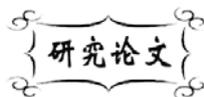


中图分类号: TB331
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 02-0108-06
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.11.003



Ni 包裹 SiC 对 SiC(Ni)/Fe 复合材料性能的影响

高前程¹, 代巧飞¹, 王彬彬², 张世豪¹, 范冰冰¹, 张锐^{1,3}

¹ 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001

² 富耐克超硬材料股份有限公司, 郑州 450001

³ 郑州航空工业管理学院, 郑州 450046

摘要: 分别以 SiC 粉体和 Ni 包裹的 SiC 复合粉体为硬质相, 采用热压工艺 (1000°C, 20°C/min, 40 MPa 和 45 min) 制备了 SiC 含量为 1 wt% ~ 9 wt% 的 SiC/Fe 复合材料。采用扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 等研究了复合材料的界面反应物。研究表明: Ni 过渡层的存在有效避免了 SiC 颗粒与 Fe 基体之间的化学反应。随着 Ni 包裹 SiC 粉体含量的增加, 复合材料的相对密度和抗弯强度先增加后减小, 当 SiC(Ni) 粉体含量为 5 wt% 时达到最大值。

关键词: Ni 过渡层; SiC/Fe 复合材料; 微观结构; 致密化

因为具有优良的热传导、耐高温、抗氧化及力学性能, SiC 通常与 Fe、Ti 等金属复合, 以满足后者在切削工具、汽车和其他重工业方面的应用。但是, SiC 与 Fe 之间的界面反应所产生的硬脆硅铁相、石墨等会在晶界处偏析, 严重影响复合材料的致密化和机械性能^[1-5]。诸多学者尝试对 SiC 颗粒进行表面改性, 以改善 SiC 颗粒与 Fe 金属基质之间的界面结合和分散均匀性等问题, 从而提高复合材料的性能^[6-9]。Tang 等人^[6]以平面界面 SiC/Fe 扩散偶为对象, 研究了其在 800°C ~ 1100°C 的烧结温度下 SiC/Fe 界面固相反应的过程、反应区的结构以及性能; Zhong 等人^[7]探索了 SiC 与 F82H 钢的界面反应和界面扩散的控制^[7]; Li 等人^[8]研究了 SiC 与 5120 钢的固液反应及其微观结构; Shao 等人^[9]发现在 SiC 颗粒表面包裹 Cu 可以有效地改善增强体 SiC 与 Fe 基体之间的界面反应。此外, 还有研究表明: Ni 和 SiC 颗粒之间具有良好的界面相容性, 在 SiC(Ni)/Fe 复合材料的烧结过程中 Ni 和 Fe 会形成 Ni-Fe 合金相^[10], 基体合金化是提高金属基复合材料中增强材料和基体金属之间润湿性的有效方式^[11]。

收稿日期: 2016-11-12

收到修改稿日期: 2016-12-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51602287)。

第一作者: 高前程 (1990 -), 男, 河南太康人, 硕士研究生。E-mail: future.gao@foxmail.com。

通讯作者: 范冰冰 (1982 -), 女, 河南淮阳人, 讲师。E-mail: fanbingbing@zzu.edu.cn。

因此, 本文通过在 SiC 颗粒表面包覆一层 Ni 过渡层, 采用真空热压工艺制备 SiC(Ni)/Fe 复合材料, 研究了 SiC(Ni) 的含量对复合材料相对密度和抗弯强度的影响规律, 分析了 Ni 在改善 SiC 和 Fe 界面之间润湿性方面的作用和机理, 并提出了相应的理论模型。

1 实验

1.1 原料和试剂

本研究所用原料为醒狮高新技术公司 SiC 粉体 (粒度 $5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$, 纯度 97%)。

本研究所用的试剂包括: 西陇化工有限公司的六水合氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 光复精细化工研究所的水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 西陇化工有限公司的氢氧化钠 (NaOH); 凯通化学试剂有限公司的还原铁粉 (Fe); 凯通化学试剂有限公司的无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。上述试剂均为分析纯。

1.2 复合材料的制备

将 SiC 粉体加入 NaOH 溶液中, 加热 (40°C) 搅拌形成混合浆料。将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到无水乙醇 (40°C) 中, 然后缓慢滴加 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 得到镍胍络合物前驱体溶液。然后, 将上述两种溶液充分混合, 反应 2 h 后, 对所得产物进行抽滤、洗涤, 60°C 真空干燥 24 h, 获得 Ni 包裹 SiC 复合粉体 (Ni 和 SiC 的质量比为 1: 1^[10])。

分别将 1 wt%、3 wt%、5 wt%、7 wt% 和 9 wt% SiC 粉体和包裹粉体与 Fe 粉充分混合, 热压烧结 (1000°C , $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 40 MPa, 45 min) 分别得到 SiC/Fe 复合材料和 SiC(Ni)/Fe 复合材料。

1.3 仪器及测试参数

采用日本理学的 SmartLab 型智能 X 射线衍射仪 (XRD) 分析包裹粉体的物相组成, 所用管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 步宽 0.01° 。

采用日本电子株式会社的 JSM-7001F 型扫描电镜 (SEM) 和英国牛津仪器的 X-act 型电制冷能便宜 (EDS) 观察包裹粉体的形貌和显微结构。

采用深圳达宏美拓公司的 DE-120T 型固液体两用电子比重计测试复合材料的体积密度。

采用济南泰思特公司的 WD-P4504 电子式万能试验机测试复合材料的抗弯强度。

2 结果与讨论

2.1 SiC(Ni)/Fe 复合材料的致密度和力学强度

图 1 为 SiC 含量对两类复合材料相对密度和抗弯强度的影响规律。从图中可以看出, SiC(Ni)/Fe 复合材料和 SiC/Fe 复合材料呈现不同的变化趋势, 且 SiC(Ni)/Fe 复合材料的相对密度和抗弯强度均优于 SiC/Fe 复合材料。随着 SiC 含量的增加, SiC/Fe 复合材料的相对密度和抗弯强度均呈降低趋势, SiC(Ni)/Fe 复合材料的相对密度和抗弯强度则呈现出先增加后减小的规律, 当 SiC(Ni) 含量为 5 wt% 时达到最大值, 其值分别为 98.07% 和 1114.7 MPa。

一般认为, SiC/Fe 复合材料的致密化是通过 Fe 基体位错滑移引起的塑性变形和 Fe 原子扩散而实现的^[11], 而具有高熔点、高硬度和极低扩散系数的 SiC 颗粒的存在则阻碍了 Fe 基体的塑性变形和 Fe 原子的扩散, 从而导致复合材料的相对密度随 SiC 含量的增加而降低。对于 SiC(Ni)/Fe 复合材料, Ni 过渡层的包裹有效避免了 SiC 与 SiC 颗粒之间的直接接触。在热压烧结过程中, Ni/SiC 复合粉体

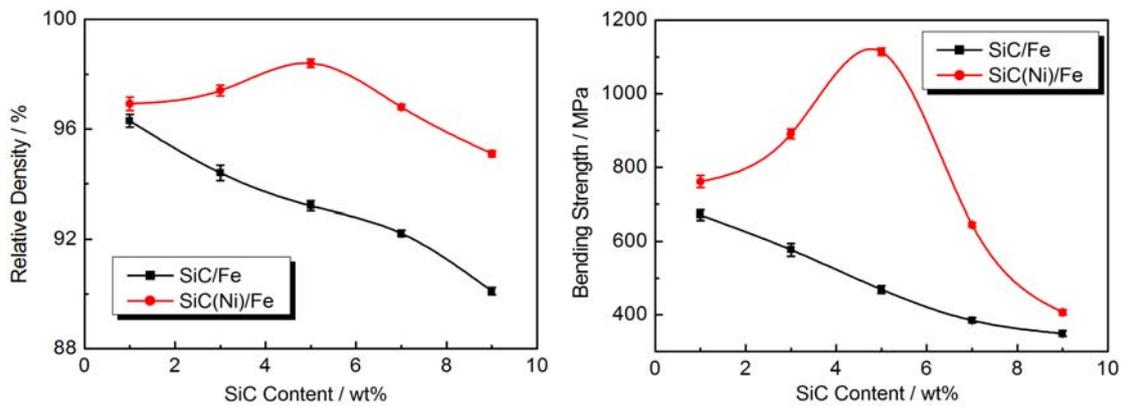


图 1 SiC/Fe 和 SiC(Ni)/Fe 的相对密度和抗弯强度随 SiC 含量的变化关系

Figure 1 Variation of the relative density and bending strength of SiC/Fe and SiC(Ni)/Fe composites with the mass fraction of SiC particles

具有一定的塑性流动能力,有利于扩散传质过程进行,从而提高其相对密度和性能。同时,由于部分 Ni 颗粒的独立形核,可以与 SiC/Ni 粉体和 Fe 粉形成颗粒级配^[12]。

2.2 SiC(Ni)/Fe 复合材料的物相分析

图 2 为含 5 wt% SiC 的 SiC/Fe 和 SiC(Ni)/Fe 复合材料的 XRD 图。从图中可以看出, SiC/Fe 复合材料中存在 Fe₃Si 相,这是由 SiC 颗粒和基体 Fe 发生界面反应而生成的脆性相^[10]。而 SiC(Ni)/Fe 复合材料中则形成了 [Fe,Ni] 合金相和较明显的 Ni₂Si 相,这说明 Ni 一方面和基体 Fe 发生相互扩散,生成了 [Fe,Ni] 合金,另一方面和 SiC 颗粒发生部分界面反应,生成了 Ni₂Si。由此可以认为: SiC 表面包裹 Ni 可以有效地阻止 SiC 和基体 Fe 发生界面反应,避免脆性相 Fe₃Si 的生成,从而提高复合材料的相对密度。

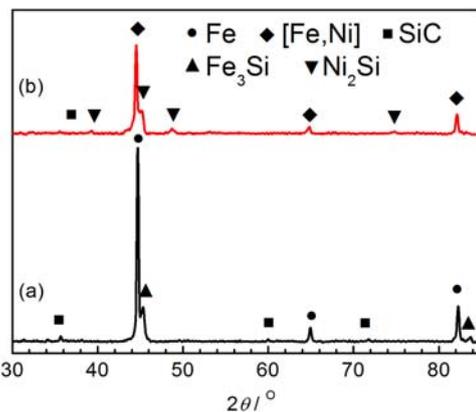


图 2 含 5 wt% SiC 的复合材料的 XRD 图谱: (a) SiC/Fe 复合材料; (b) SiC(Ni)/Fe 复合材料
Figure 2 XRD patterns of the composites with 9 wt% of SiC: (a) SiC/Fe composites; (b) SiC(Ni)/Fe composites

2.3 SiC(Ni)/Fe 复合材料的致密度和力学性能

图 3 为 SiC 含量 5 wt% 的 SiC/Fe 和 SiC(Ni)/Fe 复合材料断口形貌图。从图 3 (a) 和 3 (b) 可以看出, SiC(Ni)/Fe 复合材料比 SiC/Fe 复合材料的断裂面具有更多大小不一的韧窝和基体撕裂的皱褶。在图 3 (c) 和图 3 (d) 中,孔洞在 SiC 颗粒和基体界面处形成,出现了 SiC 增强相从基体中拔出现象,造成界面脱粘,说明 SiC(Ni)/Fe 复合材料的断裂为增强颗粒附近基体的延性断裂,表现为增强相颗粒从基体中拔出并且外面覆盖一层基体合金。

2.4 SiC(Ni)/Fe 复合材料的界面区域元素分布

图 4 为 SiC(Ni)/Fe 复合材料的界面区域的 SEM 图和相应的元素分布图。从图中可以看出:在 SiC 和基体 Fe 之间存在一个过渡层,过渡层的平均厚度为 700 nm。结合相应的点扫描元素分布图可以发现,这一过渡层为铁镍合金层,这可能是由于真空热压致使 Ni 和 Fe 之间发生了界面扩散而形

成的。Ni 过渡层可以阻止或延迟 SiC/Fe 界面固相反应中原子的相互扩散，从而有效抑制其界面固相反应，从而提高了复合材料的性能。

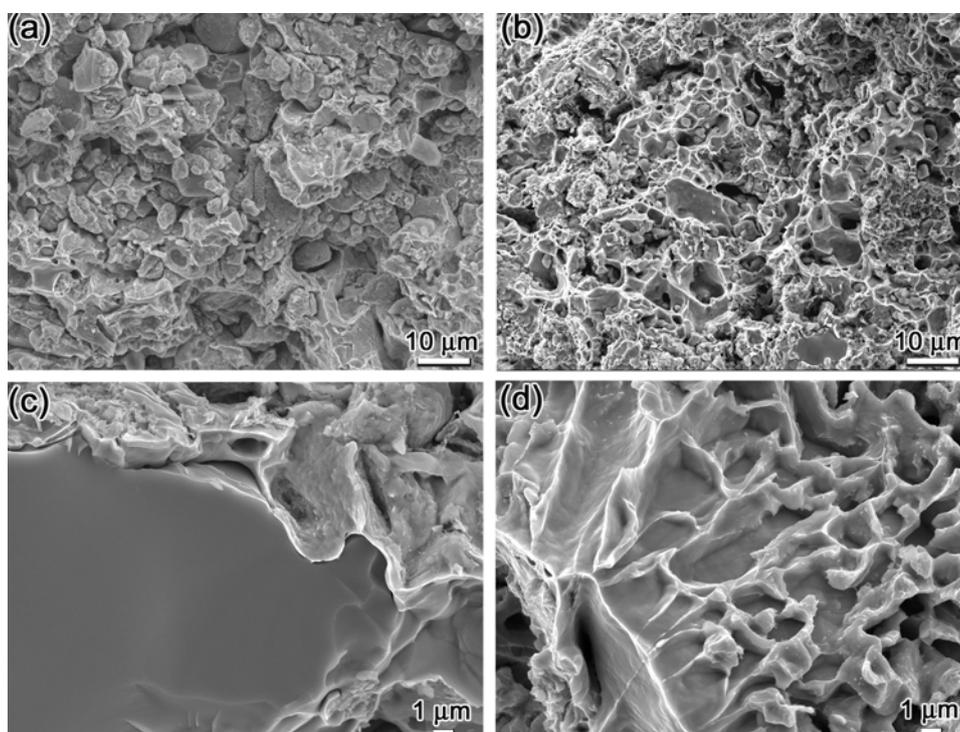


图 3 SiC 含量为 5 wt% 的 (a,c) SiC/Fe 和 (b,d) SiC(Ni)/Fe 复合材料的断口 SEM 图
Figure 3 SEM images of fracture morphology of (a,c) SiC/Fe and (d,b) SiC(Ni)/Fe composites with 5wt% SiC

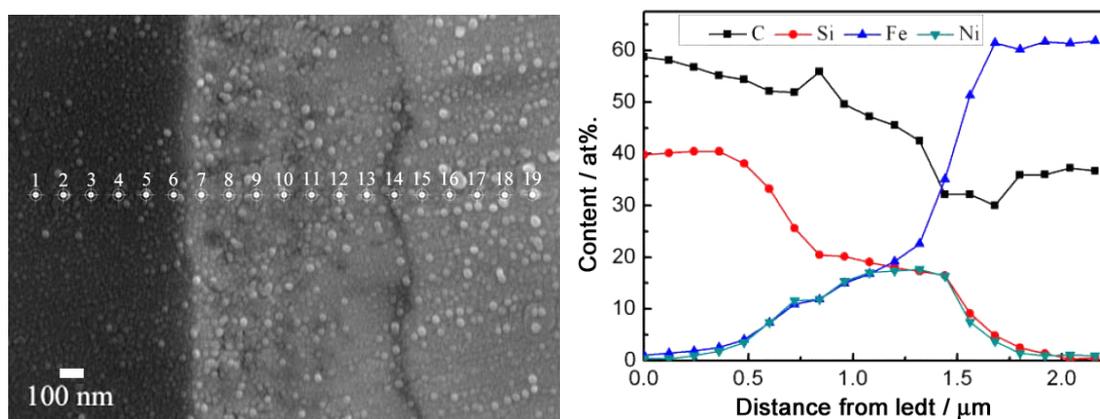


图 4 SiC(Ni)/Fe 复合材料的界面区域和相应的元素分布
Figure 4 SEM image of interfacial zone of SiC(Ni)/Fe composites and the corresponding element distribution

2.5 烧结致密化的模型示意图

图 5 为烧结致密化的模型示意图。纯 Fe 样品的烧结过程中，Fe 原子的自扩散促使烧结颈在两个相邻颗粒接触点处形成，然后在烧结颈和烧结颗粒内部的空位浓度梯度差的驱动下，烧结颈逐渐长大，导致颗粒间的距离逐渐减小，如图 5 (a) 所示。同时，真空热压可以促进 Fe 的塑性流动和扩散蠕变，促使气孔排出。图 5(b)为 SiC/Fe 复合材料的烧结致密化模型，当 Fe 颗粒和 SiC 颗粒接触时，烧结颈的形成和生长由 SiC 和 Fe 的原子逆向扩散决定；然而，由于 SiC 颗粒较低的原子迁移率

阻碍了 SiC 颗粒处烧结颈的形成, 导致 SiC 颗粒周围的气孔较难排出。图 5 (c) 为 SiC(Ni)/Fe 复合材料的烧结致密化模型, 由于 SiC 颗粒被 Ni 包裹, SiC 颗粒与 Fe 的接触被 Ni 和 Fe 的接触所取代, 在高温下 Ni 原子可以容易地溶解在 Fe 中, 且 Ni 和 Fe 的逆向扩散和迁移率都会促使烧结颈的形成、长大, 并将气孔缩小和排出。因此 SiC(Ni)/Fe 复合材料可以获得类似纯铁的相对致密度。

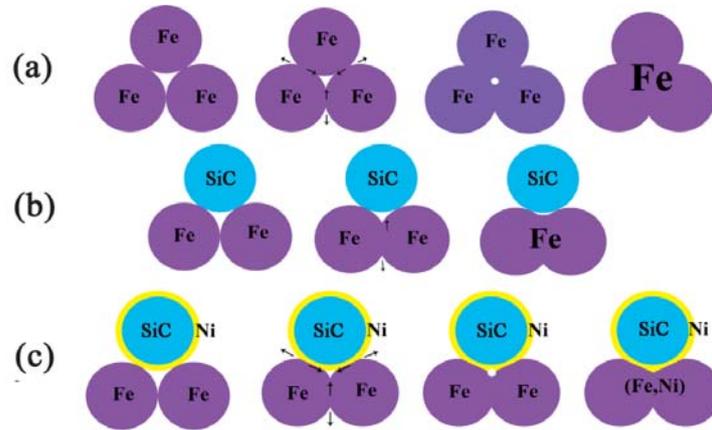


图 5 烧结致密化模型示意图: (a) 纯铁; (b) SiC/Fe 复合材料; (c) SiC(Ni)/Fe 复合材料
Figure 5 Sintering model: (a) pure iron; (b) SiC/Fe composite; (c) SiC(Ni)/Fe composite

3 结 论

采用真空热压烧结技术, 在 1000°C 和 30 MPa 下制备了较高致密度的 SiC(Ni)/Fe 复合材料, 利用 SEM-EDS, XRD 等手段揭示了 Ni 在 SiC(Ni)/Fe 的作用机理。研究表明, Ni 过渡层阻止了 SiC 与基体 Fe 颗粒的直接接触, 改善了 SiC 颗粒和 Fe 基体间烧结颈的组分和形成方式, 提高了材料的相对密度和抗弯强度。含 SiC 含量为 5 wt% 时, 具有 Ni 过渡层的样品获得最佳的致密度和强度, 其相对密度和抗弯强度分别为 98.07% 和 1114.7 MPa。

参考文献

- [1] TANG W, ZHENG Z, DING H, et al. Control of the interface reaction between silicon carbide and iron. [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80 (1): 360–365.
- [2] VARSHNEY D, SHRIYA S, JAIN S, et al. Mechanically induced stiffening, thermally driven softening, and brittle nature of SiC [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2016, 5 (1): 13–34.
- [3] TJONG SC, MA Z. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites [J]. Materials Science and Engineering R, 2000, 29 (3): 49–113.
- [4] ZHANG Y, ZONG Y, CAO X, et al. Effects of chemical Ni plating of reinforcing particles on properties of SiCp/Fe composite [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26 (5): 483–488.
- [5] 鲍可, 范冰冰, 郭静斐, 等. SiCp (Cu) 加入量对 SiCp (Cu)/Fe 复合材料相对密度的影响[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30 (2): 283–287.
- [6] 汤文明, 郑治祥, 丁厚福, 等. SiC/Fe 界面固相反应模型[J]. 无机材料学报, 2003, 18 (4): 885–891.
- [7] ZHONG Z, HINOKI T, PARE YH, et al. Interfacial reaction and diffusion control between SiC and F82H steel [J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85 (7–9): 992–997.
- [8] LI J, RU H, YANG H, et al. Liquid–solid reactions and microstructure of SiC–5120 steel composite brake material [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 43 (2): 658–664.
- [9] 邵刚, 王海龙, 秦丹丹, 等. SiC (Cu)/Fe 复合材料制备工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36

