

自蔓延高温合成制备 Ni_3Si 基复合涂层及其性能^{*}

牛牧野^{1,2}, 毕秦岭¹, 朱圣宇¹, 杨 军¹, 刘维民¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用自蔓延高温合成法制备了 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 和 $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ 两种 Ni_3Si 基复合涂层, 研究了两种涂层材料的相组成和微观结构。结果表明, 两种涂层材料的基体相均为高温相 $\beta_3-\text{Ni}_3\text{Si}$; 同时由于后者具有更高的绝热温度, 其晶粒尺寸显著小于前者, 从而使 $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ 合金涂层具有更高的显微硬度。摩擦学研究表明, 两者在干摩擦和水润滑条件下的磨损机理相似, 但是在硫酸溶液条件下由于发生了不同的摩擦化学反应, 因此其磨损机理不同, 后者具有更好的抗磨损性能。

关键词: Ni_3Si 基复合涂层材料; 自蔓延高温合成; 摩擦学性能

中图分类号: TB 39

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)05-0100-05

Fabrication of Ni_3Si -based Composite Coatings by Self-propagating High Temperature Synthesis Technique and the Properties

NIU Mu-ye^{1,2}, BI Qin-ling¹, ZHU Sheng-yu¹, YANG Jun¹, LIU Wei-min¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The phase compositions and microstructures of $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ and $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ composite coating fabricated by self-propagating high temperature synthesis (SHS) technique were investigated. The results show that the matrix phases of the two composites are both the high temperature phase $\beta_3-\text{Ni}_3\text{Si}$, and the adiabatic temperature of the formation of $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ coating is higher than that of $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ coating. Therefore, the grain size of $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ coating is smaller than that of $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ coating, and $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ coating has a higher microhardness. The tribological studies show that the wear mechanisms of the two composites are similar in dry friction and water lubrication. However, they are different in sulfuric acid solution, which is related to the different tribochemical reaction, and thus the $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ coating has a better wear-resistant performance.

Key words: Ni_3Si -based composite; self-propagating high temperature synthesis; tribological property

0 引 言

金属间化合物具有优异的高温力学性能, 抗氧化和耐腐蚀等性能, 被广泛用作新型高温结构材料。但是由于金属间化合物的脆性严重制约了其实用性。1979 年日本的 Aoki 和 Izumi 发现硼的加入可以显著提高金属间化合物 Ni_3Al 的塑性, 这一成果为改善金属间化合物的脆性提供

了可能性^[1]。 Ni_3Si 作为一种金属间化合物, 具有比 Ni_3Al 更高的强度, 反温度/强度效应(强度随温度提高而增加, 在 700 °C 达到顶点), 良好的抗氧化和抗腐蚀等性能, 是一种极具发展潜力的新型高温结构材料, 然而与其它金属间化合物一样, 室温脆性严重制约了其实用性。1990 年 Takasugi 等人发现 Ti 的加入显著改善了 Ni_3Si

收稿日期: 2012-09-11; 修回日期: 2012-09-21; 基金项目: * 国家自然科学基金(51075383)

作者简介: 牛牧野(1982—), 男(汉), 河南平顶山人, 博士生; 研究方向: 金属间化合物复合涂层材料

网络出版日期: 2012-09-26 16:46; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120926.1646.005.html>

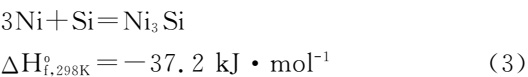
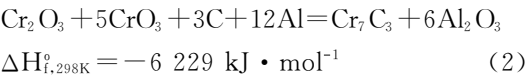
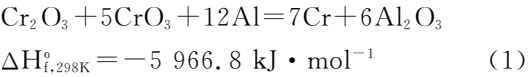
引文格式: 牛牧野, 毕秦岭, 朱圣宇, 等. 自蔓延高温合成制备 Ni_3Si 基复合涂层及其性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 100-104.

的韧性,其作用机理为晶界强化^[2]。随后,研究者们发现不同的合金元素对 Ni₃Si 均有增强增韧作用,例如: B、Nb、Cr、C 等^[3-12]。碳化物具有高的硬度,高熔点和高的弹性模量,因此可以作为 Ni₃Si 基材料的强化相。

文中采用自蔓延高温合成法制备 Ni₃Si 基复合涂层材料,研究了添加 Cr 元素对 Ni₃Si 基涂层材料以及 Cr₇C₃ 增强 Ni₃Si 基复合涂层材料的组织结构和机械性能的影响,并对其在不同摩擦环境下的作用机制进行了初步的探讨。

1 试验方法

采用自蔓延高温合成法制备 Ni₃Si 基复合涂层材料。为了保证材料的均匀性,所有反应物复合粉均在行星式球磨机中球磨 8 小时,其配比按照化学反应式 (1) ~ (3) 的比例进行,基底材料为 AISI 1020 钢块,加工成直径 52 mm,厚度 5 mm 的薄板,并打磨至一定的粗糙度,使用前用丙酮超声清洗。



由化学反应式 (3) 可以看出 Ni₃Si 是低放热体系,其反应不能自发持续进行,通过设计高放热体系 (1) 和 (2) 为反应 (3) 提供了足够的热量,得以制备 Ni₃Si 基复合涂层。Ni-Si-Cr 涂层的制备过程如下。

首先,为了提高涂层与基底的结合强度,在涂层和基底之间铺展少量 Ni 粉;然后,将反应 (3) 中的反应物料以 30 MPa 的压力压实于以 AISI 1020 钢为基底的钢坩埚中,随后再将一定量反应 (1) 中的反应物料以同样的压力压实于反应 (3) 物料之上;最后,将压实的引火剂置于最上方。把钢坩埚置于反应釜中,以 1 MPa 的氩气吹扫反应釜排除其中的空气,然后将反应釜升温至 160 ℃ 左右,此时以 5 MPa 的氩气通入反应釜中。继续升高温度至 250 ℃ 左右时,引火剂引发,从而引燃反应 (1),反应过程中释放大量的热量,进一步引发反应 (3),同时生成物在反应瞬间

释放的高热量作用下处于熔融态,密度较低的反应杂质相 Al₂O₃ 浮于产物的上方,最终得到 Cr 强化的 Ni₃Si 合金涂层。

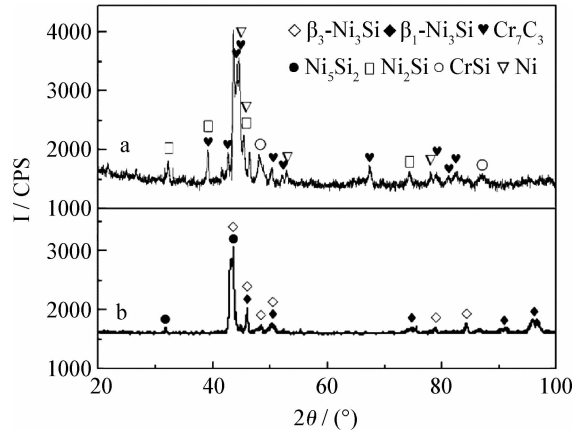
对于 Ni₃Si-Cr₇C₃ 复合涂层的制备,采用类似的方法,不同之处在于反应物料为反应方程式 (2) 和 (3) 中的反应物。当反应进行时,熔融的液态熔体在基底上迅速冷却,最终形成 Ni₃Si-Cr₇C₃ 复合涂层。

用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips X'pert) 分析材料的相组成,CuKα (λ=1.5418 Å)。扫描电镜 (SEM, JEOL-5600LV) 观察试样表面形貌组织。用 MH-5 硬度计测试材料的显微硬度,载荷 500 g,重复 10 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 Ni₃Si 基复合材料的相组成和微观结构

图 1 为 Ni₃Si 基复合材料的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,对于 Ni-Si-Cr 合金涂层,其主要成分为 β₁-Ni₃Si、β₃-Ni₃Si 和 Ni₅Si₂ 三相组成,而 Ni₃Si-Cr₇C₃ 涂层主要成分为 β₃-Ni₃Si、Cr₇C₃、Ni₂Si 和 Ni 以及少量的 CrSi。两种材料均含有无序的 β₃-Ni₃Si 相,其主要原因是反应 (1) 和 (2) 具有高的绝热温度,分别为 3 700 ℃ 和 3 450 ℃ 左右,远高于产物的熔点而低于产物的沸点,因此在两种材料中均存在高温相 β₃-Ni₃Si。此外,Ni-Si-Cr 涂层只有局部组织中有少量 Cr 相存在,其原因是 Cr 元素主要是以固溶于其它相的形式存在,因而没有衍射峰出现。



(a) Ni₃Si-Cr₇C₃ coating (mass fraction of Cr₇C₃ is 28.3) (b) Ni_{17.5}Si_{29.3}Cr coating

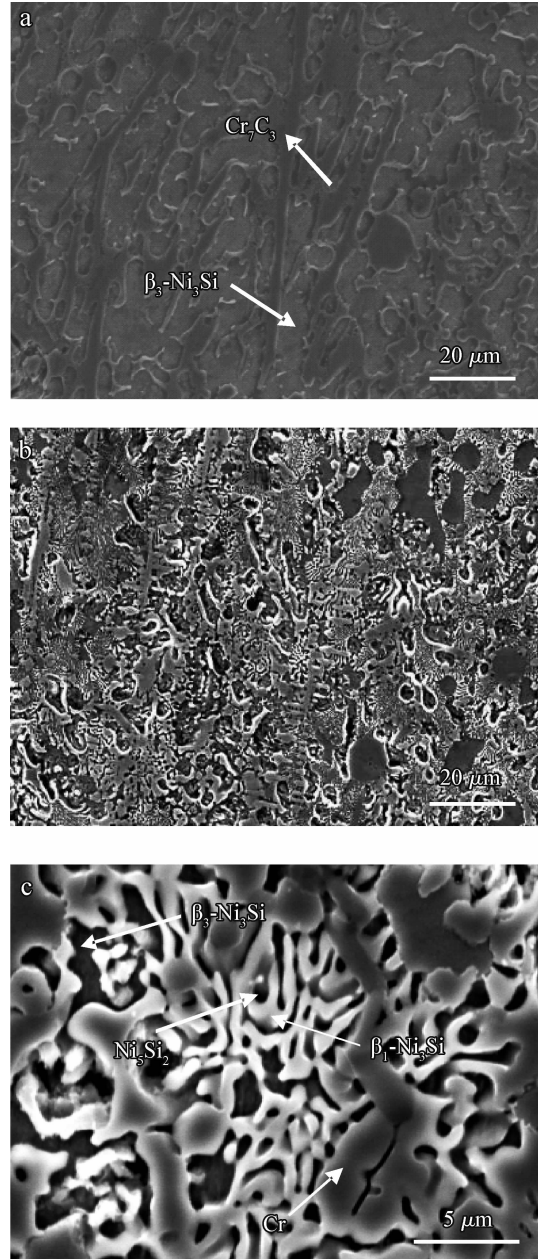
图 1 Ni₃Si 基复合材料的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of the Ni₃Si-based composites

图 2 为 Ni_3Si 基复合材料的微观结构。EDS 结果表明枝晶相主要组成为:21.8Ni67.1Cr4.9Si2.8Al3.5Fe 而基体相主要为 65.1Ni13.3Cr6.1Si12.6Al2.9Fe, 结合 XRD 数据可知, $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 复合涂层主要由两相构成(如图 2(a)):基体相 $\beta_3-\text{Ni}_3\text{Si}$ 和枝状晶 Cr_7C_3 相。其主要原因为高熔点的 Cr_7C_3 (1 665 $^{\circ}\text{C}$) 在熔融态中首先从液态中析出进而生长变大形成较为粗大的 Cr_7C_3 相。而 $\text{Ni}-\text{Si}-\text{Cr}$ 合

金涂层主要由 $\beta_3-\text{Ni}_3\text{Si}$, $\beta_1-\text{Ni}_3\text{Si}$, Ni_5Si_2 和微量 Cr 4 相组成(图 2 (b) 和 2(c)), 并且其晶粒尺寸显著小于 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 复合材料涂层, 其原因为自蔓延反应 (1) 比反应 (2) 具有更高的绝热温度, 因此反应 (1) 的产物在冷却过程中比反应 (2) 具有更高的冷却速率和过冷度, 从而使 $\text{Ni}-\text{Si}-\text{Cr}$ 合金涂层具有更小的晶粒尺寸^[13-15]。

2.2 Ni_3Si 基复合材料的力学性能和摩擦学性能

图 3 为两种复合材料涂层的显微硬度。从图中可以看出, $\text{Ni}-\text{Si}-\text{Cr}$ 合金涂层的硬度明显高于 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 涂层的硬度, 尽管 Cr_7C_3 的硬度 (16.2~19.3 GPa) 远高于 Ni_3Si , 但是 Cr_7C_3 强化的 Ni_3Si 复合涂层硬度较低, 其主要原因为晶粒细化的 $\text{Ni}-\text{Si}-\text{Cr}$ 合金涂层具有更高的显微硬度。



(a) $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ coating (mass fraction of Cr_7C_3 is 28.3)
(b) $\text{Ni}17.5\text{Si}29.3\text{Cr}$ coating (c) the magnified photograph of (b)

图 2 Ni_3Si 基复合材料的扫描电镜形貌
Fig. 2 SEM micrographs of the Ni_3Si -based composites

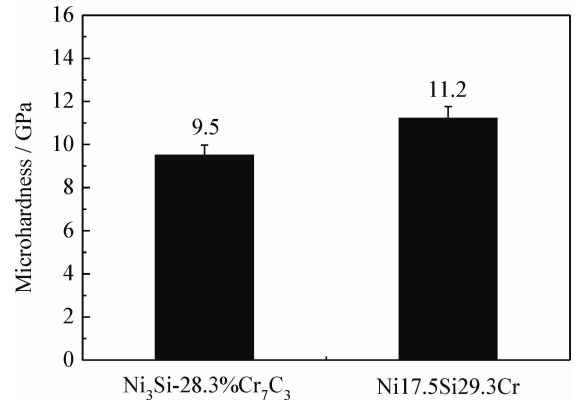


图 3 两种材料的显微硬度
Fig. 3 Microhardness of the two materials

Niu M 和 Bi Q 等人对两种材料的摩擦学行为进行了深入的研究^[16-20]。结果表明, 在干摩擦和水润滑条件下两者的摩擦学行为相似, 但是在硫酸润滑条件下, 其摩擦学行为呈现出明显的不同。众所周知, Ni_3Si 具有优异的抗腐蚀性能, 尤其是在硫酸溶液中, 因此两种材料都具有优异的抗腐蚀性能。然而对于 $\text{Ni}-\text{Si}-\text{Cr}$ 合金涂层, Cr 相的存在使其耐腐蚀性有所下降, 磨斑也出现明显的腐蚀现象, 这表明 $\text{Ni}17.5\text{Si}29.3\text{Cr}$ 合金涂层在硫酸溶液环境下发生了腐蚀。 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 涂层由于其两相均为耐腐蚀材料, 因此在硫酸环境中并不发生明显的腐蚀现象。但是, 两种材料的摩擦系数非常相近, 在 60 N 和 0.04 m/s 时, 均低于 0.20(如图 4 所示), 并且两种材料在该条件下的磨损率也极为接近, 均处于 $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 数

量级,如图 5 所示。此外,从图 4 和图 5 可以看出, $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ 涂层的摩擦系数和磨损率均略低于 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 涂层,其主要原因为前者的晶粒尺寸较小,因此其具有更优异的减摩抗磨性^[21-22]。

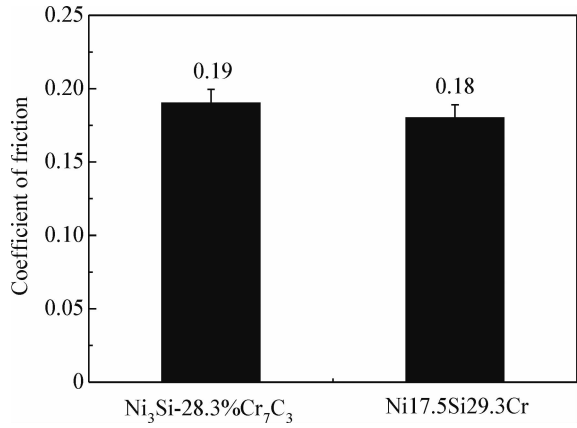


图 4 复合涂层在 60 N 和 0.04 m/s 条件下的摩擦系数
Fig. 4 COFs of the composite coatings at a load of 60 N and a sliding speed of 0.04 m/s

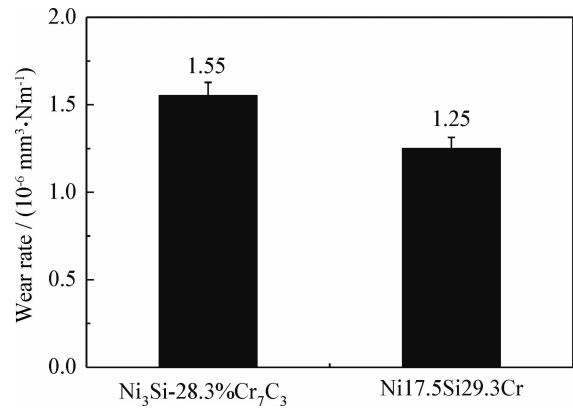
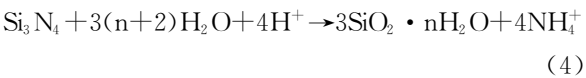


图 5 复合涂层的在 60 N 和 0.04 m/s 条件下的磨损率
Fig. 5 Wear rates of the composite coatings at a load of 60 N and a sliding speed of 0.04 m/s

从 XPS 谱图可以看出,576.1 eV 和 586.0 eV 处的峰分别属于 Cr_2O_3 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$,如图 6 (a) 所示。这表明在硫酸环境中, $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ 合金涂层在摩擦过程中形成了 Cr_2O_3 , Cr_2O_3 的存在对磨斑表面起到了一定的保护作用,并且有利于摩擦系数和磨损率的降低。 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 材料由于不发生明显的腐蚀,其低的摩擦系数只能来源于对偶材料,试验结果表明对偶材料 Si_3N_4 在摩擦过程中发生水解,形成 SiO_2 :



SiO_2 润滑膜的形成显著降低了摩擦系数和磨损率,如图 6 (b) 所示。尽管 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 涂层没有发生腐蚀现象,但是 $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ 合金涂层的腐蚀产物 Cr_2O_3 更有利于提高其减摩抗磨性,因此 $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ 合金涂层的摩擦学性能要略优于 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 涂层。

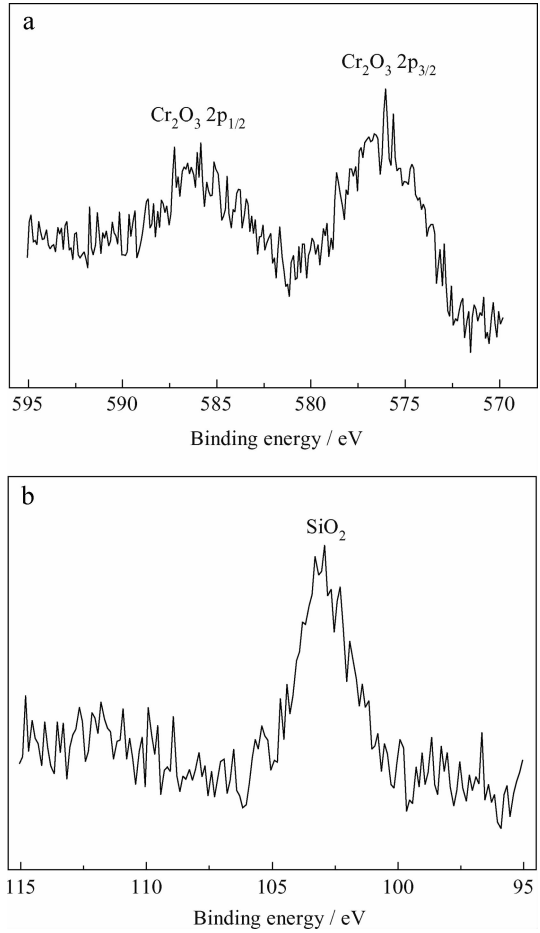


图 6 复合涂层在 60 N 和 0.04 m/s 条件下的磨斑 XPS 图谱
Fig. 6 XPS spectra of the worn scars of the composite coatings at a load of 60 N and a sliding speed of 0.04 m/s

3 结 论

- (1) 自蔓延高温合成法制备的两种 Ni_3Si 基复合材料涂层主要成分均为高温相 $\beta_3-\text{Ni}_3\text{Si}$,这主要是因为高的绝热温度使熔体在较高温度急剧冷却,从而形成了亚稳态的 $\beta_3-\text{Ni}_3\text{Si}$ 相。
- (2) $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ 合金涂层具有比 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 涂层更好的力学性能,这主要是前者比后者

具有更高的绝热温度,从而使其具有较小的晶粒尺寸,进而提高了前者的力学性能及摩擦学性能。

(3) 由于 Ni_3Si 具有优异的抗腐蚀性能,因此两种材料在硫酸溶液中表现出良好的减摩抗磨性,但是两者的润滑机制不同: $\text{Ni}_{17.5}\text{Si}_{29.3}\text{Cr}$ 合金主要是在摩擦过程中形成了 Cr_2O_3 润滑膜,而 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 涂层主要是产生了 SiO_2 润滑膜,并且前者比后者具有更优异的摩擦学性能。

参考文献

- [1] Aoki K, Izumi O. Improvement in room temperature ductility of the L_{12} type intermetallic compound Ni_3Al by boron addition [J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1979, 43(12): 1190-1196.
- [2] Takasugi T, Nagashima M, Izumi O. Strengthening and ductilization of Ni_3Si by the addition of Ti elements [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1990, 38(5): 747-755.
- [3] Takasugi T, Hanada S. The effect of Nb addition on environmental embrittlement of a $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ alloy [J]. *Intermetallics*, 2000, 8(1): 47-52.
- [4] Takasugi T, Izumi O, Yoshida M. Mechanical properties of recrystallized L_{12} -type $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ intermetallics [J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(5): 1173-1178.
- [5] Takasugi T, Kawai H, Kaneno Y. Mechanical and chemical properties of Ni_3Si and $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ alloys multiphased by chromium addition [J]. *Materials Science and Technology*, 2001, 17(6): 671-680.
- [6] Takasugi T, Kawai H, Kaneno Y. The effect of Cr addition on mechanical and chemical properties of Ni_3Si alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 329-331: 446-454.
- [7] Takasugi T, Liu C T, Heatherly L, et al. Boron contaminations and their kinetics in $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ alloys [J]. *Intermetallics*, 1998, 6(5): 369-377.
- [8] Takasugi T, Ma C L, Hanada S. Environmental embrittlement and grain boundary segregation of boron and carbon in $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 192/193(Part 1): 407-412.
- [9] Takasugi T, Yoshida M. Mechanical properties of the $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ alloys doped with carbon and beryllium [J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(11): 3032-3040.
- [10] Takasugi T, Yoshida M. The effect of Nb addition on microstructure and mechanical properties of $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(3): 643-651.
- [11] Jang J S C, Cheng C Y, Wang S K. The effect of carbon microalloying on the microstructure and mechanical properties of a nickel silicide-based alloy [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 72(1): 66-71.
- [12] Jang J S C, Ou C J, Cheng C Y. The evolution of microstructure change and mechanical properties for a nickel silicide based alloy doped with carbon and boron [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 329-331: 455-460.
- [13] Zhang T, Liu F, Wang H F, et al. Grain refinement in highly undercooled solidification of $\text{Ni}_{85}\text{Cu}_{15}$ alloy melt: Direct evidence for recrystallization mechanism [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(1): 43-46.
- [14] Chen Y Z, Liu F, Yang G C, et al. Grain refinement of $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{25}$ alloys at low undercooling [J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(4): 412-416.
- [15] Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B. Grain refinement induced by a critical crystal growth velocity in undercooled melts [J]. *Applied Physics Letters*, 1990, 56(4): 324-326.
- [16] Bi Q L, La P Q, Liu W M, et al. Microstructure and properties of Ni_3Si alloyed with Cr fabricated by self-propagating high-temperature synthesis casting route [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(5): 1301-1307.
- [17] Bi Q L, Liu W M, Ma J Q, et al. Tribocorrosion behavior of Ni-17.5Si-29.3Cr alloy in sulfuric acid solution [J]. *Tribology International*, 2009, 42(7): 1081-1087.
- [18] Bi Q L, Liu W M, Yang J, et al. Sliding wear of Ni-17.5Si-29.3Cr alloy under water lubrication [J]. *Tribology Letters*, 2005, 20(2): 149-156.
- [19] Niu M Y, Bi Q L, Kong L Q, et al. A study of Ni_3Si -based composite coating fabricated by self-propagating high temperature synthesis casting route [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(17/18): 4249-4253.
- [20] Niu M Y, Bi Q L, Yang J, et al. Tribological performances of $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ composite coatings under water and acid environments [J]. *Tribology International*, 2012, 48(0): 216-225.
- [21] Wang L P, Gao Y, Xu T, et al. A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99(1): 96-103.
- [22] Jeong D H, Erb U, Aust K T, et al. The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-P coatings [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(8): 1067-1072.

作者地址: 甘肃省兰州市天水中路 18 号

730000

中国科学院兰州化学物理研究所

Tel: (0931) 4968 269

E-mail: nmy3015@126.com