验的试片用GH-140材料制成。试片尺寸为25×25×1mm,试片表面镀层的厚度控制在0.10~0.15mm之间。每批试验均将镀过的两种试片各9块,称重( $G_0$ ),然后放入空气炉中,在800℃下保温4小时后取出,冷却至室温,再称重( $G_1$ )。设 $S$ ( $\text{cm}^2$ )为试片表面积的总和, $t$ 为保温的时间,则

单位面积上氧化增重 $W_+$

$$= \frac{G_1 - G_0}{S} \quad (\text{mg}/\text{cm}^2)$$

$$\text{氧化速度平均值 } K = \frac{W_+}{t} \quad (\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h})$$

我们曾进行过多批氧化试验,发现氧化速度有明显的规律性。兹择其中某批试验结果为例,将两种镀层各9个试样按 $K$ 值由小到大排列,示于图1。

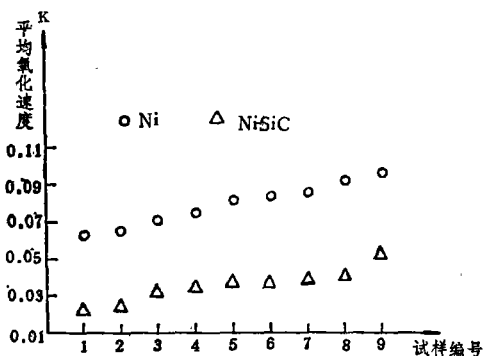


图1 两种镀层的氧化速度

由图1可知,含3%SiC的Ni-SiC复合镀层的抗氧化性较纯镍要好得多。

高温处理前后,Ni和Ni-SiC的显微结构,也发生了不同的变化。其中电镀纯镍在常温下具有柱状晶粒结构,经800℃4小时保温处理

后, 晶粒明显变得粗大(图2)。对于Ni-SiC复合镀层, 常温下SiC颗粒均匀地弥散在Ni基架中(图3)。当这种镀层经800℃4小时保温处理后, SiC的弥散相已不复存在, 而是在靠近镀层外表面附近, 富集着一层不规则的网状结构物质, 而靠近基体金属一侧, 则几乎无夹杂物(图4)。如将Ni-SiC复合镀层镀在不锈钢试样上, 常温时, 将镀层剥下, 再将剥下来的单独Ni-SiC复合镀层经800℃4小时保温处理后, 同样发现弥散相消失, 而在镀层与空气接触的两侧, 均富集有一层不规则的网状结构物质, 在镀层中间, 只有少量的夹杂物(图5)。

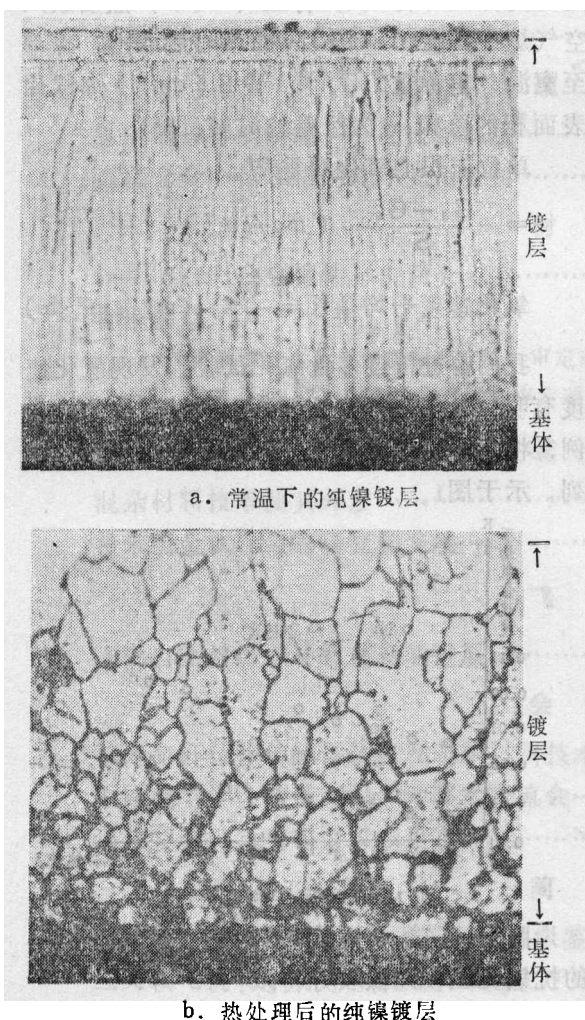


图2 热处理前后纯镍镀层断面显微图 ( $\times 400$ )

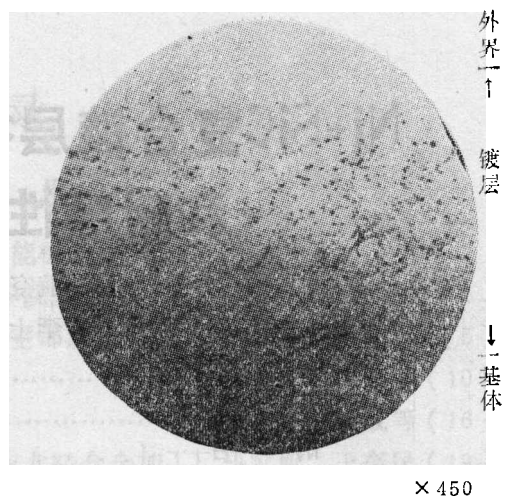


图3 常温下的Ni-SiC镀层  
(SiC颗粒均匀地弥散在镍基架中)

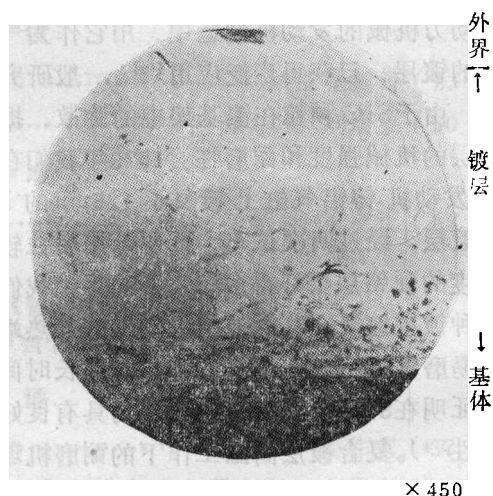


图4 热处理后的Ni-SiC镀层  
(SiC弥散相已不复存在, 新产生的网状结构物质向镀层外表面富集)

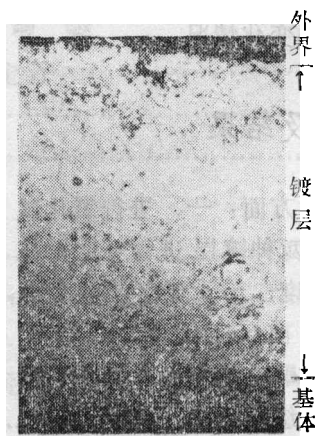


图5 单独的Ni-SiC镀层在热处理后的断面图  
(SiC弥散相已不存在, 新产生的网状物质向镀层两侧富集)

为了查明Ni-SiC在高温热处理后镀层外表面附近新生成的一层不规则网状物的组成，我们对在800℃温度下，恒温4小时的Ni-SiC镀层用多功能电子能谱仪进行了表面化合物类型的分析，结果表明：该镀层表面存在着结合能为856.4电子伏特的NiO和结合能为103.2电子伏特的SiO<sub>2</sub>（图6）。

又用电子探针针对镀层断面进行成分分析，同样确定了镀层边缘附近的一层不规则网状物为SiO<sub>2</sub>，而且从镀层外表面算起，分布深度可达30mμ左右（图7）。

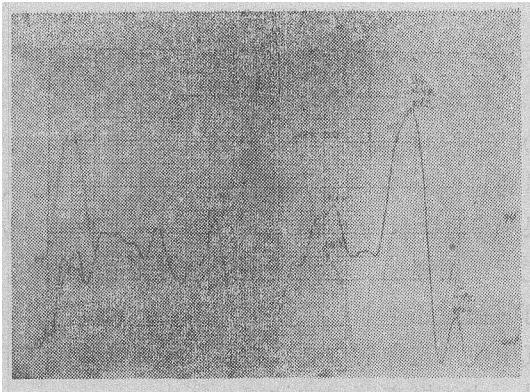
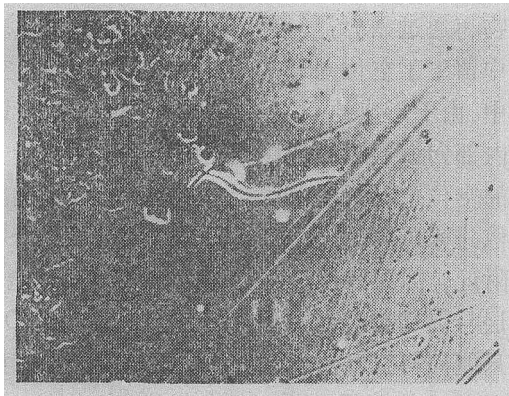
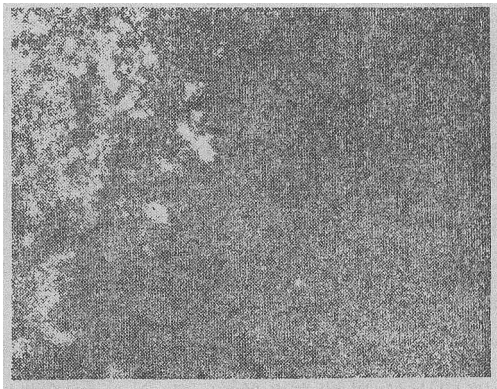


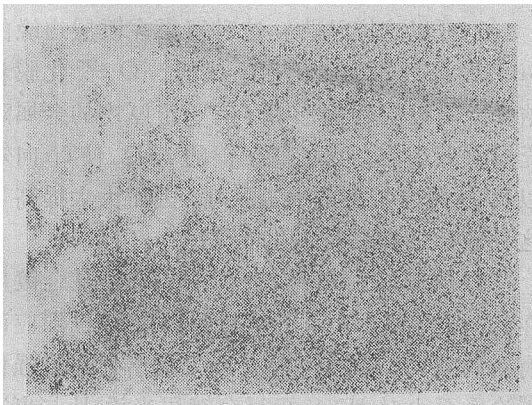
图 6 经热处理后的 Ni-SiC 镀层  
表面俄歇电子能谱图



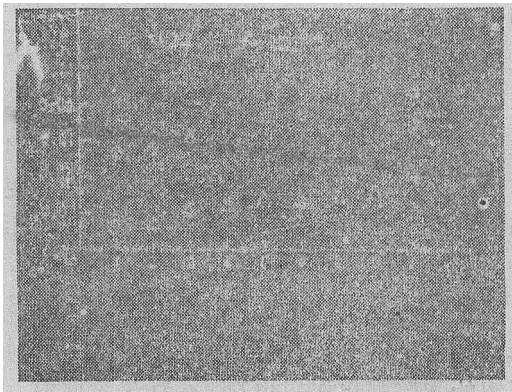
a. 二次电子图象  
×1300



b. Si-KαX射线扫描图  
×1300



c. O-KαX射线扫描图  
×1300



d. 二次电子图象  
×720

图 7 经热处理后 的Ni-SiC 镀层断面电子探针成分分析及形貌图

## 讨 论

1. 经多次实验证明: Ni-SiC 复合镀层在 800℃ 时的抗氧化能力, 只有 SiC 在镀层中的含量超过 2.5w/o 时, 才明显地优于纯镍镀层。如果 SiC 的含量为 1w/o 左右, 则其耐磨性可能仍优于纯镍镀层, 但抗氧化能力则与纯镍相仿, 有时甚至还不如纯镍镀层。因此, 在高温下大气中使用这种镀层时, 必须严格保证 SiC 的含量, 才能提高镀层的抗氧化能力。

2. 根据俄歇电子能谱表面分析结果, 在 800℃ 下, Ni 和 Ni-SiC 镀层表面上的镍, 均被氧化成为 NiO, 而 Ni-SiC 镀层表面上还存在着 SiO<sub>2</sub> 化合物。

3. 镍的再结晶温度为 320℃<sup>[7]</sup>。当具有柱状晶粒组织 (图 2a) 的纯镍镀层在 800℃ 下恒温 4 小时后, 镍原子获得了充分的活动能力, 发生重排而形成新的晶粒, 加上缩小晶界的总面积, 降低晶界的总表面能是一种热力学自发的转变。因而, 晶粒互相吞并而变粗大, 冷却后, 形成了如图 2b 所示的粗大晶粒。

4. Ni-SiC 复合镀层中的 SiC 颗粒, 原本是镍镀层中的机械夹杂物 (图 3)。在通常情况下, SiC 的化学反应性很小, 单独存在时, 即使在高温下也不会与氧起作用, 因而常用于制造耐火材料和加热元件。但在镍存在的条件下, 加热至 650℃ 时, SiC 就逐渐变得不稳定<sup>[8]</sup>, 在 1100℃ 纯氧作用下, Ni-SiC 复合镀层中的 SiC 被氧化成 SiO<sub>2</sub> 和碳的氧化物<sup>[9]</sup>, 在本实验中, 同样证明了在 800℃ 的空气炉中恒温 4 小时后, 即使在较深层中的 SiC 也会逐渐变成 SiO<sub>2</sub>。我们认为, 这可能是由于镍的催化作用所引起的。

5. 在高温下, 由于 SiC 颗粒发生变化, SiC 在镍基架中的弥散相逐渐消失, 因而 SiC 对金属镍的弥散强化作用也随之消失。此时, 和纯镍一样, 镍基架的再结晶, 同样是不可避免的。随着镍基架中晶粒增大, 由 SiC 转化而生成的 SiO<sub>2</sub> 被驱赶至晶粒周围, 形成了网状物。

有趣的现象是: 网状物富集的方向明显地朝着镀层与空气相接界的一侧, 而不是镀层与基体相接界的一侧。

这种现象似乎可借用金属中原子扩散理论的空位原理来说明<sup>[10]</sup>。这种理论认为, 在任何温度下, 晶体中都有一定的空位浓度存在, 如果一个原子在空位近旁, 它就可能跳进空位中, 而这个原子原来所占的位置变成了空位, 其它的原子也可能来占领这个新的空位。可以设想, Ni-SiC 在 800℃ 的温度下, SiC 受 Ni 的催化作用而变得很不稳定, 分解成为 Si 和 C 原子, 其中 C 原子与镀层外界通过晶界扩散进来的氧气化合成气态氧化物, 所生成的气态氧化物再通过晶界, 向镀层外界逸散, 在镍基架中留下了空位, Si 原子就迁移到了这些空位中。由于形成的 CO<sub>2</sub> (或 CO) 不断地从镀层内部向镀层边缘迁移, Si 原子借助 C 原子留下的空位也不断地由镀层内部向边缘富集, 与扩散进来的氧结合成 SiO<sub>2</sub>, 分布在镀层外表面附近。如果镀层镀在基体上, 则 CO<sub>2</sub> 只能朝镀层与空气相接界的一侧逸出。因此, SiO<sub>2</sub> 也只能向与空气相接界的一侧扩散富集。如果是单独的镀层, 两面与空气接界, SiO<sub>2</sub> 就朝两面富集。图 4 和图 5 实际上分别代表了这两种情况。当然, 这种宏观现象如何正确地用微观理论来解释, 还有待进一步研究。

6. 可以这样认为: 这种富集在镀层边缘的 SiO<sub>2</sub> 密集区和镍氧化后生成的 NiO 氧化膜相结合, 使镀层外侧形成了有一定厚度的金属陶瓷层或玻璃体, 它堵塞了镍的晶界, 使 Ni 向外以及 O<sub>2</sub> 向内扩散的通道被堵, 因而大大提高了这种镀层的高温抗氧化能力。

7. 根据以上分析, 关于 Ni-SiC 复合镀层在 800℃ 的高温下具有优良耐磨性的机理应该有新的认识。许多文献资料上提出的弥散强化理论, 至少对 Ni-SiC 复合镀层来说是与事实不相符的。我们认为, 不是别的, 正是镀层表面形成的这层有一定厚度的金属陶瓷层才是在高温下, 产生优良耐磨性的真正原因。

# 航空用维纶材料代棉应用研究

航空部纺织材料应用研究室 周以琰

## 一、前言

六十年代,我国不少军工产品均使用棉布,仅513厂飞机罩每年使用量即达数十万米,使用的3×4棉帆布重量大,抗水性差,易霉烂,经不起日晒、夜露、雨淋的使用条件,寿命甚短,在南方湿热条件下,半年即告霉烂。加之我国棉布资源有限,价格比维纶贵,某些军用长绒棉还要进口,这就使我们考虑到研制维纶材料代棉的课题。维纶乃五十年代工业化生产的合成纤维,其性能似棉,故人称合成棉花,质轻(比重为1.26~1.30,棉为1.54),强度高(普通维纶纤维相对强度为4~6.5g/den,棉相对强度为3.0~4.9g/den),尤其重要的是具有耐酸、碱、盐、有机溶剂及海水的腐蚀性,



8.可以得出结论:高温下Ni-SiC复合镀层外表面形成的NiO与由内部富集至镀层边缘附近的SiO<sub>2</sub>相结合而生成的有一定厚度的金属陶瓷层,在高温下,既有抗氧化又有在高温下耐磨损的双重作用。

9.根据本研究所得的结论,为在高温条件下寻找性能更为优越的,既抗氧化又耐磨损的新型镀层提供了新的途径。

本文中的显微照片系本院504教研室黄美珍同志及宣传部伯中禄同志所摄。俄歇电子能谱图照片系物理教研室蔡云良同志所摄。并蒙南京化学工业公司南京化工研究院能谱组、机械工业部上海材料研究所进行了俄歇能谱及电子探针结构分析。

在本实验进行的过程中,还得到教室内外许多同志的协助与关心,在此向他们表示衷心的感谢。

耐气候老化性特好,又不霉烂,且价格低廉,作为工业用途是很适宜的。以它代棉后可以扬长避短,克服棉纤维的缺陷,发挥维纶的优越性,提高产品性能和质量,延长产品寿命,并能为国家节约资财。因而我们自69年起即开始了维纶材料的研制及应用研究。根据飞机罩性能要求提出了材料技术指标,协助研制和复验,做了一些实际的试验工作。

## 二、对草绿维纶防水布的应用研究

首先对我们与上海纺织部门共同研制成功的草绿维纶防水布和053三防棉布进行基本性能、工艺性能对比试验合格后,又系统地进行了:外场使用试验,人工加速老化试验及自然曝晒试验,从而加速了以维纶代棉的推广应



## 参 考 文 献

- [1] Metzger, W., und Ott, R., Galvanotechnik, 61 (1970), Nr. 12, 998-1003.
- [2] Huebner, H., und Ostermann, A., Galvanotechnik, 67 (1976), Nr. 6, 452-458.
- [3] 李士嘉等, 航空工艺技术, 1980.5, 24-26.
- [4] 南京航空学院 复合镀研究点, 航空工艺技术, 1981.6, 17-20.
- [5] Sinha, P. K. and et al, Plating, 1973, 57.
- [6] Greco, V. P., et al, Plating, 1968, 250.
- [7] 机械工程手册, 第11篇, 11-49.
- [8] Greco, V. P., et al, Plating, 1969, 262-270.
- [9] Stott, F. H., and Ashby, O. J., Corrosion Science, 1978, 183-198.
- [10] 冯端等编著, 金属物理, 科学出版社(1964).