

泡沫镍基合金材料制备及应用研究进展

李亚宁¹, 汪强兵^{1,2}, 汤慧萍¹, 康新婷¹, 李广忠¹, 葛渊¹

(1. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

(2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

摘要: 泡沫镍合金是一种具有独特结构和性能的新型功能材料, 重点阐述了多孔泡沫镍合金的制备方法和技术, 并对各种方法的国内外发展现状进行了评述, 分析和讨论了各种方法的优缺点。最后系统介绍了泡沫镍合金材料在高温过滤器、阻燃器、燃料电池载体材料、析氢电极等领域应用的优异性能, 并展望其广阔的市场前景。

关键词: 镍合金; 泡沫金属; 制备方法; 应用; 研究进展

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2932-05

泡沫金属虽然已有近 60 年的历史, 但是对泡沫金属的研制和开发大都以低熔点的金属为主, 主要是 Al、Mg、Zn 等轻金属及 Fe 和 Ni 等研究最为广泛。而对于高熔点 Ni 基泡沫金属的制备及应用研究只是处在起步阶段, 只能采用单一的电沉积法, 制备镍-铜、镍-铁、镍-钴等泡沫金属, 将其应用于可充电 NiCd 或 NiMeH 电池, 但对于含铝的镍基合金无法制备。电沉积法制备的泡沫金属的孔隙率高且非常均匀, 但工序长, 操作繁琐, 成本较高; 发展很缓慢。1996 年固相粉末包埋法被用来制备 Ni-Cr-Al 合金泡沫, 由于 Al 比 Cr 扩散得快, 较多 Al 预先占据位置, 影响了 Cr 的渗镀, 由于无法控制泡沫合金的成分, 泡沫镍基合金的发展受到限制。

2000 年后, 随着新工艺的出现如复模铸造技术、泡沫镍的包覆渗铝技术及电子束沉积技术, 泡沫镍基合金才在世界范围内引起了广泛重视。镍基高温合金在高温下具有较高的强度和优异的抗氧化腐蚀能力及抗高温蠕变等综合性能, 使得泡沫镍基合金材料在航天飞机和超高速飞行器的金属热防护系统^[1,2]、高温过滤器^[3]、高温热交换和热绝缘器^[4]、高温催化剂载体^[5,6]等领域有着广阔的应用前景。本研究主要介绍镍基合金泡沫材料的几种典型制备工艺及应用的研究现状和发展趋势。

1 泡沫合金的制备方法

目前研究和制备的泡沫 Ni 基合金主要有泡沫

Ni-Cr 合金、Ni-Al 合金、Ni-Cr-Al 合金和 Ni-Cr-Al-Fe 合金。发展成熟的制备方法主要有: 铸造法^[7,8]、电沉积扩散法^[9]、固体粉末包埋^[10]、喷涂法^[11]、浸浆海绵烧结法^[12]等。

1.1 铸造法

铸造法是把具有预制型粒状物料放置于铸模之内, 然后将液态镍基合金通过加压的方式渗入其周围以达到浇注目的, 冷却后通过溶解的方法除去填料颗粒即可得到泡沫镍基合金。预制型的制作采用 2 种方法: 将填料颗粒松散装入型腔中, 加压使颗粒联结。或者将颗粒加粘结剂和水混匀后填入石墨中紧实, 然后焙烧^[13-16]。对于低熔点的镍基合金可以使用水溶性廉价的 NaCl 或 KCl 盐粒来制作。制备高熔点的镍基超合金泡沫材料, 采用铝酸钠(NaAlO₂ 或 Na₂O·Al₂O₃, 熔点 1650 °C)作为填料材料。Yuttanant 采用铝酸钠制作预制型, 成功制备熔点 1350 °C 的 J5 合金泡沫(Ni-22.5Mo-12.5Cr-1Ti-0.5Mn-0.1Al-0.1Y)见图 1^[17]。

铸造法获得的泡沫镍基合金具有孔分布均匀, 孔径大小和形状与填料颗粒相同, 相对密度为 46%, 孔隙密度等级范围为 5~50 PPI。但是, 泡沫合金骨架中含有铸造孔洞。

铸造法的优点是可根据颗粒尺寸分布来控制泡沫金属的孔尺寸、密度和泡沫内部结构, 具有制备净成型部件的可能性; 尤其在制备部分致密、部分孔隙复合/梯度构件具有显著优势。但是由于界面张力效应, 金属有时不能进入粒状物料周围的缝隙中, 导致泡沫

收稿日期: 2014-11-15

基金项目: 陕西省科技攻关项目(2013K09-02); 陕西省自然科学基金(2014JM6235); 陕西省科技新星项目(2011kjxx53)

作者简介: 李亚宁, 女, 1980 年生, 硕士, 高级工程师, 西北有色金属研究院粉末冶金研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231095, E-mail: xiaoxi80625@163.com

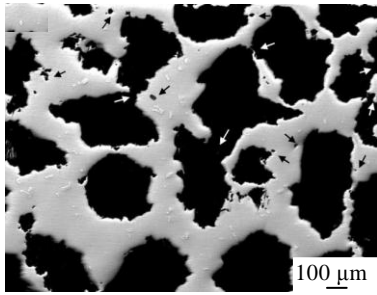


图 1 J5 泡沫晶相截面照片

Fig.1 Metallographic cross-section image of J5 replicated foam^[17]

筋不连续，强度较低、孔隙率低。

1.2 固体粉末包埋法

该方法是将金属粉末 (Cr、Al) 与活化剂 (NH₄Cl) 按照一定的比例混合均匀后，倒入事先准备好的模具内，将泡沫镍埋入活化剂，加热到 800~1100 °C，保温一定时间，反应生成气相化合物，扩散至泡沫 Ni 基体表面，发生置换或歧化反应，形成具有扩散元素梯度的表层，然后冷却到室温去掉包埋材料，在流动的氩气中或真空环境中 900~1200 °C 均质化处理，冰盐水进行淬火后，即可制成高通孔率的均质泡沫 Ni-Cr-Al 合金。目前，SEI 和 RI 均已采用该工艺规模化生产出孔径不等的泡沫 Ni 基合金^[18-23]。

固体粉末包埋法制备的泡沫合金骨架平整和通透性好，保持了泡沫镍的筋中空结构以及相对密度 < 8% 形貌如图 2 所示^[22]。尤其适用于平均孔径 100 μm~1 mm、厚度小于 10 mm 的泡沫合金的制备。此方法的优点在于生产工艺简单、成本较低，能够控制制品的孔隙度和孔径，并且能够得到组织结构均匀和较高机械性能的泡沫合金材料，具有较高的产业化前景，但同时也存在固相扩散时金属粉末易于烧结在泡沫 Ni 骨架的表面，甚至出现堵孔等问题。

1.3 喷涂法

喷涂法是将合金粉末与一定量的分散剂、表面活

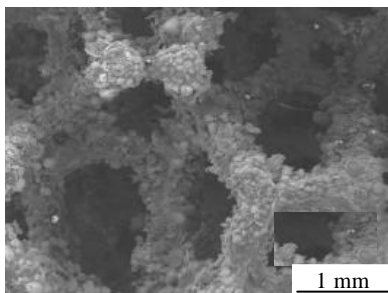


图 2 Ni-Fe-(21.5/25.7)Cr 合金泡沫

Fig.2 Ni-Fe-(21.5/25.7)Cr alloy foam^[22]

化剂、去离子水制成稳定分散均匀的浆料，然后浆料经喷涂方法镀覆在泡沫镍的表面，泡沫裁剪成需要的尺寸后，在低温进行热处理去除结合剂，随后升高温度进行瞬态液相烧结同时采用多阶段保温技术进行均匀化处理。最终得到高温镍基合金泡沫。美国的 INCOFOAM 和德国的 Alantum GmbH、韩国 Onsan 都采用喷涂法实现了泡沫镍基合金的工业化生产^[11, 24]。该方法制备的 Ni-22Fe-22Cr-6Al 合金泡沫形貌特征如图 3 所示，孔隙率 > 92%，孔径 450~1200 μm，密度 0.41~0.72 g/cm³，厚度为 1.6~3.0 mm^[24]。

该技术的优点是能够获得孔隙率高、密度低的多孔镍基泡沫合金。工艺过程易于控制，生产效率高。主要缺点是不能制备厚度较大的样品。

1.4 电沉积

交替电沉积法即首先在泡沫塑料的表面预制备导电层，然后交替电沉积金属 Ni、Cr，热解去除泡沫塑料，最后通过扩散进行均匀合金化。目前采用电沉积进行高孔率镍基合金泡沫材料制备的主要有 RI、SEI、SEAC^[25] 以及国内湖南大学和北京有色金属研究院等。其显微照片如图 4 所示^[26]。由图 4 可以看出孔结构分布均匀，孔隙相互连通，泡沫骨架光滑致密，且晶粒细小。

该方法获得的 Ni-Cr 合金泡沫孔隙率高达 98%、比表面积达 1000 m²/m³、相应的筋的尺寸在 0.5~3.2 mm 之间、厚度 2~20 mm，密度 0.4~0.65 g/cm³。对于

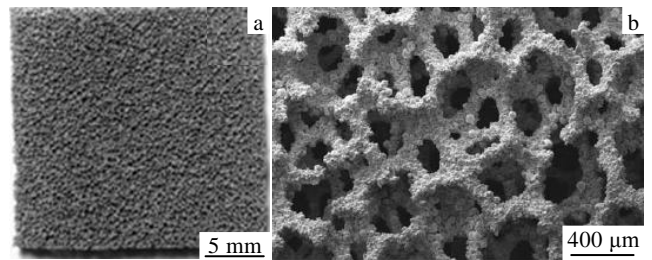


图 3 Ni-22Fe-22Cr-6Al 合金泡沫

Fig.3 Ni-22Fe-22Cr-6Al foam: (a) stereogram and (b) SEM image^[24]

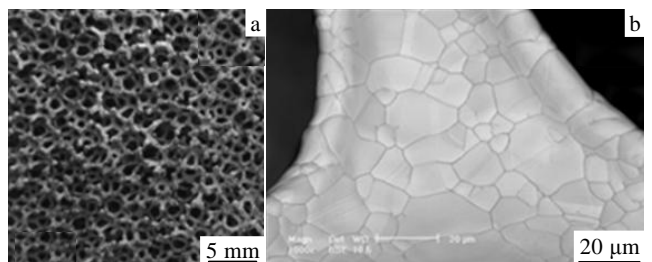


图 4 RI 公司生产的泡沫镍铬合金照片

Fig.4 Image of Ni-Cr foam structure produced by RI^[26]

厚度大于 20 mm 的泡沫镍基合金，目前的电沉积制备技术，电荷在海绵内部分布不均，中心和边缘的 Cr 含量不均匀，即 Cr 镀液的均匀包覆能力差是电沉积方法的主要缺陷，严重影响了合金泡沫性能的均匀性。此外，电沉积方法也不能获得厚的 Cr 层，致使合金中 Cr 含量小于 20%（质量分数）。由于铝的电沉积过程很复杂，该方法不能制备含铝的镍基合金泡沫。

1.5 浸渍浆料法

浸渍浆料法是指以泡沫碳和聚氨酯为模板，将稳定均匀分散的悬浮液浆料，通过多次浸渍、去浆、干燥工序后，加热使有机物分解，最后在更高的温度下进一步加热烧结，冷却后即得到高孔隙率的三维结构的泡沫金属。浆料浸渍时，其涂覆效果直接决定着泡沫金属材料最终的结构和性能，这一过程不仅要保证泡沫素坯上均匀地涂覆上浆料，而且要除去多余的浆料，避免堵孔。

该方法得到的镍基合金泡沫相对密度 20%~50%、孔隙率达 92%，孔径在 0.5~1 mm 之间，压缩屈服强度可达 4.43 MPa^[12]，但是通孔率低。形貌如图 5 所示。

该方法适用于所有镍基合金成分、制备过程简单，成分均匀、组织可控、不受泡沫厚度限制、不存在电沉积法结构不均匀性问题，一旦完成技术攻关很容易实现工业化生产。粉末烧结的缺点就是泡沫的骨架上存在微米级的小孔。这些小孔的存在致使孔筋不致密，影响泡沫合金强度的进一步提高。

1.6 电子束气相沉积 (EB-DVD)

EB-DVD 法是电荷在海绵内部分布不均，中心和边缘的 Cr 含量不均蒸气被稀薄的超音速气流夹带或扩散到泡沫塑料中并沉积，随后热分解泡沫塑料和烧结，最后制得泡沫 Ni 基合金。其形貌特征见图 6^[27,28]。EB-DVD 技术将电子束枪和成分可控的惰性气体载流喷射器相结合，高速沉积 (>10 μm/min) 获得较厚的沉积层，目前虽然能有效地控制合金成分，但是生产成本仍然很高，不易大规模生产，仅适合于低密度的泡沫超合金。

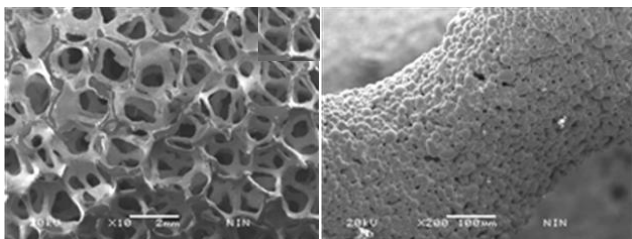


图 5 粉末固相烧结得到的泡沫 Ni-Cr 合金

Fig.5 Images of Ni-Cr foam by powder solid phase sintering process^[12]

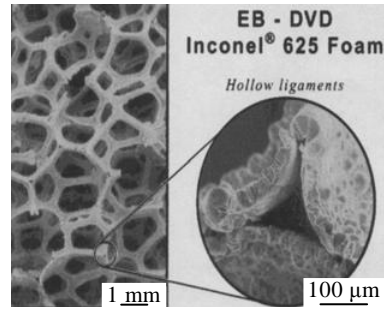


图 6 泡沫 Inconel 625 合金的形貌

Fig.6 Micrograph of Inconel 625 foam^[27, 28]

2 应用与展望

目前国内外对泡沫镍基合金的应用研究已取得很大的成果，已能制备小型和大型件，并进入试生产应用阶段。

2.1 高温过滤器

泡沫镍基合金具有优良的渗透性，是一种很好的过滤材料。利用泡沫镍基合金的孔道对流体介质中固体粒子的阻留与捕集作用，将气体和液体、气体和固体进行过滤和分离。镍基合金泡沫由于优良的力学性能和抗氧化性能成为高温过滤领域的优秀候选者，例如 Retimet 的泡沫 Ni-Cr 合金应用于航空发动机的油气分离器进行滑油和空气的分离，也适合于煤气化过程的流态化中的飞灰颗粒的过滤和柴油机发动机的尾气净化^[29,30]。

日本 SEI 最早将孔隙率 85% 的 Ni-Cr-Al 合金泡沫用作柴油颗粒过滤器(DPF)，用于净化发动机的尾气。随后开发了高孔隙率 95% 的 Ni-20Cr 和 Ni-33Cr-1.8Al 合金泡沫。此后，韩国 Alantum 公司将镍基合金泡沫用作 DPF。在柴油机尾气气氛 1000 °C，测试 100 h 所有泡沫材料都表现出良好的抗高温氧化性能、在柴油颗粒过滤器主动再生时不会出现热量积聚问题。5000 套 DPF 被安装在韩国改装的重型卡车的发动机上，可靠性测试目前已经进行 15 万公里，仍能保持良好的性能。该 DPF 可以有效捕集到 50%~60% 颗粒，抗腐蚀，背压低且经久耐用、过滤性能稳定，尾气排放达到欧五标准^[31]。

2.2 阻燃材料

泡沫镍基合金具有抗高温氧化和蠕变性能，同时大量孔隙的存在，有利于火焰与泡沫合金产生热交换，燃烧物的热量通过多孔壁而消失，从而使火焰熄灭。泡沫镍基合金可有效地阻止火焰的传播且自身有一定的耐火能力^[32]。Steimes 等人对孔隙率为 95% 的 45PPI

和 80PPI 的泡沫 Ni-Cr 合金的阻燃性能进行评价。采用多间隔密封设计 MSHA's 爆炸坑道进行了测试。结果表明该 Ni-Cr 泡沫满足了功能化的要求, 无外部点火发生。甲烷和空气的混合气体中甲烷浓度 6.0%~10.5% 之间变化时, 45NC 和 80NC 都捕集了火焰前沿, 没有出现任何的点火。然而, 与 45NC 相比, 由于 80NC 产生了更高的压差和更大的热损伤而被放弃^[33]。

2.3 燃料电池催化剂载体材料

泡沫镍基合金导电性能良好, 具有一定自支撑能力和大的比表面积以提供广阔的界面化学电荷传递空间, 因而成为一种优良的电极载体材料, 适用于燃料电池。采用更高孔隙率的泡沫镍基合金作为化学电源电极的结构材料, 是化学电源的新要求。Chen^[34]使用孔隙率为 95%, 平均孔径 0.4 mm, Ni-Cr 合金泡沫代替双极板和气体扩散层, 200 nm 厚的金溅射在泡沫表面以提高泡沫和催化剂界面的导电性, 构建 DMFC。双极板和气体扩散层的组合明显的改善了质量传输, 能更好的控制交换作用。在高的电流密度时, 电池性能明显增加。

2.4 电极材料

镍基合金泡沫由于具有比表面积大、析氢催化活性高、电化学性能稳定、耐腐蚀性能高等优异性能成为高析氢催化活性的电极有望在电解水制氢领域作为新型阴极使用。电化学沉积方法^[35]制备的厚度 2 mm、孔径 100 PPI, 开孔率 80%~90% 的泡沫 Ni-Mo-Co 合金, 与泡沫 Ni 相比, 在 100 mA/cm² 电流密度下, 析氢过电位降低了 407 mV, 是目前电极中析氢过电位最低的。

3 结 语

泡沫镍基合金的研究越来越深入, 新的研究方法以及新的应用研究成果不断涌现, 但是目前各种制备技术都存在不同程度的缺陷, 堵孔、孔筋坍塌、微孔的存在, 孔壁的弯曲和褶皱等, 结构和形貌的均匀性问题是限制镍基合金泡沫的技术关键。高质量泡沫合金材料的进一步发展, 必须解决 2 个方面的问题: 一是合金泡沫的均匀性问题 (成分均匀性和结构均匀性); 二是镍基合金泡沫的屈服强度和弹性模量进一步提高, 才能满足结构功能特性的需求。因此, 高均匀性、高强度和高通透性的泡沫合金制备技术开发, 将使镍基泡沫金属的性能在燃料电池、尾气净化、油气分离、电极材料、热交换器等领域得到充分和广泛的应用。

参考文献 References

- [1] Choi S H, Yun J Y, Kong Y M *et al.* *7th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams*[C]. Korea: Gsinterview Publishing Company, 2012: 423
- [2] Rémy Ghidossia, Jean Philippe Bonnetta, Georgette Rebollar-Pereza *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209(8): 3859
- [3] Odile Gerbaux, Thibaut Vercueil, Alain Mémponiteil *et al.* *Chemical Engineering Science*[J] 2009, 64: 4186
- [4] Salimijazi H R, Pershin L, Coyle T W *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology* [J], 2007 16(4): 580
- [5] Nihad Dukhan, Quinones Ramos Pablo D, Edmundo Cruz Ruiz *et al.* *Journal of Heat and Mass Transfer*[J] 2005, 48: 5112
- [6] Judy Brown. *Thesis for Master*[D]. Raleigh: North Carolina State University, 2009
- [7] Conde Y, Despois J F, Goodall R *et al.* *Adv Eng Mater*[J], 2006, 8(9): 795
- [8] Lakshmi Jyotshna Vendra. *Thesis for Doctorate*[D]. Raleigh: North Carolina State University, 2008
- [9] Jiang Yusi(蒋玉思). *Chinese Patent*, CN1730697A[P]. 2005
- [10] Choe H, Dunand D C. *Acta Mater*[J], 2004, 52(5): 1283
- [11] Walther G, Klöden B, Kieback B *et al.* *Proceedings of the PM2010 Powder Metallurgy World Congress*[C]. Florence, Italy: European Powder Metallurgy Association, 2010
- [12] Wang Hui(王 辉), Tang Huiping(汤慧萍), Xiang Chanshu(向长淑) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2796
- [13] Despois J F, Marmottant A, Salvo L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 462(1): 68
- [14] San Marchi C, Despois J F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 374(1): 250
- [15] Pollien A, Conde Y, Panbaguian L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 404(1-2): 9
- [16] Zhao Y, Han F, Fung T. *OMater Sci Eng A*[J], 2004, 364(1-2): 117
- [17] Yuttanant Boonyongmaneerat, David Dunand C. *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(4): 379
- [18] Choe H, Dunand D C. *Materials Science and Engineering A* [J], 2004, 384(1-2): 184
- [19] Omar H, Papadopoulos D P, Tsipas S A *et al.* *Materials Letters*[J], 2009, 63: 1387
- [20] Ji Guoqiang(吉国强). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011
- [21] Pang Q, Wu G H, Xiu Z Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 534(1): 699

- [22] Pang Q, Xiu Z Y, Wu G H *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2012, 212(11): 2219
- [23] Hyung Giun Kim, Taeg Woo Lee, Jae Young Lee *et al.* *Journal of Electron Microscopy*[J], 2012, 61(5): 300
- [24] Duan D L, Li S, Ding X J *et al.* *Materials Science and Technology*[J], 2008, 24(4): 461
- [25] Calvo S, Beugre D, Crine M *et al.* *Chemical Engineering and Processing*[J], 2009, 48: 1031
- [26] Queheillalt D T, Hass D D, Sypeck D J *et al.* *J Mater Res*[J], 2001, 16: 1028
- [27] Queheillalt D T, Katsumura Y, Wadle H N G *et al.* *Scr Mater* [J], 2004, 50: 313
- [28] Gerbaux O, Buyens F, Mourzenko V V *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2010, 342: 155
- [29] Spadaccini C M, Peck J, Waitz I A. *Proceedings of GT2005 ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea and Air*[C]. Reno-Tahoe, Nevada, USA: International Gas Turbine Institute, 2005
- [30] Willenborg K, Klingsporn M, Tebby S *et al.* *Proceedings of GT2006 ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*[C]. Barcelona, Spain: International Gas Turbine Institute, 2006
- [31] Kwonoh Oh, Euisung Lee, Jeong Seok Bae *et al.* *The 7th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams*[C]. Busan, Korea: Materials Research Society of Korea, 2011
- [32] Ryan Jeffrey Avenall. *Thesis for Master*[D]. Gainesville: University of Florida, 2004
- [33] Johan Steimes, François Gruselle, Patric Hendrick. *Proceedings of GT2013 ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea and Air*[C]. San Antonio, Texas, USA: International Gas Turbine Institute, 2013
- [34] Chen R, Zhao T S. *Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9: 718
- [35] Liu Jia, Feng Yujie, Wang Xin *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2012, 198: 100

Development on Preparation Technology and Application of Foam Ni-Based Alloys

Li Yaning¹, Wang Qiangbing^{1,2}, Tang Huiping¹, Kang Xinting¹, Li Guangzhong¹, Ge Yuan¹

(1. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Ni-based alloy foam metal, as a new-type functional material, has unique characteristics and structure. In the present paper, the preparation methods and technology of foam Ni-based alloy were summarized. The research developments at home and abroad of these methods were reviewed. In addition, the advantage and disadvantage of each method were also pointed out. Excellent properties of foam materials, which were applied in high temperature filtration, flame arresters, supports for fuel cell, electrodes for hydrogen etc, were emphatically introduced. Finally wide market outlook was forecasted.

Key words: nickel based alloy; foam metal; preparation methods; application; research progress

Corresponding author: Li Yaning, Master, Senior Engineer, State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: xiaoxi80625@163.com