

1994年全国粉末冶金学术会议论文集

难熔金属与硬质合金材料进展

——从第十三届国际普兰西会议看发展动向

邹志强

(中南工业大学)

1 会议概况

四年一度的国际普兰西会议于1993年5月24~28日在奥地利召开,这是粉末冶金材料科学领域难熔金属(W, Mo, Ta, Nb, Hf, Zr, Cr, V)与硬质、超硬材料方面最高水平的全球性学术盛会。来自全球33个国家与地区的专家、学者和工程师以及产业界的人士近500名正式代表参加了这次会议。由25个国家的著名学者组成的大会国际组委会制定的这次会议主题是:高技术的关键——难熔金属与硬质材料。

会议制定的宗旨是:

- (1)进一步密切科学界与工程界的合作与联系。
- (2)重温与重新建立在相应领域工作的粉末冶金科学家与工程师的接触与友谊。
- (3)交流各国科学家、工程师的工作经验和成果。

代表们共提交论文近260篇,内容主要涉及以下几个方面:

- (1)难熔金属及其合金、重合金和触头材料。
- (2)硬质合金、金属陶瓷、陶瓷及其他硬质材料、耐磨材料。
- (3)各种涂层技术和材料表面改性。
- (4)金属基高温材料。
- (5)超细晶粒与纳米硬质合金与硬质材料。
- (6)金属间化合物高温材料。

通过会议交流可以看到有关领域材料科学工艺发展迅猛,除了难熔金属与硬质合金材料科学与工艺的一些传统研究领域继续取得进展外,有几个新的动向值得人们注意:

- (1)高纯、超高纯难熔金属(包括相应的难熔金属硅化物)的冶金工艺愈来愈引起人们的重视。
- (2)金属陶瓷和精密陶瓷等硬质材料向着进一步改进性能、提高可靠性和扩大应用的方面发展。

(3)涂层技术,特别是PVD和低压合成金刚石涂层技术研究十分活跃,迅速发展

(4)超细晶和纳米硬质合金、硬质材料又有不少新进展,有的新工艺已走向了工

应特别指出的是,随着改革开放进展,中国学者更多地走向了国际学术会议的。在国外的中国学者外,来自中国国内各有关单位的中国学者共17人参加了这次。提交论文28篇,论文数仅次于东道国奥地利及其邻国德国,名列第三位。中国难熔金属与硬质材料领域的工作受到了国外同行愈来愈大的重视。

下面,就有关方面的发展,作一简略的综合评述。

2 难熔金属进展

难熔金属研究与进展是本次国际会议涉及的主要领域之一。论文分类如下:难熔金属一般问题 9 篇,钨与钨合金 16 篇,AKS-掺杂钨 14 篇,重合金及钨复合材料 11 篇,钼与钼合金 19 篇,钽、铌及其合金 16 篇,弥散强化高温合金 10 篇,金属间化合物基高温材料 12 篇,其他 17 篇。总计 124 篇,下面分别评述几个方面的重要进展。

2.1 超高纯(UHP)难熔金属制取工艺的发展

近年来,极为重要的一个发展体现在高纯、超高纯难熔金属制取工艺方面。先进的微电子装置的芯片大规模和超大规模半导体集成电路芯片需要采用超高纯难熔金属及其硅化物作为连接层、扩散隔离层和导电层。这是由于它们具有良好的电气特性和极为优异的化学稳定性和热稳定性,这些特性为线宽亚微米级集成电路的结构设计铺平了道路。钨将取代铝用作诸如 64 和 256 兆比特芯片的导电层。

为了在超大规模集成电路芯片中生成导电(涂)层,常需采用溅射法,这就需要提供各种规格的超高纯难熔金属及其硅化物的靶材,包括 W 靶,WSi_x 靶,MoSi_x 靶,TiW 靶,复合靶等。而首先要有制取靶材的超高纯原料粉末。

靶材中形成活动性离子的污染元素的含量和放射性元素铀、钍含量必须极低,否则,会因天然放射性和活动性离子作用使集成电路产生所谓“软错误”(“Soft-errors”)。其中,碱金属、碱土金属和过渡金属元素的残留含量要求低于 0.05ppm,而铀、钍含量要求低于 0.5ppb。

前西德赫尔曼·斯塔克公司(H. C. Stark)早在 1987 年就开始了超高纯材料研究与开发工作[RM1]*。到如今,已经完善了在新生产装置上实现多步骤液相萃取的新技术,该装置在洁净度达到 10 级的超净室中运行,用来生产 6 个 9(99.9999%)的钨、钼及其硅化物粉末。作为例子,图 1 表示了自 1988 年到 1992 年该公司超高纯钨粉痕量元素的控制水平的进展。

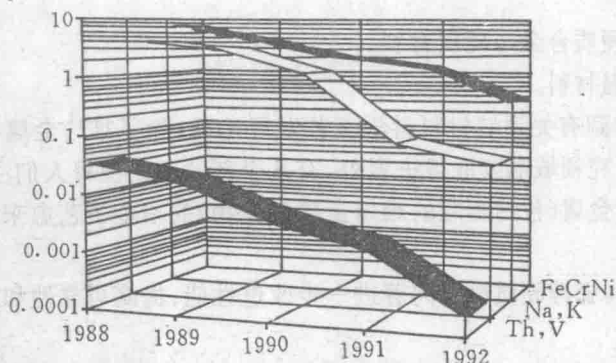


图 1 UHP 级钨粉中痕量杂质含量(1988—1992)

明了该公司超高纯 W、Mo 及其硅化粉的纯度水平。

痕量元素的分析技术的改进和发展是超高纯粉末制取及其质量控制的前提条件,即超高纯材料的分析技术必须与材料提纯技术同步发展。

表1 UHP级 W, Mo, WSi_x 和 MoSi_x 的纯度

ppm	Mo	MoSi _x	W	WSi _x
Al	<0.20	<0.50	<0.20	<0.50
B	<0.05	<0.50	<0.05	<0.50
Na	<0.05	<0.50	<0.05	<0.10
K	<0.05	<0.50	<0.05	<0.50
Ca	<0.25	<0.50	<0.10	<0.50
Mg	<0.25	<0.50	<0.10	<0.10
Fe	<0.25	<1.5	<0.25	<1.0
Co	<0.02	<0.05	<0.02	<0.05
Cr	<0.07	<1.0	<0.25	<1.0
Ni	<0.07	<0.5	<0.15	<0.30
Cu	<0.10	<0.20	<0.02	<0.20
U	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
Th	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003

为了探索杂质元素的影响,欧共体委员会在其高技术联合研究中的 COST-503 II 项目已开展了近 10 年的研究,一些美国研究机构也参加了该项研究。通过该项联合研究取得了大量成果,包括 PPb 级痕量元素的分析技术已经实现了标准化。

H. C. Stark 公司的新的中心试验室中设立的超净室于 1990 年投入运行,超高纯元素分析在超净室中进行,采用了一系列最现代化的新技术,包括辉光放电质谱法(GDMS),原子吸收光谱法(AAS),感应双等离子体发射光谱法(ICP-OES)等,以上方法都分别与痕迹基体分离技术(TMS,即 Trace Matrix Separation-techniques)相结合形成相应的综合分析方法,以保证分析的精确度。公司与高校互相联合,例如,二次离子质谱法分析(SIMS)是在维也纳工业大学进行的,同位素稀释质谱法(IDMS)是在德里根斯伯尔大学进行的等等。

为了压制烧结 100%致密度的超高纯靶材,必须精确控制原料粉末的形貌和粒度分布。为了精确测定亚微米级粉的粒度分布,H. C. Stark 公司采用最新的 Coulter LS-130 粒度分析仪,新工艺将粉末颗粒激光散射和偏振光强差分散射(PIDS)效应结合起来,并采用了波长与待测粉末粒度相近的激光。这是由于垂直偏光和水平偏光的散射差别非常灵敏地取决于质点尺寸和光波长比率的变化。PIDS 效应可以大大提高 0.1~1.0 μm 范围内亚微米级粉末粒度分布测定的精确度。

俄罗斯固体物理研究所发展了难熔金属电子束悬浮区域熔炼(EBFZM)成熟技术[RM26],这种无坩埚熔炼技术对于制造高纯难熔金属锭具有特殊优越性。该技术对于进一步去除气体与挥发性杂质最为有效。此外,采用该技术可以制取单晶、双晶和管状定向结晶的难熔金属晶体。

韩国发展了 D2EHPA/TOPO 混合物溶剂萃取和电子束区域熔炼相结合以制取高纯钨的技术,其研究与开发经过如下三个步骤:

- (1)经实验研究,通过溶剂萃取法将工业 APT 提纯至 99.99%纯度不含 U、Th 杂质的钨粉;
- (2)建立产能为 2.4 吨/年的高纯钨坯试验生产线;
- (3)通过电子束悬浮区域熔炼,进一步将产品提纯至大于 99.999%。此时杂质总含量才

100ppm。

韩国所达到的纯度水平还略逊于德国。

据悉,美、日等有关公司亦早已安排了超高纯材料的研究与开发。

2.2 材料的强化与韧化

改善钨钼材料的塑性,降低“塑—脆转变温度”(DBTT)以及进一步改善材料的高温热强性能,一直是材料科学工作者力求要取得新进展的基本问题之一。

美国军事研究实验室金属研究部 G. L. Krasko 深入研究了微量杂质对钨晶粒间粘附力和晶界电子结构的影响[RM3]。研究者指出,某些 ppm 级含量的杂质就足以使一般晶粒尺寸的多晶晶界饱和。DBTT 对晶粒尺寸十分敏感证实了以上物理概念:即晶粒愈粗,使晶界杂质饱和和所需的量就愈少,细晶粒脆性较小。下表表明在钨的体心立方晶格中的 $\Sigma 3(111)$ 晶界上产生单原子杂质层所需的含量:

晶粒尺寸(μm)	5	10	20	50	100
杂质含量(原子 ppm)	60	30	15	6	3

这些杂质使得晶粒间粘附力减弱,导致晶间断裂,而使材料脆化。研究者根据电子结构和能量方面的基本原理结合半经验的分析后指出 N, O, P, S 和 Si 使晶粒间粘附力弱化导致晶界“松散”。为了消除这些杂质的有害影响,可以通过加入诸如 Ti, Y, Mo, Zr, Hf 等元素,使之与有害杂质形成更稳定的化合物相。通过此途径要达到理想效果十分困难,只有第二相十分弥散且均匀分布才有效果。弥散相粗化反而会导至相反结果。作者指出 B 和 C 与有害杂质的作用相反,它们能增加晶界上原子间的作用,具有所谓的“位置竞争效果”(Site-competition effect),特别是硼,它在晶界上能量最低,能优先占据点阵某些部位,能从晶界上取代有害杂质原子,这对改善杂质在晶界上的分布有重大作用。用 10—50ppm(原子)B 微合金化就可以显著改善钨的塑性。该效应对于深入理解晶间脆性的物理本质是十分重要的。实际上,由于还会生成氧化硼逸出或生成钨的硼化物,微合金化需加入的 B 量较上面指出的理论量要高 10—15 倍(即万分之几)。用硼微合金化实现晶界改性后,可使钨的 DBTT 降低 150℃。用微合金化以进一步改善钨的晶间脆性的各方面实验工作,正在该实验室深入开展之中。该研究者指出,前苏联材料科学家在这方面作了大量的有价值的工作。

稀土元素对难熔金属性能的影响是一个比较新的领域。中国学者在这方面作了一些很有价值的探索。例如西北有色院陈等研究了添加少量 Y 对 Mo-Ti-C 系合金性能的影响[RM72],发现 Y 能显著改善 Mo 合金的高温性能。一方面,由于生成耐热弥散相 Y_2O_3 产生了补充的弥散强化效果,另一方面由于高活性元素 Y 的加入,可以消除间隙式杂质元素 O 的不良影响,从而产生改善其高温热强性能的综合效益。作者提出了碳化物(TiC, ZrC, HfC)弥散强化(1200—1600℃),稀土氧化物弥散强化(1500—1800℃)及 Si, Al, K 渗杂气泡强化(1700—2000℃)的不同强化机制实现在不同温区强化接力的概念。中南工大张久新等比较系统地从事了直接利用稀土氧化物渗杂以改善钨高温性能的研究[RM14, 69, 70],发现被破碎的 La_2O_3 弥散粒子类似于钾泡的定向排列,不但对 Mo 具有明显的中温弥散强化和韧化效果,而且可以明显提高高温抗下垂的性能。这为研制新型高温钨材提供了新的前景。

美国 Luo 等研究了钨在高温的固溶强化和弥散强化[RM34],发现用铈或铈对钨实现固溶强化,只是在 2000°K 以下才是有效的,超过了这一温度丧失了强化效果,加铈甚至软化。添

加 ThO_2 可使 W-Re 合金弥散强化效果维持到 2200°K, 这是由于弥散相使晶界稳定和弥散相之间大范围位错相互作用所致。添加 HfC 则可使弥散强化的效果维持到 2700°K, 这是由于弥散相对位错在更高温度下还具备钉扎作用所致。归根结底是由于 HfC 具有最高的热稳定性。因而, HfC 弥散强化钨是具有最高热强性的金属高温材料。

2.3 重合合金与复合材料

涉及这方面研究的共有 10 余篇论文。H. Danninger 研究了粉末粒度对重合合金液相烧结动力学的影响[RM53], 发现原料钨粉粒度对烧结密实过程有重大的影响, 粉末愈细, 密实过程迅速, 烧结密度愈高, 产品性能愈好。特别值得指出的是, 液相烧结前的固相预烧结十分重要, 如能在接近固相线的温度下进行预烧结以充分减少初始孔隙度则可以大大加快随后液相烧结的致密化过程并改善烧结质量。该项研究不但对重合合金烧结, 而且对改善其他液相烧结粉末材料的质量具有普遍指导意义。

熔融金属浸渍仍然是制取某些钨基复合材料的有效方法之一。B. Lux 等研究了各种痕量杂质对钨渗银的影响[RM59]。作者系统地研究了 I 族(Na, K), II 族(Mg, Ca, Ba), III 族(Al, B), IVb 族(Si, Sn), Vb 族(As, Sb, Bi), 过渡元素(Cu, Zn, Ni, Ce, V) 和非金属(P) 等元素(用这些元素先对 W 粉掺杂, 掺杂量大半为 100~200ppm) 的影响。研究结果表明, 微量杂质对熔浸过程和浸渍质量有重大的影响。在这些元素中, 只有镍对浸渍有良好的促进作用, 其他元素, 要不无明显作用, 要不因损害润湿性而显示出有害的作用, 特别是那些在固态银中无溶解度的杂质元素最为有害。该项研究对改进熔浸材料的质量具有普遍指导意义。赫尔辛基大学 M. Gasik 等采用了“类热重天平(ATG)”的润湿性天平技术来研究熔浸动力学, 着重研究了在岩石钻头刀片镶块中已得到广泛应用的一类镶孕金钢石复合材料的熔浸过程: 研究了在有金钢石颗粒存在的情况下添加 Cr, Ag 对 W-Cu 系熔浸过程的影响。结果表明, 添加金刚石(达 3.27%W) 到 W 骨架中对熔浸过程动力学没有明显的影响, 而添加 Cr 对熔浸动力学起阻碍作用, 并使熔浸效果变坏, 这种负效应在同时添加 Ag 的情况进一步增强。从另一方面来说, 添加 Co, Cr 是不可少的, 作者认为这不是因为它影响熔浸过程本身, 而是可能与 Cr 的合金化强化和增加金刚石和 W-Cu 间的粘附性能有关。

涉及到添加稀土在电极触头材料中的作用, 除了中国学者 Zhou M. 报道了 Mo-La₂O₃ 系热电子发射材料的研究工作外[RM69, 70], 波兰 Wogtasik. K 研究了稀土氧化物对 W-Cu 触头材料性能的影响[RM57a], 结果表明, 添加 2% 的 CeO₂, La₂O₃, Y₂O₃ 可以显著改善其抗熔焊及电弧侵蚀的性能。

为了满足热核反应堆试验装置在极端条件下(表面温度 3800°C) 工作的要求, 德国 Mirski Z. 等实现了碳-钨合金不锈钢的高温焊接并作成了相应材料复合组件[RM100]。为了发展航天飞机用隔热材料, 日本学者研究了用粉末冶金方法制取 SiC-AlN, Mo 功能梯度复合材料的工艺[RM103]。

总之, 通过粉末冶金等手段作成复合材料或实现难熔金属与其他材料的复合, 是难熔金属材料研究与开发的一个重要方面。

3 硬质合金与硬质材料进展

钨钴硬质合金经历了近 70 年的发展, 似乎已成为成熟的传统刀具材料, 但其材质自身发

展不但从来没有停止,而且研究得愈来愈深入。其强度性能和耐磨性较 70 年代有成倍提高,硬质合金及硬质材料愈来愈发展成为技术密集型精细产品,这首先要归因于近年来材料科学与工艺技术的进步。例如,欧共体国家材料科技工作者,为了彻底弄清各种杂质元素对硬质合金性能的影响,开展了近十年的联合研究,从而使生产者得知,一些元素(如 Ni, Fe, Mo 等)在通常的含量下并不是有害的,而另一些元素(如 Si, Al, Ca, P, As 等)却是极为有害的,非严格控制不可,不但要尽可能控制其含量,而且要控制由杂质而形成的夹杂物尺寸及其分布形态。又如,以 J. Gurland 和铃木寿等为代表的材料科学家在硬质合金强度理论基础研究方面取得的卓越成就,使得改进材质性能的工作有了明确的主攻方向,加上一系列工艺技术的突破性进展,使得当今硬质合金与硬质材料性能提高到了前所未有的水平。这些都是人所共知的。第十三届普兰西会议从许多方面反映出了新进步,共发表论文 80 余篇。以下只能列举几个方面的进展。

3.1 材质研究的新成就

瑞典查姆斯大学和山德维克公司 H. O. Andren 等用原子探针场离子显微镜和分析电子显微镜深入研究了硬质合金与金属陶瓷的微区相成分[HM1, 19]。研究结果可归结为如下几个重要结论:

(1) 硬质合金与 Ti(C, N) 金属陶瓷一般而言存在着碳化物(或碳氮化物)骨架,在碳化物-碳化物晶界上,在相当于一纳米厚度范围内,有一个含量相当于半个原子层的粘结金属 Co 富集带(偏析带)。

(2) 低温或常温下,在粘结金属(钴或钴镍)中溶解有来自碳化物的金属原子,其成份低于烧结温度下的平衡浓度,只是把近于某一中低温的平衡浓度冻结下来,而且在碳化物界面附近厚 0.2~0.3 微米范围粘结相内,存在着钨的贫化区,钨含量由紧靠界面的 0 连续增加至平均浓度。粘结金属中几乎不含 C 和 N。

(3) 粘结相的固溶强化仅由溶于其中的金属原子引起,钴粘结相含 W 和 Mo 及少量 Ti, 镍粘结相含 Ti 和 Mo。

(4) 材料含多种硬质相时,在烧结时未溶解的硬质相形成芯-环结构,环状沉积物外延至芯,其成分梯度反映出硬质相烧结时的溶解过程。烧结时硬质相中几乎没有金属原子扩散,因而是一种热力学不平衡状态。

(5) 在硬质相中, C 和 N 原子烧结时可扩散,所以对这两种元素而言近于一种亚平衡。碳氮化物相中的含量和材料的 $N/(N+C)$ 比值成线性关系,钼增加 N 在碳氮化物中的活性。

以上结果给人们揭示了硬质合金显微组织中微观结构一些更精确、更生动的景象,并可纠正人们一些粗浅片面的认识。该研究表明,一些冶金工艺,特别是烧结工艺只不过是材料结构的某种非平衡态进行动态控制。该研究对于控制和进一步改进硬质合金的结构与性能具有普遍的指导意义。

德国 D. Schler 等采用质谱仪分析技术研究了硬质合金烧结时产生挥发性产物的影响[HM12], 研究结果表明,合金中夹杂物 SiO_2 , $MgO \cdot SiO_2$, Fe_2O_3 等在一定的温度区间内会与合金中的 C 反应,并产生挥发性产物 CO 和 CO_2 , 这是合金产生宏观孔洞的主要原因。美国 J. K. Fisher 研究了微量碱金属夹杂对通过碳热还原法用 WO_3 制取 WC 颗粒尺寸及烧结合金晶粒度的影响[HM44]。

3.2 超细晶粒和纳米合金进展

近十年来,硬质合金与硬质材料取得重大发展的一个重要方面在于超细晶粒与纳米材料的研究与开发。超细晶材料具有较常规材料高得多的强韧性、硬度和耐磨性综合性能,发展十分迅速。具体表现在研究更加深入,品种不断增多,已从硬质合金扩展到金属陶瓷,应用范围不断扩大。本届普兰西会议共发表这方面的论文 13 篇,既包括基础性研究,又包括新技术、新材料的开发和应用。

制取超细晶粒硬质材料的最关键和最困难的问题之一是在烧结阶段有效抑制硬质相晶粒聚集长大。日本学者 A. Egami 等采用透射电镜+能谱(TEM+EDX),扫描俄歇电镜(SAM),恒压电解分离+感应双等离子质谱(ICP)+XRD 等现代检测手段,对晶粒长大抑制剂 VC 和 Cr_2C_3 的作用机制进行了研究[FG3],令人信服地指明:在含 V、Cr 的超细晶粒合金的 WC/Co 界面上成排分布着析出的含钒(还含有铬)的纳米级弥散化合物沉淀(W,V)C,它在放大 25 万倍后才被观察到,它对碳化钨通过钴相进行的“溶解—沉淀”聚集长大起阻碍作用。该研究者认为这是 VC 阻碍晶粒长大的主要机制之一。

中国学者邹等人研究了氢还原高活性氧化钨制取超细钨粉的相变动力学问题[FG8]。奥地利学者 W. D. Schubert 等对超细 WC 粉和超细晶合金制取及烧结过程晶粒控制进行了综合评述[FG2]。美国 Rutgers 大学 L. E. McCandlish 等发展了制取纳米级硬质合金粉末的新工艺,并取得美国专利(U. S. Pat. App. S. N. 433,742)。该工艺称之为“喷射转化过程”,该过程可以在分子级别实现钨与钴的均匀混合,并制得 WC 颗粒为 20~50 纳米的合金料[FG1,5a]。该过程如图 2 所示。

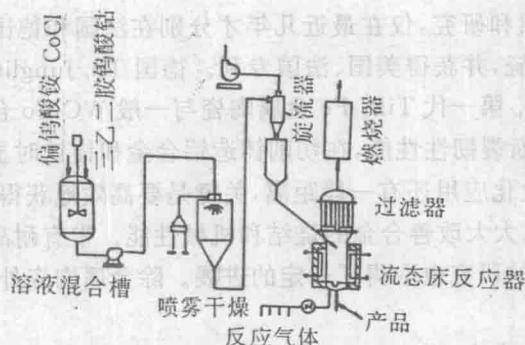


图 2 纳米级 WC/Co 粉喷射转化过程

该新工艺原则上可以为三个步骤:

- (1) 制取钨、钴盐混合水溶液。
- (2) 喷雾干燥制取化学上均匀的前驱体粉末。
- (3) 通过热化学过程将前驱体粉通过流态床法转化成纳米级 WC-Co 粉。

发明人已经成立了专业化公司——纳罗达因公司(Nanodyne Inc.),实现了纳米 WC-Co 粉的工业化生产。

美籍华人学者方志刚、L. 吴等系统地研究了利用该纳米粉制取超细合金的工艺及产品的组织与性能[FG1,5a]。他们发现,WC-7%Co 纳米合金在 1400℃ 烧结时,在最初的 30 秒内就可实现全致密化,并且,晶粒迅速长大,从保温 30 秒后的 0.2 微米到保温 60 秒后长大到 2.0

微米,因此,必须添加晶粒长大抑制剂。VC 是最有效的抑制剂。他们认为抑制晶粒长大的最重要的机制是 WC 在被抑制剂熔解饱和的粘结相中溶解度降低从而减少了其长大速率。RTW 公司制出晶粒度为 $0.1 \sim 0.2$ 微米。硬度高达 Hv2191(一般晶粒同成分合金仅 Hv1601)的含 V 的 WC-7% C 工业合金,利用该合金制成的微型钻头在印刷电路板上钻孔 5000 个后其磨损量仅为相同成分传统合金的 $1/3$ 。

以上信息表明超细晶粒硬质合金近几年又有了突破性进展,合金粒度已可以小至 0.1 微米。

S. Imasato 报道了日本钨公司在研制与开发无粘结相全致密的超细晶粒 WC-3TiC-2TaC- $0.2\text{Cr}_3\text{C}_2$ - 0.2VC 碳化物陶瓷方面的进展[FG9],其硬度高达 HRA95.5,强度达 1800MPa ,除了具有优异的耐磨性外,还具有含粘结相合金无可比拟的抗腐蚀性,该材料在恶劣环境中重负荷滑动密封中具有光明应用前景。

超细晶合金在前苏联也得到了发展,V. Khaidarov 等介绍了乌兹别克斯坦工业上制取超细合金的工艺[FG6,10]。

近年来,超细晶合金正向金属陶瓷领域扩展。例如,M. Ehira 等报道了日本 Kobe 钢铁公司发展的亚微晶 Ti(C,N)-WC-TaC- M_2O -Ni/Co 金属陶瓷的优异性能及其良好使用效果[HM3],R. 安德列耶夫斯基等报道了纳米晶 Ti(C,N)在俄国的发展[FG4]。显然,这种发展是和近年来迅速发展的纳米陶瓷材料平行进行的。

[HM8,FG5]报道了超细合金在铣削、淬火钢切削等方面的使用效果。

3.3 新材料进展

经过数十年反复探索和研究,仅在最近几年才分别在法国和德国研制成功铁基粘结剂的第一代初化 TiB_2 金属陶瓷,并获得美国、法国专利。德国 Th. Jungling 和 L. S. Sigl 等报道了这方面的进展[HM5,22]。第一代 TiB_2 -Fe 金属陶瓷与一般 WC-Co 合金及 Ti(C,N)金属陶瓷相比较具有卓越的硬度-断裂韧性性能,在切削铸造铝合金和铸铁时显示出更大的优越性。此类金属陶瓷走向正式商业化应用还有一段距离,关键是要高效地获得低 O、C 含量及 B 过量小的 TiB_2 粉末,这样就可以大大改善合金的烧结和机械性能。带有耐高温粘结剂和细微晶粒第二代 TiB_2 -Fe 金属陶瓷的研究也取得了一定的进展。除金属陶瓷外,还发表了不少陶瓷硬质材料论文。

随着粉末冶金工艺的进步,梯度材料的研制开始引起人们注意。新一代梯度材料将实现在同一块材料体中成分-结构-性能的不断变化,例如具有高强韧性的中心和高硬度和高耐磨的外表。C. Colin 等研究了 Co 含量由 $10 \sim 30\%$ 分层变化的 WC-Co 硬质合金的制取工艺[HM55]。M. Gasik 等探索了通过熔浸法制取硬质合金梯度材料[HM58]。

3.4 新工艺、新设备

以色列 S. Hessel 等报道了一种已实现了工业生产的制取氧化钨、钨和碳化钨的新工艺(Metek's Techn)[HM15]。该工艺主要用于处理回收料,诸如:硬度合金(不分牌号,包括涂层的和带钎焊料的),回收的重合金块,W-Cu 电极块,钨粉、筛上物、钨棒、钨或合金压块等。所制得的成品纯度很高,产品质量比用传统方法由钨精矿制得的产品毫不逊色。基要点包括以下四个步骤:

(1)回收料与 NaNO_3 为基的熔盐共熔。只需预热至 600°C ,因自身发热反应即可维持过程自动进行。

(2) 反应产物浸出, Fe, Co, Ni 等元素形成氢氧化物沉淀分离, Na_2WO_4 及其他杂质进入水溶液中。

(3) 调 pH 值, 加 CaCl_2 , 转化成 CaWO_4 沉淀分离, Si, V, Cr, Mo 等留在水溶液中。

(4) 盐酸处理 CaWO_4 , 生成 H_2WO_4 沉淀, 洗涤后与可溶性 CaCl_2 分离, 从而制得高纯度钨酸。

以后的处理就跟传统工艺一样。

该工艺有如下优点: (1) 可以处理各种状态 (包括直径 250 毫米, 重 35 千克料块) 各种成分的回收料。(2) 可直接制得粒度均匀的细颗粒 WO_3 。(3) 可直接制得高质量 W 和 WC 粉, 特别是亚微米级 W 和 WC 粉。

日本学者 K. Ishida 等介绍了一种制造超细晶粒高速钢的新工艺——CDC 工艺[HM35]。

美国 SYLVANIA 公司系统研究了搅拌球磨时球粒直径对球磨效果的影响, 发现采用较小直径球可加快研磨过程, 使球磨能耗减少, 更重要的是, 小球球磨更易获得粉末粒度分布狭窄、均匀的合金料, 并显著改善合金的显微组织和性能[HM43]。近年来, 国外一些厂家趋向于采用小直径硬质合金球 ($\Phi 3 \sim 4$ 毫米) 作为硬质合金搅拌球磨的研磨体。

德国 K. Friendrichs 介绍了采用挤压成型法制取芯部带有单头或多头螺旋状冷带通道的合金棒材的新工艺[HM48]。HM11, 47 两文报道了硬质合金耐磨零件的注射成形。

德国 Ipsen 国际工业公司发展了用于粉末高速钢, 硬质合金陶瓷和磁性材料的工业生产的新型三室式连续真空烧结炉, 它将排脂预烧—烧结—冷却分别在三间互相隔离又紧密串连的三个炉室中进行, 分批炉料通过滚轮先后通过三个炉室而完成烧结全过程, 每一炉室温度是恒定的, 省去了升温降温, 从而大大提高了生产效率[HM52], 由 18~20 小时一批 (装料 150~200 千克) 缩减为仅仅 5 小时一批。

3.5 铁镍代钴

钴是 WC 和 WC-TiC 基硬质合金的优良粘结剂, 自 1926 年发明 WC-Co 硬质合金以来, 以钴粘结的该类合金一直占统治地位。但是, 钴是一种昂贵而又比较稀缺的元素, 如能实现钴的代用, 将具有十分重大的意义。自 50 年代以来, 国外一直没有停止代钴的研究。近十年来, 这方面研究愈来愈深入, 并取得了一系列重要进展。德国学者 Leo Prakash 对数十年来这方面所作的工作作了全面综合评价[HM9], 并总结出如下结论性的看法: 通过精心配制的以铁基或镍基合金粘结的 WC 基硬质合金的机械性能 (诸如强度、硬度、断裂韧性等) 已可以和 WC-Co 合金相匹配, 而在解决耐磨粒磨损和抗腐蚀等某些特种用途的合金制造方面甚至可能超过后者。但是, 代钴合金对碳含量更敏感, 在控碳方面要求更严格。在安排各种粘结剂合金的生产时, 必需充分考虑不同类合金交叉污染的问题。在满足以上要求的合适条件下, 完全有可能制造采用代钴粘结剂而性能优良的合金。以 Ni-Co-Cr-Mo-Al 系镍基合金作为粘结剂在制取具有高温性能和高抗腐蚀性的合金方面显示出优越性。已有一些镍粘结的合金商业牌号。纵使代钴已部分成为现实, 钴仍然是新粘结剂中不可少的添加元素。

4 涂层技术的进展

涂层技术已成为当代材料科学发展的重要领域——材料表面改性的一个重要的方面。该方面研究十分活跃, 共发表论文 50 篇, 包括 CVD 层研究 8 篇, PVD 10 篇, 金刚石涂层 10 篇,

热喷涂 9 篇,涂层技术一般问题 5 篇,其他 8 篇。

4.1 CVD,PVD 涂层技术进展

CVD(化学气相沉积)和 PVD(物理气相沉积)涂层技术的发展和涂层不重磨可转位刀片的应用是战后刀具材料发展的最重要材料,它引起新的切削加工革命,使数控机床、柔性加工中心等工艺技术得以提高到一个全新的水平。涂层使刀具寿命成倍、甚至成十倍提高,使得在切削加工量不断大幅度提高的情况下刀具材料消耗反而大量减少。近几年来,在 CVD 技术进一步完善的同时,PVD 显示出了更强劲的发展势头。

CVD 涂层工艺作为比较成熟的技术仍在连续不断发展之中,以期进一步改善涂层合金性能。CVD 涂层内显微结构和晶粒度对改进涂层性能,提高合金寿命和提高加工精度和光洁度有重要影响。奥地利 B. Lux 等研究了通过 CVD 获得具有极细晶粒度 Al_2O_3 涂层的有效方法,该方法的主要点是在 $\text{AlCl}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 反应气氛中添加乙酰丙酮铝 $[\text{C}_{15}]$ 。美国 W. C. Russell 等研究了在 WC-Co 合金上沉积 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 多层复合涂层及其效果。该复合涂层晶粒细,光洁度较纯 Al_2O_3 涂层高,减少了向基底的热传导,从而可抑制因热应力诱发的裂纹生成,特别是对改进因温度和化学扩散导致的失效有显著效果 $[\text{C}_{14}]$ 。V. Glushkov 等报导了新型 CVD 涂层合金在俄国的发展 $[\text{C}_{13}]$,在俄德联合研究开发的一项目中着重研究了基底材料组织结构与涂层的关系。研究结果表明:用于 CVD 涂层的最佳硬质合金基底应具有细晶粒均匀组织结构,不得混有 WC 粗晶或其他缺陷,应具有优异的强度、韧性、硬度、高耐磨性和抗裂纹阻力等综合性能。在此原则下,他们发展了一系列新一代的涂层合金。

CVD 或 PVD,究竟谁优谁劣,一直是人们注目之点。德国 W. Koning 等将 PVD,PCVD 和 CVD 涂层合金的性能作了系统的比较 $[\text{C}_2]$,它指出,涂层合金的切削性能是许多性能的综合,它取决于涂层材料、涂层厚度、涂层与基底间的粘附力和基体材料的性能。沉积涂层时的温度是影响性能的决定性因素,高温对基底材料的影响大于低温,高温对其强度和韧性有更大的损伤,因此,涂层温度的降低有利于合金强度、韧性的提高。CVD 涂层温度较 PVD 高得多,这是 CVD 的主要弱点。

克虏伯·维迪亚公司 R. Tabersky 等发展了一种 PCVD 新工艺-等离子激活 CVD (PACVD),在 $450\sim 650^\circ\text{C}$ 的低温下实现 Al_2O_3 涂层沉积,所获得的 Al_2O_3 涂层具有非常细的晶粒结构,而且基底材料的强韧性能几乎没有受到损伤。该涂层刀片在铣削和车削时具有优异性能 $[\text{C}_3]$ 。

已经发展了多种 PVD 工艺以制取复合涂层的刀片。德国 G. Hilz 等探索了采用磁控溅射法制取 $\text{TiC-TiB}_2\text{-B}_4\text{C-SiC}$ 多层复合涂层,并研究了在复合涂层内部相界面的状态及涂层结构及其对性能的影响 $[\text{C}_{24}]$ 。德国 H. A. Jehn 等则综合评述了通过不同的 PVD 方法以制取各种涂层 $[\text{C}_{23}]$ 。他指出人们愈来愈多地把注意力集中到多组元复合涂层方面。例如三元涂层, $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$, $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{N}$ 或 $(\text{Zr}, \text{V})\text{N}$ 等,其中 $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ 已在工业中显示出其重要性。此外,更复杂的涂层,例如 $(\text{Ti}, \text{Al}, \text{V})(\text{O}, \text{N})$ 也愈来愈引起人们兴趣。作者分析了当前各种 PVD 工艺的优点和存在的问题。形形色色的 PVD 工艺常常和电真空高技术密切联系在一起。为了在各种形式的 PVD 工艺中互相取长补短,欧洲著名的真空工业联合企业——巴尔采公司发展了复合的 PVD 技术和工艺 $[\text{C}_{11}]$ 。通过基础性研究人们已经知道,在物理气相反应沉积中唯有离子化反应涂层用作切削刀具最为有效,因而致力于使各种反应气体和蒸汽处于等离子态的环境中,以保证足够的离子化。巴尔采公司发展了一种装置,在一台装置中将电子轰击气化、平面磁控溅

射和等离子束附加离子化三者结合起来,这为 PVD 新工艺的研究与开发提供了新的强有力的手段。

总之,国际上各种 PVD 技术的研究开发以及用这些 PVD 技术制取多层复合涂层和多组元复合涂层的研究正方兴未艾,新的涂层不但在车削中,而且在铣削中显示出了优异的性能[C₂₂].但是,目前不能说 PVD 涂层超过了 CVD,至少在可以预见的将来还看不到 CVD 被 PVD 取代的迹象。A. T. Sathanam 等在比较了对钢的铣削性能后指出,不同涂层分别适用于不同的工作条件[C₄],例如他指出,高温 CVD 由于在涂层-基底界面上产生脆性 η 相在铣削时易发生崩刃,而中温 CVD(MTCVD)涂层由于消除了 η 相显示出了良好的铣削性能。PVD 和 MTCVD 两种 TiCN 涂层在干铣时(与湿铣(带冷却剂)相比较)都显示出良好的性能。MTCVD TiCN 涂层在刀刃倒角或钝化后具有较长的刀具寿命,而在低速度高进刀量情况下 PVD TiCN 涂层刀片更为有利。O. Knotek 等指出[C₂₂],PVD 涂层的 WC-Co 刀片在低速铣削时较为有利;Ti-C-N 涂层更适用于 WC-Co 合金,而 Ti-Zr-N 更适用于金属陶瓷。

综合上述,如果说 CVD 技术已较为成熟的话,PVD 作为新技术正在更迅速地发展,它们将互为补充,各自找到自己适用的领域,涂层合金行将发展成成分、结构和性能各异的运用于各种不同工作条件或不同加工领域的大家族,以满足日新月异的切削加工的各种需要,其中,铣削牌号该引起更大的重视。

4.2 金刚石涂层技术进展

在常压低压下通过 CVD 生成金刚石、类金刚石涂层是材料科学进展的重大事件。最初见诸 1956 年苏联人的专利报道——在金刚石晶体上通过 CVD 实现金刚石外延生长。自 1981 年 B. V. Spitsyn 等首次报道在非金刚石基体上实现金刚石涂层以来,CVD 金刚石涂层技术发展极为迅猛,特别近几年已成为材料科学最活跃、最引人注目的领域之一,公开发表的论文已在 100 篇以上。该研究之所以如此热门,是由于金刚石涂层有极其重要而又广阔的实用价值和应用前景。如今,人们已能通过种种 CVD 法,诸如微波等离子体法、热丝法、直流等离子焰法、射频等离子体法、火焰法等在不同基底上,包括绝缘体、半导体和金属上实现金刚石涂层的沉积,沉积速度最高可达 1000 微米/时,生成金刚石形态也可多种多样,可以是多晶,也可以是单晶,或者是无定型的(类金刚石)。在研究和探索中,人们格外致力于解决如下几个问题:(1)什么含碳的载气用作金刚石 CVD 最好?(2)不同的方法是否需要不同的载气?(3)怎样控制涂层形态,为什么有的沉积速率仅为 1 微米/时,有的却高达 1000 微米/时?现在已出现了更专业化的金刚石 CVD 国际会议以及相应的国际期刊。有的研究成果已在逐步走向应用。

金刚石 CVD 涂层虽不是普兰西会议的中心主题,提交的论文有限,但是,是大会的热门话题之一。

奥地利 S. Feistritzer 等研究了金刚石涂层工具对基底材料的要求[C₆],他们对照了两种最重要的用作金刚石涂层的基底材料——WC-Co 硬质合金和氮化硅陶瓷的效果,指出硬质合金用作基底的优点在于其高韧性、几何形状几乎没有限制和成本较低,其缺点是涂层粘附力较低。为了提高涂层粘附力需要形成某种形态的中间过渡层。成核和生长是金刚石 CVD 过程的主要动力学参数,维也纳工业大学 B. Lux 等研究了用微波等离子体 CVD 法在 W、Mo、Ta、Nb 上生成金刚石涂层时的成核和生长[C₇],指出,存在于这些金属表面的碳化反应对金刚石成核有明显的影响,而对其生长几乎没有影响,抛光预处理后残留于基底表面的抛光粉对成核也有明显的影响。目前,火焰 CVD 过程是最便宜和最易实现的金刚石涂层技术。为了提高涂层的

粘附强度,美国 V. K. Sarin 研究了改良的氧—炔焰法金刚石涂层技术[C₂₈],其结果,由于生成了更均匀的细晶粒涂层,使涂层剥离的临界载荷(Lc)由原来的 2 牛顿提高到了 52~57 牛顿。直流等离子焰 CVD 是沉积速率最高的过程之一,德国 U. Muller 等研究了该过程主要参数对金刚石沉积过程及涂层结构的影响[C₂₈],该研究最好的结果——以 100 微米/时的速率生成致密细晶粒均匀涂层是在如下条件获得的:基底温度~1000℃,气压 300 毫巴,CH₄/H₂ 比不大于 5%,沉积前表面粗糙度为 1/4 微米(Pa)。奥地利 J. Laimer 等用射频等离子体激励 CVD 法在 SiC 基底上生成优质金刚石涂层的工艺[C₃₀],该工艺不需要插入电极,在沉积面几何尺寸上少受限制,有可能实现大面积的沉积。还有其他工艺研究,不一一列举。

总之,大量的探索与研究充分地揭示了实现金刚石 CVD 涂层的多样性,从而显示出该领域研究与发展的广阔前景。

4.3 热喷涂进展

热喷涂技术已在机械制造、国防和国民经济各个部门得到了广泛的应用。如果说 CVD、PVD 技术主要是用来形成薄涂层(一般在 10 微米以下)以改善刀、工具材料的耐磨性,延长刀具寿命,那么热喷涂层技术则主要地用于厚涂层(从几十微米到大于 1 毫米)以改善材料的耐高温性、抗氧化、抗腐蚀性和抗磨蚀性。通过热喷涂技术,可以解决许多在极限条件下工作的特种材料问题,它大大提高了当代航空喷气发动机的工作温度,成十倍地延长电站水轮机的寿命(这一点在高泥沙河流中具有决定性的意义),成倍成十倍地提高滑动摩擦工件的寿命,一些报废的重要工件可以通过热喷涂修复得以新生等等。热喷涂方法主要包括火焰喷涂法、爆燃枪喷涂法(Detonation Gun Spraying——DGS)和等离子焰喷涂法,后者显得最为重要。热喷涂技术研究甚为活跃,近年来也取得了不少进展。

采用机械合金化方法制取热喷涂用合金粉末是改善热喷涂材料品质的一个有效途径。例如芬兰 T. H. Stenberg 等研究了采用机械合金化粉末通过 DGS 法制取 TiC-Ni 复合涂层的技术[C₃₁],采用该技术获得了粘结牢固、晶粒细小和结构均匀的复合涂层。又如 T. J. Tiainen 等研究了机械合金化法制取金属间化合物 NiAl 喷涂粉并获得热涂层的技术[C₃₁]。人们知道 NiAl 金属间化合物要形成较为典型的有序结晶构造才具有最优异的热强性和热稳定性能,而有序化过程是一个缓慢过程,难于在短暂的热喷涂动态过程中实现。采用机械合金化方法实现弥散化、均匀化和预合金化,可望克服这一困难。为了保证热喷涂质量,对喷涂原料粉末的状态和形貌都有一系列的要求,在许多情况下要求作成单一的或复合的尺寸均匀的球形粉末或作成合金球粒、复合球粒。德国 E. Lugscheider 等研究了利用等离子焰对喷涂粉实现预先合金化与球化[C₃₃],通过该过程可制得尺寸可控的 Al₂O₃-TiO₂、WC-Co 和 NiCoCrAl 等复合球粒或球粒合金。

热喷涂涂层与基底材料之间的粘附强度是一个重要的参数,在涂层与基体之间形成连续的中间过渡层是解决这一问题的有效方法。例如, S. Eroglu 等利用等离子焰喷涂技术作成了 NiCr-Al-MgO-ZrO₂ 复合梯度涂层材料[C₃₇],该涂层在接触钢基底的一面为金属的 NiCr-Al 层,它与基底紧密粘结,随后涂层中 ZrO₂ 含量呈梯度增加,逐步过渡到纯 MgO 稳定化的 ZrO₂ 陶瓷。以此作成了所谓功能梯度材料(FGMS),该材料是基于日本学者在解决航天飞机用热防护结构材料而发展起来的。日本人所发展的 FGMS 所能承受的表面温度可达 2000℃,而其中温度梯度达到 1000°K/涂层厚。NiCr-Al-MgO-ZrO₂ 系复合涂层已用作空间和汽车中的热防护涂层,这是由于不但 NiCr-Al 与基底粘附牢固而且具有优良的高温抗氧化性,而 ZrO₂ 陶瓷

具有优良的热稳定性及很低的导热率。梯度材料还可以减少或消除因热膨胀系数差异而引起涂层剥离的危险。

德国 E. Lugscheider 等报道了利用等离子喷涂技术制取 $\text{TiC-TiN-Cr}_3\text{C}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层的技术 $[\text{C}_{36}]$ 。作为热喷涂材料在高技术领域的应用实例可以举出日英德学者作出的联合研究工作,该研究力图解决热核反应试验装置(托克马克装置)中首层护墙材料的防护涂层的问题 $[\text{C}_9]$ 。首层护墙材料要承受高能电子与重粒子的轰击,其能量密度在 1 毫秒的时间内高达 200 焦耳/厘米²,或在 10 秒的工作周期内,功率密度高 400 瓦/厘米²。特别是轰击将从护墙材料表面溅射出高原子序数的重离子,该重离子对受控等离子体造成污染而使得自持核聚变无法维持,需要高耐热性低原子序素元素的材料作成防护涂层, B_4C 涂层被优先考虑。日英德学者研究了用等离子焰在 W, Mo 合金(TZM), C/C 复合材料基底上喷涂 B_4C 涂层,并比较了他们的工作特性。

热喷涂涂层的特性及应用范围尽管与广泛应用于刀具、工具材料的 CVD, PVD 涂层有较大区别,可是作为制造耐磨零件的重要手段,它们又有密切的联系,特别是斯太立合金、硬质合金与金属陶瓷合金小球粒都已愈来愈多地被应用于热喷涂。因此作为硬质合金硬质材料的生产者,研究开发者必须随时注意甚至参与热喷涂涂层技术的发展。

5 结语

通过参加本届普兰西会议以及与世界各国的国际同行们的接触与交流,笔者感到收益很大,并有以下几点体会:

(1) 作为企业必须十分重视新产品的研究与开发,不断改进与更新自己的产品,否则,它就没有发展后劲,在激烈的市场竞争中就易被别人淘汰。普兰西金属工厂,每年几乎拿出其销售金额的 6% 用于研究与开发,这是它发展成为世界上实力最强的难熔金属工厂之一并保持其技术优势的重要原因之一。此外,又如德国赫尔曼·斯托克公司、瑞典山德维公司等也是如此,将自己最精干技术力量放在研究与开发方面,就是在近几年经济普遍衰退、面临一系列困难的情况下也没有明显削减这方面的力量。相反,一些承担风险能力小的小企业往往在无力与实力雄厚的大企业竞争又难于克服衰退带来的困难的情况下而倒闭。

(2) 西欧国家许多高校与研究机构为克服经济衰退带来的困难,在重视基础研究与应用基础研究的同时,更加注意面向社会,面向大企业,所开展的课题往往是与生产或科技发展密切相关,或者具有重大的潜在实用意义的。这样才能从多种渠道不断地获得经费或经济支持。总之,他们既是以基础研究与应用基础研究为主(与企业的研究开发中心的侧重点不同),又与各企业密切联系或密切结合。这是一种为适应激烈竞争而形成的一种互为依存的关系。

(3) 西欧共同体国家都十分重视本国材料科学的发展,愈来愈重视联合研究,特别是高技术联合研究与开发,这次会议中发表的交流的许多论文都是这种联合行动的直接反映。这种联合是为了与美、日开展竞争的需要而带动起来的。

我们国家材料科学与工程界在这三方面与西方发达国家比较起来都存在着很大的差距,这是值得国内材料科学、工程界认真思考与认真对付的。

现代粉末冶金材料与技术

——94'世界粉末冶金学术会议及展览会

曲选辉 王零森

(中南工业大学粉末冶金研究所)

1994 年 6~9 日在法国巴黎举行了 94' 世界粉末冶金学术会议及展览会。这次会议由欧洲粉末冶金协会(EPMA)主办,法国冶金及材料学会(SF2M)具体承办。出席会议的有来自法国、德国、美国、英国、日本和中国等 39 个国家和地区的代表 700 余人。会议共发表论文 520 篇。按论文内容分为 35 个专题,几乎涉及粉末冶金科学、材料和技术的所有方面。本文拟根据会议交流的内容概述粉末冶金材料和技术发展的新动向。

1 汽车材料

汽车零件仍然是粉末冶金制品的主要市场。1970 年,北美、日本、西欧每辆轿车粉末冶金制品的用量分别为 5、1.5 和 1.5kg,而在 1994 年分别增加到 11、6 和 5kg。为了迎接日益严峻的市场挑战,扩大 P/M 零件在汽车中的应用,主要措施有:

(1)对材料的性能进行全面的评价,使材料应用设计师更多地了解粉末冶金材料的特性。因此,以往研究较少的粉末冶金材料的疲劳、断裂韧性等力学性能已成为本次会讨论的热点之一。许多研究结果均表明:粉末烧结钢的疲劳强度严格地取决于材料的孔隙度、孔隙大小和形状。高温烧结($>1250^{\circ}\text{C}$)是减少孔隙、改善孔隙特性和提高材料疲劳强度的有效而较为经济的手段,已成为发展粉末烧结钢的主要方向。

(2)开发廉价新工艺、继续寻找廉价新材料和挖掘现有材料的潜力。例如:德国 Richter 等人报道,用一次烧结工艺代替锻造工艺制得的 $\text{Fe}-1.5\%\text{Cu}+0.5\%\text{C}$ 合金连杆,其密度达 $7.1\text{g}/\text{cm}^3$,满足了 1.5 到 2.0l 发动机的要求,转速为 7000rpm。法国 Sintertech 公司开发的“断裂分离法(Fracture Splitting Method)”,最大限度地减少了连杆的机加工,尺寸精确,运行可靠,生产成本大大降低。瑞典 Hoganas 公司 Engstron 的实验结果表明:将粉末加热至 150°C 左右,并在相同温度下压制成型的温压型技术(Warmcompaction),在相同压制压力下,与普通方法相比,密度提高 $0.10\sim0.3\text{g}/\text{cm}^3$,压坯强度提高 $50\sim100\%$,材料最终力学性能提高 $10\sim15\%$ 。粉末零件组合装配技术制备复合凸轮轴,由于在减轻部件重量、降低生产成本等方面显示出了较大的优越性,近年来,获得了迅速的发展和广泛的关注。此外,在改善铁基粉末冶金材料的机加工性能方面取得了显著的进步。如 Broconlie 报道,在铁基粉末中混入一定量的天然 CaCO_3 矿物粉末和 MoS_2 粉末等,在烧结过程中 CaCO_3 和 MoS_2 发生分解和化合反应,在基体中形成细小、分布均匀的 CaC 和 Mo_2C 粒子,对材料的加工性和耐磨性均有显著提高。

2 航空材料

如果说 P/M 零件在汽车中的应用主要是为了降低成本,那么在飞机中的应用则主要是开

发新型材料、提高材料的性能。采用快速凝固工艺制备的 PM Al-Li 合金,其 Li 含量可达 4wt%,因而使其比重大大降低,强度得到很大的提高。在该工艺中,防止氧化物的引入,是保证产品性能的关键,因为氧化物将导致材料的延性严重降低。P/MAI-9Zn-3Mg-1.5Cu 合金,由于析出大量的增强粒子,使合金的拉伸强度达 800MPa。添加 Zr、Mn、Cr、Fe 和 Ti 可以进一步增加析出粒子的体积分数,这些粒子除具有增强效果外,还可以抑制晶粒长大,这种类型的合金(如, X7093)已达到商业应用的水平,可望代替较重的 Ti 合金应用于未来特超音速飞机蒙皮的中温高强铝合金引起了人们广泛的重视。目前,已用快速凝固和粉末冶金技术开发了 Al-8Fe-4Ce, Al-12Fe-1V-2Si 等合金,其中 Al_3Fe 金属间化合物相为增强相,该相高温时几乎不溶解,因而具有很好的高温强化效果。喷射沉积颗粒增强 Al 基复合材料已达到很高的水平,如 2014/SiCp-T6 和 6061/SiCp-T6 的力学性能分别可达 $\text{YS}=466\text{MPa}$, $\text{E}=100.4\text{MPa}$, $\epsilon=2.0\%$ 和 $\text{YS}=342\text{MPa}$, $\text{E}=91.5\text{MPa}$, $\epsilon=3.2\%$ 。

以 $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ 或 $\text{TiAl}(\gamma)$ 为基的金属间化合物由于比重小,具有高的比强度、高温蠕变强度和弹性模量以及相对较好的抗氧化性,因而这类材料对于航空发动机和机架高温结构材料具有巨大的吸引力。采用粉末冶金工艺制备的 Ti-Al 化合物其力学性能已与铸造和锻造法生产的相当,此外,由于粉末冶金工艺具净成型的特点,它可以直接制备出具有复杂形状的部件,因而倍受重视。例如美国 Crucible Materials 公司采用 PM 工艺制备出了形状十分复杂的 α_2 合金离心发动机转子。PM Ti-Al 化合物的潜在应用还包括下世纪特超音速飞行器所需的板材、汽车发动机的轻质阀门等。

采用 PM 工艺制备 NiAl 合金比制备 Ni_3Al 更具有优越性,这主要是由于 NiAl 合金在 600℃ 以下,其工艺性能极差。采用 Ar 气雾化-搅拌球磨-CIP-烧结-HIP 制得的三元 NiAl 合金($\text{NiAl}+5\text{at}\%\text{Nb}$, $\text{NiAl}+5\text{at}\%\text{Ti}$),其断裂韧性可提高四倍。

机械合金化制备的 MA6000 氧化物弥散强化合金比传统 Ni 基合金具有较低的比重,更好的抗氧化性和蠕变抗力,有希望用作小型高温凸轮发动机的叶片。最近的应用例子是新设计的 EGT 飓风发动机气体透平(1.6MW)。

3 粉末高速钢、硬质材料和陶瓷

粉末冶金高速钢(HSS)由于可细化合金组织,减少成分偏析,消除铸造合金中易形成的网状碳化物,因而倍受青睐。但对于标准成分的粉末高速钢,可烧结的温度变化范围往往只有 3~10℃,这给工业生产过程控制带来了严重的困难。此外,传统的真空烧结和 HIP 成型工艺使生产过程难于连续化。为了进一步改善 HSS 的工艺和力学性能,目前采取的措施主要有:(1)研究新合金成分的粉末 HSS,例如,欧洲共同体特别提出了一项“计算机辅助设计可烧结工具钢(CADOSTS)”的项目,旨在设计出烧结温度在 1170℃ 以下,其可变化范围为 40℃ 的新型合金;(2)采用较细的粉末,例如,日本 Kohno 对 SKH51 粉末高速钢进行了对比实验,粒度为 12μm 的粉末压坯,经 1200℃ 烧结后便可致密化,碳化物相细小,分布均匀,其抗弯强度可达 4.5GPa(对应 HRC66~68),而对于粒度为 79μm 的粉末压坯,即使在 1220℃ 烧结,仍存在大的残留孔隙,而在 1240℃ 烧结时,在晶界出现大量的共晶碳化物相,其抗弯强度仅为 2.3~2.4 GPa(HRC65~67);(3)采用 N_2 基烧结气氛,并在粉末中混入少量 B 等合金元素,可使烧结温度降低 70~90℃,即可以使烧结温度控制在 1100~1150℃ 以下,从而可以采用履带式烧结炉,

实现生产连续化;(4)快速冷凝和减少粉末污染。快速冷凝技术的采用使合金晶粒进一步细化,合金元素分布更加均匀。此外,研究结果还表明,粉末 HSS 的疲劳断裂往往起地源于其中的氧化物夹杂。基于这一认识,瑞典 Soderfors 粉末冶金厂开发一种新的粉末 HSS 生产工艺。从熔炼到粉末包套在全封闭系统中完成,防止为尘进入,并采用电渣加热精炼漏包,减少氧化物夹杂。这样获得的合金中氧化物的尺寸降低了一个数量级,其弯曲冲击韧性提高 60%,抗弯强度提高 25%,其可加工性能及使用性能均有较大程度的改善。

传统的硬质合金仍然吸引着研究人员的很大注意。在有关硬质材料的 36 篇论文中,涉及传统硬质合金工艺、组织结构和性能的有 25 篇。如原料的搅拌球磨、混合料的压制性、碳化物间界面、合金的热处理、晶粒长大、添加剂、硬质相和粘结相、合金的抗磨损性、断裂韧性、抗氧化性以及合金的涂层等问题均有涉及。法国 Favrot 等人研究了 WC-Co 梯度功能材料的制备工艺及其摩擦学特性。从刀尖一侧到另一侧,含 Co 量依次为 10%、20%和 30%。该材料的主要优点是抗冲击能力好。

在金刚石工具和金刚石薄膜研究中,主要涉及金刚石工具的设计和制造技术、金刚石形核机制及其控制。

在金属陶瓷方面,研究的体系主要有 Fe-Fe₂B、三元硼化物(Mo₂FeB₂, Mo₂NiB 和 WCoB),这类陶瓷具有优异的耐磨性和力学性能,已用作注射成型机的零件、罐头盒加工工具, Cu 热挤模具等。

在特种陶瓷方面,主要涉及超导陶瓷和立方氮化硼(C-BN)。据报道,目前已有人采用热线辅助电子束沉积法(Hot Filament Assisted Electron Beam Deposition)制得了 C-BN,并证明,这种 C-BN 相在常压下, 900~1000℃ 以下为稳定态,这一结果对于进一步开发 C-BN 薄膜或单晶十分重要。

4 复合材料

鉴于本次会议是 PM 学术会议,所以复合材料主要涉及颗粒强化及弥散强化材料,纤维强化和层压材料较少涉及。

意大利 Matteazzi 等报道了一种制备 Fe/Fe₃C 纳米复合材料的工艺,含 Fe₃C 量为 65~94vol%。先将纯铁粉(60μm)和石墨粉(45μm)一起进行高能球磨,采用 CIP 预成型,最后在 600~950℃ 下进行 HIP 固化。这样获得的纳米复合材料其硬度高达 650~1000HV,压痕断裂韧性 $K_{IC}=4\sim9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,与某些 WC-Co 硬质合金相当,可望成为一种廉价的刀具和加工工具材料。瑞典 Lindqvist 采用普通压制—烧结工艺制备了 CrC(25vol%)颗粒增强粉末烧结钢,其耐磨性可为对应的非增强材料的 40 倍。丹麦 Bendixen 等人开发了一种以超合金为基的氧化物弥散强化复合材料用于木材加工。在相同磨损量下,这种复合材料的切削长度为 Stellite 合金或硬质合金的 2.5 倍。德国 Fubi 等人开发了一种湿粉喷射工艺(WPS)制造纤维强化复合材料,其工艺简单、成本低,目前已制造了 Al/SiC 和 Al/Al₂O₃ 复合材料,具有重要的应用前景。

对于氧化物弥散强化,(ODS)铜基合金,内氧化仍然是重要的方法,主要用作导电体、电阻焊接电极等。采用机械合金化制备的铁基 ODS751 合金,在 1000℃ 以上的力学性能高于超合金,并具有良好的抗蚀性能,可用于高温热交换器等领域。