

# 金属之光

12

中国科学院金属研究所  
2016年 第12期 (总第188期)

INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES



出版日期: 2017年1月

# 利用梯度纳米结构显著降低Cu-Ag合金干摩擦系数研究取得重要突破

机械运转时材料之间的摩擦会造成能量的损耗、工作效率降低及部件寿命缩短。减小摩擦的方法往往只能依赖添加润滑或在部件表面进行减摩涂层处理。材料本体在一定工况条件下的摩擦系数难以通过结构调控而改变。例如：金属材料的干摩擦系数普遍较高，通常处于0.6-1.2之间，主要原因是摩擦过程中接触表面下方产生塑性变形，变形的不均匀性导致表面粗糙化以及形成易脱落的摩擦层。即使将晶粒尺寸降低到纳米量级，材料的硬度成倍提高，但稳态摩擦系数却几乎不变，这是由于纳米材料有限的塑性变形能力使其在摩擦过程中容易发生应变局域化。降低金属材料本体的摩擦系数似乎成为了一个“不可能完成”的任务。

最近，金属所沈阳材料科学国家（联合）实验室卢柯研究组在这一研究方向取得了突破性进展。他们利用表面机械研磨技术在Cu-Ag合金表层制备出梯度纳米结构，在高载荷干摩擦过程中，梯度纳米结构显著降低了Cu-Ag合金的干摩擦系数（图1A&B）。以载荷为50 N为例，摩擦系数由粗晶态0.64降至0.29。同时材料的磨损速率呈量级降低。梯度纳米结构为降低传统金属材料的摩擦磨损开辟了全新的途径。

材料表层的梯度纳米结构是指材料表层中的晶粒尺寸随距表面深度增加从纳米尺度梯度增加至普通粗晶尺度，因此使其强度由表及里呈梯度减小，这种梯度结构可以有效抑制接触载荷下材料的应变局域化，从而避免或延缓材料表面在变形过程中出现裂纹。实验结果表明，在单次及重复滑动条件下，Cu-Ag合金梯度纳米结构样品表面始终光滑如初，没有出现裂纹或材料堆积，有效抑制了摩擦导致的表面粗糙化，呈现出与粗晶及均匀纳米结构样品截然不同的特性（图1C）。亚表层微观结构显示，最表层纳米晶尺寸稳定不变，其下方由于机械驱动的晶

界迁移而导致晶粒粗化。在高载荷30000周次重复滑动过程中，Cu-Ag合金的表层梯度纳米结构表现出很高的结构稳定性，有效抑制了表面粗糙化以及脆性摩擦层的形成，这正是其低摩擦现象的原因。梯度纳米结构显著降低金属的干摩擦系数对于提高工程材料能源效率与产品寿命具有重要意义，也将对高端精密制造技术的发展产生推动作用。上述研究获得科技部国家重大科学研究计划及国家自然科学基金重点项目资助。该研究成果发表于2016年12月9日出版的美国AAAS主办的《Science Advances》（《科学进展》）。

链接：<http://advances.sciencemag.org/content/2/12/e1601942>

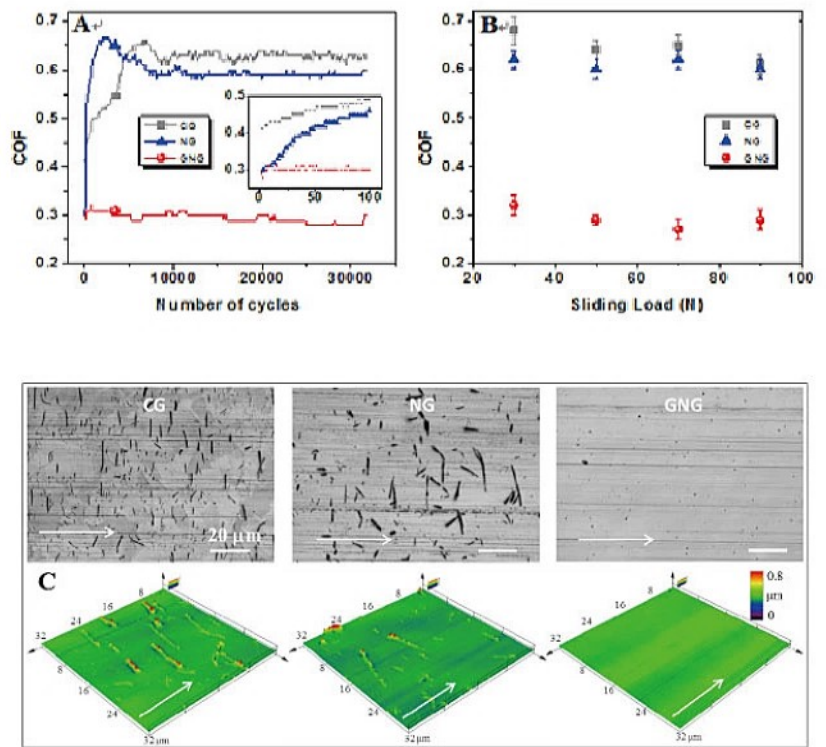


图1 (A)粗晶(CG),纳米晶(NG),梯度纳米结(GNG)Cu-Ag合金50 N时摩擦系数随滑动周次变化。(B)三种样品稳态摩擦系数随载荷变化。(C)三种样品单次滑动表面激光共聚焦像和3D轮廓。

# 金属所成功研制出适用于管道类大型构件抗超临界水氧化的超高速渗铝技术

火电在我国近三年发电量所占比例为七至八成。自1995年我国建成首座超临界大型电站以来，超超临界洁净燃煤电站已成为我国火电主流。目前正在推行700℃超超临界火力发电技术计划，以进一步提高发电效率，降低CO<sub>2</sub>排放，其目标参数为：压力≥35MPa，温度≥700℃。锅炉运行参数和发电热效率的提高，对锅炉高温段耐热钢管道内壁抗超临界水氧化性能的要求也显著提高。20多年电站运行经验表明，传统耐热钢在超临界电站中的寿命远低于亚临界电站，其原因是氧化铬膜在超临界水环境中更易于剥落和挥发，导致Cr合金元素快速消耗而出现灾难性氧化。国际上提出了两个方案，一个是含铝耐热钢，另一个是管材低温渗铝。到目前为止，这2个方案都没有得到大规模应用，主要原因是含铝耐热钢加工和焊接性能不足，低温渗铝很难避免裂纹。欧洲推行的“Coatings for Supercritical Steam Cycles”（SUPERCOAT）研究计划表明，低温渗铝层为多层金属间化合物脆性相层，涂层组织和涂层厚度对热扩散温度非常敏感。因此，研究出适用于耐热管材内表面的新型抗超临界水氧化涂层技术十分紧迫。

众所周知，电场作用能够引起金属材料中原子迁移速率显著加快。受此现象启发，金属所高温防护涂层课题组沈明礼副研究员提出利用涡流电迁移加速金属表面合金化的思想，以达到对大型构件表面进行超高速

速可控渗铝的目的。实验表明，对试样通入脉冲电流（图1），利用电流自身的焦耳热及表层涡流电迁移效应，10min内（~900℃）在涂有渗铝料浆的耐热钢表面可生长出塑韧性较好的厚度~35μm的FeAl或FeCrAl渗层（图1e）。电迁移效应改变了扩散模式，促进了铁原子的外扩散，名义扩散系数是传统方法的十倍以上；而要获得类似渗层，使用传统方法需要数小时的时间和更高的温度，然而长时间高温处理将严重恶化基体的力学性能。对于实际尺寸的耐热钢管，传统工艺仅加热升温阶段都需要数小时，而该技术仅

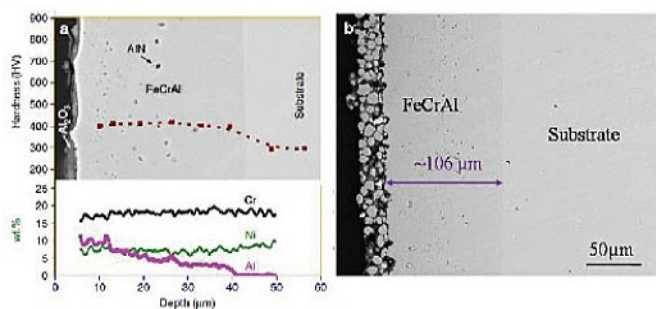


图2 (a) FeCrAl渗层 (5min) 截面及显微硬度、元素分布，(b) 新型料浆生长的厚FeCrAl (5min) 渗层

需数分钟实现超高速渗铝。此外，实验表明，更高的电流密度下，在更短的时间内（5min）可获得塑性固溶态FeCrAl渗层，渗层厚度可达~35μm（图2a），这是传统工艺无法实现的，形成这种固溶态渗层有利于避免传统渗铝涂层脆性开裂的问题。目前，通过优化渗铝料浆配方，在相同条件下，5min内获得了~106μm的FeCrAl层（图2b），生长速率提高近一个数量级。实验表明，高温水蒸汽环境下，该方法制备的FeAl或FeCrAl渗层均表现出良好的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜形成能力（图3）。

涡流电迁移加速渗铝技术有望用于解决超临界锅炉耐热钢管的超临界水氧化问题。此外，由于低成本、易操作，该技（下转六版）

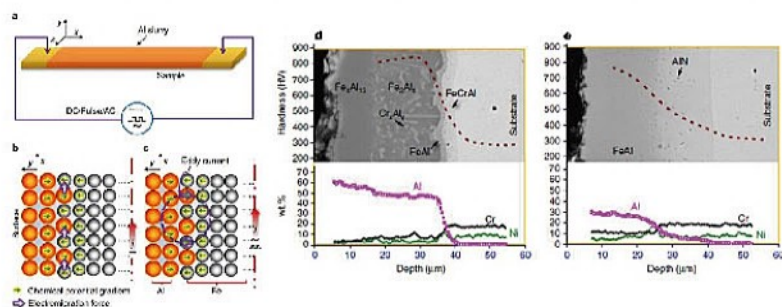


图1 (a) 涡流电迁移渗铝示意图，(b) 直流和 (c) 脉冲电流示意图，(d) 直流和 (e) 脉冲电流渗铝层 (10min) 截面及显微硬度、元素分布

# 水热法从生物质制备表面富集含氧功能基团的高效碳催化剂取得新进展

生物质广义为一切有机的可以生长的物质，狭义指植物的主要组分纤维素、半纤维素和木质素。全球每年光合作用产生的生物质约1700亿吨，所含的能量相当于5355亿桶原油，远高于2015年的原油消耗量（约350亿桶）。目前生物质的利用有限，仅为3-4%，其开发利用很有前景。目前关于生物质转化的研究主要集中在转化为燃料和化学品，研究发现水热法可以将生物质转化为功能化的碳材料，能有效地用于重金属离子的吸附和电化学等领域。该方法通常在200℃左右进行，具有条件温和及能耗低等显著优点。然而由于水热法制备的碳材料通常比表面积很低，很难用于催化领域。

近日，金属所沈阳材料科学国家（联合）实验室催化材料研究部苏觉生研究员和温国栋博士与大连化物所田志坚研究员合作发现通过水热碳化法可以制备出较高比表面的表面含氧基团富集的功能化碳催化剂材料。在制备过程中调变初始原料浓度、加入表面活性剂、改变碳化温度和加入功能小分子等方法可以控制碳材料的形貌和尺寸。表面富集羰基和羟基的碳材料可高效地催化硝基苯液相还原反应，其性能优于多种常用的碳材料如碳纳米管、纳米金刚石和石墨等。研究发现球状的形貌具有较好的催化性能，而且球尺寸越小，其性能越好，这可能跟较小的球尺寸有利于活性位的暴露有关。羧基酸性基团功能化的碳材料可以很好地用于环己酮肟的贝克曼液相重排反应中，该碳材料较常规的固体酸催化剂（如HY和ZSM-5分子筛）给出了显著高的产物选择性。研究发现，羧基这类弱的Brønsted酸易于反应的进行，而分子筛上的强酸位和弱的Lewis酸位导致了副产物的生成。这些结果说明尽管碳材料上本征的含氧酸性基团的酸性较弱，然而它却适合一些弱

Brønsted酸催化的反应，能给出较传统固体酸催化剂优异的性能。这些结果在线发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 期刊 (Guodong Wen, Bolun Wang, et. al. DOI: 10.1002/anie.201609047)。

近年来，该课题组在该领域中做了系列工作(*Angew Chem Int Ed*, 2015, 54, 4105; *ACS Catal*, 2015, 5, 3600; *ChemCatChem*, 2014, 6, 1558; *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17, 1567; *Catal Sci Technol*, 2014, 4, 4183; *催化学报*, 2014, 35, 914)，研究工作得到了国家自然科学基金、辽宁省博士启动基金、中科院战略先导基金等项目支持。

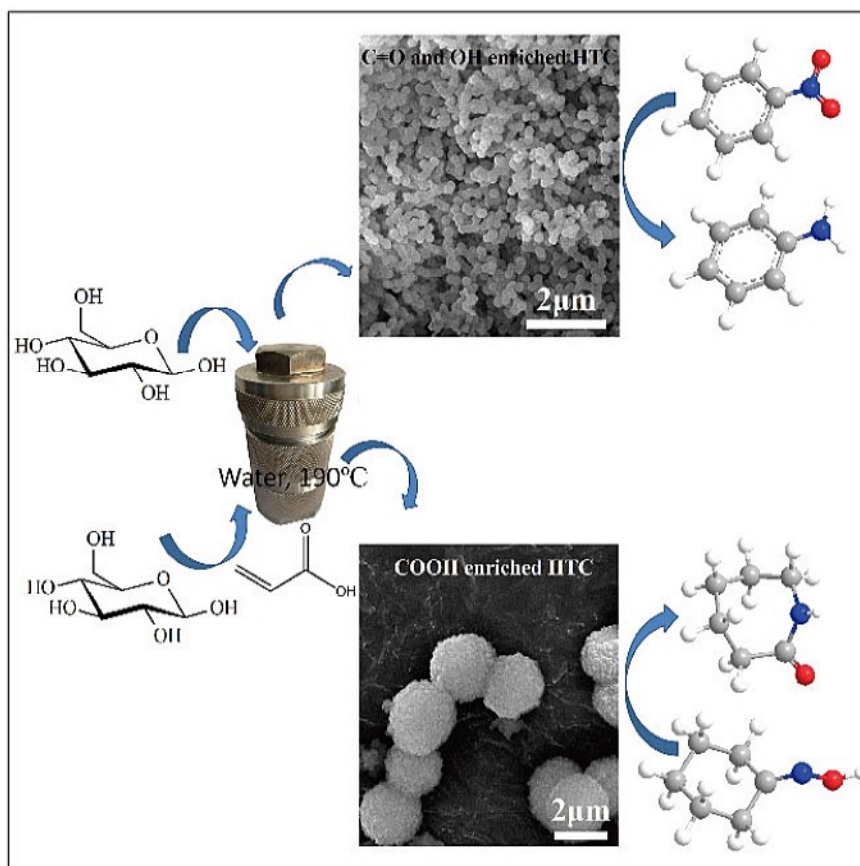


图. 生物质葡萄糖通过水热碳化法制备出表面含氧基团富集的碳催化材料的示意图。表面富集羰基和羟基的碳材料可有效地用于硝基苯还原反应，而表面富集羧基的碳材料可用于Beckmann重排反应。

## 材料加工技术类成果推广

### 镁合金板材零部件温热冲压成形技术

#### 技术简介及应用领域

镁合金作为最具前途的轻量化材料，其较差的室温成形性能成为应用瓶颈之一。镁合金板材零部件成形过程中，极易出现圆角破裂，而且板材成形零件品种单一。研究表明通过加热能够改变镁合金晶粒变形机理，可显著的提高镁合金的成形性能。金属所通过系统研究发现，镁合金在温热条件下具有优异的成形性能，极限拉深比为2.6，优于同等条件下的铝合金。结合实际应用，采用该技术，自主设计开发了镁合金温热成形、温液成形技术。温热成形技术用于生产形状较简单的零件，利用温液背压抑制壁厚减薄，可以获得复杂形状零件。另外，自主实现镁合金板材的体积成形技术，并通过该技术制备形状复杂的笔记本外壳，尺寸精度高，表面质量好，已在工厂实现量产。

#### 技术指标

加热控制温度170℃-230℃，背压力5MPa。

#### 创新要点

成形镁合金复杂形状零件，实现镁合金板材的体

积成形，产品尺寸精度高，表面质量好。

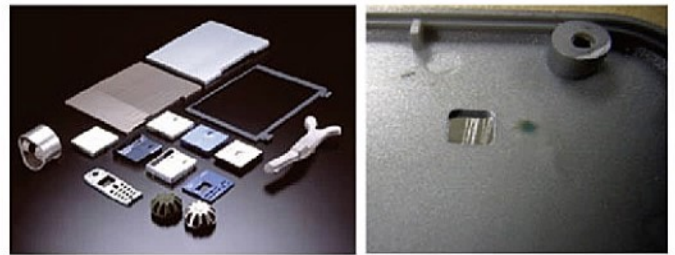
#### 合作方式

技术入股、技术转让

联系人：张士宏

电话：024-83978266

邮箱：shzhang@imr.ac.cn



### 压痕应变法残余应力测量技术

#### 技术简介及应用领域

利用应变片感知由球形压坑引入的叠加应变变化，计算金属结构中的残余应力数值。压痕直径 $1.1 \pm 0.2\text{mm}$ ，深度0.2mm，表面基本无破坏。该方法已有大量应用，并有国标GB/T24179支持。可对铸造，焊接，锻造，机加等各种冷热加工工艺引入的金属结构表面残余应力进行测试。

#### 技术特点

设备便携，现场测试方便快捷，精度高（ $\pm 20\text{MPa}$ ），无损，适用于硬度低于50HRC的各种金属结构材料表面残余应力的检测。

#### 创新要点

国内外首创的残余应力测量方法，表面无损，快捷，精度高。

#### 合作方式

联合开发、技术入股、技术转让

项目负责人：陈怀宁

电话：024-23971910

邮箱：hnchen@imr.ac.cn



## 科技创新助推企业腾飞

2016年12月11日，第四届中国工业大奖发布会在北京人民大会堂举行，金龙精密铜管集团总裁李长杰先生代表高效短流程技术装备研发及产业化项目团队领取了奖项。中国工业大奖这份工业领域的榜单代表了“大国制造”的最高水平，也是中国工业从大到强这个进行时的有力见证。此次共有13家企业、9个项目获得中国工业大奖；13家企业、8个项目获得中国工业大奖表彰奖；14家企业、16个项目获得中国工业大奖提名奖，中科院金属研究所张士宏带领的塑性加工团队与金龙铜管集团合作的铜管高效短流程技术装备研发及产业化项目获中国工业大奖提名奖。这是继该项目获得中国有色金属工业科学技术一等奖和国家科技进步二等奖之后的又一殊荣。

### 中心建立与运营

时间追溯到2001年。金龙集团在金属所支持下，进行精密铜管铸轧新技术与设备开发，发展中遇到了瓶颈。关键时刻，在中科院的支持下两家建立战略合作，于2001年10月正式批准建立了中国科学院精密铜管工程研究中心（以下简称“中心”），这是中国科学院第一个企业工程研究中心。

金龙集团负责中心的经费、设施和实物投入，金属所提供技术支持和智力支持。金属所科研人员、硕士和博士研究生、博士后通过不同的合作方式，为企业进行技术攻关和技术开发。除短期受聘、兼职科研人员和博士后外，金属所承担了或参与完成了金龙公司委托的多项技术攻关项目。金龙集团还根据项目需要建立课题组，金属所科研人员和研究生直接作为课题组成员，在企业内直接进行研发工作，使多批硕士和博士研究生以项目合作的方式融入企业研发。

一批硕士和博士研究生在参与企业科研项目的过程中，既解决了企业技术困难，又从生产过程中凝炼了新

的学术创新思路和技术方法，提出了创新思想，完成了学位论文，学到了真实本领。金属所已有40余人先后到金龙公司参与双方合作，30名博士硕士研究生毕业获得学位。

这种合作方式使金属所科研人员和研究生得以充分掌握生产中的技术背景和关键难点，将先进的科学理论、技术方法、测试手段直接应用于解决企业技术问题，对于解决企业技术难题起到了至关重要的作用。

2003年中心获国家批准建立了企业博士后工作站，通过博士后工作站平台，陆续招收了几十名博士和硕士研究生在中心工作和学习，他们在这个平台上学习知识、积累经验、锻炼能力、增长见识，其中很多人成为金龙公司科技攻关做出了贡献，成为金龙集团优秀员工或其他国内外相关单位的科技骨干。博士后工作站平台还吸引了十余名国内外高级技术人才分别担任博士后、中心技术骨干和公司领导。

中心还充分利用自身人力资源的优势，与金龙公司合作，邀请多名国内外专家前来讲学，金龙公司先后有几百名科技和管理人员参加了学术交流和培训活动，这些活动为中心和公司科技人员的成长发挥了积极的促进作用。

中心为金龙公司的发展壮大源源不断地输送了各种人才，成为金龙公司名副其实的人才培养基地，一大批骨干科技人员通过中心这个平台得到锻炼和成长。金龙公司也由最初两三千名职工，发展为目前拥有20多个子公司、员工近万人的跨国企业集团。2003年获批准为河南省新能源材料工程中心，2005年被认定为首批国家级企业技术中心。

### 合作成果

我国空调、制冷精密铜管年用量达100万吨，传统生产工艺为“坯料半连铸-穿孔-挤压-酸洗-冷轧-

拉拔-炉式退火”（挤压工艺），存在流程长、成材率低、能耗大、成本高、投资大等缺点。金属所联合金龙集团开发的“水平连铸-行星轧制-盘拉-罩式炉退火”生产线（水平连铸-行星轧制工艺），具有流程短、生产效率高、投资省等优点，企业初期生产工艺不够成熟、装备自动化及生产线集成控制水平低、产品质量不稳定、能耗大等问题。并开展了全工艺流程的自主创新，经过多年努力，形成了以“新型水平连铸-高效行星轧制-二联拉-盘拉-在线退火”为特点的“铸轧工艺”，被国际上广泛采用。该项目形成了具有自主知识产权的高效短流程精密铜管制造方法及专业设备。基于这一技术，金龙铜管集团实现了快速腾飞，成为国际最大铜管制造商，2014年销售额达到350亿元，企业进入全国制造业500强第216位。

这一技术也迅速扩展到全国其他同行企业。目前，全国建有生产线超过100条，其中金龙集团24条，生产能力达到近50万吨，占有全国40%以上的市场，并在美国和墨西哥建厂生产。

十几年来，金属所与金龙铜管集团合作完成精密铜管铸轧加工技术的攻关，实现了连铸、行星轧制、连续拉拔、滚珠旋压、退火全过程科学设计与大规模产业化，解决了铜管铸轧加工中的一系列关键技术，开发ACR新型铜管、高效内螺纹铜管、外翅片铜管、电子热管、大口径铜管、镍铜合金管等先进产品，技术达到国际领先，2012年10月通过中国有色金属工业协会组织技术鉴定，并获得2013年中国有色金属工业协会科学

技术奖一等奖，2015年获得国家科技进步二等奖。企业靠技术优势迅速发展壮大。

金属所与企业合作完成河南省重大专项2项，研制国际首创四辊行星轧机1台，轧制效率提高2倍，获得河南省科技进步奖；与企业合作完成多项精密铜管新产品研制开发M齿、瘦高齿、5mm、4mm细颈管等高效内螺纹传热ACR管材。完成国家十五攻关计划项目1项，河南省重大专项第1项，实现镍铜合金（白铜）管材铸轧生产，建立企业，1条生产线，年产量2万吨。将铸轧技术用于大口径铜管材铸轧生产，建立生产线1条，年产能3万吨。协助企业开发外翅片铜管，新建企业1家，实现5亿元销售额。

近年来，金属所不断根据企业产品升级需要，调整精密铜管与铜材加工方面的技术研发方向，开展再生废杂铜直接回收铸轧铜管技术研究即稀土微合金化与稀土除杂技术研究，并进一步拓展了应用领域。

在此基础上为企业开发了大螺旋角无缝内螺纹管生产技术和双旋向高效内螺纹铜管生产技术。金属所开发出四球旋压大螺旋角内螺纹成形技术，降低了残齿、外表质量不均匀等缺陷，攻克了大螺旋角无缝内螺纹铜管产业化关键技术，将内螺纹铜管的螺旋角度由18度提高到27度以上，使内螺纹铜管冷凝传热系数提升17%。企业已生产Φ5、Φ7和Φ9.52系列产品，从2015年1月到2016年8月已销售Φ7和Φ9.52两种大螺旋角无缝内螺纹铜管3442吨和5774吨，占市场份额25%，为企业新增效益634万元。

（上接二版）术还可应用于制备化工管道类部件的高温防护涂层。该方法已获得国家发明专利授权，相关研究工作已公开发表在Nature Communications上（(2016) 7: 13797. doi:10.1038/ncomms13797, Shen M, Zhu S, Wang F, A general strategy for the ultrafast surface modification of metals）。该研究得到青年科学基金项目资助（51301185）。目前与相关单位在积极接洽中，拟合作开展面向工业应用的研究。

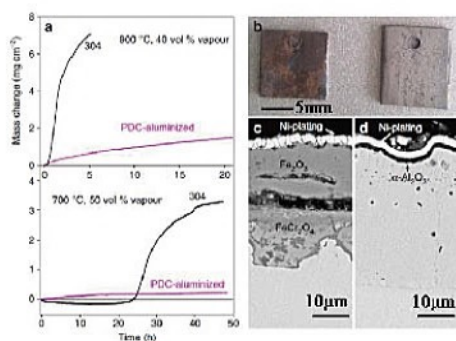


图3 (a) FeAl及FeCrAl渗层在高温水蒸汽中的氧化动力学曲线，(b) 基体（左）和渗铝样品（右）高温水蒸汽氧化后的宏观照片，(c) 基体 (d) 渗铝层氧化膜截面照片

## 所内动态



12月26日，北京大学化学与分子工程学院刘忠范院士到金属所研究生创新创业讲座。



12月23日，我所承担的2015年度“修缮购置专项资金设备类项目”通过了现场验收。



12月16日，研究生部召开留学生导师工作研讨会，对国家和科学院留学生相关计划，我所招生及奖学金、培养与管理等情况进行了沟通和交流。

12月14日，英国罗罗公司制造过程技术负责人Edward Cunliffe访问金属所，就欧盟“地平线2020”计划中欧航空科技合作项目中金属所承担的相关任务与金属所科研人员进行交流。



12月14日，中国科学院核用材料与安全评价重点实验室首届学术委员会第三次会议在沈阳举行。



12月11日，“华为杯”第十三届全国研究生数学建模竞赛颁奖典礼在重庆大学隆重举行。金属所14级硕士生卢江、王超逸和15级博士生费则元组成的代表队喜获一等奖佳绩。

