

颗粒包覆对 Al_2O_3 / 青铜复合材料界面结合模式及性能的影响*

Influence of Metallic Coatings of Al_2O_3 Particles on the Interface Structural Models and Properties of Al_2O_3 -Bronze Composite

王玉林 万怡灶 赵乃琴 成国祥 董向红 (天津大学材料科学与工程系)

Wang Yulin Wan Yizao Zhao Naiqin Cheng Guoxiang Dong Xianghong
(Department of Materials Science and Engineering, Tianjin University)

[摘要] 采用化学镀的方法在 Al_2O_3 颗粒表面包覆镍或铜,研究了颗粒包覆对 Al_2O_3 / 青铜复合材料界面结合模式及性能的影响。XRD 结果表明,包镍后,复合材料的界面有化学反应发生,生成 Ni_2Al_3 相,复合材料的界面结合强度因此而增加;包铜后,复合材料的界面无化学反应发生,但因机械锁合作用加强,也使复合材料的界面结合加强。颗粒包覆使复合材料的界面结合模式改善。研究表明, Al_2O_3 颗粒表面包覆镍或铜对复合材料的致密度和力学性能(硬度、拉伸强度和耐磨性)有较大的影响。

关键词 化学镀 金属基复合材料 Al_2O_3 颗粒 青铜 界面结合模式

[Abstract] Al_2O_3 particles were coated with nickel or copper by means of electroless plating technique in this study. The influence of metallic coatings of Al_2O_3 particles on the interface structural models and properties of Al_2O_3 -bronze composite was studied. XRD results indicated that a intermetallic compound Ni_2Al_3 existed at the interface of the nickel-coated Al_2O_3 -bronze composite due to a chemical reaction, thus increasing the interfacial bonding strength. Copper-coated Al_2O_3 -bronze composite, without chemical reaction, also exhibited some increased interfacial bonding strength due to a tighter interlocking between matrix and coated reinforcement. Furthermore, composite with coated particles had better interfacial structure than that had uncoated ones. Results showed metallic coatings on the surface of Al_2O_3 particles could greatly affect the density, hardness, tensile strength and wear resistance of the composite.

Keywords electroless plating metal matrix composites Al_2O_3 particles bronze inter-face structural model

1 前言

近年来,人们对纤维增强复合材料的界面研究得较多^[1~3],而对颗粒增强复合材料界面的研究相对较少,其实,颗粒复合材料的界面对复合材料的性能也有非常显著的影响^[4]。

在颗粒复合材料的研制过程中,除了选择合适的基体和外加颗粒外,也采取基体合金化、对外加颗粒进行包覆等方法改善其界面。 Al_2O_3 /青铜是最近开发出的耐磨复合材料,为改善其界面结构,本文尝试用化学镀的方法在 Al_2O_3 颗粒表面包覆一层镍或铜,以期提高 Al_2O_3 /青铜复合材料的综合性能。

2 材料制备及实验方法

2.1 Al_2O_3 颗粒的化学包覆

用包覆镍或铜的 Al_2O_3 颗粒增强的复合材料分别记为 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Ni}}$ /青铜和 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Cu}}$ /青铜。表面包覆的工艺流程为:除油 催化(包括敏化和活化) 化学镀。

2.2 复合材料的制备

复合材料按以下工艺流程制取:配料 混粉 初压 初烧 复压 复烧 复合材料。

增强颗粒为郑州产 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,平均粒径为 $20\mu\text{m}$;基体为 6-6-3 青铜粉,平均粒度为 $50\mu\text{m}$ 。化学成分(wt%)为 Zn-6.54, Sn-6.72, Pb-3.06, 其余 Cu。将 Al_2O_3 颗

粒以10%的体积与基体混合,其中对包覆后的 Al_2O_3 颗粒,先测出铜或镍的含量,然后以 Al_2O_3 颗粒占10vol%计算复合粉的用量。混料在滚筒式混料机内干混4h。烧结工艺数为:初压压力220MPa,初烧温度930,复压压力180MPa,复烧温度900,无压烧结时间为1.5h,真空度保持为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa。

2.3 实验方法

X射线衍射(XRD)试验在2038型X射线衍射仪上进行,复合材料的致密度采用排水法测定。复烧后的复合材料加工成7mm×7mm×25mm的试样,于MM-200型磨损试验机上进行耐磨性试验。试验条件为:干摩擦,对摩环材料-GCr15(硬度为HRC60),外圆直径40mm,转速200r/min,载荷70N。以试样的体积损失衡量其耐磨性。磨损表面用日立X-650型扫描电镜观察。复合材料的强度在WE-30型液压万能材料试验机上测量。硬度用HAUSER维氏硬度计测量,保持时间为25s。强度试验在Instron电子拉伸试验机上进行。

3 实验结果及讨论

3.1 颗粒包覆对复合材料界面结合模式的影响

直接反映复合材料界面结合模式的是界面结合强度。但与纤维增强复合材料相似,要直接测量其界面结合强度困难极大^[4],不过界面剪切强度能在很大程度上表征复合材料的界面结合强度^[5]。本试验所测的 Al_2O_3 /青铜、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Cu}}$ /青铜和 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Ni}}$ /青铜复合材料的界面结合(剪切)强度分别为180MPa、200MPa和250MPa。可见,镍包覆使界面结合强度大幅度上升,铜包覆也使界面结合强度有所上升。

为了了解 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Cu}}$ /青铜和 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Ni}}$ /青铜复合材料的界面结合状况,实验分别将包覆镍和包覆铜的

Al_2O_3 颗粒于930℃烧结1.5h后进行了X射线衍射(XRD)试验,结果如图1所示。由图1a可见,除了Ni和 Al_2O_3 的衍射峰外,还有 Ni_2Al_3 的衍射峰,说明镍和 Al_2O_3 在共同烧结时发生了化学反应,该反应可写成^[6]: $\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1}{2}[\text{Al}]_{\text{Ni}} + \frac{1}{2}[\text{O}]_{\text{Ni}}$ 。即 Al_2O_3 分解,产生的Al、O原子固溶于镍中,从而形成了金属间化合物 Ni_2Al_3 。这说明 Al_2O_3 颗粒表面包覆镍后,使复合材料的界面结合从简单的机械结合跃升为化学结合。界面反应使 Al_2O_3 与镍以化学键紧密结合。另一方面,由于镍与青铜基体通过互扩散形成Cu-Ni固溶体,又使镍与Cu-Ni固溶体、青铜基体与Cu-Ni固溶体紧密连接。这样就形成了一种复杂的多层界面结合模式,即 Al_2O_3 - Ni_2Al_3 -Ni单质-Cu-Ni固溶体-基体,这种界面可用图2a所示的模型描述。其界面已不再是基体与 Al_2O_3 颗粒之间的界面,而存在四层界面,这四层界面都能紧密结合,从断口情况看,最薄弱的是 Al_2O_3 颗粒与金属间化合物 Ni_2Al_3 之间的界面。由此可认为, Ni_2Al_3 层很薄或者不连续。其中,连接 Ni_2Al_3 与Cu-Ni固溶体的镍单质层的厚度随原始镍包覆层的厚度、烧结温度与时间而变化,有时甚至完全消失,而成为三层界面的结合模式。无论怎样, Al_2O_3 颗粒包镍从总体上改善了复合材料的界面结构,从而大幅度提高了复合材料的宏观界面结合强度。

由图1b知, Al_2O_3 颗粒与铜层未发生界面化学反应,即 Al_2O_3 颗粒表面包覆铜后,复合材料的界面结合仍然属于机械结合,但与包镍相似,界面结合强度也有提高。其原因在于:对未包覆的颗粒,在烧结过程中,仅基体颗粒软化和部分熔化,难于使 Al_2O_3 颗粒完全被基体所包围,从而形成了不完整的界面结构模式,其模型如图2c所示。实际上,其交界处往往存在孔隙,其界面结构松散,机械互锁作用很弱,孔隙的大小取决于 Al_2O_3

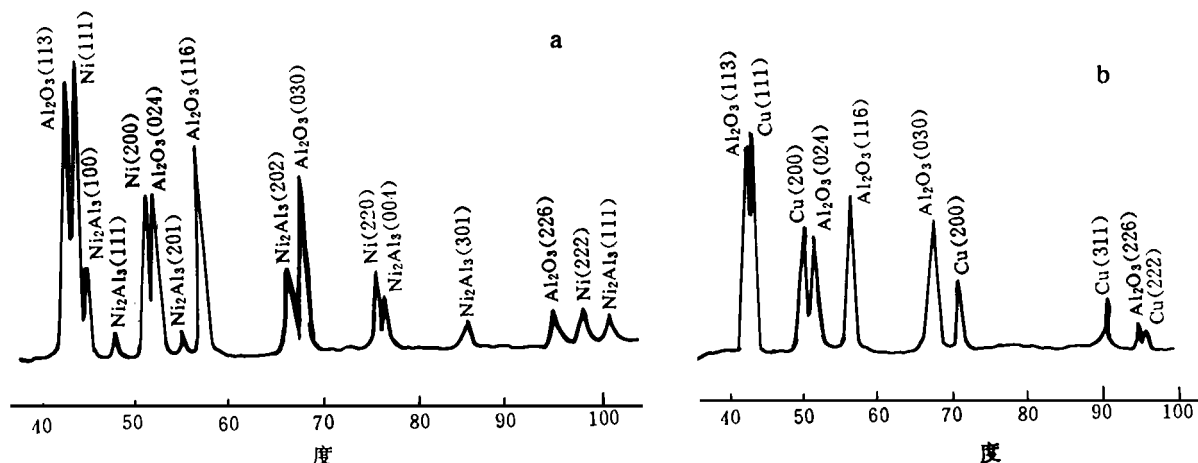


图1 X射线衍射图谱 a-包镍 Al_2O_3 ; b-包铜 Al_2O_3

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of a nickel-coated Al_2O_3 (a) and copper coated Al_2O_3 (b)

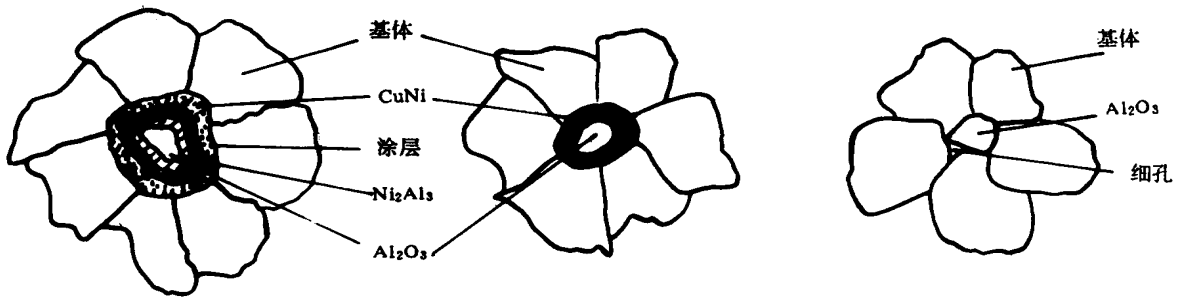


图 2 复合材料的界面结构模型 a- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Ni}$ / 青铜; b- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Cu}$ / 青铜; c- Al_2O_3 / 青铜

Fig.2 Interface structural model of composite a- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Ni}$ /Bronze; b- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Cu}$ /Bronze; c- Al_2O_3 /Bronze

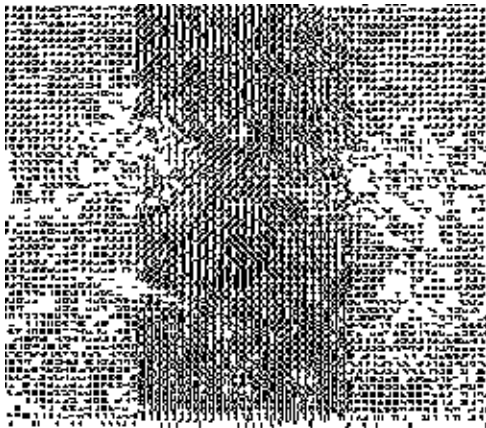


图 3 包铜后的 Al_2O_3 颗粒形貌

Fig.3 SEM photograph of copper coated Al_2O_3 particles

颗粒的大小、烧结温度与时间、初压与复压压力的大小。而化学镀铜层基本均匀分布于整个 Al_2O_3 颗粒的表面 (见图 3), 而且 Al_2O_3 颗粒在镀前预处理的碱化 (粗化) 过程中表面已变得粗糙, 可使基体深深嵌入于 Al_2O_3 颗粒表面的凹陷处, 进一步增加了机械锁合作用。此外, 烧结时, 镀铜层易与青铜基体发生充分的互扩散, 使镀铜层与青铜基体几乎溶为一体, 这样便形成了一种双层界面的结合模式, 即 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 单质-基体, 其界面结构模型示于图 2b。由于这两层界面均较完整, 结合紧密, 所以表现为包铜后, 复合材料的宏观界面结合强度明显提高。同样, 镀铜层也可能随烧结温度的提高和时间的延长而消失, 但界面的完整性不会受到破坏。

3.2 颗粒包覆对复合材料性能的影响

对不同复合材料性能测试结果列于表 1。可以看出, 用化学包覆后的 Al_2O_3 颗粒增强复合材料, 其各项性能均明显提高。可见, 界面结构的改善提高了复合材料的性能。其中, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Ni}$ / 青铜复合材料因界面结合强度最高, 其致密度、硬度和拉伸强度最高, 耐磨性最好。 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Cu}$ / 青铜次之, 但较未包覆的 Al_2O_3 / 青铜好得多。

表 1 Al_2O_3 颗粒包覆对复合材料性能的影响

Table 1 Influence of metallic coatings of Al_2O_3 particles on the properties of Al_2O_3 bronze composite

材料	硬度 HV	拉伸强度 MPa	磨损量 mm^3	致密度 %
青铜基体	116	175	9.30	98.8
Al_2O_3 复合材料	148	72	3.51	90.6
包铜 Al_2O_3 复合材料	158	111	3.00	96.3
包镍 Al_2O_3 复合材料	196	141	2.60	95.4

Al_2O_3 颗粒的表面包覆主要通过以下两种机制改善复合材料的性能。(1) 表面化学镀铜或镀镍可以改变 Al_2O_3 颗粒表面的物理和化学状态, 使 Al_2O_3 颗粒与基体容易均匀混合^[7], 克服了颗粒的偏聚现象。这可从图 4 的断口形貌看出: 颗粒未包覆的复合材料中 (图 4a) 颗粒有聚集现象, 但包覆后 (图 4b), 颗粒分布均匀。(2) 更主要的是颗粒包覆后, 使得复合材料的界面结合模式改善, 界面结合强度提高, 硬度和拉伸强度都随之提高; 而未包覆的复合材料, 其界面是裂纹的滋生地, 必使材料的强度降低。此外, 颗粒包覆铜或镍使之与基体的浸润性改善, 再加之铜、镍层与青铜基体的扩散反应, 因此, 颗粒包覆使复合材料的孔隙减少, 致密度增加。

颗粒包覆引起界面结合强度的增加是提高耐磨性的直接原因。如文献 [8] 报导, 因未包覆的 Al_2O_3 颗粒与基体结合较弱, 颗粒极易从基体中剥落而在基体中留下孔洞, 其磨损形式是磨粒磨损加氧化磨损和轻微的粘着磨损, 但以磨粒磨损为主。颗粒包覆后的复合材料, Al_2O_3 颗粒与基体结合良好, 因而不易脱落, Al_2O_3 颗粒紧嵌于基体中, 颗粒是被逐渐磨碎的。其磨损形式虽是以磨粒磨损为主, 但磨粒细小, 磨损条件得到改善。而且, 界面结合强度越高, 磨损条件越有利, 耐磨性也越

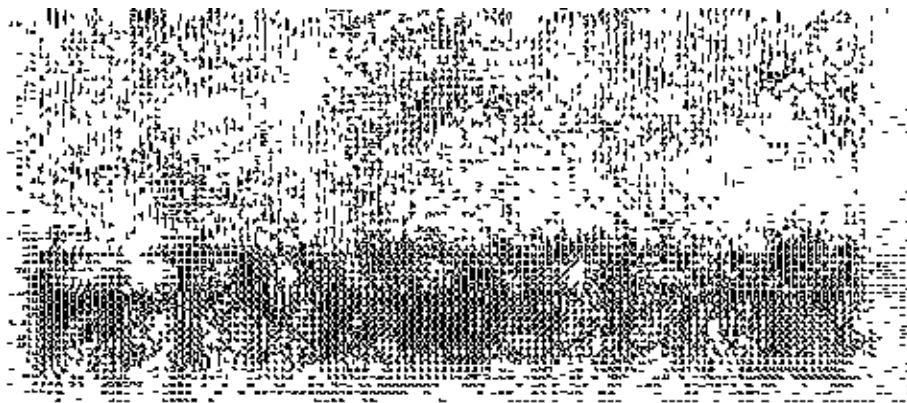


图4 复合材料的断口形貌 (a) Al_2O_3 /青铜, (b) $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Ni}}$ /青铜

Fig.4 Fractograph of composite (a) Al_2O_3 /Bronze, (b) $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Ni}}$ /Bronze

好。

4 结论

(1) $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Ni}}$ /青铜复合材料在烧结过程中,界面会发生化学反应,其产物为 Ni_2Al_3 ,使复合材料的界面从机械结合上升为化学结合,从而大幅度增强了复合材料的界面结合。

(2) $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Cu}}$ /青铜复合材料在烧结过程中,界面虽无化学反应,但因机械互锁作用加强,也使复合材料的界面结合增强。

(3) Al_2O_3 颗粒表面包覆镍或铜可改善复合材料的界面结合模式。

(4) 颗粒包覆可减少 Al_2O_3 /青铜复合材料的孔隙,提高致密度,大幅度提高其硬度、拉伸强度和耐磨性。

参考文献

- 1 Wang H F, et al. J Mater Res, 1978, 9 (2): 498
- 2 Tasi M Y, Morton J. Mechanics of Materials, 1992, 13 (2): 117
- 3 孙守金. 机械工程材料, 1992, 16 (5): 12
- 4 Rohatgi P K et al. Mater Sci Eng, 1993, A, 162: 163
- 5 冼杏娟. 力学进展, 1992, 22 (4): 464 81
- 6 Arsenyeva I P, et al. Proceedings of the 3rd international school on sintered materials, New Delhi, December 6 ~ 9, 1983: 1
- 7 Warriar K G K, et al. Powder Metallurgy, 1986, 29: 65
- 8 王玉林, 万怡灶, 成国祥. 材料工程, 待发表

* 国家教委博士点基金资助项目

收稿日期: 1997.6.23

王玉林, 男, 1941年5月生, 教授, 天津大学常务副校长, 联系地址: 天津大学 (邮编 300072)

(上接第45页)

这就是数据库的恢复。恢复机制是否行之有效也是数据库系统性能的一个重要指标。

目前大型数据库管理系统均提供了良好的故障恢复机制,如磁盘镜像、联机备份、联机存档、转储等。而 xBASE 家族产品在这方面还是一个空白,用户必须自己编程实现。

6 结论

微机类数据库管理系统如 xBASE 产品,只能属于(最小)关系系统,它们把主要能力放在了不断提高程序运行速度和提供良好的应用开发环境上,这当然也很

重要,但它还应该继续向关系完备系统靠拢,提供关系完整性、安全性、并发控制、恢复等机制,以进一步方便用户,同时也进一步提高产品的竞争力。因为 SYBASE、ORACLE、IN-FORMIX 等大型数据库产品早已是关系完备系统,正在向全关系系统过渡。因此,我们在选择关系数据库管理系统时,一定要考虑微机类数据库管理系统的缺陷。从技术发展的角度来看,选择大型工作站、服务器类数据库管理系统,在今后很长一段时间内是可以保证使用要求的。因此在建立数据库时,应考虑选择如 SYBASE、ORACLE、IN-FORMIX 等大型数据库产品作为数据库管理平台最为合适。