

添加 La_2O_3 对激光烧结 $(\text{WC}-\text{Co})_p/\text{Cu}$ 金属基 复合材料组织和成形性能的影响*

顾冬冬 沈以赴

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要 研究了稀土氧化物 La_2O_3 添加量对激光烧结直接成形 $(\text{WC}-10\text{Co})$ 颗粒增强 Cu 基复合材料的影响. 结果表明, 优化 La_2O_3 含量 (1.0%), 可细化激光烧结组织, 提高增强颗粒分散均匀性以及颗粒 / 基体界面结合性能, 成形致密度高达理论密度的 96.3%, 显微硬度 HV 可达 403.1; 而过量添加 La_2O_3 ($\geq 1.5\%$), 导致激光成形性能降低. 讨论了稀土原子对颗粒增强金属基复合材料激光烧结成形的作用机理.

关键词 直接金属激光烧结, 金属基复合材料, $\text{WC}-\text{Co}$, La_2O_3

中图法分类号 TG14, TG665 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2007)09-0968-09

EFFECTS OF La_2O_3 ADDITION ON STRUCTURE AND FORMING PROPERTY OF LASER SINTERED $(\text{WC}-\text{Co})_p/\text{Cu}$ METAL MATRIX COMPOSITES

GU Dongdong, SHEN Yifu

College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016

Correspondent: SHEN Yifu, professor, Tel: (025)52112904-80517, E-mail: yifushen@nuaa.edu.cn

Supported by Joint Fund of National Natural Science Foundation of China and China Academy of Engineering Physics (No.10276017), Aeronautical Science Foundation of China (No.04H52061)

Manuscript received 2007-01-10, in revised form 2007-04-25

ABSTRACT The effects of rare earth oxide (La_2O_3) contents on direct laser sintered $\text{WC}-10\text{Co}$ particulate reinforced Cu matrix composites were investigated. By addition of 1.0% La_2O_3 the sintered structure can be refined, the reinforcing particulates are homogenized and the particulate/matrix bonding is improved, leading to a high density of 96.3% of the theoretical density and a high microhardness of HV 403.1. However, an excessive addition of La_2O_3 ($\geq 1.5\%$) results in a decrease in the laser sintering ability. The effective mechanisms of rare earth material in laser sintered composite were discussed.

KEY WORDS direct metal laser sintering, metal matrix composite, $\text{WC}-\text{Co}$, La_2O_3

直接金属激光烧结 (direct metal laser sintering, DMLS) 是典型的快速成形 (rapid manufacturing, RM) 技术, 能根据零件的计算机辅助设计 (computer aided design, CAD) 模型, 利用激光热源直接烧结处于松散状态的粉体材料成形任意形状的高致密度三维零部件, 而一般不需要或很少需要热处理强化或二次熔浸等辅助工艺

手段^[1-3]. DMLS 工艺的主要优势在于取材广泛、成形灵活以及节约时间和成本^[4]. 目前, DMLS 技术正在逐步用于制造金属模具^[5]、复杂零件原型^[6]、梯度功能材料^[7]以及航空航天飞行器的关键部件^[8].

$\text{WC}-\text{Co}$ 硬质合金具有高强度、高硬度及高耐磨性, 但其韧性较差^[9]; 纯 Cu 具有良好的导电性、导热性、耐腐蚀性及塑性, 但其强度较低^[10]. 通过制备 $(\text{WC}-\text{Co})_p/\text{Cu}$ 金属基复合材料 (MMCs) 有望融合两者良好的力学性能和物理性能. 目前, 颗粒增强 MMCs 块体材料通常由传统粉末冶金或铸造工艺制备^[11-13]. 这类方法虽生产效率高、且可获得较为致密的组织, 但需要使用造价昂贵的精密模具, 故难以适用于小批量的生产以及复杂形状零件的成形^[14]. 而对于激光制备 MMCs, 目前的研究主要是

* 国家自然科学基金委员会 - 中国工程物理研究院联合基金项目 10276017, 航空科学基金项目 04H52061 以及南京航空航天大学科研创新基金项目 S0403-061 资助

收到初稿日期: 2007-01-10, 收到修改稿日期: 2007-04-25

作者简介: 顾冬冬, 男, 1980 年生, 博士生

在传统合金表面通过激光熔覆合成金属基复合涂层,以改善其表面耐磨、耐腐蚀性等,其实质为金属材料表面改性,不涉及块体 MMCs 成形^[15-17].而 DMLS 工艺可使用的原材料范围很广,且不受成形形状的制约,故有望获得其它工艺难以制备的复杂形状块体 MMCs.

本文作者先前的工作^[18]证实了利用 DMLS 工艺制备 $(\text{WC-Co})_p/\text{Cu}$ 块体 MMCs 的可行性;在优化增强体含量的条件下,可获得良好的激光烧结致密度及综合力学性能^[19].但同时有研究^[20]表明,因 DMLS 涉及复杂的物理冶金和化学冶金过程,若增强体含量过高,激光成形的 MMCs 中增强颗粒易发生团聚,且颗粒/基体间易形成显微裂纹,导致成形性能下降.稀土元素的电负性很低,具有特殊的化学性质,稀土在金属材料中具有细化晶粒、净化组织和变质的作用,可不同程度地改善材料的诸多性能,如加工性能、表面性能、力学性能和高温性能等^[21,22].将稀土元素引入颗粒增强 MMCs 激光制备领域,是扩大其应用范围的一个重要方面;同时,也有望解决先前研究中涉及的工艺问题.但目前,就添加稀土材料对块体 MMCs 激光烧结显微组织和成形性能的影响,相关研究报道尚不多见,对其中涉及的诸多冶金问题仍有待深入探讨.

本工作中,在初始粉末中配置高质量分数的增强体,同时加入不同含量的稀土氧化物 La_2O_3 粉末,系统研究了激光烧结试样的物相、组织、成分以及相关力学性能,以探讨稀土材料对颗粒增强 MMCs 激光烧结成形的作用机理.

1 实验方法

1.1 材料

实验材料包括 3 种粉末组分:纯度为 99% 的电解铜粉,树枝状外形,平均粒度为 $15\ \mu\text{m}$;亚微米级 WC-10Co(质量分数,%)复合粉末,不规则外形,平均粒度为 $0.6\ \mu\text{m}$;稀土氧化物 La_2O_3 粉末,不规则外形,平均粒度为 $16\ \mu\text{m}$. WC-10Co 复合粉末采用“雾化干燥结合固定床技术”制备,工艺流程包括:雾化干燥前躯体溶液(偏钨酸铵和硝酸钴溶液),焙烧、球磨、还原及碳化^[23].如表 1 所示,将 3 种粉末按 4 种不同质量比配置,并置于 Fritsch Pulversett-6 单罐行星式高能球磨机中加以混合(氩气保护, WC 球为球磨介质,球料比为 5 : 1,转速为 $350\ \text{r}/\text{min}$,球磨时间为 60 min).

表 1 原始粉体组成

Table 1 Primary powder constitutions

Sample No.	(mass fraction, %)		
	Cu	WC-10Co	La_2O_3
1	50.0	50.0	0.0
2	49.5	50.0	0.5
3	49.0	50.0	1.0
4	48.5	50.0	1.5

1.2 工艺

激光烧结快速成形系统主要包括: Rofin-Sinar 快轴流连续 CO_2 ($\lambda=10.6\ \mu\text{m}$) 激光,最大输出功率为 2000 W,功率密度呈 Gauss 分布,且功率连续可调;自动铺粉装置;用于工艺控制的计算机系统.激光烧结过程中,铺粉滚筒在成形缸的基板上均匀铺放厚度为 0.20 mm 的粉层,激光束按图 1a 中箭头所示的扫描轨迹烧结粉层某一区域,以形成零件的一个水平方向二维截面;随后成形缸活塞下降一定距离,供粉缸活塞上升相同距离,铺粉滚筒再次将粉末铺平,激光束继续扫描粉层.如此逐层叠加,直至零件制造完毕.激光烧结实验在室温下进行(不加保护气氛).通过一系列工艺实验,确定优化工艺参数如下:光斑直径为 0.3 mm,激光功率为 700 W,扫描速率为 0.06 m/s,扫描间距为 0.15 mm.逐层烧结后制备出尺寸为 $50\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$ 的试样,见图 1b.

1.3 表征

激光烧结试样致密度利用 Archimedes 定律测算.试样的物相利用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析 ($\text{CuK}\alpha$).金相试样腐蚀剂选用含 FeCl_3 (5 g)、 HCl (10 mL) 及蒸馏水 (100 mL) 的溶液,腐蚀时间为 30 s.试样的显微组织利用 SPI 3800 型原子力显微镜 (AFM) 和 Quanta 200 型扫描电镜 (SEM) 的二次电子像 (SE) 和背散射电子像 (BSE) 来表征.成分分布利用 X 射线能量散射谱 (EDXS) 表征,探测器出射

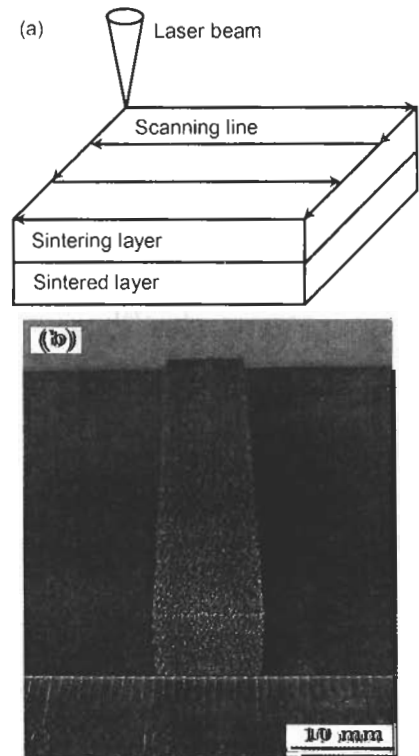


图 1 激光烧结示意图及烧结试样照片

Fig.1 Schematic of laser sintering process (a) and photograph of laser sintered sample (b)

窗类型为铍窗。试样显微硬度利用 HXS-1000 型显微硬度仪测定, 载荷为 0.98 N, 保压时间为 20 s。

2 实验结果

2.1 物相

图 2 为不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样的 XRD 谱。从图可见, WC(六方结构)和 Cu(面心立方结构)的衍射峰均较强。激光烧结材料主要含有物相 WC 和 Cu。激光烧结后, La_2O_3 衍射峰的强度随 La_2O_3 加入量的增加而增强。此外, 因初始粉体中 Co 含量较低, XRD 谱中未检测到其衍射峰。

2.2 显微组织

图 3 为不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样抛光后的低倍显微组织。图 4 为 La_2O_3 添加量对激光烧结致密度的影响。对照图 3 和图 4 可知, 未添加 La_2O_3 时, 烧结组织中存在大量连续贯通的孔隙, 烧结致密度仅为理论密度的 78.8%; 添加 0.5% La_2O_3 时, 烧结致密度得以改善, 增至理论密度的 89.6%, 但烧结组织仍较为松散, 其中存在少量微小孔隙; 随着 La_2O_3 含量增至 1.0%, 烧结致密度明显提高, 达到理论密度的 96.3%, 烧结组织中不存在明显的孔隙; 然而, 当 La_2O_3 含量增至 1.5% 时, 成形致密度急剧降至理论密度的 80.2%, 烧结组织中出现粗大的孔隙。

图 5 为不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样抛光后的高倍显微组织。在试样相应的截面上测定显微硬度, 其分布如图 6 所示。EDXS 点成分扫描结果显示, 图 5 中分散的白色颗粒主要含 W 和 C 元素, 而颗粒周围的灰色基体

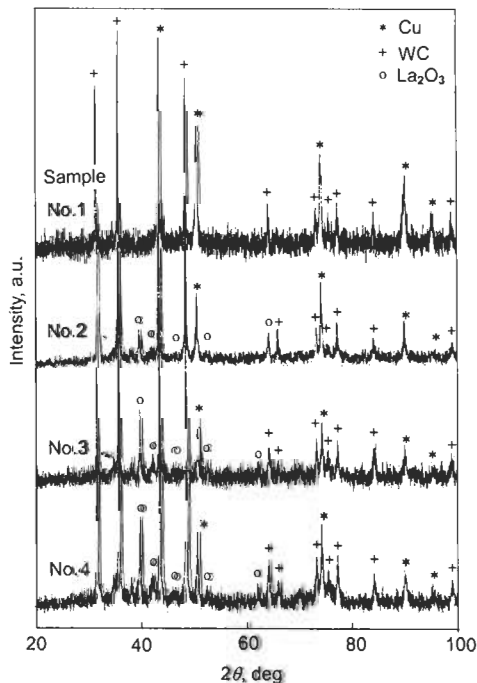


图 2 不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of the four powder samples after laser sintering

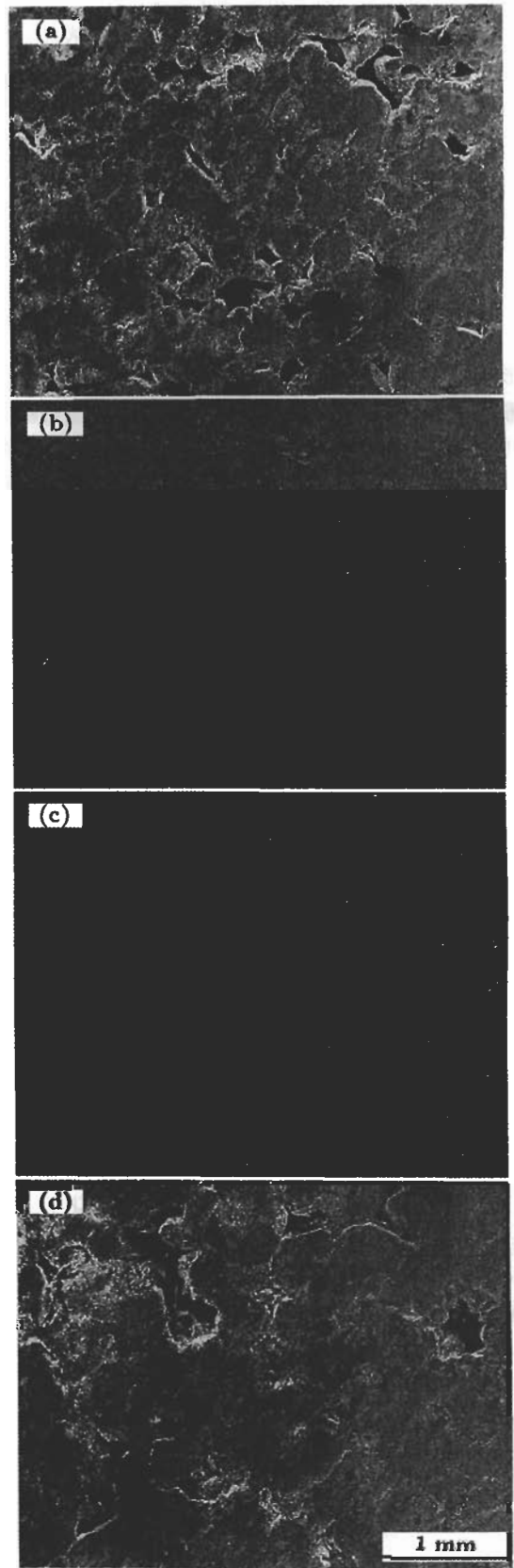


图 3 不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样抛光后的低倍二次电子像

Fig.3 Low magnified SEM-SE images of the sintered and polished samples No.1 (a), No.2 (b), No.3 (c) and No.4 (d)

则富含 Cu 和 Co 元素. 结合 XRD 分析结果 (图 2) 可以认为, 利用激光烧结工艺可成功制备 WC 颗粒增强金属基复合材料. 对照图 5 和图 6 可知, WC 增强颗粒在金属基体中的分散均匀性以及与此相关的显微硬度 HV(下同) 分布, 受 La_2O_3 添加量的影响较显著. 未添加 La_2O_3 时, 增强颗粒发生明显团聚, 导致显微硬度分布波动明显, 其平均值仅为 246.8; 随着 La_2O_3 含量由 0.5% 增至 1.0%,

WC 增强颗粒逐渐细化, 且在基体中的分散均匀性得以显著提高, 显微硬度分布渐趋平缓, 其平均值由 350.8 升至 403.1; 然而, 当 La_2O_3 含量为 1.5% 时, 增强颗粒严重团聚、粗化成椭圆形聚集体, 导致颗粒 / 基体间具有粗大孔隙, 此时显微硬度分布具有明显波动性, 其平均值急剧降至 262.9.

为分析 La_2O_3 添加量对激光烧结组织中成分的影响, 对图 5b—d 的视图区域分别进行 EDXS 分析, 结果如图 7 所示. 比较可见, 因 La_2O_3 含量的差异, 导致烧结组织中氧元素含量差别显著, 而对其它元素含量的影响不明显. 当 La_2O_3 含量由 0.5% 增至 1.0% 时, 氧含量略有提高, 但变化不大 (图 7a, b); 然而, 在此基础上将 La_2O_3 含量增至 1.5%, 尽管其增幅仅为 0.5%, 却导致烧结体系中氧含量急剧增加 (图 7c).

图 8 为不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样中增强颗粒的典型形貌. 从图可见, La_2O_3 的添加量显著影响颗粒显微组织特征 (如外形、尺寸及分散性). 未添加 La_2O_3 时, 增强颗粒具有不规则多棱角结构, 其平均粒径近 $1\ \mu\text{m}$ (图 8a), 相对于初始 WC-10Co 粉体的不规则外形, 有理由认为, WC 颗粒在激光烧结过程中未得以有效润湿及溶

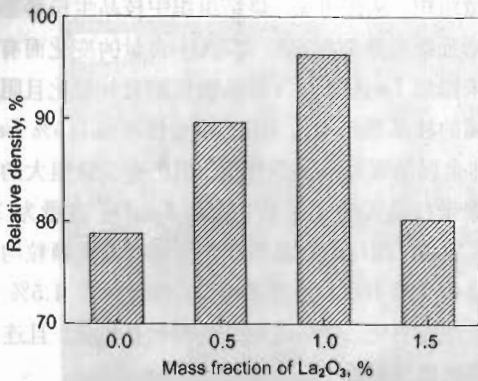


图 4 激光烧结致密度随 La_2O_3 含量的变化

Fig.4 Change of relative density of laser sintered samples with La_2O_3 content

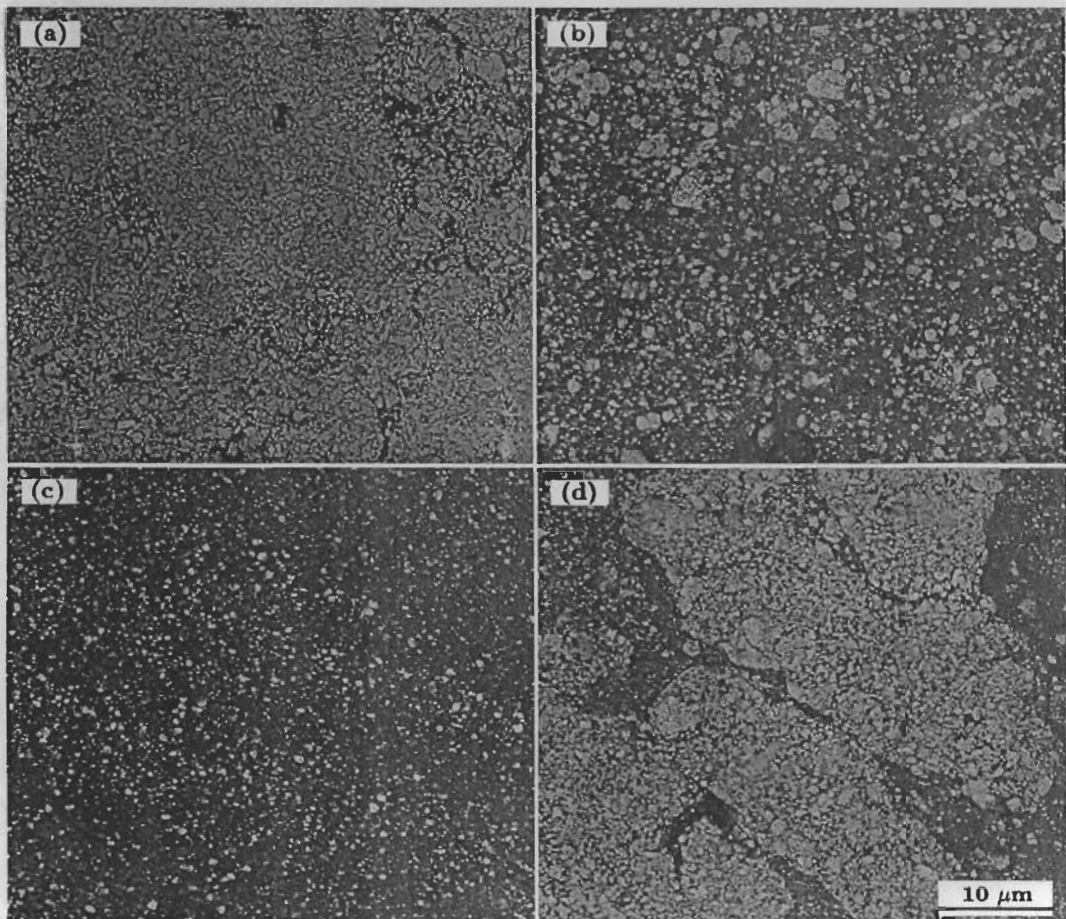


图 5 不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样抛光后的高倍显微组织

Fig.5 High magnified SEM-SE images of the sintered and polished samples No.1 (a), No.2 (b), No.3 (c) and No.4 (d), white particles are WC, which accumulated obviously in Fig.5a and Fig.5d

解; 添加 0.5% 的 La_2O_3 时, 尽管仍有少量粗大颗粒存在于烧结组织中, 但大部分增强体已发生显著的颗粒圆滑化 (图 8b); 而当 La_2O_3 含量增至 1.0% 时, 增强颗粒在

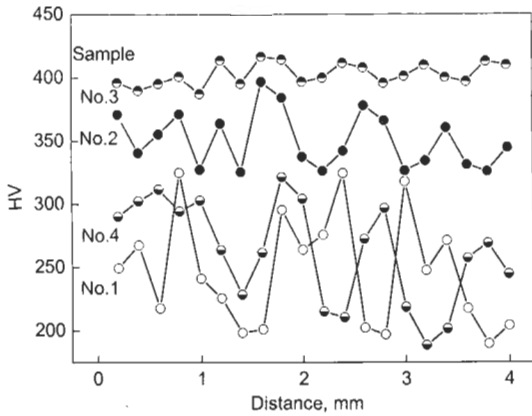


图 6 不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样的显微硬度分布曲线
 Fig.6 Distributions of microhardness HV of laser sintered samples with different La_2O_3 contents

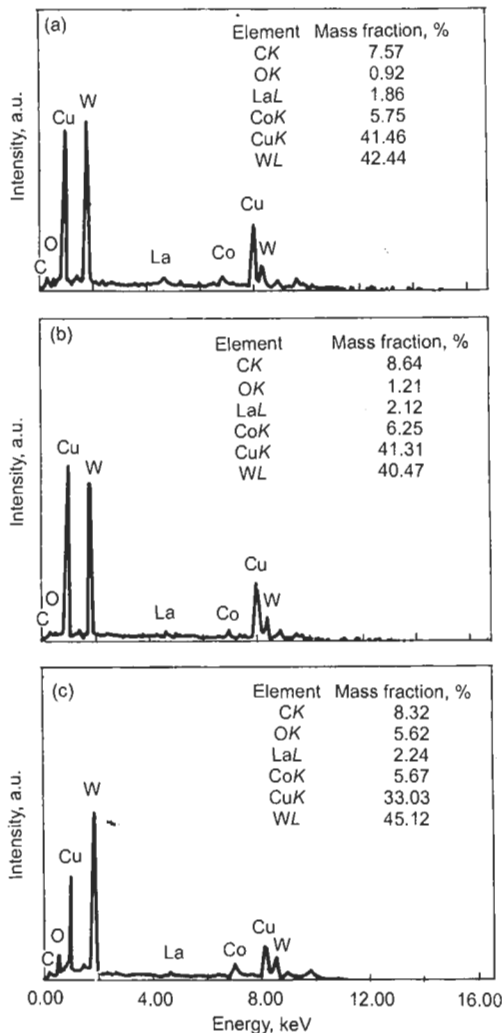


图 7 图 5b—d 视图区域内的 EDXS 图

Fig.7 EDXS of the regions in Fig.5b (a), Fig.5c (b) and Fig.5d (c)

基体中以超细形态得以良好分散 (图 8c), 此时对增强颗粒三维形貌作进一步表征发现, 颗粒表面光滑、无明显棱角, 其尺寸已细化至纳米量级, 颗粒 / 基体间具有连续相容的界面结合 (图 9); 然而, 当 La_2O_3 含量继续增至 1.5% 时, 增强颗粒表面虽发生一定程度的光滑化, 但颗粒团聚倾向明显, 导致颗粒粗化, 分散性变差 (图 8d).

图 10 为不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样腐蚀后的典型显微组织. 从图可见, 烧结组织中枝晶生长形态以及相应的增强颗粒分散状态随 La_2O_3 含量的变化而有明显差异. 未添加 La_2O_3 时, 增强颗粒团聚并粗化且阻碍了基体金属的枝晶形态生长 (图 10a); 当添加 0.5% La_2O_3 时, 基体金属呈现枝晶组织特征, 但仍有少量粗大的增强颗粒偏聚于枝晶尖端 (图 10b); 当 La_2O_3 含量为 1.0% 时, 形成发达、细化的枝晶组织, 且超细增强颗粒均匀分散于枝晶中 (图 10c); 而当 La_2O_3 含量增至 1.5% 时, 激光成形性能恶化, 烧结组织中晶粒明显粗化, 且连续分布着大量的微观裂纹 (图 10d).

3 讨论

对于所研究的 $(\text{WC-Co})_p/\text{Cu}$ 粉末体系, 陶瓷增强相 WC 以亚微米 WC-10Co 复合粉体的形态加入. 本文作者先前的研究^[19]表明, 粘结相 Co 在激光作用初期的较低烧结温度 (约为 1273 K) 下就将发生扩散, 进而包覆并润湿 WC 颗粒 (称之为“第一重润湿”); 随着 Cu 在较高烧结温度 (约为 1356 K) 下发生熔化, 液相 Cu 对 WC/Co 体系进一步润湿 (称之为“第二重润湿”). 由于 Co 在第一重润湿过程中已均匀弥散于 WC 增强颗粒表面, 故液相 Cu 在第二重润湿过程中直接接触金属 Co, 而非陶瓷相 WC (换言之, 均匀包覆于 WC 颗粒周围的 Co 液相薄层可充当液相 Cu 与固相 WC 进一步作用的“润湿媒介”^[19]). 由于 Cu/Co (金属 / 金属) 界面能明显低于 WC/Cu (陶瓷 / 金属) 界面能, 故前者润湿性较好 (即基体 Cu 通过 Cu/Co 界面充分润湿 WC 颗粒), 进而与之形成了良好的界面结合. 虽经上述粉体优化设计, 但在增强体含量比较高的条件下, 仍易使增强颗粒发生团聚, 而且在颗粒 / 基体间易形成有害裂纹, 导致激光成形性能降低^[20]. 而本实验结果表明, 在初始粉体中添加微量 La_2O_3 粉末, 即使增强体含量高达 50.0%, 仍能获得良好的成形致密度, 且烧结组织明显细化, 增强颗粒分散均匀性及颗粒 / 基体界面结合性能得以改善; 但同时, La_2O_3 添加量须合理设计, 否则将使激光成形性能急剧恶化.

稀土材料对颗粒增强 MMCs 激光烧结的影响机制, 详细探讨如下.

3.1 对液相表面张力的影响

如前所述, 在 WC-Co/Cu 复合体系 DMLS 过程中, 将形成液相 (Cu, Co) 和固相 (WC) 共存的烧结熔池. 因激光功率密度呈 Gauss 分布, 故熔池中心与边缘

之间将形成明显的温度梯度. 因液相表面张力是温度的函数, 故熔池中的温度梯度将引发表面张力梯度, 以此形成热毛细管力, 以利于熔体流动 (称之为 Marangoni 效应)^[24]. 熔池中固 / 液混合体系粘度 (μ , 单位为 Pa·s) 与液相体积分数 (φ_1) 及基准粘度 (μ_0) 有如下关系^[25]:

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{1 - \varphi_1}{\varphi_m} \right)^{-2} \quad (1)$$

式中, φ_m 为临界固相体积分数, 在此之上固 / 液混合体系本质上具有无限大粘度. 根据式 (1), No.1 粉体因增强体质量分数高达 50.0%, 则在 DMLS 过程中 φ_1 有限, 导致 μ 值过高, Marangoni 效应得以抑制, 故液相难以充分流动并润湿增强颗粒, 导致颗粒重排率降低, 最终在金属基体中发生局部偏聚, 从而降低激光烧结致密度和组织均匀性 (见图 3a 和图 5a).

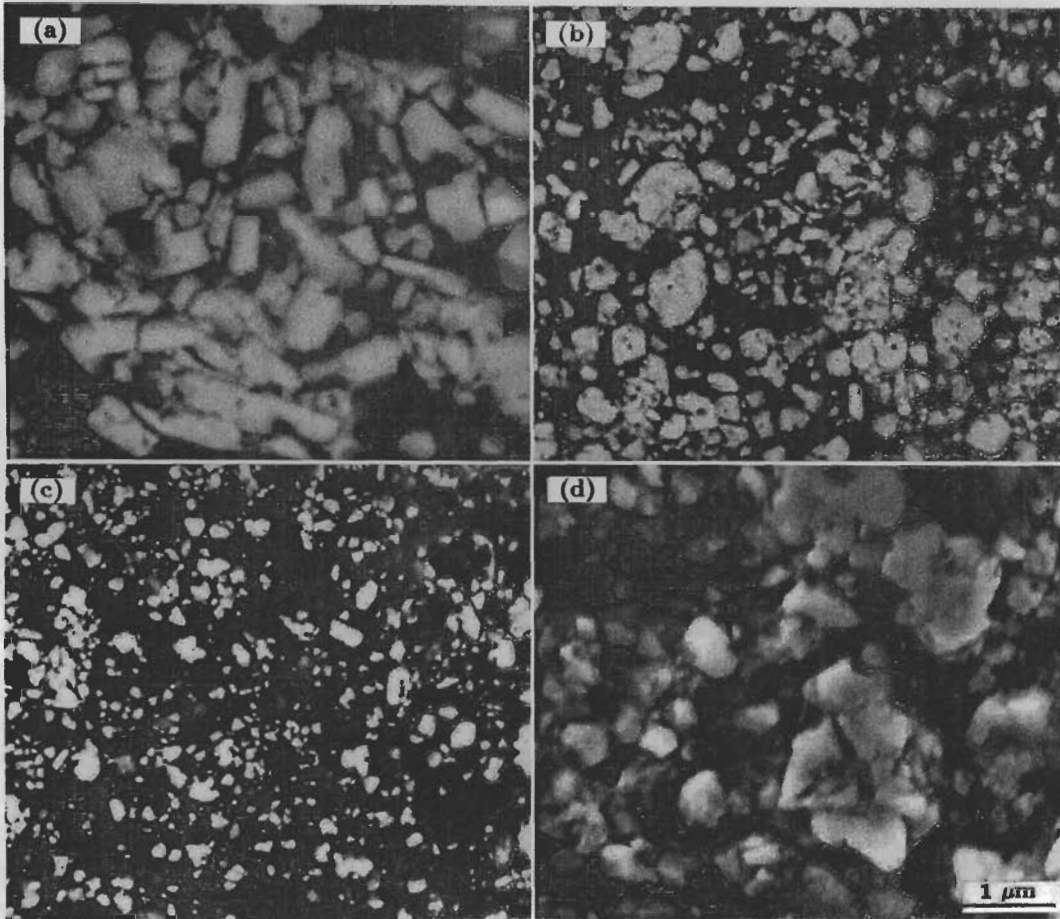


图 8 不同 La₂O₃ 含量下激光烧结试样中增强颗粒的典型形貌

Fig.8 SEM-BSE images of the laser sintered samples No.1 (a), No.2 (b), No.3 (c) and No.4 (d), the morphology of WC particles obviously changed with La₂O₃ content

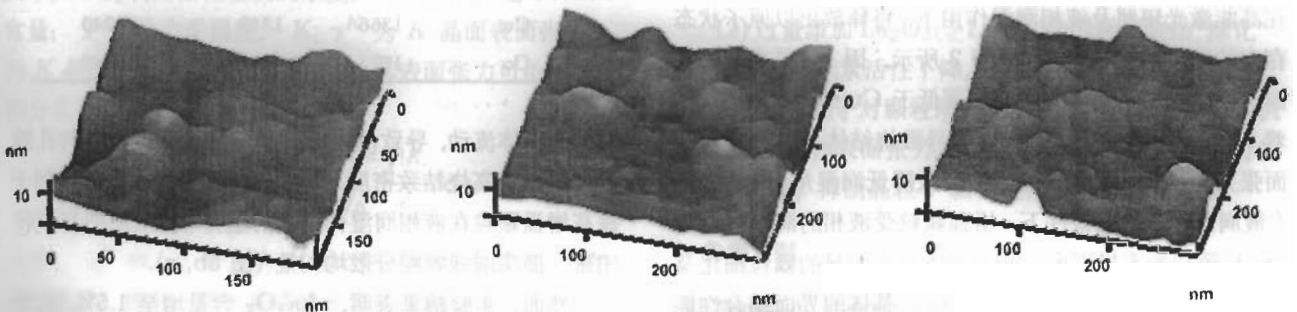


图 9 激光烧结试样 No.3 中 3 个位置处增强颗粒的三维形貌

Fig.9 AFM images of three positions in the sintered sample No.3, showing 3-dimensional morphology of reinforcing particulates and good bind between WC and matrix

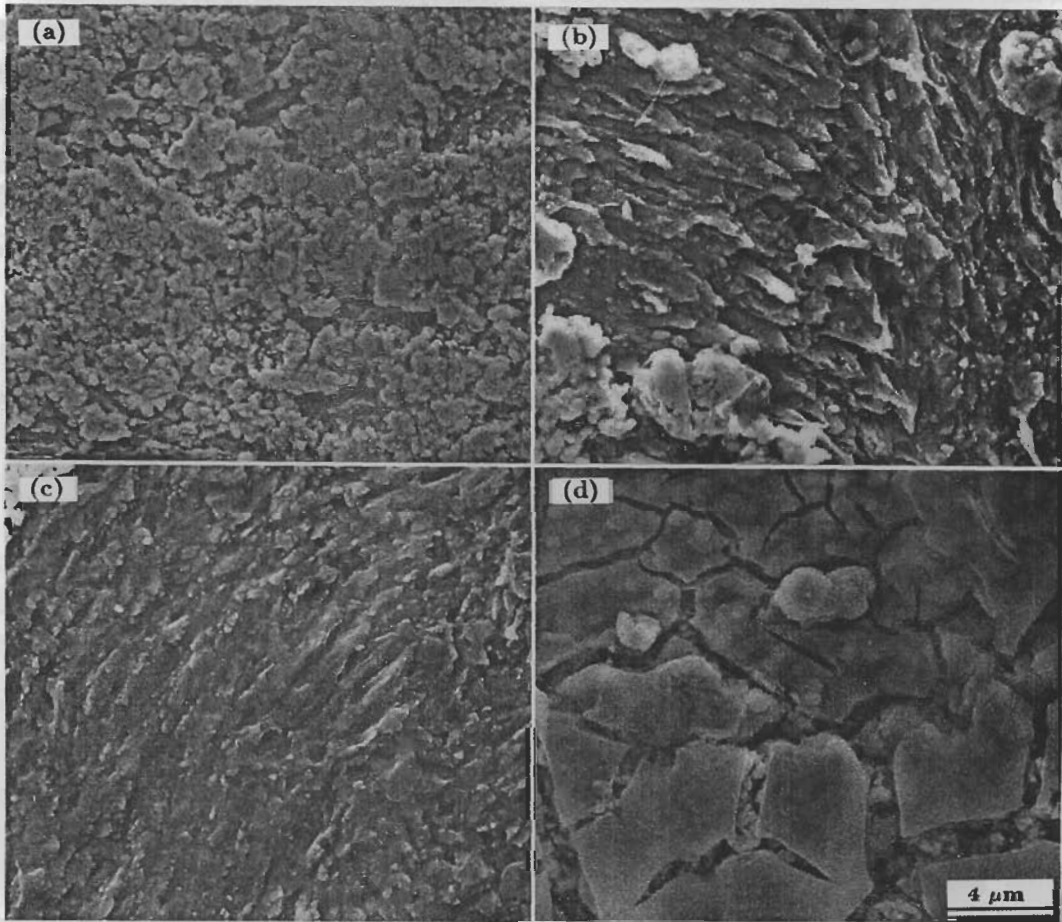


图 10 不同 La_2O_3 含量下激光烧结试样腐蚀后的显微组织形貌

Fig.10 SEM-SE images of the sintered and etched samples No.1, WC particles accumulated (a), No.2, dendritic matrix and larger WC particles (b), No.3, fine dendrites and fine WC particles (c) and No.4, more cracks appeared (d)

研究表明^[26],液相对固相的润湿性受控于固/液、固/气和液/气的界面张力 γ_{s-l} , γ_{s-v} 和 γ_{l-v} (单位为 mN/m), 并可由接触角 θ 表征, 即满足如下方程:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s-v} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-v}} \quad (2)$$

随着 La_2O_3 加入烧结体系, 因其化学性质活泼, 故在高能激光辐照及液相润湿作用下, 将释放出以原子状态存在的稀土元素 La^[27]. 如表 2 所示, 因 La 是典型的表面活性元素, 故其表面张力显著低于 Cu 和 Co 液相; 随着 La 含量在合理范围内增加, 导致烧结体系中固/液界面张力 (γ_{s-l}) 显著降低, 从而有效降低润湿角, 并改善固/液润湿性. 在此条件下, 增强颗粒受液相的润湿更为充分, 导致初始不规则形状的增强体发生明显的颗粒细化及圆滑化 (图 8b, c), 以此改善颗粒/基体的界面结合性能 (图 9). 表 2 亦表明, La 的表面张力温度系数 ($d\gamma/dT$) 明显高于 Cu 和 Co 的表面张力温度系数, 故随着 La 含量的增加, 烧结体系的 $d\gamma/dT$ 值得以提高. Niu 等^[29]证实, 适当提高 $d\gamma/dT$, 可增加熔体热毛细管力. 这样既

表 2 La, Cu 和 Co 的热物理数据^[28]

Table 2 Thermophysical data of La, Cu and Co^[28] (T —temperature, γ —surface tension, $d\gamma/dT$ —surface tension temperature coefficient)

Substance	T K	γ mN/m	$d\gamma/dT$ mN/(m·K)
La	1193	729	-0.098
Cu	1356	1349	-0.240
Co	1773	1981	-0.440

有利于熔体流动, 导致液相充分渗透至增强颗粒间的孔隙内, 从而提高烧结致密度 (见图 3b, c 和图 4); 又有利于提高增强颗粒在液相润湿作用下的重排率, 从而抑制颗粒团聚, 提高增强颗粒分散均匀性 (图 5b, c).

然而, 实验结果表明, La_2O_3 含量增至 1.5%, 激光烧结体系的氧含量急剧增加 (图 7c), 且成形致密度及组织均匀性均显著降低 (见图 3d, 图 5d 和图 8d). 本实验中, 激光烧结在大气环境下进行, 因稀土元素化学活性很强, 故当其加入时极易与烧结体系中的氧结合, 从而形成

高熔点稀土氧化物^[30]。若其适量生成，可在凝固过程中率先凝固而漂浮在液态金属表面形成残渣，以防止烧结体系发生氧化，起到脱氧净化作用。但若 La 元素过量，不仅难以保证其净化作用，反而会导致氧化物渣量增多。这样一方面将会增加液相粘度，降低固 / 液体系整体流变性，导致烧结体系难以有效地实现致密化 (图 3d)；另一方面，将导致 DMLS 所特有的“球化”效应这一工艺缺陷的产生^[31]。DMLS 过程中，激光束以一定速率逐行扫描粉层，激光能量导致粉体逐行熔化，以形成连续的圆柱形金属熔化轨迹。当烧结体系中氧含量过高时 (图 7c)， $d\gamma/dT$ 将急剧增加，其大小将由负值变为正值，导致熔体流动方向由向外铺展变为向内收缩^[29]。在此条件下，液柱极易发生收缩断裂，形成一系列金属球体，即发生“球化”^[31]。球化现象导致大量孔隙存在于烧结组织中，故将显著降低烧结致密度 (图 4)；同时，增强相也将在球化过程中发生严重团聚，导致其颗粒合并粗化，且难以与金属基体有效结合 (见图 5d 和图 8d)。

3.2 对晶界 / 相界迁移的影响

在激光烧结熔池中，存在大量固 (WC) / 液 (Cu, Co) 界面。固 / 液界面并非简单的几何面，而是具有几个原子厚的区域，其中存在大量微观晶体缺陷 (如位错、空位等)^[32]。由于 La 是表面活性元素，且其原子半径 (0.274 nm) 远大于 Cu 的原子半径 (0.157 nm) 和 Co 的原子半径 (0.167 nm)，故 La 原子极易被上述缺陷所“俘获”，并偏聚于原子排列不规则的固 / 液界面处 (称之为“吸附效应”)^[33]。本实验结果表明，稀土元素吸附现象将显著影响基体金属的凝固结晶过程以及增强颗粒的显微组织特征 (见图 5, 图 8 和图 10)。研究表明^[32,33]，稀土表面活性元素在晶体各晶面上的吸附量是不同的。通常，表面张力最大的晶面，表面活性物质在其上的吸附量也最大。表面活性物质在 K 晶面的吸附量 (Γ^K , 单位为 mol/cm²) 如下式所示：

$$\Gamma^K = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma^K}{dc} \quad (3)$$

式中， c 为表面活性物质的浓度，mol/L； R 为 Planck 常量； T 为热力学温度，K； γ^K 为 K 晶面表面张力。当 K 晶面吸附一层活性物质以后，其表面张力可由式 (3) 积分求得。

$$\gamma_c^K = \gamma_0^K - RT \int_0^c \frac{\Gamma^K}{c} dc \quad (4)$$

式中， γ_0^K 和 γ_c^K 分别为 K 晶面吸附活性物质前、后的表面张力。据此，整个晶体的表面自由能

$$\sum_K \gamma_c^K A_K = \sum_K (\gamma_0^K - RT \int_0^c \frac{\Gamma^K}{c} dc) A_K \quad (5)$$

式中， A_K 为 K 晶面的面积，cm²。因此，欲使整个界

面的自由能达到最小，则需满足下式：

$$\sum_K A_K \int \frac{\Gamma^K}{c} dc \rightarrow \max \quad (6)$$

式 (6) 表明， Γ^K 值最大的面在保证整个界面自由能最小化中起到最重要的作用。换言之，稀土元素在晶体的某些面上吸附，既减小了晶体各晶面上表面能的差值，也降低了这些晶面的生长速率，这相当于对晶界或相界的迁移产生钉扎或拖拽效应^[32]。在此条件下，随着 La 含量在合理范围内增加，对于固 / 液界面的液相侧，导致晶粒生长的推动力减弱而限制其长大，从而提高形核率，加速形成细化的枝晶组织 (图 10b, c)；对于固 / 液界面的固相侧，导致增强相的相界迁移受到抑制，从而有效防止增强颗粒合并粗化，有利于颗粒为枝晶生长前沿“俘获”^[34]，从而以超细颗粒形态均匀分散于凝固的金属基体中 (见图 5b, c 和图 8b, c)。上述两方面的综合作用可使复合粉体获得良好的激光成形致密度及力学性能 (见图 4 和图 6)。

实验结果表明，La₂O₃ 添加量有一最佳值 (1.0%)；若过量，反而导致增强颗粒团聚且烧结组织晶粒粗化。研究表明^[35]，稀土原子的第一电离能很小，吸附于晶界或相界处的稀土原子的价电子容易发生偏移或部分脱离原子核的束缚，造成稀土原子的极化，并导致其半径减小，故能通过空位扩散机制进入晶体内。稀土极化原子在扩散过程中必将引起晶格的附加畸变，在其周围形成极化球，球内可含成千上万个原子^[36]。这些原子间的极化作用，使原子结合力明显增强，并将形成应力场^[36]。当稀土过量时，极化球互相制约，应力场的综合作用增大，形成壁垒阻碍原子进一步扩散，导致稀土原子活性作用下降。因此，只有当烧结体系中稀土浓度适宜时，其活性作用才能充分发挥，对烧结成形质量的改善效果才能最大化。

4 结论

(1) 优化 La₂O₃ 添加量 (1.0%)，可细化激光烧结组织，提高增强颗粒分散均匀性以及颗粒 / 基体界面结合性能。烧结致密度可达到理论密度的 96.3%，显微硬度 HV 可达到 403.1。

(2) 过量添加 La₂O₃ ($\geq 1.5\%$)，会因激光烧结“球化”效应以及稀土元素活性下降，导致激光成形性能降低。

(3) 稀土原子对颗粒增强 MMCs 激光烧结的作用机制为：降低熔体表面张力，改善固 / 液界面润湿性；钉扎晶界 / 相界，抑制晶粒 / 颗粒粗化。

参考文献

- [1] Simchi A. *Mater Sci Eng*, 2006; A428: 148
- [2] Zhu H H, Fuh J Y H, Lu L. *Rapid Prototyp J*, 2005; 11: 74
- [3] Gu D D, Shen Y F, Yang J L, Wang Y. *Mater Sci Technol*, 2006; 22: 1449
- [4] Gu D D, Shen Y F. *J Mater Process Technol*, 2007; 182:

- 564
- [5] Simchi A, Petzoldt F, Pohl H. *J Mater Process Technol*, 2003; 141: 319
- [6] Das S, Fuesting T P, Danyo G, Brown L E, Beaman J J, Bourell D L. *Mater Des*, 2000; 21: 63
- [7] Pintsuk G, Brünings S E, Döring J E, Linke J, Smid I, Xue L. *Fusion Eng Des*, 2003; 66-68: 237
- [8] Wang H M. *Acta Aeronaut Astronaut Sin*, 2002; 23: 473 (王华明. 航空学报, 2002; 23: 473)
- [9] Breval E, Cheng J P, Agrawal D K, Gigl P, Dennis M, Roy R, Papworth A J. *Mater Sci Eng*, 2005; A391: 285
- [10] Gu D D, Shen Y F. *Powder Metall*, 2006; 49: 258
- [11] Cai Q K, He C L, Zhao M J, Bi J, Liu C S. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 865 (才庆魁, 贺春林, 赵明久, 毕敬, 刘常升. 金属学报, 2003; 39: 865)
- [12] Zhao M J, Liu Y, Bi J. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 221 (赵明久, 刘越, 毕敬. 金属学报, 2003; 39: 221)
- [13] Gui M C, Han J M, Li P Y. *Mater Sci Technol*, 2004; 20: 765
- [14] Maeda K, Childs T H C. *J Mater Process Technol*, 2004; 149: 609
- [15] Zhong M L, Liu W J. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 495 (钟敏霖, 刘文今. 金属学报, 2002; 38: 495)
- [16] Wu P, Zhou C C, Tang X N. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 1257 (吴萍, 周昌炽, 唐西南. 金属学报, 2002; 38: 1257)
- [17] Yang S, Liu W J, Zhong M L, Wang Z J, Kokawa H. *J Mater Sci*, 2005; 40: 2751
- [18] Gu D D, Shen Y F. *Mater Lett*, 2006; 60: 3664
- [19] Gu D D, Shen Y F. *Mater Sci Eng*, 2006; A435-436: 54
- [20] Gu D D, Shen Y F. *J Alloys Compd*, 2007; 431: 112
- [21] Zheng W C, Li S S, Tang B, Zeng D B. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 835 (郑伟超, 李双寿, 汤彬, 曾大本. 金属学报, 2006; 42: 835)
- [22] Wu G H, Ma C J, Wang Y S, Zhu Y P, Ding W J. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 703 (吴国华, 马春江, 王叶双, 朱燕萍, 丁文江. 金属学报, 2002; 38: 703)
- [23] Yang M C, Xu J, Hu Z Q. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2004; 22: 1
- [24] Niu H J, Chang I T H. *Scr Mater*, 1999; 41: 25
- [25] Zhu H H, Lu L, Fuh J Y H. *Mater Sci Eng*, 2004; A371: 170
- [26] Das S. *Adv Eng Mater*, 2003; 5: 701
- [27] Tian Y S, Chen C Z, Chen L X, Huo Q H. *Scr Mater*, 2006; 54: 847
- [28] Yuan Z F, Ke J J, Li J. *Surface Tension of Metals and Alloys*. Beijing: Science Press, 2006: 29 (袁章福, 柯家骏, 李晶. 金属及合金的表面张力. 北京: 科学出版社, 2006: 29)
- [29] Niu H J, Chang I T H. *Scr Mater*, 1999; 41: 1229
- [30] Zhao G M, Wang K L. *Corros Sci*, 2006; 48: 273
- [31] Gu D D, Shen Y F. *J Alloys Compd*, 2007; 432: 163
- [32] Zhai Q J, Guan S K, Shang Q Y. *Alloy Thermo-Mechanism: Theory and Application*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 142 (翟启杰, 关绍康, 商全义. 合金热力学理论及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 142)
- [33] Wu C M L, Yu D Q, Law C M T, Wang L. *Mater Sci Eng*, 2004; R44: 1
- [34] Zhang K, Chen G N. *Mater Sci Eng*, 2000; A292: 229
- [35] Zhao G M, Wang K L, Liu J J. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 1115 (赵高敏, 王昆林, 刘家浚. 金属学报, 2004; 40: 1115)
- [36] Zhong H R. *Chemical Heat Treatment of Steel with Rare Earth*. Beijing: National Defence Industry Press, 1998: 195 (钟华仁. 钢的稀土化学热处理. 北京: 国防工业出版社, 1998: 195)