石墨表面改性工艺对镍包石墨粉末性能影响研究

冀国娟，李振铎，程旭莹

(1. 矿冶科技集团有限公司，北京 100160；
2. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室，北京 102206；
3. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心，北京 102206)

摘要：本文采用热处理工艺和表面活性剂对石墨表面进行改性处理，采用氢还原包覆工艺制备镍包石墨粉末，对比了不同石墨热处理工艺和表面活性剂的添加对镍包石墨粉末表面形貌和物理性能的影响。研究表明，在热处理温度 500℃，采用醇类活性剂表面处理石墨后，通过加压氢还原工艺制备的镍包石墨粉末具有较好的表面包覆完整性和优异的粉末松装密度和流动性。

关键词：镍包石墨；表面改性；热处理

中图分类号：TG174.4 文献标识码：A **文章编号**：1674-7127(2020)06-0007-06
DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.02.007

The Study of the Graphite Surface Modification Effect on the Properties of Nickel-coated Graphite Powder

GuojuanJi, Zhenduo Li, Xuying Cheng

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
2. Beijing Key Laboratory of Special Coating Materials and Technology, Beijing 102206;
3. Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts, Beijing 102206)

Abstract: The graphite surface was modified by heat treatment process and surfactant, and nickel-coated graphite powder was prepared by hydrogen reduction coating process. The effects of different graphite heat treatment processes and surfactant addition on the surface morphology and physical properties of nickel-coated graphite powder were compared. The results showed that when the graphite was treated with alcohol-based surfactants at the heat treatment temperature of 500℃, the nickel-coated graphite powder prepared by the process of pressurized hydrogen reduction exhibited good surface coating integrity and excellent powder packing density and fluidity.

Keywords: Nickel-coated graphite; Surface modification; Heat treatment processes

0 引言

为提高航空发动机效率，各类可磨耗涂层材料应用于减少和控制压气机、涡轮机叶尖与机匣之间的间隙。其中镍包石墨涂层材料主要用于热喷涂制备涡轮压缩机和汽轮机可磨耗涂层，已成为应用广泛的商业化可磨耗封严涂层材料[1-3]。石墨由于具有典型的层状结构，摩擦系数小，在涂层中可起到减磨和自润滑的作用，但石墨在喷涂使用过程中由于高温容易导致氧化和烧蚀损失，

第一作者：冀国娟 (1975-)，女，高级工程师，E-mail: ji_gj@bgrimm.com。

造成封严涂层失效[4,5]。采用化学包覆方法在石墨表面包覆镍金属层作为保护层，可以防止石墨氧化和烧损，同时能够提高热喷涂涂层与基体材料的结合强度，含量约为 50~80 wt.% 的镍成分在涂层中可以起到耐高温和耐腐蚀作用[5]。对于镍包石墨粉末，石墨表面包覆镍金属层的完整性和连续性是决定包覆粉末使用性能的关键[6-8]。

加压氢还原包覆工艺是制备镍包石墨粉末的核心工艺，通过硫酸镍还原析出，在石墨颗粒表面形成镍金属包覆层[6]。由于天然石墨多为片状结构，表面光滑且多附着油脂，亲水性差，因此，氢还原工艺过程在石墨表面形成的包覆层通常不完整，难以实现完全包覆，在热喷涂过程中，暴露在焰流中的石墨易氧化脱碳，降低涂层的可磨耗性能。为了解决石墨包覆层完整性的问题，徐露露等[9]采用 NaOH 溶液清洗石墨粉末进行除油处理，采用 $SnCl_2$ 进行敏化 , 发现石墨表面镍镀层的生长时间主要在化学镀过程的 90~120 min 之间，金属镍沉积在具有活化中心的区域，随着反应的进行逐步扩大石墨表面的包覆面积。罗虞霞等[10]采用机械化整形处理石墨表面，机械化处理后的天然石墨制备的镍包石墨中镍包覆层更完整和均匀，获得的涂层硬度值更高且分布更均匀。

本文采用热处理工艺对石墨粉末进行表面改性, 一方面去除石墨粉在加工过程中带入的油脂，另一方面在石墨粉表面通过微氧化达到表面粗糙化的效果, 增加石墨粉末表面与镍溶液的润湿性，有利于还原出来的镍形核和沉积，同时减少游离镍的产生。添加不同类型表面活性剂对石墨粉末进行活化处理，进一步提高石墨表面与水溶液的浸润性, 为镍的形核、长大和沉积创造更好的条件。确定最佳石墨热处理工艺，优化氢还原过程中表面活性剂的种类，提高化学包覆制备的镍包石墨粉末表面包覆镍金属层的完整性和均匀性，从而提高粉末在热喷涂过程中的稳定性和镍包石墨涂层的可磨耗性能。

1 试验过程与方法

1.1 石墨的热处理

本文在对石墨包覆镍金属层前采用热处理工艺对石墨进行表面改性，对比了不同热处理工艺后镍包石墨粉末的表面包覆性和物理性能。试验选取粒度规格 45~80μm 的天然石墨粉末，将其装入氧化铝坩埚，放入箱式电阻炉内进行热处理，热处理温度和保温时间如表 1。

表 1 石墨热处理工艺

Table 1 Graphite heat treatment process

样品编号	热处理温度 (℃)	保温时间 (h)
1#	400	1
2#	400	2
3#	400	3
4#	500	1
5#	500	2
6#	500	3
7#	600	1
8#	600	2
9#	600	3

1.2 表面活性剂的选择

试验选取了三种表面活性剂，一种是烷基苯磺酸钠表面活性剂 (A1)、一种是常用醇类表面活性剂 (A2)、一种是高浊点无泡表面活性剂 (A3)，分别研究了这三种活性剂在常温和实际包覆条件下的性能。

1.3 镍包石墨粉末的制备

采用加压氢还原工艺制备镍包石墨粉末。首先，将硫酸镍、硫酸铵、氨水和水按一定的重量百分比混合制备成硫酸镍铵溶液（以下简称“ 硫酸镍溶液 ”），随后将 500g 热处理后的石墨粉末，与 10L 硫酸镍溶液充分混合，然后将固液混合物加入 WHXT-20 型高压釜进行氢还原反应，设定氢还原工艺参数为：氢气压力 2~4MPa，釜内温度 160℃，搅拌速度 300rpm，反应过程中再添加一定量的表面活性剂和通用催化剂。待反应完成后将粉末烘干，采用 140 目和 325 目标准筛进行筛分。

试验首先使用一种常见的表面活性剂，研究不同热处理工艺对包覆效果的影响。在优选的热处理工艺温度下，考察不同表面活性剂对包覆性

能的影响。

1.4 镍包石墨粉末的性能测试

采用 HITACHI SU5000 扫描电子显微镜(SEM)分析镍包石墨粉末的表面形貌，观察粉末表面的包覆完整性。采用霍尔流量计依照 GB/T1479-2011、GB/T1482-2010 测试粉末的松装密度、流动速度。采用标准筛依照 GB/T1480-2012 测试粉末的粒度组成。

2 试验结果与分析

2.1 石墨热处理工艺对镍包石墨粉末的性能的影响

石墨经不同热处理工艺后进行化学包覆制得的镍包石墨粉末形貌如图 1 所示。可以看出，当热处理温度为 500℃，处理时间为 2h 时，制备的镍包石墨粉末（5# 样品）包覆效果最佳，基本看不到有核心粉末石墨的裸露，且无游离金属镍颗粒。分析认为，热处理温度较低时，对石墨粉末的表面油脂去除效果不明显，且未达到微粗糙化，因此石墨表面包覆不完整。而热处理温度过高时，容易导致石墨粉末表面油脂来不及完全燃烧或蒸发而发生碳化，碳化后的微粒附着在石墨粉表面，在高速搅拌时容易脱落，影响最终的包覆效果，包覆效果变差。由图 1(a)、(b)、(c) 对比可以看出热处理时间对石墨表面包覆效果有直接影响。图 1(a) 的镍金属层包覆完整性较图 1(b)、(c) 粉末较

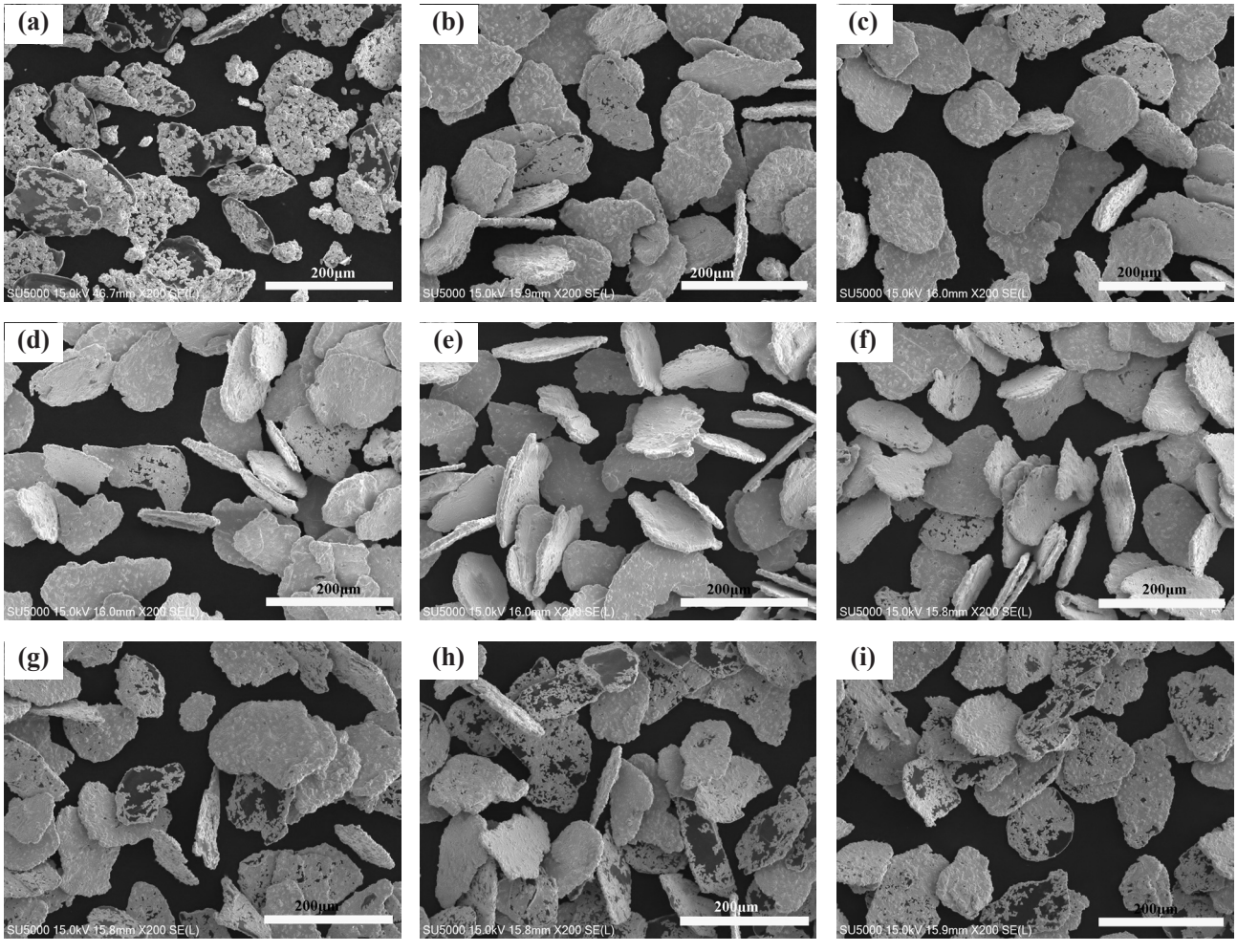

图 1 石墨热处理工艺对镍包石墨粉末包覆效果的影响：(a) 400℃ ×1h; (b) 400℃ ×2h; (c) 400℃ ×3h; (d) 500℃ ×1h; (e) 500℃ ×2h; (f) 500℃ ×3h; (g) 600℃ ×1h; (h) 600℃ ×2h; (i) 600℃ ×3h

Fig.1 Effect of graphite heat treatment process on Nickel coated graphite powder: (a) 400℃ ×1h; (b) 400℃ ×2h; (c) 400℃ ×3h; (d) 500℃ ×1h; (e) 500℃ ×2h; (f) 500℃ ×3h; (g) 600℃ ×1h; (h) 600℃ ×2h; (i) 600℃ ×3h

差，是因为热处理时间较短，石墨表面油脂去除不完整，反而造成镍包石墨粉末包覆不完整，包覆层不连续。同时，热处理时间过长容易造成石墨粉末表面的局部过度粗糙，镍沉积层厚度不均，存在应力，局部地区沉积层过薄且与其他沉积层不连续，附着力差，在氢还原包覆的高速搅拌下容易脱落，造成包覆效果较差，因此，石墨粉末的热处理时间以 2h 为宜。

对镍包石墨粉末的粒度组成、松装密度和流动速度进行检测，以判定粉末包覆情况。结果如表 2 所示。从表中数据可知，包覆效果最好的 5# 样品松装密度最高、流动性最好，可以得出，热处理温度 500℃、保温 2h 的石墨热处理工艺对石墨表面改性效果最明显，所制备的镍包石墨粉末包覆完整，粉末物理性能最优。

表 2 石墨经不同热处理工艺后进行化学包覆制得的镍包石墨粉末物理性能

Table 2 The physical properties of Ni coated graphite powder that obtained by chemical coating of graphite after different heat treatment process

样品编号	粒度组成，%		松装密度 g/cm^3	流动性 s/50g
	+140 目	-325 目		
1#	0.2	0.5	1.14	74.49
2#	0.5	0.7	1.23	72.72
3#	0.7	0.2	1.18	75.84
4#	1.0	0.2	1.23	77.13
5#	1.0	0.1	1.33	71.13
6#	1.1	0.2	1.21	79.80
7#	1.2	0.3	1.11	83.64
8#	0.6	0.6	1.01	94.65
9#	0.6	0.8	1.03	95.08

2.2 表面活性剂对镍包石墨粉末的性能的影响

2.2.1 不同表面活性剂在常温下的性能

对三种表面活性剂在常温下对石墨粉末的润湿性进行了测试，将一定量的石墨与水在烧杯混合，然后加入表面活性剂，手工搅拌约 5 分钟后，静置后观察烧杯内物料的状况，如下图所示，由图可以看出，常温下，表面活性剂 A1 对石墨的润湿性最佳，其次是 A3，A2 对石墨的润湿性稍差。

2.2.2 不同表面活性剂在实际包覆条件下的性能

图 3 对比了氢还原包覆反应中未加入表面活性剂与加入不同表面活性剂所制备的镍包石墨粉末的表面形貌。可以看出，在氢还原包覆反应过程中加入表面活性剂可以大大提高石墨表面的镍层包覆率，从图 3(b)、(c)、(d) 可以看出图 3(c) 添加表面活性剂 A2 的镍包覆层致密完整，图 3(b) 和图 3(d) 所采用的 A1 和 A3 表面活性剂对改善石墨包覆效果的作用不如 A2 明显。这是因为 A1 是烷基苯磺酸钠活性剂，A3 是高浊点无泡活性剂，这两种活性剂，浊点均低于 120℃ (低于氢还原反应温度)，在氢还原包覆的温度下，大部分均失去对石墨的润湿性，A2 是醇类活性剂，在 160℃ (高于氢还原反应温度) 下能保持其化学性质稳定不变，因此，虽然 A2 在室温下对石墨的润湿性不如 A1 和 A3，但在氢还原包覆条件下，其包覆效果优于 A1 和 A3。

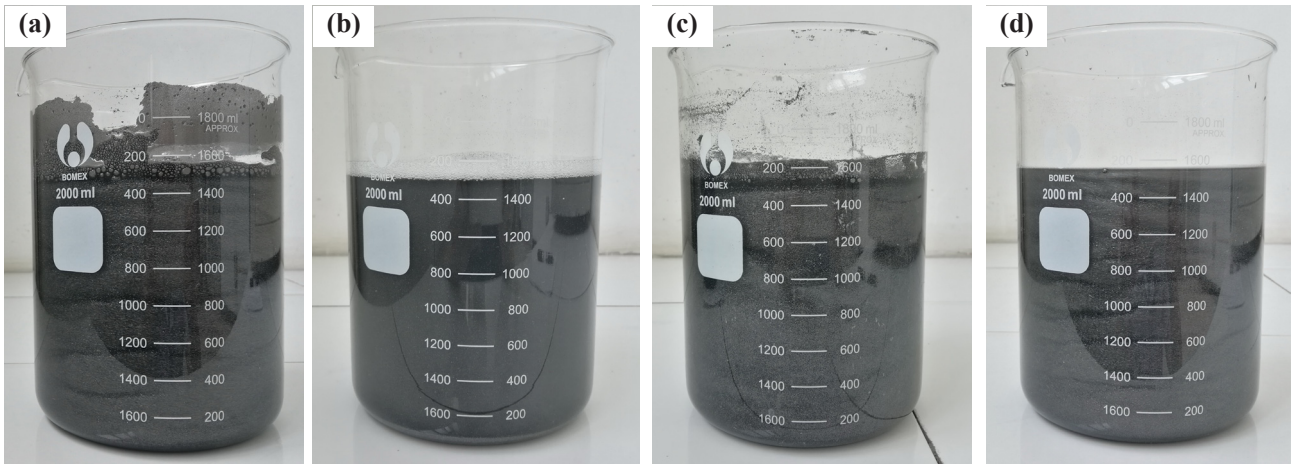

图 2 不同表面活性剂常温下对石墨的润湿效果：(a) 无活性剂； (b) A1 活性剂；(c) A2 活性剂；(d) A3 活性剂

Fig.2 Wetting effect of different surfactants on graphite at room temperature:
(a) without surfactant; (b)A1 surfactant; (c)A2 surfactant; (d)A3 surfactant

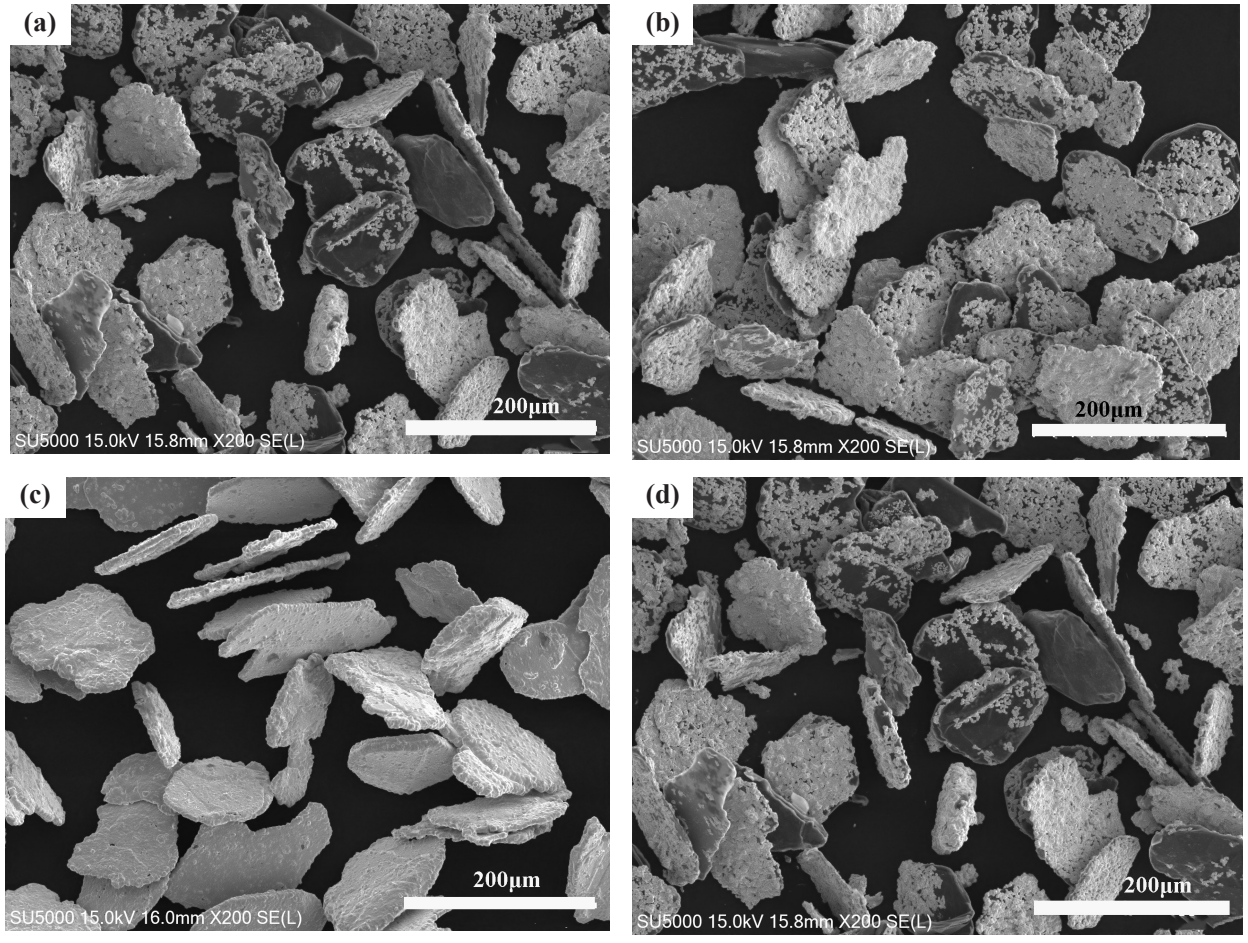

图 3 表面活性剂对镍包石墨粉末包覆效果的影响：
(a) 未加入表面活性剂；(b) 加入表面活性剂 A1；(c) 加入表面活性剂 A2；(d) 加入表面活性剂 A3

Fig3. Effect of surfactant on coating effect of nickel coated graphite powder:
(a) without surfactant; (b)A1 surfactant; (c)A2 surfactant; (d)A3 surfactant

3 结论

(1) 化学包覆前对石墨原料进行热处理表面改性可以改善镍包石墨粉末的包覆效果。热处理工艺为 500℃保温 2h 时，镍包石墨粉末包覆效果最好，具有最佳的物理性能，流动性为 71.13s/50g，松装密度为 1.33 g/cm^3。

(2) 将石墨原料在 500℃保温 2h 热处理后，并在化学包覆反应溶液中加入醇类表面活性剂，可大大改善石墨的表面活性，显著提高镍包石墨粉末的包覆率。

参考文献

[1] 易茂中 , 何家文 . 可磨耗封严涂层粉料、喷涂工艺及基本性能的研究 [J]. 粉末冶金技术，1999, 17(1): 29-35.
[2] 邓世勋 . 高性能陶瓷涂层 [M]. 北京 : 化学工业出版社 , 2004: 208-209.
[3] 杨晓剑 , 田烨 , 黄新春 , 等 . 火焰喷涂镍 / 石墨可磨耗封严涂层的研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2008 年增刊 ,92-94.
[4] 梁焕珍 , 毛铭华 , 张荣源 . 水热加压氢还原制取镍包石墨 [J]. 化工冶金 , 1996,(2): 111-116.
[5] 李锐星 , 梁焕珍 , 喻克宁 , 等 . 制备细镍包石墨粉末的动力学 [J]. 2002(5):37-39,42.
[6] 孙忠武 , 白凤海 , 张彦飞 . 火焰喷涂镍石墨封严涂层技术研究 [J]. 黑龙江科技信息 , 2016, (1): 73.
[7] 陈烨 , 刘伟 , 杜令忠 , 等 . 镍包石墨 (Ni/C) 微颗粒镍镀层的均匀性 [J]. 过程工程学报 , 2009, 9(2): 293-299.
[8] 张育潜 , 崔云涛 , 王敏 , 等 . 水热氢还原制备高包覆率镍包石墨 [J]. 有色金属工程 , 2014,4(2): 22-25.
[9] 徐露露 , 甘雪萍 , 袁铁锤 , 等 . 化学镀法制备镍包石墨复合粉末 [J]. 粉末冶金材料科学与工程 , 2011, 16(5): 710-715.
[10] 罗虞霞 , 彭浩然 , 鲍君峰 . 机械化处理对镍包石墨包覆效果的影响 [J]. 热喷涂技术 , 2018, 10(1): 48-54.

（上接 70 页）

(1) SEM 和 XRD 检测表明，制备的三种改良铁基激光涂层表面整体平整，相分布较为均匀，与基底的相容性较好，无裂纹出现，形成的硬质相主体为 V_xC_y。

(2) 涂层硬度和耐磨性能检测结果表明，本文成功制备了涂层硬度超过 60 HRC，摩擦系数为 0.6094、15 分钟 50N 载荷下磨损量仅为 0.0007 g 的高耐磨铁基激光涂层。

添加合金元素改良的铁基激光粉与传统铁基激光粉对比, 实现了在不牺牲磨损失重的前提下，大幅度提升了涂层的硬度，满足石油钻井行业对于高硬、耐磨涂层的需求，并为今后该方向的粉末成分设计和涂层制备提供部分参考依据。

参考文献

[1] 张艺 , 马志凯 , 孙铂 , 等 . 激光熔覆材料的研究现状及发展 [J]. 热加工工艺 , 2015, 44(14): 40-44.
[2] 关振中. 激光加工工艺手册 [M]. 北京：中国计量出版社, 2007.
[3] Afzal M, Khan A Nusair, Ben Mahmud T. Effect of laser melting on plasma sprayed WC-12wt%Co coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 266: 22-30.
[4] 张跃楠 , 汤文博 , 黎文强 , 等 . 液压支架立柱激光熔覆铁基合金涂层的研究 [J]. 煤炭技术 , 2020, 39(1): 174-176.
[5] Shayanfar P , Daneshmanesh H , Janghorban K. Parameters Optimization for Laser Cladding of Inconel 625 on ASTM A592 Steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4):8258- 8265.
[6] 于天彪 , 韩继标 , 乔若真 , 等 . 工艺参数对铁基和镍基粉末涂层性能的影响 [J]. 激光与红外 , 2019, 049(007):801-807.
[7] 邓居军 , 刘政 , 朱涛 . 激光熔覆铁基涂层工艺参数的研究 [J]. 有色金属科学与工程 , 2015, 6(3): 51-55, 60.
[8] Wang S, Zhang S, Zhang C H, et al. Effect of Cr3C2 Content on 316L Stainless Steel Fabricated by Laser Melting Deposition[J]. Vacuum, 2018, 147: 92-98.
[9] 朱红梅 , 胡际鹏 , 李柏春 , 等 . 铁基材料表面激光熔覆不锈钢涂层的研究进展 [J]. 表面技术 , 2020, 3: 74-84.
[10] Zhang Z, Yu T, Kovacevic R. Erosion and Corrosion Resistance of Laser Cladded AISI 420 Stainless Steel Reinforced with VC[J]. Applied Surface Science, 2017, 410: 225-240.