

Preparation and Research Progress of Nickel Based Composite

Yu Zhou, Miaosen Lou, Yiqing Zhang, Heguo Zhu

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu
Email: joseffeel@foxmail.com

Received: May 15th, 2016; accepted: Jun. 5th, 2016; published: Jun. 8th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The recent home and overseas research progress on particle reinforced Ni matrix composites preparation was reviewed. The deficiency in research experiments was pointed out. In the end, suggestions were put forward and the prospect was carried out.

Keywords

Nickel Based Composite, Particle Reinforcement, *In-Situ* Reaction

镍基复合材料制备研究进展

周 瑜, 楼淼森, 张逸卿, 朱和国

南京理工大学, 江苏 南京
Email: joseffeel@foxmail.com

收稿日期: 2016年5月15日; 录用日期: 2016年6月5日; 发布日期: 2016年6月8日

摘 要

本文主要综述了近年来, 国内外颗粒增强镍基复合材料制备研究进展。指出了研究实验中存在的不足, 并在最后提出了建议与展望。

关键词

镍基复合材料, 颗粒增强, 原位反应法

1. 引言

镍基复合材料是极具应用价值的复合材料, 在航空航天、军工等领域有非常广泛的应用前景。复合材料主要由基体和增强体组成, 增强体包括纤维、晶须、颗粒等。以纤维、晶须等作为镍基材料的增强体, 会导致材料出现各向异性, 材料制备过程相对复杂、成本高、综合力学性能差等问题。而以颗粒作为增强体便可以克服这些不足。根据颗粒增强体来源的不同, 分为内生型和外生型两大类。外生型中的增强体是从基体外直接加入, 增强体表面被污染, 导致机体界面不干净, 影响界面结合了; 而内生型颗粒增强镍基复合材料的增强体是通过化学反应在基体中生成的, 颗粒表面干净, 无污染, 界面结合强度高。本文主要就颗粒增强镍基复合材料制备工艺部分进行综述。

2. 常见的制备工艺

2.1. 电沉积电铸法

金属电沉积是在电流作用下, 液相中的金属离子在阴极还原并沉积为金属的过程。金属电沉积可以在水溶液、有机溶液或熔融盐中进行, 在工业生产中有非常广泛的应用, 主要有电冶金、电精炼、电铸和电镀等。复合电铸技术是在现有金属材料不能完全满足工业发展需要而开发出来的一种新技术。该技术基于电沉积原理, 在原有电铸液中加入一种或多种非溶性固体颗粒, 在沉积过程中, 使颗粒与金属离子共同沉积, 进而得到的复合电铸层的工艺。随着零件工作条件的日趋恶劣, 对其高温耐磨性能要求不断提高[1]。

主要工作为[2]。1) 优化工艺参数。在确定电铸液配方后, 利用改变工艺参数条件的方法, 对各试样的表面粗糙度、复合材料晶粒的大小与致密程度等进行检测。2) 检测所得复合电铸层。通过对正交试验所制备的复合电铸层进行检测, 确定各影响因子对复合电铸层的影响, 并分析各复合电铸层的微观形貌、表层硬度、表面粗糙度和耐腐蚀等性能参数, 从而制备出基质细密的复合电铸层。3) 电火花电极试验。取正交试验所得电极试样, 在较高电极损耗规准下进行电火花试验加工, 对电极损耗进行分析比较, 得出最佳的试验工艺参数。

超声波辅助脉冲电沉积方法用来制备镍基纳米复合材料, 得到的镍基纳米复合材料表面较平整、组织较密实, 显微硬度较高且抗高温氧化性较优[3]-[6]。邓姝皓[7]等以复合羧酸为配位剂, 在含三价铬离子的水溶液中, 电沉积制备了 Fe-Ni-Cr 合金箔。TiB₂ 颗粒增强的, 以 Ni₃Al 为介质层化合物的镍基复合功能梯度材料可用电场激活压力辅助合成工艺制备[8]。

Srivastava, M.等人用一种自行研制的弧形 50 千瓦直流锅式延伸, 使用石墨电极的热等离子体反应器, 制备了莫来石[9]。利用搅拌, 超声波, 温度梯度等手段, 可以改善微细电沉积中离子的传质过程, 从而解决微细沉积层均匀性和致密度不高等问题。目前, 复合电沉积工艺已成为制备颗粒增强金属基复合材料的新途径。纳米颗粒增强镍基复合材料因具有优异的耐磨损、耐高温、耐腐蚀性能, 已成为纳米复合电刷镀技术的主攻方向[10], 并广泛的用作保护镀层[11]。沉积镍基自润滑复合材料因其在干摩擦条件下具有的优异的摩擦性能, 在一些机械设备中扮演着重要的角色, 包括石墨结构材料、MoS₂ 和 WS₂、碳纳米管、高分子聚合物、稀土化合物、金属氧化物等[12]。

电沉积电铸法只能制备薄层材料，制备效率比较低，且积层均匀性难以控制。改进措施应既提高制备效率的同时，又要保证低能耗下的积层均匀性良好。

2.2. 激光表面原位熔覆技术

激光表面熔覆也叫激光涂覆或激光包覆，是材料表面改性的一种重要方法，是快速凝固过程，通过在基材表面添加熔覆材料，利用高能量密度激光束将不同成分和性能的合金与基材表层快速熔化，在基材表面形成与基材具有完全不同成分和性能的合金层。激光熔覆层因具有良好的结合强度和高硬度，有效提高金属材料表面耐磨性能，在工程领域得到广泛应用[13]。激光熔覆原理，如图1所示。与传统的喷涂工艺相比，其熔覆层质量和使用性能更优异，不受表面形貌的限制，处理后的组织均匀，热影响区较小，不影响基体的组织和性能，也不易产生变形[14]-[17]。

技术的特点为，冷却速度快；热输入和畸变较小，涂层稀释率低(一般小于5%)，与基体呈冶金结合；能进行选区熔覆，材料消耗少，具有卓越的性能价格比；光束瞄准可以使难以接近的区域熔覆等。

周思华等[18]，Chao, M.J. [19]等与张现虎[20]等通过激光熔覆技术，在低碳钢表面原位生成镍基熔覆层，结果表明采用合适的工艺参数，通过原位生成镍基涂层形貌良好，与基材呈现较好的冶金结合，熔覆层的结合性能和摩擦性能更优[21]，杨晓红等[22]通过实验发现 Ni 基合金作为一种涂层粉末，本身具有良好的耐蚀性。Liu, X.B. [23]等用激光熔覆技术制造镍铬/Cr₃C₂ 复合-WS₂，氟化钙混合粉末高温自润滑。通过在镍合金基体上进行涂层实验，对激光熔覆、高速氧燃料(HVOF)喷涂和等离子喷涂技术进行工艺比较研究。结果表明：相对于其他 2 种涂覆工艺，激光熔覆沉积层最为致密、无裂纹，硬度、耐磨性最高[24]。

激光熔覆仍然存在缺陷：成型零件精度较低[25]，涂层容易产生裂纹[26]，且由于重复熔覆使得微裂纹被放大，严重破坏熔覆层的整体性[27]。且目前关于颗粒镍合金基体间界面特性对增强机理和熔覆层性能的影响等理论研究较少，关于颗粒的形状、大小和分布状态对镍基合金复合熔覆层性能的影响，关于多种颗粒协同增强机理的研究较少。

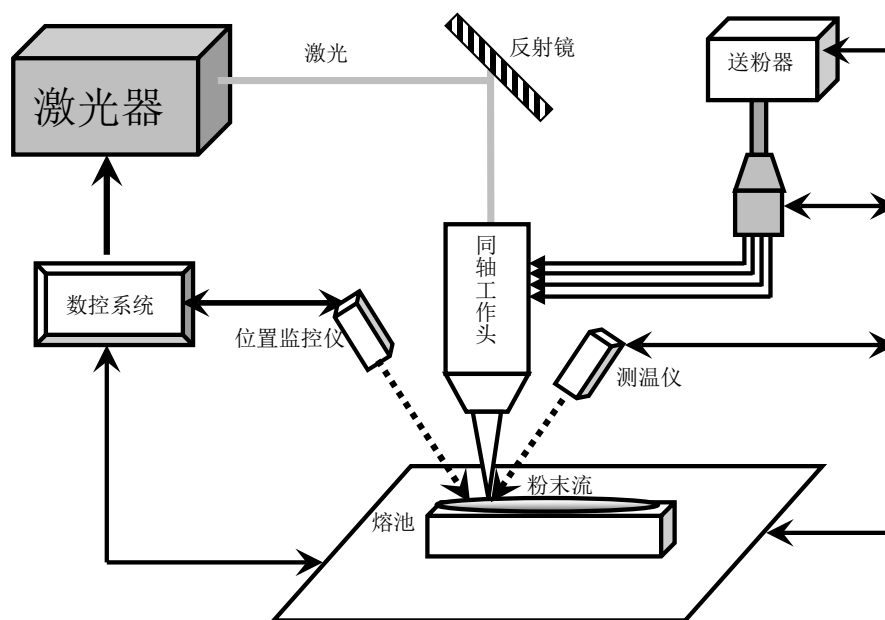


Figure 1. Schematic diagram of laser cladding
图 1. 激光熔覆原理图

2.3. 热压烧结合成工艺

热压烧结是将干燥粉料充填入模型内，再从单轴方向边加压边加热，使成型和烧结同时完成的一种烧结方法。热压烧结由于加热加压同时进行，粉料处于热塑性状态，有助于颗粒的接触扩散、流动传质过程的进行，因而成型压力仅为冷压的 1/10；还能降低烧结温度，缩短烧结时间，从而抵制晶粒长大，得到晶粒细小、致密度高和机械、电学性能良好的产品。

Baca, L. [28]等, Wang, L.M. [29], Zoua, B. [30]等将 TiB_2 粉末, Ti 粉, Ni 粉等研磨, 在真空常规热压中烧结, 得到了 TiB_2 /镍基复合金属陶瓷。Ni 和 Ti 的添加能显著提高复合材料的强度和韧性。利用热压烧结法制备的 $Ni_3Al-BaF_2-CaF_2-Ag-Mo$ 自润滑复合材料有良好的摩擦学性能[31]。采用真空热压烧结方法制备 $Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti$ 陶瓷基复合材料, 当烧结温度为 $1600^\circ C$ 、保温时间为 30 min 时, 制备的 $Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti$ 陶瓷复合材料的力学性能最佳[32]。把 Ni 粉和质量分数为 0.1% 的 Ti 和 Cu 用金属模具单轴压制还可以用来制造基体[33]。于秀平[34]将压下的基体在 1223K 温度和氢气氛围内加热两小时, 制得了镍基多孔金属基体。

热压烧结因其反应氛围为高温高压, 对反应仪器要求较高。国内因起步较晚, 在基础理论研究, 应用水平, 和设备设计制造水平等方面与发达国家相比仍然存在不小差距。所以, 首要的是改进实验设备, 完善设备功能与辅助系统的配套设施, 提高设备可靠性和降低能耗。

2.4. 自蔓延高温合成

将反应物放在真空的或者充有一定气体(N_2 、 H_2 、 Ar_2 等)的反应容器里燃烧, 然后将燃烧产物进行粉碎、研磨, 得到不同规格粉末的技术。流程为: 原料准备→压坯成型→预热→点火引燃→自蔓延高温合成→机械破碎→产品性能测试。自蔓延高温合成技术装置, 如图 2 所示。自蔓延高温合成(SHS)是一种利用反应物之间产生的高的反应热, 并在很短时间内合成材料的新技术。SHS 技术作为一种制备和合成材料的高新技术, 有高效、节能、经济和所得材料性能优良等特点[35]。

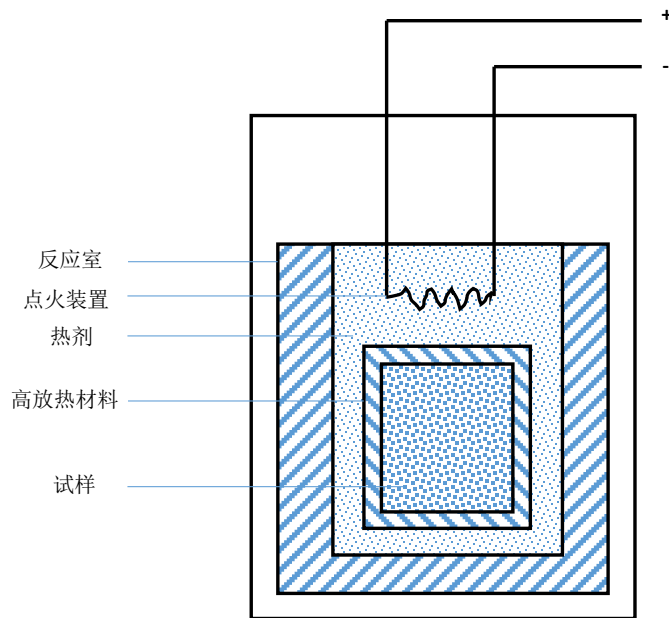


Figure 2. Schematic diagram of self-propagating high-temperature synthesis

图 2. 自蔓延高温合成技术装置示意图

梁宝岩[36]等,王艳芝[37]等采用自蔓延高温烧结技术,以Ti,石墨,金刚石粉体等为原料,制备了金刚石复合材料。Yang, Y.F. [38] [39]等与Shokati, A.A. [40]等通过自蔓延高温合成在空气中合成Ni基复合物。结果表明,在空气中制备的复合材料所具有的硬度,弯曲强度和断裂韧性可以与真空中制备的复合物相比,合成的复合粉末可以被当作良好的前体热喷涂应用。

因反应物一旦被引燃,反应迅速发生,无法再干预反应过程,反应可控制性差。反应中无法避免气体溢出,导致材料内部存在大量孔隙。应着重改进设备排气能力,控制SHS技术材料的孔隙度过高的问题。

3. 展望

颗粒增强镍基复合材料具有优异的综合力学性能和耐腐蚀性能,且制备工艺简单,能在机械设备核心部位服役,有良好的应用前景。但目前的各种制备工艺仍然存在增强体颗粒与基体结合状况差,增强机理不明确,实验复现性不佳,材料制备成本高,制备成功率低等问题。

颗粒增强镍基复合材料应重点研究三个方面:

1) 增强体的选择对其与镍基的界面连接有很大影响,选择与基体性质差异小的增强体进行实验,提高界面性能。

2) 实现多种材料制备和加工技术的紧密结合。将热压烧结技术,自蔓延高温合成技术,电沉积电铸法和表面原位熔覆技术优势结合起来,制备高强度、抗蠕变、抗疲劳、耐腐蚀、耐磨等性能优越的颗粒增强镍基复合材料。

3) 将材料制备与改善性能合二为一进行研究,并借助计算机模拟与可视化表征的方法建立模型,利用Laguerre图构造算法、Monte-Carlo方法及Laguerre窗口技术构造金属基复合材料微结构[41],提高分析效率。

基金项目

2015年立项本科生国家级科研训练项目(编号201510288075)。

参考文献 (References)

- [1] 崔洪宾. 脉冲电铸制备氧化铈-铜复合材料及其EDM抗电蚀性能研究[D]: [硕士学位论文]. 淄博: 山东理工大学, 2014.
- [2] 段智鹏. 基于氧化铜的电铸EDM铜电极制备及试验研究[D]: [硕士学位论文]. 淄博: 山东理工大学, 2012.
- [3] 兰宏宇, 马春阳, 等. 电沉积工艺参数对Ni-TiN纳米复合镀层粒子复合量的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2015(3): 52-54.
- [4] 陈绍军. 超声电沉积制备镍基纳米复合材料的结构与性能[J]. Hot Working Technology, 2014(8): 114-116.
- [5] Karbasi, M., Yazdian, N. and Vahidian, A. (2012) Development of Electro-Co-Deposited Ni-TiC Nano-Particle Reinforced Nanocomposite Coatings. *Surface & Coatings Technology*, **207**, 587-593. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.083>
- [6] Kılıc, F., Gül, H., Aslana, S., et al. (2013) Effect of CTAB Concentration in the Electrolyte on the Tribological Properties of Nanoparticle SiC Reinforced Ni Metal Matrix Composite (MMC) Coatings Produced by Electrodeposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **419**, 53-60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.11.048>
- [7] 邓姝皓, 王妹, 等. 电沉积制备纳米晶铁-镍-铬合金箔工艺及机理研究[J]. 金属功能材料, 2014(6): 34-40.
- [8] Chen, S.P., Meng, Q.S., Zhang, N., et al. (2010) Graded Materials of (TiB₂)pNi with Nickel Substrate Prepared by Field-Activated Pressure-Assisted Synthesis Process. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 39-43.
- [9] Srivastava, M., Muniprakash, M. and Singh, S.K. (2014) Synthesis of Fused Mullite and Its Use in Multifunctional Nickel Based Composite Coating. *Surface & Coatings Technology*, **245**, 148-155.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.053>

- [10] 徐立鹏, 包春江. 镍基及镍合金纳米复合电刷镀的研究进展[J]. 表面技术, 2015(4): 6-14.
- [11] 王创业, 刘维桥, 等. 纳米 SiC 微粒增强镍基复合材料的研究进展[J]. 电镀与环保, 2015(2): 1-3.
- [12] 翁俊飞, 王昊人, 等. 电沉积镍基自润滑复合材料固体润滑剂的研究进展[J]. 材料导报, 2013(7): 55-58.
- [13] 汪路路, 王小龙, 等. 颗粒增强镍基合金复合熔覆层及其摩擦学性能研究现状[J]. 工程材料应用, 2015(2): 64-80.
- [14] 李养良, 罗红梅, 等. 45 钢多道搭接激光熔覆层的组织与性能[J]. 热加工工艺, 2009(4): 68-70.
- [15] Zhang, D.W. and Lei, T.C. (2003) The Microstructure and Erosive-Corrosive Wear Performance of Laser-Clad Ni-Cr₃C₂ Composite Coating. *Wear*, **255**, 129-133. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00283-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00283-7)
- [16] 董刚, 严彪, 邓琦林, 余廷. 搭接对激光熔覆 Ni60 合金涂层组织影响的研究[J]. 材料导报, 2010, 24(22): 10-12.
- [17] 张坚, 吴文妮, 赵龙志. 激光熔覆研究现状及发展趋势[J]. 热加工工艺, 2013, 42(6): 131-134.
- [18] 周思华, 晁明举, 刘奎立, 郭艳花. 原位生成 WC-B₄C 增强镍基激光熔覆层及其性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 25-30.
- [19] Chao, M.-J., Wang, W.-L., Liang, E.-J. and Ouyang, D.X. (2008) Microstructure and Wear Resistance of TaC Reinforced Ni-Based Coating by Laser Cladding. *Surface and Coatings Technology*, **202**, 1918-1922. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.021>
- [20] 张现虎, 晁明举, 梁二军, 袁斌. 激光熔覆原位生成 TiC-ZrC 颗粒增强镍基复合涂层[J]. 中国激光, 2009, 36(4): 998-1004.
- [21] 江吉彬, 练国富, 许明三. 激光熔覆技术研究现状及趋势[J]. 重庆理工大学学报: 自然科学版, 2015, 29(1): 27-36.
- [22] Liu, X.B., Liu, H.Q., Liu, Y.F., et al. (2013) Effects of Temperature and Normal Load on Tribological Behavior of Nickel-Based High Temperature Self-Lubricating Wear-Resistant Composite Coating. *Composites Part B: Engineering*, **53**, 347-354. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.05.032>
- [23] Kasmoko, A., Dunne, D.P. and Li, H.J. (2014) A Comparative Study for Wear Resistant of Stellite 6 Coatings on Nickel Alloy Substrate Produced by Laser Cladding HVOF and Plasma Spraying Techniques. *International Journal of Current Engineering and Technology*, **4**, 32-36.
- [24] 刘邦涛, 孙福久, 等. IN718 镍基高温合金选择性激光熔化成形的制备及性能[J]. 热处理技术与装备, 2015, 36(5): 82-84.
- [25] 张艳梅, 华海, 帅歌国, 揭晓华, 曾鹏. 激光熔覆微米级 WC 颗粒增强镍基金属陶瓷涂层的裂纹研究[J]. 热加工工艺, 2014(24): 154-157.
- [26] 杨胶溪, 王艳芳, 王志成. 激光熔覆制备 Ni/Ni₃Al 基双性能材料及其内部微观组织分析[J]. 中国激光, 2015(3): 191-197.
- [27] 李养良, 金海霞, 白小波, 席守谋. 激光熔覆技术的研究现状与发展趋势[J]. 热处理技术与装备, 2009, 30(4): 1-5.
- [28] Bača, L., Lenčič, Z., Jogl, C., et al. (2012) Microstructure Evolution and Tribological Properties of TiB₂/Ni-Ta Cermets. *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 1941-1948. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.039>
- [29] Zou, B., Huang, C.Z., Song, J.P., Liu, Z.Y., Liu, L. and Zhao, Y. (2012) Effects of Sintering Processes on Mechanical Properties and Microstructure of TiB₂-TiC + 8 wt% Nano-Ni Composite Ceramic Cutting Tool Material. *Materials Science and Engineering: A*, **540**, 235-244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.02.002>
- [30] Wang, L.M., Liu, H.L., Huang, C.Z., Zou, B. and Liu, X.F. (2014) Effects of Sintering Processes on Mechanical Properties and Microstructure of Ti(C,N)-TiB₂-Ni Composite Ceramic Cutting Tool Material. *Ceramics International*, **40**, 16513-16519. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.003>
- [31] 闫成旗. 镍基抗磨合金的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.
- [32] 李乾, 孙旭东, 修稚萌. 热压烧结制备 Al₂O₃/TiCN-Ni-Ti 陶瓷复合材料的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2012(8): 2311-2316.
- [33] Kim, S.S., Xu, N., Li, A.W., Grace, J.R., Lim, C.J. and Ryi, S.-K. (2015) Development of a New Porous Metal Support Based on Nickel and Its Application for Pd Based Composite Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 3520-3527. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.075>
- [34] 于秀平, 沈以赴, 顾冬冬. 激光烧结法制备原位增强型多孔镍基复合材料[J]. 稀有金属与硬质合金, 2009, 37(4): 11-14.
- [35] 葛禹锡, 黄锋, 倪红军, 朱昱. 自蔓延高温合成法制备粉体的研究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(12): 75-78.

- [36] 梁宝岩, 赵清国, 李焯, 李莹, 李中军. 自蔓延高温烧结制备陶瓷结合剂金刚石复合材料[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2013, 33(6): 26-29.
- [37] 王艳芝, 梁宝岩, 张旺玺, 刘嘉霖. 自蔓延烧结法制备 Al_4C_3 涂覆金刚石复合材料[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2014(5): 35-38.
- [38] Yang, Y.F. and Jiang, Q.C. (2013) Reaction Behaviour, Microstructure and Mechanical Properties of TiC-TiB₂/Ni Composite Fabricated by Pressure Assisted Self-Propagating High-Temperature Synthesis in Air and Vacuum. *Materials & Design*, **49**, 123-129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.02.036>
- [39] Yang, Y.F., Mu, D.K. and Jiang, Q.C. (2014) A Simple Route to Fabricate TiC-TiB₂/Ni Composite via Thermal Explosion Reaction Assisted with External Pressure in Air. *Materials Chemistry and Physics*, **143**, 480-485. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.003>
- [40] Shokat, A.A., Parvin, N. and Shokati, M. (2014) Combustion Synthesis of NiAl Matrix Composite Powder Reinforced by TiB₂ and TiN Particulates from Ni-Al-Ti-BN Reaction System. *Journal of Alloys and Compounds*, **585**, 637-643. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.020>
- [41] 张赋, 李旭东. 金属基复合材料微观组织结构的计算机模拟[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(1): 97-103.