

文章编号: 1005—8893 (2003) 03—0005—04

金属间化合物及其制备方法

——2. 机械合金化、熔炼和熔铸、气相沉积技术

刘 晓¹, 曹晶晶¹, 云 志¹, 汪 斌^{1, 2}

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009; 2. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 对近年来成为新研究热点的金属间化合物进行了综述。着重介绍燃烧合成技术, 机械合金化技术, 熔炼和熔铸技术, 气相沉积技术的发展趋势及现状。较详细地介绍了上述技术的制备原理, 并对其中涉及到的有关理论作了简介。前文介绍了燃烧合成技术, 现综述后 3 种技术。

关键词: 金属间化合物; 制备方法; 燃烧合成; 机械合金化; 熔炼和熔铸技术; 气相沉积法

中图分类号: TG 132.3+2

文献标识码: A

近 30 年来金属材料的研究发生了很大变化, 出现了许多新型材料, 在固溶体材料的基础上发展起来的金属间化合物是其中的一个热点。其制备方法、基础理论 and 应用得到了迅速发展。依据用途和成分的不同, 金属间化合物的制备有多种方法, 文献 [1] 介绍了燃烧合成技术, 本文介绍机械合金化技术, 熔炼和熔铸技术, 以及气相沉积技术。

1 机械合金化

机械合金化 (Mechanical Alloying, 缩写 MA) 采用高能球磨技术。在刚出现该方法时, 主要着眼点集中在氧化物与金属的混合, 但近年来理论和应用的不断发展, 明确了机械合金化 (MA) 是一种制备合金粉末的非平衡新技术。粉末在高能球磨机中球磨, 粉末经磨球的碰撞、挤压, 重复的发生变形、断裂、焊合、原子间相互扩散而形成粉末, 这说明机械合金化可以引起原子尺度的混合, 即在固相状态实现合金化。机械合金化材料制备技术打破了传统工艺的缺点, 即在制备过程中各组元不能任意选择, 必须受到各组元之间能否互溶和能否形成化合物等条件的限制。此外, MA 是一个强制反应, 从外部加入高能量的机械强制作用, 粉末颗粒

引入了大量的应变、缺陷以及纳米级的微结构, 使得机械合金化过程的热力学和动力学不同于普通的固态反应, 可以合成常规方法难以合成的新型合金材料。纵观有关文献可以得到机械合金化的优点如下^[2, 3]: ①可以避免复杂的凝固过程, 工艺条件简单经济。②能形成纳米晶结构, 从而提高金属间化合物的韧性, 改善加工性能, 有望解决金属间化合物的室温脆性和延性问题。③可以在金属基体中引入均匀弥散的环状金属间化合物。④有完全不经过融化过程的特点, 特别适合难熔金属的合金化以及非平衡相的生成。但是, MA 法尚未发展成熟, 存在如下问题^[2]: ①高能球磨过程中, 磨罐与磨球的磨损掺杂造成粉体材料的污染。②MA 法制备的亚稳态合金粉末成型困难。③操作缺乏灵活性和经济可行性, 在球磨过程中无法连续添加粉料。

机械合金化在制备新材料方面显示出了诱人的前景, 许多国家都在从事机械合金化的基础理论和工业化实用的研究, 并取得了一定的进展。但是由于其复杂性, 在理论方面尚无非常令人满意的模型可以描述它。预计今后的研究将主要集中在以下几个方面^[4], 机械合金化的基础理论; 机械合金化的计算机模拟, 用计算机对合金化能量、粉末受力

* 收稿日期: 2003—03—21

基金项目: 精细石油化工江苏省重点实验室资助课题 (KJS02110)

作者简介: 刘晓 (1978—), 男, 江西萍乡人, 博士生, 从事化工新材料及分离研究。

情况和机械合金进程进行模拟；机械合金化的应用；研制新型的材料及其改进。

1.1 机械合金化过程

MA 法是把欲合金化的元素粉末混合起来，在高能球磨机等设备中长时间运转，将回转机械能传递给金属粉末，通过回转过程中冷态下的挤压和反复破断，使之成为弥散分布的超微细粒子。然后在固态下即实现了合金化。在这一过程中，各组分的原子相互扩散，形成新的相结构，达到合金化的目的。

机械合金化所用的设备有行星式球磨机，振动式球磨机，回转式球磨机，搅拌式球磨机和高能球磨机（振动+搅拌）等。球磨介质为磨球，磨球主要有淬火钢球，碳化钨球等。

针对球磨过程中出现的污染及操作的不连续性，Hasegawa^[2]等提出了 MA 法的一种新思路，发展了一种新的机械合金化方法—摩擦法。原理如图 1，原料做成细棒状，下模端面凹陷，其材料也是欲合金化组分之一。通过一定装置在细棒与模器之间施力，由马达带动原料棒转动，使之与模器凹面发生摩擦，可以形成合金化摩擦。虽然该方法可以完全避免污染，但是效率相对而言很低。

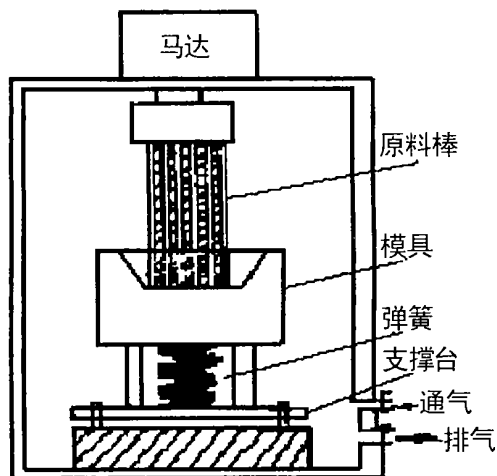


图 1 摩擦法示意图

1.2 机械合金化原理^[3~5]

关于机械合金化的基本原理，新宫秀夫于 1988 年提出的压延和反复折叠模式具有一定的代表性。如图 2 所示。如果一次压下率为 $(1/a)$ ， n 次压延之后其尺寸变为 $d_n = d_0 \times (1/a)^n$ 。当压下率为 $1/3$ 时，10 次压延之后 $d_{10} = d_0 \times (1/3)^{10} =$

$d_0 \times 10^{-5}$ ，即用 MA 法将两种元素的粉末混合压延 10 次，其粉体厚度将被减薄到原厚度的十万分之一，形成非常微小的双层重叠。如果是易于塑性加工的材料，用 MA 法可以达到纳米 (10^{-9}m) 级的微细组织结构。

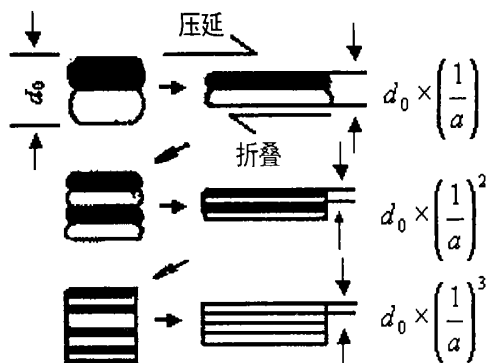


图 2 压延和反复折叠模型示意图

1.3 机械合金化的影响因素^[6,7]

概括起来说，机械合金化的影响因素主要有以下几点：①磨球种类、尺寸及球料比；②球磨气氛；③过程控制剂，为防止粉末颗粒粘附在磨球和罐壁上，往往需要加入些过程控制剂，如石墨，甲苯，酒精，四氯化碳等，但会明显减缓机械合金化过程；④机械合金化装置，一般来说，选用高能球磨机效果最佳；⑤球磨转速和装球量。

2 熔炼和熔铸技术^[8]

几种金属块或金属粉末按化学计量比配合，经熔炼后就可以得到单相或多相金属间化合物。采用熔炼法，必须根据所制备化合物的熔点、蒸气压及与气体的反应，相应确定所用的电源，调整熔炼保护气氛等。另外，若使用的是金属粉末，熔炼前必须先预压成型及预烧结。

熔炼采用的热源可以是电阻加热、高频感应加热、电子束熔炼、等离子弧熔炼、红外线加热等。制备单晶和定向凝固材料需要选择不同的热源。一切晶体物质（包括金属间化合物），它们的性能都随晶体取向而改变，因此制备金属间化合物时应该最大限度地利用该特性。制备单晶的方法大致可以分为 3 类：①利用金属凝固时，固液相界面上有着较大的温度梯度，而且凝固是从一端开始恒速而缓慢地进行的方法。②金属蒸气凝聚在基材上时，按照晶体的取向通常择优生长，并由此而制得单晶。③加工变形的材料，在某一温度以上加热会产生再结晶，利用晶粒的长大而制备单晶。以上用得最多

的是第一种方法, 例如 Bridgman 制备法, 悬浮区域熔炼, 拉晶法 (Czochralski) 都属于该方法。Bridgman 法是在一个温度梯度大的炉内, 将金属间化合物放入坩埚熔化, 当坩埚沿着温度梯度方向以一恒定的速度慢慢移动时, 试样则从坩埚顶端开始连续凝固, 从而生长出单晶。采用 Bridgman 法时由于坩埚顶头与试样的热膨胀率差, 凝固时晶体受应力而引入位错, 所以 Bridgman 法不适合制备高度完整的晶体; 悬浮区域熔炼虽不需要使用坩埚, 杂质混入也少, 但是熔区不能太大; 拉晶法容易产生成分偏析。定向凝固法与单晶法的差别只是前者为共晶合金, 后者为单相材料, 在本质上是一样的, 因此方法也大同小异。许多常规合金熔炼和铸造的方法在经过适当的改造之后已经开始应用于金属间化合物, 而且正在进一步发展和完善当中。如真空感应熔炼 (Vacuum induction melting, VIM), 结合磁力悬浮作用, 已经成功应用于 Ni-Al 的制备, 而且此技术是极有前途的超合金和金属间化合物的制备技术; 定向凝固 (DS), 就是让共晶合金沿某一方向连续凝固, 所形成的共晶相按照一定取向呈层状或纤维状排列。张万明^[9] 等人自行设计了定向凝固装置 (图 3), 其设计原理源于 Bridgman 单晶生长法, 采用高频感应石墨加热, Ar 为保护气氛, 采用两次相反的定向凝固工艺。

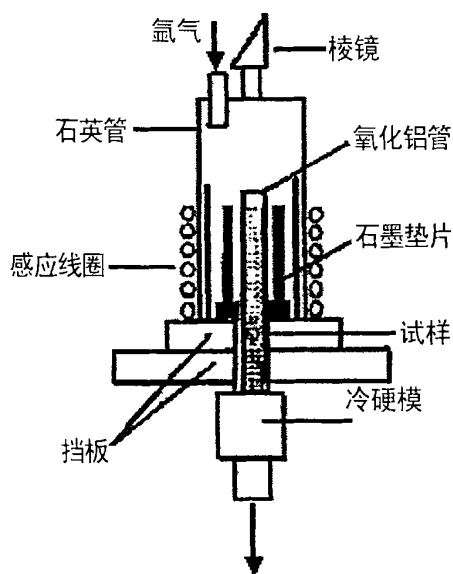


图 3 定向凝固装置示意图

此外还有真空电弧重熔 (Vacuum arc remelting, VAR); 电渣重熔 (Electroslag refining, ESR); 等离子电弧熔炼 (Plasma arc melting, PAM); 喷射铸造 (Spray casting, SC); 感应凝壳熔炼 (Induction-skull melting, ISM); 大气感应熔炼等熔炼

和铸造技术。

熔炼与铸造技术工艺的优异直接影响材料的性能, 目前该技术仍在不断的发展之中。虽然燃烧合成、机械合金化等具有很多的优越性, 但是熔炼与铸造技术仍十分重要, 尤其在制造如气体涡轮机和涡轮增压器等产品时。

3 气相沉积法^[8]

气相沉积法包括化学气相沉积法和物理气相沉积法。化学气相沉积法又可分为等离子化学气相沉积法 (PCVD), 激光诱导化学气相沉积法 (LICVD) 等。化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD), 就是将挥发性化学物的蒸气或气体在加热的基材上热分解或热反应, 而使所要的非挥发化合物在基材上沉积析出的方法。具体过程是以氩气等惰性气体为载送气体, 将所选用的气体原料送入反应室中, 控制反应的同时, 使目标元素呈单体或化合物析出。物理气相沉积法 (Physical Vapor Deposition, PVD), 是与 CVD 相对应的术语, PVD 是借助加热和粒子撞击等物理方法, 使金属挥发或离子化, 借以在基材上得到所要求的金属或化合物。PVD 法又可以分为: ①真空蒸镀; ②离子喷镀; ③溅射涂层; ④离子束辅助沉积 (IBAD)。现在 CVD 和 PVD 法用在切削刀具表面生成 TiC、BN、类金刚石涂层和 Al_2O_3 等硬化表层以及半导体和超导金属间化合物的合成等。也有用离子束辅助沉积法来合成金属间化合物的报导, 如苗伟等^[10] 利用金属蒸气真空弧离子源, 将大束流 Nb 离子注入到铝中, 在离子注入过程中直接形成了金属间化合物 Al_3Nb , 改善了铝表面的力学性能。

4 结 语

金属间化合物有许多独特的物理和化学性能, 已引起广泛的关注。近年来, 对它的结构机理, 制备和应用潜力的研究日益深入, 已发展了多种制备方法。燃烧合成法, 高能球磨法, 熔铸—熔炼法和气相沉积法是目前制备金属间化合物较多采用的方法。它们各有特点, 但没有普适性, 各种方法都还存在一些理论和实际问题有待解决。应当根据不同的用途和要求, 选择合适的制备方法。除此之外, 还有许多在传统制备方法上发展起来的方法及其改进, 如粉末冶金法, 快速凝固法, 还原—扩散法, 超塑性成形法等等, 限于篇幅, 本文并未涉及。

参考文献:

- [1] 刘晓, 曹晶晶, 云志, 等. 金属间化合物及其制备方法——1. 燃烧合成 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15 (1): 33—36.
- [2] 杨君友, 张同俊, 李星国, 等. 机械合金化研究的新进展 [J]. 功能材料, 1995, 26 (5): 477—480.
- [3] 梅本富, 吴炳尧. 开发新型合金材料的新工艺—机械合金化法 [J]. 材料科学与工程, 1992, 10 (4): 1—5.
- [4] 李凡, 吴炳尧. 机械合金化—新型的固态合金化方法 [J]. 机械工程材料, 1999, 23 (4): 22—25, 54.
- [5] 新宫秀夫. メカニカルアロイニグの热力学 [J]. 日本金属学会会报, 1988, 27 (10): 803—807.
- [6] 王景唐, 沈同德. 机械合金化研究与进展 [J]. 物理, 1993, 22 (8): 456—460.
- [7] 朱心昆, 林秋实, 陈铁力, 等. 机械合金化的研究及进展 [J]. 粉末冶金技术, 1999, 17 (4): 291—296.
- [8] 山口正治, 马越佑吉. 金属间化合物 [M]. 丁树深, 译. 北京: 科学出版社, 1991.
- [9] 张万明, 胡壮麒, 郑启, 等. 二元 NiAl 金属间化合物单晶的制备 [J]. 金属学报, 1998, 34 (5): 517—520.
- [10] 苗伟, 陶琨, 李彬, 等. 铌离子注入改善铝表面的力学性能 [J]. 真空科学与技术, 2001, 21 (1): 34—37.

Intermetallic Compounds and their Preparations

—— 2. Mechanical Alloying, Melting and Casting Technology and Vapor Deposition

LIU Xiao¹, CAO Jing—jing¹, YUN Zhi¹, WANG Bing^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: This paper reviewed the recent development of the intermetallic compounds, focusing on the preparation techniques including self—propagating high—temperature synthesis (SHS), mechanical alloying (MA), melting and casting technology and vapor deposition. The preparation principle and related theories were also involved in this paper. This paper revealed the latter three techniques (MA, Melting and Casting, PVD and CVD).

Key words: intermetallic compounds; preparation; combustion synthesis; mechanical alloying; melting and casting technology; vapor deposition