

中国工程技术论坛

# 粉末冶金科学与技术发展

Fenmo Yejin Kexue Yu Jishu Fazhan



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

## 内容简介

粉末冶金在保障国防安全与武器装备制造中具有重大作用，同时在支撑国民经济发展与经济建设发挥了重要作用。粉末冶金科学与技术发展前沿论坛是应粉末冶金新材料、新技术、新理论、新应用迅猛发展的需要而召开的，具有十分重要的战略意义和现实意义。

论坛以“引领粉末冶金发展，开拓高端领域应用”为主题，结合我国粉末冶金发展现状，探讨我国与世界粉末冶金科学与技术重点发展方向。论坛指出新兴国家的粉末冶金发展迅速，但北美洲和欧洲的国家仍然具有明显优势；我国已成为硬质合金、铁基合金等典型粉末冶金产品的产量大国，但技术水平和产品附加值仍需进一步提高。本书精选了论坛大会报告中10多位粉末冶金学术界与工业界知名人士的稿件，也代表了本次论坛的高层次水平。

本书系中国工程院“中国工程科技论坛”系列丛书之一，可供粉末冶金科技工作者及材料领域的工程技术人员与管理人员参考，也可作为粉末冶金专业本科生与研究生的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

粉末冶金科学与技术发展 / 中国工程院编著. -- 北京 : 高等教育出版社, 2013.7

(工程科技论坛)

ISBN 978 - 7 - 04 - 037738 - 5

I. ①粉… II. ①中… III. ①粉末冶金 - 技术发展 - 文集 IV. ①TF12 - 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 134440 号

### 总 策 划 樊代明

策划编辑 王国祥 黄慧靖 责任编辑 朱丽虹 沈晓晶

封面设计 顾 斌 责任印制 韩 刚

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100120

印 刷  
开 本 787mm × 1092mm 1/16

印 张

字 数 千字

插 页 1

购书热线 010 - 58581118

咨询电话 400 - 810 - 0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>

<http://www.landaco.com.cn>

版 次 2013 年 7 月第 1 版

印 次 2013 年 7 月第 1 次印刷

定 价 60.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 37738 - 00

# 编辑委员会

主任：黄伯云

副主任：熊翔

委员：刘咏 赵慕岳 刘祖铭

熊拥军 邹俭鹏



# 目 录

## 第一部分 综述

综述 .....	3
----------	---

## 第二部分 主题报告及报告人简介

中国粉末冶金发展现状 .....	黄伯云	9
高性能铁基粉末冶金材料及制备技术的现状与发展趋势 .....	周科朝	21
TiO <sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析 .....	易健宏	36
高性能金属结构件的激光立体成形 .....	黄卫东	52
废弃有色金属的再生及其高端应用 .....	聂祚仁	60
表面无立方相梯度硬质合金梯度层形成的实验研究及计算机模拟 .....	杜 勇	70
化学气相沉积在难熔金属材料中的应用 .....	周武平	83
镀及镀合金技术进展 .....	钟景明	97
硬质合金刀具涂层的现状及发展方向 .....	邓 玲	107
网状结构硬质合金界面钴相迁移过程研究 .....	张忠健	126
粉末冶金多孔材料的最新进展 .....	汤慧萍	135
铜及铜合金粉末产业与技术发展现状及展望 .....	汪礼敏	145
附录 参会人员名单 .....		157
后记 .....		161

# 第一部分

## 综 述



# 综 述

## 一、论坛背景

2012年11月23~25日,由中国工程院主办,中国工程院化工冶金与材料工程学部、中南大学粉末冶金国家重点实验室、中国材料研究学会粉末冶金分会等承办的中国工程院第151场工程科技论坛在湖南长沙中南大学国际报告厅召开。中国科学技术协会副主席、中国材料研究学会理事长、中国工程院黄伯云院士担任论坛主席。

论坛结合我国粉末冶金发展现状,探讨我国粉末冶金材料与技术重点发展方向,设大会场和“粉末冶金铁铜基材料与制品”、“难熔金属材料与高温合金”两个分会场。中国工程院化工冶金与材料工程学部副主任屠海令院士,中国工程院外籍院士、美国工程院院士 C. T. Liu 教授,中国工程院刘业翔院士,中国科学院金展鹏院士、葛昌纯院士,法国工程院吕坚院士,吉林大学校长李元元教授,中南大学副校长周科朝教授,昆明理工大学副校长易健宏教授,广东有色金属研究院副院长刘敏教授,长江学者、西北工业大学凝固技术国家重点实验室主任黄卫东教授,长江学者、北京工业大学材料学院院长聂祚仁教授,长江学者、国家杰出青年科学基金获得者、中南大学粉末冶金国家重点实验室杜勇教授,安泰科技股份有限公司周武平副总裁,西北稀有金属材料研究院国家钽铌特种金属材料工程技术研究中心主任钟景明教授,中国工程院一局谢冰玉局长、王爱红处长、宋玮玮博士等与来自国内外的40余家高校、科研单位、企业的120多名代表出席了论坛。

中国科学技术协会副主席、中国材料研究学会理事长黄伯云院士致开幕辞,他介绍了粉末冶金在航空航天、装备制造、能源与交通工业、地矿资源加工等领域所取得的重要成果,本次论坛专家、学者云集,规模宏大,将进一步推动粉末冶金新材料与新技术的发展。中国工程院屠海令院士讲话指出,中国工程科技论坛已成为中国工程院最具学术影响力的品牌活动,对于中国工程科技的发展及青年专家的培养起到了良好的推动作用,粉末冶金在保障国防安全与武器装备制造中具有重大作用,同时在支撑国民经济发展与经济建设如航空航天工业、机械制造业等方面发挥了重要作用。目前,粉末冶金科学与技术迅猛发展,新材料、新技术不断涌现,应用范围急剧拓展,粉末冶金基础理论研究迅速发展。



展,因此,召开本次论坛具有十分重要的战略意义和现实意义。

## 二、论坛成果总结

### (一) 推进粉末冶金新理论、新技术、新材料不断发展

在大会报告中,黄伯云院士作了题为“粉末冶金科学与技术发展现状”的报告,对当今世界及我国粉末冶金现状与趋势作了深刻阐述,对欧洲、北美、亚洲粉末冶金发展状况进行了深度分析,指明新兴国家的粉末冶金发展迅速,但北美洲和欧洲的国家仍然具有明显优势;我国已成为硬质合金、铁基合金等典型粉末冶金产品的产量大国,但技术水平和产品附加值仍需进一步提高,为我国今后粉末冶金理论与技术发展指明了方向。报告还指出现代粉末冶金材料与技术发展迅猛,一系列新的粉末冶金技术正在不断涌现,包括喷射沉积、快速凝固、温压成形、注射成形、挤压成形、爆炸成形、激光烧结成形与三维(three dimension, 3D)打印等。

大会安排了两个会专题报告阐述粉末冶金新理论迅速出现的状况,包括 C. T. Liu 院士作的题为“新型纳米强化超高强度钢之设计”的报告,阐明了计算材料学(Computational Material Science)对设计含多种元素( $>10$ )的超高强度钢有巨大的帮助,纳米团簇强化的粉末冶金/机械合金化(powder metallurgy/mechanical alloying, PM/MA)钢具有极佳的高温性能和韧性,纳米颗粒强化超高强度钢(ultra high strength steel, UHSS)具有极佳的强度以及粉末冶金(powder metallurgy, PM)工艺在生产含稳定氧化纳米团簇和晶粒细化的新型铁素体钢方面独具功能。杜勇教授作的题为“梯度硬质合金及耐磨涂层的计算模拟和实验验证”的报告,将 CALPHAD、第一性原理和相场模拟等多种计算方法相结合,探讨新型硬质合金和涂层材料研发的可行性并且快速合理地确定实验制备的合金成分和工艺参数,再加以 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和纳米压痕等检测技术对材料结构和力学性能的研究与验证,最终可以得到具有优良性能和较高实用价值的新型硬质合金和涂层材料。这种计算模拟指导实验制备进行材料设计的方法必将在未来高性能材料的研发中发挥巨大的作用。

大会还安排了 5 个报告论述粉末冶金新技术迅猛发展的现状,葛昌纯院士、刘敏副院长及周克崧院士、李元元校长、黄卫东主任、周武平副总裁分别作了题为“喷射成形 FGH4095 高温合金盘件制造及性能研究”、“新型热喷涂技术及其应用前景”、“放电等离子烧结合成钛基复合材料的研究”、“高性能金属结构件的激光立体成形”和“化学气相沉积在难熔金属材料中的应用”的报告。上述报

告指出,目前,铸、锻、焊、粉末冶金等各种传统技术都被努力发挥到近于极限,但由于其各自的技术原理所带来的根本性限制,依然难以满足高精度、高性能、高柔性、复杂薄壁等极限化需求,这常常成为制约瓶颈。上述几种粉末冶金新技术,为解决同时满足上述多方面高端需求的难题提供了新的技术途径。这些技术在医学植入体、船舶、机械、能源、动力领域复杂整体构件的高性能制造和快速修复等领域也都有广阔的发展前景。

此外,有5个专题报告剖析了我国粉末冶金新材料的发展现状,包括吕坚院士、周科朝教授、易健宏教授、聂祚仁教授、钟景明教授分别作的题为“高强高韧金属纳米材料研究新进展”、“高性能铁基粉末冶金材料及其制备技术的发展现状与趋势”、“粉末冶金技术在贵金属领域中的应用”、“废弃难熔金属的再生及其高端应用”、“钹及钹合金技术进展”的报告。上述研究成果指出高性能粉末冶金材料以高密度、节材、节能、高效、低成本的工艺特点和优良的综合力学性能,成为国民经济、重大工程、国家安全、战略性新兴产业的支撑材料和基础材料,但是其关键材料和核心共性技术亟待突破,需要粉末冶金从业人员的不懈努力、大胆创新、协同配合,显著提高我国粉末冶金材料的技术性能水平,解决国家高端装备制造业和重要领域的亟需!

## (二) 推动粉末冶金中青年专家的学术成长

为了发挥粉末冶金中青年专家的作用,论坛安排了两个分会场专题探讨铁铜基材料与制品、难熔金属材料与高温合金及其他粉末冶金新材料、新技术、新工艺,邀请了一批长江学者、国家杰出青年科学基金获得者作分会场报告,报告内容丰富且有深度,为我国中青年专家的学术成长提供了很好的环境。邀请专家包括在美国通用公司工作10余年的国家第一批“海外高层次人才引进计划”江亮教授、2011年国家科学技术进步奖一等奖获得者(排名第一)长江学者赵中伟教授、中南大学材料科学与工程学院院长梁叔全教授、国家杰出青年科学基金获得者范景莲教授、硬质合金国家重点实验室常务副主任张忠健研究员、东睦新材料集团股份有限公司曹阳副总经理、北京有色金属研究总院有研粉末新材料(北京)有限公司汪礼敏总经理、金属多孔材料国家重点实验室常务副主任汤慧萍教授、国防科学技术大学周新贵教授等。

## (三) 促进粉末冶金学术界与企业界的合作交流

粉末冶金具有典型行业背景,涵盖学术界和企业界的广大业内同行,目前中国有7个一级学会(协会)设有粉末冶金分会,论坛按国内外粉末冶金技术的发展趋势、粉末冶金基础理论、粉末冶金新技术与新工艺、铁铜基材料与制品、难熔

金属及硬质合金、磁性材料、摩擦及减摩材料、纳米晶非晶材料、特种陶瓷及其复合材料 9 个研究方向进行了广泛征文,得到了全国粉末冶金工作者的热情支持和积极参与,内容丰富,涉及范围广,比较全面地反映了全国粉末冶金行业的最新学术和技术成果。在会议期间,同时召开了中国粉末冶金六学协会理事长、秘书长和代表的联席会议暨中国材料研究学会粉末冶金分会第一次理事会,会议由中国科学技术协会副主席、中国材料研究学会理事长黄伯云院士主持,葛昌纯、李元元、易健宏、刘敏、熊翔、刘咏、赵慕岳、曹阳、周武平、钟景明等出席。在中国粉末冶金各界人士的共同努力下,争取到举办 2013 年亚洲粉末冶金会议,特别是得到了举办 2018 年的世界粉末冶金大会的举办权,这是全国粉末冶金工作者的共同心愿。2013 年的亚洲粉末冶金大会举办在即,这得依靠大家的共同努力。而 2018 年的世界粉末冶金大会举办为时甚早,但也应积极筹备,争取办成一次高水平的世界粉末冶金会议。

#### (四) 扩大中国工程科技论坛影响

中国工程科技论坛是我国工程科技交流的重要平台,在中国工程院的支持下,本次论坛结合我国粉末冶金材料及技术与国外有较大差距、国防工业和国民经济发展继续的先进粉末冶金材料尚不能满足需求的现状,在湖南长沙中南大学召开粉末冶金科学与技术发展前沿论坛。论坛的成功举办,系统地总结了我国粉末冶金的发展现状及存在的问题,深入探讨了未来的发展方向,明确了今后的发展目标。

## 第二部分

主题报告及报告人简介



# 中国粉末冶金发展现状

黄伯云

中南大学粉末冶金国家重点实验室

**摘要:**中国是一个正在实现工业化的发展中国家,其粉末冶金工业始于 20 世纪 50 年代。中国粉末冶金经过几十年的努力,在材料及其制品的研究开发与规模化生产等方面都取得了重大进展,已成为世界粉末冶金制品生产大国之一。然而,中国粉末冶金行业在生产高附加值产品、降低能耗、实现可持续发展等方面还有大量的工作要做。本文综合论述了粉末冶金高技术新材料和传统粉末冶金产业的发展现状与方向,重点介绍了中国相关粉末冶金产业。

**关键词:**粉末冶金;粉末冶金工业;研究开发

## 一、引言

中国现代粉末冶金工业虽然起步较晚,但经过近半个世纪的发展,中国在粉末冶金领域的多个方面已成为世界的粉末冶金大国。粉末冶金制品也取得了长足进步,其中硬质合金的产量 2005 年为 14 400 t,2013 年产量增加到 22 500 t,约占世界总产量的 40%,其中出口量达 5000 t,居世界第二。2012 年我国人造金刚石产量达 120 亿克拉(注:1 克拉 = 0.0002 kg),约占世界总产量的 95%,我国已成为世界金刚石工具生产大国,其产量的 1/3 用于出口。钎铁硼的产量占世界总产量的 70%。我国已在粉末冶金材料的应用、粉末冶金技术开发等方面取得了长足的进步,粉末冶金新材料为我国航空航天、核工业、重大军事工程、机械制造、交通运输等工业的发展已做出重大贡献。

## 二、铁基、铜基粉末及其制品

### (一) 发展历史

1952 年,上海纺织机械厂建立了中国第一条纺织机械用铜基粉末冶金含油轴承生产线;1961 年北京天桥粉末冶金厂的成立和 1965 年上海粉末冶金厂还原铁粉生产线的建立,标志着中国铁基粉末冶金工业步入正常发展的轨道。

20世纪80年代初期,武汉钢铁公司建成年产5000 t还原铁粉生产线,随后形成了1万 t还原铁粉的年生产能力。1987年,鞍山钢铁公司从德国引进雾化铁粉制造技术,形成5000 t优质雾化铁粉的年生产能力。自20世纪80年代后期开始,中国铁基粉末冶金零件行业如上海粉末冶金厂、宁波东睦粉末冶金公司等,通过装备引进和技术改造,使产品质量大幅度提高。

## (二) 钢铁粉末与铜基粉末

最近几年是中国钢铁粉末的高速发展时期(图1),2005年的实际铁粉总量已超过20万 t。在制造的钢铁粉末中,2011年我国雾化铁粉产量为12.79万 t,在钢铁粉末中的比重约为36.7%。其中,山东莱芜钢铁集团粉末冶金有限公司已具备年产4万 t雾化钢铁粉末的生产能力。随着中国对高性能铁基粉末冶金零件需求的增加,雾化铁粉的比重将持续提高。为了满足用户对铁粉性能的需要,在铁粉品种方面,已摆脱单一纯铁粉供应的局面,开始批量生产部分预合金钢粉末和预混合粉。2011年,我国铁基粉末总产量34.78万 t,比2010年增加8.2%。我国钢铁粉末产量已与北美相当,占世界总产量的22%;全国铁粉生产厂家估计有50家。由于汽车制造业的飞速发展,预计我国钢铁粉末年产量很快将达到50万 t。

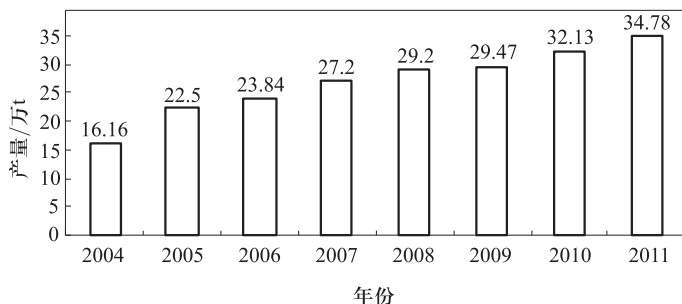


图1 近年来我国铁粉产量统计

铜基粉末主要包括纯铜粉和铜合金粉末两大类。图2为2002—2010年中国主要铜粉生产企业的电解铜粉产量的变化,从中可以看到2002年我国铜基粉末产量达到8400 t以上,2008—2010年产量基本维持在40 000 t以上,2012年铜及铜合金粉末产量约43 000 t,居世界第一。2011年我国汽车和家电行业用的铜粉量达16 000 t,“十二五”期间汽车按5%的速度增长,到2025年我国汽车产量将超过2300万辆,每辆汽车粉末冶金制品用量达到欧洲水平,仅汽车用铜粉量将达到32 000 t。另外,水雾化铜粉的表面处理技术已投入纯铜粉的生产。

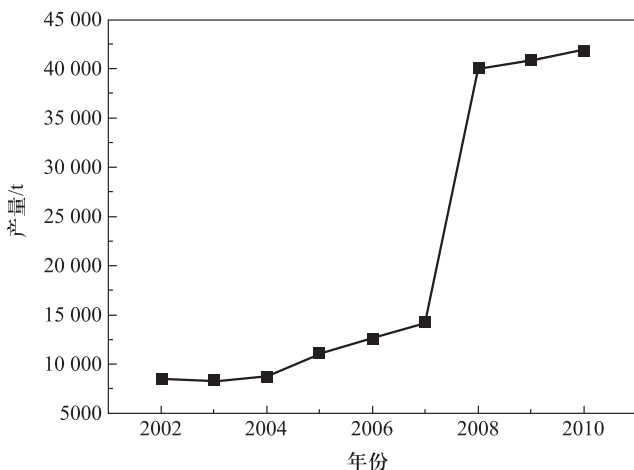


图2 我国铜粉末生产状况

### (三) 铁/铜基粉末冶金零件及其应用

中国自2002年以来铁基粉末冶金零件产量如图3所示。特别是2001—2004年,粉末冶金零件的年增长率为20%以上。这种快速增长与中国汽车工业的发展紧密相关。2011年我国铁基粉末冶金制品产量为16.1万t,成为亚洲最大的铁基制品生产基地。

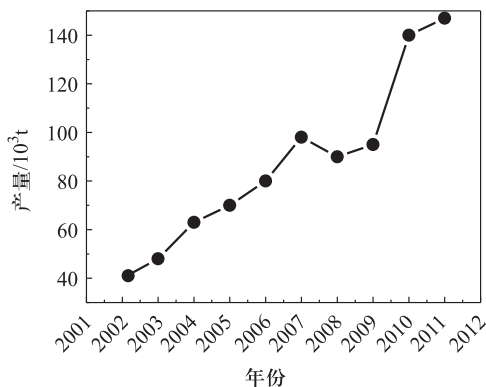


图3 我国铁基制品生产状况

目前中国制造的汽车中使用粉末冶金零件在5 kg/辆左右。在未来5年中,若每辆汽车使用粉末冶金零件增加2 kg,按年产1800万辆计算,2011年我国汽车产销量达1863万辆,预计在现有基础上汽车用粉末冶金零件将增加3.6万t,汽车用粉末冶金零件总量将达20万~30万t。



中国铜基粉末冶金零部件主要有含油轴承、减摩衬套、摩擦材料等。其中含油轴承产量占总量 50% 左右,主要厂家有扬州保来德有限公司、重庆江洲粉末冶金科技有限公司、南方含油轴承厂、广东信宜粉末冶金厂等。

#### (四) 铁基粉末冶金技术研究进展

早在 20 世纪 70 年代,中国已开展粉末锻造如 Fe - Mo 共还原钢粉和 Fe - Ni - Mo 水雾化合金钢粉的研制,在粉末锻造机理研究等方面取得了突破,研制出 10 余种高强度粉末锻造齿轮。其中武钢粉末冶金厂便研制出重达 22 kg 的齿轮。

从 1995 年开始,武钢粉末冶金公司与北京科技大学、中南大学和华南理工大学针对温压技术开展了系统研究,研制出密度为  $7.41 \text{ g/cm}^3$ 、重量为 0.95 kg 的磁性部件。在铁基粉末的制备技术上也取得了进展,如对于 Fe - 1.5Ni - 0.5Mo - 1Cu - 0.5C 粉末,压制压力为 637 MPa 时,压坯密度达到  $7.46 \text{ g/cm}^3$ 。通过在铁基粉末中添加硬质碳化物,研制出高负荷发动机用斜齿轮和高耐磨性气门导管。1998 年,扬州 Porite 工业公司引进了温压技术,现生产的温压部件约 700 t/a,中国大陆温压成形零部件生产总量已达 1000 t 以上。高精度粉末冶金结构零件的研发取得重大进展,尤其以汽车零件为代表的新零件的增加更带动了粉末冶金产业的不断发展,如高密度粉末冶金结构零件、组合烧结和烧结硬化工艺的应用已取得重大的成果。

### 三、硬质合金

#### (一) 发展历史

中国硬质合金工业的历史起步较晚。1948 年,大华电冶厂(现大连钢厂)试制出来了中国第一批硬质合金。1958 年,中国的第一个硬质合金专业生产厂家——株洲硬质合金厂建成投产。1965 年,中国的第二个硬质合金专业生产厂家——自贡硬质合金厂开始筹建。由于中国钨资源十分丰富,国家经济建设又急需大量硬质合金,促使中国硬质合金工业蓬勃发展。

#### (二) 现状

##### 1. 产量稳步增长

目前中国有 200 多个硬质合金生产企业,年产能力大于 25 800 t/a。这些硬质合金生产企业主要分布在中国的 16 个省市(直辖市),主要集中在湖南、四川、江西、浙江、福建、广东和河北等省。

中国不但是钨资源丰富的国家,约占世界钨资源的 40%,同时也是钨的生产与消耗大国。2005 年,国内大约 60% 的钨精矿被用于硬质合金的生产。2011 年,中国的硬质合金产量创历史新高,达 24 000 t,约占世界硬质合金总产量的 40%。

图 4 分别展示了近 10 年来中国硬质合金的总产量与出口总量。2004 年,株洲与自贡两家企业的硬质合金总产量约占国内硬质合金总产量的 50%,15 年来中国硬质合金的总产量和出口量持续增长。

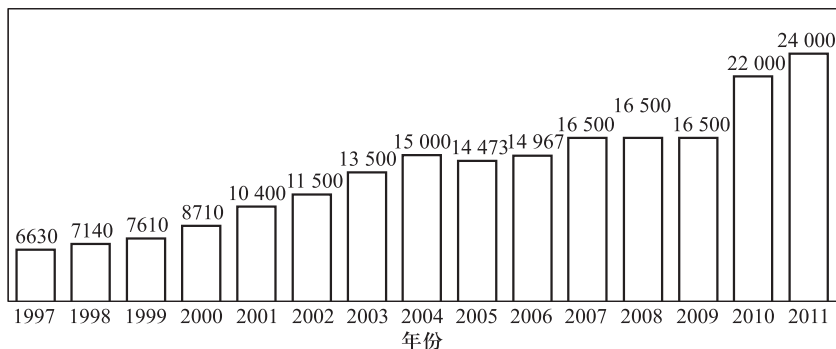


图 4 我国硬质合金生产状况 (单位:t)

## 2. 产品品种齐全

经过几十年的发展,中国的硬质合金品种型号齐全,主要有切削工具、矿用工具和特种硬质合金几大类,几乎涉及硬质合金的每一个应用领域,基本满足了中国的需求,但是目前一些高技术含量和高附加值的产品还依赖于进口。

## 3. 硬质合金技术进展

目前中国硬质合金企业用于硬质合金的研发投资稳步增加。近年来,中国硬质合金企业无论在生产能力上,还是在工业装备、产品质量控制与硬质合金新产品开发能力等方面均取得了长足的发展。中国的钨冶金、钨粉、碳化钨粉的生产水平,涂层硬质合金、梯度硬质合金以及硬质合金深加工都有较大的发展;一些自主开发的硬质合金用原料生产设备与硬质合金生产设备已经达到国际先进水平。我国超细硬质合金质量已经达到国际先进水平,目前已制造出最小晶粒度达  $0.3 \mu\text{m}$  的 10 余个超细硬质合金牌号的产品,其最高强度为 4800 MPa,最高硬度为 93.8 HRA。超粗硬质合金的碳化钨(WC)晶粒达  $5.0 \mu\text{m}$  以上,其使用寿命和断齿率明显优于常规硬质合金。我国研制的高线轧辊系列超粗硬质合金晶粒度达  $4.2 \mu\text{m}$  以上,达到 Sandvik 产品的使用寿命,并已出口欧美、巴西、印度等国家。其他如盾构刀及涂层硬质合金我国已拥有大量自主知识产权的产品。

## 四、难熔金属

中国的难熔金属钨、钼、铌、铪工业经过 50 多年的奋斗,取得了高速发展,在产量规模、研究开发、工业体系等方面取得了举世瞩目的成就。特别是近 10 年来,在钨、钼制品等方面成绩显著,产量、规模、产品种类发展迅速,其产量和规模跃居世界前列。

### (一) 钨制品加工业

我国的钨工业从 20 世纪 50 年代起步,首先从发展白炽灯的钨丝开始,逐步发展出硬质合金、钨铜触头材料、W - Ni - Fe 高密度钨合金、W - Ni - Cu 高密度钨合金、钨单晶、钨丝、钨棒、钨材、钨板,形成了一个较为完整的钨制品体系,由过去的“钨资源大国”变成了一个“钨工业大国”。

#### 1. 钨丝、棒材、电极

我国钨丝材生产是继硬质合金之后的第二大钨制品,其产量占整个钨制品的 25% 以上。20 世纪 90 年代中期以来,我国钨丝加工业发生了质的变化,从主要以增加产量的发展模式向提高技术水平、提高深度加工水平和提高经济效益为目的的发展模式转变,使得我国钨丝加工整体水平呈现新格局,我国近年来钨加工材的产量如表 1 所示。20 多年来,中国钨丝产量一直呈上升趋势。目前我国钨丝主要生产企业有厦门虹鹭钨钼工业有限公司、成都虹波实业股份有限公司、赣州虹飞钨钼材料有限公司、四平钨钼材料厂等。我国钨电极的产能近年来也增加很快。

表 1 近年钨加工材的产量

品种	2006 年	2007 年	2008 年	2009 年	2010 年	2011 年
细钨丝/亿 m	56	56	55	57.5	76.6	106.5
粗钨丝(杆)/t	357.2	397.8	358.3	435.5	762.4	931.4
钨合金电极杆/t	43.5	55.9	116.4	182.3	320	330

#### 2. 高密度钨合金

我国高密度钨合金从 20 世纪 60 年代初开始研制 W - Ni - Cu 合金,发展到现在能大批量生产 W - Ni - Fe、W - Ni - Fe - Co 等多组元多成分多品种的钨合金,研究开发能力得到快速的发展,不断涌现出一些研制钨基高密度合金的新技术。20 世纪 90 年代以来,我国钨合金制备与研究开发水平上了一个新台阶,由 20 世纪 80 年代年产量 300 t 发展到现在年产 2500 t 的生产能力。在中国,钨合

金成为继硬质合金、钨丝之后的第三大主要钨制品。我国高密度钨合金不仅较好地满足了我国建设的需要,还先后出口欧洲有关国家,如欧洲核子研究中心的 Alice 探测器建设的核心部件之一——钨合金屏蔽部件总重量达 7 t,其中最大的一件重达 1.25 t,便是由我国安泰科技股份有限公司难熔材料分公司研制。在高密度钨合金中,钨-铜材料由于其突出导热、导电性能,近年来取得迅速发展,尤其是 20 世纪 90 年代以后,除了用于高压触头材料和高温发汗材料之外,在迅速发展的微电子领域作为封装和热沉材料获得了广泛的应用。

### 3. 钨板材

我国是世界生产钨板材的主要国家之一,我国钨板年产量为 60 ~ 100 t。我国钨板材的品种以纯钨为主(约 80%),掺杂钨板和合金钨板居次要地位。我国目前批量生产的钨板宽度小于或等于 250 mm。最近我国还开发出 0.2 mm × 400 mm × Lmm 宽钨板、2 mm × 200 mm × 2000 mm 超长纯钨板和 0.4 mm × 200 mm × 400 mm 大规格冷轧钨板材。钨板材加工技术得到进一步发展,由熔炼法(MP)制备钨锭到粉末冶金,发展到现在的粉末冶金锭高温轧制开坯工艺,使得钨板材的性能得到大幅度提高,生产成本大大降低。

## (二) 钼制品

我国具有钼资源优势,钼矿储量居世界第三位。我国钼的生产已有 60 多年的历史,形成了采、选、冶、深加工整套钼产品的生产系列。

在钼制品生产方面,1981—2000 年全国细钼丝产量由 1.5 亿 m 提高到 21 亿 m 以上,钼杆和粗丝产量由 40 t 提高到 400 t 以上,其他钼材和制品超过 1200 t。钼丝在我国钼制品生产中占有重要地位,约占钼深加工制品总产量的 13%。2000 年钼条生产总量在 900 t 以上;粗钼丝和钼杆的产量达 400 t 以上。其他深加工制品产量也有增长,钼顶头 100 t 左右,可控硅用钼圆片约 80 t,作隔热屏、飞船蒙皮及导向片等年耗钼板坯 180 t。

在钼合金新产品研究开发方面,近年来我国通过合金化技术先后开发了钼铈和钼钨合金系列,随后又发展 Mo-Ti-Zr-C 系列合金,其中 TZM、TZC 合金已成为钼合金中使用较广的合金。近几年,采用液固掺杂技术,研制出具有很好高温性能的掺杂钼(HTM),其再结晶温度达 1800℃,即使在再结晶以后仍有一定的强度和塑性。

## (三) 钽、铌等其他难熔金属制品

在粉末生产方面,我国目前已经研究出了多种钽粉生产工艺,开发出了 10 000  $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 、30 000  $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 、50 000  $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 、70 000  $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 、80 000  $\mu\text{F}$

· V/g 系列出口高比容钽粉,研究出超过 100 000  $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$  高压高比容钽粉已逐成系列。而在钽粉生产方面,电容器级钽粉研究水平已达比容 100 000 ~ 120 000  $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 。

在金属加工方面,开发出了  $\Phi 0.25$  mm、 $\Phi 0.20$  mm、 $\Phi 0.17$  mm 系列出口细径钽丝,最细的研究水平达  $\Phi 0.065$  mm,钽丝抗拉强度可以控制在 320 ~ 1680 MPa 的范围内。而在锭、棒、板、管、片生产方面,由于精炼的技术能力增强,可以生产多种规格的钽钨金属及其合金锭,用其做原料,可以生产各种规格的管、棒、板、片、箔材。

## 五、磁性材料

### (一) 发展历史

当前中国主要的商品磁体共有 4 类:20 世纪 30 年代末开发出 AlNiCo 永磁,20 世纪 50 年代初期开发的铁氧体磁体,20 世纪 60 年代末开发的 SmCo 磁体(包括第一代稀土永磁 SmCo<sub>5</sub> 和第二代稀土永磁 Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>),20 世纪 80 年代初开发的第三代 NdFeB 稀土永磁。经过多年的发展,这些磁体无论是产量、价格还是各自所占的市场份额均发生了很大的变化。1999 年以前,铁氧体永磁的产值始终占全球永磁总产值的一半以上,堪称磁体市场的主体。2000 年以后,稀土永磁体(NdFeB + SmCo)的产值首次超过了铁氧体,这种趋势仍将持续下去。

### (二) 中国稀土永磁的现状

中国磁体产业近 10 年来有了飞跃的发展。2004 年中国烧结铁氧体达到 350 000 t,黏结铁氧体 50 000 t;烧结钕铁硼永磁达到 27 510 t,黏结钕铁硼永磁达到 1350 t;铸造磁体 3500 t。随着市场需求的增加,一些有实力的烧结钕铁硼生产企业开始着手黏结钕铁硼磁体的生产,并部分采用国家优质性能的磁粉。目前国内已有一批年产 1000 t 烧结钕铁硼永磁和 300 t 黏结钕铁硼永磁的生产能力的企业,成为我国重要的钕铁硼生产和销售基地。

图 5 是最近 10 年间中国烧结 NdFeB 磁体总产量的增长概况,由图中数据可知,2001—2011 年中国 NdFeB 产量增长速度超过 10 倍。而且中国烧结钕铁硼产地遍及 11 个省和京津地区。浙江省的烧结 NdFeB 磁体生产发展最快。山西地区由于得天独厚的自然和低成本条件,目前已与沪杭、京津地区形成了中国三角鼎立的稀土永磁产业格局。我国烧结钕铁硼行业飞速发展,新增生产能力大幅提高,中科三环公司通过长期努力,进入到计算机硬盘驱动器音圈电机(VCM)应用市场;在汽车应用领域方面,中科三环的钕铁硼磁体也成功应用到

点火线圈、电动助力转向、气囊传感器等汽车零部件中,同时还进入了核磁共振成像仪领域。

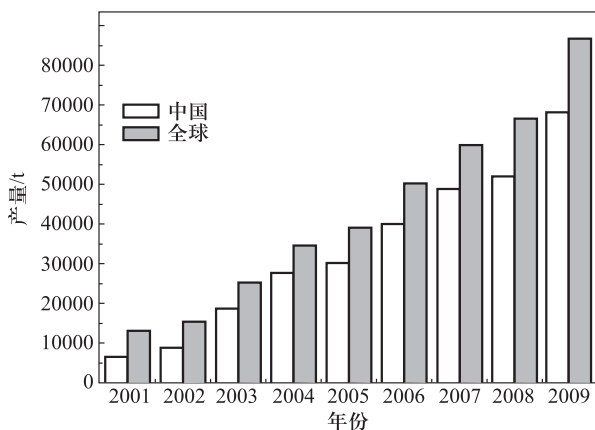


图 5 最近 10 年间中国烧结 NdFeB 磁体的总产量

全球主要的烧结铁氧体厂家长期以来一直采用铁红做原料。国内的研究者通过近 30 年的探索,解决了采用铁鳞作为原料所面临的许多理论和实际问题,现在已成功地开发出使用铁鳞代替铁红生产高性能烧结铁氧体和黏结铁氧体所需粉料的独特工艺。北京矿冶研究总院是采用铁鳞生产预烧料的最大基地,成功开发了拥有自主知识产权的全计算机控制的先进旋转窑炉,单炉年产预烧料 8000 t。

安泰科技股份有限公司具备年产 1500 t 以上烧结磁体的能力及技术,能够稳定提供 N45、N45M、N44H、N38SH、N30UH 等中高档钕铁硼烧结磁体及制品;横店集团东磁股份有限公司现已具备年产 10 万 t 永磁预烧料和年产 8.5 万 t 永磁铁氧体、3 万 t 软磁铁氧体的生产能力,是全国最大的永磁铁氧体和软磁铁氧体生产基地,可稳定提供 DM4433、DM4240、DM4229 等中高档铁氧体烧结磁体及制品。

### (三) 中国磁体产业前景

作为朝阳产业,稀土永磁产业是磁性材料产业的重中之重,其新的应用成长点在不断涌现,特别是以信息产业为代表的知识经济的发展,给稀土永磁等功能材料不断带来新的用途。在信息化领域,电脑的普及带动了相关外置设备的发展,尤其是硬盘驱动器(hard disk drive, HDD)、数字多功能光盘(digital versatile disc, DVD)、DVD-ROM 和刻录机等是钕铁硼磁体应用的大市场,全球仅在这一领域的需要量将达 2 万 t。在汽车领域,汽车已经成为中国国民经济发展的第五

大支柱工业,到 2013 年,中国的汽车产量达到 2000 万辆。例如,每辆汽车用电机数为 30 只,扬声器为 5 只,将需要永磁体大于 20 万 t。

## 六、摩擦材料

用粉末冶金技术制造粉末冶金摩擦材料已有 70 多年的历史。在中国,特别是在 1965 年后,粉末冶金摩擦材料的科研、生产得到迅速发展,迄今,中国已有数十个具有一定生产规模的生产企业,年产统计摩擦制品约 850 万件,广泛应用于飞机、船舶、工程机械、农业机械、重型车辆等领域,基本满足了我国主要主机配套和引进设备摩擦片的备件供应和使用要求。

目前,在中国生产的粉末冶金摩擦材料按基体来划分主要包括铁基、铜基及其他金属基体材料。通常对粉末冶金摩擦材料产量的统计以铜基和铁基为主体,其产量约占总粉末冶金摩擦材料 90% 以上。统计的数据如表 2 所示。

表 2 中国粉末冶金摩擦材料的年度产量

	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年	2008 年	2009 年	2010 年	2011 年
摩擦材料总量/t	2556	1255	2179	2308	1762	1507	1748	1663	1099
铁基粉末冶金摩擦材料/t	1356	624	1022	1371	1209	809	888	979	259
铁基摩擦材料在总摩擦材料中的比例/%	53.1	49.7	46.9	59.4	68.6	53.7	50.8	58.8	23.6
铜基粉末冶金摩擦材料/t	1200	631	1157	937	553	698	860	684	840
铜基摩擦材料在总摩擦材料中的比例/%	46.9	50.3	53.1	40.6	31.4	46.3	49.2	41.2	76.4

粉末冶金摩擦材料在 20 世纪 90 年代的不稳定发展,主要原因是其他品种如半金属、纸基、碳基等摩擦材料的迅速发展,挤占了部分粉末冶金摩擦材料的市场,同时,铜基粉末冶金摩擦材料的产量略低于铁基粉末冶金摩擦材料,但从发展趋势来看,铜基粉末冶金摩擦材料产量一直呈稳步增长的趋势,2001 年开始,铜基摩擦材料在粉末冶金摩擦材料的使用中开始占主导地位,2003 年达到了创记录的 1682 t,占总摩擦材料产量的 86.8%。

我国飞机用铁基刹车材料的研制始于 20 世纪 60 年代初,20 世纪 70 年代先后完成了“三叉戟”和“图 - 154”等飞机用刹车材料的研制任务,并开始大规模生产。20 世纪 80 年代更广泛地开展波音等机型用刹车材料的研制和生产较好地满足了国内的需求,我国研制成功的“波音”机型用铁基刹车材料使用寿命平均达 1400 ~ 1500 起落,最长的达到 1800 起落,达到和超过了国外同类产品的先

进水平。我国生产的“图-154”用刹车材料已长期批量销往俄罗斯和乌克兰等国。在高性能刹车材料用 C/C 复合材料方面,我国也取得了重大进展,中南大学粉末冶金研究院成功研发了七八种机型用 C/C 航空制动材料。

## 七、粉末冶金科研及人才培养

中国粉末冶金技术和粉末冶金工业之所以在这 50 年内有飞速的发展,得益于粉末冶金专业人才的培养和粉末冶金新技术、新材料的研究与开发。

我国从事粉末冶金专业人才培养的高等学校有中南大学、北京科技大学、华南理工大学、合肥工业大学、哈尔滨工业大学、北京工业大学、东北大学,这些学校以前均设有粉末冶金专业。近 10 年来,我国先后在不同高等学校、研究所和大型企业设立博士后流动站来培养高层次粉末冶金专业人才。据统计,我国在各行各业中共拥有工程师以上的粉末冶金专业技术人员约 8000 人,其中中国科学院院士 1 人,中国工程院院士 2 人。

在粉末冶金新技术、新材料的研究中,中国政府更给予了高度重视。在不少大型研究院如北京有色金属研究总院、钢铁研究总院、广州有色金属研究院、西北有色金属研究院、北京航空材料研究院、中国科学院金属研究所、昆明贵金属研究所等均设有粉末冶金研究所或粉末冶金研究室,还组建了一些专业粉末冶金研究所,如原北京市粉末冶金研究所、杭州粉末冶金研究所。各高等院校除了培养人才外,也进行了大量的科学研究。例如,中南大学还建立了粉末冶金研究院、粉末冶金国家工程研究中心、粉末冶金国家重点实验室、粉末冶金检测分析中心,北京科技大学建立粉末研究所。不少大型企业中也建立了相应的研究所,如株洲硬质合金集团有限公司、自贡硬质合金有限公司均建有研究所。

## 八、结语

中国粉末冶金的科学技术与工业均取得了巨大的发展,但与世界各国相比,还存在一些差距,但是随着我国工业化进程的加快,装备制造业的快速发展,特别是汽车工业的发展和粉末冶金新技术的应用,未来的 5~10 年将是中国粉末冶金高速发展的时期。





**黄伯云** 1945年生,湖南南县人。材料学家,中国工程院院士,中国科学技术协会全国委员会副主席,中国材料研究学会理事长,中南大学教授,全国五一劳动奖章、全国优秀共产党员获得者,中国共产党第十六、第十七次全国代表大会代表,第十一届全国政协委员,第十二届全国人民代表大会代表,1986年获得美国爱荷华州立大学(Iowa State University)博士学位。主要从事新材料研究,在高性能炭/炭复合材料、粉末冶金航空制动材料、特种粉末冶金功能材料

和铁基、钨基合金复杂精密零部件注射成型等领域完成了一系列技术发明与创新,获得国家科技成果奖4项,国家教学成果奖2项。其中,高性能炭/炭航空制动材料的制备技术,2005年获得国家技术发明奖一等奖,填补了该奖项连续6年空缺的历史。

# 高性能铁基粉末冶金材料及制备技术的现状与发展趋势

周科朝

中南大学粉末冶金国家重点实验室

**摘要:**粉末冶金技术具有显著节材、节能的特点,可批量生产出具有近终形状和尺寸精度零件,是典型的绿色制造技术。在粉末冶金材料中,高性能铁基粉末冶金材料已成为先进结构与复合材料的重要组成部分,在汽车制造、高端机械加工、新能源开发利用、海洋工程等领域发挥了重要的作用。本文主要结合预混合料与高端零部件加工技术、粉末冶金工模具钢与新型高性能材料等体系,重点介绍这些高性能铁基粉末冶金材料及制备技术的发展现状与特点,也指出了这些材料体系在铁基粉末冶金领域中的地位、国内与国外的技术差距以及发展的迫切需求。最后对粉末冶金材料新理论的发展、材料与制品关键生产技术与工艺装备水平的提升以及高效创新性研究开发体制的建立提出一点思考。

**关键词:**铁基;粉末冶金;现状;发展趋势

## 一、引言

新材料是支撑交通运输、能源动力、资源环境、电子信息、农业和建筑、航天航空、国防军工等领域发展的支柱与基石,对国家支柱产业的发展和国家安全的保障起着关键性的作用。新型材料和先进制备加工技术是实施我国战略性新兴产业的重要内容,是《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》核心战略任务之一。先进结构与复合材料是新材料产业的核心,具备前瞻性、先导性和探索性,对新兴产业的形成和发展具有引领作用,能够促使某些工业分支产生革命性变化,引发相关技术的更新换代。我国“十二五”科技计划高度重视先进结构与复合材料的发展,《国务院关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》(国发〔2010〕32号)将“先进结构与复合材料”列入战略性新兴产业,明确指出要“积极发展高品质特殊钢、新型合金材料、工程塑料等先进结构材料……”《国家“十二五”科学和技术发展规划》要求前瞻部署新材料前沿技术研究,抢占

高性能结构材料、先进复合材料、低碳排放材料等前沿制高点;攻克稀缺材料替代与高效利用、国家重大工程用关键材料等核心技术;重点发展重大工程和重大装备亟需的新型高附加值材料。《国家高技术研究发展计划(863计划)“十二五”发展纲要》确定了先进结构与复合材料主题项目重点研究金属结构材料高性能化技术、高性能碳基/陶瓷基/金属基复合材料低成本制造技术、重大工程与装备用高性能结构陶瓷材料、新型高分子结构材料和高性能粉末冶金材料等。

高性能粉末冶金材料已成为先进结构与复合材料的重要组成部分,高端材料及制品对汽车制造、机械、航空航天及国防军工等领域的发展起到了相当重要的作用<sup>[1-4]</sup>。传统粉末冶金工艺将材料制备和制品成形加工相结合,较铸造/锻造/机加工工艺具有短流程、低能耗、少切削、环境友好等技术优势。现代粉末冶金既保留材料制备和制品成形加工相结合的传统技术特点,又不局限于传统的压制-烧结工艺,融入新原理、新方法和新工艺,初步发展成包括过程综合、技术综合和学科综合的先进材料技术与制品制备技术。现代粉末冶金在高端金属结构材料、高性能复合材料及其制品开发和生产方面具有突出的技术优势,甚至具有工艺的不可替代性。铁基粉末冶金是现代粉末冶金的重要组成部分,不仅材料及制品的产量占据行业70%的份额,而且牵引作用大、新原理和新工艺的共性强,其发展对行业整体技术进步的推动作用、相关产业的促进作用显著。铁基粉末冶金新材料及先进制备加工技术的研究发展趋势主要体现在两个方面:材料的成分和结构设计常常突破传统物理冶金极限,如引入新型合金元素,合金化程度突破固溶度上限,强化相尺寸下限延伸至纳米级,强化相种类和多尺度复合的程度及体积分数超过传统熔铸材料;材料与制品的成形和加工也不断吸收其他学科的理论及工艺,发展新工艺新技术。本文简单介绍现代粉末冶金的技术特点,重点探讨高性能铁基粉末冶金材料技术的发展方向。

## 二、铁基粉末冶金材料及制备技术的现状

### (一) 现代粉末冶金的技术特点

自1909年库利奇(W. D. Coolidge)发明延性钨的制备技术以来,粉末冶金技术得到了迅速的发展。粉末冶金新材料不断涌现,先后发展出硬质合金、铁基/铜基烧结材料与制品、粉末高速钢、金属微孔元件、核反应堆结构材料、难熔金属、粉末高温材料、弥散强化材料、永磁/软磁材料、钨铜合金、微细/纳米金属粉末材料等,形成了比较完整的现代粉末冶金材料体系。回顾粉末冶金材料技术最近100年的发展,它不仅在4次技术革命所形成的全部产业中均发挥了显著的作用,其内涵也不断拓展和延伸。李祖德<sup>[5]</sup>就粉末冶金技术对经济发展和科

学技术进步的贡献、自身发展特点进行了全面、客观地归纳总结,指出现代粉末冶金初步发展成包括过程综合、技术综合和学科综合的先进材料技术与制品制备技术。

所谓过程综合,即在同一过程中完成粉末冶金材料的制备和加工的两道或两道以上的工序处理,进而缩短工艺流程。例如,热等静压综合了成形与烧结的过程,计算机辅助 3D 激光成形可同时实现无模成形与烧结,烧结硬化技术可一并完成烧结与热处理,而喷射沉积更是综合了雾化、混合、成形及烧结的过程,等等。技术综合是指在粉末冶金工艺的实施过程中或实施之后,引入其他非粉末冶金的工艺技术,以达到强化材料微结构和制品尺寸精度控制的目的。比如,注射成形引入塑料成形的方法,生坯强度高、尺寸一致性好;组合烧结可在烧结过程中完成焊接,适用于结构复杂零部件的制备;高速压制借鉴了锻造的理念,可以显著提高压坯的成形密度;烧结齿轮的滚压能够进行局部的轧制变形,同时达到变形区域的致密化和加工硬化;3D 激光成形则借用激光加热实现了计算机程序控制成形与烧结,等等。学科综合是指与其他学科的理论和技术相互融合,开发新型材料,提升新材料技术与装备水平。例如,与物理学科结合产生了爆炸固结、放电等离子烧结、微波烧结等新型烧结技术;与化学学科相结合形成了粉末燃烧合成、气氛反应烧结、纳米粉末制备等新技术;与冶金学科相结合形成一些制备特殊形貌结构和性能的粉体材料的新工艺等;与机械学科相结合进行新型工装模具加工、新型工艺装备开发等;与电子信息技术相结合出现了 3D 成形加工、粉末冶金工艺过程的自动控制和在线监测等。

高性能、高附加值的新材料技术和先进制品加工技术的开发,是现代粉末冶金发展的核心。发达国家高度重视高性能粉末冶金材料及制品的先进制备技术开发。例如,2001 年 9 月,美国金属粉末工业协会及政府部门倡导并拟订了随后 20 年(2001—2020 年)的“粉末冶金与粉体材料的产业规划和技术路线图”(PM<sup>2</sup> Industry vision and technology roadmap),明确指出了需要重点发展的粉末冶金材料理论(如孔隙-性能关系、新材料的热物理数据)、材料与制品的关键生产技术(如高精度全致密低成本压制、复杂或大制品的 3D 快速成形,节能烧结、复合材料共烧结)、工艺装备水平的提升环节(如制品和工艺的在线监测与控制、连续性更高的制造装备)。该报告的前瞻性目前仍未过时,对我国乃至世界粉末冶金工业的发展、粉末冶金新材料开发均具有参考和借鉴价值。

## (二) 铁基粉末冶金材料及制备技术的现状

铁基粉末冶金材料与技术是粉末冶金技术水平的标志。铁基粉末及制品量大面广,占粉末冶金市场的 70% 份额。2010 年,全球钢铁粉末产销量约为 120

万 t,其中还原粉末为 51.36 万 t,雾化粉末为 66 万 t;近年来铁基制品的产量保持约 20% 的年增长率,2011 年全球产量达 50 万 t,产值超过 200 亿元。铁基粉末冶金材料及制备技术的研究发展趋势和目标主要体现在 3 个方面:① 开发新型材料体系及制备技术,获得与现行使用的铸造或锻造材料性能相当甚至更佳的材料和制品,并降低制造成本,如粉末冶金工模具钢、烧结硬化材料、粉末锻造、齿轮滚压、高速压制技术等;② 开发常规铸造工艺无法实现的材料体系与复合技术,使材料具有更高的特定物理、力学性能,如颗粒增强铁基粉末冶金复合材料等;③ 利用粉末冶金近净成形的优势,开发可替代需要复杂机械加工的铸造或锻造材质零部件的制备技术,在满足使用性能的同时大幅降低零部件的制造成本,如注射成型、组合烧结技术等。

近年来,汽车产业的快速发展推动了铁基粉末冶金材料技术在汽车零部件制备中的应用,汽车行业也成为最大应用领域之一。粉末冶金零部件在汽车工业上的经济效益表现在节材、节能、减重等方面。粉末冶金制品总产量在汽车上的应用比例,是代表粉末冶金制品工业水平的一个重要衡量指标。例如,美国 71%、日本 89.5% 的铁基粉末冶金零件用于汽车工业。每辆汽车上所用粉末冶金零件的重量分别为美国 19.5 kg、欧洲 14.6 kg、日本 9.5 kg、中国约 5 kg<sup>[6]</sup>。汽车工业的粉末冶金关键零部件主要包括正时齿轮、链轮、凸轮、排气门阀座、连杆、同步器齿毂、中心盘毂、格力森齿轮等,这些部件对强度、扭力及耐磨性能要求都很高,质量好坏直接影响到汽车的整体性能。

我国铁基粉末冶金产量大、增长快,近 10 年钢铁粉末产销量年平均增速 17.5%,2011 年的产量达 34.78 万 t[图 1(a)],与美国相当;粉末冶金制品平均年增长率为 15.4%,2011 年行业统计的 53 家企业,制品销量 16.1 万 t,收入 50.1 亿元,其中铁基制品产量近 13 万 t。粉末冶金制品中汽车零件的比重迅速加大,2011 年达 45% [图 1(b)]。但总体而言,技术水平低、高端产品比例小。我国铁基粉末冶金制品产量约为粉末产量的 40%,不仅远低于北美洲国家和日本,而且基本以密度  $6.4 \sim 7.1 \text{ g/cm}^3$  的中低档产品为主,汽车工业需要的高强度齿轮、连杆、大扭矩同步器齿毂和齿套、链轮等关键零部件仍依赖进口或采用传统机械加工件。

我国铁基粉末冶金材料及制品的发展空间广阔。以汽车行业为例,我国年产汽车近 2000 万辆,由于技术水平制约,我国每辆汽车上使用的铁基粉末冶金零件量不到 5 kg,若每辆汽车增加 7 kg 以上的铁基粉末冶金零件,接近欧洲国家及美国等发达国家每辆汽车上使用的铁基粉末冶金零件量的水平,每年将增加 14 万 ~ 18 万 t 钢铁粉末和铁基粉末冶金零部件的需求。

我国铁基粉末冶金材料和制品的制备技术与国外发达国家的差距表现在两

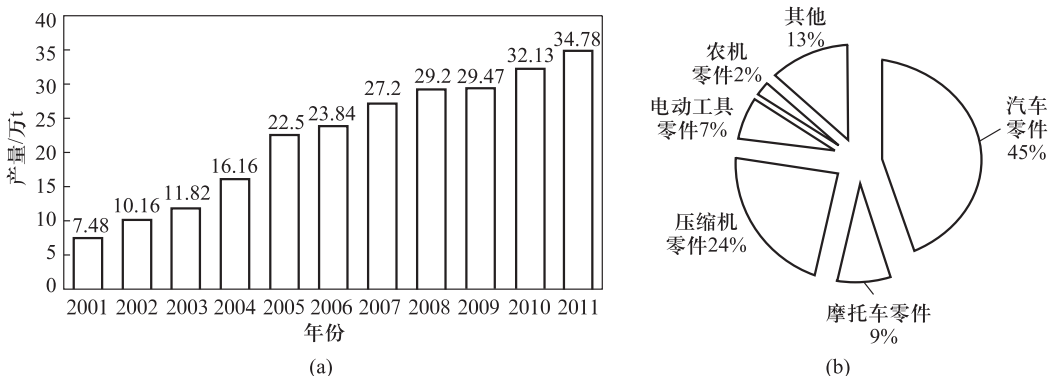


图1 我国钢铁粉末产量和铁基粉末冶金零件的市场分布

个方面。一方面,钢铁粉末品种少、预混合料使用比例低。钢铁粉末的研究与开发受到世界主要工业国家的重视,其生产工艺技术、产品研发和生产规模都得到了较快发展。美国 Hoeganaes 公司、瑞典 Höganas 公司、加拿大 QMP 公司 (Quebec Metal Powders) 和日本神户钢铁集团 (Kobe Steel Group) 是国外钢铁粉末的主要生产企业,开发出数十种钢铁粉末及其预混合料粉末以适应不同制品的成形工艺和性能要求。这四家企业占据了国际铁粉市场的主要份额,铁粉产量基本稳定,约为 85 万 t/a。国外知名制品生产企业基本上直接购买它们生产的、开袋即可进行压制的预混合料粉末产品,进行制品的生产。而我国铁基制品企业大都先从不同的粉末生产企业购买各种元素粉末,而后自己采用机械混合的方式配制待压的粉末原料,这影响了烧结制品的性能、均匀性和批次稳定性。另一方面,成形密度、强度和尺寸精度较低。由于国内粉末生产企业开发的预黏结粉、预扩散合金钢粉等产品存在成分偏析严重、烧结制品性能不稳定、压坯尺寸波动大的问题,制品生产企业不愿采用,自己配制的机械混合料的性能和稳定性又得不到保证,粉末原料环节的问题一直难以根本解决。压制在铁基粉末冶金行业目前仍占主导地位的成形方式,常规压制的低合金钢制品密度大都在  $7.1 \text{ g/cm}^3$  以下。高密度压制成形工艺如温压技术,我国开展研究多年,取得了一定进展,但应用到生产还有许多障碍需要跨越。

发展高端粉末冶金钢铁材料及制品的制备技术,是促进我国粉末冶金产业升级、提升竞争力的必需途径,也是我国汽车工业和其他装备制造业发展的迫切需求。“十一五”、“十二五”期间,基于新材料技术发展以重大需求为导向、以“高性能、低成本、绿色化”为目标的总体规划,国家科技计划也将重点支持能够为重大项目提供支撑、先导作用突出、产业优化升级作用显著的关键材料与技术。结合我国技术现状和需求,普遍认为高性能铁基粉末冶金材料及制备技术需要发展的重点内容:① 预混合料及高端零部件制备加工技术,可以突出现代粉末

冶金技术的“低成本、绿色化”的制品制备加工的技术优势;② 粉末冶金工模具钢,可以利用和发展现代粉末冶金技术在“高性能材料及制品近终成形”的工艺优势;③ 新型高性能(复合)材料体系,可以进一步发挥粉末冶金工艺的“不可替代性”。

### 三、预混合料及高端零部件制备加工技术

铁基粉末冶金烧结材料的力学性能主要取决于密度,零件密度提高迄今主要依靠改进粉末原料、压制成形及后续加工工艺。只有保证了密度和性能的前提下,继而可发展结构更复杂、尺寸精度更高的制品制备技术。核心技术有粉末预混合料、高密度成形与加工以及组合烧结等。

#### (一) 先进的预混合料技术可为高端制品的制备提供原料保障

铁粉是粉末冶金工业的重要基础原料之一。铁粉产量的 85% 左右用于粉末冶金零件的制造,其余用于化工、磁性材料、切割、焊条、发热材料等。纯铁粉的生产主要有还原和雾化两种工艺。国外用精矿粉还原的铁粉基本稳定在现有规模,水雾化铁粉尤其是合金钢粉的产量在不断扩大。我国钢铁粉末基本为纯铁粉,2010 年产量达到 29 万 t,2011 年上升到近 34 万 t,其中还原铁粉 21.17 万 t、雾化铁粉 12.79 万 t。纯铁粉具有高压缩性,可直接制备软磁材料与制品,但是其强度和硬度低,制备结构材料需加入合金元素进行强化。在粉末冶金中,实现合金化的方法主要有预混合法、预扩散合金化法及完全预合金化法。

最常用的合金化方法是预混合法,预先将各种合金元素粉末、石墨粉及压制用润滑剂等与铁粉混合,混合均匀后进行压制,在材料及制品烧结过程同时完成合金化。预混合法工艺灵活、粉末处理成本低、压缩性好,但合金元素分布均匀性和合金化程度常常难以保证。预扩散合金化处理如 Fe - Ni/Cu/Mo 等合金,完全预合金化法处理如高速钢、不锈钢、Fe - Mo/Ni/Mn 合金的雾化粉末,合金元素的均匀性和强化效果得到保证,但粉末的压缩性有不同程度降低,使得材料和制品的压制密度有所损失。因此对预混合法的改进受到重视,如采用无偏析混粉、粉末预黏结与预扩散合金化等技术,将压缩性优良的钢铁粉与合金元素粉末、润滑剂、黏结剂、溶剂等均匀混合黏结,制备待压(常规压制、温压、高速压制等)的预混合(预黏结)粉末原料(图 2),可实现合金强化效果与压缩性的协调,粉末压制性、成分均匀性、合金元素强化效果、制品一致性和批次稳定性等均得

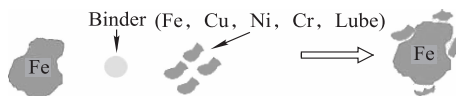


图 2 黏结预混合示意图

以保证<sup>[7]</sup>。低合金含量(通常 90 wt% ~ 98 wt% Fe)铁基制品的粉末原料均可以采取这种方式制取预混合料。

优质预混合料是实现成分与密度高均匀、尺寸高精度的零件生产的关键。预混合技术自 20 世纪 80 年代面世以来,一直得到国际粉末冶金界的充分重视,各大钢铁粉末公司如瑞典 Höganäs 公司、美国 Hoeganaes 公司先后推出一代、二代甚至三代商品化的预混合钢粉,Höganäs 公司所销售粉末的 60% 是预混合料。这些预混合料制成的铁基制品的一致性非常好,性能也显著提高。例如, Hoeganaes 公司的 Ancorbond plus 预混合钢粉与常规机械混合钢粉相比,压制密度增加  $0.13 \text{ g/cm}^3$ ,烧结性能提高 10%。随着全球经济一体化的加快,国外钢铁粉末公司纷纷进入我国,抢占高端市场份额,并牢牢掌握核心技术,高效无偏析混粉技术、粉末预黏结、预扩散合金化技术都有各自的专利技术,如瑞典 Höganäs 公司的 Starmix、Densmix 无偏析混粉和粉末预黏结工艺、Distaloy 粉末预扩散合金化工艺、神户制钢的 SEGLES 无偏析混粉工艺等。

我国铁基粉末预混合料技术与国外差距大,无偏析混粉、预黏结与预扩散合金化等关键技术缺乏系统深入研究。粉末生产企业开发的预黏结粉、预扩散合金钢粉等产品的成分偏析严重、批次稳定性差,导致生产的材料与制品性能不稳定、压坯尺寸波动大,推广应用缓慢。国外大型钢铁粉末公司纷纷进入我国,抢夺高端粉末市场,国内高端铁基粉末产品开发生产所需 80% ~ 90% 的粉末预混合料为进口产品,价格为我国铁粉的 3 ~ 4 倍。因此我国亟需大力发展高压缩性、压坯尺寸高一致性、低成本、环保的预混合料技术。目前国内只有少数几家单位进行了相关混合料的开发工作,如中南大学与莱芜钢铁集团粉末冶金有限公司联合开发了 Fe - Cu - C 等预混合料,北京科技大学研制了塑化改性的预混合料。预混合料开发和应用有望为我国钢铁粉末新增 10 亿 ~ 15 亿元市场,带动 30 多亿元铁基粉末冶金零部件产业,而且对提高我国钢铁粉末和铁基粉末冶金材料的竞争力具有重要的带动作用。

## (二) 高密度成形与加工技术是开发高强度制品的技术关键

高密度、高强度并适用于形状复杂零件始终是铁基粉末冶金技术的追求,各种先进技术不断挖掘成形潜力的同时也带来了零件精度和制备成本的控制问题,也是粉末冶金行业长期面临的难题。对于铁基粉末冶金零件,提高密度几乎会改善其所有力学性能,尤其当密度达到  $7.2 \text{ g/cm}^3$  后,材料硬度、抗拉强度、疲劳强度、韧性等都会随密度的提高而更为显著地增大<sup>[8]</sup>。常规一次压制/烧结制备的铁基粉末冶金材料密度一般低于  $7.2 \text{ g/cm}^3$ ,其力学性能远低于同类材料的全致密件。当前已经产业化的提高密度的技术或多或少地存在一定的不足。采



用复压/复烧工艺制备的铁基粉末制品的密度可达  $7.5 \text{ g/cm}^3$ ,但是能耗增大、生产成本提高。温压成形可制备密度  $7.3 \sim 7.4 \text{ g/cm}^3$  的铁基制品,但应用范围窄,且相对成本较高。粉末锻造制备的铁基零件密度高达  $7.83 \text{ g/cm}^3$ ,接近全致密,英国 GKN、日本丰田和美国福特等掌握此种核心技术,制造的发动机连杆、同步器齿毂和伞齿轮等零件在汽车上得到应用,但存在设备价格太高、能耗大和成品率较低等问题。

除采用高压压缩性的粉末原料外,通过改变压制方式来提高压坯密度仍是主要技术途径。2012年日本 NTN 公司报道,通过改进原料粉末、成形和烧结条件,采用  $580 \sim 980 \text{ MPa}$  的压制压力,可以制备出相对密度 95% 以上的铁基烧结合金。使用冲击力的高速压制技术当前颇受重视,它可制备密度为  $7.4 \text{ g/cm}^3$  以上的铁基零件压坯,表明一次压制成形获得高密度仍有潜力,而且高速压制还可以同预混合料技术、模壁润滑、温压以及复压/复烧等技术有机地结合起来。北京科技大学与莱芜新艺粉末冶金制品有限公司目前将粉体塑化改性处理和高速压制技术相结合,已经制备出  $7.4 \text{ g/cm}^3$  的零件。如果能够控制好零件尺寸精度和装备成本,高速压制技术的产业化前景值得期盼。

就铁基粉末冶金制品而言,齿轮类零件应用量最大、范围最广、最具代表性。我国铁基粉末冶金齿轮产品密度大多低于  $7.2 \text{ g/cm}^3$ ,强度、硬度低,尺寸精度不高,多为低承力制品,应用于汽车等高端市场的比例仍远低于欧洲国家、美国、日本等发达国家。温压、高速压制技术虽然可使齿轮烧结密度达到  $7.4 \text{ g/cm}^3$  和  $7.5 \text{ g/cm}^3$ ,但烧结齿轮经热处理后的性能,特别是表面接触疲劳性能与锻造合金钢齿轮还有较大差距,而且会增加生产成本及尺寸控制的难度。

烧结齿轮的滚压技术目前很受国际粉末冶金界的关注。由于齿轮的失效大部分为表面接触疲劳,通过提高表面密度来提高其抗疲劳性能的滚压技术是一种低成本而有效提高烧结齿轮性能的技术。图 3 给出了表面滚压后的烧结齿轮密度分布,其表层致密度大于 98%,齿根强度可达  $1300 \sim 1500 \text{ MPa}$ ,与锻造锰钢齿轮性能相当。表面滚压工艺可实现常规烧结齿轮的低成本、高精度、连续化的后续加工。英国 GKN 公司、加拿大 Stackpole 公司、奥地利 Miba 公司等少数公司掌握了批量生产粉末冶金滚压齿轮技术,所加工的齿轮已应用于 BMW、奔驰、大众等多种高档轿车发动机及变速箱。与常规机加工锻钢齿轮相比,滚压烧结齿轮的寿命相当、噪声小、重量轻,而且生产成本可以降低 30% ~ 40% (表 1)。齿轮滚压技术现处于技术深化、应用拓展阶段,国内制品生产企业和科研院所也十分重视该项技术,宁波东睦、中南大学等单位正在开展该技术研究。齿轮滚压技术具有很大的市场容量,目前全球对性能达到锻钢水平的高端齿轮年需求量达 7 亿件,产值规模超过 100 亿元。

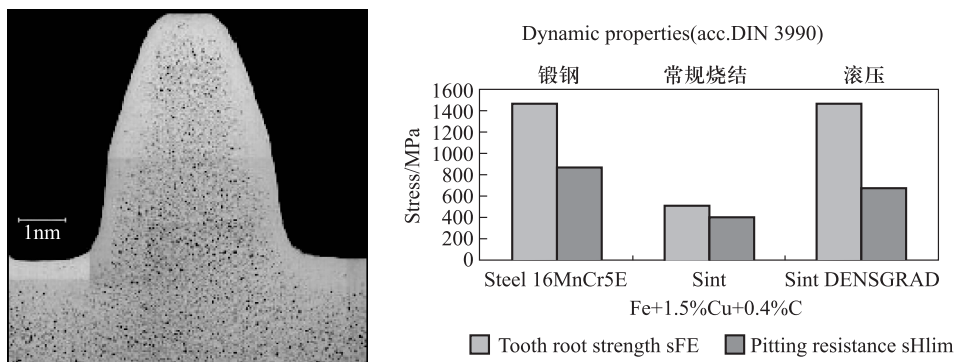


图3 常规压制烧结齿轮的表面滚压致密化

表1 机加工齿轮与表面致密化烧结齿轮的成本比较

项目	原材料	压制	烧结	表面致密化	机加工	热处理	总成本
机加工齿轮	0.14	-	-	-	0.76	0.10	1.0
表面致密化烧结齿轮	0.25	0.05	0.05	0.15	0.10	0.10	0.6

注:以机加工齿轮的总成本为1,其他各项成本为分别与之比较所得。

### (三) 用组合烧结技术开发复杂零部件

组合烧结技术是将粉末冶金技术与焊接技术相结合,可以开发复杂程度高的零件,并减少零部件的装配次数,提高装配精度,其典型应用是汽车工业的关键零部件中空凸轮轴和行星齿轮架(图4)。就粉末冶金中空凸轮轴而言,它较传统铸造、锻造凸轮轴既可简化加工,又具备明显的性能、成本优势,还可提高发动机功率。目前日本丰田,美国 Ford、GM、Chrysler,法国 Renault,德国 VW,意大利 Fiat 等汽车公司的发动机厂家开始研制并使用组合式中空凸轮轴。装车使用的优势十分显著,丰田用于 IS 型直列式 4 缸发动机,较铸铁凸轮轴减重 26% ~ 50%,磨损率仅为原来的 1/7;美国 Rover MG - F 汽车的可变阀控制(VVC)发动机,凸轮轴芯轴由冷拉钢管制成,钢管上的凸轮用 Astaloy E 粉压制烧结而成,组合烧结得到的粉末冶金中空凸轮轴的重量减轻 40% 左右。

我国组合烧结技术的研究和应用与日本、韩国、美国、德国等国有极大的差距。例如,粉末冶金中空凸轮轴技术在我国还处于起步阶段,国内汽车企业提出粉末冶金中空凸轮轴的需求,国内却无法提供,只能进口中空凸轮轴或采用传统凸轮轴,影响我国高性能发动机的设计和生产,也只有有研粉末新材料(北京)有限公司等少数单位在开展相关研究。



图4 行星齿轮架和中空凸轮轴的实物照片

#### 四、粉末冶金工模具钢

当前我国汽车、航空航天、电力汽轮机、高速铁路和大型石化装备等战略性新兴产业迅速发展,越来越离不开高精度、高效率、高可靠性和专业化的现代机械加工制造,从而对大型、整体、复杂形状的模具和刀具需求越来越大。另外,日益增多的难加工特种材料对工模具材料的硬度、强度、冲击性能等也提出了越来越高的要求,发展高性能工模具钢材料及其制品的先进制备技术变得越来越迫切。

##### (一) 工模具钢是高端先进装备制造领域的关键材料和发展基础

先进工模具钢具有广阔市场,仅模具一项全球年产值约 600 亿美元,日本、美国等国模具工业产值已经超过了机床工业。随着我国装备制造业水平的提高,工模具的需求和开支迅速提升。以汽车制造为例,新型轿车开发成本的 50% 为模具费用,一套金属板材冲压模具的费用常常超过 100 万美元。我国虽是工模具钢的生产大国,同时也是进口大国。我国工模具钢年产量已达 30 万 t,居世界第一,产值 700 亿元。但我国工模具钢整体质量较低,高质量工模具钢和高性能工模具仍依赖进口,其中高端粉末冶金高合金钢刀具和模具 50% 的市场被国外垄断。因此实现我国高端装备制造业的可持续发展和不受制于人,急迫需要开发高性能粉末冶金工模具钢技术。

##### (二) 粉末冶金工模具钢的性能和技术优势

与常规铸锭冶金工艺相比,粉末冶金可突破组织不均匀的技术瓶颈,有效避免和抑制了碳化物偏析与粗大组织形成,碳化物可细化至亚微米甚至纳米级,材料的强度和韧性等性能大幅度提高。粉末冶金工艺也可突破常规铸锭冶金的成分极限,开发新型材料体系。例如,粉末高速钢(PMHSS),其合金含量可以进一

步提高, W/Mo/Cr/V/Co 等主要合金元素的总量可达 40% 以上, 却不会引起成分偏析和碳化物粗大; 又如, 高氮粉末高速钢, 加入合金元素氮, 可实现组织更细、强化层次更多。此外, 粉末冶金工模具钢的加工工艺灵活多样, 既可沿用常规铸锭冶金的锻造、轧制等加工工艺生产锻件、棒材等, 又能直接成形精密制造, 如热等静压、喷射沉积工艺实现材料与制品一体化制备。

粉末高速钢代表粉末冶金工模具钢的最高技术, 研究始于 1965 年, 到现在已经发展到第三代。第一代产品出现在 20 世纪 70 年代初至 80 年代, 美国 Crucible 公司和瑞典 Stora 工厂等相继用氮气雾化-热等静压工艺制造出性能优良的粉末高速钢, 并进入工业化生产。第二代产品的时间段为 1991—2003 年, 法国 Erasteel 公司对气雾化钢液的熔炼工艺作了改进, 采用底吹和电渣加热技术。第三代产品的发展始于 2000 年后, Bohler-Uddeholm 公司的新生产线投产, 进一步引入了电磁搅拌技术, 产品质量比第二代粉末高速钢又有所提高, 而且简化了工艺, 提高了生产效益。

粉末冶金制备的工模具钢较传统铸锻材料, 强度和韧性等性能大幅度提高。以小于 100 mm 材横向取样为例, 铸锻 M42 钢抗弯强度为 1.3 GPa, 第一代粉末高速钢为 3.0 GPa, 第二代粉末高速钢 ESH ASP2030 为 3.5 GPa, 而第三代粉末高速钢 Dvalin™ ASP2030 为 4.2 GPa, 比第二代又提高 20%, 纵向取样可高达 6 GPa, 粉末高速钢的红硬性也有显著提高<sup>[9]</sup>。与常规铸锭冶金相比, 粉末冶金高速钢的高性能源于组织细化、强化元素含量提高、裂纹源尺寸减小等(图 5)。目前第三代粉末高速钢已成为高性能、大尺寸、形状复杂刀具的首选材料。一些牌号的粉末高速钢也用作高耐磨的冷作模具钢, 由于含有的 MC 型碳化物大量弥散分布, 其耐磨性可高于高合金冷作模具钢, 且韧性好, 制成的模具比其他钢制模具使用寿命高几倍到几十倍, 但仍需不断努力降低成本。

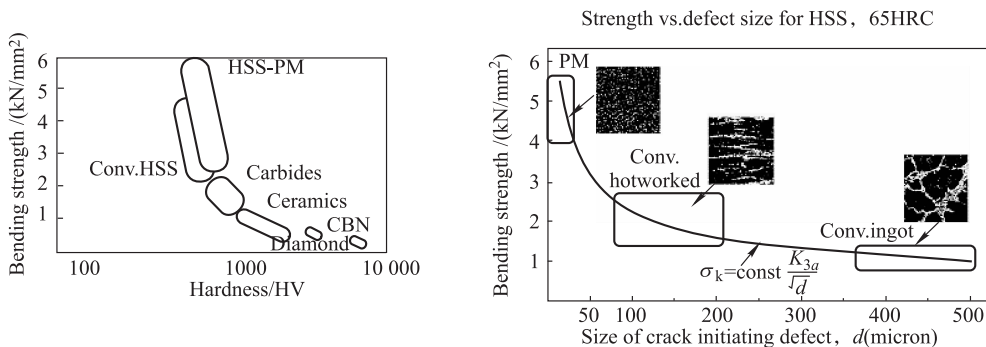


图 5 各种高速钢的力学性能与析出碳化物组织比较

### (三) 我国粉末冶金工模具钢占比小、技术水平和材料性能与国际差距明显

我国粉末高速钢研究始于 20 世纪 80 年代,钢铁研究总院采用“非真空冶炼 + 氮气雾化制粉 + 热挤压”工艺,制备出 FW12Cr4V5 和 FW10Mo5Cr4V2Co12 的粉末冶金高速钢,其中 FW12Cr4V5 横向抗弯强度约 3000 MPa,淬回火硬度 HRC66。2007 年,安泰科技股份有限公司、北京航空材料研究院、北京科技大学等采用“母合金制备 + 真空气雾化制粉 + 热等静压成形 + 精锻”工艺,制备出 AHPT15、AHP-T15 M、AHP2060 及 AHP10V 等粉末冶金工模具钢,横向抗弯强度约 3500 MPa。

总的来说,我国粉末冶金工模具钢量小,技术水平和材料性能与国际差距明显。美国、日本、欧洲等每年的粉末高速钢总产量过万吨,使用量占高速钢总量的 10% ~ 15%,而我国 2010 年粉末高速钢产量不到 100 t。在材料质量和技术方面,国产粉末夹杂物控制水平相对落后,夹杂物尺寸大、数量多,产品性能明显低于国外同类产品。在装备水平方面,瑞典 Soederfors 厂及 Bohler-Uddeholm 公司的生产线,中间包均为 9 t,大装备保证了粉末质量稳定性,也提高了生产效率,而我国的装备规模小,质量稳定性较差,生产效率较低,成本高。

## 五、新型高性能(复合)材料体系

传统钢铁材料的研究表明,对钢中夹杂物控制与利用,可以将有害的非金属夹杂转化为有利的纳米级强化析出相,大幅提高钢的强度水平。粉末冶金工艺在弥散强化复合材料的开发方面具有突出的技术优势,容易精确调控粉末和弥散颗粒的结构、形貌及粒度,进而开发出新型高性能材料体系。

### (一) 纳米颗粒强化铁基复合材料

传统熔铸钢铁材料引入多元、多层次复合强化的理念,也能开发出性能优良的产品。日本 JFE 公司在热轧工艺过程中,使尺寸 3 nm 左右的晶内沉淀相均匀分布在铁素体基体内,开发出兼具优良延伸性能和扩孔性能的 NanoTech 钢,以及具有优良高温蠕变性能的(Nb,V)CN 纳米析出铁素体耐热钢。在热轧带钢中我国发现了纳米级氧化物、硫化物,利用其强化作用,开发出用于集装箱的高强钢。

在粉末冶金材料中,强化相控制趋于更精细,强化/复合的方式多样,所得到的性能也更突出。例如,日本开发出用于快反应堆包壳材料的 9Cr 双相氧化物弥散强化钢,欧洲开发了氧化物弥散强化马氏体钢 ODS Eurofer 97,美国开发了机械合金化氧化物弥散强化铁基合金(MA/OD,12Y1,12YWT),使用温度提高

到 850℃。中南大学研究了铁基高温合金中原位生成含 Y - Ti - O 纳米团簇强化相的工艺,将有害元素氧转化成有益的强化相。利用纳米颗粒强化机制和粉末冶金工艺优势,有望开发出更多高性能的铁基粉末冶金复合材料。

## (二) 粉末冶金氮化不锈钢

高氮不锈钢是一类很有发展前景的新型工程材料,自 20 世纪 80 年代起受到了国际冶金界的高度重视,但一直受到冶炼设备复杂、技术要求高且能耗大等因素的制约。不锈钢氮化可节约镍铬资源,提高钢的强度和耐蚀性,其技术核心是合金设计和加压熔炼工艺。氮元素的强化作用显著,每加入 0.1% 的氮,钢材的屈服强度和极限强度可提高 60 ~ 100 MPa,而且含 1% 氮的奥氏体不锈钢与含 20% 铬的耐蚀性相同。粉末冶金工艺制备高氮不锈钢的研究受到国内外的广泛重视,并开发出多种粉末冶金高氮不锈钢材料。20 世纪末,美国 Crucible 公司采用气体雾化法制备出氮含量 0.4% ~ 1.2% 的高氮不锈钢粉末;瑞士联邦技术部冶金厅开发出一种名为 PANACEA 的高氮无镍奥氏体不锈钢(17.3Cr - 3.2Mo - 12Mn - 0.9N),氮含量 0.8% ~ 1.2%,改善传统镍铬不锈钢的生物相容性,抗拉强度达 1090 MPa,屈服强度达 690 MPa,可应用在医疗器械领域。钢铁研究总院开发了粉末高氮不锈钢制备技术,氮过饱和熔体、渗氮获得含 0.9% 的高氮不锈钢。“十一五”期间,安泰科技股份有限公司和北京科技大学开展了气雾化法制备高氮不锈钢粉末的研究,制备出氮含量 0.4% ~ 0.6% 的无镍高氮不锈钢粉末、氮含量 0.6% ~ 1.0% 的超级奥氏体不锈钢粉末。

粉末冶金制备高氮不锈钢工艺灵活,技术优势突出。高氮不锈钢粉末制备方法有高压(常压)熔炼 + 氮气雾化、流床化渗氮、机械合金化等。材料与制品制备方法有热等静压制成品近终成形制品(瑞典粉末冶金公司)、粉末锻轧(瑞典 ASP 公司)、热挤压(美国)制备锻件或型材、注射成形 + 氮化烧结制备精细零件(北京科技大学、中南大学)。粉末冶金工艺制备大型氮化不锈钢材料及制品得益于热等静压技术和装备的普及。目前采用热等静压工艺可制备出高致密度、高性能、高可靠性的粉末冶金不锈钢零部件,应用于核能、海洋石油、化工、航空航天、医疗器械等领域。例如,西欧、北美、日本、俄罗斯共同建造的 2000 MW 核聚变反应堆上,不锈钢的等静压制品被用于屏蔽材料,仅在第一壁结构中采用材料总重量就超过 4100 t。瑞典北海油田项目中,热等静压工艺制备的双相不锈钢制品被用于海下及海面平台部件,包括大型阀体、管接头、Y 形件、环形件、管道等。此外,粉末冶金双相不锈钢产品也用于造纸工业中的纸浆输运管道。

我国高氮粉末冶金不锈钢制备水平与国外尚有差距,粉末氮含量的控制技术相对落后、氮含量稳定性较差,高性能低成本不锈钢应用技术开发尚处于初始阶段。

## 六、结语

我国当前处于高端装备制造业发展和经济转型的关键时期,为高性能粉末冶金材料和制品提供广阔市场,为我国粉末冶金行业发展创造了机遇。粉末冶金“小批量多品种”技术特点以及在新材料开发方面的工艺优势有利于在各行业拓展应用,开拓新市场。同时,我国粉末冶金学科的发展也面临着挑战。高性能粉末冶金材料迫切的市场需求与理论基础和技术装备相对薄弱的矛盾突出,制约高性能粉末冶金材料的开发与应用。过程综合、技术综合和学科综合的现代粉末冶金发展需要不断吸收其他学科的理论和技术,突破传统物理冶金理论极限,创造新方法新工艺,发展和完善自身的材料理论和工艺技术。

(1) 现有的粉末冶金理论和物理冶金理论已经不能完全指导新材料的开发。其主要体现在粉末冶金新合金体系、新复合体系的开发引入非传统合金元素和新组元,如 Mn、Cr、Si 等合金元素,纳米强化颗粒;合金设计常常突破传统的成分极限,如第三代粉末高速钢;新型成形、烧结和后续加工工艺需要理论、模型跟进,如高速压制、微波烧结、放电等离子体烧结、粉末锻造和高效润滑的弹塑性流变、氮化高合金钢的气氛反应与烧结、烧结体的后续塑性加工等;烧结体的孔隙等缺陷响应、多层次强化相的作用机制、损伤失效评判等也缺乏系统深入研究。

(2) 精确控制的要求越来越需要技术装备水平提升。随着“材料智能化加工技术”(intelligent processing of materials)理念的深入,为了实现以目标性能为设计依据、应用计算机控制工艺过程、精确控制材料和制品的目标,需要大幅提升粉末冶金的装备水平。

(3) 需要建立高效的创新性的研究开发体制。应对粉末冶金新材料小批量多品种、学科交叉和应用领域不断拓展的趋势,需要建立系列、针对性强的“以需求为牵引、以企业为主导、以高校/科研院所为骨干”的协调创新平台。

高性能铁基粉末冶金材料以高密度、节材、节能、高效、低成本的工艺特点和优良的综合力学性能正受到粉末冶金行业越来越多的重视。将新材料技术、复杂形状零件的成形技术以及特殊的烧结和后续加工技术等结合,突破关键材料和核心共性技术,将显著提高我国铁基粉末冶金材料的技术性能水平,满足国家高端装备制造业和重要领域的需求。

## 参考文献

- [1] Narasimhan K S. Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous

powder metallurgy. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 67:56 - 65.

[2] 黄伯云, 易健宏. 现代粉末冶金材料和技术发展现状(一). *上海金属*, 2007, 29(3):1 - 7.

[3] Hanejko F. 粉末冶金齿轮材料进展. *粉末冶金工业*, 2010, 20(3):40 - 46.

[4] 王玮晔, Narasimhan K S, 余卫民. 北美地区粉末冶金发展报告. *MC 现代零部件*, 2011(8):30 - 32.

[5] 李祖德. 粉末冶金内涵百年演变. *粉末冶金材料科学与工程*, 2012, 17(3):275 - 280.

[6] 韩凤麟. 中国(大陆)粉末冶金零件行业 2004 年进展. *粉末冶金技术*, 2006, 24(1):56 - 59.

[7] Semel F S. Properties of parts made from a binder treated 0.45% phosphorus containing powder blend. *Progress in Powder Metallurgy*, 1987, 43:723.

[8] 黄培云. 粉末冶金原理(第 2 版). 北京:冶金工业出版社, 1997.

[9] 闫建新, 李在元. 粉末高速钢的研究进展. *硬质合金*, 2010, 27(5):316 - 320.



**周科朝** 博士, 中南大学教授, 博士研究生导师, 中南大学副校长。国家有突出贡献中青年专家, 教育部跨世纪优秀人才, 担任国家“863”计划新材料领域专家组成员, 中国材料研究学会理事, 中国材料研究学会青年委员会副主任, 中国有色金属学会材料加工委员会副理事长。主要从事高温结构材料、多相非均质粉末冶金材料、粉末冶金近净成形技术等方向的研究, 主持或承担了“863”计划项目 3 项、“973”计划项目课题 2 项、国家自然科学基金项目 4 项、军

工配套项目 2 项、省部级重大/重点项目 3 项。获中国有色金属工业局科技进步奖一等奖 1 项, 湖南省科技进步奖二等奖 1 项, 出版专著 2 部, 在 *Corrosion Science*、*Scripta Materialia*、*Journal of the American Ceramic Society* 等期刊发表学术论文 200 余篇, 授权发明专利 20 余项。



# TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析

易健宏 等

昆明理工大学材料学院 中南大学粉末冶金研究院

**摘要:**本文研究了 Nb 单施主掺杂、La 单受主掺杂及 (La, Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析机理。以锐钛矿 TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物粉体为原料,采用传统固相烧结工艺制备了 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷,采用扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、原子力显微镜 (AFM) 和透射电镜 (TEM) 检测了 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷样品的显微结构、化学组成、热蚀沟和显微形貌;通过点缺陷热力学分析、晶界能和材料结构检测分析讨论了 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析机理。研究结果表明:Nb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析驱动力为静电势;La 掺杂和 (La, Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析驱动力均为弹性应变能。第二相的形成起源于点缺陷 Nb<sub>Ti</sub> 和 La'<sub>Ti</sub> 在晶界的偏析。偏析离子在高能量晶粒表面或晶界面成核,并逐渐长大形成第二相;第二相主要在能量较高的晶面上生长,这有利于使整个材料体系的能量最低。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷;第二相;偏析;共掺杂

## 一、引言

TiO<sub>2</sub> 陶瓷是一种具有电容性和压敏特性双功能的新型功能陶瓷。TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的压敏特性是一种晶界效应,主要来源于其晶界势垒结构。在高温烧结过程中,掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的杂质和空间电荷在晶界偏析,当晶界偏析趋势显著大时便会形成第二相<sup>[1-3]</sup>。当各种点电荷在晶界偏析达到平衡时,构成晶界缺陷模型而形成晶界势垒,晶界势垒导致了压敏陶瓷的非线性  $I-V$  曲线<sup>[4-5]</sup>。晶界偏析是多晶材料中一个普遍而基础的界面问题,半导体陶瓷的晶界势垒是元素偏析在晶界面附件形成的电荷平衡、能量平衡和化学平衡综合作用的必然结果。

一般认为晶界偏析的驱动力为晶界静电势和晶界晶格失配的弹性应变能,这两种力量相互排斥和作用而最终决定晶界区域杂质和点缺陷的平衡浓度。对于掺杂离子半径与 Ti<sup>4+</sup> 相近的阳离子,可以忽略弹性应变能,晶界偏析驱动力为空间电荷在晶界形成的静电势;而对于半径与 Ti<sup>4+</sup> 相差较大的掺杂离子,晶界偏析驱动力

来源于晶界两侧晶格畸变形成的弹性应变能<sup>[6-11]</sup>。而对于不能忽略弹性作用能的 (La,Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析和晶界势垒,还没有进行过系统研究。

因此,本文尝试采用晶界偏析的缺陷热力学模型和实验相结合,研究 Nb 掺杂、La 掺杂和 (La,Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析基本原理,为控制晶界偏析和晶界势垒设计作初步探索。

## 二、实验材料和实验方法

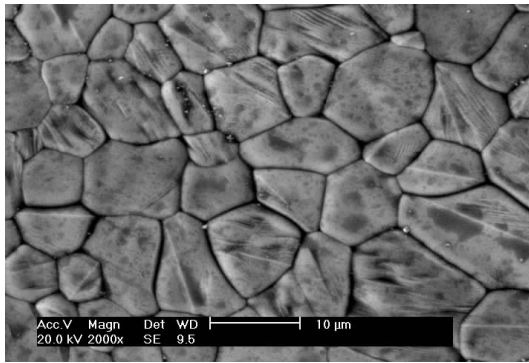
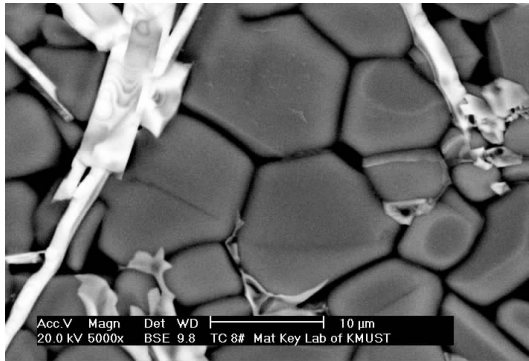
实验采用传统电子陶瓷工艺一次烧成法制备 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷样品。Nb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷样品的摩尔组成为 98% TiO<sub>2</sub> + 1% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。La 掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷样品的摩尔组成为 98% TiO<sub>2</sub> + 1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。(La,Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷样品的摩尔组成为 98% TiO<sub>2</sub> + 0.8% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 0.7% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。将分析纯的 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 称量后,加入玛瑙罐中,以玛瑙球为研磨介质,在去离子水中用行星式球磨机研磨 8 h,研磨浆料经烘干和造粒后,在 140 MPa 下干压成型得到直径为 13 mm、厚度为 1.0 ~ 1.5 mm 的 TiO<sub>2</sub> 素坯圆片,排胶后在 1350℃ 烧结得到直径为 10 mm 左右、厚度为 1 mm 左右的 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷样品。采用 Bruker D8 X 射线衍射仪进行 TiO<sub>2</sub> 样品的物相分析,采用 Philip ESEM X30 扫描电镜测量样品的显微结构,采用 Philip ESEM X30 扫描电镜附带的 EDAX 公司的 EDS 能谱仪,采用 AFM 测量样品的热沟。

## 三、结果与讨论

### (一) 显微结构与组成

图 1、图 2 分别为 Nb 掺杂和 La 掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的显微结构照片。由图 1 和图 2 可知:Nb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的自然表面没有出现明显的组成偏析,而 La 掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的自然表面出现了明显的组成偏析和第二相。Nb 掺杂不引起明显的组成偏析和第二相主要原因是 Nb<sup>5+</sup> 离子半径与 Ti<sup>4+</sup> 离子半径很接近,Nb 在 TiO<sub>2</sub> 晶格中的固溶度可以达到 5 mol%,因此 1 mol% 的 Nb 掺杂不会出现第二相。但 La<sup>3+</sup> 离子半径比 Ti<sup>4+</sup> 离子半径大得多,La 基本无法在 TiO<sub>2</sub> 晶格中固溶,因此,1 mol% 的 La 掺杂就会导致明显的组成偏析和第二相的生成。

图 3 为 (La,Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的显微结构和化学组成的能谱分析图谱。在 1350℃ 烧结,共掺杂组成为 0.7 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.8 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 TiO<sub>2</sub> 陶瓷样品的背散射电子像如图 3(a) 所示。图 3(a) 表明:(La,Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的偏析很明显,形成了第二相。为了得到晶界、晶粒和第二相的组成,从而定性分析晶界偏析,对样品的组成进行了能谱分析,测试结果如图 3(b) ~ (d) 及表 1 所示。

图1 Nb 掺杂  $\text{TiO}_2$  陶瓷的显微结构图2 La 掺杂  $\text{TiO}_2$  陶瓷的显微结构

由表1和图3(b)~(d)可知,图3(a)中1、2、3晶粒主要成分为Ti、O和Nb,且各元素质量百分比和原子百分比相对稳定。晶粒中Ti的平均质量百分比为63.18%,平均原子百分比为37.08%;O的平均质量百分比为35.60%,平均原子百分比为62.55%;Nb的平均质量百分比约为1.22%,平均原子百分比为0.37%。晶粒中不含La、Si等元素,这些元素将在晶界或第二相中析出。图3(a)中5~9点所示晶界的偏析元素包括O、Ti、Si、Nb和Ca等,晶界中没有检测到La,这可能是La主要存在于第二相。图3(a)中4点所示的第二相中O、Nb、Ti、La的质量百分比分别为31.32%、16.08%、23.59%、28.71%,原子百分比分别为68.85%、6.09%、17.32%、7.27%。第二相Nb和La的含量都比较高,而Ti的含量比晶粒中的Ti含量要低得多,可以初步判定第二相是由La、Nb和Ti组成的化合物。

一般来说,第二相是晶界偏析过剩饱和的结果,然而La元素在晶粒和晶界上都没有析出,而在第二相中大量析出。出现该现象的原因可能是La的原子半径较大,具有较大的弹性能<sup>[6]</sup>,因而无法在晶粒和晶界中稳定存在。图3(a)中白色物相为第二相,经SEM和XRD分析, $\text{TiO}_2$ 基双功能陶瓷中除 $\text{TiO}_2$ 主晶相外,还有第二相 $\text{LaNbO}_4$ 和 $\text{LaNbTiO}_6$ ,并且第二相随烧结温度增加发生转变,由 $\text{LaNbO}_4$ 向 $\text{LaNbTiO}_6$ 转变<sup>[2-3]</sup>。

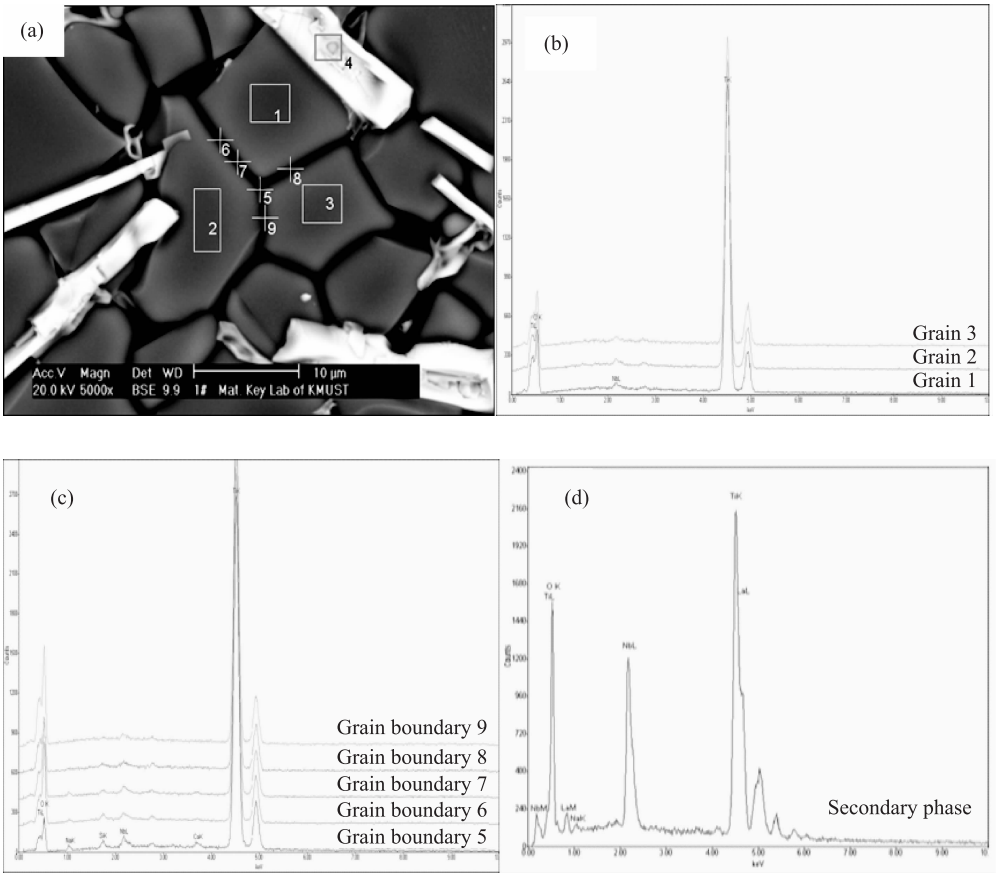


图3 (La、Nb)共掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的显微结构和化学组成能谱分析

(a) 背散射电子 (BSE) 照片; (b) 晶粒化学组成; (c) 晶界化学组成; (d) 第二相化学组成

表1 (La、Nb)共掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的能谱分析

Sites in Fig. 1(a)	Element/at %						Remark
	O	Ti	Nb	La	Si	Ca	
1	63.65	36.02	0.33				Grain composition
2	62.15	37.41	0.44				Grain composition
3	61.85	37.81	0.34				Grain composition
4	68.85	17.32	6.09	7.27			Second phase composition
5	47.19	49.11	0.83		0.86	0.56	Triple junctions composition
6	65.34	33.23	0.37		0.50		Grain boundary composition
7	65.24	33.05	0.40		0.33	0.19	Grain boundary composition
8	56.30	42.34	0.36		0.40	0.15	Grain boundary composition
9	68.46	30.93	0.27		0.11		Grain boundary composition

## (二) 平衡偏析与非平衡偏析

图4为(La,Nb)共掺杂TiO<sub>2</sub>陶瓷在1350℃保温4h后,在空气中急冷的背散射电子像。从图4可知:晶粒表面有明显的析出物,有些析出物呈点状,有些析出物则呈条状;在晶界析出物也比较明显,图4中箭头所指为晶界析出物A的位置。在高温充分保温,TiO<sub>2</sub>晶粒充分长大,掺杂离子在TiO<sub>2</sub>晶粒中的固溶度增加,然后急冷,掺杂离子的固溶度急剧下降而导致部分掺杂离子从TiO<sub>2</sub>晶粒中析出。由于靠近晶界或晶粒表面的晶粒中的掺杂离子扩散路径较短能比较容易在晶界或晶粒表面偏析,掺杂离子偏析后形成许多点状析出物,这些点状析出物一部分生长为条状析出物,而另一部分点状析出物仍保持相对独立的“小岛”。

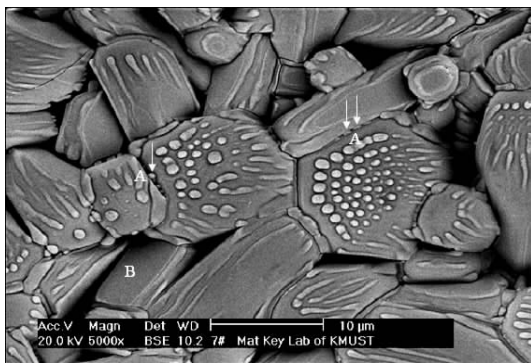


图4 (La,Nb)共掺杂TiO<sub>2</sub>陶瓷样品急冷的显微结构

图4所示的显微结构是一非平衡偏析过程的检测结果,和样品平衡偏析的显微结构有显著差别。偏析分为平衡偏析与非平衡偏析。平衡偏析服从平衡态热力学原理,溶质的再分布使体系的自由能降低。在陶瓷材料中,平衡偏析的主要驱动力是晶粒内和界面区域的偏析粒子之间的弹性应变能和静电相互作用;非平衡偏析受动力学因素控制,它是在非平衡过程(如化学腐蚀、溅射、蒸发、溶析、分解淬火等)中产生的。从热力学上讲,非平衡偏析终究要转变为平衡偏析,但由于动力学原因,系统有时能长期处于非平衡状态。与平衡偏析不同,非平衡偏析是随淬火(或固溶)温度的升高而增大的。发生非平衡偏聚时,往往晶界附近出现溶质原子的贫化区,表明非平衡偏析不是长距离的点阵扩散,而是晶界附近溶质原子向晶界发生短程迁移的结果。因此,非平衡偏析可以在极短的时间内完成,而平衡偏析完成的时间较长。(La,Nb)共掺杂TiO<sub>2</sub>压敏陶瓷的非平衡偏析在极短时间内完成,偏析所形成的核还没有充分的时间长大和结晶化,虽然

非平衡偏析形成的第二相化学组成基本与平衡偏析第二相一致,但它们是分散的点或条,并且是非晶态的。

为进一步明确点状或条状析出物如何演变成第二相,对非平衡偏析和平衡偏析(La,Nb)共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷进行了 TEM 显微形貌分析,检测结果如图 5 所示。图 5(a)为非平衡偏析的三叉晶界析出物 TEM 形貌照片,图 5(b)为平衡偏析的三叉晶界析出物 TEM 形貌照片。图 5 表明:非平衡偏析过程在三叉晶界形成分散的球形析出物与图 4 中的点状析出物形态与分布是相似的;平衡偏析过程在三叉晶界形成的析出物已经生长成小块,这与图 3(a)掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷平衡偏析的结果是一致的。

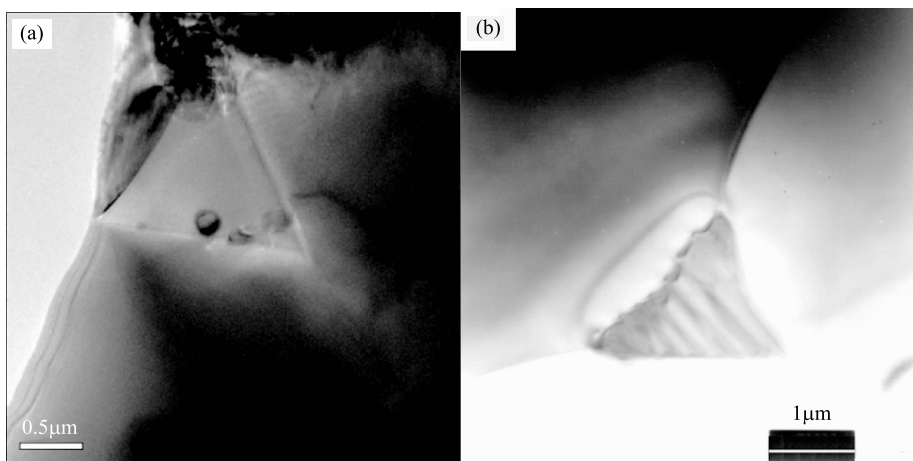


图 5 (La,Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷三叉晶界的析出物

(a) 非平衡偏析;(b) 平衡偏析

由于晶界处晶界能较高,新相易于在该区成核。在高温原子的活动性增强,晶体内的掺杂离子会在静电势和弹性作用能的作用下扩散进入晶界区,而环绕杂质原子有较强的弹性应变场使其具有较高化学势,且在晶界处由于其开放结构及低应变场,使该处有较低化学势,这种势差就促使掺杂离子扩散进入晶界区形成偏析。非平衡偏析时间极短,大多数新相只能成核,来不及长大而形成分散的球形析出物,如图 5(a)所示;平衡偏析时间较长,已经成核的新相有足够的时间生长成第二相,因而表现出如图 5(b)所示的 TEM 显微形貌像。

### (三) 晶界能量的热沟分析

在图 4 和图 5 中晶粒表面或晶界都存在偏析,但并不是每个晶粒表面和晶界的偏析浓度都是相同的。比如,在图 4 中所示的 B 晶粒表面“干净”并没有掺杂离子偏析,这主要与晶粒表面和晶界面能量有关。研究<sup>[12]</sup>已经表明:TiO<sub>2</sub> 晶

体各个晶面能量是不同的,如(001)晶面能量最高,(110)晶面能量最低。一般认为,晶面能量较高,其构成的晶界面能量也较高。晶界偏析倾向于能量较高的晶界面,因为这样可以大大降低整个材料体系的能量。可以采用 EDS 和 EBSD 测量断口配对样品的杂质偏析与晶界面指数之间的关系,采用 AFM 和热沟理论计算了晶界面能量<sup>[13]</sup>。

本文采用 AFM 测量晶界结构的三维形貌,基于热沟理论定性计算了晶粒表面能量和晶界面能量,计算的原理与步骤如下。晶界能的测定可利用界面棱处 3 个界面张力的平衡关系进行,如图 6(a)所示,图中  $\gamma_{gb}$  为晶界能,  $\gamma_s$  为表面能,  $t_i$  为单位矢量,  $n_i$  为界面法向矢量,即几何热沟与界面能之间的关系<sup>[13]</sup>。陶瓷在烧结过程中,通过原子扩散,在表面与界面相接触部分形成几何热沟,即热蚀沟,简称热沟,如图 6(b)所示。假设忽略扭矩,表面能为各向同性,晶界能是晶界失配的函数,则为保持界面张力平衡,热沟处界面张力的平衡关系如下:

$$\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s} = 2 \cos \frac{\Psi_s}{2} \quad (1)$$

式中,  $\gamma_{gb}$  为晶界能;  $\gamma_s$  为晶粒表面能;  $\Psi_s$  为热沟二面角。热沟二面角  $\psi_s$  可由 AFM 测得,故可得到晶界能  $\gamma_{gb}$  和表面能  $\gamma_s$  之间的关系,倘若已知表面能  $\gamma_s$ ,就可求得晶界能  $\gamma_{gb}$ 。AFM 有着很高的三维图形分辨率,故而可以直接进行形貌测定。

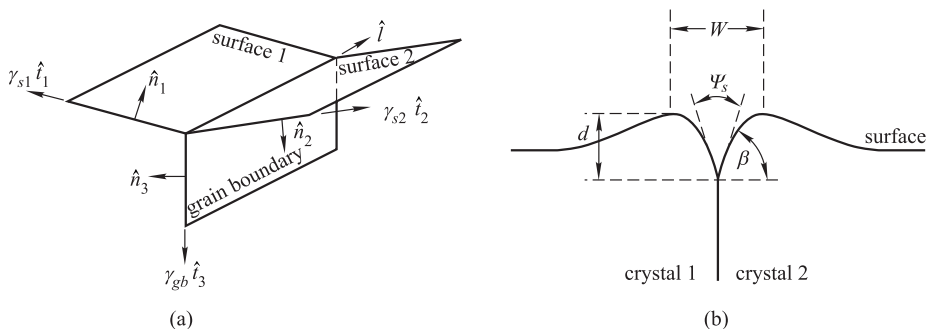


图 6 热沟几何示意图

(a) 界棱处界面平衡模型示意图; (b) 热沟示意图<sup>[13]</sup>

AFM 是一种确定几何热沟的简易方法,AFM 下得到(La,Nb)共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的热沟如图 7(a)所示。在图 7(a)中,晶粒 1 和晶粒 2 构成晶界 A,晶粒 2 和晶粒 3 构成晶界 B,晶粒 3 和晶粒 1 构成晶界 C,在高温烧结过程中,热沟的晶粒表面力求表面能最低,所以大部分热沟的表面会弯曲,如果热沟的某表面为一平面可以预测这个表面本身的表面能就很低,如晶界 C 热沟中晶粒 3 的表面。

图 7(a) 中晶界 A、晶界 B 和晶界 C 对应的热沟二面角如图 7(b) ~ (d) 所示, 它们的热沟二面角  $\Psi_s$  分别为 106.1°、126.6°、111.2°。根据式(1)可以计算晶界能与表面能的比值  $\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s}$ , 晶界 A、晶界 B 和晶界 C 的  $\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s}$  分别为  $\left(\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s}\right)_{GbA} = 1.2$ ,  $\left(\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s}\right)_{GbB} = 0.9$ ,  $\left(\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s}\right)_{GbC} = 1.13$ 。假设晶粒表面能各向同性, 即不同晶界热沟表面能量  $\gamma_s$  为常数, 故比值  $\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s}$  直接反映了晶界能  $\gamma_{gb}$  的相对大小。

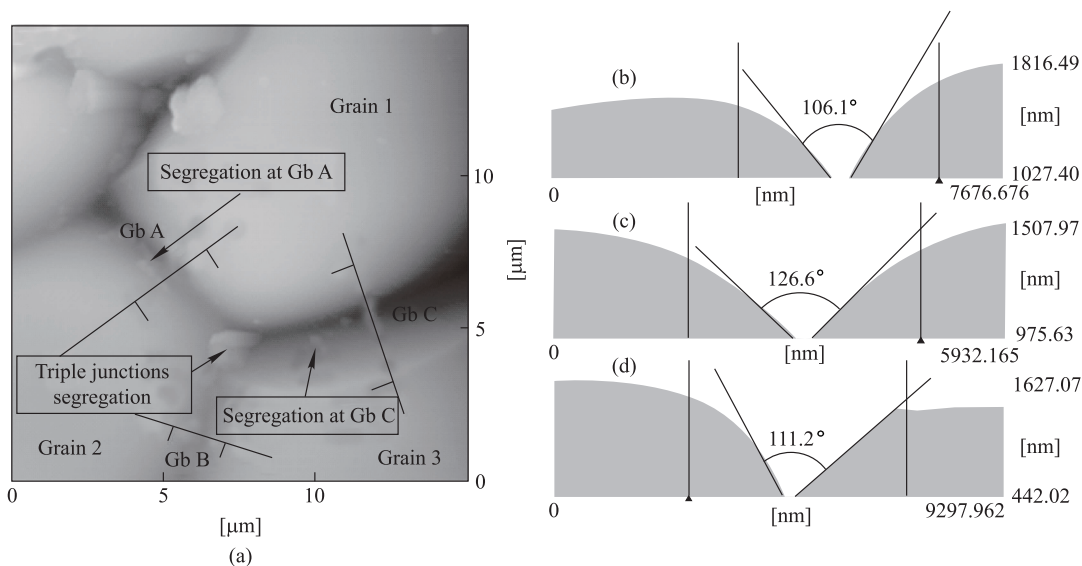


图 7 TiO<sub>2</sub> 陶瓷自然表面三叉晶界热沟几何

(a) AFM 照片; (b) 晶界 A 的热沟二面角; (c) 晶界 B 的热沟二面角; (d) 晶界 C 的热沟二面角

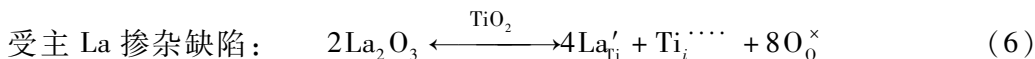
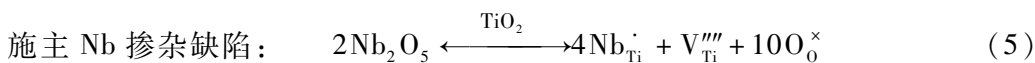
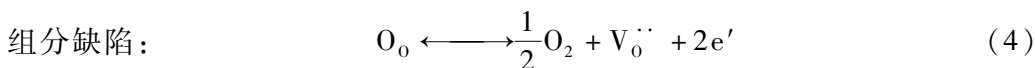
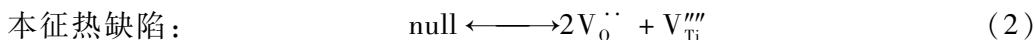
图 7 所示的晶界热沟计算表明: 晶界 A 的晶界面能量最高为表面能的 1.2 倍, 而晶界 B 的晶界面能量最低为表面能的 0.9 倍。因为高能量晶面构成的晶界面能量一般也较高, 可以推测晶界 A 的晶界面为高能量的晶面构成, 而晶界 C 的晶界面为低能量的晶面构成。根据晶界的高浓度偏析对应于高能量的晶界面, 可预测掺杂离子在晶界 A 的偏析趋势比在晶界 B 的偏析要强一些, 这与图 7(a) 所示 AFM 的测试结果是一致的, 晶界 A 存在有明显的析出物, 而晶界 B 没有析出物, 晶界 C 也存在析出物。晶界 B 的晶界面能量较低, 掺杂离子在晶界 B 偏析的趋势较小, 从晶界 B 热沟的两晶粒析出的掺杂离子便会沿着晶界 B 迁移, 便在三叉晶界形成析出物。晶界 A、三叉晶界和晶界 C 的偏析如图 7(a) 中箭头所指。根据图 7 热沟计算晶界面能量的方法得到了不同掺杂和在不同烧结温度下 TiO<sub>2</sub> 陶瓷样品的晶界面能量, 一般规律是随掺杂量和烧结温度的增加, 掺杂



离子的偏析现象越明显,晶界的二面角越小,晶界面能量越高。

#### (四) 点缺陷的晶界偏析

点缺陷是电子功能陶瓷的重要研究内容之一,晶界中的点缺陷分布是影响显微结构和电学性能的主要因素,晶界的点缺陷分布可根据晶粒内的缺陷化学方程和点缺陷热力学原理得到<sup>[14]</sup>。(La,Nb)共掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷主要存在如下缺陷化学方程,如式(2)~式(5)所示。根据 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的缺陷化学和点缺陷热力学可以得出 TiO<sub>2</sub> 本征缺陷和掺杂缺陷的浓度<sup>[15-16]</sup>,各点缺陷的浓度表达式,如式(7)~式(11)所示。



$$[\text{Ti}_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}](x) = \exp\left(-\frac{g_{\text{Ti}_i} + 4e\Phi(x)}{kT}\right) \quad (7)$$

$$[V_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}](x) = \exp\left(-\frac{g_{V_{\text{Ti}}} - 4e\Phi(x)}{kT}\right) \quad (8)$$

$$[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}](x) = 2\exp\left(-\frac{g_{V_{\text{O}}} + 2e\Phi(x)}{kT}\right) \quad (9)$$

$$[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\cdot}](x) = C\exp\left(-\frac{e\Phi(x) - e\Phi_{\infty}}{kT}\right) \quad (10)$$

$$[\text{La}'_{\text{Ti}}(x)] = C\exp\left[-\frac{e\Phi_{\infty} - e\Phi(x) - U_s(x)}{kT}\right] \quad (11)$$

在式(7)~式(11)中: $g_{\text{Ti}_i}$ 、 $g_{V_{\text{Ti}}}$ 、 $g_{V_{\text{O}}}$ 分别为钛间隙、钛空位、氧空位的缺陷形成能, eV; $e$ 为电子电荷, $1.602 \times 10^{-19}$  C; $\Phi(x)$ 为距晶界中心  $x$  处的静电势, V; $k$ 为玻尔兹曼常量, $1.381 \times 10^{-23}$  J/K; $T$ 为热力学温度, K; $e\Phi(x)$ 为距晶界中心  $x$  处的静电势能, eV; $\Phi_{\infty}$ 为晶界中心电势等于 0 时,晶粒内部静电势, V; $U_s(x)$ 为距晶界中心  $x$  处的弹性应变能, eV; $C$ 为掺杂浓度, mol%。

式(7)~式(9)分别为 TiO<sub>2</sub> 热缺陷钛间隙、钛空位和氧空位的缺陷浓度,它们与缺陷形成能、静电势和温度有关,本文假设缺陷形成能不随温度变化,而实际上缺陷形成能一般随温度增加是降低的<sup>[17,18]</sup>。式(10)和式(11)分别为施主

掺杂点缺陷浓度和受主掺杂点缺陷浓度,它们与掺杂浓度、静电势和温度有关;特别是受主掺杂离子浓度还与弹性应变能  $U_s(x)$  有关。当掺杂离子半径与  $\text{Ti}^{4+}$  相近时,静电势为晶界偏析的主要驱动力,但  $\text{La}^{3+}$  离子半径为  $1.18 \text{ \AA}$  远远大于  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径  $0.68 \text{ \AA}$ ,其晶格失配所引起的弹性应变能是不能忽略的<sup>[15]</sup>。晶界中心的弹性应变能  $U_0$  可由式(12)求出,弹性应变能  $U_s(x)$  分布可由式(13)可得到。

$$U_0 = \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 \left(3.45 - \frac{T}{1700}\right) \text{eV} \quad (12)$$

$$U_s(x) = \begin{cases} U_0 \left[1 - \left(\frac{x}{2a}\right)^n\right], & x \leq 2a \\ 0, & x > 2a \end{cases} \quad (13)$$

式(12)和式(13)中: $U_0$ 为晶界中心  $x=0$  处的弹性应变能,eV; $r$ 为金红石  $\text{TiO}_2$  晶格中钛离子的离子半径, $\text{\AA}$ ; $\Delta r$ 为掺杂离子与金红石  $\text{TiO}_2$  晶格中钛离子的离子半径差值, $\text{\AA}$ ; $a$ 为金红石  $\text{TiO}_2$  的晶格常数, $\text{\AA}$ ,此处取  $a$  和  $c$  的平均值; $x=0$  时,代表所在位置是晶界中心, $x$  就是距晶界中心的距离;当  $x=\infty$  时,代表在晶粒内部,此时体相静电势  $\Phi_\infty$  将不再变化,晶界静电势  $\Phi(x)$  的分布如式(14)所示。

$$\Phi(x) = \Phi_\infty [1 - \exp(-x/\delta)] \quad (14)$$

式中, $\Phi(x)$ 为离开晶界中心  $x$  处的静电势,V; $\Phi_\infty$ 为晶界中心电势等于0时,晶粒内部静电势,V; $\delta$ 为德拜长度,表示静电势的屏蔽能力的大小与屏蔽半径,cm;Debye 长度可以由式(15)得到:

$$\delta = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T}{e^2 \sum N_i Z_i^2}\right)^{1/2} \quad (15)$$

式中, $\varepsilon_0$ 为真空的介电常数, $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ; $\varepsilon$ 为  $\text{TiO}_2$  的静态相关介电常数, $\varepsilon=120$ ; $N_i$ 为体相中每种点缺陷离子的浓度, $\text{cm}^{-3}$ ; $Z_i$ 为体相中每种点缺陷离子的有效荷电数。

由式(15)可知,晶界静电势主要由晶粒静电势  $\Phi_\infty$  和德拜长度  $\delta$  决定。 $\Phi_\infty$  与缺陷形成能、氧分压、掺杂以及温度有直接关系。德拜长度  $\delta$  随温度  $T$ 、离子浓度  $N_i$  和离子有效荷电数  $Z_i$  变化,而离子浓度和离子电荷也是由缺陷化学、氧分压和掺杂等因素决定的。

### 1. 施主 Nb 掺杂

对于施主 Nb 掺杂,存在的缺陷化学方程式为式(2)~式(5),主要的缺陷化学方程式为式(5),体相的电中性条件近似为

$$[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}]_\infty = 4[\text{V}_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}] \quad (16)$$

利用式(8)和式(16)得出体相的静电势为

$$e\Phi_{\infty} = \frac{g_{V_{Ti}}}{4} + \frac{kT}{4} \ln \frac{[Nb_{Ti}^{\cdot}]}{4} \quad (17)$$

当 Nb 掺杂浓度较低时,可以认为掺杂的杂质离子全部固溶,即  $Nb^{5+}$  全部取代  $Ti^{4+}$  转化为  $Nb_{Ti}^{\cdot}$ 。当 1.6 mol% Nb 掺杂  $TiO_2$  陶瓷样品在  $1350^{\circ}C$  烧结,  $g_{V_{Ti}} = 2.5 \text{ eV}$  时,  $[Nb_{Ti}^{\cdot}]_{\infty} = 1.6 \text{ mol\%}$ , 代入式(17)可以算出体相的静电势  $\Phi_{\infty} = 0.4319 \text{ V}$ 。利用  $\Phi_{\infty} = 0.4319 \text{ V}$ 、式(14)和式(15)可计算静电势  $\Phi(x)$  在晶界的分布,如图 8(a)所示。将  $\Phi(x)$ 、 $\Phi_{\infty}$ 、钛空位缺陷形成能  $g_{V_{Ti}} = 2.5 \text{ eV}$ 、氧空位缺陷形成能  $g_{V_o} = 2.2 \text{ eV}$ 、烧结温度  $1350^{\circ}C$  和掺杂浓度  $C = 1.6 \text{ mol\%}$  分别代入式(8)~式(10)可以求出  $[V_{Ti}^{\cdot\cdot\cdot}](x)$ 、 $[V_o^{\cdot\cdot}](x)$  和  $[Nb_{Ti}^{\cdot}](x)$ , 根据式(3)和式(4)在  $1350^{\circ}C$  的平衡常数<sup>[19,20]</sup>, 可求出  $n(x)$  和  $p(x)$ , 于是得到施主 Nb 掺杂, 晶界点缺陷的分布情况, 如图 8(b)所示。

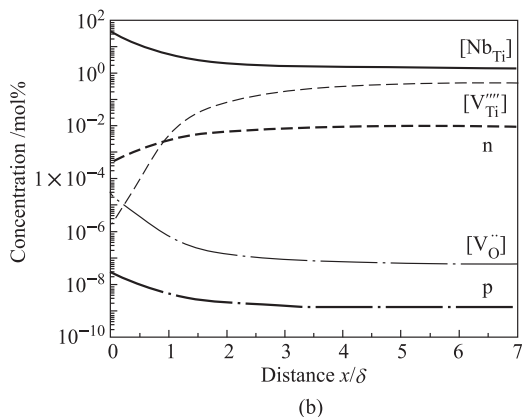
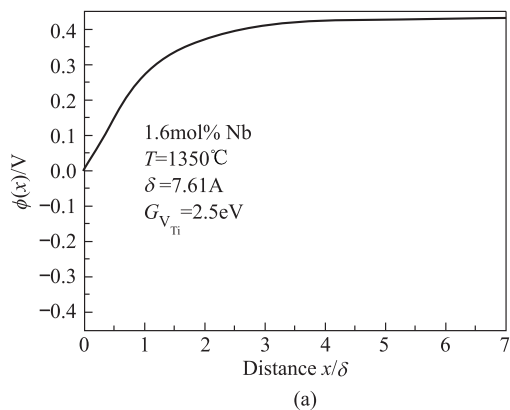


图 8 施主 Nb 掺杂  $TiO_2$  的 (a) 晶界静电势和 (b) 晶界点缺陷浓度分布

图 8(a) 为 Nb 掺杂为 1.6 mol% 时  $TiO_2$  样品的静电势在晶界的分布, 由图 8

(a)可知其晶界静电势为0.4319 eV。图8(b)为在Nb掺杂为1.6 mol%、1350℃时各缺陷浓度在晶界的分布,由于静电势为正,晶界中心负电荷聚集,因此正点缺陷Nb<sub>Ti</sub><sup>•</sup>在空间电荷区发生偏析,而负电荷V<sub>Ti</sub><sup>'''</sup>在空间电荷区耗尽。

## 2. 受主 La 掺杂

对于受主 La 掺杂,存在的缺陷化学方程式为式(2)~式(4)和式(6),主要的缺陷化学方程式为式(6),体相的电中性条件近似为

$$[\text{La}'_{\text{Ti}}]_{\infty} = 4[\text{Ti}_i^{\cdot\cdot\cdot}]_{\infty} \quad (18)$$

利用式(7)和式(18)得出体相的静电势为

$$e\Phi_{\infty} = -\frac{g_{\text{Ti}_i}}{4} - \frac{kT}{4} \ln \frac{[\text{La}'_{\text{Ti}}]_{\infty}}{4} \quad (19)$$

当1.4 mol% La 掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷样品在1350℃烧结,  $g_{\text{Ti}_i} = 2$  eV 时,  $[\text{La}'_{\text{Ti}}]_{\infty} = 1.4$  mol%, 代入式(19)可以算出体相的静电势  $\Phi_{\infty} = -0.30195$  V。利用  $\Phi_{\infty} = -0.30195$  V、式(14)和式(15)可计算静电势  $\Phi(x)$  在晶界的分布。将  $\Phi(x)$ 、 $\Phi_{\infty}$ 、钛间隙缺陷形成能  $g_{\text{Ti}_i} = 2$  eV、烧结温度1350℃和掺杂浓度  $C = 1.4$  mol% 分别代入式(7)和式(11)可以求出  $[\text{Ti}_i^{\cdot\cdot\cdot}](x)$  和  $[\text{La}'_{\text{Ti}}](x)$ , 如图9(a)所示。由图9(a)可知:在晶界点缺陷  $\text{La}'_{\text{Ti}}$  的浓度较高,这表明 La 在晶界偏析的趋势很强烈,这与显微结构分析、化学组成的EDS分析、物相分析以及  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  相图等信息均是一致的。如果不考虑弹性应变能,采用式(20)代替式(11)来计算点缺陷  $\text{La}'_{\text{Ti}}$  在晶界的浓度分布,则得到图9(b)所示的结果。图9(b)表明:La 在晶界不发生明显的偏析,这与实验检测结果是不相符的。在晶界当掺杂离子半径与  $\text{Ti}^{4+}$  相近时,静电势为晶界偏析的主要驱动力,但  $\text{La}^{3+}$  离子半径为  $1.18 \text{ \AA}$  远远大于  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径  $0.68 \text{ \AA}$ , 其晶格失配所引起的弹性应变能是不能忽略的。

$$[\text{La}'_{\text{Ti}}(x)] = C \exp\left[-\frac{e\Phi_{\infty} - e\Phi(x)}{kT}\right] \quad (20)$$

## 3. (La, Nb) 共掺杂

(La, Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的缺陷化学及其补偿机制分别参照 Nb、La 单掺杂的情况来研究。由于 La、Nb 掺杂的静电势符号不同,需要进行对两种掺杂静电势进行相加后,才能得到整个(La, Nb)共掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的静电势。根据式(17)和式(19)可得(La, Nb)共掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的静电势  $e\Phi_{\infty}$  为

$$\begin{aligned} e\Phi_{\infty} &= e\Phi_{\infty}^{\text{NbTi}} + e\Phi_{\infty}^{\text{LaTi}} \\ &= \left(\frac{g_{\text{V}_{\text{Ti}}}}{4} + \frac{kT}{4} \ln \frac{[\text{Nb}'_{\text{Ti}}]_{\infty}}{4}\right) + \left(-\frac{g_{\text{Ti}_i}}{4} - \frac{kT}{4} \ln \frac{[\text{La}'_{\text{Ti}}]_{\infty}}{4}\right) \\ &= \frac{g_{\text{V}_{\text{Ti}}} - g_{\text{Ti}_i}}{4} + \frac{kT}{4} \ln \frac{[\text{Nb}'_{\text{Ti}}]_{\infty}}{[\text{La}'_{\text{Ti}}]_{\infty}} e\Phi_{\infty} = 0.125 + \frac{kT}{4} \ln \frac{[\text{Nb}'_{\text{Ti}}]_{\infty}}{[\text{La}'_{\text{Ti}}]_{\infty}} \quad (21) \end{aligned}$$

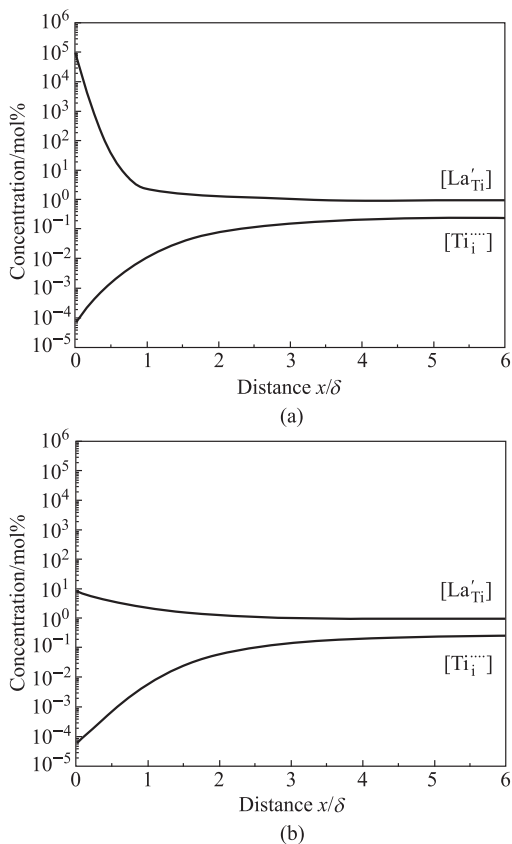


图9 La 掺杂  $\text{TiO}_2$  晶界点缺陷浓度分布

(a) 考虑弹性应变能; (b) 不考虑弹性应变能

在烧结温度为  $1350^\circ\text{C}$ ,  $g_{\text{Ti}_i} = 2 \text{ eV}$ ,  $g_{\text{V}_{\text{Ti}}} = 2.5 \text{ eV}$ , 则掺杂浓度为  $[\text{La}'_{\text{Ti}}] = 1.4 \text{ mol}\%$ ,  $[\text{Nb}'_{\text{Ti}}]_{\infty} = 1.6 \text{ mol}\%$  时, 算出  $\Phi_{\infty} = 0.1297 \text{ V}$ 。根据施主和受主掺杂  $\text{TiO}_2$  缺陷浓度的计算方法, 得到 (La、Nb) 共掺  $\text{TiO}_2$  压敏陶瓷的缺陷浓度分布如图 10 所示。对比图 9(a) 与图 10, 发现点缺陷  $\text{La}'_{\text{Ti}}$  的浓度受到点缺陷  $\text{Nb}'_{\text{Ti}}$  的影响而有所降低, 但远远大于  $\text{Nb}'_{\text{Ti}}$  的浓度, La 在晶界强烈偏析, 而导致第二相生成。

对于施主 Nb 掺杂  $\text{TiO}_2$ , 由于掺杂离子  $\text{Nb}^{5+}$  半径与  $\text{Ti}^{4+}$  相近时, 不用考虑弹性应变能, 静电势为点缺陷  $\text{Nb}'_{\text{Ti}}$  在晶界偏析的主要驱动力, 而对于受主 La 掺杂和 (La、Nb) 共掺杂  $\text{TiO}_2$ , 掺杂离子  $\text{La}^{3+}$  离子半径远大于  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径, 晶格失配所引起的弹性应变能是点缺陷  $\text{La}'_{\text{Ti}}$  晶界偏析的主要驱动力。掺杂离子  $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{La}^{3+}$  在晶界的偏析导致第二相的形成。

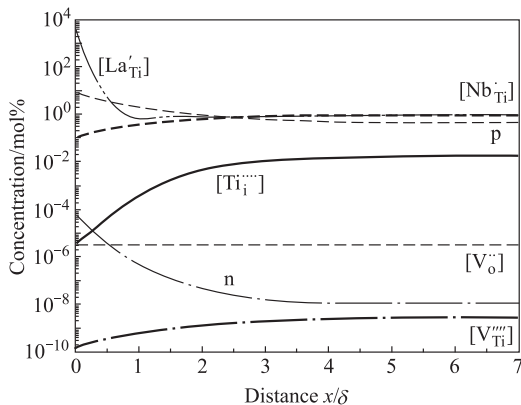


图 10 (La, Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的晶界缺陷浓度分布

#### 四、结论

(1) Nb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析驱动力为静电势, 不会出现明显的组成偏析和第二相。

(2) La 掺杂和 (La, Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶界偏析驱动力为弹性应变能。由于强烈的组成片需形成第二相。第二相的形成起源于掺杂离子 La<sup>3+</sup> 和 Nb<sup>5+</sup> 在晶界的偏析。

(3) 偏析离子在高能量晶粒表面或晶界面成核, 并逐渐长大形成第二相, 第二相主要在能量较高的晶面上生长, 这有利于使整个材料体系的能量最低。

#### 参考文献

[1] Parra R, Castro M S, Varela J A. Analysis of secondary phases segregated and precipitated in SnO<sub>2</sub> - based varistors. Journal of the European Ceramic Society, 2005 (25): 401 - 406.

[2] 严继康, 甘国友, 陈海芳, 等. (La, Nb) 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷中第二相的研究. 压电与声光, 2008 (1): 67 - 70.

[3] Yan J K, Gan G Y, Du J H, et al. Second phases of (La, Nb) - codoped TiO<sub>2</sub> varistor ceramic. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 152: 012067.

[4] Lin Y H, Cai J N, Li M, et al. Grain boundary behavior in varistor-capacitor TiO<sub>2</sub> - rich CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. J Appl Phys, 2008, (103): 074111.

[5] Gupta T K, Carlson W G. A grain boundary defect model for instability/

stability of a ZnO varistor. *J Mater Sci*,1985(20):3487-3500.

[6] Wang Q L, Lian G D, Elizabeth C D. Grain boundary segregation in yttrium-doped polycrystalline  $\text{TiO}_2$ . *Acta Materialia*,2004(52):809-820.

[7] Ikeda J A S, Chiang Y M. Space charge segregation at grain boundaries in titanium dioxide: I, relationship between lattice defect chemistry and space charge potential. *J Am Ceram Soc*,1993,76(10):2437-2446.

[8] Pang Y, Nuhfer N T, Wynblatt P. Segregation of Nb to  $\text{TiO}_2$  grain boundaries. *Microsc Microanal*,2005,11(Suppl 2).

[9] Fang X Y, Oh J T. Microstructure and electrical properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  doped titanium dioxide. *Materials Science and Engineering B*,2007,(136):15-19.

[10] 罗建军,方湘怡,武明堂.  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  电容-压敏电阻器特性研究. *西安交通大学学报*,1997,31(9):62-66.

[11] 季惠明,孙清池,王丹阳. Y 系掺杂的  $\text{TiO}_2$  压敏陶瓷性能研究. *硅酸盐通报*,2002,(5):58-61.

[12] Pang Y, Wynblatt P. Correlation between grain boundary segregation and grain boundary plane orientation in Nb-doped  $\text{TiO}_2$ . *J Am Ceram Soc*,2005,88(8):2286-2291.

[13] Saylor D M, Rohrer G S. Measuring the influencing of grain-boundary misorientation on thermal groove geometry in ceramic polycrystals. *J Am Ceram Soc*,1999,82(6):529-536.

[14] 周志刚,唐子龙. 高技术陶瓷材料点缺陷化学和物理. *无机材料学报*,2009,24(3):417-426.

[15] Wang Q L, Lian G D, Elizabeth C D. Grain boundary segregation in yttrium-doped polycrystalline  $\text{TiO}_2$ . *Acta Materialia*,2004,52:809-820.

[16] Ikeda J A S, Chiang Y M. Space charge segregation at grain boundaries in titanium dioxide: I, relationship between lattice defect chemistry and space charge potential. *J Am Ceram Soc*,1993,76(10):2437-2446.

[17] He J, Behera R K, Finnis M W, et al. Prediction of high-temperature point defect formation in  $\text{TiO}_2$  from combined ab initio and thermodynamic calculations. *Acta Materialia*,2007,55:4325-4337.

[18] Li X, Finnis M W, He J, et al. Energetics of charged point defects in rutile  $\text{TiO}_2$  by density functional theory. *Acta Materialia*,2009,57:5882-5891.

[19] Bak T, Nowotny J, Rekas M, et al. Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide:II. Defect diagrams. *Journal of Physics and Chemistry of*

Solids, 2003, 64: 1057 - 1067.

[20] 严继康, 甘国友, 袁君, 等. 不掺杂 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的缺陷化学与气孔形成机理. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1380 - 1388.



**易健宏** 1965年生, 湖南株洲人; 现任中南大学、昆明理工大学教授, 昆明理工大学副校长, 兼任教育部稀有先进材料重点实验室和云南省新材料重点实验室主任。主要学术兼职有中国材料研究学会常务理事, 全国材料学科实验教学委员会副理事长, 中国钢结构协会粉末冶金分会副理事长, 中国有色金属学会粉末冶金及金属陶瓷学术委员会副主任委员, 中国有色金属学会材料科学与工程学术委员会委员, 中国有色金属学会贵金属学术委员会委员, 中国机

械工程学会粉末冶金分会副主任委员, 中国钨业协会理事, 中国有色金属加工工业协会专家顾问委员会委员, 中国机协粉末冶金专家委员会委员, 全国超硬材料专家委员会委员, 湖南省机械工程学会副理事长; 《粉末冶金技术》与《粉末冶金工业》杂志副主编, 《中国材料进展》、《贵金属》与《中国钨业》杂志编委。



# 高性能金属结构件的激光立体成形

黄卫东

西北工业大学凝固技术国家重点实验室

**摘要:**激光立体成形技术是将增材成形原理与同步送粉激光熔覆技术相结合,集成激光技术、计算机技术、数控技术和材料技术诸多现代先进技术而形成的一项实现高性能致密金属零件快速自由成形的增材制造技术。兼顾高精度、高性能、高柔性、快速反应,成形结构十分复杂的薄壁金属零件,是航空航天领域金属材料加工技术的挑战性前沿需求,激光立体成形为此提供了一条全新的技术途径。这项技术在医学植入体、船舶、机械、能源、动力领域复杂整体构件的高性能直接成形和修复等领域也都有广阔的应用前景。我国在激光立体成形的材料、工艺、装备的研究和应用上都处于世界先进水平。本领域值得重视的发展方向包括高性能复杂薄壁结构金属零件的直接成形制造、高端金属零件的激光立体成形修复、基于激光立体成形的激光组合制造技术以及激光立体成形装备技术。

## 一、引言

自1986年立体光刻技术<sup>[1]</sup>诞生以来,产生了很多构思奇妙的增材成形制造技术<sup>[2-6]</sup>,对社会生产力的发展起到了极大的推动作用。但大多数增材成形技术主要是应用于快速原型制造,所以一度被冠以“快速原型”技术的名称。但增材成形原理绝非只能用于成形,也可以解决高性能的需求。激光立体成形技术就是一种兼顾精确成形和高性能成形需求的一体化制造技术<sup>[7]</sup>。激光立体成形技术是将增材成形原理与同步送粉激光熔覆技术相结合,集成激光技术、计算机技术、数控技术和材料技术诸多现代先进技术而形成的一项实现高性能致密金属零件快速自由成形的增材制造技术。

20世纪90年代以来,材料加工技术发展前沿呈现了一个明显的趋势:追求短流程、低消耗、高柔性、环境友好、成形与组织性能控制一体化的先进技术。这种趋势反映的是需求的极限化要求,即同时满足多方面高端需求。这种极限化

的需求在很多领域反映出来,而尤以航空航天领域为典型。航空航天领域的金属材料加工技术的典型前沿需求是兼顾高精度、高性能、高柔性与快速反应,成形结构十分复杂的薄壁金属零件。尽管铸、锻、焊、粉末冶金等各种传统技术都被努力发挥到近于极限,但由于其各自的技术原理所带来的根本性限制,依然难以满足这种极限化需求,这常常成为制约航空航天整体技术发展的瓶颈。激光立体成形技术,作为一种快速自由成形高性能致密金属零件的新技术,为解决同时满足上述多方面高端需求的难题提供了一条全新的技术途径<sup>[8-10]</sup>。这项技术在医学植入体、船舶、机械、能源、动力领域复杂整体构件的高性能直接成形和快速修复等领域也都有广阔的发展前景<sup>[11-13]</sup>。

## 二、国际发展现状与趋势

作为美国制造业振兴计划“*We Can't Wait*”项目的一部分,美国政府今年8月高调宣布成立国家增材制造创新研究所(National Additive Manufacturing Innovation Institute, NAMII),其第一阶段的政府和民间投资为7000万美元。奥巴马总统强调这个研究所的成立是强化美国制造业的步骤。在空客于2006年启动的集成机翼计划(Integrated Wing ATVP,第一阶段总经费3400万英镑)中,TWI承担起落架激光成形研发工作,经费400万英镑,TWI为此建立了两套激光成形装备。南非科技与工业研究院(CSIR)下属的国家激光中心与南非航空制造公司Aerosud将合作开展Aeroswift项目研究。Aeroswift的目标是自主开发高速度、大体积的高性能金属零件激光添加材料制造(LAM)系统,为全球航空工业制造钛金属材料配件;并力争在未来三年内,使Aerosud公司成为全球航空结构材料制造领域的领军者。Aeroswift的目标是直接加工 $2\text{ m} \times 0.5\text{ m} \times 0.5\text{ m}$ 的零件。为此,南非科技部已经投入了2800万兰特,并且预计他们的LAM制造体系将在2012年年底至2013年年初完成组建和试验工作,然后开始优化和工艺鉴定,希望从2015年开始全面生产。美国波音飞机公司、洛克希德-马丁公司、GE航空发动机公司、Sandia国家实验室和Los Alamos国家实验室,欧洲EADS公司,英国罗-罗公司,法国SAFRAN公司,意大利AVIO公司,加拿大国家研究院,澳大利亚国家科学研究中心等大型公司和国家研究机构都对激光立体成形技术及其在航空航天领域的应用开展了大量研究工作。参与这项研究的世界著名大学更是数不胜数。值得注意的是,美国军方对这项技术的发展给予了相当的关注,在其直接支持下,美国于2000年率先将这一先进技术实用化。应用目标包括先进飞机承力结构件如钛合金支架、吊耳、框、梁等,航空发动机零件如镍基高温合金单晶叶片,战术导弹、人造卫星、超音速飞行器的薄壁结构件如导弹制导部外壳座、导弹姿态控制系统的铼燃烧室等。2002年10月该公司获得美国

国防部后勤局 (U. S. Defense Logistics Agency) 出资 1940 万美元, 资助 AeroMet 公司由单纯的技术研究开发到成为军用及民用飞机的通过认证的、性能可靠的钛合金结构件激光立体成形制造供应商的转变。

### 三、西北工业大学的主要研究工作

西北工业大学于 1995 年开始在国内率先提出以获得极高(相当于锻件)性能构件为目标的激光立体成形的技术构思, 并在迄今 17 年的时间里持续进行了激光立体成形技术的系统化研究工作, 形成了包括材料、工艺、装备和应用技术在内的完整的技术体系。针对航空航天等高技术领域对结构件高性能、轻量化、整体化、精密成形技术的迫切需求, 开展了钛合金、高温合金、超高强度钢和梯度材料激光立体成形工艺研究, 突破结构件的轻质、高刚度、高强度、整体化成形, 应力变形与冶金质量控制, 成形件组织性能优化等关键技术。激光成形和修复了大量重点型号中的关键结构件, 解决了重点型号任务研制过程中迫切需要解决的关键技术难题, 为型号研制与生产提供了有力的技术保障。针对大型钛合金构件的激光立体成形, 解决了大型构件变形控制、几何尺寸控制、冶金质量控制、系统装备等方面的一系列难题, 并试制成功 C919 大飞机翼肋 TC4 上、下缘条构件, 该类零件尺寸达  $450\text{ mm} \times 350\text{ mm} \times 3000\text{ mm}$  (图 1), 成形后长时间放置后的最大变形量小于 1 mm, 静载力学性能的稳定性优于 1%, 疲劳性能也优于同类锻件的性能。而专用于先进飞机结构件的激光成形修复装备可以修复尺寸达  $5000\text{ mm} \times 600\text{ mm} \times 3000\text{ mm}$  的零件。激光组合制造和成形修复航空发动机关键零件也取得重大进展, 在航空工业中得到广泛应用。该技术的研究和应用还包括大型机械装备关键零件的高性能快速修复与口腔金属植入体的成形和医学临床研究。

在激光立体成形工艺装备建设方面取得重大突破, 实现我国商用激光立体成形工艺装备制造的零突破。到 2012 年为止, 向航空航天领域内国家大型企业和科研院所, 以及 GE 中国研究中心提供了 5 台激光立体成形与修复装备, 在领域内形成较大影响力。在激光立体成形装备方面, 国内除西北工业大学外, 目前没有其他单位提供过商用化激光立体成形装备。目前, 西北工业大学已经开发出了系列固定式和移动式激光立体成形工艺装备。针对不同应用特点, 分别采用  $\text{CO}_2$  气体激光器、YAG 固体激光器、光纤激光器和半导体激光器, 成形气氛中 O 含量可控制在 10 ppm 以内, 具有熔池温度、尺寸和沉积层高度的实时监测与反馈控制系统, 配备自主开发的材料送进装置、成形 CAPP/CAM 及集成控制软件, 能够实现各种金属材料, 包括高活性的钛合金、铝合金和锆合金复杂结构零件的无模具、快速、近净成形以及修复再制造。图 2 显示了西北工业大学所研发的 LSF - V 型激光立体成形与修复再制造商用装备。



(a)



(b)

图1 西北工业大学激光立体成形 C919 飞机翼肋缘条

(a) 上缘条;(b) 下缘条



- 8kW CO<sub>2</sub>激光器
- 五轴四联动数控工作台, 可成形最大零件尺寸:  
长1500mm×宽1000mm×高3000mm  
成形精度<1mm
- 惰性气氛工作室(氧含量<50ppm)
- 成形过程实时监测系统
- 沉积效率: 约300 cm<sup>3</sup>/h

图2 西北工业大学研制的 LSF-V 型激光立体成形与修复再制造商用装备

## 四、几个值得重视的发展方向

### (一) 高性能复杂薄壁结构金属零件的快速反应研制与小批量生产

激光立体成形技术特别适合于高性能复杂薄壁结构金属零件的快速反应研制与小批量生产。同批量化制造相比,满足多样化需求的个性化制造本质上是高成本的。信息化增材制造与采用常规制造技术来满足多样化和个性化需求相比,成本已经得到了极大的降低,但同批量化制造相比其成本仍然更高。因此,除了在新品研制和航空航天等可以承受较高制造成本的高端领域外,激光立体成形技术在其他领域的应用发展还受到较大的限制。但任何新技术的发展都有一个从初期的高成本逐渐降低成本的过程。激光立体成形有进一步降低制造成

本的广阔空间:激光器及其运行成本在不断降低;随着人力成本越来越高,激光立体成形相对于需要大量人力的传统加工技术的成本会变得越来越低。在现阶段,激光立体成形还主要是在要求高性能、小批量、快速反应的零件研制和生产的场合具有竞争力,而未来在批量生产领域的竞争力方面也会逐渐增强。

## (二) 高端金属零件的激光立体成形修复

有一个十分值得关注的趋势:虽然激光立体成形技术最初主要是作为一种致密金属零件的高性能快速制造技术而发展起来的,但工业界却越来越关注它作为一种高性能成形修复技术的巨大技术优势。除了航空航天领域外,机械、能源、船舶等领域的大型装备的高性能快速修复都对激光立体成形技术提出了迫切的需求。据报道,美国采用激光立体成形技术维护的军事装备资产达 40 亿美元/年,其包括飞机、陆基和海基系统都配备了激光立体成形系统。以制造成本高昂的整体叶盘为例,近几年来包括美国 GE 公司、美国 H&R Technology 公司、美国 Optomec 公司以及德国 Fraunhofer 激光技术研究所在内的多个研究机构开展了整体叶盘的激光成形修复技术研究。2009 年 3 月,作为美国激光修复技术商用化推进领头羊的 Optomec 公司宣称其采用激光成形修复技术修复的 T700 整体叶盘通过了军方的振动疲劳验证试验。美军已经在其“野战零件医院”中列装了激光立体成形装备,用于靠近现场需要位置快速制造战损装备所需的金属零件。这些激光立体成形装备已分别布置在科威特、伊拉克和阿富汗的军事基地。

## (三) 基于激光立体成形的激光组合制造技术

同锻造、铸造和机械加工等传统制造技术结合,形成激光组合制造技术,是激光立体成形技术一个十分重要的技术发展方向。没有任何一种技术是十全十美以致足以覆盖任何工艺需求,而相互结合、取长补短则是最适当的选择。激光立体成形技术的工艺灵活性和柔性化的特点,使得以其为基础发展激光组合制造技术具有十分重要的实用价值。最为重要的是,激光立体成形技术可以把异质材料结合成一个高性能的整体构件,这是激光组合制造的技术思路赖以实用的必要基础。美国 Sandia 国家实验室采用激光立体成形技术开展了“Feature Addition”(可理解为“特征结构生长制造”)研究,在机械加工的盘上激光直接沉积薄壁复杂结构,实现了电子装置支架的激光复合制造。对于此类结构复杂构件,传统的铸造成形工艺存在的问题:① 由于结构复杂,铸造本身工艺困难;② 制造周期长,如电子装置支架的铸造周期长达 52 周;③ 制造成本高。采用激光组合制造后该结构件的制造周期缩短为 3 周,成本降低 65%,同时结构件的重

量得以减轻。西北工业大学采用激光立体成形技术在 In961 合金铸件上成形了 GH4169 合金的复杂结构,形成一个高性能结合的整体构件,成功地解决了我国某型先进航空发动机研制中长期不能解决的技术难题(图 3)。最近在我国某型在研的先进军用飞机上,也正在研究在大型钛合金锻件上激光立体成形出小型复杂结构,并使其达到整锻件的力学性能指标。



- 下部为961不锈钢铸件,并经局部激光修复;上部为4169镍基合金激光成形体
- 铸件研制三年,浇注一百多个铸件,没有一个合格品;激光组合制造件一次成功,一个月内为发动机装机试车提供合格零件

图 3 西北工业大学激光组合制造航空发动机零件

#### (四) 激光立体成形装备技术

任何先进的工业技术必然以先进的装备技术作为其集中体现。激光立体成形装备涉及激光、机械、数控、工艺软件设计、温度与化学环境检测与控制、成形材料特性等许多方面因素的交互作用与技术集成,需要高度专业化的团队与技术条件的密切协同,才能设计制造出高水平的装备。具备高水平激光立体成形装备设计与制造技术,也是我国在增材制造技术领域必须发展的核心竞争力。

## 参考文献

- 1 Hull C W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. US,4,575,330, August 8,1984/March 11,1986.
- 2 Feygin M. Apparatus and method for forming an integral object from laminations. US,4,752,352, April 17,1987/June 21,1988.
- 3 Deckard C R. Method and apparatus for producing parts by selective sintering. US,4,863,538, October 17,1986/September 5,1989.
- 4 Crump S S. Apparatus and method for creating three-dimensional objects. US,5,121,329, October 30,1989/June 9,1992.

5 Sachs E M, Haggerty J S, Cima M J, et al. Three-dimensional printing techniques. US,5,340,656, April 9,1993/August 23,1994.

6 Kruth J P, Mercelis P, Vaerenbergh J V, et al. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. Rapid Prototyping Journal,2005, 11(1):26-36

7 黄卫东等. 激光立体成形. 西安:西北工业大学出版社,2007.

8 Sabbadini S. Additive manufacturing at AVIO-Status and new perspectives//The First International Conference on Near Net-shape Manufacturing,31st October - 4th November 2011, Melbourne, Australia.

9 Meyer J. Additive manufacturing in EADS-capitalising on the benefits of additive manufacturing//The First International Conference on Near Net-shape Manufacturing,31st October - 4th November 2011, Melbourne, Australia.

10 Hery E. Manufacturing microengine components using net shape manufacturing//The First International Conference on Near Net-shape Manufacturing, 31st October - 4th November 2011, Melbourne, Australia.

11 Rat A, Kelbassa I, Gasser A. Laser additive manufacturing-a key enabler for future factories? Laser Additive Manufacturing Workshop, March 3 - 4, 2009, San Antonio, TX USA.

12 Wald N. Laser deposition technology (LDT) for additive manufacturing and repair. Laser Additive Manufacturing Workshop, March 3 - 4, 2009, San Antonio, TX, USA.

13 Vetsch T. Laser cladding in the petrochemical, heavy duty and aerospace industries: applications and equipment required//The First International Conference on Near Net-shape Manufacturing, 31st October - 4th November 2011, Melbourne, Australia.



**黄卫东** 1956 年出生,教授,博士生导师。2001 年受聘为“长江学者特聘教授”。现任西北工业大学凝固技术国家重点实验室主任,兼任航空科学基金专家委员会委员、中国光学学会激光加工专业委员会委员、中国热处理学会高能密度热处理技术委员会委员和青年工作委员会主任、中国博士联谊会理事以及西北工业大学学术委员会学术交流分会主任等。

黄卫东教授主要从事凝固与晶体生长理论、激光表面处理和激光加工新技术等方面的研究。获国家教委科技进步一等奖 1 项、二等奖 1 项,航空工业总公司科技进步二等奖 1 项,省部级奖 4 项。1998 年获国家杰出青年科学基金,1999 年入选国家百千万人才工程,先后获得国家教委及国务院“做出突出贡献的中国博士学位获得者”、航空航天工业部“做出突出成绩的中国博士学位获得者”、航空航天工业部“优秀青年教师”、航空工业总公司“有突出贡献的中青年科技专家”等荣誉称号。



# 废弃有色金属的再生及其高端应用

聂祚仁 等

北京工业大学材料科学与工程学院

**摘要:**再生金属产品与原矿生产的金属产品相比,往往存在结构缺陷。利用一系列再生技术可以避免或修复再生金属的结构缺陷。“配合-沉淀”纯化再生技术利用溶液反应,可以预先去除废弃金属原料中的多种杂质;热解梯度还原再生技术通过煅烧和还原双重作用,避免再生金属的结构缺陷;冷冻干燥技术再生利用低温低压的结晶、蒸发原理可以去除残余有机相,合成高品质前驱体,并进一步制备出特定组分和粒径可调的优质再生金属产品超细粉末。通过再生技术获得的优质再生金属产品,可以媲美原矿产品,应用于硬质合金、电池材料、发射材料等高端领域。

**关键词:**废弃有色金属;缺陷;再生;高端应用

## 一、废弃有色金属再生的必要性

随着科技的发展和工业规模的扩大,高品位原生资源的日益贫乏,开发利用废弃有色金属成为保护资源和环境、维持人类社会可持续发展的必由之路<sup>[1]</sup>。

废弃有色金属包括工业废料(炉渣、泥渣、废杂金属屑)以及报废的金属零构件等。有色金属的稀缺尤其凸显了金属再生的强大生命力,因此对废弃难溶金属的加工处理受到世界各国的普遍重视。美国是有色金属消费大国,对有色金属的回收极为重视。以2002年为例,美国的加工业和最终用户再生与消费的含钨废料中,钨的含量约为4500 t,占各类消费形式或表观消费总量12 900 t的35%。钼的表观消费量为19 900 t,其中大约30%主要从金属钼废旧零件、超合金、不锈钢、低合金钢等废钢屑中回收。钽的表观消费量为525 t,其中20%为含钽废屑的消费。此外,铌、钛、锆、铅、钒的回收量也均为当年表观消费量的20%以上<sup>[2]</sup>。中国在废弃有色合金的回收方面还不具备规模,但相关的研究已经逐步开展,包括利用机械破碎法、硝石法、锌熔法、冷流法、电解法等一系列方法回收废硬质合金中的钨以及废催化剂中的钨<sup>[3]</sup>;利用氧化焙烧碱浸法、加碱焙烧水

浸法、酸浸法、碱性熔融法等方法从废催化剂、废钨丝、切削屑中回收钼<sup>[4]</sup>等。中国是钴资源使用大国,但国内钴资源非常稀缺,加强废旧电池、废旧合金、废催化剂中的钴<sup>[5-7]</sup>再生利用已经成为近年国内外的研究热点<sup>[8-11]</sup>。

目前废弃有色金属的重要研究方向是开发有效的再生技术以及开拓再生金属的高端应用。只有这样,才能使有色金属再生产业进入高附加值的高技术产业领域,并最终提升再生产业在资源原材料加工产业中的地位。

## 二、废弃有色金属再生的瓶颈

废弃有色金属的回收再生一般采用传统的冶金工艺,但获得的再生产品往往存在结构缺陷,这些缺陷导致再生产品不能具备与原矿产品相同的性能,从而限制应用。

再生废弃金属产品与原矿产品相比,一般都具有结构上的缺陷。例如,再生碳酸钴和原矿碳酸钴的结构有明显的不同(图1)。再生碳酸钴为单斜晶系晶体的碳酸钴,碳酸钴的三强峰对应的半高宽的值分别为0.799、0.824、0.800;而原矿碳酸钴的三强峰对应的半高宽的值分别为0.322、0.410、0.331。比较再生和原矿碳酸钴的X射线衍射(XRD)结果可以知道,再生碳酸钴的半高宽的值比原矿的值大两倍以上,这说明再生产物的结晶度较原矿的差。

从图1还可以看出,再生碳酸钴和原矿碳酸钴的晶格结构也有很大不同:再生碳酸钴的晶格条纹不连续、不完整,而原矿碳酸钴的晶格条纹比较完整且延续较长。可见,原矿生产的碳酸钴结晶度比较好,而再生碳酸钴结晶不太完全。

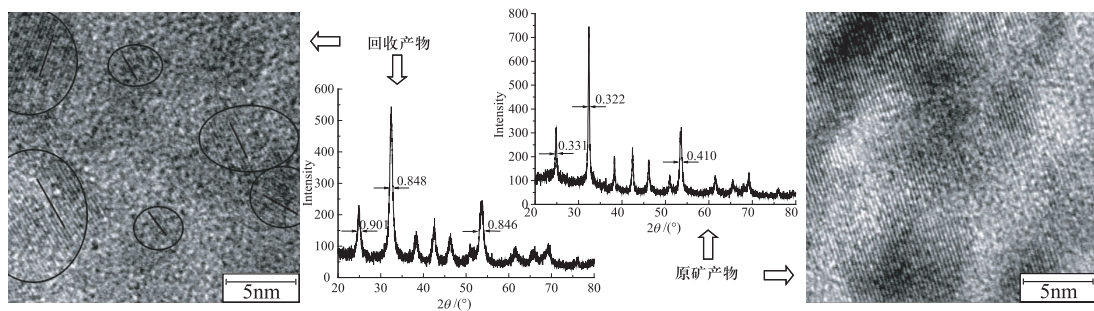


图1 碳酸钴的XRD、TEM图

## 三、废弃有色金属再生技术

### (一) “配合-沉淀”纯化再生

废弃钴镍材料复杂体系中锰、铁、锂等金属的含量高,如果不预先对杂质进

行有效分离,将严重影响再生金属的质量,这是再生金属容易产生结构缺陷的原因之一<sup>[12,13]</sup>。利用配合剂和沉淀剂构成“配合-沉淀”体系,可以从复杂废弃金属浸出溶液中逐步分离有价元素,使溶液纯化。以  $\text{Me}(\text{Ni, Co, Mn}) - \text{OH}^- - \text{NH}_3 - \text{CO}_3^{2-}$  体系为例,通过控制溶液的 pH、碳酸根总浓度  $[\text{C}]$  和氨总浓度  $[\text{N}]$ ,可以调控  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiCO}_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoCO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  和  $\text{MnCO}_3$  生成反应的吉布斯自由能变  $\Delta G$ ,从而控制金属分离的趋势和限度(图 2)。经过“配合-沉淀”体系纯化再生,可以获得纯度较高的钴产品(图 3)。

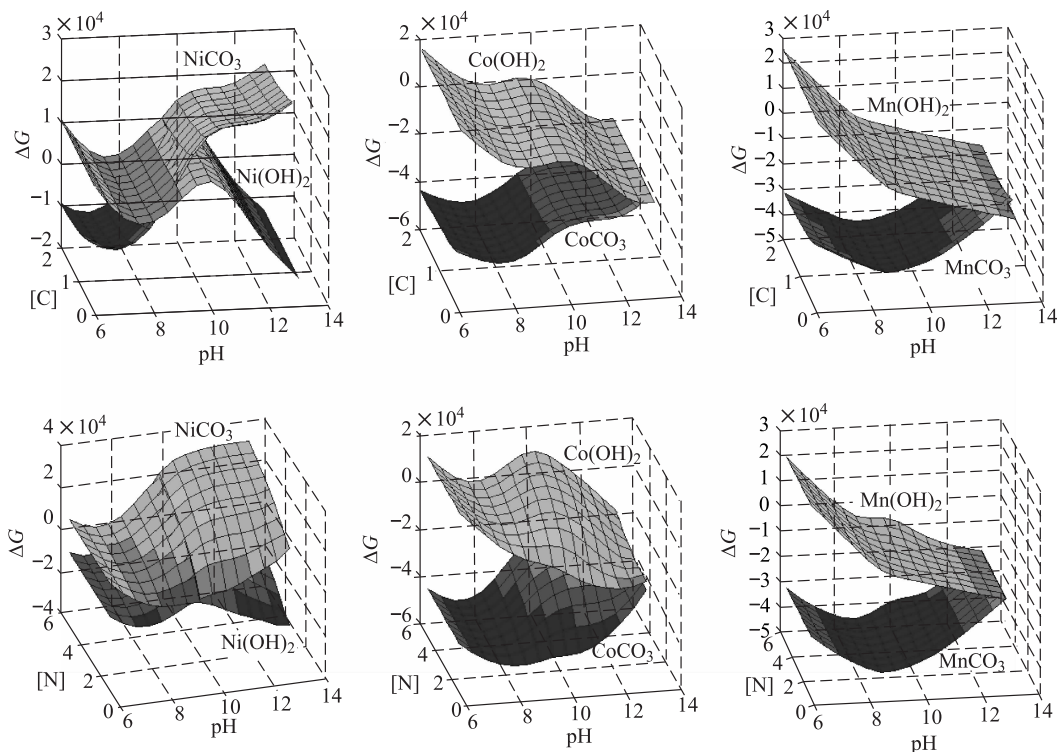


图 2  $\text{Me}(\text{Ni, Co, Mn}) - \text{OH}^- - \text{NH}_3 - \text{CO}_3^{2-}$  体系沉淀反应的  $\Delta G - \text{pH} - \text{C}$  和  $\Delta G - \text{pH} - \text{N}$  曲面

## (二) 热解梯度还原再生

热解梯度还原再生包括预还原(分解)、还原(分解)和冷却三个阶段。与通常的热分解还原相比,增加了预还原,将前驱体在还原气体与保护性气体  $\text{N}_2$  或  $\text{CO}_2$  的保护气氛中,低于热分解还原温度 10% ~ 20% 的温度处理,使晶体脱水和进行预还原(草酸盐或碳酸盐晶体裂解释放  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的混合气体,具有还原性质),低温溢出的气体可以使晶体堆变得疏松并维持形状不变。

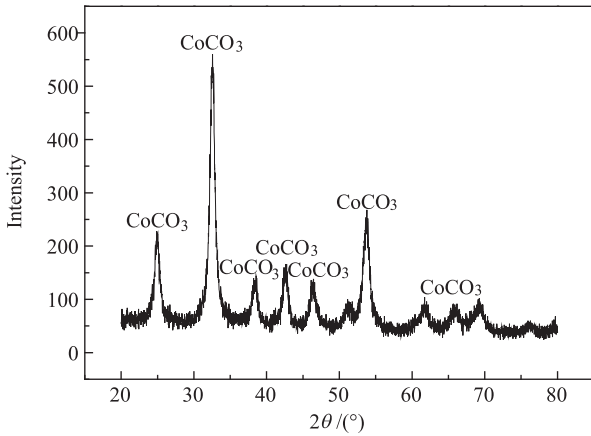


图3 Me(Ni,Co,Mn) - OH<sup>-</sup> - NH<sub>3</sub> - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 体系获得的 CoCO<sub>3</sub> 的 XRD 图

生产实践表明经过梯度温度的热解还原的就可以确保前驱体热解还原后具有形貌遗传性,即维持前驱体的形貌(图4)。回收钴粉的结构可与原矿产品相媲美(图5)。

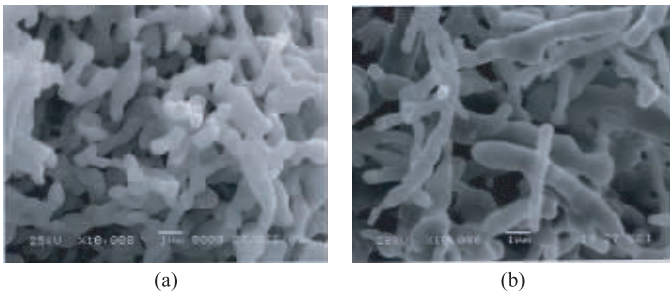


图4 还原前后的产品 SEM 图  
(a) 还原前;(b) 还原后

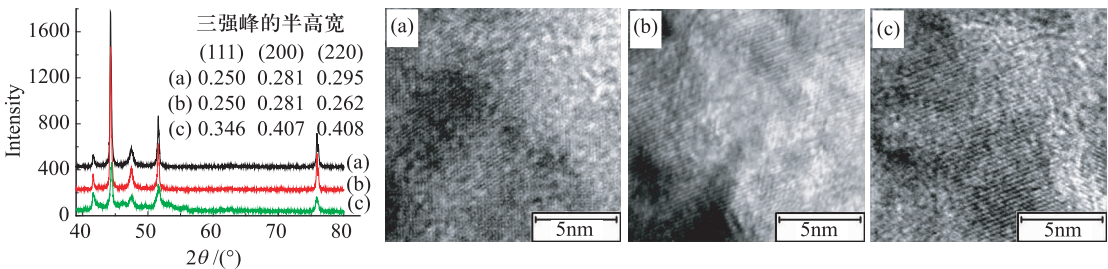


图5 原矿和再生钴的 XRD 与 TEM 图  
(a) 原矿;(b) 高温活化再生;(c) 低温活化再生

### (三) 冷冻干燥技术再生

经过萃取分离后的反萃液中有机物的存在直接影响到有价金属的前驱体粉

末的晶体形成品质,在前驱体形成前利用冷冻干燥技术可以去除残余有机相,合成高品质前驱体,制备出优质粉末以满足部分电池、切削刀具、催化等领域对特殊超细粉体的需要<sup>[14]</sup>。

利用冷冻干燥技术经理论计算和生产实践可知:对于稀溶液,金属离子浓度  $C_M(\text{Ni}, \text{Co}) < 0.1 \text{ mol/L}$ ,过冷度  $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ ,液滴半径  $R < 1 \text{ mm}$  时,  $V_{\text{扩散}} < V_{\text{冻结}}$ ,形成的冻结物经低温低压干燥可得到非晶或微晶的均质的钴/镍前驱体,并可除去有机相。

冷冻干燥技术的研究表明,金属盐溶液冷冻前驱体向金属粉体的转变存在两种不同方式:一是由非晶态前驱体直接向晶态产物转变,中间产物始终为非晶态,如超细 Ni、W 粉末;二是非晶态前驱体先非晶晶化,形成晶态中间产物,然后晶态中间产物发生热分解还原,最后形成晶态超细粉体,如超细 Co、CuO 粉末。超细钴粉的粒度控制采用前驱体两段还原工艺,钴粉粒度和控制工艺参数如图 6 所示。

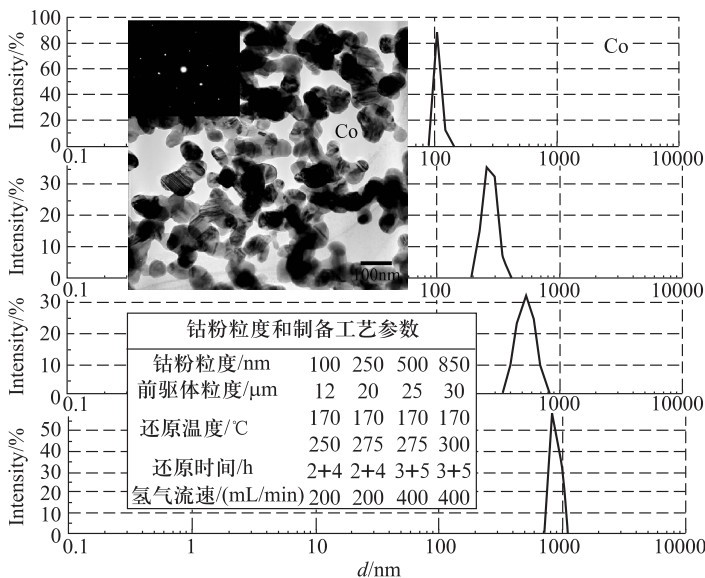


图 6 超细钴粉 TEM 像和激光粒度分布

## 四、废弃有色金属高端应用

### (一) 硬质合金

通过多种再生技术的联用,采用低压烧结制备出物相纯净、全致密、晶粒尺寸分布均匀、缺陷密度低的 WC - Co 硬质合金块体(图 7),能够极大地增强硬质

合金性能,硬度达  $HV_21089$ ,达到国内硬质合金性能的一流水平。经葡萄牙 CEIT 检测显示再生金属制备的硬质合金主要性能指标优于国外著名厂家 Umicore 采用矿石原料生产的同类产品(图 8)。

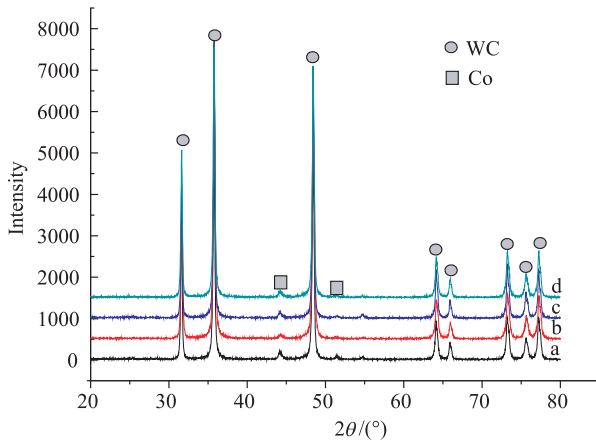


图 7 再生金属制备的硬质合金 XRD 图

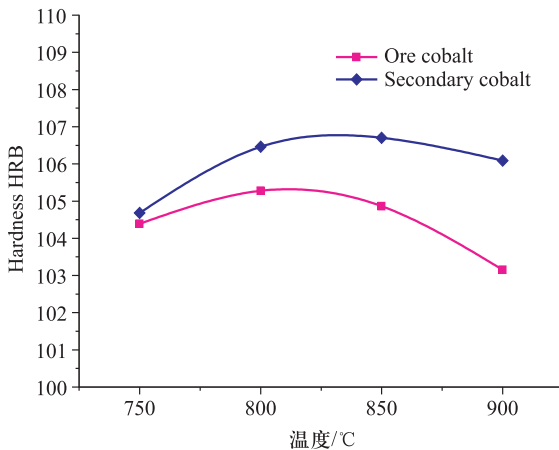


图 8 再生金属制备的硬质合金性能

## (二) 电池材料

利用再生技术获得的金属产品,还可以制备电池材料应用于高端电源领域。再生和原矿钴氧化物分别制得的钴酸锂均为  $\alpha - NaFeO_2$  型层状结构的  $LiCoO_2$ ,产物物相纯净,结构单一,结晶度良好(图 9)。

再生和原矿钴酸锂的充放电性能表明,再生钴酸锂样品的首次放电容量为  $109.4 \text{ mAh/g}$ ,原矿钴酸锂样品的首次放电容量为  $110.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,经过 50 次循

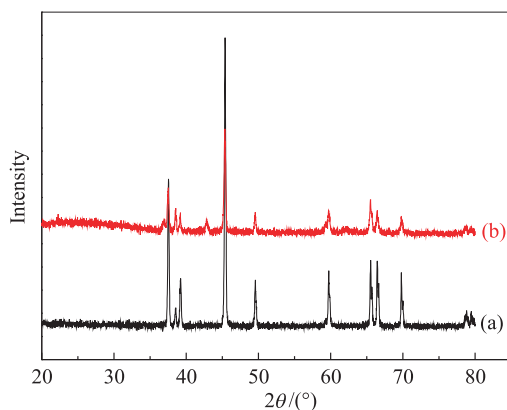


图9 钴酸锂的 XRD 图

(a) 再生;(b) 原矿

环后,再生钴酸锂在第50个周期容量的保持率为86.6%,原矿钴酸锂在第50个周期容量的保持率为86.3%。这表明以再生钴氧化物为原料制得的电池循环性能不低于原矿的循环性能(图10)。

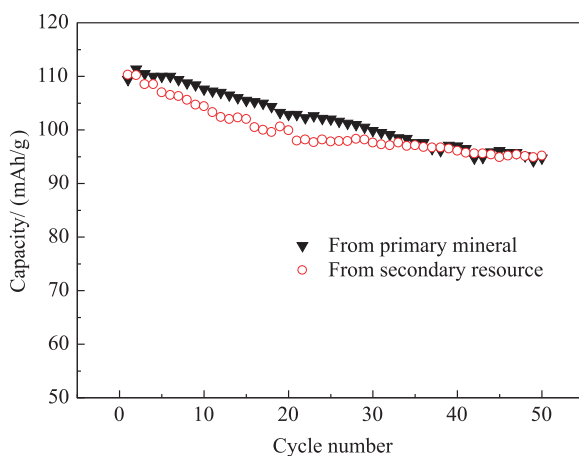


图10 钴酸锂电池循环性能

### (三) 发射材料

通过再生技术获得的再生金属还可以应用于热发射电极材料(图11)。将再生金属产品应用于多元稀土钨电极,发现具有电极表面逸出功低、引弧性能良好、抗烧损性能较高、开路电压、电弧稳定性好等一系列优点。此外,该种多元复合稀土钨电极在焊接应用上还表现出如下优异性能:弧电压低、电弧稳定性好、弧压力大、电弧热功率大,适用于交流焊接和中大电流直流焊接(图12)。

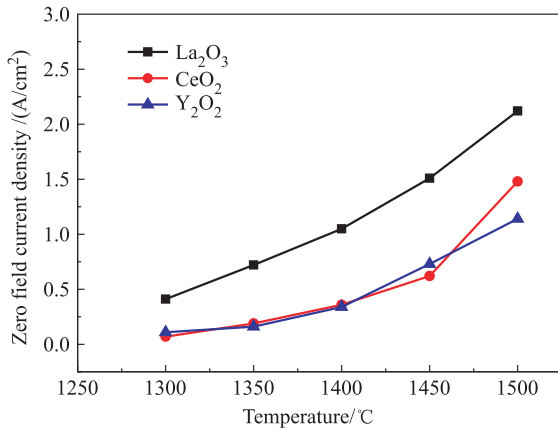


图 11 稀土钨电极性能

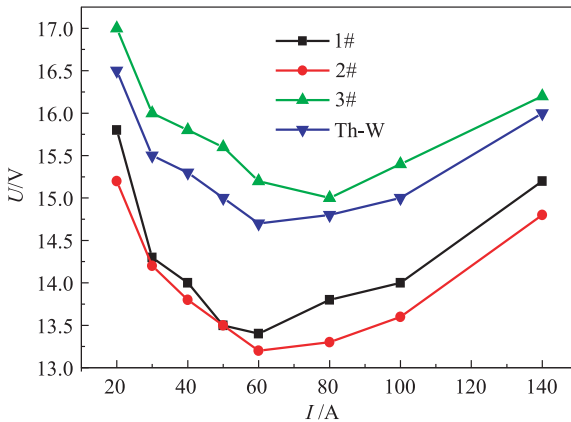


图 12 稀土钨电极焊接静特性曲线

## 五、结论

(1) 废弃有色金属具有巨大的回收价值,但是再生金属产品与原矿生产的金属产品相比,往往存在结构的缺陷。

(2) 利用一系列再生技术可以避免或修复再生金属的结构缺陷。通过“配合-沉淀”纯化再生技术能够尽可能地将废弃钴镍材料复杂体系中的杂质去除;利用热解梯度还原再生技术能够通过煅烧和还原的双重作用避免再生金属的结构缺陷;利用冷冻干燥技术再生技术可以去除残余有机相,合成高品质前驱体,并进一步制备出特定组分和粒径可调的优质再生金属产品超细粉末。

(3) 将获得的优质再生金属产品应用于硬质合金、电池材料、发射材料等高端领域,获得良好的应用前景,其结构和性能能够媲美甚至超越原矿产品。



## 参考文献

- [1] 樊晓丹,黄科林,王犇. 有色金属合金及其应用. 企业科技与发展,2008(22):90-93.
- [2] 杨遇春. 有色金属二次资源的加工. 有色金属再生与利用,2004,3(25):10-12.
- [3] 夏文堂. 钨的二次资源及其开发前景. 再生资源研究,2006(1):11-17.
- [4] 赵小翠,马成兵,吴敏,等. 钼资源的回收和应用. 中国钼业,2007,6(30):26-28.
- [5] Kang J, Sohn J, Chang H, et al. Preparation of cobalt oxide from concentrated cathode material of spent lithium ion batteries by hydrometallurgical method. *Advanced Powder Technology*,2010,21(2):175-179.
- [6] Snayl A A. Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336. *Journal of Hazardous Materials*,2010,173(1-3):223-230.
- [7] Li L, Xu S, Ju Z, et al. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy*, 2009,100(1-2):41-46.
- [8] Wang R, Lin Y, Wu S. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 2009,99(3-4):194-201.
- [9] Ferreira D A, Prados L M Z, Majuste D. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*,2009,187(1):238-246.
- [10] Valverde I M, Paulino J F, Afonso J C. Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium. *Journal of Hazardous Materials*,2008,160(2):310-317.
- [11] Freitas M B J G, Celante V G, Pietre M K. Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits. *Journal of Power Sources*,2010,195(10):3309-3315.
- [12] Lee J, Pandey B D. Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction—A review. *Waste Management*,2012(32):3-18.

[13] Ferreira D A, Prados L M Z, Majuste D, et al. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li - ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(1): 238 - 246.

[14] Paul F, Binder J R, Gesswein H, et al. Synthesis of doped  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  ceramic powder via a sol-freeze-granulation and freeze-drying process. *Ceramics International*, 2009, 35 (1): 479 - 486.



**聂祚仁** 博士,教育部“长江学者”特聘教授,负责完成国际合作和国家杰出青年科学基金,“973”、“863”等课题,研究难熔金属等冶金材料工程新技术产品,已广泛应用于国防工程和民用工业,被欧洲、美国、日本等采购使用,具有资源节约、环境友好特色,获国家技术发明二等奖 2 项(1、4)、国家科技进步一等奖 1 项(本单位 1)和二等奖 2 项(1、2),发表 SCI/EI 论文 180 余篇、他引 1500 多次,专/译著 5 部,授权发明专利 40 余项;担任 Int J LCA 编委和全

球 LCA 中心联盟委员、中国材料研究学会环境材料分会主任、国家“863”计划主题组专家、科学技术部工业领域节能减排总体专家组副组长等,被授予“全国五一劳动奖章”。

# 表面无立方相梯度硬质合金梯度层形成的实验研究及计算机模拟

杜勇 等

中南大学粉末冶金国家重点实验室

**摘要:**本文建立了多组元梯度硬质合金 W - C - Co - Ti - N 体系的热力学及扩散动力学数据库。在热力学及扩散动力学数据库指导下,设计制备了 WC - Ti (C, N) - Co 表面无立方相梯度硬质合金,采用 SEM 观察梯度层的显微结构, EPMA 分析合金组元的面分布, EDX 分析合金组元的成分分布。并利用所建立的热力学及扩散动力学数据库模拟了合金梯度层形成过程,计算所得各组元的成分分布与实验结果相吻合。建立的热力学及扩散动力学数据库可为开发设计高性能硬质合金提供理论指导。

**关键词:**涂层;硬质合金;梯度烧结;微结构;热力学;动力学;计算机模拟; Thermo - Calc; DICTRA

## 一、引言

硬质合金是一种以难熔金属化合物(WC、TiC、TaC 和 NbC 等)为基体,以过渡族金属(Co, Fe, Ni)为黏结相,通过粉末冶金方法制备的金属陶瓷工具材料<sup>[1]</sup>。硬质合金具有高强度、高硬度、高弹性模量、耐磨损、耐腐蚀、低热膨胀系数以及高化学稳定性等优点,被誉为“工业的牙齿”,广泛地用作刀具、钻具、耐磨零件等。为提高硬质合金切削工具的使用寿命和切削性能,提高加工效率,通常采用化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)和物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)方法在刀具基体上涂覆硬度高、耐磨性好的金属或非金属化合物(如 TiC、TiN、Ti(C, N)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 单层、多层或复合多层等)的薄层<sup>[2-5]</sup>。但是,涂层与硬质合金基体的热膨胀系数不同,涂层工具材料在冷却过程中由于热应力作用易产生裂纹<sup>[6,7]</sup>。由于涂层材料的脆性,通常裂纹更容易在涂层表面产生并向内部扩展。为了尽可能防止裂纹产生和扩展而导致的材料失效,以获得高性能的硬质合金切削刀具材料,通常要在涂层之前对含 N 硬质合金

基体进行梯度烧结,即先在含 N 气氛中进行保压烧结,然后在真空或保护气氛下进行脱 N 烧结。经该过程处理后,在合金基体表面区会形成不含立方相碳化物和碳氮化合物的韧性区,而相应的黏结剂含量却高于涂层基体名义黏结剂含量。这样一种结构既有利于涂层与基体的结合,又可在涂层中形成韧性缓冲区。当裂纹扩展到该区时,其良好的塑性和韧性可以吸收裂纹扩展时的能量,能够有效地阻止涂层中形成的裂纹向合金内部扩展,提高界面结合强度和降低界面应力集中,延长合金切削工具的使用寿命<sup>[8-12]</sup>。

梯度硬质合金材料的工业生产涉及复杂的热力学和动力学过程。迄今为止,国内外学者对梯度硬质合金梯度烧结过程中的显微组织结构演变及梯度区的形成机理做了大量的研究工作<sup>[6,9,13-17]</sup>。随着研究工作更加系统和深入,梯度硬质合金材料的综合性能仍在不断提高。瑞典是世界硬质合金强国,瑞典的 Sandvik 公司和瑞典皇家工学院联合在梯度硬质合金体系的热力学计算和动力学模拟计算方面做了大量的研究工作<sup>[6,9,15,17]</sup>,这些研究成果为梯度硬质合金材料的设计奠定了坚实的理论基础和科学依据。实践表明,通过试错法或凭借经验进行材料研究开发会耗费大量的人力和物力;热力学计算和动力学模拟计算在新材料研究开发以及工艺参数的合理确立方面发挥了重要的指导作用。Sandvik 公司能够在激烈的国际竞争中牢牢占据硬质合金研发的国际领先水平与其高度重视硬质合金体系热力学和扩散动力学数据库的研发密切相关。

综上所述,从材料设计的角度来考虑,热力学计算、动力学模拟和材料工艺、结构、性能之间关系模型的研究仍然是今后硬质合金研究的主要方向。热力学计算和动力学模拟将在梯度硬质合金的设计研究中发挥重要作用。瑞典的 Sandvik 公司在梯度硬质合金体系的热力学和动力学数据库的建立方面做了很多研究。由于技术垄断,系统的热力学和动力学数据库并未公开发表。为了设计出具有我国自主知识产权的新型硬质合金牌号,有必要研发出多组元梯度硬质合金的数据库。本工作采用理论和实验方法,利用 CALPHAD 建模得到梯度硬质合金体系的热力学和扩散动力学数据库,进而计算预测了梯度烧结过程中梯度层的形成机理、显微结构的演变,以及合金组分对梯度层厚度、显微结构的影响。

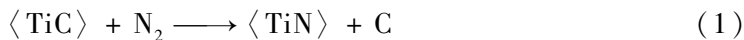
## 二、相图热力学

梯度硬质合金体系梯度烧结过程是复杂的冶金过程,材料组分、烧结温度和气氛等都会影响梯度层的形成。相图热力学提供了梯度烧结过程中所需的多种信息,如相的组成、各组元成分、溶解度和活度等。

### (一) 梯度烧结过程中热力学机理

WC - Ti(C, N) - Co 基梯度硬质合金在脱 N 条件下烧结时会引起表层立方

碳氮化合物的分解,在表层生成梯度层。实验表明,纯 TiN 在温度高达 1500℃ 的真空状态下仍能够稳定存在,但 TiN + WC 在 1400℃ 发生反应放出 N<sub>2</sub>,说明 TiN 在 WC 或其他 C 源存在的情况下热力学不稳定。在 Co 和 Ni 等黏结剂存在的情况下,TiN + WC 发生反应放出 N<sub>2</sub> 的温度还会明显下降,Co/Ni 黏结剂的存在加速了体系脱 N 反应过程。在高温下,TiC 和 N<sub>2</sub> 发生如下反应<sup>[8]</sup>:



式中,〈 〉为 TiC 和 TiN 以固溶的形式存在。对于 Ti(C,N),C 和 N<sub>2</sub> 三相反应,其吉布斯自由能 ΔG 变化可由下式表示:

$$\Delta G = -RT \ln K_p = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{TiN}} a_{\text{C}}}{a_{\text{TiC}} P_{\text{N}_2}^{1/2}} \right) \quad (2)$$

式中,R 为摩尔气体常量;T 为热力学温度;K<sub>p</sub> 为平衡常数;a<sub>TiN</sub>、a<sub>TiC</sub>、a<sub>C</sub> 分别为 TiN、TiC 和 C 的活度;P<sub>N<sub>2</sub></sub> 为 N<sub>2</sub> 的分压。

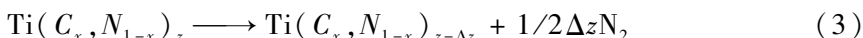
对于理想溶液,

$$a_{\text{C}} = 1, a_{\text{TiN}}/a_{\text{TiC}} = x_{\text{TiN}}/x_{\text{TiC}}$$

式中,x<sub>TiN</sub> 和 x<sub>TiC</sub> 分别为 TiN 和 TiC 的浓度。

由 TiN 和 TiC 的形成自由能,可计算出任意温度下任意组分的 Ti(C<sub>x</sub>, N<sub>1-x</sub>),N<sub>2</sub> 与 C 平衡时的分压 P<sub>N<sub>2</sub></sub>。这一信息对烧结过程中控制烧结气氛中 N<sub>2</sub> 的压力是很重要的。

对于两相反应平衡<sup>[8]</sup>,



从反应式可以看出,N 的分压是 x 和 z 的函数,当有 Co 和 Ni 等液相黏结剂存在的情况下,P<sub>N<sub>2</sub></sub> 会影响 C(当 C 的活度小于 1)、N 和 Ti 在液相中的溶解度,进而影响到烧结过程中的冶金过程。因此,对于含 N 梯度硬质合金的烧结过程应该根据烧结材料的组分、烧结温度和所要求材料的性能合理控制 N<sub>2</sub> 压力。

## (二) 相图热力学模型

Thermo-Calc 是一个高效的热力学计算软件,在热力学数据库的支持下该软件可以计算各种相平衡和相转变等信息。由于热力学与相图间的高度自洽性等一系列优点,可采用合理的相模型和 CALPHAD 方法评估各个体系,构筑具有实用价值的多组元体系计算相图<sup>[17]</sup>。

含 N 梯度硬质合金体系主要包含硬质相 WC、黏结相 Co 和具有立方结构的碳氮化合物。本工作采用置换溶剂模型来描述液相,用两个亚点阵模型(Co,Ti,W)<sub>a</sub>(C,N,Va)<sub>c</sub> 来描述固相,第一个亚点阵含有的组元分别为 Co、Ti 和 W,第二个亚点阵含有的组元分别为 C、N 和 Va,两个亚点阵结点数目的比例为 a:c,其中

Va 表示空位。Gibbs 自由能  $G_m$  可由下式表示<sup>[18]</sup>：

$$G_m = \sum_M \sum_I y_M y_I {}^o G_{M,I} + RT \left( a \sum_M y_M \ln y_M + c \sum_I y_I \ln y_I \right) + {}^E G_m + G_m^{mg} \quad (4)$$

式中,  $M$  和  $I$  分别为占据第一和第二个亚点阵的组元;  $y$  为各个组元在亚点阵中的摩尔分数;  ${}^o G_{M,I}$  为组元  $M$  和  $I$  在 298 K、0.1 MPa 稳定态下形成化合物  $M_a I_c$  的 Gibbs 自由能;  ${}^E G_m$  为过剩 Gibbs 自由能;  $G_m^{mg}$  为磁性有序对 Gibbs 自由能的贡献。

### (三) 相图热力学数据库

相图热力学优化计算是利用所研究体系已有相图和热化学的实验信息, 建立描述该体系中各相 Gibbs 自由能与温度、压力和成分等变量之间关系的热力学模型并确定模型参数的过程。利用 Thermo-Calc 软件中 PARROT 模块<sup>[19]</sup> 和 CALPHAD 方法便可对硬质合金已有的热力学数据进行评估, 得到模型参数。这些热力学模型参数按照特定的格式集成在一起就得到硬质合金的热力学数据库。

本工作建立的多组元涂层硬质合金 W - C - Co - Ti - N 体系的热力学数据库描述所有在二元系、三元系和多元系中可能出现的碳化物、氮化物、碳氮化合物和金属间化合物。利用 Thermo-Calc 软件调用硬质合金热力学数据库, 可以计算合金体系热力学性质。图 1 为采用本工作建立的热力学数据库计算的 WC - Ti(C, N) - Co 合金随温度各相的体积分数变化。对于梯度硬质合金, 合金相组成为立方相、黏结相和 WC 三相共存为最佳的组织结构。由图可见, 随着烧结温度不断升高, 在其中的一个温度范围内仅出现以上三相。这对于选择合金烧结温度至关重要。图 2 是采用本工作建立的热力学数据库计算的 1450℃ 时 WC - TiC - TiN - Co 体系的等温截面图。随着 N 含量的减少, 立方相在液相 Co 中的溶解度增加, 因此在脱 N 气氛下表层一定区域内随着立方相中 N 的分解会导致液相 Co 中立方相的固溶度增加。由于表层至芯部存在 N 势梯度, 溶解于液相 Co 中的立方相通过液相向芯部扩散, 并在芯部重新析出。

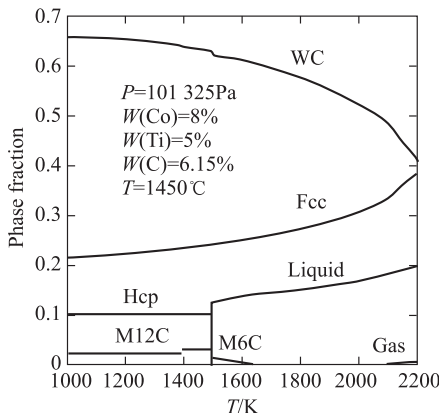


图 1 计算的 WC - Ti(C, N) - Co 合金各相的体积分数和温度的关系

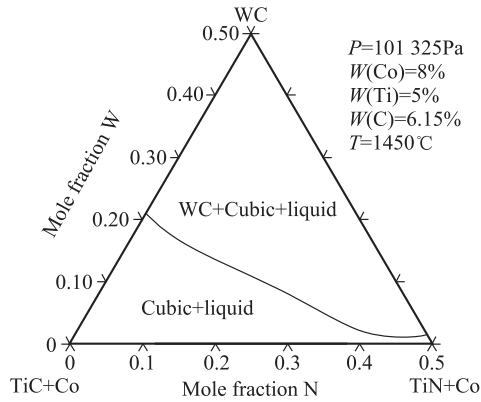


图 2 1450°C 时 WC - TiC - TiN - Co 体系的等温截面图

( $T$  - temperature,  $w(\text{Ti})$  - mass percent of Ti,  $w(\text{Co})$  - mass percent of Co,  $w(\text{C})$  - mass percent of C,  $P$  - pressure)

### 三、扩散动力学

对于涂层梯度硬质合金体系在脱 N 氮条件下烧结时形成梯度层的机理,许多研究者<sup>[7,13,16]</sup>进行了深入的研究。以下简单分析梯度层形成的扩散机理及模型。

#### (一) 梯度层形成的动力学机理

Schwarzkopf 等<sup>[7]</sup>根据实验结果分析认为,合金中含 N 相的分解由 N 通过液相黏结剂向外扩散控制,表层立方相碳化物和碳氮化物的分解由立方相中所含的 Ti、Ta、Nb 等过渡族金属元素通过液相黏结剂向合金内部扩散控制。金属原子的流动是由液相黏结剂中 N 浓度梯度所驱动的,液相黏结剂中 W、C、Ti 和 N 原子浓度乘积  $[W][C][Ti][N]$  为常数,由于 W 原子和 C 原子以 WC 的形式存在,所以  $[W][C]$  乘积为常数,因此,  $[Ti][N]$  为常数,对此式微分得到:

$$\frac{dc_{\text{Ti}}}{dx} = - \left( \frac{c_{\text{Ti}}}{c_{\text{N}}} \right) \frac{dc_{\text{N}}}{dx} \quad (5)$$

式中,  $c_{x(x=\text{Ti},\text{N})}$  为 Ti 和 N 的原子浓度。

从式(5)可以看出,合金中 Ti 与 N 原子在液相黏结剂中溶解度梯度方向相反,梯度区的形成是由元素在液相中的扩散和系统的热力学特性所控制的。

当含 N 硬质合金在脱 N 气氛(如真空)中进行烧结时,表面氮化物(或碳氮化物)的稳定性小于内部氮化物(或碳氮化物)的稳定性,易于分解并生成  $\text{N}_2$  而逃逸,合金中的 N 原子向合金的表面进行扩散。由于 N 原子与 Ti 原子之间存在强烈的热力学耦合,在液相烧结温度下,合金内部 N 原子通过液相黏结剂向合金

表面扩散的同时,合金表面的 Ti 原子通过液相黏结剂向合金的内部扩散。这种由 N 原子与 Ti 原子相向扩散的结果导致合金表面的立方相碳化物、氮化物以及碳氮化物发生分解,向合金内部扩散的金属原子与合金内部的 C 和 N 等原子发生反应生成新的硬质相碳化物、氮化物以及碳氮化物。由于 N 原子逸出合金表面和金属原子向合金内部扩散,在合金的表面区域形成空隙,此时,液相黏结剂向合金表面区流动,在合金的表层形成具有无立方相和富黏结相的梯度结构韧性区域。为了描述上述扩散过程,需要建立元素扩散的动力学模型。

## (二) 扩散动力学模型

DICTRA (Diffusion Controlled Transformation) 是用来模拟多元体系扩散控制相变的软件包,软件中的模拟过程基于多组元扩散方程的数值计算<sup>[20]</sup>。DICTRA 软件中的热力学参数来自于 Thermo-Calc 的热力学数据库,而原子迁移率作为扩散参数储存在动力学数据库中,结合原子迁移率和有关的热力学参数便可模拟处理实际情况。

根据 Schwarzkopf 等<sup>[7]</sup>提出的动力学模型,梯度层是由于 N 原子与 Ti 原子相向扩散形成的。从热力学角度上看,是由于 N 原子与 Ti 原子存在强烈的热力学耦合。这种热力学耦合可以表达为 Fick-Onsager 扩散方程矩阵  $D_{kj}^n$  中非对角线的扩散系数<sup>[15]</sup>:

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (6)$$

式中,  $J_k$  为组元  $k$  的扩散通量;  $\partial c_j / \partial z$  为组元  $j$  的浓度梯度;  $n$  为任意选择作为参考的组元。

从式(6)可知,一种组元存在浓度梯度(如 N 元素)发生扩散,可能会导致另外一种元素(如 Ti 元素)扩散。

DICTRA 是基于原子移动性参数而不是扩散系数,扩散系数是由原子移动性参数及热力学因子组合而成<sup>[6]</sup>:

$$D_{kj}^n = \sum_{i=1}^n (\delta_{ki} - x_k) x_i M_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \mu_i}{\partial x_n} \right) \quad (7)$$

式中,  $\delta_{ki}$  为 Kronecker delta 函数(如果  $i = k$ ,  $\delta_{ki} = 1$ ; 否则  $\delta_{ki} = 0$ );  $x_i$ 、 $\mu_i$  和  $M_i$  分别为摩尔分数、化学势和元素  $i$  的迁移率;  $\partial \mu_i / \partial x_j - \partial \mu_i / \partial x_n$  为热力学因子。

DICTRA 模拟过程中,假设所有的扩散过程发生在一个连续的基体相,如液态 Co 相。由于此时基体连续且各组元在液相中的扩散率要远远大于在固相中的扩散率,因此将分散相作为溶质原子的来源,它们的成分分数会在每个格点被计算一次。计算过程分为两步,一是平衡计算,另一是扩散计算。Thermo-Calc



用于热力学平衡计算,而 DICTRA 则根据“局部平衡假设”直接用于扩散计算。由于连续基体相中分散相的存在会阻碍扩散通道,因此为了得到各组元在黏结相中有效的扩散率,扩散矩阵方程(7)需引入迷宫因子 $f^{[6]}$ :

$$D_{kj,eff}^n = \lambda(f) D_{kj}^n \quad (8)$$

式中, $D_{kj,eff}^n$ 为有效扩散系数; $\lambda(f)$ 中 $f$ 为基体的体积分数,可以减少扩散矩阵中的原子扩散率。

### (三) 扩散动力学数据库

扩散动力学数据库的建立和热力学数据库的建立类似,即利用 CALPHAD 等方法建立了各组元原子移动性参数与温度和成分等变量之间关系。动力学数据库中包含了各组元在各个相中的原子移动性参数。元素 B 的移动性参数 $M_B$ 可以分成一个频率因子 $M_B^0$ 和一个激活焓 $Q_B$ ,即

$$M_B = \exp\left(\frac{RT \ln M_B^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-Q_B}{RT}\right) \frac{1}{RT} \quad (9)$$

由于缺乏液相扩散系数的实验数据,Ekroth 等<sup>[15]</sup>假设数据库中所有组元(Co、Ti、W、C 和 N)有相同的原子移动性参数。然而,这些假设与实际都有较大的偏差。因此,陈伟民等<sup>[21]</sup>提出一种有效的预测液相扩散系数的方法。假设 C 和 N 等非金属元素在液相黏结剂中具有相同的迁移率,激活能 $Q$ 取为 65 000 J/mol,扩散频率因子取为 $6.5 \times 10^4$  J/mol<sup>[6]</sup>。Co、Ti 和 W 等金属元素的自扩散移动性参数则由修正的液相扩散 Sutherland 方程获取,

$$D_{BB} = D_{BB}^0 \exp\left(-\frac{Q_{BB}}{RT}\right) \quad (10)$$

式中, $D_{BB}$ 为元素 B 在溶剂 B 中的自扩散和杂质扩散系数; $R$ 为摩尔气体常量; $T$ 为热力学温度,而自扩散的指前因子和激活能可以表示为

$$D_{BB}^0 = \frac{3.3737 \times 10^{-16} V_B^{1/3} \sqrt{T_B^m}}{C_1 M_B^{1/2}} \quad (11)$$

$$Q_{BB} = \left(C_2 + \frac{1}{1.776}\right) \cdot RT_B^m \quad (12)$$

式中, $M_B$ 为元素 B 的质量; $V_i$ 和 $T_i^m$ 分别为元素 $i$ 的摩尔体积和一个大气压下的熔点; $C_1$ 和 $C_2$ 为常数。

图 3 为计算的液相 Co 和 Ti 自扩散系数与相关实验和理论数据<sup>[22-28]</sup>的对比。所计算的扩散系数与最近公布的实验和理论数据相吻合,可见本工作建立的扩散动力学数据库的准确性。

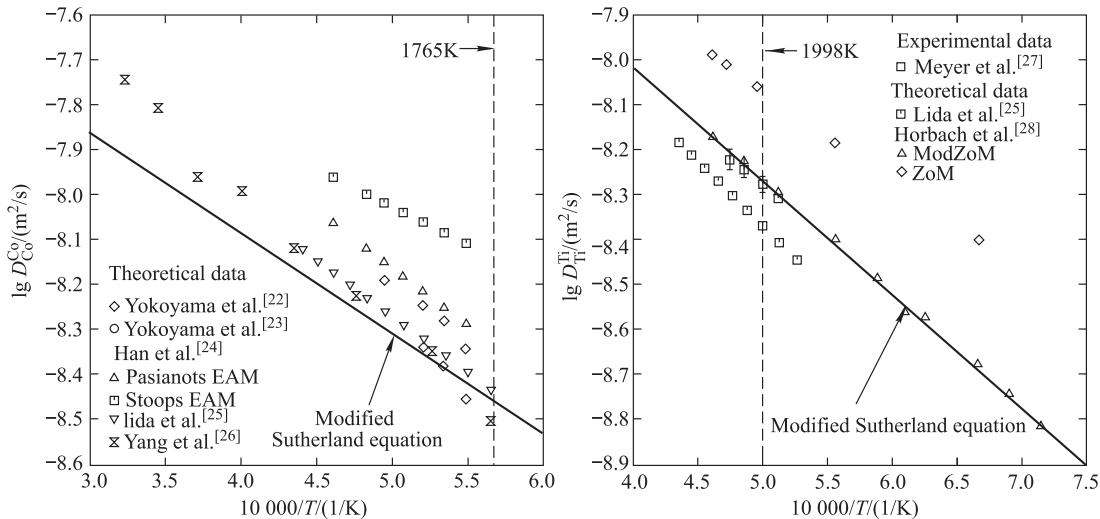


图3 计算的液相 (a) Co 和 (b) Ti 自扩散系数与相关实验和理论数据的对比

#### 四、实验方法

实验制备了 WC - Ti(C, N) - Co 合金。采用市售 WC 粉末、(Ti, W)C 固溶体粉末、Co 粉和 Ti(C, N) 粉末混合。将配好的粉末球磨、干燥、过筛、添加成形剂, 然后成形与烧结。含 N 梯度硬质合金涂层基体的烧结通常分两步进行。第一步为预烧结。在预烧过程中主要是脱成型剂和脱氧以便在随后的烧结过程中获得致密的烧结体。为了避免在预烧结阶段梯度的形成, 要控制烧结气氛为低压的氮气。烧结温度控制在 1350℃, 一方面是有利于烧结体的致密化, 致密化过程主要出现在液相之前, 液相出现后的主要任务是填补烧结体的空隙; 另一方面, 避免 TiN 和 Ti(C, N) 的溶解, 防止梯度形成。温度达到 1390℃ 保温 15 min 后随炉冷却。第二步为梯度烧结。梯度的形成是在液相出现之后通过控制氮压来实现的。梯度是在亚共晶温度下 C 和 N 等轻元素的扩散以及液相时 W、Co 和 Ti 的重新分布而形成的。经预烧的样品在 1450℃ 的脱 N 气氛 (主要是 Ar 及 CO) 下保温 2 h, 从而在合金的表面形成缺立方相碳化物和碳氮化物的韧性区。表 1 为制备 WC - Ti(C, N) - Co 合金的成分配比。

表 1 WC - Ti(C, N) - Co 合金的成分配比

(单位: wt%)

Co	Ti	C	N	W
8	5	6.15	0.2	balance

采用扫描电镜 (SEM) 观察合金的显微组织。图 4 为梯度烧结后 WC - Ti(C, N) - Co 合金的显微组织的背散射图片。从图 4 中可以明显地观察到梯度

的存在,偏白的为 WC 相,黑色的为 Co 的黏结相,灰色的为立方相。图 5 为采用电子探针(EPMA)检测试样表面组元的面分布。可见,由于 N 活度的梯度引起 Ti 向内扩散,在合金表层形成了无立方相层,仅含有 W、C 和 Co 三个组元,而基本上是不含有 Ti。在无立方相层内部次表层区域出现 Ti 分布,且 Co 和 W 含量降低,C 元素富集于立方相之中。采用能量分析光谱仪(EDX)分别检测试样表面梯度层的元素分布。

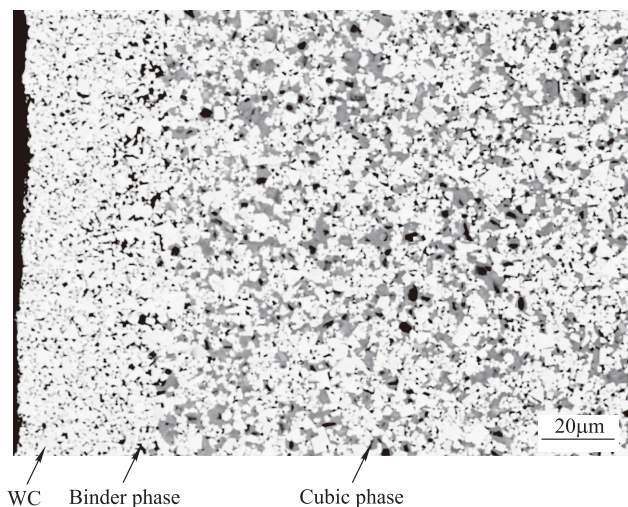


图 4 WC - Ti(C,N) - Co 的横截面的 SEM 照片

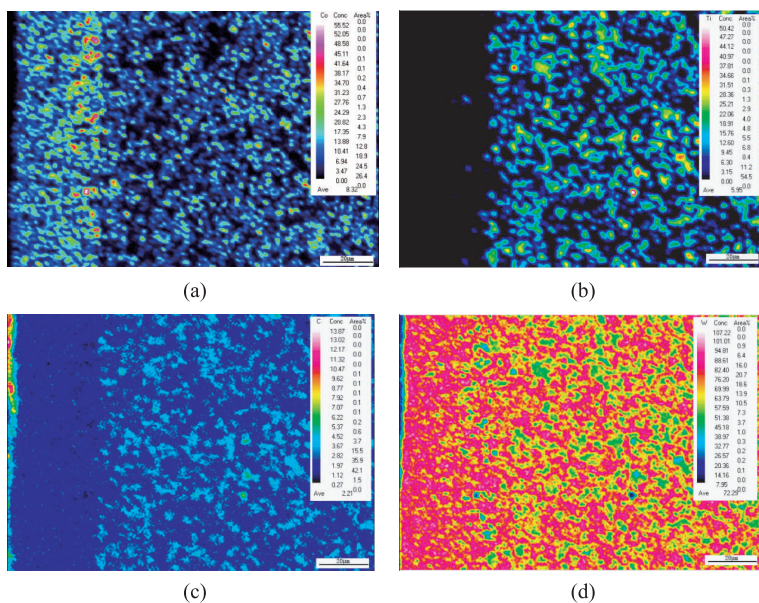


图 5 WC - Ti(C,N) - Co 的横截面各组元的面分布

## 五、计算机模拟与讨论

利用 DICTRA 软件调用相图热力学数据库及扩散动力学数据库,可对梯度层的相体积分数和组元成分分布进行计算机模拟。利用本工作建立的多组元梯度硬质合金的数据库对本次实验进行了模拟比较。

图 6 为 WC-Ti(C,N)-Co 合金各组元成分随距离的变化曲线。由实验值和模拟曲线比较表明模拟结果与实验值吻合较好,计算可以很准确地反映各组元的分布情况。

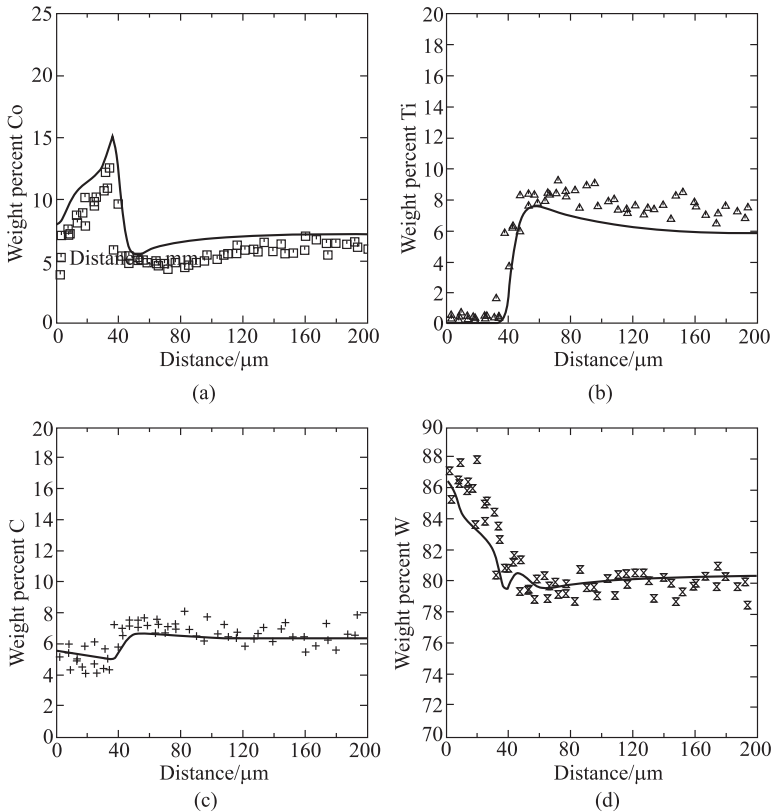


图 6 WC-Ti(C,N)-Co 合金中各组元成分随距离的变化曲线

组元 Co 浓度随距离变化非常剧烈,由表层向芯部过渡时,浓度逐渐升高,在次表层达到峰值后又骤降到最低值,向芯部缓慢下降到合金组元的公称含量,Co 浓度最大值是芯部的 1.5~2 倍。这是由于表层的 Ti 元素向合金内部扩散在合金的表面区域形成空隙,液相黏结剂便向合金表层流动填充空隙,因此形成了黏结相的梯度变化。组元 Ti 基本不溶解在 WC 相和黏结相中,而是以立方相的形式存在,因此在无立方相层 Ti 含量极低,而出现立方相后 Ti 含量突增到达峰值,

并向合金芯部逐渐过渡到均质合金立方相公称含量。组元 W 浓度变化不同于 WC 相,主要是由于组元 W 还存在其他相中,一部分溶解于黏结相,并一部分以固溶体的形式存在立方相中。组元 W 浓度从表面向次表层逐渐降低,然后缓慢向芯部逐渐升高到公称含量。组元 C 在内部次表层区域存在峰值,而后缓慢向芯部逐渐降低到公称含量。

## 六、结论

(1) 利用 Thermo-Calc 和 DICTRA 软件建立了多组元涂层梯度硬质合金 W - C - Co - Ti - N 体系的热力学及动力学数据库。

(2) 采用预烧结和在脱氮气氛下梯度烧结制备了 WC - Ti(C,N) - Co 梯度硬质合金,并利用 SEM、EPMA、EDX 等方法分析了合金微观组织结构、元素面分布和组元成分分布。

(3) 利用相图热力学 Thermo-Calc 软件调用本工作建立的热力学数据库可以计算出 W - C - Co - Ti - N 体系中烧结温度下的相图等热力学信息。利用扩散动力学 DICTRA 软件调用本工作建立的热力学及扩散动力学数据库,模拟了 WC - Ti(C,N) - Co 合金组元成分分布,并与实验值进行了比较,实验结果和计算结果相当吻合。

## 参考文献

- [1] Zhang W Z, Liu Y, He Y H, et al. Rare Met Cemented Carbides, 2005, 33 (2):28.
- [2] Konyashin I Y. Mater Sci Eng, 1997, A230:213.
- [3] Konyashin I Y. Surf Coat Technol, 1995, 71:277.
- [4] Knotek O, Löffler F, Kramer G. Int J Ref Hard Mater, 1996; 14:195.
- [5] Narasimhan K, Boppana S P, Bhat D G. Wear, 1995, 188:123.
- [6] Frykholm R, Ekroth M, Jansson B, et al. Acta Mater, 2003, 51:1115.
- [7] Schwarzkopf M, Exner H E, Fischmeister H F. Mater Sci Eng, 1998, A105 - 106:225.
- [8] Chen L M, Lengauer W, Ettmayer P, et al. Int J Ref Hard Mater, 2000, 18:307.
- [9] Frykholm R, Andrén H O. Mater Chem Phys, 2001, 67:203.
- [10] Andrén H O. Mater Chemistry Physics, 2001, 67:209.

- [ 11 ] Rosso M, Kassel D. *Int J Ref Hard Mater*, 1999, 17 : 187.
- [ 12 ] Dreyer K, Kassel D. *Int Plansee Seminar*, 2001, 2 : 768.
- [ 13 ] Suzuki H, Koji H, Yasuro T. *Trans Jpn Inst Met*, 1981, 22 : 758.
- [ 14 ] Gustafson P, Östlund Å. *Int J Ref Hard Mater*, 1993 – 1994, 12 : 129.
- [ 15 ] Ekroth M, Frykholm R, Lindholm M, et al. *Acta Mater*, 2000, 48 : 2177.
- [ 16 ] Frykholm R, Ekroth M, Jansson B, et al. *Int J Ref Hard Mater*, 2001, 19 : 527.
- [ 17 ] Ekroth M, Frisk K, Jansson B, et al. *Metall Mater Trans*, 2000, B31 : 615.
- [ 18 ] Frisk K, Dumitrescu F S, Ekroth M, et al. *J Phase Equilib*, 2001, 22 ( 6 ) : 645.
- [ 19 ] Andrén H O, Helander T, Höglund L, et al. *Calphad*, 2002, 26 : 273.
- [ 20 ] Björnäsvägen. *DICTRA24\_UsersGuide Version 26*, 2010.
- [ 21 ] Chen W M, Zhang L J, Du Y, et al. *Metall Mater Trans A*, 2012, under review.
- [ 22 ] Yokoyama I. *Phys B*, 1999, 271 : 230 – 234.
- [ 23 ] Yokoyama I, Arait T. *J Non-Cryst Solids*, 2001, 293 – 295 : 806 – 811.
- [ 24 ] Han X J, Wang J Z, Chen M, et al. *J Phys : Condens Matter*, 2004, 16 : 2565 – 2574.
- [ 25 ] Iida T, Guthrie R, Tripathi N. *Metall Mater Trans B*, 2006, 37 : 559 – 564.
- [ 26 ] Yang S, Su X P, Wang J H, et al. *Metall Mater Trans A*, 2009, 40 : 3108 – 3116.
- [ 27 ] Meyer A, Horbachi J, Heinen O, et al. *Defect Diffus Forum*, 2009, 289 – 292 : 609 – 614.
- [ 28 ] Horbach J, Rozas R E, Unruh T, et al. *Phys Rev B*, 2009, 80 : 212203 – 212206.



**杜勇** 1964年生。中德“铝合金微结构”联合实验室中方主任,中南大学相图及材料设计与制备科学中心常务副主任。国家杰出青年科学基金获得者,教育部“长江学者”特聘教授,教育部“长江学者和创新团队发展计划”创新团队项目带头人,国家自然科学基金委员会创新研究群体项目负责人。现任国际刊物 *CALPHAD* 副主编、*J. Phase Equilib. Diffus.* 副主编、*Int. J. Mater. Res.* 编委、*J. Mining and Metallurgy* 编委,中国《金属学报》编委,国际相图委员会委员。

1992年获中南大学材料学博士学位,先后在东京工业大学、巴塞罗纳大学、德国克劳思塔尔大学、维也纳大学、威斯康星大学麦迪逊分校从事材料热力学、动力学及材料设计研究11年,在德国为洪堡学者。研究领域包括相图热力学、扩散及界面反应、材料性能测定及计算模拟、材料微结构演变模拟与梯度结构涂层技术及其他应用。获省自然科学一等奖1项,国家自然科学基金三等奖1项,国际相图委员会最佳论文奖1项,获国家发明专利授权2项。先后在25种国际刊物上发表论文320篇,在美国合作出版专著1本。

# 化学气相沉积在难熔金属材料中的应用

周武平 等

中国钢研安泰科技股份有限公司  
北京市难熔金属材料工程技术研究中心

**摘要:**本文简述了化学气相沉积技术的发展,重点介绍了化学气相沉积技术在制备难熔金属材料异型制品和涂层方面的应用,并展望了化学气相沉积制备难熔金属制品在尖端应用领域的前景。

**关键词:**化学气相沉积;难熔金属;异型制品;涂层

## 一、引言

化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)是在热、光和等离子体等的激活和驱动下使气态物质在气相或气/固界面上发生化学反应,从而制得稳定固态沉积物(或赋予固体材料表面某种特性)的一项材料制备技术。化学气相沉积多为多相反应,反应分别在气相和气/固界面上发生。气相界面上反应后形成粉末,气/固界面上反应后形成涂层。

CVD 技术的发展最早可追溯到 19 世纪末,De Lodyguine<sup>[1]</sup>利用氢气还原金属氯化物在铂丝上沉积钼、钨等难熔金属作为白炽灯丝。这段时期,CVD 技术主要应用在物质纯化过程中,利用氢气还原金属氯化物从而有效地实现金属分离、富集、提取与精炼,而对硬质涂层的研究仍局限于实验室阶段。

20 世纪 50~70 年代,CVD 研究重点从物质纯化等冶金过程转移到新材料制备过程上,在半导体薄膜、刀具涂层以及各种耐氧化、耐腐蚀和耐热冲击涂层等领域得到广泛应用。从 20 世纪 70 年代至今,CVD 技术在材料制备领域取得了重大的成功,已发展成为集多种技术于一体的技术群。

目前,CVD 技术在提纯物质、制备各种单晶体、功能涂层、梯度功能材料以及无定形态无机薄膜材料等领域都有所应用。利用 CVD 技术制备出的制品多为柱状晶组织,具有良好的变形加工性能。

与传统粉末冶金相比,CVD 方法主要特点如下:



(1) 化学气相沉积制品的组织由细晶区、无取向生长区和呈排列整齐的柱状晶区组成。随着沉积温度的升高,柱状晶变得粗大并逐渐向枝状晶发展。

(2) 在沉积温度较低时,晶粒具有明显的择优取向,随着温度的升高,组织趋于杂乱,沉积层生长择优取向降低。

(3) 沉积层的沉积速度随着温度增高而加快,最快可达  $2 \sim 3 \text{ mm/h}$ 。

(4) 化学气相沉积法获得的制品与粉末冶金制品相比具有高密度(接近理论密度)和高纯度( $>99.8\%$ )的优势。

难熔金属一般是指熔点高于  $1650^\circ\text{C}$  并有一定储量的金属,包括钨、钼、铌、铪、钛、钒、铬等。由于其具有良好的高温性能,对熔融碱金属和蒸气有良好的耐腐蚀性能等特点而广泛应用于航空、航天、电子、核工业、汽车、半导体照明、机械加工、高温设备、稀土冶炼、放射性医疗、薄膜技术、钢铁冶金、金刚石合成、有色金属加工模具等领域,在国民经济中有着至关重要的作用。

20 世纪 40 年代中期以前,难熔金属制备方法主要是粉末冶金技术。40 年代后期至 60 年代初,由于航天技术和原子能技术的发展,电耗熔炼和电子束熔炼等冶金技术的应用,使难熔金属材料的研究步入一个快速发展时期。60 年代以后,新的制备技术的发展、新型复合材料的开发以及多种功能涂层研制,使难熔金属逐渐在高新技术领域得到广泛的应用。采用 CVD 技术制备难熔金属便是材料制备技术发展成果之一。

## 二、新型 CVD 工艺

一般的 CVD 技术是一个高温化学气相沉积的过程,沉积温度为  $900 \sim 2000^\circ\text{C}$ 。由于沉积温度很高,一方面容易引起零件变形和组织上的变化,从而降低基体材料的机械性能并消弱基体与沉积层间的黏附性能,使沉积层和零件质量受到影响;另一方面限制了基体材料的选择,大部分的钢由于高温固态相变和尺寸变化而不能使用,典型的基体材料为一些难熔金属、陶瓷材料和石墨,这极大地制约了化学气相沉积的应用。

因此,化学气相沉积技术正朝中、低温和高真空方向发展,并与等离子体技术、激光技术相结合,出现了多技术相融合的新型化学气相沉积工艺。

### (一) 金属有机化学气相沉积技术

金属有机物化学气相沉积技术(MOCVD)是一种中温化学气相沉积技术(MTCVD),利用金属有机化合物在较低温度下的分解实现沉积过程。MOCVD 技术沉积温度低,典型的沉积温度为  $500 \sim 800^\circ\text{C}$ ,并可以沉积超薄层甚至原子层的特殊结构表面,但其缺点是沉积速度低,沉积层的晶体缺陷密度高<sup>[2]</sup>。

MOCVD 技术的发展与化合物半导体材料研究和器件制造的需求紧密相关, 并又促进了新型半导体器件的研制<sup>[3]</sup>。目前主要类型的半导体器件制作中都用到了 MOCVD 技术, 如异质结双极晶体管 (HBT)、太阳能电池、发光二极管 (LED) 等。在金属材料中, MOCVD 典型应用有乙酰丙酮铟沉积金属铟、羰基钨 (钼) 沉积钨 (钼)、乙酰丙酮铂沉积铂等。

## (二) 等离子体化学气相沉积技术

等离子体化学气相沉积 (PCVD) 是借助气体辉光放电产生的低温等离子体增强反应物的化学活性, 促进气体间的化学反应, 是介于 CVD 和 PVD 之间的一种处理方法。

PCVD 技术形成的沉积层区别于常规的 CVD 技术得到的材料, 主要为非晶态, 而且沉积温度大大降低。常规 CVD 技术沉积 TiN、Ti、TiC 等涂层所需要的温度一般为 900℃、1000℃、1200℃, 而用等离子体强化时, 这三种涂层的沉积温度一般为 520℃、550℃、700℃。

PCVD 最早是利用有机硅化合物在半导体基体上沉积 SiO<sub>2</sub>, 后来在半导体材料的制备中得到广泛的应用, 如沉积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC、磷硅玻璃等。目前, PCVD 可以在金属、陶瓷、玻璃等基材上沉积保护膜、强化膜、修饰膜和功能膜, 其应用的最新进展是金刚石膜的沉积。

## (三) 激光化学气相沉积技术

激光化学气相沉积 (LCVD) 是在真空室内放置基体, 通入沉积源, 在激光束作用下与基体表面及其附近的气体发生化学反应, 在基体表面形成沉积层。LCVD 技术具有沉积温度低、极高的空间分辨率和良好的空间选择性, 可以进行局部精细定域沉积、沉积层纯度较传统 CVD 高和成膜材料范围广等优点。

目前 LCVD 技术已实现了金属膜、介质膜、半导体晶体膜及其特殊功能膜的制备。利用 ArF、KrF、XeCl 等准分子激光光解羰基化合物后, 可以制备难熔金属膜, 如 Cr、Ni、Mo、W 等。伊里诺斯州大学的 W. B. Chou 通过在不锈钢表面上, 用激光作用使 TiBr<sub>4</sub> 发生热解, 从而制得金属 Ti 膜, 沉积速度高达 31 700 μ/min, 比传统 Ti 膜制备速率高两个量级。

除了 MOCVD、PCVD、LCVD 等新型 CVD 工艺, 仍有许多其他先进的 CVD 沉积工艺, 如超声波化学气相沉积 (UWCVD)、超真空化学气相沉积 (UHCVD)、低压化学气相沉积 (LPCVD) 等, 这些工艺在材料制备和表面改性中发挥着越来越重要的作用。

### 三、CVD 在难熔金属领域中的应用

难熔金属的首要特征是具有极高的熔点,其次是具有优异的高温力学性能。表 1 列举了难熔金属的一些特点<sup>[4]</sup>。

表 1 难熔金属特性表

材料	W	Re	Ta	Mo	Nb
熔点/℃	3422	3186	3017	2623	2467
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	19.3	21.02	16.65	10.28	8.57
线胀系数/10 <sup>-6</sup>	4.5	6.2	6.3	4.8	7.3
脆塑性转化温度/℃	400	-	-269	-20	-200
弹性模量/GPa	411	463	186	329	105

采用 CVD 技术,可以生产粉体、涂层、棒材、锭料、坩埚以及异型制品等。表面涂层,可在器件或零件表面沉积难熔金属涂层,起到抗腐蚀、氧化、高温等作用;异型制品包括管状、盘状坩埚等复杂形状的制品;复合材料,开发具有优异性能的新型材料。

#### (一) 难熔金属涂层

CVD 涂层是指采用 CVD 技术在零件表面涂覆一层甚至多层具有特殊功能的涂层,以改善零件使用性能。难熔金属具有高熔点、强耐蚀性以及优良的导电导热性能,在零件表面通过 CVD 方法制备难熔金属涂层,能够显著提高抗烧蚀、耐磨蚀、抗氧化等性能。

##### 1. CVD 钨涂层

当前钨的化学气相沉积方法主要有钨卤化物(主要是氟化钨)氢还原法和钨羰基化合物热离解法。美国和前苏联在氟化物 CVD 工艺和理论上进行了全面深入的研究,包括机理研究以及制备方法的改良,并且不局限于常规的化学气相沉积法。其制备方法主要有激光化学气相沉积法、脉冲化学气相沉积法、等离子体增强化学气相沉积法等。在难熔金属涂层应用上,美国等国家已逐渐实现了 CVD 工业化生产。

瑞士 Uppsala 大学的 Williams<sup>[5]</sup>采用氩离子激光(波长 514.5 nm)化学气相沉积的方法在石墨线圈上沉积钨涂层,用于微推进系统中推进器制动机构的电触头及支撑线圈的机械支撑结构。有钨涂层的石墨线圈在真空中的最高使用温度为 2050℃,在 N<sub>2</sub> 中为 1940℃,较涂层沉积前提高了数百摄氏度。

羰基钨 $[W(CO)_6]$ 是一种粉末状物质,属于羰基金属的一种,在 $150^{\circ}\text{C}$ 下升华形成羰基钨蒸气。以羰基钨为前驱体进行 MOCVD 沉积,具有沉积温度低、膜层致密、膜表面的光洁度好、加工流程短、无腐蚀等特点。中国钢研李一等<sup>[6]</sup>以 $W(CO)_6$ 为前驱体,采用 MOCVD 技术在 Cu 基体表面进行沉积 W 涂层研究,通过调整 $W(CO)_6$ 热解温度、气化温度及载气(高纯氢气)的流量等工艺参数,成功制备了均匀、致密的 W 涂层, $W(CO)_6$ 的利用率为 $50\% \sim 60\%$ 。

在集成电路中,通常采用 MOCVD - TiN 作为扩散阻挡层,CVD 铝作为导体。但铝很容易因电迁移而失效。难熔金属钨具有良好的抗电迁移能力和较低的电阻率,因而在集成电路上的应用受到人们的重视。钨的 CVD 制备技术在硅片上具有良好的台阶覆盖性能,可以在深宽比较高的通孔和接触孔内获得平滑的薄膜。因此,CVD 钨已逐渐取代喷射沉积铝及铝合金作为集成电路互联线的材料之一。

控制沉积层晶体结构取向是采用 CVD 法的一个重要目的。西北有色金属研究院高广睿等<sup>[7]</sup>开展了 CVD 法制备定向 W 涂层的研究。钨涂层的制备采用氢气还原氯化钨,在钼基体上沉积钨的 CVD 方法,制备的钨涂层形貌如图 1 所示。研究表明涂层致密,法向偏离 $[110]$ 晶向 $8^{\circ}$ 范围内的晶粒占涂层面积的比例为 $85.32\%$ , $10^{\circ}$ 范围内 $[110]$ 晶粒占全部面积的 $96.86\%$ 。 $[110]$ 择优取向的生成受气体流量 $H_2/Cl_2$ 、反应室压强及沉积温度的影响。对涂层进行抗热震热循环试验后表明,涂层与基体结合良好。

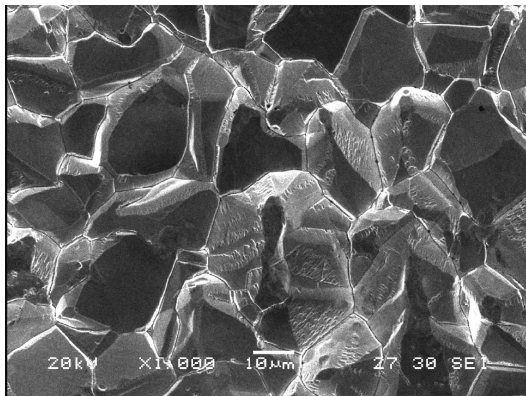


图 1 CVD 钨涂层表面形貌<sup>[6]</sup>

北京理工大学李树奎等<sup>[8]</sup>系统研究了化学气相沉积 W 的晶粒取向和晶界分布特征,研究表明 CVD - W 生长组织具有三个生长区,分别是等轴晶区、混合生长晶区和柱状晶区。CVD - W 的晶粒取向和晶界分布特征与沉积组织的生长特点密切相关。

在 CVD - W 涂层性能研究方面,国内外研究者们开展了大量工作。采用  $WF_6$  氢还原法在其他基体材料表面生成钨涂层时,涂层与基体的黏附性能是保证沉积质量的主要因素。据前人的实验, $WF_6$  在不同基体上沉积涂层时,黏附性能如表 3<sup>[9]</sup> 所示。

表 3 氟化钨氢还原在不同基体上涂层黏附性

金属	A·克拉索夫斯基		W. A·布鲁恩特			W. 贝勒
	873 K	740 K	900 K	1270 K	1560 K	923 K
Mo	良好	有涂层	有涂层	有涂层		良好
Ni	良好	有涂层		有涂层		良好
Co	良好	有涂层	有涂层			
Cu	满意		有涂层	有涂层		满意
Cr	差		无涂层	无涂层	无涂层	
Ta	差	无涂层	涂层剥落	涂层剥落	无涂层	
Ti	差		无涂层	无涂层		
Fe	差		涂层剥落	有涂层	有涂层	差

注:不同学者对涂层黏附牢固性的表述不同,A. 克拉索夫斯基和 W. 贝勒将其分为良好、满意、差三类,W. A. 布鲁恩特将其分为有涂层、无涂层、涂层剥落三类。

中国兵器工业研究所的张昭林等<sup>[10]</sup> 利用  $WF_6$  为沉积源在炮钢基体上制备出致密均匀的高纯钨涂层,纯度大于 99.9%,涂层具有典型的柱状晶结构。同时对钨涂层在高温、高压及高速粒子冲刷条件下进行抗烧蚀性能检测,其实验结果如表 2 所示。

表 2 抗烧蚀性能对比试验结果

试样	线烧蚀率/(mm/s)	质量烧蚀率/(g/s)
高强韧炮钢	2.25	36.25
高强韧炮钢 + 钨涂层	0.09	0.42

北京理工大学李树奎<sup>[11]</sup>、谭成文等<sup>[12]</sup> 对 CVD - W 涂层的组织、力学性能、冲击加载条件下塑性变形机制进行了研究,并分别与等轴晶重熔钨以及粉末冶金烧结钨的性能进行了对比分析。研究表明,CVD - W 是应变率敏感材料,且有明显的应变硬化效应。其塑性变形方式除滑移外,还有大量的孪晶产生,临近孪晶间的交互作用会产生两种类型的穿晶断裂,这是 CVD - W 致脆的原因。在低

于  $10^3 \text{ s}^{-1}$  应变率量级, CVD - W 不会发生绝热剪切, 难以与钨合金一样通过绝热剪切变形提高其塑性变形能力。

## 2. CVD 铼涂层

铼在高温下有非常好的力学性能, 其拉伸强度在室温下为 1172 MPa, 2200℃ 仍可保持在 48 MPa, 远超其他金属。同时铼在高温下有非常好的耐热冲击性, 2200℃ 的高温下可承受  $10^5$  次热疲劳循环而不失效。此外, 金属铼还有非常好的耐磨损和抗腐蚀性能, 其抗磨损能力仅次于金属 Os<sup>[13]</sup>。

美国的 Ultramet 公司经过几十年的研究, 确定了一种高性能液体火箭发动机的材料组成及制备方法。采用 CVD 法在石墨基体沉积 Re 涂层制备的发动机燃气舵已经通过测试。实验表明, 铼能够很好地和石墨及其他 C/C 材料结合, 其结合属于塑性结合, 具有良好的热相容性。以铼为涂层的燃气舵表现出相当好的化学惰性及非常优异的抗磨损冲刷性能。

Gelfond 和 Morozova<sup>[14]</sup> 以  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  和  $\text{Re}(\text{CO})_3$  为沉积源在钢和陶瓷 (C/SiC) 表面沉积铼涂层, 研究分析了沉积温度及沉积源挥发温度对涂层性能的影响。结果表明, 当以  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  为沉积源时, 随着沉积温度的升高铼涂层择优取向明显, 晶粒取向为  $[002]$  方向; 以  $\text{Re}(\text{CO})_3$  为沉积源, 挥发温度为 120℃ 时, 铼涂层出现多层组织结构, 而当挥发温度为 110℃ 时, 涂层组织为单层致密结构。

国防科技大学王海哲等<sup>[12]</sup> 在  $\text{C}_f/\text{SiC}$  基体和石墨基体上进行铼沉积实验, 制备出具有较好黏结性能的铼涂层, 铼涂层表面形貌如图 2 所示。其沉积温度为 1130℃, 并采用金属内衬的方法加热 SiC 基体。 $\text{C}_f/\text{SiC}$  基体的 CVD 铼晶粒非常细小,  $\text{C}_f$  完全被铼包覆, 同时基体与铼涂层之间存在过渡层, 这说明  $\text{C}_f$  和 CVD 铼之间有良好的浸润性。

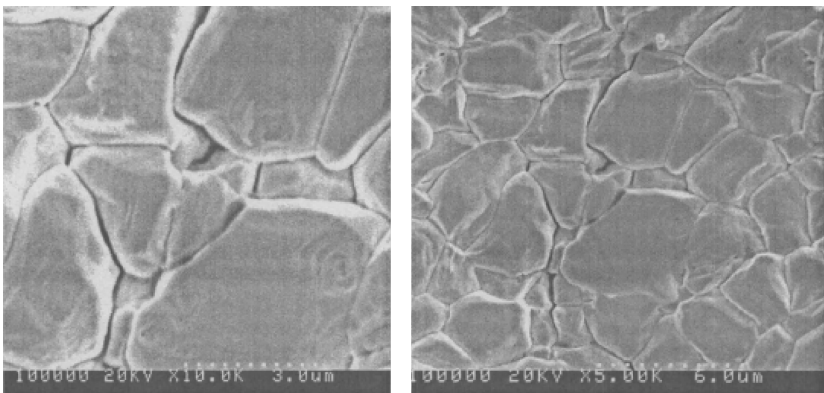


图 2 CVD 铼表面晶粒形貌<sup>[12]</sup>

### 3. CVD 复合涂层

CVD 复合涂层是指在化学气相沉积过程中,采用两种或两种以上的沉积源,通过调节流量比例,制备出具有特定组成成分和特殊功能的涂层。

日本 Nanoelect 研究院的 Saito<sup>[15]</sup> 采用低压化学气相沉积法,以  $WF_6$ 、 $SiH_2O_2$ 、 $SiH_2Cl_2$  为原料制备出  $WSi_x$  涂层,对其反应动力学进行了研究,并分析了  $H_2$ 、 $SiH_4$  和  $Si_2H_6$  的流量比例对涂层性能的影响。韩国的 Hynix<sup>[16]</sup> 采用脉冲化学气相沉积法制备钨涂层,过程分为四个步骤(一个循环): $WF_6$  与  $SiH_4$  反应、惰性气体净化、引入  $SiH_4$  和惰性气体净化。第一和第三步中还可引入  $H_2$ ,以减少涂层中杂质 F。

Gesheva 等<sup>[17]</sup> 以  $W(CO)_6$  和  $Mo(CO)_6$  为前驱体,在陶瓷基片上采用 CVD 法沉积 W/Mo 复合涂层,通过控制不同的技术参数,制备了具有超微粒子结构的涂层材料。经过退火后,该涂层不仅具有超模量、超硬度的优良性能,还具有稳定的电子物理特性。通过对涂层成分的测定,发现涂层中富含杂质 C、O 和 N。

Auck 和 Byrne<sup>[18]</sup> 在 1973 年报道了 CVD W - Re 合金在不同退火温度和时间下晶体长大规律;北京工业大学马捷等<sup>[19,20]</sup> 对钨铼和钨钼合金的 CVD 制备技术进行了广泛的研究,制备出结构为单相固溶体的钨铼合金涂层和钨钼合金涂层,且涂层成分均匀、沉积纯度高。

除 CVD 钨、钼、铼外,其他 CVD 难熔金属涂层在空间技术上的应用也起到了关键的作用。例如,CVD 铌可用作发动机喷嘴,且该方法制备的铌具有良好的综合力学性能和可焊性,又易于在其他金属或陶瓷基体上沉积成形,因此 CVD 铌可以很好地解决异种材料间的连接问题。通常在 Ir/Re 喷管或其他材料喷管的头部和尾部沉积铌环,使喷管分别与喷注器及铌喷管延伸段实现电子束焊接。CVD 铌还可用作喷管与发动机其他部件的过渡连接环以及钨热交换器的连接法兰等。

#### (二) 异型制品

CVD 技术制备难熔金属制品主要用于钨制品的制取。采用 CVD 方法,在一定形状的基体材料(如铜、镍、石墨等)表面形成致密的钨金属层,然后设法除去基体材料,形成单独的零件。目前工业上应用最为广泛的是氟化钨 CVD 法制取金属钨异型制品。

前苏联早在 20 世纪 60 ~ 70 年代就实现了无废料闭路循环的氟化物化学气相沉积新工艺,图 3 为无废料闭路循环氟化物化学气相沉积 W 的工艺原理,图 4 为制取钨制品的装置图。该新工艺彻底解决 HF 的污染问题,可生产异型钨制品和毛细管以及具有特异性能的钨制品<sup>[21]</sup>。这些制品可用作高温下的结构元





0.5 mm/h,制得纯度 99.99% 以上的钨管。

北京工业大学的马捷等<sup>[24,25]</sup>对 CVD - W 制品的制备工艺、组织性能分析以及工艺优化进行了系统的研究。以  $WF_6$  为前驱体与  $H_2$  混合后通入自制的化学气相沉积室,在紫铜管基体上发生化学气相沉积反应,制得沉积层厚度均匀、表面平整光滑的钨管,外径分别为 8 mm、10 mm、12 mm、14 mm、30 mm,金相观察截面,CVD 钨呈现明显的柱状晶结构,如图 5 所示。同时,利用 CVD 方法制备出可用于轧制的钨锭。实验表明,CVD 钨锭经轧制后,柱状晶有序排列被破坏,组织择优取向逐渐减弱,与传统方法相比,CVD 钨的宽度和延伸远远大于粉末冶金制备的多孔钨材料,且不易产生层裂。

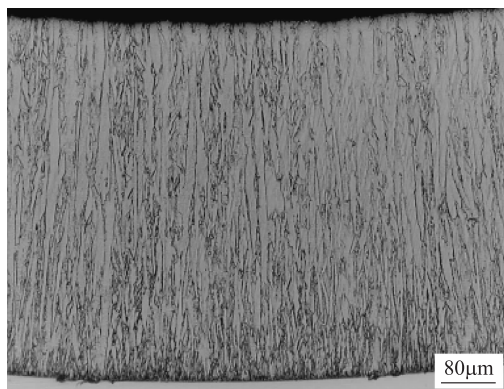


图 5 CVD 钨截面形貌及组织<sup>[28]</sup>

胡昌义<sup>[26]</sup>对用于发动机的 Ir/Re 喷管已进行了多年的研究,并首次在国内采用 CVD 技术制备出 Ir/Re 复合喷管。CVD 方法制备的 Ir/Re 喷管工作温度 2200℃,远高于传统 Nb 合金喷管的工作上限温度 1400℃,使得 Ir/Re 发动机具有更高的效率。其制备方法是采用乙酰丙酮铱为前驱体,通过 MOCVD 技术在具有喷管形状的 Mo 基体表面沉积约 50 μm 的 Ir 涂层,再在 Ir 涂层表面用 CVD 法沉积约 1000 μm 厚的 Re,最后用化学或电化学的方法去除 Mo 芯,即得到里面为 Ir 涂层的 Ir/Re 复合喷管。

### (三) CVD 技术的其他应用

CVD 技术可以制备出纯度高、粒度细的难熔金属及其合金粉末。采用  $H_2$  还原  $WF_6$  制备钨粉末,其纯度可达 99.9995% 以上,粒度为 0.02 ~ 0.1 μm; Magnusson 和 Deppert<sup>[27]</sup>采用  $W(CO)_6$  作为前驱体,在 1000℃ 下进行热分解,  $W(CO)_6 \rightarrow W + 6CO$ ,制得的钨单晶颗粒尺寸可控制在 15 ~ 60 nm。

中南大学的周乐君<sup>[29]</sup>使用 CVD 技术制备超细铼粉,以  $NH_4ReO_4$  为原料,在

氧化性气氛条件下加热分解成  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ; 以  $\text{N}_2$  为载气, 将分解后的气态  $\text{Re}_2\text{O}_7$  输送至反应器, 然后在反应器内通入  $\text{H}_2$  还原得到超细铼粉。制得的金属铼粉粒度为  $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ , 平均粒径  $D_{50}$  为  $0.308 \mu\text{m}$ 。

利用  $\text{NbCl}_5$  和  $\text{TaCl}_5$  为沉积源, 在  $900 \sim 1000^\circ\text{C}$  的反应温度下, 可以制备出平均粒径  $30 \sim 40 \text{ nm}$  的铌粉和钽粉, 制得的粉末粒度均匀, 铌粉中含有少量的氢, 钽粉中不含有氢元素<sup>[30]</sup>。

此外, 在难熔金属功能梯度材料 (FGM) 的制备中, CVD 技术同样发挥着重要的作用。功能梯度材料是指材料的组成或结构从材料的某一方向向另一方向连续地变化, 使材料的性能和功能呈现梯度变化的一种新型的功能性材料。目前在难熔金属材料中, 化学气相沉积技术可以制备出  $\text{Ti}/\text{TiC}$ 、 $\text{Ti}/\text{C}$ 、 $\text{Mo}/\text{Fe}$ 、 $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  等一系列梯度材料。

章娴君等<sup>[31]</sup> 以  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  为沉积源, 采用 MOCVD 方法, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷基片上制备出较大尺寸的  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  功能梯度材料。分析测试结果表明, 该梯度材料组成呈连续梯度变化, 渡层至基体 Mo 含量逐渐减小, 表面形貌晶粒分布均匀且结构致密。也可以采用同样的方法, 以钛酸丁酯和羰基钼为沉积源, 制备  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  系梯度材料; 以羰基钼和羰基铁为沉积源, 制备出  $\text{Mo}/\text{Fe}$  系梯度材料。

## 四、展望

虽然 CVD 技术在难熔金属制备中有着极大的优势, 但在国内仍未能实现工业化应用, 主要制约其工业发展的原因: ① 沉积设备的局限性, 一套 CVD 沉积设备只能制备相同类型的零件; ② 有毒气体的排放, 难熔金属沉积过程中, 多会释放有毒有害气体, 如  $\text{F}_2$ 、 $\text{CO}$  等; ③ 沉积成本较高, 沉积源产量少、沉积利用率低等都是其原因。

由于 CVD 工艺条件的复杂多变性, CVD 过程中各种沉积参数的改变对于难熔金属涂层和难熔金属性质有极大影响。以 CVD 钨为例, 不同沉积源的选择直接影响钨的沉积效果。以  $\text{WF}_6$  为源的沉积速度快, 各种资料显示沉积速度一般可以达到  $0.5 \text{ mm/h}$  左右, 而且涂层纯度高, 但反应产生的废气会腐蚀设备和沉积基体。以  $\text{W}(\text{CO})_6$  为源的沉积温度低, 但沉积速度慢 (一般在  $50 \mu\text{m/h}$  左右), 沉积过程不易控制, 反应产生的含碳气体会降低涂层纯度。

难熔金属由于具备独特的性能, 在当今科学领域的应用越来越重要, CVD 技术成功地制备出了高纯度、高密度、性能优良的难熔材料, 极大地促进了难熔材料的推广, 使难熔金属材料在国际尖端研究领域大放光彩。例如, 在制备热核试验堆的面向等离子体材料方面有着显而易见的巨大优势。“国际热核试验

堆”(international thermonuclear experimental reactor, ITER)装置中最关键、使用条件最严酷的材料之一是第一壁材料(也称为面向等离子体材料),是指在磁约束可控热核聚变反应装置中能直接面对等离子体的第一壁和偏滤器、限制器的装甲材料。钨作为核聚变反应(试验)堆面向等离子体的理想候选材料之一,目前已引起国际上核聚变研究者的广泛关注。但钨材脆性大,高致密化困难,与其他金属材料匹配性差。通过 CVD 工艺在石墨或铍的基体上涂覆一层高纯度、高致密度的钨涂层,不仅能够满足对第一壁材料的苛刻要求,还能够大大地降低材料成本。目前国内中国钢研、厦门钨业等均已开展相关研究工作。

采用 CVD 技术制备难熔金属钨(钼)复杂制件在众多领域都有着广泛的用途,如可制备作为核能领域里液态金属传送管道的钨管,钨(钼)复合 X 光机旋转靶以及可作为进一步深加工的原料的高纯度、高致密度钨(钼)沉积坯料等。

因此,随着前驱体制备技术以及 CVD 制备技术的发展,采用 CVD 技术制备的难熔金属材料必将在国防、电子、核能、医疗及半导体照明等领域发挥更为重大的作用。

## 参考文献

- [1] De Lodyguine J S. US Patent, US 575002, 1893.
- [2] Solanki R. Laser-induced chemical vapor deposition. *Solid State Technology*, 1985, 28(6): 220 - 227.
- [3] 文尚胜, 廖常俊, 范广涵, 等. 现代 MOCVD 技术的发展与展望. *华南师范大学学报*, 1999(3): 99 - 107.
- [4] 黎宪宽, 陈力, 蔡宏中, 等. 化学气相沉积技术及在难熔金属材料中的应用. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(1): 438 - 442.
- [5] Williams K L. Laser-assisted CVD fabrication and characterization of carbon and tungsten microhelices for microthrusters. *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*. 2006.
- [6] 李一, 李金普, 贾成厂, 等. 金属有机化学气相沉积 W 薄膜. *粉末冶金技术*, 2011, 29(5): 334 - 338.
- [7] 高广睿, 杜继红, 李争显, 等. 化学气相沉积方法制备定向 W 涂层研究. *硬质合金*, 2010, 27(1): 33 - 36.
- [8] 孙红婵, 李树奎, 侯岳翔. CVD - W 晶粒取向和晶界结构的 EBSD 研究. *第六届全国材料科学与图像科技学术会议论文集*, 2007: 168 - 170.

- [9] 李洪桂,羊建高,李昆. 钨冶金学. 长沙:中南大学出版社,2010:320 - 321.
- [10] 张昭林,李忠盛,何庆兵,等. 化学气相沉积钨涂层及抗烧蚀性能研究. 表面技术,2005,34(4):43 - 44.
- [11] 候岳翔,李树奎,孙红婵. 化学气相沉积钨的组织与力学性能研究. 兵器材料科学与工程,2008,31(5):54 - 57.
- [12] 谭成文,孙红婵,于晓东. 冲击加载条件下化学气相沉积高纯钨大的塑性变形机制. 稀有金属材料与工程,2007,36(1):100 - 103.
- [13] 王海哲. CVD 钨工艺及性能研究. 北京:国防科技大学,2005.
- [14] Gelfond N V, Morozova N B. Structure of rhenium coatings obtained by CVD. Journal of Structural Chemistry,2009,50(6):1126 - 1133.
- [15] Saito T. Conformal deposition of  $WSi_x$  films on micron-sized trenches: the reactivity of film precursors. Journals & Magazines,1992,61(7):764 - 765.
- [16] Joung Y H, Kim K W. The effect of variation of the  $WF_6$  flow rate on the contact resistance in DCS-based  $WSi_x$  deposition. Materials Science in Semiconductor Processing,2003,6(4):185 - 191.
- [17] Gesheva K A, Abrosimova V, Beshkov G D. CVD carbonyl thin films of tungsten and molybdenum and their silicides a good alternative to CVD fluorid tungsten technology. Journal de Physique IV ( Coloque ),1991,1(2):865 - 871.
- [18] Auck Y T, Byrne J G. Grain growth of chemical vapour deposited tungsten - 22 wt % rhenium alloy. Journal of Materials Sciences,1973,8(4):559 - 564.
- [19] 王芦燕,王从曾,马捷,等. 化学气相沉积钨钼合金工艺研究. 中国表面工程,2006,19(6):39 - 42.
- [20] 马捷,毕安园,王从曾,等. 化学气相沉积制备钼钨合金. 真空科学与技术学报,2005(3):229.
- [21] 李汉广. 独联体国家的难熔金属氟化物化学气相沉积技术. 稀有金属与硬合金,1994(12):59 - 61.
- [22] Sudarshan T S. Surface modification technologies: An engineer's guide. New Kork: Dekker M,1989.
- [23] 吕延伟,于晓东,谭成文,等. 化学输运法制备钨单晶涂层及其表征. 人体晶体学报,2010,S1.
- [24] 马捷,张好东,毕安园,等. 化学气相沉积法制取异型钨制品研究. 兵工学报,2006,27(2):315 - 319.

[25] 马捷,蒙丽娟,魏建忠,等. 化学气相沉积钨管开裂原因分析. 中国表面工程,2011,24(1):29-32.

[26] 胡昌义. CVDIr/Re 复合材料研究. 中南大学博士学位论文,2002.

[27] Manusson M, Deppert K. Single-crystalline of tungsten nanoparticles produce by thermal decomposition of tungsten exacarbonyl. J Mater Res, 2000, 15(7):1564.

[28] 马捷,魏建忠,王从曾,等. 温度对化学气相沉积钨组织与表面形貌的影响[J]. 中国表面工程,2010,23(1):30-33.

[29] 周乐君. 化学气相沉积法制备超细铼粉的研究. 湖南:中南大学,2010.

[30] 朱俊,马春红,郭晓菲,等. 气相还原制备超细微铌和钽粉末. 稀有金属,2007,31(1):53-56.

[31] 章娴君,郑慧雯,张庆熙,等. MOCVD 法制备金属—陶瓷功能梯度材料的研究. 西南师范大学学报,2005,30(4):682-686.



**周武平** 1966年11月生,工学硕士、工商管理硕士,教授级高级工程师,北京市难熔金属材料工程技术研究中心主任、河北省热等静压工程技术研究中心主任,安泰科技副总裁。长期从事难熔金属材料、金属陶瓷复合材料、溅射靶材及热等静压技术等粉末冶金材料与工艺研究开发、应用推广、产业化建设及科研管理工作。共主持15项“863”、军品配套项目,涉及多种粉末冶金材料和工艺,积累了丰富的实践经验;多项技术和产品在国防军工和国民经济中

发挥重要作用,取得了显著的经济效益和社会效益。荣获国家发明奖三等奖1项、北京市科学技术三等奖1项,获国家发明专利6项,发表论文40余篇。

# 铍及铍合金技术进展

钟景明 等

国家钽铌特种材料工程技术研发中心 西北稀有金属材料研究院

**摘要:**本文综述了 21 世纪以来我国铍及铍合金技术方面的进展,简要介绍了国际发展现状,同时分析了未来 5 年我国铍及铍合金的发展方向。

**关键词:**铍;铍合金;新技术

## 一、引言

铍属稀有轻金属,具有低密度、高熔点、高刚度、所有金属中最低的热中子吸收截面、优异的热性能、对红外线的反射率高达 99% 等优良性能<sup>[1,2]</sup>,在一些应用领域,特别是核、国防、航空航天和高科技领域,铍是唯一适用或首选的材料。铍铝合金结合了铍的刚性和铝的韧性,20 世纪 90 年代铍铝合金已成为美国国家航空航天计划材料科技成熟项目的成员,在美国的国防和航空航天领域已经充分证明了它们的价值<sup>[3-5]</sup>;铍铜合金是一种综合性能优良的有色合金弹性材料,应用在几乎所有的工业领域中<sup>[5]</sup>。因此,开发与完善铍系列产品是一个国家发展国防、高新技术和基础工业重要的一环,也是国家战略资源利用和储备的重要研究对象。

近年来,我国铍及铍合金技术取得了许多新的进展,产品的种类、性能和工艺水平都得到了进一步提高,但我国铍工业技术水平仍与美国存在一定的差距,大多数最先进金属铍及铍合金的制备技术还在美国,针对这一现状,本文分析了未来 5 年我国铍及铍合金产业重点需要突破的关键技术。

## 二、我国铍及铍合金技术进展

### (一) 金属铍

铍是一种战略性、关键性材料,用铍能大幅度提高构件性能,其不可替代性表现在:① 铍是核反应堆和有关特殊应用不可替代的反射层材料;② 金属铍是惯性仪表最理想的结构材料,还没有一种其他金属能够达到用铍做主材制作的

惯性器件导航时所能达到的精度;③对于太空环境中工作的镜体,特别是动态(振荡或旋转)镜体,铍是最佳材料,同时也是最有可能制成大尺寸镜体的材料;④铍是同步加速器束流管/束流窗口最佳的材料<sup>[5-10]</sup>。

西北稀有金属材料研究院是我国唯一的铍材生产和研制基地,近年来铍材的粉末冶金工艺技术水平得到了进一步提高,不但实现了传统铍材的升级换代,满足了我国武器、军用卫星、核反应堆对铍材性能提出的更高要求,还研制出国际重大科技合作项目“国际热核聚变实验反应堆”(international thermonuclear experimental reactor, ITER)用高纯核用热压铍材和我国重大科学工程北京正负电子对撞机重大改造工程同步加速器束流管用高纯高强铍材。

### 1. 铍材粉末冶金工艺技术进步

铍的脆性导致其材料制备通常采用粉末冶金工艺。我国早期铍粉冶技术进步主要集中在成型工艺,21世纪以来,不但成型工艺技术水平进一步提高,制粉技术也发生了较大的变化。

20世纪90年代,西北稀有金属材料研究院自主研发了一整套气流冲击制粉生产线,采用冲击制粉工艺生产的金属铍材性能,较原有的圆盘磨粉材料性能得到了较大的改善<sup>[11]</sup>,但仍存在粉末杂质含量高、粉末粒度分布范围较宽、粒度分布锐度不够和大颗粒铍粉等问题。针对这些问题,进入21世纪以来,通过优化现有的气流冲击制粉工艺,实现了铍粉粒度和粒形的较精确控制。同时专门进行铍粉净化处理研究,革新净化配方并增加水洗工艺,有效去除铍粉中游离态的杂质,粉末纯度提高了1%,粉末粒度分布锐度和流动性也得到了改善,并且新的铍粉净化处理技术减少了粉末流失,处理后的粉末在空气中不易潮解。另外开发了铍粉中铁铝比的控制技术,有效消除了铝存在晶界时对金属铍材性能带来的危害<sup>[12]</sup>。

我国铍固结工艺主要有等静压和热压成型,热等压工艺的技术水平基本与世界先进水平保持同步,近年来掌握了不同粒度和纯度的铍粉末与热等静压工艺参数的关系,针对不同粒度和纯度的铍粉末采用相应的静压工艺参数,同时创新了静压工艺路线有效控制材料晶粒度、微合金相含量、大小和分布,产品的性能得到了大幅提升,实现了我国传统铍材的升级换代,近净形程度也得到了提高。并掌握了铍粉三维近等比例收缩技术,降低了铍材的各向异性,以及大尺寸粉坯均一性控制技术和除气技术,使静压铍坯的尺寸大幅度提高。

我国热压工艺与世界先进水平存在一定的差距。进入21世纪以来,传统铍粉末热压工艺已无法满足热压铍材品质全面提高的要求,特别是无法成型高纯铍粉。西北稀有金属材料研究院近5年来集中力量,对热压工艺进行了大量的研究和试验,从模具、加热方式、成型温度/压力/时间进行了技术创新,有效控制

了铍高温热压成型过程中晶粒长大、杂质聚集的问题,使热压铍材的品质得到全面提高,特别是改善材料各向异性性能,延伸率较原有热压铍材提高了两倍以上<sup>[13]</sup>。

### 2. “国际热核聚变实验反应堆”用高纯热压铍材的研制

由于铍材的优异核性能加上它对氧的亲合力和吸气作用降低了对等离子体的污染,提高了等离子体的纯度,故被“国际热核聚变实验反应堆”项目选择作为直接面对等离子体的材料<sup>[14]</sup>。此项目预计需要 1684 块总计 13t 金属铍,这是迄今为止单个项目耗铍最多的。

从 2003 年开始,西北稀有金属材料研究院开展“国际热核聚变实验反应堆”第一壁板用铍材料研究。通过制粉、热压成型模具和成型工艺的技术创新,填补国内高纯热压铍材的研发技术空白。使用该技术研制的“国际热核聚变实验反应堆”用 CN - G01 级铍材的性能达到美国同类产品 S - 65C 材料水平,在个别性能上优于 S - 65C 材料<sup>[15]</sup>(表 1)。2010 年 1 月,CN - G01 级铍材通过了“国际热核聚变实验反应堆”组织的认证。我国“国际热核聚变实验反应堆”用 CN - 01 真空热压铍材的研制成功,为祖国争得了荣誉,也打破了美国铍材在国际上的垄断地位。

表 1 中国 CN - G01 铍材与美国 S - 65C 材料典型力学性能对比

产品		$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$E$ /MPa	$\delta$ /%
中国 CN - G01	横	378.6	262.2	301,833	5.76
	纵	353.9	248.2	304,600	3.83
美国 S - 65C	横	391.8	208.8	289,100	6.14
	纵	362.5	212.0	301,433	3.30

### 3. 同步加速器束流管用高纯高强铍材的研制

铍的低密度、高强度、最大的热容量和良好的导热性、无磁性以及良好的耐腐蚀性使铍成为同步加速器束流管/束流窗口最佳选择材料<sup>[10]</sup>。

我国为继续保持在世界高能物理研究领域中的领先地位,对第一代北京正负电子对撞机进行改造。束流管是北京正负电子对撞机中的核心部件,所用铍材不但要求强度高,还必须纯度高;除了对材料性能的要求外,由于是薄壁铍管,加上铍的脆性,加工时零件很容易在薄弱处开裂、变形,且很难保证加工精度。经过材料和机加工技术攻关,西北稀有金属材料研究院攻克了第一套超高真空束流管用高纯铍材的热等静压制备技术和薄壁铍管精密加工技术,实现了壁厚 0.6 mm、长 300 mm 的细长薄壁铍管的生产,如图 1 所示。同步加速器束流管用



高纯高强铍材的成功研制为国家重大科学工程北京正负电子对撞机改造奠定了基础,也实现了我国铍材在高能物理学应用领域的突破。



图1 西北稀有金属材料研究院为第三代北京谱仪生产的薄壁铍管

## (二) 新型铍铝合金的开发

铍铝合金的含铍量为 30% ~ 65%, 刚度、密度和低温延性是选择不同铍铝合金的主要原因。铍铝合金相对于铝合金、钛合金、镁合金和一些传统的复合材料更轻、刚度和热稳定性更好,因此在航空航天领域铍铝合金具有很强的竞争力,美国预测随着铍铝合金成本进一步降低,铍铝合金将成为下一代航空航天新的结构材料<sup>[3-5,16]</sup>。

2004年,西北稀有金属材料研究院着手铍铝合金研发,以洛克合金(Lock alloy)中的 Be-38% Al 为基准,分别进行了精密铸造和粉末冶金工艺技术与材料基础研究工作。

经过几年攻关,西北稀有金属材料研究院获知影响铍铝合金性能的一些关键因素,明确了两种工艺制备铍铝合金的强化方向,同时掌握了精密铸造工艺和粉末冶金工艺制备铍铝合金的核心技术。图2是西北稀有金属材料研究院用两种方法研制的同一种合金成分(Be-38% Al)的铍铝合金金相组织,从中可以看出,由于粉末热等静压研制铍铝合金的微结构取决于原始粉末的形状和尺寸,晶粒尺寸较精密铸造方法研制的铍铝合金细小<sup>[17]</sup>,因此,同一种合金成分的铍铝合金用铸造工艺生产比粉末冶金工艺生产的性能要低,但精密铸造方法研制的铍铝合金工艺简单,成本较低,并能制备粉末冶金工艺无法制备的结构复杂件。表2列出了我国铍铝合金的力学性能<sup>[17]</sup>。

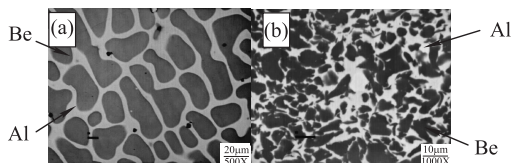


图2 西北稀有金属材料研究院研制的铍铝合金组织

(a) 精密铸造;(b) 粉末热等静压

表2 西北稀有金属材料研究院研制的铸造和粉末热等静压铍铝合金力学性能(典型值)

工艺	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%
精密铸造(Be-4%Ni-34%Al)	211.5	156.6	7.2
粉末冶金(Be-38%Al)	325.8	234.1	5.2

目前西北稀有金属材料研究院的铍铝合金中试线正在建设当中,成为我国唯一具备铍铝合金生产能力的企业,图3是西北稀有金属材料研究院研制的铍铝合金产品。



图3 西北稀有金属材料研究院研制的柔性铍铝合金连接件

### (三) 铍铜合金

铍铜合金是一种综合性能优良的有色合金弹性材料,主要用来制作各种高级弹性元件和电子元件,是电子零件朝小型化、高密度化方向发展不可缺少的材料,应用于几乎所有的工业领域,优异的性能也使铍铜合金在国防领域占有一席之地<sup>[5,18]</sup>。

我国铍铜合金一直存在着较多的质量问题,只能满足国内低端产品的市场需求,铍铜高端产品市场被美国 Brush Wellman 公司和日本 NGK 公司占领。2009年,国家发展和改革委员会支持中色(宁夏)东方集团有限公司瞄准美国、日本两强水平建设年产2000t高精度铍青铜板带材项目,进行大卷重高精度铍

铜生产线的扩建以及再建,改变我国传统铍铜合金生产因手工操作和设备落后导致产品性能不稳定的现状,同时公司通过优化目前强化处理工艺,解决铍铜时效不足、过时效等技术难题,大幅度提升我国铍铜合金产业的总体水平和国际竞争力。

#### (四) 铍铍芯块

铍铍芯块是核电站二次中子源“点火”控制装置的重要配套元件,采用铍与铍混合粉末模压制造。1997年,我国西北稀有金属材料研究院自主研发了铍铍芯块产品,达到了国际先进水平,替代了进口,为用户提供了稳定的铍铍中子源产品。

### 三、国外铍及铍合金技术进展简介

20世纪90年代初,美国开始研发金属铍惰性气体雾化制粉技术研究,并最终在20世纪末实现规模化生产<sup>[19]</sup>。雾化球形铍粉良好的流动性、填充性,使铍的快速近净形(rapid near net shape, RNNS)技术和更大尺寸热等静压铍坯技术得以实现,并且球形粉宜于制取铍异型件<sup>[20]</sup>。同时雾化球形铍粉的研制成功也为高纯O-30级光学级铍材研制生产奠定了基础<sup>[21]</sup>。用O-30级铍材制作美国下一代太空望远镜——詹姆斯韦伯太空望远镜(James Webb Space Telescope, JWST)镜体尺寸可达1.52 m<sup>[22]</sup>。另外,美国实现了铍铸锭源产品的生产,铸锭原料不仅有镁热还原法生产的铍珠,还有电解精炼法生产鳞片铍<sup>[23]</sup>。

继20世纪90年代成功开发新型铍铝合金以后,美国铍铝合金的生产工艺技术取得了飞速发展。在铸造工艺方面,铍铝合金可用与标准铝铸件相同方法铸造,另外通过立体印刷(SLA)方法,大量的RP技术被用于制造铍铝合金<sup>[5,23]</sup>。在粉末冶金方面,采用惰性气体雾化法制取粉末<sup>[23,24]</sup>。近净形制造技术和电子束焊接工艺技术使铍铝合金的生产成本大幅降低<sup>[23]</sup>。另外,美国还掌握了铍铝合金的半固态加工技术,并成功应用于生产<sup>[5,23]</sup>。

除了新型铍铝合金以外,国外铍行业的新材料主要有铍和氧化铍的金属基复合材料(E材料)<sup>[23,25]</sup>、新型铍铜合金<sup>[5,23,26]</sup>、铍镍合金<sup>[5,23,26]</sup>、铍钛合金<sup>[27,28]</sup>、Be-Al-Mg三元合金<sup>[29]</sup>和BeO-UO<sub>2</sub>的新型核燃料<sup>[30]</sup>等,其中E材料、高导率铍铜合金和铍镍合金已实现规模化生产并得到应用,Be-Al-Mg三元合金也得到了少量应用,其余处于研发阶段。

### 四、我国未来铍行业的重点发展方向

我国的铍行业,特别是金属铍行业在比发达国家晚起步30年和技术封锁的

情况下,取得这样的成果是很不容易的,为了实现我国在武器、空间、未来能源和高新技术领域对铍及铍合金的自主保障供给,彻底打破美国对国际铍市场的垄断和技术封锁,我国未来亟需发展的技术主要有4项。

### 1. 惰性气体雾化制取金属铍及铍合金粉末技术

粉末冶金生产的材料最终性能很大程度依赖于粉末的性能。铍粉的制备工艺也经历了圆盘磨制粉、球磨制粉、气流冲击制粉和雾化制粉四代技术。我国目前仍采用第三代气流冲击制粉技术,有关铍的雾化制粉的研究尚未展开。但提高铍材的纯度,降低铍材的各向异性以及提高铍铝合金中铍和铝的分布均匀性,突破金属铍和铍铝雾化制粉技术是关键。

### 2. 新品级铍材开发

我国目前金属铍的种类较少,未来几年针对惯导和光学应用开发新品级的仪表级和光学级铍材是重点研发方向。

### 3. 新型铍铝合金的研制

美国和前苏联的铍铝合金研发均始于20世纪60年代,成熟于20世纪90年代,已经开发了多品种的铍铝合金产品以适应不同的应用领域<sup>[5,31]</sup>。我国铍铝合金的研制起步较晚,虽已掌握了铍铝合金的制造技术,但产品种类、质量和生产技术水平还与国际上有较大差距,因此获得高性能低成本的铍铝合金的生产新技术以及研制新品级铍铝合金是未来重点研发方向。

### 4. 铍铜合金生产关键技术研究

我国目前高质量的铍铜产品全部依赖进口,迫切需要提升现有铍铜合金生产线技术水平,重点是掌握高质量铍铜合金半连续铸造工艺和高精度大卷重铍铜带材生产工艺。另外,低铍含量的高导高弹铍铜合金和铍镍合金(含铍镍钛)开发也是我国未来的研发重点。

## 五、结语

未来10年,通过加强基础理论和工程化技术研究,掌握一批先进的铍和铍合金核心技术,可大幅缩小我国与国际先进水平的差距。在此基础上,进一步研制新材料和新品级铍和铍合金,全面提高我国铍行业自主创新能力,建立健全铍产业基础研究、工程化技术、新产品研发技术创新体系,使铍和铍合金性能、品级、种类向多元化的高端延伸。

## 参考文献

- [1] Goldberg A. Atomic, crystal, elastic, thermal, nuclear, and other properties of beryllium. DTED Report No: CODTU - 2004 - 1514, Lawrence Livermore National Laboratory, May 15, 2004.
- [2] 吴源道. 铍——性质、生产和应用. 北京:冶金工业出版社, 1986.
- [3] Marder J M. Aluminum-beryllium alloys. *Advanced Material & Processes*, 1997, 152(4): 37 - 40.
- [4] William S, Omar S. Es-said applications of an aluminum-beryllium composite for structural aerospace components. *Engineering Failure Analysis*, 2004, 11(6): 895 - 902.
- [5] Roskill Information Services LTD. The economics of beryllium. London: Roskill Information Services Ltd, 2001.
- [6] 高钟毓. 静电陀螺仪技术. 北京:清华大学出版社, 2004.
- [7] 孙书祺. 惯性仪器结构的理想材料——铍. *中国航天*, 1999(1): 44 - 47.
- [8] 张剑寒, 张宇民, 韩杰才, 等. 空间反射镜材料性能的研究. *材料导报*, 2006, 20(2): 5 - 9.
- [9] Tomberlin T A. Beryllium—A unique material in nuclear applications// 36th International SAMPE Technical Conference. November 15, 2004.
- [10] 郑莉芳, 纪全, 王立, 等. 粉末冶金态铍在北京谱仪束流管中的应用. *原子能科学技术*, 2008, 42(1): 8 - 10.
- [11] 钟景明, 闵学仁, 聂大钧, 等. 冲击研磨铍粉及其材料的性能. *稀有金属材料科学与工程*, 1999, 28(6): 386 - 389.
- [12] 钟景明. 金属铍的微屈服行为及机理研究. 长沙:中南大学, 2001.
- [13] He J L, Zhong J M, Wang Z H, et al. Development on the VHP Beryllium for ITER in China//Перспективные Материалы, Специальный Выпуск. Материалы XI Российско - Китайского Симпозиума, Новые материалы и технологии т. 1. 10 - 14 октября 2011 г., Санкт - Петербург, Россия, Интерконтакт Накуа, Москва, 2011, 13(10): 71 - 75.
- [14] Wilson K L, Causey R A, Hsu W L, et al. Beryllium—a better tokamak plasma-facing material. *J Vac Sci Technol A*, 1990, 8(3): 1750 - 1759.
- [15] Goods S H, Dombrowski D E. Mechanical properties of S - 65C grade beryllium at elevated temperatures. SAND98 - 8400, Sandia National Laboratories, 1997.

- [16] Anonymous. Beryllium aluminum ready for take off. *Machine Design*, 2005, 77 (7) :38.
- [17] 许德美,李峰,王战宏,等. 粉末热等静压和铸造 Be - Al 合金的室温拉伸断裂机理. *中国有色金属学报*, 2009, 19(12) :2128 - 2135.
- [18] 潘奇汉. 高级弹性材料——铍铜合金. *汽车工艺与材料*, 2003(12) :8 - 12.
- [19] Haws W J. New trends in powder processing beryllium-containing alloys. *Powder Materials*, 2000, (5) :35 - 38.
- [20] Parsonage T B, Benoit J. Advances in beryllium and AlBeMet? optical materials// Alson E Hatheway. *Optomechanical Design and Engineering 2002. Proceedings of SPIE, Seattle, WA, USA, 2002, 4771 :222 - 229.*
- [21] Parsonage T B. Advances in beryllium optical technology utilizing spherical powder//Larry M Stepp. *Advanced Technology Optical/IR Telescopes VI. Proc. of SPIE, Kona, HI, USA, 1998, 3352 :130 - 139.*
- [22] Cole G C, Garfield R, Peters T, et al. Optical Fabrication of the James Webb Space Telescope Primary Mirror. *Optical Society of America, 2006.*
- [23] <http://www.brushwellman.com>.
- [24] Knapp J T. 38% aluminum - 62% beryllium shaped blank technology// William A Goodman, Joseph L Robichaud. *Optical Materials and Structures Technologies III. Proc of SPIE, San Diego, CA, USA, 2007, 6666 :6666W - 1 ~ 8.*
- [25] Parsonage T. Beryllium metal matrix composites for aerospace and commercial applications. *Materials Science and Technology*, 2000, 16(7 - 8) :732 - 738.
- [26] Harkness J C. Beryllium-copper and beryllium-nickel alloys: metallographic techniques and microstructures//ASM Handbook, Volume 9, *Metallography and Microstructures Metallographic Techniques and Microstructures. Metallographic Techniques and Microstructures: Specific Metals and Alloys.*
- [27] 张友寿,秦有钧,吴东周,等. 铍和含铍材料的性能及应用. *焊接学报*, 2001, 22 (6) :92 - 96.
- [28] Kawamura H, Takahashi H, Yoshida N, et al. Application of beryllium intermetallic compounds to neutron multiplier of fusion blanket. *Fusion Engineering and Design*, 2002, 61 - 62 :391 - 397.
- [29] Fridlyander I N. High-modulus aluminum alloys with beryllium and magnesium. *Metal Science and Heat Treatment*, 2003, 45 (9 - 10) : 348 -

350. Translated from *Metallovedeni i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 2003 (9): 19 - 21.

[30] Anonymous. BeO enables uranium fuel to radiate heat 50% faster. *Advanced Materials & Processes*, 2005 (12): 13.

[31] Fridlyander I N, Yatsenko K P, Semenova Z G, et al. Aluminum-beryllium base alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 1965, 7 (3): 143 - 145. Translated from *Metallovedeni i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 1965 (3): 2 - 5.



**钟景明** 汉族, 1963年4月出生。教授级高级工程师, 享受国务院特殊津贴专家, 1984年毕业于中南大学, 2001年获得中南大学材料学工学博士, 2006年6月西安理工大学博士后出站。现任中色(宁夏)东方集团有限公司总经理, 西北稀有金属材料研究院院长, 宁夏回族自治区政协委员, 中国有色金属加工工业协会副理事长。

钟景明同志主要从事钽、铌、铍等稀有金属材料的研究开发。多年来, 曾先后承担和完成了近20项国家重大科技攻关、“863”、自然科学基金、重点军工配套等项目, 先后荣获中国有色金属工业总公司首批第三层次跨世纪学术和技术带头人、有色金属行业“百千万人才”等称号, 获省部级科技进步奖一、二等奖各2项。在国内、国际会议和刊物上共发表论文20多篇, 其中7篇被国际权威检索机构SCI和EI收录。

# 硬质合金刀具涂层的现状及发展方向

邓玲 等

成都成量工具集团有限公司

**摘要:**现代切削面临着不断发展的高速、高效、高精加工要求,和越来越多的高强度、高韧性、难切削等高性能级材料;加之硬加工、干切削等切削要求日新月异,使得硬质合金材料难以满足日趋复杂的综合切削性能要求。而涂层是解决这些新难题最有效的手段。涂层对硬质合金刀具寿命的影响程度远超过基体本身对寿命的影响,涂层技术的发展将是现代刀具发展的着力点。而降低涂层工艺温度、增强膜基结合力、研发更强韧的涂层材料和更加简单易控的涂层工艺装备,则是涂层技术研发的着力点。

**关键词:**硬质合金刀具涂层;涂层重要性;涂层研究方向

## 一、引言

全球正处在先进制造技术发展时期,现代切削技术正朝着高速度、高精度、高效率的方向发展,大力发展数控加工技术及装备,已成为世界各国政府的战略决策。加工中心(MC)、柔性制造系统(FMS)、柔性制造单元(FMC)、计算机集成制造系统(CIMS)等随之而产生。用数控装备武装现代工业和改造传统工业也成为世界各国制造业发展的方向。随之而来的数控加工技术不断优化,这些技术与高速加工技术、刀具技术、切削加工工艺紧密结合,对制造业乃至全球经济的发展起到巨大的推动作用。与此同时,切削技术对刀具性能的要求也越来越高,提高切削加工效率已经成为加速产品开发、降低成本、抢占市场的关键。目前硬质合金刀具加工约占整个机械加工工作量的90%。

涂层技术是提升刀具性能的主要手段之一。通过涂层提高了切削刀具抗各种磨损的能力,延长了刀具的寿命,提高了被加工零件的表面精度,也提高了切削速度和进给速度,从而提高了金属切除效率。今天,在作为切削刀具主流材料的硬质合金中,涂层硬质合金刀具占了80%以上。从1970年最先采用的化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)到1980年开始的物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)涂层技术,现代涂层技术已经广泛应用到刀具、模具、零部



件和装饰产品上。采用涂层技术可有效提高切削刀具使用寿命,使刀具获得优良的综合机械性能,从而大幅度提高机械加工效率。因此,涂层技术与材料、切削加工工艺一起被称为切削刀具制造领域的三大关键技术。

## 二、涂层对硬质合金刀具的重要性

尽管硬质合金刀具的硬度为 89 ~ 93.5 HRA(1300 ~ 1850 HV),但是对于难加工材料的高效加工已不适用。虽然可以采取各种措施,提高刀具材料的硬度与耐磨性,但同时必然带来刀具材料抗弯强度和冲击韧性的下降,即材料变脆,从而影响刀具的使用性能。

在硬质合金刀具基体上涂覆一层或多层硬度高、耐磨性好的金属或非金属材料化合物薄膜,如 TiC、TiAlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等的涂层刀具,结合了基体高强度、高韧性和涂层高硬度、高耐磨性的优点,降低了刀具与工件之间的摩擦系数,提高了刀具的耐磨性而不降低基体的韧性。因此,涂层硬质合金具有高硬度和优良的耐磨性,延长了刀具的寿命,这是切削刀具发展的又一次变革<sup>[1]</sup>。

### (一) 延长刀具使用寿命

在硬质合金刀具表面涂上适合的涂层后,硬质的涂层可提高刀具抗磨损的能力,防扩散或热屏障层可有效保护硬质合金刀具基底,采用低摩擦系数的表面涂层使切削更加轻快,有效延长刀具的使用寿命。

成都成量工具集团有限公司做过基底与涂层后的刀片的对比切削实验。加工同样数量工件后的磨损情况如图 1 和图 2 所示,未涂层刀片后刀面磨完,而涂层处理后的刀片后刀面磨损 VB 仅 0.4 mm。通过图片可以十分明显地看到涂层后的硬质合金刀片性能强得多。



图 1 无涂层的硬质合金刀片

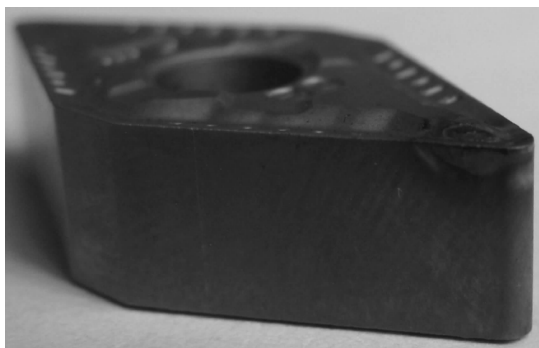


图2 Ti(C,N) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiN 涂层的硬质合金刀片

## (二) 提高被加工零件的加工质量

过快的后刀面磨损,会使刀片真实的切削位置与预设的切削位置差异过快增大,使工件尺寸难以得到有效保证;在加工容易黏刀的材料时,容易在刀具刃口形成积屑瘤,使真实切削位置与预设的切削位置产生偏差,导致难以保证加工精度,如图3所示;当积屑瘤突然脱落的时候,也会硬伤工件表面,影响工件表面质量。

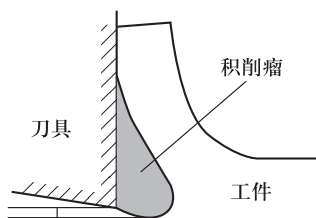


图3 积屑瘤改变真实切削位置示意图

为硬质合金刀具武装上合适的涂层,如抗磨损的硬涂层、与工件低摩擦系数的涂层、具有自润滑效果的软涂层、复合使用等,可有效解决磨损快或产生积屑瘤的问题。

## (三) 提高加工效率

当硬质合金刀具武装上适当的涂层后,可有效抵抗磨损,为获得更高切削速度提供了有力保障,使刀具在更快速的加工条件下也能保持长寿命;刀具的使用寿命延长以后,可有效减少换刀次数,节约宝贵的时间。快速加工和减少换刀时间,均有效提高了加工效率。

### 三、硬质合金刀具涂层概况

#### (一) 影响涂层性能的关键因素

硬质合金涂层刀具要获得理想的综合性能,也不是只要有涂层就可以了。涂层也需要与被加工材料有针对性、与基体材料具有相容性。同时,涂层自身也需要满足一些性能要求。通过归纳,影响涂层性能的有4个方面关键因素。

(1) 涂层表面光整,与被加工材料具有低摩擦系数。

(2) 涂层与被加工材料具有低的化学亲和性、高硬度和高韧性、组织致密、耐高温。

(3) 涂层与基体之间具有强的结合力。

(4) 硬质合金刀具基体与涂层之间具有较强的亲和力。

#### (二) 硬质合金刀具涂层的发展状况

##### 1. 涂层工艺

涂层对于硬质合金刀具性能的提升已经得到广泛的认知,硬质合金刀具涂层,主要采用两种涂层工艺:CVD工艺和PVD工艺。

##### 1) CVD工艺

CVD工艺是反应物质在气态条件下发生化学反应,生成固态物质沉积在加热的固态基体表面,进而制得固体薄膜的工艺。它本质上属于原子范畴的气态传质过程。该工艺制备的涂层呈内部拉应力,涂层厚度与时间成正比,涂层成分易于控制,成分均匀,可重复性好,台阶覆盖率优良;但CVD工艺过程温度较高,通常在 $1000^{\circ}\text{C}$ 左右,在硬质合金基体中容易生成脆性 $\eta$ 相;同时,该工艺过程会使用毒性、污染性强的原料。该工艺可涂层材料包括TiN、TiCN、 $k-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TiN等及多元复合涂层。涂层厚度通常为 $5\sim 12\ \mu\text{m}$ ,最厚可至 $20\ \mu\text{m}$ 。通过多年的发展,目前针对CVD工艺温度高的问题,发展了中温CVD(MT-CVD)技术。该工艺温度通常为 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ ,能够改善在硬质合金基体中容易生成脆性 $\eta$ 相的问题,同时减少了在高温CVD涂层中常见的由高温导致的拉伸裂纹。涂层时间通常为 $1\sim 4\ \text{h}$ 。

出现的新CVD涂层工艺还包括金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)、激光化学气相沉积(LCVD)、低压化学气相沉积(LPCVD)等工艺技术。

##### 2) PVD工艺

PVD工艺是在真空条件下,采用物理方法,将材料源固体或液体表面气化成为气态原子、分子或部分电离成离子,并通过低压气体(或等离子体),在基体表面

沉积为固体薄膜的工艺技术。物理气相沉积的主要方法有真空蒸镀、溅射镀膜、电弧等离子体镀、离子镀膜及分子束外延等。发展到目前,物理气相沉积技术不仅可沉积金属膜、合金膜,还可以沉积化合物、陶瓷、半导体、聚合物膜等。

该工艺制备的涂层呈内部压应力,使用的技术多样化,涂层温度较低,通常在  $250 \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,最低可低于  $70^{\circ}\text{C}$ ,最高可高于  $600^{\circ}\text{C}$ ,使其应用范围广,包括高速钢刀具等都可以使用 PVD 进行涂层而不改变基体组织,硬质合金刀具也不至于生成脆性  $\eta$  相。该工艺制备的涂层产品尺寸变形小,对环境污染很小。但该工艺使用的技术和装备均较 CVD 复杂,沉积速度慢,可控性较 CVD 差,台阶覆盖率较差。

该工艺涂层材料包括 TiN、TiCN、TiN、ZrN、TiAlN、MoS<sub>2</sub> 等及多元复合涂层。涂层厚度通常为  $2 \sim 5 \mu\text{m}$ ,最厚可至  $15 \mu\text{m}$ ,最薄可至几百纳米。

在 PVD 涂层技术方面,国内主要研究精力投入到了沉积方法及设备方面。近年来,磁控溅射离子镀膜技术(MSIP)的发展是最快的,它已经成为当今最先进的表面处理方式之一。磁控溅射离子镀膜技术是指基体带有负偏压的磁控溅射镀膜工艺,它把磁控溅射的优点和离子镀膜过程的优点(能改变膜基界面的结合形式,提高膜基附着力,膜层组织致密等)结合在一起形成的一种新的涂层技术。借助于惰性气体辉光放电,使镀料(如金属钛)气化蒸发离子化,离子经电场加速,以较高能量轰击工件表面,此时如通入 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等反应气体,便可在工件表面获得 TiC、TiN 覆盖层,硬度高达 2000 HV。离子镀的重要特点是沉积温度只有  $500^{\circ}\text{C}$  左右,且覆盖层附着力强。

### 3) 等离子体化学气相沉积

等离子体化学气相沉积(plasma chemical vapor deposition, PCVD)是一种用等离子体激活反应气体,促进在基体表面或近表面空间进行化学反应,生成固态膜的技术。PCVD 技术的基本原理是在高频或直流电场作用下,源气体电离形成等离子体,利用低温等离子体作为能量源,通入适量的反应气体,利用等离子体放电,使反应气体激活并实现化学气相沉积的技术。PCVD 与传统 CVD 技术的区别在于等离子体含有大量的高能量电子,这些电子可以提供化学气相沉积过程中所需要的激活能,从而改变了反应体系的能量供给方式。由于等离子体中的电子温度高达 10 000 K,电子与气相分子的碰撞可以促进反应气体分子的化学键断裂和重新组合,生成活性更高的化学基团,同时整个反应体系却保持较低的温度。这一特点使得原来需要在高温下进行的 CVD 过程得以在低温下进行,能避免脆性  $\eta$  相生成,降低涂层内部应力。

该工艺技术的涂层温度一般在  $600^{\circ}\text{C}$  以下,能够做 TiN、TiC、TiCN、ZrN、CrN、MoS<sub>2</sub>、TiAlN、TiAlCN、TiN - AlN、CN<sub>x</sub>、类金刚石(diamond-like carbon, DLC)、Ta -

C 等及多元复合涂层。涂层厚度一般为  $2 \sim 4 \mu\text{m}$ , 且台阶覆盖性好。该涂层工艺不仅可用于为硬质合金涂层, 也可用于高速钢、热作工具钢和某些模具钢、发动机和机械零件、泵零件、医疗器件和装饰件等。

## 2. 涂层材料

### 1) 涂层材料分类

为应对各种加工场合, 行业内已出现各种具有针对性的涂层材料。硬质合金涂层材料可按照其特性及使用目的分为“硬”涂层和“软”涂层两大类。

硬涂层, 即追求高的硬度及耐磨性的涂层材料, 是目前应用最广泛的涂层材料, 如  $\text{TiC}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TiCN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{DLC}$ 、 $\text{CBN}$ 、 $\text{TiAlN}$  等及其组合。

硬涂层作为目前应用最广泛的涂层, 为满足更加苛刻的切削加工条件, 对涂层高耐磨性、高热稳定性及高抗氧化性要求, 许多研究开始采用在现有传统硬涂层中添加其他合金元素的方法提高涂层的性能, 涂层成分向多元化发展。有大量的研究成果表明, 通过添加不同金属或非金属元素制备出的多元的刀具涂层材料, 能提高硬度、抗氧化性 ( $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$  等) 及耐磨性 ( $\text{Zr}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{B}$  等), 大大提高刀具的综合性能。

软涂层, 即追求与工件低的摩擦系数的涂层材料, 也称为“自润滑刀具”涂层材料, 如  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{CaS}_2$ 、 $\text{TaS}_2$  等及其组合。如图 4<sup>[2]</sup> 示意为添加  $\text{CaF}_2$  固体润滑剂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{CaF}_2$  自润滑陶瓷刀片在切削过程中的减摩擦模型。

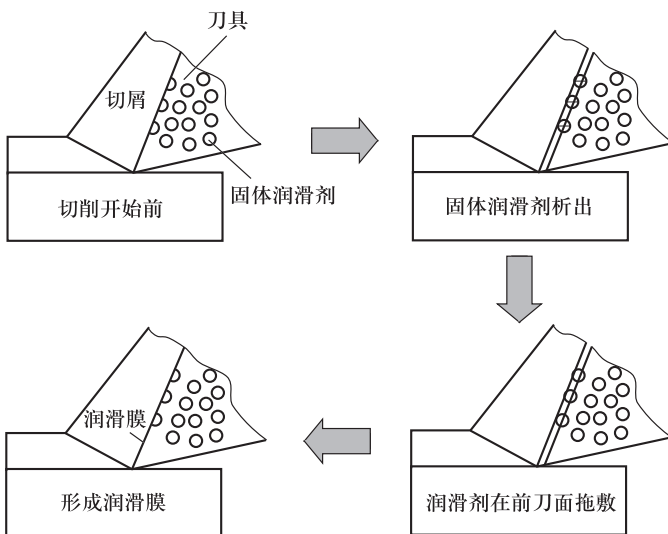


图 4 添加  $\text{CaF}_2$  固体润滑剂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{CaF}_2$  自润滑陶瓷刀片在切削过程中的减摩擦模型

随着对硬质合金刀具涂层的持续研发, 软涂层也逐渐出现在硬质合金刀具

上。软涂层追求的目标是低摩擦系数,增加刀具表面的润滑性能,在切削加工中减少工件与刀具之间的摩擦,防止积屑瘤的产生,从而提高加工表面质量,延长刀具寿命。常用的固体润滑剂有  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{h-BN}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{TaS}_2$ 、 $\text{WS}_2$  及软金属  $\text{Ni}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$  和  $\text{Co}$  等。

### 2) CVD 金刚石涂层

20 世纪 70 年代初采用低压 CVD 方法合成了金刚石薄膜,经过多年的技术攻关,低压气相合成金刚石的技术终于有了重大突破,研究金刚石成为世界性的热门课题。

CVD 金刚石薄膜是在高温条件下使原料气体分解,生成碳原子等活性粒子,并在一定的工艺条件下在基体上沉积生成金刚石膜的一种方法。金刚石涂层的显微硬度可达 10 000 HV,热导性高,摩擦系数很低,适合于有色金属合金的高速切削。

金刚石涂层刀具由于其良好的机械加工性能,在切削加工领域具有广阔的应用前景,是加工石墨、金属基复合材料(MMC)、高硅铝合金及许多其他高磨蚀材料的理想刀具。目前其主要应用领域是汽车和航空航天工业。由于金刚石涂层刀具是在刀具基体上直接沉积金刚石薄膜而成,因而它具有制造复杂形状刀具的潜力。图 5<sup>[4]</sup>和图 6<sup>[4]</sup>为金刚石涂层的显微图。

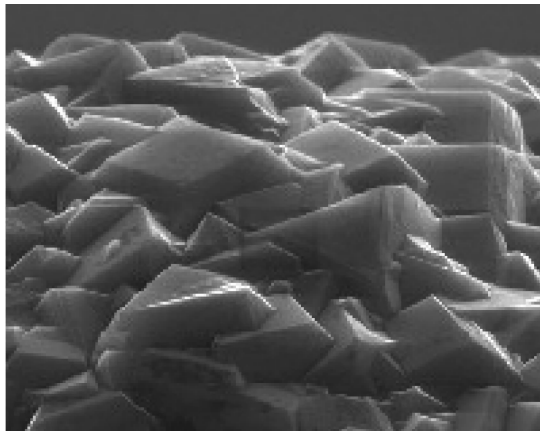


图 5 晶体结构金刚石涂层

### 3) DLC 涂层

DLC 是一种由碳元素构成、在性质上和钻石类似,同时又具有石墨原子组成结构的物质。DLC 是一种非晶态薄膜,由于具有高硬度、高弹性模量、低摩擦因数( $\mu = 0.005 \sim 0.2$ )、耐磨损以及良好的真空摩擦学特性,很适合作为耐磨涂层。图 7<sup>[7]</sup>为 DLC 原子结构模型。

目前制备 DLC 涂层的方法很多,不同的制备方法所用的碳源以及到达基体

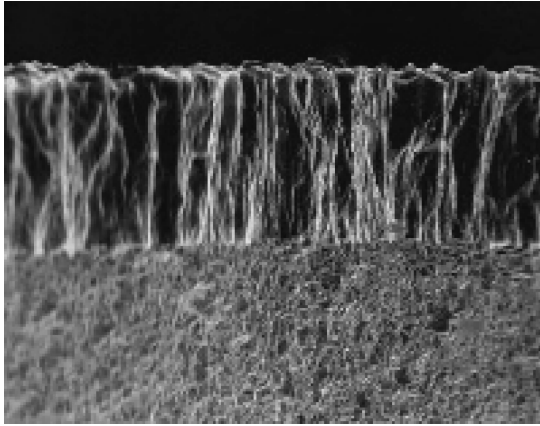
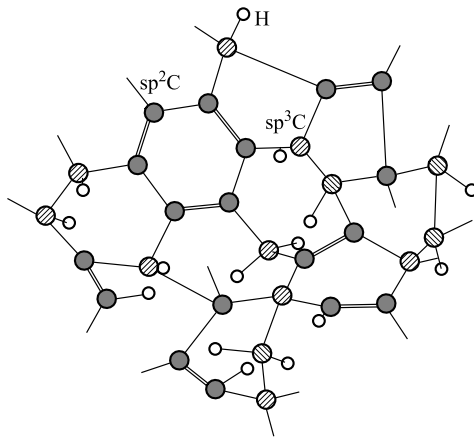


图6 纳米结构金刚石涂层

图7 DLC膜  $sp^2$  和  $sp^3$  键碳原子杂化结构模型

表面的离子能量不同,常见的制备 DLC 涂层的方法有真空蒸发、溅射、等离子体辅助化学气相沉积、离子注入等。把蒸发沉积与离子注入技术结合起来的“真空蒸发离子束辅助沉积技术”是目前能够兼具 DLC 与基体良好结合力和涂覆厚度的工艺技术。

DLC 涂层主要应用于硬质合金刀具、钻头、铣刀、光盘模具及其辅助模具、齿轮、芯轴等运动部件、关键零部件、粉末冶金成型模具、塑胶成型模具、引线框弯曲模具、玻璃片成型模具、镁合金加工模具与轴承等。

#### 4) 立方氮化硼涂层

立方氮化硼(cubic boron nitride, CBN)继人工合成金刚石之后出现的另一种超硬无机材料,它除了具有许多与金刚石类似的优异物理、化学特性,如超高硬

度(仅次于金刚石)、高耐磨性、低摩擦系数、低热膨胀系数等,同时还具有一些优于金刚石的特性。用高温高压方法得到的 CBN 是颗粒状晶体,最高显微硬度可达 84.3 GPa, CBN 薄膜的最高显微硬度为 61.8 GPa,其综合性能并不亚于金刚石薄膜。CBN 热稳定性极好,在大气中加热至 1000℃ 也不发生氧化。与金刚石不适合加工钢铁材料不同, CBN 对铁族金属具有极为稳定的化学性能,因此可广泛用于钢铁制品精密加工、研磨等。CBN 除具有优良耐磨损性能外,其耐热性也极为优良,高温下也能切削耐热钢、淬火钢、钛合金等,并能切削高硬度冷硬轧辊、渗碳淬火材料以及对刀具磨损非常严重的 Si - Al 合金等难加工材料。图 8 为 CBN 的晶胞结构图,图 9<sup>[8]</sup> 为某 CBN 涂层产品显微照片。

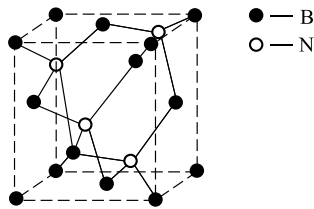


图 8 CBN 晶胞结构

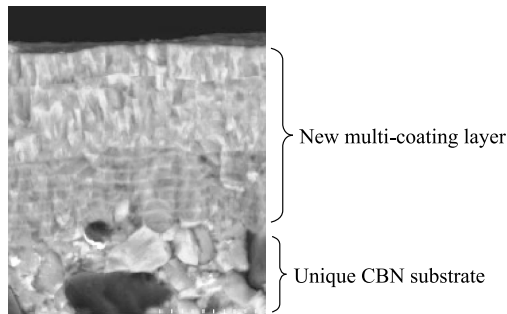


图 9 泰珂洛 BXM10 新型 CBN 涂层

合成 CBN 薄膜的方法主要有化学输运 PCVD、热丝辅助加热 PCVD、ECR - CVD、反应离子束镀、活性反应蒸镀、激光蒸镀离子束辅助沉积法等。CBN 的合成技术有待于进一步发展,包括反应机制和成膜过程、等离子体诊断和质谱分析、最佳工艺条件的确定、高效率设备的开发等。例如,阿肯色州立大学材料与制造研究实验室(MRL)和 Valenite 公司材料研究和开发部(MRD)在美国国家自然科学基金的支持下合作完成的 CBN - TiN 涂层工艺,通过静电喷雾涂覆(ESC)工艺先将带负电荷的 CBN 粒子在电场作用下移向接地的基体并涂覆在其表面,再采用化学气相渗透(CVI)工艺,使 ESC 工艺涂覆的疏松粒子表面予以加固,成



为合金涂层,并和基体产生强大的黏接力<sup>[9]</sup>。

### 3. 涂层结构

随着刀具需求的不断提高以及涂层技术的不断创新发展,涂层结构也从最开始的单层膜逐渐朝多层、复合方向发展。目前最为广泛应用的是单层涂层和多层涂层。多层结构能有效地控制涂层上裂纹的产生,即使产生了裂纹或剥落,它扩散到整个涂层结构的速度也要慢得多。利用各个单涂层的优点根据不同的切削条件组合,达到润滑、隔热、抗氧化、抗磨损等目的,进一步增强刀具性能,提高刀具的使用寿命。目前研究较多且有较好应用的是双层涂层和层数为 3~7 的多层复合涂层。图 10<sup>[3]</sup>为 Sandvik 公司的 GC32 系列涂层牌号。

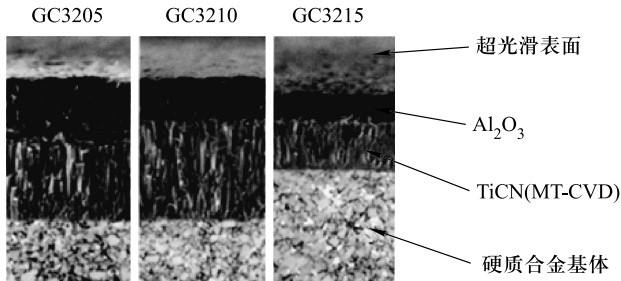


图 10 Sandvik 公司的 GC32 系列涂层牌号

基于纳米多层膜具有硬度和模量异常升高的超硬效应的理论预测,1987 年 Helmersson 等在 TiN/VN 纳米多层膜中获得了高达 50 GPa 的硬度,使得陶瓷纳米多层膜材料的超硬特性通过材料组合获得优异的性能,其可剪裁性也为提高涂层各项性能提供了条件。

纳米多层涂层一般由多层数的同种结构材料、化学键和原子半径及点阵常数相近的各单层材料组成,可能得到与组成它的各单层涂层的性能差异显著的全新涂层。硬质合金刀具的多层纳米涂层可分为“氮化物/氮化物”(TiN/VN)、“氮化物/碳化物”(TiN/CNX)、“碳化物/碳化物”(TiC/VC)、“氮化物或碳化物/金属”(TiN/Nb)、“氮化物/氧化物”(TiAlN/ $Al_2O_3$ )等体系。这些复合涂层根据切削需要,可相互叠加涂覆上百层,总厚度可达 2~5  $\mu\text{m}$ 。使刀具具有优异的抗摩擦磨损及自润滑性能,十分适合于干切削。图 11 为纳米晶多层膜的界面 SEM<sup>[4]</sup>。

比较显著的例子是 Rushford 公司的超音速等离子体颗粒沉积工艺 (HPPD),该工艺采用 SiC 添加钛和硼元素,将材料分子分离为原子形态,从而在等离子体流中产生反应物。然后,通过成核过程重新组合这些物质,并将组合成的材料分子加速到 8 倍音速以上使其沉积到基体上,从而获得 TiC、TiN、BN 和

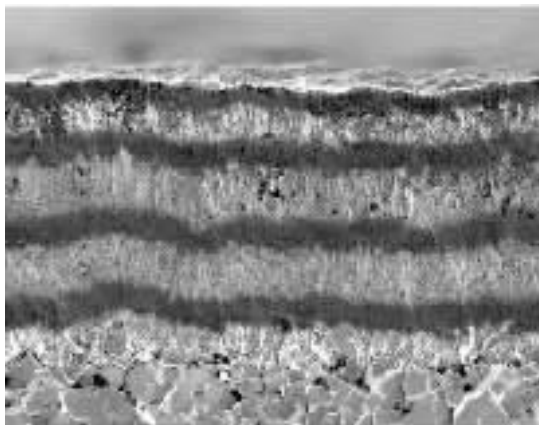


图 11 纳米晶多层膜

BC 涂层材料。HPPD 工艺的显著特点是其拓展干式切削加工范围的能力,不需要冷却液的加工能力可使切削加工在本质上变得更绿色,尤其有益于高效切削加工。

#### 4. 涂层后处理

特殊的后处理,有效降低内层涂层的应力,提高涂层表面的光洁度,消除涂层应力,获得更加稳定的切削性能,大幅提高硬质合金刀具使用寿命。同时能美化产品外观。

硬质合金行业内的先进厂家已经推出了经过涂层后处理的一些产品。例如, Sandvik 公司的 GC4225 双色涂层结构,采用由  $Ti(C,N) +$  厚层  $Al_2O_3 +$  超平滑表面层,合理匹配而成的复合涂层。其最大特点是表面采用了消除表面应力的后处理工艺,即通过喷丸处理去掉前刀面 CVD 涂层的拉应力表层( $TiN$ ),使露出表面的  $Al_2O_3$  的拉应力下降 40%,内层涂层的应力下降 20%,显著改善了刀片的抗微崩刃性能和抗剥落能力,在提高刀刃完整性和可靠性的同时还提高了涂层表面的光洁度,降低了刀片与切屑之间的黏结性,保证了在高速切削中的可靠性和安全性<sup>[5]</sup>。如 ISCAR 公司 2007 年的 SUMO TEC 系列牌号、WALTER 公司 2009 年推出银虎刀片等。

涂层刀具后处理还包括热处理、深冷处理和磁化处理等多种处理技术,这些处理方法虽然有所差别,但都是为了减小涂层刀具内部的应力并使其重新分布,增强刀刃的抗崩刃能力,从而提高刀具的使用寿命<sup>[1]</sup>。

#### 5. 硬质合金基体

涂层与硬质合金基体之间的结合强度是制约刀具使用寿命的关键因素,涂层必须与合适的基体相结合才能达到预期的性能。由于不同材料的热膨胀系数

不同,涂层冷却过程中可能因为热应力而产生裂纹。由于涂层材料的脆性,通常裂纹更容易在涂层表面产生并向基体中扩展。为了尽可能防止裂纹扩展而导致的材料失效,并有利于获得高性能的硬质合金切削工具材料,可对基体进行梯度处理,形成如图 12<sup>[6]</sup>所示的结构,使涂层基体表面区域形成立方相碳化物和碳氮化物的韧性区域,此区域的黏结剂含量高于基体的名义黏结剂含量;当涂层中形成的裂纹扩展到该区域时,由于其良好的韧性,可以吸收裂纹扩展的能量,能够有效地阻止裂纹向合金内部扩展,提高硬质合金切削工具的使用寿命<sup>[1]</sup>。

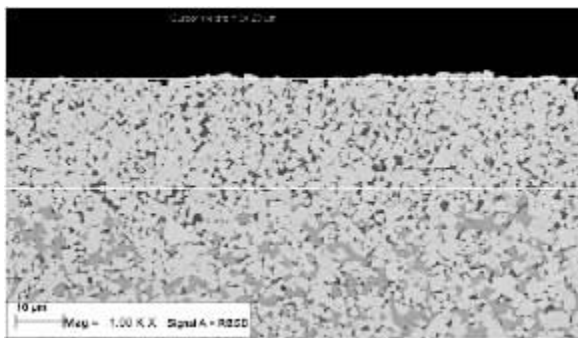


图 12 梯度结构硬质合金截面图

#### 四、成都成量工具集团有限公司在硬质合金刀具涂层研发中的工作

成都成量工具集团有限公司也积极地参与到相关的工作中,与多个院校合作,通过多个项目,共同研发涂层技术。

在“高档数控机床与基础制造装备”科技重大专项的“高效可转位刀具多元复合膜涂层设备及技术的研究”子课题中,与项目组成员共同研究并产业化的新复合耐磨 TiN/CrN/AlN 的多元多层复合膜涂层技术及设备“XH-800”,如图 13 和图 14 为设备的实物照片,其制备的 TiN 膜、CrN 膜的显微硬度达到 1800 HV 以上;多元复合膜显微硬度 3000 HV,膜厚度大于 3 μm。基于这套涂层技术的研究成果,形成了三个系列的涂层,如表 1 所示,并得到用户的认可。涂层后的产品如图 15 和图 16 所示。现已建成 1 条产能达 510 万件/年的刀具、工模具涂层生产线。能够为高效可转位刀具提供 TiN、CrN、AlN、AlTiN 等物理涂层,如 2011 年生产硬质合金涂层刀片 110 万片。



图 13 XH-800 炉体



图 14 XH-800 控制柜

表 1 “高效可转位刀具多元复合膜涂层设备及技术的研究”课题研发的涂层系列

系列	涂层厚度	应用范围
A 系列 (TiAlN)	$\geq 5 \mu\text{m}$	铣削和钻削
B 系列 (TiCrN)	$\geq 5 \mu\text{m}$	铣削和钻削
C 系列 (TiN/CrN/AlN)	$\geq 8 \mu\text{m}$	精车、铣削、粗铣

在“高档数控机床与基础制造装备”科技重大专项“高性能 PVD/PCVD 刀具涂层技术与装备开发”项目中,项目组在原有 TiN、TiAlN 薄膜基础上,通过添加 Cr、Si 等元素改善薄膜硬度、韧性及高温抗氧化性;在膜基过渡层方面,使用另外一种目前尚未被使用的元素做为过渡层,大大提高了膜与基结合强度,如图 17 ~ 图 19 在 60 KG 载荷情况下表面压痕测试中表现。同时发现过渡层元素的晶体结构类型,会影响到膜的生长模式。

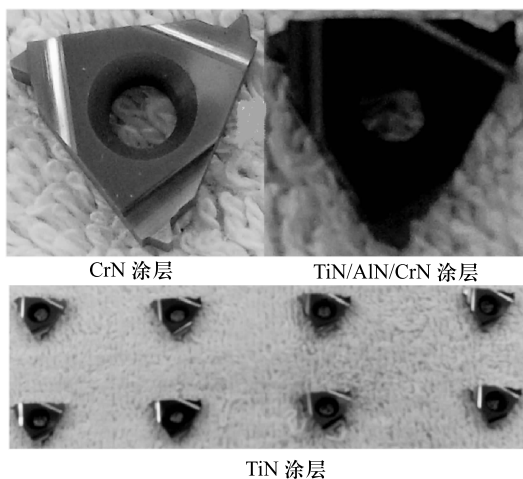


图 15 用 XH-800 涂层的部分产品

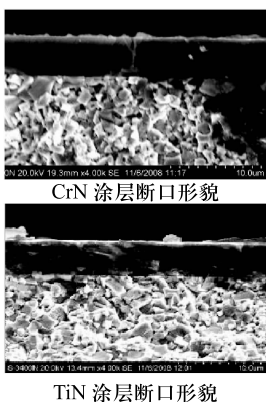


图 16 涂层显微形貌

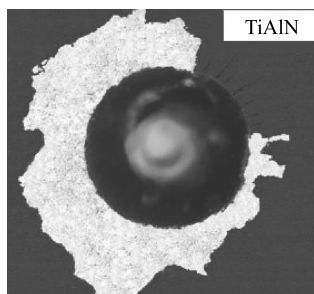


图 17 无过渡层

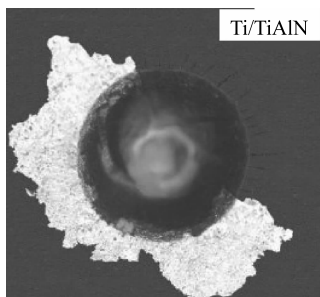


图 18 TiCN 过渡层

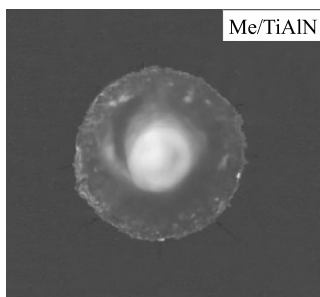


图 19 新研制的过渡层

在“高性能 PVD/PCVD 刀具涂层技术与装备开发”项目中,通过添加不同金属或非金属元素,获得多元硬质薄膜及多元叠加组合的多层硬质薄膜,优化薄膜成分、结构,改善薄膜的强度和韧性配合,提高了薄膜的力学、化学等性能。例

如,图 20 和图 21<sup>[5]</sup>是二元、三元、四元涂层的微观结构图和表面形貌图,表 2 为各种复合涂层的物相结构。

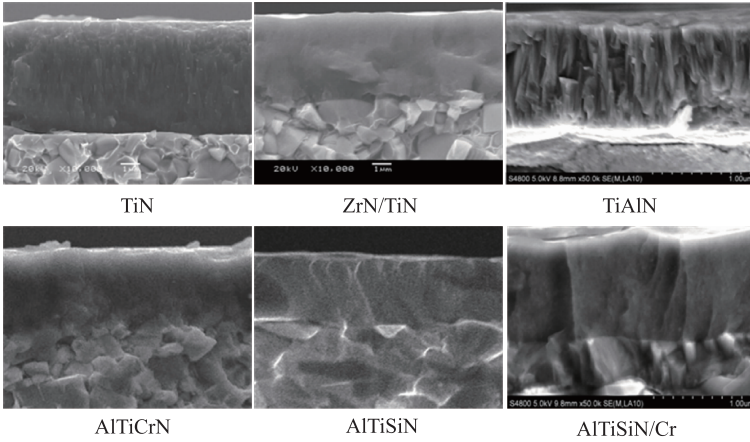


图 20 涂层的结构形貌

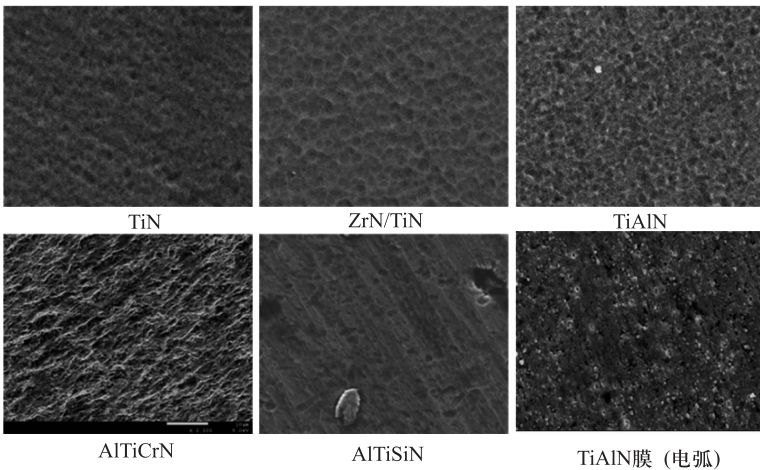


图 21 涂层的表面形貌

表 2 涂层的物相结构

序号	hkl/I	111 /I	200/I	220/I	311/I
1	Ti - TiAlN/WC	36. 740/392	42. 740/60	62. 000/23	73. 880/38
2	Cr - TiAlN/WC	36. 860/94	42. 560/49	61. 940/35	74. 120/25
3	Ti - AlTiSiN/WC	36. 440/162	42. 500/74	61. 880/33	74. 12/28
4	Cr - AlTiSiN/WC	36. 440/25	42. 500/45	61. 880/16	74. 12/19
5	Ti - AlTiCrN/WC	36. 660/202	42. 540/49	61. 800/26	74. 12/20
6	TiAlN/WC	36. 540/28	42. 600/47	61. 800/17	/
7	TiAlSiN/WC	36. 620/88	42. 560/126	61. 820/20	74. 06/46

## 五、硬质合金刀具涂层的发展方向

自 1923 年德国的施勒特尔发明硬质合金至今已经近 90 年了,整个硬质合金刀具行业中,硬质合金基体牌号的研发和刀具形状的研究已相当成熟。欲通过改进硬质合金基体牌号提高刀具性能、达到更高要求的切削条件已显得举步维艰。而通过在硬质合金表面涂层,可以轻易地提高硬质合金刀具寿命数倍甚至数十倍。很明显,硬质合金刀具涂层的研究将是提升现代硬质合金刀具性能的最有效、最有前景的途径。

我们要特别重视涂层工艺的研发,它是不断提高新牌号性能和开发速度的最有效的关键技术;同时应加快 CBN 涂层的开发。

### (一) 在 CVD 方面

发展重荷和铣削用的涂层合金。目前 CVD 涂层刀片在铣削条件下使用效果不太好,其主要原因是抗机械震动和抗热振性较差。如能克服这一缺点,将获得更广泛应用。

发展低温 CVD 和中温 CVD 法。一般 CVD 法多在 1000℃ 左右的高温下进行,易生成  $\eta$  相和破坏基体韧性。而低温 CVD 一般在 500℃ 以下进行,可以避免高温引起的涂层张应力和涂层与基体界面上  $\eta$  相的形成。中温 CVD 一般在 500~900℃ 下进行,以乙腈为含碳气体原料,沉积出 Ti(C,H) 涂层。由于此法沉积温度较低,涂层生长快,沉积时间短,所以  $\eta$  相大大减少,刀片韧性好,抗冲击性好,耐磨性也比高温 CVD 涂层。

发展复合涂层和固溶体涂层。早期只进行单层 TiC 或 TiN 涂层,但很快发展到 TiC/TiN 涂层,甚至三层涂层,如由 TiC(或 Ti(C,N)及  $Al_2O_3$  组成的复合涂层。由于组合涂层能分别以不同的涂层材料来满足抗磨损性能与基体结合性能等不同的要求,故能获得比单一涂层好得多的性能。

发展氧化物涂层。氧化物涂层常用在陶瓷工具,经常使用但又容易崩刃和破损的场合,其工具寿命可比陶瓷长 3~4 倍。

### (二) 在 PVD 方面

硬质合金刀具 PVD 涂层技术向两个方面发展:一是涂层越来越硬;二是涂层越来越软。刀具的硬涂层主要是元素周期表中的 IV A、V A、VI A 族金属元素与 C、N、O 等元素的化合物;刀具的软涂层则主要是  $MoS_2$ 、 $WS_2$  等硫族化合物。

在硬质合金刀具硬涂层中,ZrN、TiZrN 的 DLC 膜涂层和金属-碳膜涂层也有各自的适用范围,且其应用围正在不断拓展。DLC 主要用于有色合金的加工,

作为刀具涂层材料,  $\text{TiZrN}$  已部分取代  $\text{TiN}$ 。金属 - 碳膜涂层已经开始在欧洲使用。在可以预见的将来,  $\text{TiN}$ 、 $\text{TiCN}$  和  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  在 PVD 刀具涂层领域仍将占据主导地位。近年来, 在刀具 PVD 涂层领域出现了四种硬度更高的新型涂层, 即立方氮化硼 (CBN) 涂层、氮化碳 ( $\text{CN}_x$ ) 涂层、多晶氮化物超点阵涂层和氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 涂层。

航空航天工业使用的许多高强度铝合金、钛合金或贵金属等材料都不适合用硬涂层刀具加工, 目前此类材料仍主要使用硬涂层的硬质合金刀具、金刚石刀具或立方氮化硼刀具加工。刀具软涂层的开发则可较好地解决此类材料的加工问题。刀具软涂层的主要成分为硫族化合物 (如  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$  等)。采用  $\text{MoS}_2$  涂层的高速钢刀具在加工高强度铝合金、钛合金方面显示出了优异性能, 且能获得优良的加工表面粗糙度和稳定加工精度。

### (三) 涂层前、后处理技术方面

硬质合金涂层刀具, 不论用 CVD 法、PVD 法还是 PCVD 法进行涂层处理, 刀具内部都会产生较强的应力, 成为涂层脱落或刀具崩损的潜在威胁。特殊的后处理, 有效降低涂层刀具的应力, 提高涂层表面的光洁度, 获得更加稳定的切削性能, 大幅提高硬质合金刀具使用寿命, 同时能美化产品外观。

涂层刀具后处理还包括热处理、深冷处理和磁化处理等多种处理技术, 这些处理方法虽然有所差别, 但都是为了减小涂层刀具内部的应力并使其重新分布, 增强刀刃的抗崩刃能力, 从而提高刀具的使用寿命。

对硬质合金刀具进行涂层处理, 是对刀具性能的补充、提升; 而对涂层的后处理, 这是对涂层性能的进一步加强。而目前在涂层后处理方面, 投入的研究远低于对涂层材料、工艺和设备的研究。

同时, 在硬质合金刀具涂层前处理方面的工艺、设备的研究也相对较少。一个完整的硬质合金刀具涂层过程, 前处理和后处理都是必不可少的, 我们还需要在前、后处理方面加大研发力度。

## 五、结语

现代切削面临着不断发展的高速、高效、高精加工要求, 和越来越多的高强度、高韧性、难切削等高能级材料, 加之硬加工、干切削等切削要求日新月异, 使得硬质合金材料难以满足日趋复杂的综合切削性能要求。而涂层是解决这些新难题的手段。涂层对硬质合金刀具寿命的影响程度远超过基体本身对寿命的影响, 涂层技术的发展将是现代刀具发展的着力点。对于硬质合金刀具涂层的要求可以归纳为 6 个方面。



(1) 涂层材料、结构、工艺的研发要结合基体材质实施。

(2) 膜基过渡层与刀具基体材料应具有良好的相容性和亲润性,在有效的使用过程中应能保证膜与刀具基体的牢固结合。

(3) 涂层应具有高的硬度,尤其是高温硬度,此外应具有高的韧性。

(4) 顶层薄膜与被加工材料具有低的化学亲和性、低的摩擦性以及隔热性,从而降低温度对刀具基体的影响。

(5) 涂层表面应具有良好的光滑度,涂层厚度应均匀。

(6) 涂层过程尽量不影响基体性能,工艺、设备、操作简单,对环境无污染。

更加有效地或选择性地达到以上 6 个要求是我们不断努力的方向,刀具的涂层从材质、工艺上,都在不断地研发、优化,不断地涌现出新的思路、新的技术,涂层没有最好,只有更好!

## 参考文献

[1] 刘海浪,羊建高,黄如愿. 硬质合金涂层刀具研究进展. 凿岩机械气动工具,2009,(2):52-59.

[2] 中国金属加工网. 自润滑刀具的发展现状和趋势分析. <http://www.mw35.com/article/news/28689-2.html>,2011-8-18.

[3] 工业 360 网站. 第九届中国国际机床展览会(CIMT2005)刀具展评. [http://jixie.gongye360.com/news\\_view.html?id=1668002](http://jixie.gongye360.com/news_view.html?id=1668002),2011-07-16.

[4] 慧聪网. 现代切削刀具涂层技术的发展趋势. <http://info.mt.hc360.com/2007/02/25092428788.shtml>,2007-02-25.

[5] 李洪林,李波,胡恒宁,等. 刀具涂层技术的最新发展状况. 工具技术,2010,44(4):3-6.

[6] 尹飞,陈康华,王社权. 基体的梯度结构对涂层硬质合金性能的影响. 中南大学学报(自然科学版),2005,36(5):776-779.

[7] 中国数控机床网. 星弧类金刚石 DLC 涂层在刀具上的应用. <http://www.c-cnc.com/news/newsfile/2009/3/10/111238.shtml>,2009-3-10.

[8] 刀网网站. 泰珂洛 BXM10 新型 CBN 涂层. <http://keyproduct.86cut.com/keyproductfiles/2010-5-31/6c8fc3d5-d664-49bd-b88e-89669c36341f.html>,2010.

[9] 机电之家. 采用全新的组合法制作 CBN-TiN 复合涂层. <http://gongyi.jdzj.com/article/2010-4-19/13541-1.htm>,2010-4-19.



**邓玲** 1967 年出生。毕业于中南工业大学,博士、高工、教授。成都成量工具集团有限公司硬质合金工具厂厂长及多所大学兼职教授,中国有色金属学会粉末冶金及金属陶瓷学术委员会委员,中国材料研究会粉末冶金分会委员。长期从事硬质合金及金属陶瓷的生产、研发及教学工作,参与四川大学国家“863”钒钛项目的研究,并取得了多项技术成果和知识产权。2012 年获得四川省科技成果转化项目的支持,开展高性能 Ti(C,N)基金属陶瓷刀具产业化开

发,产业化效果突出。主研并参与了多项国家重大专项的研发工作,包括“高效可转位刀具系列及超硬工具的研究与产业化”课题、“高性能 PVD/PCVD 刀具涂层技术与装备开发项目”课题、“航空航天高强轻质材料典型构建高速切削工艺及刀具材料的研究”课题等。

# 网状结构硬质合金界面钴相迁移过程研究

张忠健 等

株洲硬质合金集团有限公司 硬质合金国家重点实验室,湖南株洲

**摘要:**界面钴相梯度控制是网状结构硬质合金研究的重要问题。本文通过理论计算模拟和 SEM 检测的方法,研究了烧结温度与保温时间对界面钴相扩散的影响。实验表明,当烧结温度高于 1350℃ 时,即使很短的保温时间界面钴相也很容易扩散均匀,当温度低于 1320℃,即使延长保温时间,界面钴相扩散也受到抑制。实验结果与理论计算符合性很好。钴相迁移的驱动力是毛细管力,其迁移过程与钴相的均匀化过程密切相关。

**关键词:**网状结构硬质合金;钴相;扩散;毛细管力

## 一、引言

网状结构硬质合金(简称网状合金)是 21 世纪初美国发明的一种新型结构的硬质合金复合材料,其基本特征是在高韧性基体中分布有高体积分数的硬度团粒,其典型显微组织如图 1<sup>[1]</sup>所示。一般来讲,它是由两种不同成分或者性能的硬质材料复合而成,核心材料一般是金刚石、高硬度硬质合金, TiC、TiN 金属陶瓷,而包覆材料有黏结金属钴、镍、钢铁以及高钴粗颗粒硬质合金<sup>[2,3]</sup>。网状合金的优势主要体现在实现了两种不同成分、性能材料的微观复合,从而进一步拓宽了材料设计的自由度。在使用过程中,高硬度团粒具有一定的尺寸,能够有效抵抗外界的磨损,整体提高材料的磨损性能,而高韧性的网状基体能够有效提高抗裂纹扩展,从而提高了材料的可靠性。通过这种独特的微观复合技术,实现了不同性能材料的组合,从而为进一步提高硬质合金性能提供了新的方法。文献[3]表明,通过这种独特的组织结构,能够有效改善硬质合金的耐磨性与韧性,从而显著提高硬质合金产品的使用寿命。

在网状合金制备中,有两个关键技术,一是如何实现团粒的均匀分布,另一个是钴相界面的梯度控制。目前,国内外在网状合金的研究重点集中在如何实现团粒的均匀分布,而对另一关键技术界面钴相迁移的研究还没有发现公开的文献报告。因此,本文将通过相图计算、第二性原理等理论计算方法和烧结实

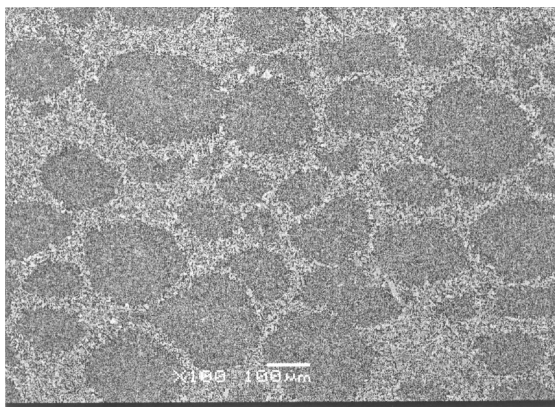


图1 网状合金典型微观组织结构

验,揭示网状合金制备中钴相迁移的若干规律,从而为进一步开发网状合金钴相梯度控制技术提供参考。

## 二、实验材料与方法

实验牌号选用工业生产中常用的 YG20C 和 YG6 两个牌号,其成分和性能如表 1 所示。其中, YG20C 作为网状合金的基体, YG6 作为团粒,基体与团粒的重量比例为 30:70,其烧结前的初始钴相分别为 20% 和 6%。

表1 YG20C 与 YG6 的成分及性能

类别	Co/(wt%)	WC/(wt%)	HRA	$\rho/(g/cm^3)$	晶粒度/ $\mu m$
YG6	6	94	90.5	14.91	1.2
YG20C	20	80	83.5	13.5	3.2

制备方法:首先按照常规球磨方法分别将 YG20C 和 YG6X 制备成料浆,然后将 YG6X 干燥制备成团粒,将 YG6X 团粒与 YG20C 料浆按照比例混合后干燥,压制成试样进行烧结,烧结温度控制在 1320 ~ 1410 $^{\circ}C$ ,保温时间 30 ~ 120 min。试样烧结后,磨制成金相样进行 SEM 观察,钴相含量及分布曲线通过能谱仪测定。

## 三、钴相分布的计算机模拟

钴相迁移是一个非常复杂的物质迁移过程,为了研究烧结过程中钴相迁移的基本规律,本文首先利用相图热力学及动力学模拟烧结过程中的钴相迁移规律,并分别对固相烧结和液相烧结进行研究。

### (一) 固相烧结的钴相分布模拟

对于固相烧结阶段,利用 W - Co - C 三元系热力学、动力学数据,通过 DICTRA (Diffusion Controlled Transformation) 模拟软件,模拟了 1320℃ 下初始钴相为 20% 的基体与初始钴相为 6% 的团粒,进行固相烧结时的扩散过程,如图 2 所示。

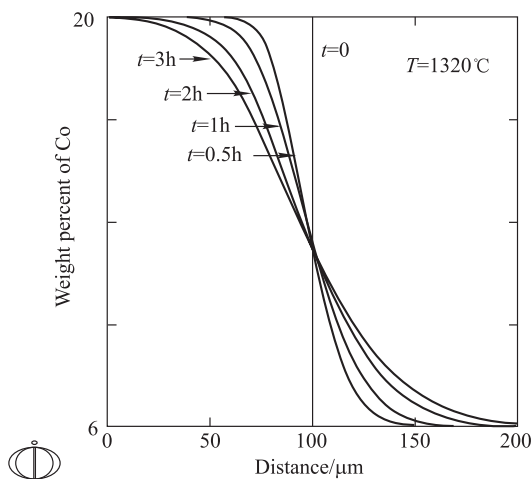


图 2 1320℃ 时初始钴相为 20% 的基体与初始钴相为 6% 的团粒的固相烧结模拟曲线

由图 1 可见,模拟区域的左边是钴相为 20% 的基体,右边是初始钴相为 6% 的团粒。在 1320℃ 下的固相烧结过程中,即使烧结 3 h,钴梯度仍然存在。

### (二) 液相烧结的固相分布模拟

利用相同的方法,对上述材料进行 1410℃ 下液相烧结过程模拟,结果如图 3 所示。

可见,在 1410℃ 钴扩散的热力学模拟过程中,初始钴相的梯度仅经过 80 s 的扩散过程就已经消失。

## 四、烧结实验验证

### (一) 液相烧结时的界面钴相分布

液相烧结是硬质合金的典型烧结方式,WC - Co 硬质合金的共晶点为 1340℃,其烧结温度一般控制在 1380 ~ 1520℃。图 4(a) 所示为 YG20C - YG6 网状合金在 1410℃ 烧结时的界面组织,图 4(b) 所示为钴相的线扫描分布。可见,

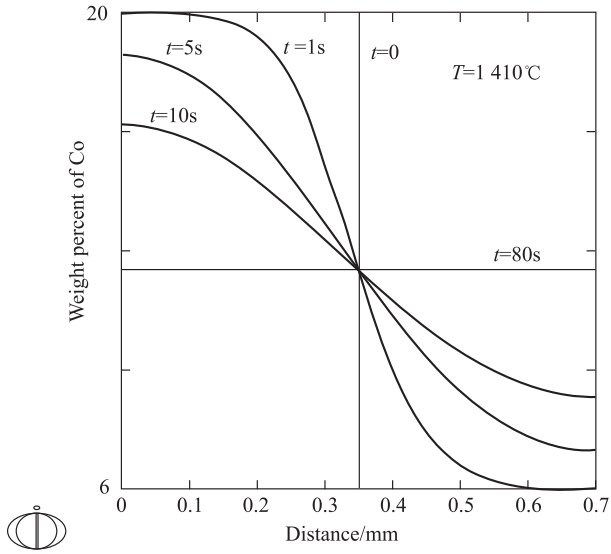
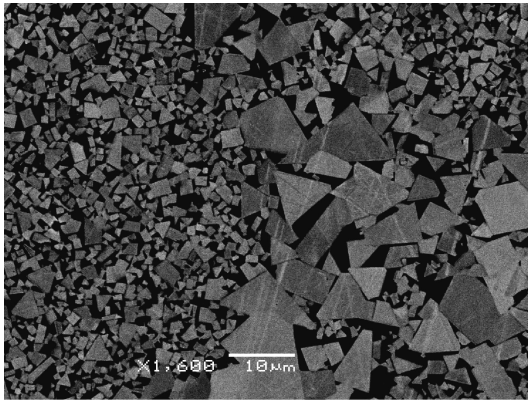
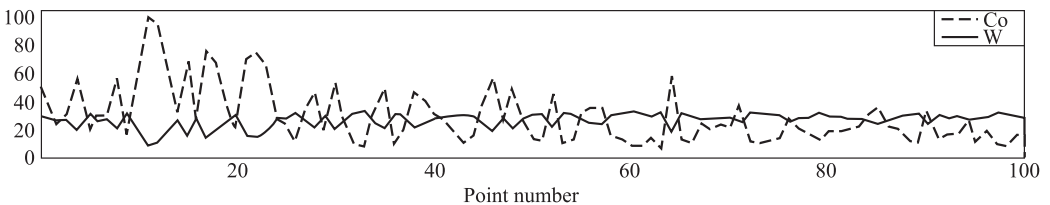


图3 1410℃下初始钴相为20%的基体与初始钴相为6%的团粒的液相烧结模拟曲线

在液相烧结过程中,由于团粒与基体之间存在不同的 WC 晶粒度,形成明显的界面,而钴相分布完全均匀化。对团粒组织和基体分别做钴含量检测表明,团粒组织的钴含量由原始的 6% 增加到了 11.2%,而基体组织的钴含量由原始的 20%



(a)



(b)

图4 1410℃烧结时的界面形貌和钴相线扫描

(a) 1410℃烧结后的界面形貌;(b) 1410℃烧结后的钴相线扫描

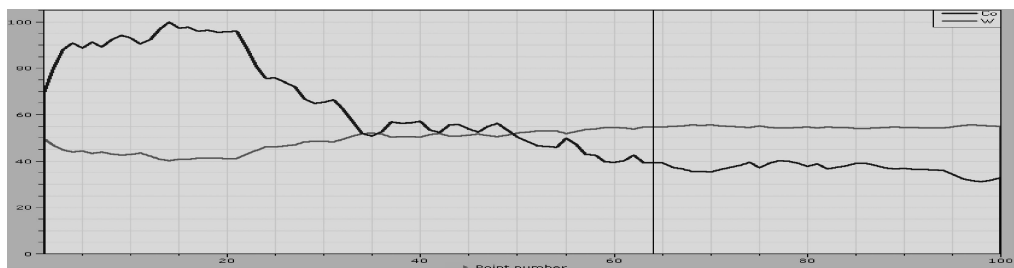
下降到 10.5%。这说明液相烧结后,钴相从高粗基体中向低钴团粒组织中大量扩散,以致最终团粒组织的钴含量要高于基体材料,这与理论模拟结果很好吻合。

## (二) 固相烧结时的界面钴相分布

图 5(a) 所示为网状合金在 1320℃ 烧结时的界面组织,图 5(b) 所示为钴相的线扫描分布。



(a)



(b)

图 5 1320℃ 烧结时的界面形貌和钴相线扫描

(a) 1320℃ 烧结时的界面形貌; (b) 1320℃ 烧结时的钴相线扫描

可见,当烧结温度低于 WC - Co 合金共晶点时,界面钴相存在明显的梯度分布。对核壳组织分别做钴含量检测表明,核心组织的钴含量由原始的 6% 增加到 6.5%,而壳体组织的钴含量由原始的 20% 下降到 19.5%。说明在固相烧结后,钴相的迁移受到明显的抑制。

## (三) 共晶点温度烧结时的界面钴相分布

图 6(a) 所示为网状合金在 1340℃ 烧结时的界面组织,图 6(b) 所示为钴相的线扫描分布。

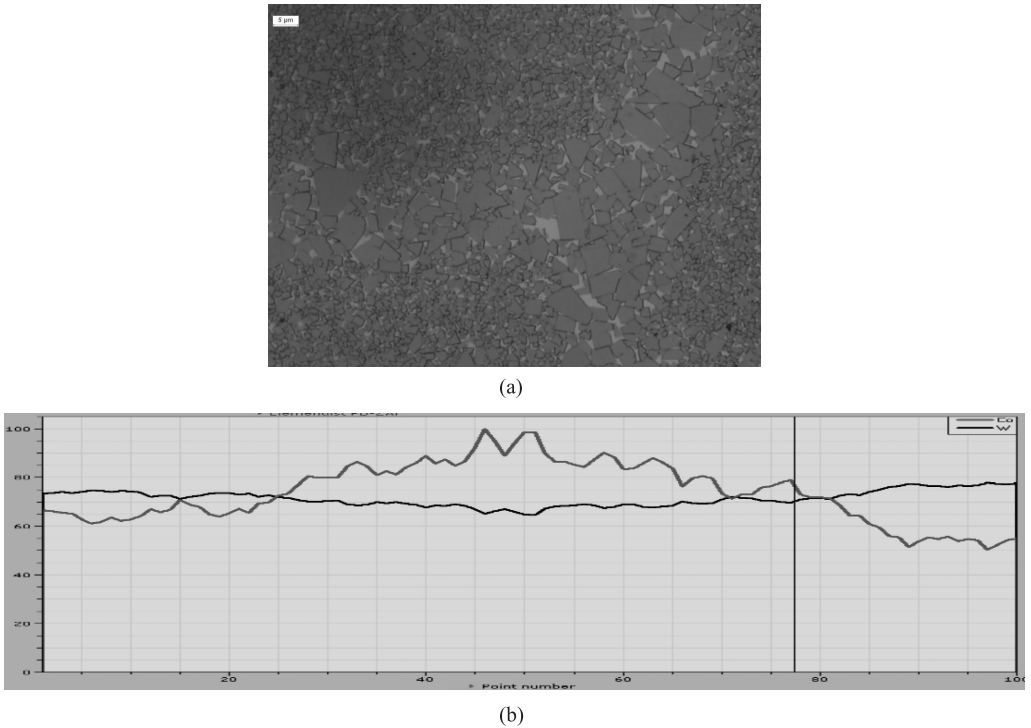


图 6 1340℃ 烧结时的界面形貌和钴相线扫描

(a) 1340℃ 烧结后的界面形貌; (b) 1340℃ 烧结后的钴相线扫描

可见,在共晶点温度烧结时,界面处存在一定的钴相梯度,但梯度比 1320℃ 明显减小,对核壳组织分别做钴含量检测表明,核心组织的钴含量由原始的 6% 增加到 8.5%,而壳体组织的钴含量由原始的 20% 下降到 13.5%。说明在共晶点温度烧结时,钴相的迁移开始明显。

#### (四) 保温时间对界面钴相分布的影响

保温时间对钴相分布的影响如表 2 所示。

表 2 不同保温时间下团粒与基体的钴含量

温度	30 min		60 min		120 min	
	团粒 (Co, wt%)	基体 (Co, wt%)	团粒 (Co, wt%)	基体 (Co, wt%)	团粒 (Co, wt%)	基体 (Co, wt%)
1320℃	6.5	19.5	6.7	19.4	6.6	19.5
1340℃	8.5	13.5	9.8	10.8	10.1	10.1
1410℃	11.2	10.5	11.7	10.4	11.3	10.7



可见,当烧结温度在  $1410^{\circ}\text{C}$  时,即使较短的保温时间,钴相已完全扩散,而在低温阶段  $1320^{\circ}\text{C}$ ,即使延长保温时间,仍然保持梯度。说明在网状合金烧结过程中,烧结温度对钴相分布的影响要远大于保温时间。

## 五、钴相扩散过程分析

### (一) 钴相迁移的驱动力

上述实验表明,当合金在烧结中出现液相后,钴相从高钴组织向低钴组织开始迁移,导致的原始梯度减小甚至消失。因此,首先应用毛细管理论分析液相阶段钴相迁移的机制。图 7 所示为网状合金界面钴相示意图,团粒为低钴细晶粒组织,其钴相自由程  $d_2$  较小,而壳体材料为高钴粗晶粒组织,其钴相自由程  $d_1$  较大。在烧结过程中出现液相后,必然在颗粒之间产生毛细管力,由于钴相自由程的不同,在界面处产生不同的毛细管力。半径越小,毛细管力越大。半径相差越大,毛细管力越大,从而在毛细管力的作用下钴相从高钴组织向低钴组织迁移。同时,由于团粒中的碳化钨晶粒较细,为了达到钴相的平衡,最终团粒中的钴含量要高于基体。

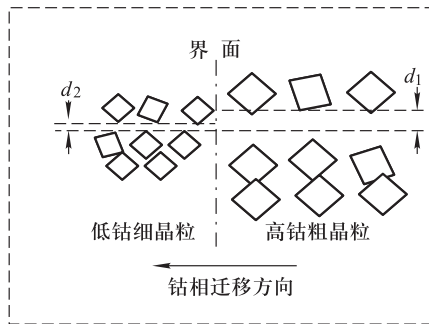


图 7 钴相迁移示意图

### (二) 硬质合金烧结过程中钴相的变化过程

图 8 所示为不同烧结温度下的 YG20C 的微观组织,其中图 8(a) 为  $1320^{\circ}\text{C}$  时的微观组织,图 8(b) 为  $1340^{\circ}\text{C}$  时的微观组织,图 8(c) 为  $1410^{\circ}\text{C}$  时的微观组织。

显然,硬质合金的烧结过程可以分为三个阶段:第一阶段为固相烧结阶段,合金以致密化过程为主,此时钴相分布很不均匀,为原始混合状态,碳化钨结晶也不完整;第二阶段为钴相均匀化过程,在结晶温度保温,钴相在毛细管力作用

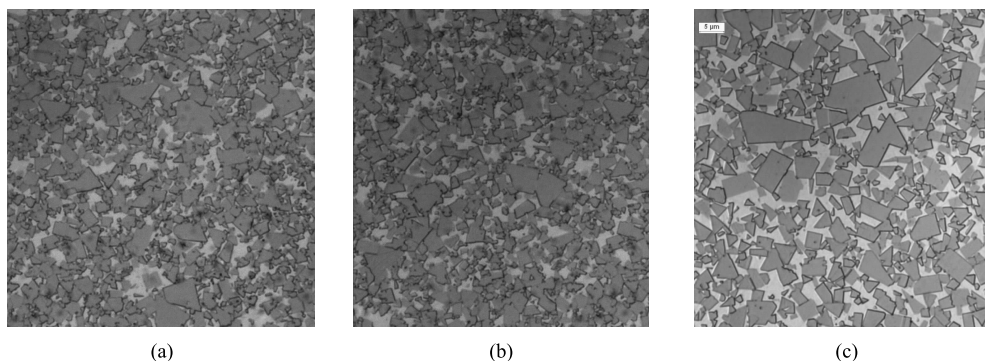


图8 不同烧结温度下的微观组织

(a) 1320℃ ; (b) 1340℃ ; (c) 1410℃

下,分布逐渐均匀,钴团尺寸逐渐减小,并最终实现了钴相的均匀分布;第三阶段为碳化钨晶粒的溶解-析出阶段,碳化钨晶粒逐渐长大,结晶完整。因此,要控制网状合金的钴相分布,减小界面之间钴相从高钴基体向团粒中扩散,主要是控制烧结的第二阶段,在合金充分致密化的基础上,抑制钴相的均匀化过程。

## 六、结论

(1) 当网状合金烧结温度高于 1350℃ 时,即使很短的保温时间界面钴相也很容易扩散均匀;当温度低于 1320℃,即使延长保温时间,界面钴相扩散也受到抑制。

(2) 界面钴相迁移的驱动力是毛细管力,要控制网状合金的钴相分布,主要是控制烧结的第二阶段,在合金充分致密化的基础上,抑制钴相的均匀化过程。

## 参考文献

[1] 张颢.“蜂窝结构”硬质合金的微观组织、孔隙与强度. 2009 全国粉末冶金学术会议, 2009:276 - 278.

[2] Bown R. Unconventional carbide inserts-a paradigm shift in the use of insert materials in oil and gas drilling applications, collection of itia 9th symposium papers. International Tungsten Industry Association, USA, 2002.

[3] Fang Z, Sue J A. Double cemented carbide composite. U. S. Patent No. 5, 880,382, May 9, 1999.

[4] Fang Z, Griffo A, et al. Properties of high toughness cemented carbide

composite. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 1999* Metal Powder Industries Federation, New Jersey, USA, 1999.



**张忠健** 1958年9月生,研究员级高级工程师,株洲市科技领军人才,享政府特殊津贴,现担任株洲硬质合金集团有限公司技术副总、硬质合金国家重点实验室主任、粉末冶金国家重点实验室学术委员会委员、中国有色金属工业协会专家委员会委员、中国钨业协会硬质合金分会会长,是硬质合金领域的知名专家和学术带头人。张忠健同志多次担任国家高科技“863”计划、“973”课题、湖南省重大科技专项和国家科技重大专项等多个项目的负责人,多次领衔

国家和省重大工程项目攻关,主持投资项目资金达30亿元,均顺利通过验收,多项成果达到国际先进水平。主持或承担的科研项目获国家科学进步奖一等奖1项,省部级科学进步奖11项,市级科学进步奖4项。

张忠健同志熟悉硬质合金行业国际或国内前沿的研究状况和研究方法,能够紧跟国际学科和技术发展趋势,围绕市场需求促进硬质合金行业科技创新和产学研合作,有效提升企业的核心竞争力和可持续发展能力,先后在《中国钨业》等核心刊物上发表过学术论文20余篇,在国内外重要学术会议上发表论文5篇,拥有专利9项,在本领域享有较高的知名度和影响力。

# 粉末冶金多孔材料的最新进展

汤慧萍 等

西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室

**摘要:**本文简要介绍了粉末冶金金属多孔材料的发展及其应用领域,重点阐述了粉末冶金金属多孔材料孔结构控制与表征技术的最新进展,并指出孔结构控制与表征技术是该材料快速发展并得到广泛应用的基础。

**关键词:**粉末冶金;金属多孔材料;孔结构;应用

## 一、引言

粉末冶金多孔材料是以金属粉末为原料通过成形和烧结制备而成,具有明显微孔隙特征的一类金属材料,兼具“金属”与“多孔”的双重特征。由于大量孔隙的存在使其有别于金属致密材料而呈现出一系列特殊的功能特性,如过滤与分离、流体分布、吸音降噪、表面燃烧、高效换热、阻燃防爆、电池电极等,广泛应用于国防军工、能源环保、石油化工、核技术、生物制药和冶金机械等重要工业领域,是现代工程应用领域实现技术发展不可或缺的关键材料<sup>[1-4]</sup>。

近年来,在现代工业应用提出更高要求的促进及各国实施的重大项目资助下,粉末冶金多孔材料得到了快速发展。归纳起来,主要表现在以下几方面:①以金属间化合物为代表的耐高温、耐腐蚀金属粉末多孔材料;②以孔径的微细化、梯度化为特征的金属膜材料;③结合增材制造技术发展起来的自由设计的有序孔结构材料;④以计算机图形分析为主的孔结构表征方法。本文将对上述发展现状进行简要介绍。

## 二、耐高温、耐腐蚀金属粉末多孔材料

金属多孔材料早期的材质主要是铜及铜合金(含油轴承)等,20世纪60年代,西北有色金属研究院与钢铁研究总院、中南大学联合攻关,成功制备出核工业用粉末冶金镍基多孔材料,并先后荣获全国科技大会奖、国家发明一等奖和二等奖。20世纪80年代后,金属多孔材料呈现出材质多样化的特点,先后开发了多孔不锈钢、多孔钛及钛合金,多孔钨、多孔钼等粉末冶金多孔材料<sup>[4]</sup>。

当前,随着能源环保、交通运输、航空航天等现代工业及先进技术的发展,对

粉末冶金多孔材料提出了新的要求,特别是高温腐蚀性气氛下的耐蚀性要求,如洁净煤技术中高温含硫气体、核工业高温含氟气体、多晶硅生产中的高温含氯气体等。针对不同使用要求,研究了 Fe-Al、Ni-Al 金属间化合物, Ni-Cr 高温合金, Ni-Cu 耐蚀合金等多孔材料及其耐蚀性能<sup>[5~8]</sup>。其中, Fe<sub>3</sub>Al 的耐硫腐蚀能力很好(图 1),美国橡树岭国家实验室和 Pall 公司联合研发的 Fe<sub>3</sub>Al 多孔管成功应用于 IGCC 技术中的高温气体净化,荣获 2011 年美国 ASTM 协会工程材料成就奖。西北有色金属研究院在“863”项目支持下,研究了高 Al 含量 Ni 基和 Fe 基合金多孔材料,并通过洁净成形和高温预氧化技术,显著提高了金属多孔材料高温复杂气氛耐蚀抗力(图 2), Ni-Cr-9Al 预氧化 10 h 后, 450℃ 大气气氛腐蚀增重为 0.653 μg/(cm<sup>2</sup>·100 h), 3% H<sub>2</sub>S 气氛腐蚀增重为 0.0868 mg/(cm<sup>2</sup>·100 h)。

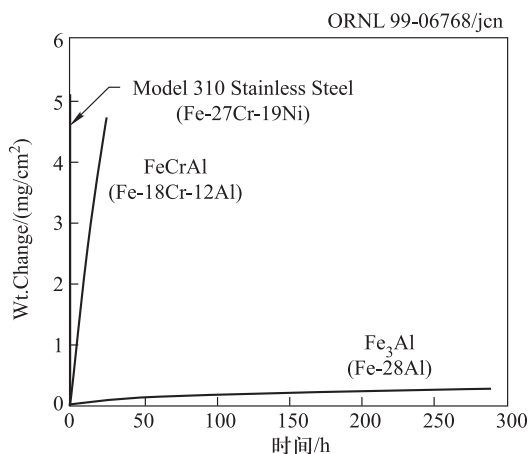


图 1 不同合金在 450℃、3% H<sub>2</sub>S 气氛下的腐蚀曲线

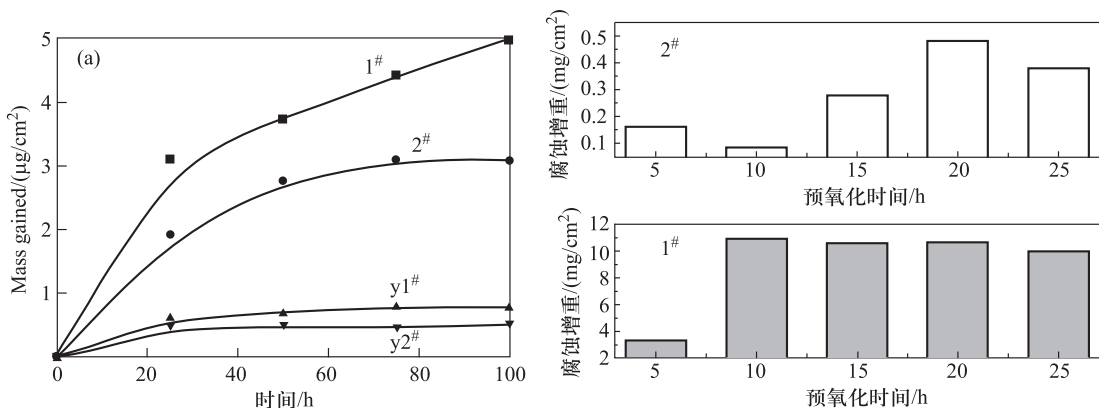


图 2 Ni-Cr-Fe-Al 合金的腐蚀曲线

(a) 450℃ 大气; (b) 450℃, 3% H<sub>2</sub>S 气氛

1<sup>#</sup> Ni-Cr-Fe-4.5Al; 2<sup>#</sup> Ni-Cr-Fe-9Al; y1<sup>#</sup> 1<sup>#</sup> 预氧化; y2<sup>#</sup> 2<sup>#</sup> 预氧化

### 三、金属微孔膜材料

早期的粉末冶金多孔材料多为单一无序孔结构,孔径在微米级范围,过滤精度为 2 ~ 50  $\mu\text{m}$ ,主要用于液体和气体的粗滤。

近年来,随着金属多孔材料应用领域的拓展和研究的深入,梯度孔结构金属膜材料的研究和开发应运而生。金属膜材料的出现使金属多孔材料朝高精度、大流量方向发展,国外 GKN 公司、MOTT 公司、PALL 公司和凯发集团相继开发了多种多孔金属微滤膜,其中最具代表性的金属微滤膜是 GKN 公司的金属膜和凯发集团的 FerroCep™ 膜。GKN 公司的金属膜是采用亚微米级甚至纳米级的金属粉末利用粉末湿法喷涂技术成形,通过烧结在多孔管外壁制得亚微米级的金属膜,其关键技术在于亚微米级甚至纳米级的金属粉末制备和金属膜层的成形、烧结。凯发集团的 FerroCep™ 膜是采用溶胶凝胶法在不锈钢多孔管内壁复合一层 100 nm 厚的  $\text{TiO}_2$  膜,其关键技术是  $\text{TiO}_2$  和不锈钢多孔管的复合技术。国内金属微滤膜的研究始于 20 世纪 90 年代,主要研究单位包括西北有色金属研究院和钢铁研究总院等,经过多年的努力同样取得了长足的进步,如西北有色金属研究院开发了具有自主知识产权的离心分级沉积成形技术、膜层控制技术和整体多台阶保温烧结技术,成功制备出了  $\Phi 60 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$  金属内壁膜管,其过滤精度为 0.3  $\mu\text{m}$  (过滤效率为 99%),透过性能是常规金属多孔材料的 3 倍。表 1 为目前国际上金属微孔膜生产的主要单位、制备技术及产品规格性能。

表 1 国际上制备金属微孔膜的主要单位、制备技术、产品规格性能

公司及品牌	过滤精度/ $\mu\text{m}$	结构、尺寸	制备技术
GKN 公司 吉凯恩金属膜	0.3, 0.5	外壁细孔管 $\Phi 60 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$	粉末湿法喷涂
凯发集团 FerroCep™ 膜	0.2	内壁细孔管 $\Phi 19 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$	溶胶凝胶
Mott 公司 HiFlow™ Nickel 膜	0.1	内壁细孔管 $\Phi 10 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 膜管	溶胶凝胶
Pall 公司 PSS 金属膜	0.3	外壁细孔管	粉末挤压烧结
西北有色金属研究院 金属膜	0.3	内、外壁细孔管 $\Phi 60 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$	粉末湿法喷涂或离心沉积

图 3 为典型的金属膜材料显微组织。金属多孔基体与金属、陶瓷、有机高分

子等材料复合后,既可以发挥金属多孔材料可焊接密封的特点,还可以更进一步提高过滤精度,如与高分子材料复合,其过滤精度可提高到纳滤水平,与致密钯膜复合可实现氢气的提纯。

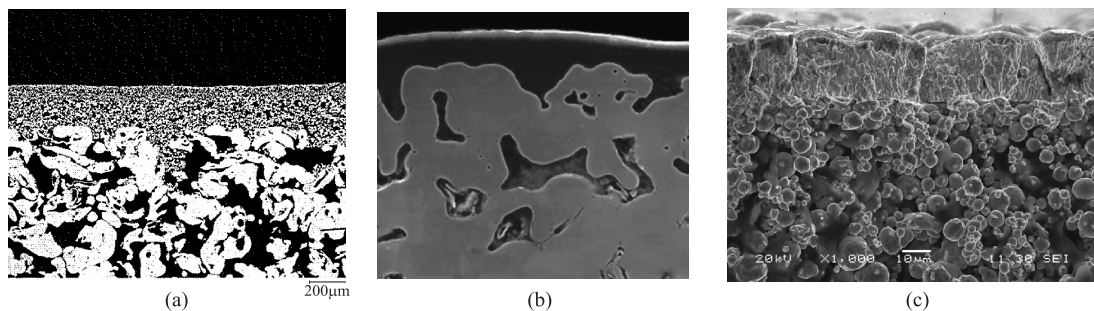


图3 金属膜材料纤维组织

(a) 微滤膜;(b) 金属/陶瓷复合膜;(c) 金属复合 Pd 膜

图4为金属微滤膜与常规多孔材料过滤性能对比图。从图中可以看出,通过梯度孔结构的适配设计,在保证流体阻力变化不大的情况下有效提高了过滤精度。99%过滤效率时的过滤精度为 $0.3\ \mu\text{m}$ ,透气系数达到 $200\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。

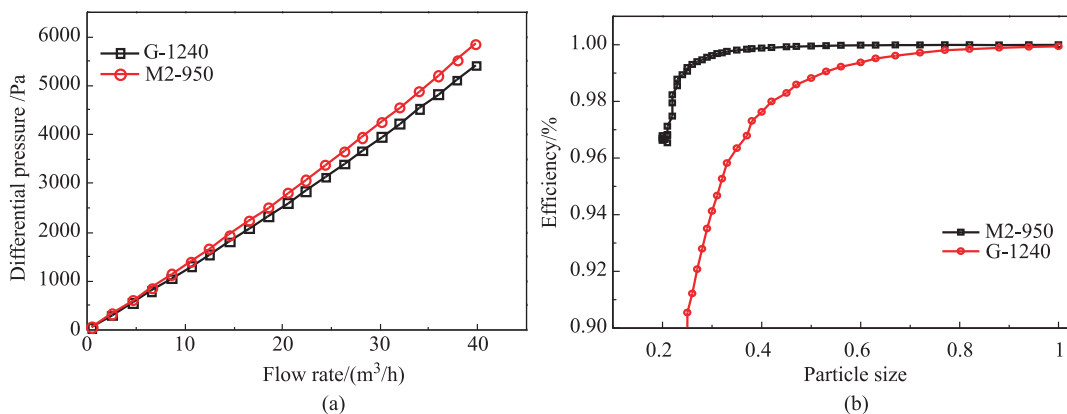


图4 金属微滤膜与常规多孔材料过滤性能对比

(a) P-Q 曲线;(b) 气体中的过滤精度

M2-950. 膜;G-1240. 常规多孔

#### 四、有序孔结构金属多孔材料

随着快速成形技术的发展,有序孔结构金属多孔材料得到了快速发展。快速成形技术基于离散-堆积的原理,以数字模型直接驱动成形设备快速制造任意复杂形状的三维物理实体<sup>[9-10]</sup>。金属粉末多孔材料制备的快速成形技术包

括粉床激光熔化技术(SLM)和粉床电子束熔化技术(EBM)。近年来,西北有色金属研究院在国内率先开展了粉床电子束熔化成形技术研究,并与国内相关单位合作开发了我国第一台电子束快速成形设备,重点进行了电子束快速成形多孔钛合金的研究工作,成功开发了生物医用双峰孔结构多孔钛合金和航空航天用轻质有序孔结构多孔钛合金。

### (一) 成形工艺对孔结构的影响

电子束成形过程中可以通过调整电流强度、成形温度、扫描速度等工艺参数获得不同孔结构的多孔体。采用低成形温度、低束流强度和高扫描速度的工艺1,就可快速成形出既具有有序宏观大孔,同时孔壁上也有因不完全致密烧结而形成的细小微孔结构的双峰孔结构多孔体(图5)。而采用高成形温度、高束流强度和低扫描速度的工艺2,则可制备出孔筋完全致密的有序多孔体(图6)。通过力学性能分析(表2),具有双峰孔结构特性的多孔结构较致密孔筋多孔结构的强度和弹性模量要低,但多孔壁上的小孔使表面积增大,有利于细胞和骨生长因子容易到达、固着于表面上,并沿小孔的表面或空隙攀附生长,适用于医学植入、生物制药等领域。而孔壁致密的有序多孔结构由于具有相对较高的强度,更适用于航空航天、能源环保等轻质结构件。

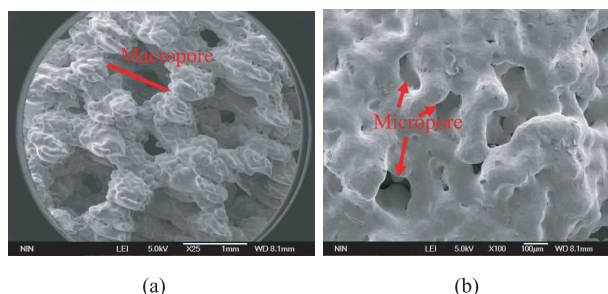


图5 工艺1形成的双峰孔结构多孔体

(a) 宏观大孔结构;(b) 孔壁上的微孔

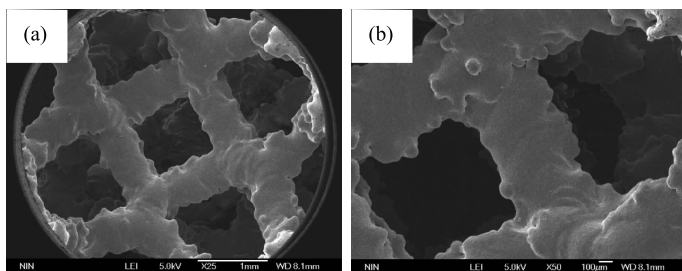


图6 工艺2形成的致密筋孔结构多孔体

(a) 宏观大孔结构;(b) 放大的孔筋



表 2 多孔结构的成形工艺及对应的力学性能

类别	孔隙率/%	压缩强度/MPa	弹性模量/GPa
工艺 1	80	8.2	0.4
工艺 2	80	12.5	2.3

## (二) 孔结构对力学性能的影响

孔结构能决定多孔体的最终力学性能,所以需要针对所需力学性能对孔的类型、孔径尺寸、孔壁厚度及孔隙率等进行设计。图 7 是利用电子束快速成形技术制备了三种不同孔结构单元的多孔体。1 号孔单元为直角单元孔结构,2 号孔单元为菱形孔结构,3 号孔单元为孔壁平滑无尖角的类人骨结构。力学性能测试结果表明(表 3):在孔隙率接近的情况下,1 号和 2 号孔结构单元的样品相对于 3 号样品,模量略有降低但强度降低较明显,这主要由于力学性能对孔隙形状敏感,不规则孔隙的尖锐部分往往是应力集中区,由此降低材料的强度和塑性在外载荷作用下,三叉界面处会发生高度应力集中和局部应变,微裂纹会首先在该处形成,超过一定程度就会引起断裂的发生。所以 3 号类似于真实人骨的单元结构更适用于需要承力的结构材料。

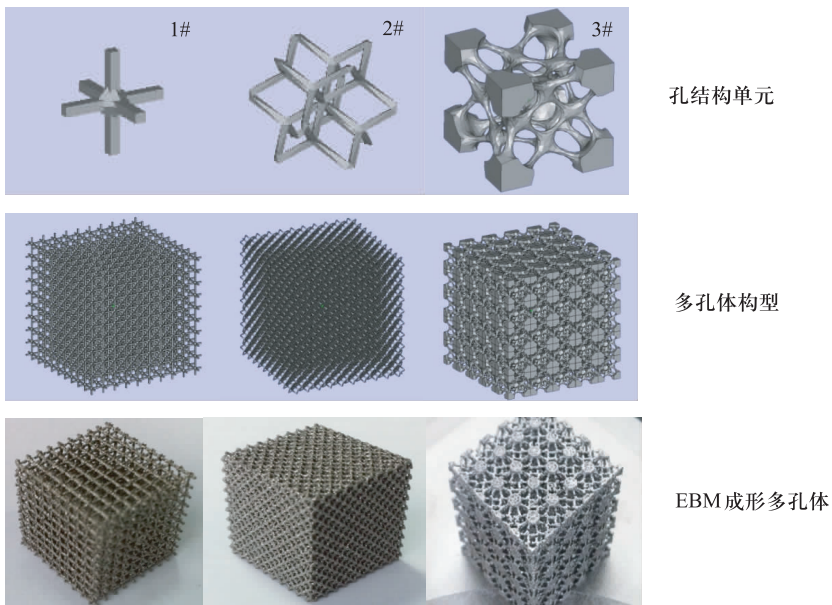


图 7 三种孔结构单元模型及成形样品

表 3 不同多孔结构力学性能

样品编号	孔单元类型	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	孔隙率/%	模量/MPa	抗压强度/MPa
1	1#孔单元	1.45	70	536.6	12.6
2	2#孔单元	1.48	68	453.2	5.7
3	3#孔单元	1.51	66	630.4	30.3

## 五、孔结构表征技术

粉末冶金多孔材料的孔结构主要采用孔径及其分布进行描述,而孔径则利用最大孔径、平均孔径与等效孔径来表征。孔径与孔径分布是粉末冶金多孔材料最为重要的特征,其测量方法概括起来有直接法和间接法<sup>[11]</sup>。直接测量法是直接观测多孔材料孔径的大小,包括显微镜观测法、扫描电镜照相-计算机图像分析法等。间接测量法是利用与孔尺寸有关的物理现象和参数,将孔径视为毛细管孔径后计算出的等效孔径。此类测试方法主要包括 X 射线小角度散射法、气泡法、液体置换法、汞压法、气体吸附法、透过法、气体扩散法、过滤法、探针分子法和量热测孔法。其中有些方法可以测试多孔材料的最大孔径、最小孔径、平均孔径、孔径分布,有些方法只适用于个别性能的测试。上述粉末冶金多孔材料孔结构表征方法都是基于毛细管假设下的物理性能检测,将孔隙简化为圆,将孔通道简化为直管,即所谓的“圆-直管模型”,检测得到的孔径和孔径分布等结果为等效值,而且不同检测方法得到的结果差异较大,也难以反映孔隙形貌、孔的弯曲程度等特征。

在孔结构表征方面,西北有色金属研究院金属多孔材料国家重点实验室首次将分形理论及算法设计用于表征粉末冶金多孔材料的内部结构,依据分形理论及算法设计,结合计算机图形处理技术建立了孔隙形貌图像的处理方法和描述孔形貌特征的分形分析方法。在国际上首次提取“锐度因子”和“形状因子”两个关键特征参量表征孔隙形貌,以孔隙的“形貌因子”为标度对象,用分形几何理论研究孔隙的形貌特征,可实现孔结构的准确表征(图 8 和图 9)。本实验室系统研究了分形维数的影响因素(孔隙度、放大倍数、分辨率、阈值、粉末颗粒形貌及粒度分布),获得了孔形貌分形维数与孔隙度、放大倍数间的定量关系,确定了金属粉末多孔材料的无标度区间,建立了透气系数、体积孔隙度和面孔隙度与孔形貌分形维数的函数关系,计算得到体积孔隙度和透气系数的预测值与实验值吻合良好,可实现粉末冶金多孔材料对渗透性能的准确预测<sup>[12-15]</sup>。

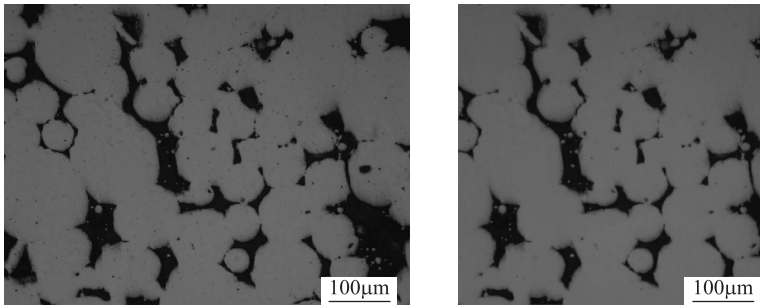


图8 提取孔隙边界前后的结果对比(球形粉末)

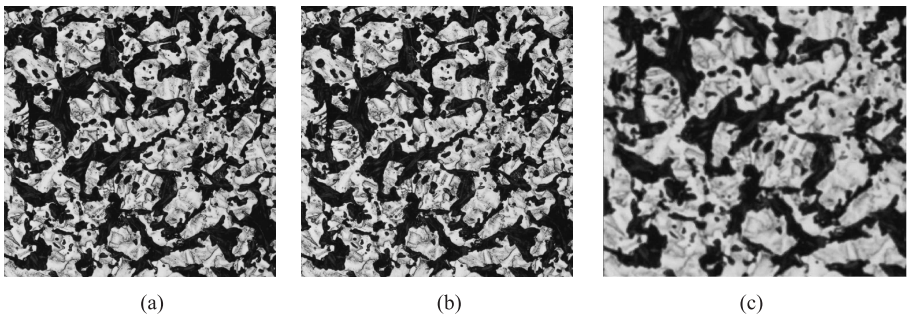


图9 提取孔隙边界前后的结果对比(不规则粉末)

## 六、结语

粉末冶金多孔材料是一类非常重要的结构功能一体化材料,在能源环保、冶金化工、航空航天、核工业等领域具有广阔的应用前景。孔结构是该材料实现大规模应用的关键因素之一,孔结构的形成与控制、孔结构表征与评价是粉末冶金多孔材料研究的重要方向。

## 参考文献

- [1] 宝鸡有色金属研究所. 粉末冶金多孔材料. 北京:冶金工业出版社, 1977.
- [2] 奚正平,汤慧萍. 烧结金属多孔材料. 冶金工业出版社,2009.
- [3] 汤慧萍,张正德. 金属多孔材料发展现状. 稀有金属材料与工程,1997, 26(1):1-6.
- [4] 汤慧萍,谈萍,奚正平,等. 烧结金属多孔材料研究进展. 稀有金属材料

与工程,2006,35(S2):428-432.

[5] 王建,汤慧萍,邢建东,等. Fe-Al 金属间化合物研究概况与发展方向. 稀有金属材料与工程,2011,40(S2):545-549.

[6] 江焱. TiAl 金属间化合物多孔材料的制备及应用. 长沙:中南大学,2008.

[7] 高海燕. Fe-Al 金属间化合物多孔材料的研究. 长沙:中南大学,2009.

[8] 吴靓,贺跃辉,董虹星. Ni-Al 金属间化合物多孔材料的研究. 粉末冶金材料科学与工程,2009,14(1):52-56.

[9] 贺卫卫,贾文鹏,刘海彦,等. 快速成形技术在金属多孔材料制备中的应用研究现状. 稀有金属快报,2008,27(8):1-6.

[10] Heintl P, Muller L, Korner C, et al. Cellular Ti-6Al-4V structures with interconnected macro porosity for bone implants fabricated by selective electron beam melting. Acta Biomaterialia,2008(4):1536-1544.

[11] 张清,张正德,魏海荣. 多孔材料过滤精度表征方法. 过滤与分离,2000,10:33-37.

[12] Tang H P, Wang J Z, Zhu J L, et al. Fractal dimension of pore-structure of porous metal materials made by stainless steel powder. Powder Technology,2012(217):383-387.

[13] Tang H P, Zhu J L, Xi Z P, et al. Impact factors of fractal analysis of porous structure. Science in China Series E: Technological Sciences,2010(53):348-351.

[14] 邸小波. 金属多孔材料孔结构分形表征研究. 沈阳:东北大学,2008.

[15] 奚正平,朱纪磊,汤慧萍. 一种多孔材料孔结构分形维数的计算方法. 专利号:ZL 200810232611.3.



**汤慧萍** 博士,教授,博导。西北有色金属研究院副总工程师,金属多孔材料国家重点实验室常务副主任。国务院特殊津贴专家,陕西省“三秦学者”特聘专家,全国有色金属行业劳动模范。主要从事金属多孔材料,难熔、稀有金属粉末冶金等方面的研究与开发。主持或参加国家级科研项目 20 余项,获省部级以上科技奖 12 项。获授权发明专利 11 项,修订国标 3 项,发表学术论文 122 篇,合著专著 3 部。将部分成果进行转化,应用于我国洁净煤、核能、航天

等领域,促进了相关行业的技术进步。现担任中国有色金属学会粉末冶金与金属陶瓷学术委员会副主任委员,中国机械工程学会粉末冶金专业委员会副主任委员,中国钢协粉末冶金协会副理事长。

# 铜及铜合金粉末产业与技术发展现状及展望

汪礼敏 等

北京有色金属研究总院 有研粉末新材料(北京)有限公司

**摘要:**本文介绍了近几年国内外铜及铜合金粉末产业和技术的发展现状,分析了我国与国外先进水平的差距以及国内目前行业在生产技术、装备和市场等方面存在的问题,并展望了今后的行业发展。

**关键词:**铜及铜合金粉末;发展现状;生产技术;行业发展

## 一、应用现状

随着粉末冶金(powder metallurgy, PM)技术的不断进步,制备的粉末冶金零部件性能越来越接近常规机械加工制备的零部件,甚至达到或超过后者的性能,具有近净成形、成本低等特点,可广泛应用在汽车、家电、工具、机械、航空航天等诸多技术工程领域。此外,由于粉末冶金工艺特点,还可以生产许多其他工艺不能制备的产品,如含油轴承、金刚石工具、碳刷、摩擦材料等。在粉末冶金领域,铜及铜合金粉末的用量仅次于铁粉,主要用于含油轴承、摩擦材料、金刚石工具、电碳、导热、触点材料、化工催化剂、射孔弹等<sup>[1-3]</sup>。图1为我国铜及铜合金粉末的应用领域比例图。

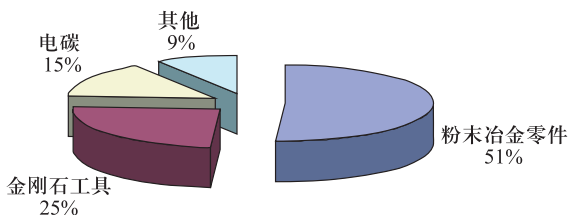


图1 我国铜及铜合金粉末的应用领域比例图

粉末冶金零件在汽车、家电上的应用越来越广泛,汽车和家电等产量的增长带动了粉末冶金零件等产品需求量的增长,2011年汽车和家电行业的铜粉用量达到约16 000 t,主要应用于铁铜基零部件(铁基结构件、含油轴承、铜基结构

件)。汽车领域是粉末冶金行业的最大市场,带动了粉末冶金汽车零件产业高速发展。中国目前轿车(乘用车)使用粉末冶金零件车均 5 kg,远远低于欧洲 14 kg、日本 16 kg、美国 18 kg 的水平。据中国汽车工业协会统计,2011 年中国的汽车产量为 1863 万辆,位居全球第一。“十二五”期间如果汽车按照最低的 5% 增长速度来预测,到 2015 年我国的汽车年产量将超过 2300 万辆,汽车保有量达到 1.5 亿辆<sup>[4]</sup>。如果按年产 2300 万辆车计算,加上保有量汽车粉末冶金零件的更换,每辆汽车粉末冶金制品的用量达到欧洲水平,我国全年汽车粉末冶金零件用量将达 45 万 t 以上,其中铜及铜合金粉末用量将在 3.2 万 t 以上。

我国已经成为世界金刚石工具生产大国,其产量的 1/3 用于出口,生产企业主要分布在河北省石家庄市、湖北省鄂州市、江苏省丹阳市、福建省泉州市及广东省佛山市等地,这些地区金刚石工具的产量占到全国总产量的 60% 以上,该行业年消耗铜及铜合金粉末量约 9000 t。在摩擦材料行业中,铜粉主要用于生产轿车、货车和工程车辆的各种摩擦片,每年消耗在 5000 t 左右。碳刷生产企业主要分布在上海、浙江省温州市、江苏省和河北省任丘市等地。在过去的几年中,用于碳刷的铜粉消费量一直增长较快,年消费电解铜粉总量超过 4000 t。

## 二、国内外铜及铜合金粉末的产业现状

铜及铜合金粉末的应用不断拓展,产品种类日益丰富,主要包括电解铜粉、雾化铜及铜合金粉末(球形、类球状、片状)、扩散部分合金化合金粉末(青铜、黄铜、渗铜等)、包覆粉末(Cu/Fe、Cu/C、Ag/Cu)、超细(纳米)铜粉。主要制备工艺包括电解、水/气雾化、扩散法、湿法冶金、物理法(气流破碎、球磨)等<sup>[3-8]</sup>。近十几年来,国内的铜及铜合金粉末年均增长率在 25% 以上,达到世界第一。2011 年,国内的铜及铜合金粉末产量约 43 000 t,居世界第一。图 2 为国内铜及铜合金粉末近四年的产量比较。图 3 为国内铜及铜合金粉各种工艺生产的产品比例图。其中电解、雾化为主要生产方法,约占总产量的 90%<sup>[1-3]</sup>。

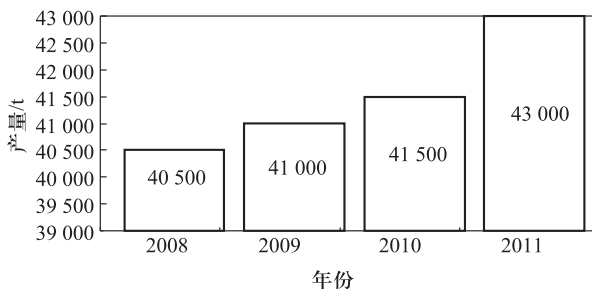


图 2 我国铜及铜合金粉末近四年的产量比较<sup>[1-3]</sup>

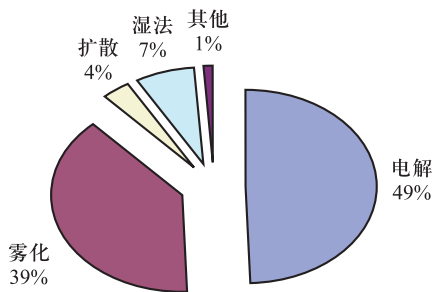


图3 国内铜及铜合金粉各种工艺生产的产品比例图

目前我国 50 多家生产企业生产铜及铜合金粉末,分布在北京、上海、重庆、天津、甘肃等 17 个省(直辖市),年产销量超过 3000 t 的企业 9 家:有研粉末、重庆华浩、金川集团、苏州福田、中科铜都、安徽旭晶、衡水润泽、苏州元磁、上海巨联等。其中有研粉末,产能 15 000 t/a。

电解铜粉具有纯度高、成形性好、呈树枝状等特点,广泛应用于粉末冶金零部件、金刚石工具、电碳等领域,尤其是在电碳、冷压金刚石锯片、部分 PM 零部件等领域中,由于其特有的性能是其他铜粉所无法代替的。目前,国内电解铜粉有 25 家生产企业,分布在北京、上海、重庆、天津、甘肃等 14 个省(直辖市)<sup>[1-3]</sup>,产量 2 万多吨,约占世界总产量的 40%。有研粉末、金川集团、重庆华浩、苏州福田、天津瑞尔普公司等电解铜粉产量占 90%,其中有研粉末公司的产量在国内排名第一、世界前三,产能达到了 10 000 t 以上。

雾化工艺是当今铜及铜合金粉生产技术的发展趋势。该工艺以回收的废铜合金零件和金属锭为原料,进行精炼工艺,然后通过雾化介质(水/高压气体)将熔体破碎成粉,再采用还原后处理和分级工艺获得松装密度和粒度组成可调的铜合金粉,成品粉末具有良好的流动性和化学稳定性,适用于粉末冶金自动化生产应用。自 20 世纪 70 年代开始,金属雾化制粉已成为各先进国家竞相研究的热点和关键技术。与其他制粉方法,如化学法、电解法、机械法等相比,雾化法具有合金化程度高、成分均匀、生产效率高、成本低、无污染等许多优点,因而成为铜及铜合金粉末重要的生产方法。预计 2015 年世界铜及铜合金粉末制备方法中,雾化及雾化氧化还原(AOR 法)粉末将占 60% 以上。国内雾化铜及铜合金粉末生产厂家有 50 多家,分布在浙江、河北、北京、上海、重庆、甘肃等 20 余个省(直辖市)。产量大于或等于 1000 t 的有 6 家:中科铜都、安徽旭晶、衡水润泽、苏州元磁、绍兴吉利来、上海巨联、有研粉末<sup>[1-3]</sup>。

部分合金化 CuSn 扩散粉末由于具有成形性好、成分均匀一致等优点,避免了雾化合金粉末成形性差、混合粉末容易产生偏析等缺点,广泛应用于含油轴



承、金刚石工具等领域。有研粉末公司年产量约 1000 t,已经达到国外 SCM、Fukuda、Nippon 等公司同类产品水平。

利用化学置换法生产的铜包铁粉,铜含量一般为 15% ~ 22%,其核心是金属铁颗粒,外表面包覆一层铜,可为粉末冶金产品提供良好的铁铜金属结合,使被保护的核心金属铁颗粒按特定要求组成并且无偏析,广泛用于制造粉末冶金含油轴承、金刚石制品中的黏相材料以及摩擦材料。其主要特点:无铅、抗冲蚀性、低成本、降低粉末冶金产品的重量等优点<sup>[9-11]</sup>。图 4 为铜包铁粉的微观形貌。铜包铁粉可完全或部分地替代铜粉、青铜粉,铁铜混合粉等传统粉末,尤其是其低廉的价格。从 2005 年开始,铜包铁粉末得到了大量的应用,目前需求量在 4000 t 左右,生产厂家有近 10 家<sup>[2,3]</sup>。

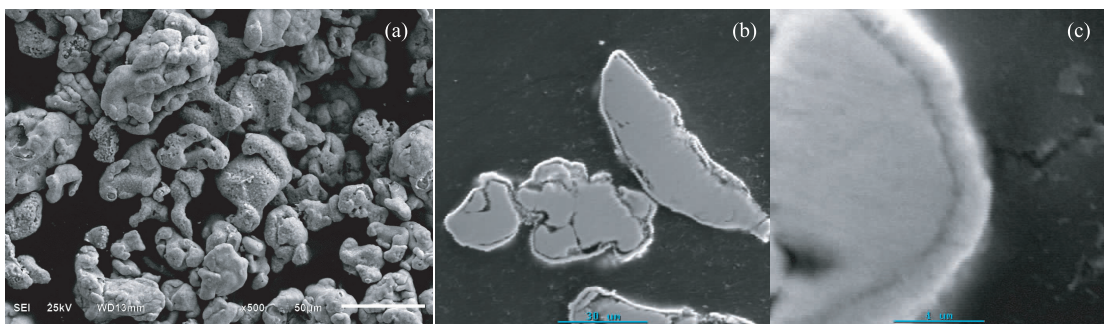


图 4 铜包铁粉的微观形貌

(a) 铜包铁粉的 SEM 照片;(b) 铜包铁粉的剖面金相照片;(c) 铜包铁粉的剖面金相照片

2011 年,世界铜及铜合金粉末的总产量近 110 000 t。其中,亚洲 60 000 t;北美 20 000 t;欧洲 25 000 t;其他 5000 t。图 5 为世界铜及铜合金粉末产量分布图。

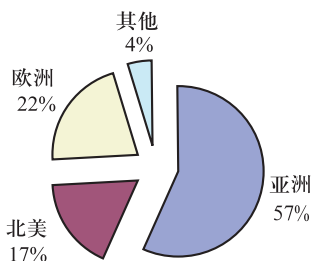


图 5 世界铜及铜合金粉末产量分布图

目前,国外电解铜粉主要生产厂家为俄罗斯的 GGP 公司、日本的 Nippon 公司和 Fukuda 公司、意大利的 Pometon 公司。欧洲的 Ecka 公司和 Makin 公司,北

美的 SCM 公司、Acupowder 公司和 Chemet 公司主要以雾化法为主,产量都在 5000 t 以上<sup>[1~3]</sup>。表 1 为 2011 年铜及铜合金粉世界生产厂家及产能情况。图 6 为 2011 年世界铜及铜合金粉末生产厂家产量比例图。

表 1 铜及铜合金粉世界生产厂家及产能情况

生产厂家	国家	制粉方法	产能/t
Makin metals	英国	雾化	5000
Ecka	德国	雾化、电解	12 000
GGP	俄罗斯	电解	10 000
Poudmet	法国	雾化	6000
Acupower			18 000
SCM	美国	雾化	15 000
Chemet			12 000
Fukudn		雾化	15 000
Nippon	日本	电解	5000
Changsung	韩国	雾化	5000
有研粉末		雾化、电解	13 000
重庆化浩		电解、雾化	6000
金川	中国	电解	4000
中科钢都		雾化	4000

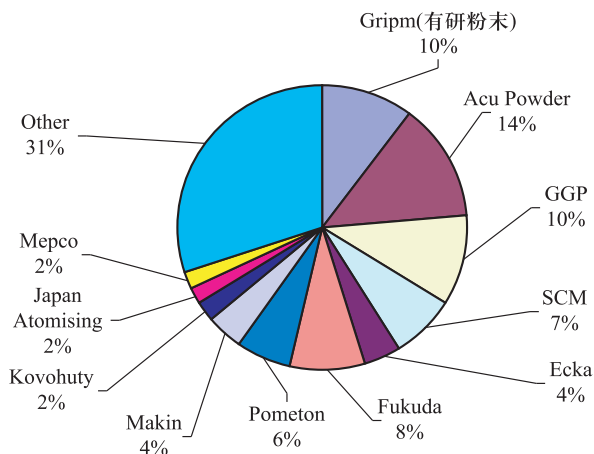


图 6 2011 年世界铜及铜合金粉末生产厂家产量比例图

### 三、国内外差距

经过近 10 年的快速发展,国内铜及铜合金粉末行业整体水平有了较大的提高。但同国外相比尚存在以下问题:生产厂家多,规模小、档次低,急需整合;环保节能技术亟待提高;自动化程度不高;自主创新能力不足,缺乏高端产品制造技术,竞争力弱;国外企业的进入,竞争压力增加;行业的无序竞争导致企业微利或亏损。国内外的具体差距,现按粉末种类分述。

#### (一) 电解铜粉

在电解铜粉方面,以有研粉末、重庆华浩为代表的企业,在生产工艺、装备、产品规格、环保等方面逐步达到国外先进水平。重庆华浩公司在国内率先开发出自动刮粉装置,实现了刮粉的自动化,降低了工人的劳动强度,提高了产品的稳定性,开发出大型免维护树脂整体电解槽。天津瑞尔普公司开发了  $0.8 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$  的低松比电解铜粉,已经批量生产。有研粉末公司在电解铜粉产业技术方面:通过优化电解工艺和电解液浓度,并对电解整流设备实现自动控制和节能设计,电解电耗降低 15% 以上,硫酸消耗降低 20% 以上,实现了零排放;发明了一种连续电解制粉方法及装置,将产量提高 10% 以上,稳定了产品质量;在高纯、低铅、含有轴承专用铜粉等方面进行开发,制备出最低铅含量为 10 ppm 的电解铜粉,达到国外同类产品先进水平;采用逆流洗涤的方法可以减少 40% 以上的用水量,提高了铜的回收率大于或等于 99.8%;成功开发出  $0.6 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$  的低松比电解铜粉生产工艺,建设了年产 2000 t 的电碳用的低松比生产线,完善了  $0.6 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$  电解铜粉系列化,成为国内铜粉产品系列最全的生产商。

电解法制备铜粉属于传统的粉末制造工艺,至今已有 100 多年的发展历史。随着粉末冶金工业以及军备需求的大幅增长,致使世界上的各大强国加强了粉末原料以及粉末应用工艺的研究,促使粉末制备的技术不断升级,技术含量逐渐增加。我国从 1949 年新中国成立以来通过前苏联援建等方式,才逐渐开始相关工艺的研究及工业建设,技术相对落后,而且工业基础较为薄弱。虽然我国从起步到现在已有 60 余年的发展,但是电解铜粉的工艺研究及工业生产与国外同行相比仍然有较大的差距。这些差距主要体现在以下三个方面。

(1) 制造能耗相对较高。国外企业通过电解液组成、电解工艺等工艺研究和工业实践,大幅降低单位铜粉的电能消耗,在成本方面具有一定的优势。而目前国内生产工艺产生的残板率较高,且残板需要经过重新熔炼、浇注、泡板等工序重新做成阳极板方可再重复利用,因此浪费了大量的能源、人力和物资。

(2) 装备水平低、产品稳定性较差。国外电解铜粉的制造已实现了自动化

连续生产,各工序参数采用自动控制技术,减少了人为操作带来产品性能的波动。而我国目前生产线自动化程度较低,大部分工序仍然维持着人工操作,造成一方面工序参数稳定性相对较差,另一方面操作失误时有发生,容易产生大量浪费和发生质量事故。

(3) 缺乏高端产品的制造技术。虽然国内电解铜粉的产量较大,但是大部分产品都集中在附加值不高的中低档的产品上,对于高端场合应用的电解铜粉仍然由国外实力较强的企业垄断。例如,在电碳制品、高铁受电弓滑板等工业应用中的松装比重为  $0.6 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$  的低铅、低铁、高纯以及抗氧化性强的具有非常发达树枝状电解铜粉。长期以来,我国的电解铜粉只在价值链低端与国外企业竞争,而且近几年来国外企业也逐渐开发一些中低端产品,并且采用来华建厂的策略(如日本 Fukuda 公司)蚕食中国电解铜粉市场。这使得我国电解铜粉行业的竞争更加激烈、利润水平走低。

## (二) 雾化铜及铜合金粉

目前,国内用于粉末冶金零部件的低松比铜及铜合金粉生产方法主要是电解法和扩散法,如用于微型含油轴的松比在  $2.4 \text{ g/cm}^3$  左右的  $\text{CuSn10}$ ,其原料主要采用电解铜粉。然而,以电解法为主体的铜合金粉制造工艺,生产 1 t 铜合金粉总耗电量达  $3800 \sim 4200 \text{ kW} \cdot \text{h}$ ,而采用雾化法通过调整雾化参数,可以制备松比小于或等于  $2.7 \text{ g/cm}^3$  的铜粉,能部分取代电解铜粉,其耗电量仅为  $2000 \text{ kW} \cdot \text{h}$ ,每吨可节电  $1800 \sim 2200 \text{ kW} \cdot \text{h}$ ;另外,雾化制备工艺环保避免了电解工艺过程中对环境存在的污染。美国 SCM 公司、日本福田公司等用水雾化或雾化氧化还原法来生产低松比铜及铜合金粉,产能在 1 万 t 左右的规模。近几年国内在雾化技术方面,通过自主开发、引进国外先进设备与技术,雾化水平提高非常快,与国外的差距显著缩小,逐渐成为一种粉末主流制备工艺。有研粉末公司雾化粉末年产量约 2000 t 以上,年产能达 4000 t 以上,已经达到国外 SCM、Fukuda、Nippon 等公司同类产品水平。国内在雾化技术、喷嘴设计和雾化设备、自动化程度等方面,同国外先进水平相比,还存在一定的差距,生产能耗高,产品质量不稳定。粉末后续加工改性技术有待于进一步研究开发,如催化剂、热导材料、片状仿金粉等铜基粉末,国外生产技术已经成熟。

## (三) 扩散预合金化粉末

国外对铜预合金粉末的研究起步较早,如瑞典的赫格拉斯早在 20 世纪就用扩散法制备了铁铜镍预合金粉末,并取得了专利技术;低噪声含油轴承用  $\text{CuSn10}$  扩散粉末生产技术,在美国、日本等工业发达国家已是一种较成熟的技术。

术。但其对制造该扩散粉末的工艺、技术、装备严格保密。著名的德国飞羽公司率先研制出的部分合金化 CuSn10 扩散粉代替雾化工艺生产的完全合金化 CuSn10 粉末,显著地提高了金刚石工具的生产效率和使用寿命;国外 SCM、Acupowder 等公司用扩散法制备的渗铜粉已经实现批量化、系列化生产,并在我国占据大部分市场份额。

国内由于技术和装备水平落后,虽然有的单位对扩散法制备铜预合金粉末进行多年的实验研究,但一直没有解决产品质量和产品稳定性等技术问题,不能满足粉末冶金制造商的使用要求。有研粉末公司作为国内最大的铜及铜合金粉末的生产厂家,近年来对该系列粉末展开了系列化研究,取得一定的进展,使扩散法制备的铜预合金粉末正逐渐占据国内市场。

#### (四) 包覆粉末

铜包铁生产技术在国内外已成熟,应用逐年增加。生产工艺采用铁粉、硫酸铜置换生产,废液中含有大量的硫酸铁,需要进行废水处理<sup>[9,10]</sup>。部分小企业为了降低成本,直接将废水排放,污染环境。因此,需要开发一种“综合利用”的铜包铁生产方法,避免对环境的污染,降低生产成本<sup>[3]</sup>。

铜包石墨粉广泛应用于高档石墨碳刷电极、触头材料、自润滑轴承、金刚石干切锯片,特点是石墨的分布更加弥散均匀,增强了金属与石墨间的界面结合,促进了材料的烧结过程,提高综合性能;消除石墨大颗粒团聚现象,形成铜的连续空间三维网络,降低材料的电阻率,提高导电性;相对于传统混合法,减少贵金属的使用量<sup>[11]</sup>。图 7 为铜包石墨粉末及制品微观形貌。有研粉末公司 2009 年开始了研究,现达到批量生产,具有每月 200 t 的产能。铜包石墨在国外电碳行业得到了广泛的应用,国内还需粉末厂家与电碳制品厂家共同努力进一步开发。

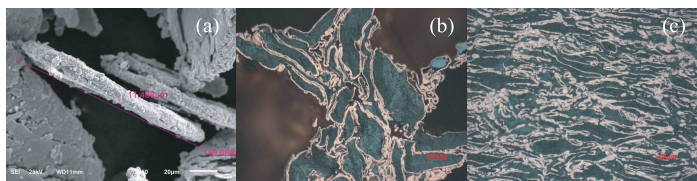


图 7 铜包石墨粉末及制品微观形貌

(a) 粉末 SEM 照片;(b) 粉末剖面金相照片;(c) 压制烧结后的剖面金相照片

## 四、国内铜及铜合金粉末产业及应用的发展方向

国内铜及铜合金粉末生产的发展方向应主要在以下几个方面:开发电解铜

粉节电、节水、闭路循环的绿色环保生产工艺;完成低松比电解铜粉和高低松比水雾化粉末产业化;研究应用于金刚石胎体粉末高性能铜合金粉末;湿法冶金方法的绿色环保生产工艺;实现高档铜合金粉末的产业化,如片状仿金粉、MIM 用粉、超细粉末、铜和非金属复合粉末。另外,铜粉和铁粉等复合粉末的预合金粘接技术必须突破,替代工艺存在环保问题的湿法制备的铜铁复合粉末,为粉末冶金、金刚石工具等下游产业提供质优价廉的原材料。

国内铜及铜合金粉末应用的领域主要有以下 4 个发展方向<sup>[11-13]</sup>。

### 1. 热管和散热器领域

全球电子散热产品市场 2008 年达到了 59 亿美元,平均每年的增长率为 12%。目前,全球主要电子散热元件厂上集中在中国台湾、日本、美国等地,日本技术最为领先,而中国台湾销售量最大。

热管可以称作热量的超导体,具有热传递速度极快的优点,这种产品主要安装在散热器中,可以有效降低热阻,增加散热效率。与传统的风冷散热器相比,热管散热器具有散热效率高、导热性,无噪声、节能等优点。中国台湾的热管产量最大,月产量为 1200 万支,这类产品产量居世界第一。近几年台资企业纷纷在大陆建厂,纯铜粉在热管应用前景看好。2011 年中国台湾和大陆热管用的纯铜粉达到了 4000 t。

随着电子器件、汽车发动机等散热元件等领域的蓬勃发展,以铜粉为原料,采用注射成型工艺制造的长而薄、复杂外形的鳍状元件大量出现,具有工艺简单、成本低等优点,应用前景广阔。

### 2. 涂料、颜料及印刷

金属颜料涂料、导电橡胶和铜浆料等领域需求大量的铜及铜合金粉末。美术饰品和金属印刷术需要金属颜料,金属颜料仍然是一个巨大的铜粉消费市场。像“发乳白色光银”一样的金属仍然是高端的汽车的时髦色,而且铜色车也在变得比较流行。日本的福田金属箔粉工业株式会社近年来一直在从事开发用铜粉制造的屏蔽电磁的颜色。

### 3. 化工催化剂

超细或片状的铜合金粉末可以应用于生产甲基氯硅烷的催化剂,其成分主要是铜或氧化亚铜,同时含有锌、锡等元素。国内年需求量在 4000 t 以上。美国 SCM 公司是世界上最大的甲基氯硅烷生产用催化剂的厂商。世界上主要的有机硅生产公司,如道康宁、瓦克、拜耳等,均采用 SCM 公司提供的催化剂。

### 4. 其他应用领域

粉末冶金电触头材料、高强高导铜合金(如氧化铝弥散强化铜合金粉末制备的焊接电极)、杀菌的产品、汽车发动机润滑剂、炮弹(破甲装药/燃烧弹等)等。

## 五、结语

我国目前已经成为铜及铜合金粉末生产、使用大国,在生产工艺、装备和技术上都有了较大进步,但同欧洲、美国、日本等发达国家相比,还存在一定的差距。电解和湿法工艺的节能、环保、自动化强的关键技术有待提高;部分替代电解和气雾化法的水雾化粉末制备的关键共性技术和装备亟需开发和应用;铜包铁粉复合粉末湿法替代技术的突破,将继续为粉末冶金、金刚石工具等下游产业提供质优价廉的原材料。

未来几年,国内汽车工业继续平稳增长,铜及铜合金粉末在散热、涂料、颜料、焊接剂、化工催化剂等领域应用的发展以及制造技术、管理水平与国外差距的逐渐缩小,国内铜及铜合金粉末的市场前景看好。

## 参考文献

- [1] 汪礼敏,王林山. 铜及铜合金粉末的现状与发展. 2006 年全国有色金属粉末冶金产业技术创新大会文集,2006:59 - 64.
- [2] 王林山,汪礼敏. 2008 年我国铜及铜合金粉末的现状. 粉末冶金工业, 2008,19(5):45 - 47.
- [3] 王林山,汪礼敏. 2009 年我国铜及铜合金粉末的现状. 粉末冶金工业, 2010,20(5):39 - 41.
- [4] <http://auto.jrj.com.cn/2011/04/1909549766897.shtml>.
- [5] 铜粉及铜合金粉市场看好. <http://newscn.mmimm.com/SRD979243/PENTU.HTML>.
- [6] 铜粉及铜合金粉供应缺口扩大. <http://xhhj.zy35.com/auto/db/detail.aspx?db=998001&rid=69755>.
- [7] 国内铜粉应用及生产现状. [http://www.gzxcl.org/SysHTML/ArticleHTML/5598\\_1.shtml](http://www.gzxcl.org/SysHTML/ArticleHTML/5598_1.shtml).
- [8] 国内铜粉及铜合金粉市场及分析. [http://www.china001.com/show\\_hdr.php?xname=PPDDMV0&dname=NIQMF41&xpos=6](http://www.china001.com/show_hdr.php?xname=PPDDMV0&dname=NIQMF41&xpos=6).
- [9] 张敬国,汪礼敏,张景怀,等. 直接置换法制备包覆型铁铜双金属粉末的工艺研究. 稀有金属,2009,33(6):860 - 864.
- [10] 张敬国,汪礼敏,张景怀,等. 以含铜废液为原料制备铜铁复合粉的工艺研究. 稀有金属,2011,35(3):422 - 427.

[11] 汪礼敏. 铜及铜合金粉末与制品. 长沙:中南大学出版社,2010.

[12] 万新梁. 全球铜及铜合金粉末的生产现状及应用发展趋势. 新材料产业,2009(4):28-36.

[13] 张敬国,汪礼敏,张景怀,等. 铜在粉末冶金领域中的重要性. 世界有色金属,2009(6):32-33.



**汪礼敏** 1986年毕业于四川大学,获学士学位;1989年毕业于北京有色金属研究总院有色金属冶金专业,获硕士学位;2011年毕业于北京有色金属研究总院有色金属冶金专业,获工学博士。1989年至今在北京有色金属研究总院工作,被聘为高级工程师(1994)和教授级高级工程师(2000—);先后任北京有色金属研究总院粉末冶金研究所副所长(1997—2004),有研粉末新材料(北京)有限公司总经理(2004.1—)。

国家科技进步奖评审专家委员会委员,中国有色金属协会专家委员会委员,科技部创新基金项目审评专家,中国钢协粉末冶金分会副理事长,中国机协粉末冶金分会副理事长,《粉末冶金材料科学与工程》、《粉末冶金技术》、《粉末冶金工业》杂志编委。

主要从事金属粉体材料及其制品的设计与工程化研究。主持或参加国家863计划、科技支撑计划、国际合作计划、军工配套及省部级科研项目10余项。建立了国内领先的金属粉末、高性能粉末冶金制品及表面涂层材料研发和工程化基地,研发了30余种预合金粉末产品并实现产业化,填补多项国内空白,创建了亚洲规模最大、技术先进、品种齐全的年产能1.3万t的金属粉末高新技术企业。

在国内外核心期刊和重要国际会议上发表论文40余篇,出版论著2部;申报专利25项(授权13项);获部级科技进步奖10项。2004年被国家国资委授予“中央企业劳动模范”荣誉称号,2008年享受国务院政府特殊津贴,入选“2008年新世纪百千万人才工程市级人选”。





## 附录

## 参会人员名单

姓名	单位	职务/职称
黄伯云	中南大学	院士
屠海令	中国工程院	化工冶金材料工程学部副主任/院士
C. T. Liu	香港城市大学	院士
吕 坚	香港城市大学	院士
葛昌纯	北京科技大学	院士
刘业翔	中南大学	院士
金展鹏	中南大学	院士
谢冰玉	中国工程院	学部一局局长
王爱红	中国工程院	学部一局综合处处长
宋玮玮	中国工程院	学部一局综合处
李元元	吉林大学	校长/教授
刘 敏	广州有色金属研究院	副院长/教授
周科朝	中南大学	副校长/教授
熊 翔	中南大学粉末冶金研究院	常务副院长/长江学者
易健宏	昆明理工大学	副校长/教授
刘 咏	中南大学粉末冶金研究院	副院长/教授
黄卫东	西北工业大学	凝固技术国家重点实验室主任/长江学者
聂祚仁	北京工业大学材料学院	院长/长江学者
杜 勇	中南大学粉末冶金国家重点实验室	国家杰青获得者/长江学者
周武平	中国钢研安泰科技股份有限公司	副总裁/教授级高工
钟景明	西北稀有金属材料研究院	院长/教授级高工
汤慧萍	金属多孔材料国家重点实验室	常务副主任/教授
汪礼敏	有研粉末新材料(北京)有限公司	总经理/教授级高工
邓 玲	成都成量工具集团有限公司硬质合金工具厂	厂长/教授

续表

姓名	单位	职务/职称
曹 阳	东睦新材料集团股份有限公司	副总经理
梁叔全	中南大学材料学院	院长/教授
张忠健	株洲硬质合金集团有限公司/硬质合金国家重点实验室	副总经理/常务副主任
赵中伟	中南大学冶金学院	副院长/长江学者
江 亮	中南大学粉末冶金国家重点实验室	国家千人计划专家/教授
范景莲	中南大学粉末冶金国家重点实验室	国家杰青获得者/教授
周新贵	国防科学技术大学材料学院	教授
李树杰	北京航空航天大学材料学院	教授
罗铁钢	广州有色金属研究院	教授
王兴庆	上海大学材料学院	教授
宋鸿志	天津市通洁科技有限公司	
宋冬冬	湖南伏龙江超硬材料有限公司	
张 斗	中南大学粉末冶金研究院	教授
陈宏霞	中国钢研科技集团有限公司	
张志恒	中国钢协粉末冶金协会	副秘书长
荆 慧	《粉末冶金工业》编辑部	编辑
游 昕	昆明理工大学	博士生
杨 超	华南理工大学	副教授
陆宇衡	华南理工大学	副教授
钱 昭	中南大学粉末冶金研究院	博士生
江 勇	中南大学材料学院	教授
朱啸峰	上海粉末冶金协会	
杨青青	华中科技大学	博士生
陈 珊	华中科技大学	博士生
甘雪萍	中南大学粉末冶金研究院	副教授
刘 晶	赫格纳斯中国有限公司	

续表

姓名	单位	职务/职称
Ola Litstrom	赫格纳斯中国有限公司	
白佳声	上海刀具厂有限公司	总经理
许德美	西北稀有金属材料研究院	教授
张立	中南大学粉末冶金研究院	教授
罗来马	合肥工业大学	博士生
袁勇	莱钢集团粉末冶金有限公司	副总经理
刘祖铭	中南大学粉末冶金研究院	副教授
Heinz Kessel	德国 FCT 公司	
陈越	中国机协粉末冶金协会	顾问
刘惠明	中国机协粉末冶金协会	秘书长
李周	中南大学材料学院	副院长/教授
张妍	中南大学粉末冶金研究院	博士生
王林山	北京有色金属研究院	高工
柳学全	北京钢研高纳科技股份公司	总经理
贺卫卫	西北有色金属研究院	博士生
李国平	莱芜职业技术学院	教授
银锐明	湖南工业大学	教授
罗丰华	中南大学粉末冶金研究院	教授
韩强	金堆城钼业股份有限公司	高工
胡连喜	哈尔滨工业大学材料学院	教授
戴煜	湖南顶立科技有限公司	总经理
赵万军	东睦新材料集团股份有限公司	高工
熊宁	中国钢研安泰科技股份有限公司	副总裁
董帝	中国钢研安泰科技股份有限公司	高工
杨勇	鞍钢粉材	
卜福昌	鞍钢粉材	
丁宁	鞍钢粉材	

续表

姓名	单位	职务/职称
邓 涛	株洲硬质合金集团	高工
蔡一湘	广州有色金属研究院	教授
何新波	北京科技大学	教授
郑东海	华南理工大学机械与汽车工程学院	博士生
李爱坤	中南大学粉末冶金研究院	博士生
肖志瑜	华南理工大学国家金属材料近净成形工程技术研究中心	教授
刘如铁	中南大学粉末冶金研究院	副教授
赵慕岳	中南大学粉末冶金研究院	教授
熊拥军	中南大学粉末冶金研究院	科技办公室主任
邹俭鹏	中南大学粉末冶金研究院	教授

# 后 记

科学技术是第一生产力。纵观历史,人类文明的每一次进步都是由重大科学发现和技术革命所引领和支撑的。进入 21 世纪,科学技术日益成为经济社会发展主要驱动力。我们国家的发展必须以科学发展为主题,以加快转变经济发展方式为主线。而实现科学发展、加快转变经济发展方式,最根本的是要依靠科技的力量,最关键的是要大幅提高自主创新能力。党的十八大报告特别强调,科技创新是提高社会生产力和综合国力的重要支撑,必须摆在国家发展全局的核心位置,提出了实施“创新驱动发展战略”。

面对未来发展之重任,中国工程院将进一步加强国家工程科技思想库的建设,充分发挥院士和优秀专家的集体智慧,以前瞻性、战略性、宏观性思维开展学术交流与研讨,为国家战略决策提供科学思想和系统方案,以科学咨询支持科学决策,以科学决策引领科学发展。

工程院历来重视对前沿热点问题的研究及其与工程实践应用的结合。自 2000 年元月,中国工程院创办了中国工程科技论坛,旨在搭建学术性交流平台,组织院士专家就工程科技领域的热点、难点、重点问题聚而论道。十年来,中国工程科技论坛以灵活多样的组织形式、和谐宽松的学术氛围,打造了一个百花齐放、百家争鸣的学术交流平台,在活跃学术思想、引领学科发展、服务科学决策等方面发挥着积极作用。

至 2011 年,中国工程科技论坛经过百余场的淬炼,已成为中国工程院乃至中国工程科技界的品牌学术活动。中国工程院学术与出版委员会今后将论坛有关报告汇编成书陆续出版,愿以此为实现美丽中国的永续发展贡献出自己的力量。

中国工程院

## 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120