



青島理工大學
QINGDAO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



防海洋氯腐蚀及生物附着金属 复合陶瓷涂层及产业应用 项目汇报

青 岛 理 工 大 学

青岛博特利特种装备有限公司

青岛罗博飞海洋技术有限公司

目录

- 问题的提出
- 国内外技术状况
- 项目技术原理与方案
- 关键技术和研究内容
- 技术可行性验证
- 市场分析及发展目标
- 项目的社会效益和经济效益
- 实施条件及研发团队



问题的提出

问题的提出

一直以来，无论是在海洋中航行的船舶还是海洋水下安置的装备设施，海水中氯离子对金属船板、运行部件、装备设施外表的腐蚀所造成的危害众所周知；另外，海洋生物附着富集生长在水下的设施的表面所形成的破坏性更是显而易见。

为此，世界各国长期研究开发防海洋氯离子腐蚀及防生物附着富集生长的金属表面保护，并且已经付出了巨大的人力物力代价，各种表面涂层应运而生，不同程度上应付了实际需要，但收效十分有限。完全防止氯腐蚀和防止生物附着的金属表面涂层尚未形成成熟的产品供应于市。

痛点1：防海洋氯离子腐蚀的金属表面有机材料涂层不能有效地防腐蚀

传统

传统的防海洋氯离子腐蚀的金属表面涂层，基本上都采用有机树脂材料为主的涂料。

存在问题

- 有机树脂材料分子链长且大，分子之间松散，密气性能差，氯离子通过率高；
- 有机树脂材料必用有机溶剂稀释才能施工，溶剂在挥发后形成的涂层膜上增加为孔隙；
- 有机树脂材料涂层表面硬度低，耐磨性差，对金属附着力小，易划伤，去除海洋生物附着时，常被破坏殆尽，增加维护重复涂层频率；
- 最大的问题是有效防腐寿命过短。

行业现状

防海洋氯离子腐蚀涉及行业较多，应用范围广泛，但是在防腐水平和技术先进性上大体一致。基本上都采用有机涂层为主，虽然技术相对成熟，但是其本身的短板难以克服。随着科技发展水平的要求不断提高，各国对用非晶态合金代替有机涂层的研究开发相继投入了巨大人力物力，我国已经在这方面提高到了战略高度来应对。

痛点2：有机材料涂层不能同时具备防海洋生物附着富集的性能

- 有机涂层在防海洋氯离子腐蚀方面虽然技术相对成熟，但是自身的短板注定了必被淘汰的命运。尤其是有机涂层不能同时具备防海洋生物附着富集的性能。
- 海洋生物附着富集与海洋氯离子腐蚀对海洋水上水下的船舶、设备、设施有着同等的破坏性，在解决防腐蚀的同时必须同时解决防附着，才能彻底解决我们面临的问题。
- 防海洋生物附着富集，还牵扯到海洋环境保护问题，不能在防海洋生物附着富集上生出对海洋环境、海洋生物的危害，尤其应关注到海洋生物的多样性。

痛点3：有机材料涂层表面硬度低耐磨耐温性差限制了其适应性

- 有机材料涂层表面硬度一般都较低，耐磨耐温性较差，抗撞击能力弱，这在海洋工况中限制了其寿命。尤其对于浪涌的强力冲击、高速航行、海底高热、钻井平台高温等的适应性表现出了极大受限。

问题的提出

美国伊利诺伊大学的研究人员对防海洋生物附着的研究和开发有了一定进展，但仅仅是在防海洋生物附着这个单一的层面，不能解决氯离子的腐蚀问题，防生物附着的涂层会因金属的腐蚀被剥落下来，结果还是导致金属表面的破坏。

我国在这方面的研究开发与其他美国以外的国家基本类似，基本属于长期以来未能突破的难题，给船舶海运、石油钻井平台、海底装备设施、海岸水上水下检测仪器仪表、海水养殖设施乃至海军舰船的制造维护、快速发展、在该领域的科技水平上弯道超车发达国家带来极大的限制，致使我国在牵扯到与海洋有关的各个领域都因此而受制约。

问题的提出

鉴于上述原因，尤其是美国已经在防生物附着取得显著成就的情境下，本项目的提出凸显出对我国在该领域急迫而极重的现实和长远意义。

本项目旨在防海洋氯离子腐蚀及海洋生物附着金属复合陶瓷涂层技术和装备的研发应用方面，提出一个完全防止海洋氯腐蚀和防止生物附着金属表面涂层的完整方案并产生相应产业应用效果。



国内外技术状况

国内外技术状况

鉴于有机材料涂层本身存在的欠缺，各海洋大国都在把关注点投放在非晶态金属复合陶瓷涂层的科技研发上，以期替代现有的有机树脂类的涂层，把防海洋氯离子腐蚀涂层的有效寿命延长到10-16年以上。同时，把防海洋生物附着富集涂层与防海洋氯离子腐蚀涂层合二为一，彻底解决海洋氯离子腐蚀和生物附着的问题。

作为拥有舰船最多的国家，美国在甲板防护涂层的研制和应用方面最成熟也最广泛。上世纪80年代，美国就研制了一种基料为酚醛混合聚合物涂层，可经受巨大冲击及摩擦。而后，美国AST中心开发的EPOXO 300C环氧聚酰胺涂料，采用了具有金刚石级强度的氧化铝型耐磨粒料，摩擦系数高，附着力好，防腐蚀性、耐磨性、耐久性等综合性能优异。

国内外技术状况

虽然有机涂层技术及应用已经相对成熟，但无机（含金属基）甲板防护涂层的摩擦系数更稳定，使用寿命更长，且不含有害的有机溶剂等原料，因此更具优势。如在海洋环境中使用的具有防腐性能的热喷涂铝涂层，曾一度作为甲板防滑涂层，但因其硬度不足，难以承受高载荷及高摩擦的使用需求而未能推广使用。因此，开发具有优异综合性能（如兼具防滑和高耐磨耐蚀）的无机防护涂层是当前亟需解决的问题。

国内的情况虽然没有把问题提升到像美国那样高度，但是一直在不断的研发完全防海洋氯离子腐蚀以及防海洋生物附着富集的新一代海洋防护涂层。

国内外技术状况

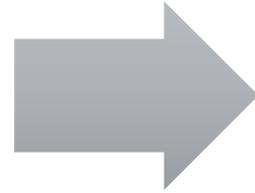
随着我国船舶、海底设施装备、海岸水上水下监测监控设备现代化程度的不断提高，急需提供与之相匹配的使用寿命长、综合性能（特别是高硬度、耐磨、耐冲击、防腐蚀、防附着）优异海洋防护涂层。虽然近年来，国内已有许多研究机构和使用单位进行了相关的先期研究，不仅在有机材料涂层方面继续研发和创新，也已经进入了非晶合金金属基复合陶瓷涂层的探索和研究。

由于国外的技术封锁，目前只能以美国军标的相关技术参数进行探索研究。因此，加快在非晶合金涂层领域的研发与投入，有助于我国在海洋防护领域突破技术封锁，实现弯道超车。

国内外技术现状——非晶态合金涂层

第一代非晶态合金涂层

- 主要以干法制备非晶态合金涂层为特征，采用热喷涂技术和激光熔覆技术。
- 热喷涂技术制备的涂层与基体主要是物理结合，结合强度不够高。
- 激光熔覆技术制备的涂层非晶含量高且与基体可实现冶金结合，但该方法所需设备成本较高，实施效率低、工艺参数复杂多样，且激光熔覆层开裂敏感性



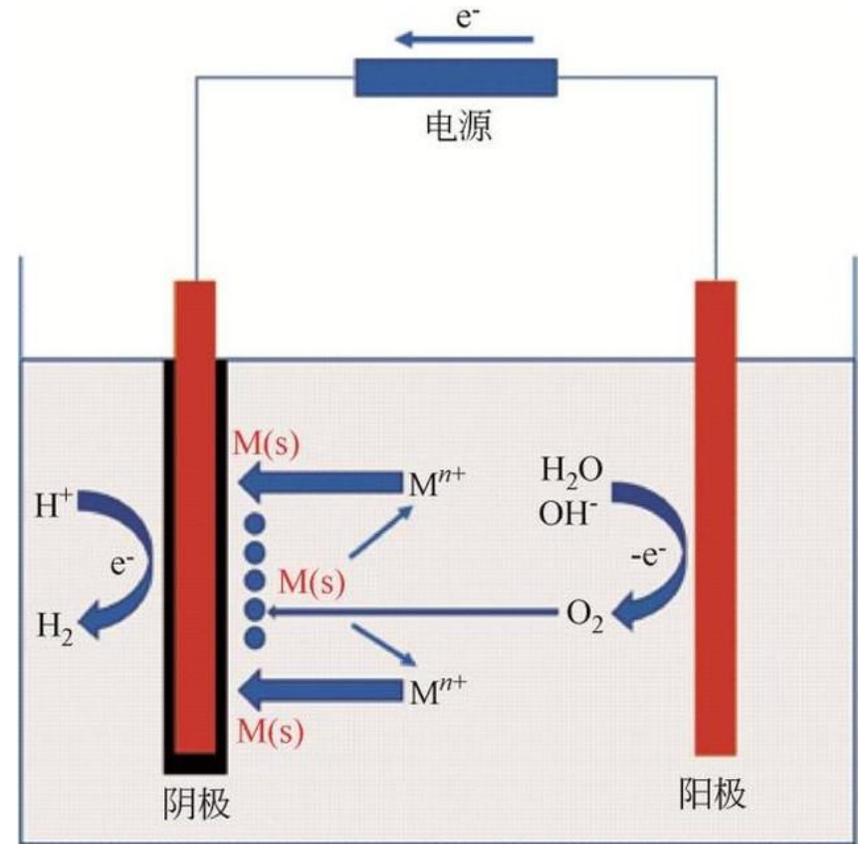
第二代非晶态合金涂层

- 以湿法制备为主要特征，即电沉积法。
- 电沉积法是指金属或合金从其化合物水溶液、非水溶液或熔盐中电化学沉积的过程。

国内外技术现状——电沉积法

将待沉积基底作为阴极、目标金属（或惰性电极）作为阳极一起浸没在含有目标成分的金属离子水溶液的电解池中，通过施加外部电场形成闭合电路，即可引发电解沉积行为。

目标金属（合金）离子从水溶液中沉积到阴极上，同时金属（合金）离子从阳极再溶解到水溶液中，从而保持水溶液中金属（合金）离子的浓度稳定。



电沉积原理示意图

国内外技术现状——电沉积法

电沉积法所需温度低、沉积速度快，可以改变其他因素而单独控制，工艺简单，对环境设备要求较低且可在复杂构件表面沉积涂层（如应用于汽车底漆的电泳技术）。因此，电沉积技术一问世即被大规模发展。

迄今为止，国内外学者利用电沉积技术对包括 Fe 基、Co 基、Ni 基等多种非晶态涂层进行了研究，所制备的涂层组织均匀致密缺陷少，且经过热处理之后会发生晶化，析出细小的弥散分布的硬化相，进一步提高非晶涂层的硬度。

国内外技术现状——电沉积法

电沉积技术制备的涂层具有优良的硬度、耐磨性和耐蚀性能，有望成为制备非晶防护涂层的理想手段。目前，采用电沉积法制备非晶合金的研究以二元合金为主。

- 渡猷彻等通过分析非晶态Fe-Mo、Co-Mo及Ni-Mo合金的制备条件后，发现只有在Mo含量达到一定范围时，即Fe-Mo中Mo含量为（10~55）at%，Co-Mo中Mo为（15~55）at%，Ni-Mo中Mo为（30~75）at%，才可形成非晶态涂层。
- 张远生等研究发现，提高溶液中Mo及W的浓度、电流密度并降低沉积温度有利于Fe-Mo及Fe-W非晶合金的形成；当pH < 7时，增加pH值有利于获得非晶态，而当pH > 7时，则不能获得非晶态。
- Fan等通过电沉积制备的Fe-P非晶合金涂层，表面平整致密，硬度较高，可用于耐磨防护材料。在400°C以下进行热处理时，涂层硬度不断增大，并在370°C时获得最大值（1100 HV），但高于400°C后，硬度开始下降。

国内外技术现状——电沉积法

由于电极电位的差异，三元及以上多元非晶态合金的研究相对较少。但相关研究表明，更多合金元素的加入，可以进一步提高涂层的综合性能。如在 Fe-Mo 合金中加入 Ni，形成的 Ni-Fe-Mo 三元合金涂层，具有更好的耐蚀性。Fe-Ni-W 合金涂层经过 540 °C 热处理后，在干摩擦和边界润滑条件下，耐磨性远优于硬铬涂层。

综合国内外研究可知，电沉积技术可制备多种体系的力学性能优良的非晶合金涂层。由于非晶合金兼具金属和非金属材料特性，可通过成分设计和微观结构调控，获得具有优良耐蚀耐磨性能的涂层材料。对非晶态形成起到关键作用的溶液配方、pH 值、电流密度和沉积温度等参数的条件范围并不严苛，有利于工业化大规模生产，特别适用于原位修复。

国内外技术现状——电沉积法

电沉积非晶涂层制备工艺和装备仍存在的问题：

- 在形成非晶态涂层时，往往伴随着较大量的析氢和晶格畸变，导致涂层内应力较高，容易产生裂纹和气孔，致使耐蚀及耐磨性能下降；
- 电沉积非晶涂层处于高能量状态，因此热稳定性较差，容易受工作环境热量的影响发生非控制性的晶态转变，导致某些特殊性能的丧失。

国内外技术现状——电沉积法

因此，在电沉积制备 Fe 基非晶涂层时，可从以下几个角度改进涂层的性能缺陷。

(1) **采用“电沉积扩散法”制备非晶涂层。**电沉积扩散法是将电沉积后的试样进行高温热处理，促进元素在基体中的扩散，使添加的合金元素浓度在基体中呈梯度分布，实现冶金结合。使用电沉积扩散法能够在基材表面获得金属、合金和陶瓷扩散层，进而改变基材的表面特性。该方法不仅能有效利用成本较低的基材，也可进行双元素或多元素扩散，达到制备金属复合材料的效果，且不存在涂层脱落、耐磨性差等问题。

国内外技术现状——电沉积法

(2) **制备多主元非晶合金涂层。**已有研究表明，只要加入合适的元素，多主元合金涂层的耐蚀性和耐磨性皆优于二元合金涂层，如Fe-Cr-P-Co四元合金涂层等。但更多合金元素的加入，将导致电极电位差异、溶液pH控制复杂等问题，因此需要进行深入的研究，获得最佳的非晶合金成分。

(3) **进行复合电沉积。**复合电沉积是在传统的电解沉积设备基础上，将惰性例子（如陶瓷微粒）均匀分散在电解液中，施加电压使这些微粒沉积在正在生长的金属层中，从而将微粒独特的物理及化学性能赋予金属涂层，获得具备优于原涂层的硬度、耐磨性、耐蚀性和润湿性等性能的金属基复合材料沉积层。复合电沉积与常规的电解沉积机制有所不同，研究者们从电化学原理的角度，研究了微粒与金属基质的共沉积机制，并建立了相关模型。

国内外技术现状——电沉积法

复合电沉积法已在制备高性能非晶涂层中得到了很好地应用，如在非晶Ni-P涂层中，添加纳米ZrO₂颗粒，通过纳米粒子的对涂层组织的弥散强化效应，使得复合涂层的表面更致密，耐磨和耐蚀性能更好。

因此，若将上述三种途径加以结合，采用“**复合电沉积扩散法**”制备**多主元非晶合金涂层**并采用**复合电沉积技术添加高硬度的陶瓷颗粒**，可实现我国对船舶、海底设施装备、海岸水上水下监测监控设备现代化建设所急需与之相匹配的使用寿命长、综合性能（特别是高硬度、耐磨、耐冲击、防腐蚀、防附着）优异海洋防护涂层。

国内外技术现状——复合电沉积扩散法

第二代非晶态合金涂层的突破性进展：

青岛理工大学和青岛博特利特种装备有限公司经过多年潜心研究和技术攻关，成功地研发了“复合电沉积扩散法”（即电沉积扩散法结合复合电沉积法）制备非晶金属基陶瓷复合涂层及相关装备，取得了一系列原创成果，并在民用领域推广应用。

采用“复合电沉积扩散法”制备的多主元非晶合金涂层，可以直接得到涂层零孔隙率的效果，这对于防止海洋氯离子腐蚀难题来说，是一个划时代的突破。

“复合电沉积扩散法”制备的非晶金属基陶瓷复合涂层除硝酸、氢氟酸外，可以耐其他强酸强碱的腐蚀，突出的特征是由于涂层的零孔隙率，实现了金属基材对海洋氯离子的长期耐腐蚀效果。

国内外技术现状——复合电沉积扩散法

第二代非晶态合金涂层的突破性进展：

复合电沉积法扩散法制备的非晶金属基陶瓷复合涂层将与本项目的第二部分研发的防海洋生物附着富集有机涂层结合在一起，最终完成“防海洋氯离子腐蚀及生物附着金属基复合陶瓷涂层”项目。

防海洋氯离子腐蚀及生物附着涂层的专利申请情况

防海洋氯离子腐蚀及生物附着涂层的研发过程中，已经取得了该项目的关键部分的专利：

专利名称：一种金属基陶瓷复合材料

专利号：ZL201811045232.3

授权公告时间：2020年04月28日

授权公告号：CN109137031B





本项目技术原理与方案

项目技术原理

该项目技术是在 60 ~ 75 °C 的沉积温度下，在基材表面形成金属包裹陶瓷颗粒的复合陶瓷涂层，经热处理后，能够使涂层在基材表面按定量可控的梯度进行渗透，实现涂层与基材的冶金结合，耐磨性能大幅提高；且在沉积过程中，通过陶瓷颗粒在沉积槽中的流动，击破析氢气泡，与微量添加剂共同作用下，减小了析氢产生的缺陷，降低了涂层内应力，减少了涂层的裂纹和针孔缺陷。

项目技术原理

通过实践证明，研发的复合电沉积扩散法具有如下优势：

- (1) 复合电沉积扩散法综合效率高于激光熔覆、超音速喷涂等技术。复合电沉积扩散法涂层生成速度0.035 mm/小时--0.045 mm/小时，可一次加工十几平方米（或更大的面积）的金属构件（工件）。
- (2) 复合电沉积扩散法涂层的加工成本低于激光熔覆、超音速喷涂等工艺。复合电沉积扩散法的单位面积（1平方米）综合成本约30.00~40.00元/ μm 。
- (3) 电沉积扩散法复合陶瓷涂层与金属基材的结合力大大高于激光熔覆、超音速喷涂等技术，超过电镀硬铬的结合力5倍以上。

项目技术原理

(4) 电沉积扩散法复合陶瓷涂层热处理后的表面硬度超过激光熔覆、超音速喷涂等技术，表面硬度大于HRV900。

(5) 电沉积扩散法复合陶瓷涂层可以实现零孔隙率，完全防止海洋氯离子对金属基材的腐蚀，这是激光熔覆、超音速喷涂及其他涂层技术所无法达到的。

(6) 电沉积扩散法复合陶瓷涂层与涂层外表加复的防海洋生物附着富集的有机涂层有极好的相容性和结合力，解决了防生物附着富集有机涂层因不能防氯腐蚀而剥落的难题。

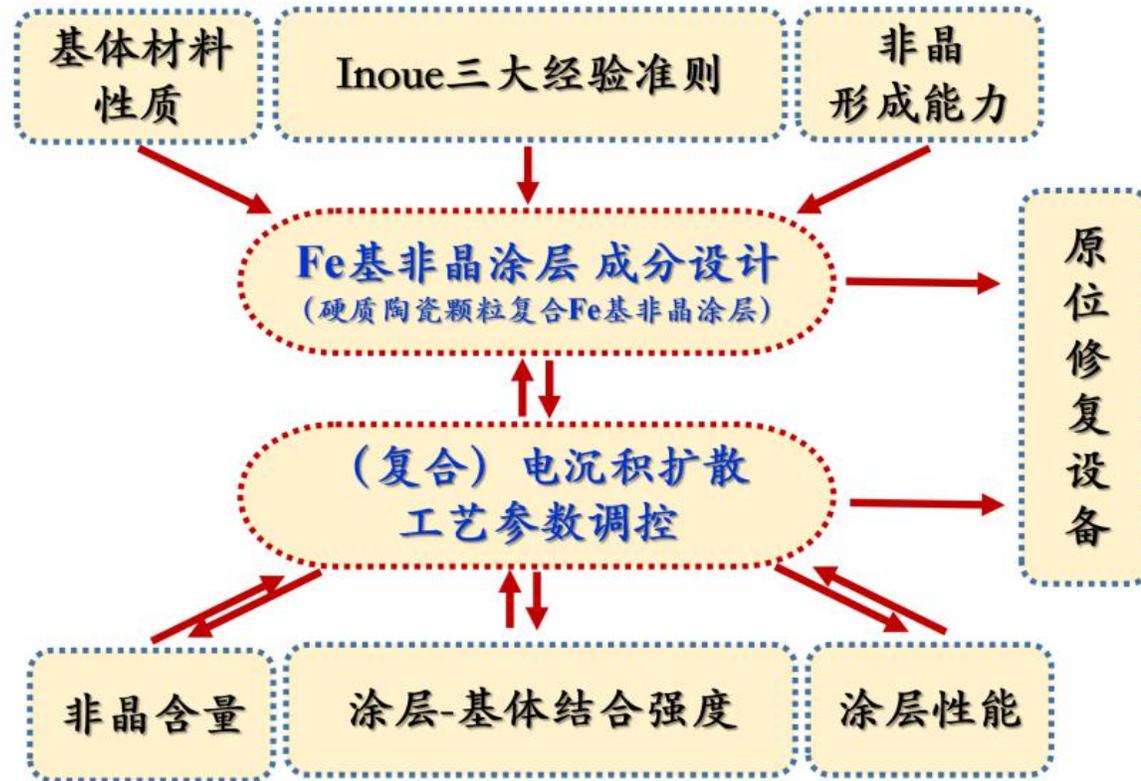
项目技术原理

本项目拟在前期研究工作的基础上，采用复合电沉积扩散工艺制备硬质陶瓷颗粒复合 Fe 基非晶合金涂层。以提高涂层摩擦系数、高耐磨、高耐温、高耐海洋氯离子腐蚀及防海洋生物附着富集性能为目标，设计 Fe 基非晶合金成分体系及涂层制备方案；揭示成分和工艺对涂层的微结构及防护性能的影响规律。

通过本项目的研究，可为高性能要求的海洋运行的船舶、海洋水下安置的装备设施，海水中金属船板、运行部件、装备设施外表的海洋防护涂层的实用化提供关键技术支持。

项目技术方案

本项目技术路线如下：



项目技术路线图

具体研究方案包括：

- (1) Fe基非晶涂层成分设计；
- (2) 复合电沉积扩散法制备涂层工艺参数的调控；
- (3) Fe基非晶涂层性能评价；
- (4) 原位修复装备方案。

项目技术方案

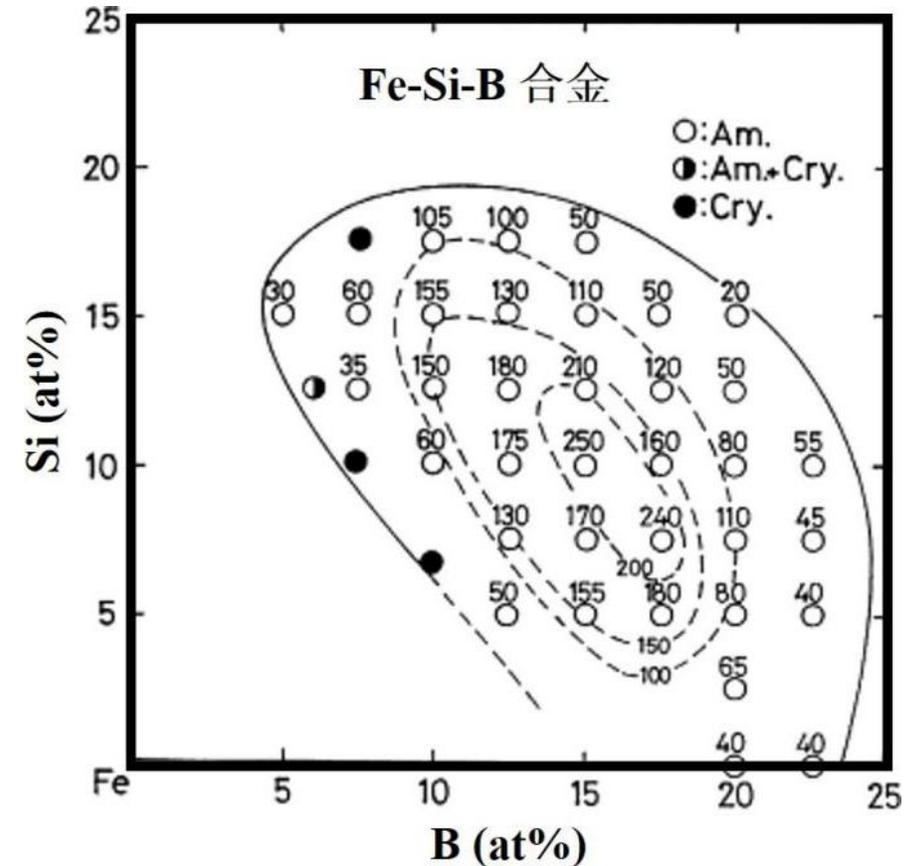
(1) Fe基非晶涂层成分设计

根据Inoue总结的非晶合金成分设计的三个经验原则，组成合金的主元个数应超过3个，且相关研究表明，合金体系中含有越多的元素种类，熔体中形成非晶相的可能性就越大，这主要是因为体系中的组元种类越多，晶体结构形成受到的阻力就越大。因此基于本项目对涂层高非晶含量的要求，并结合高耐磨及高耐蚀性能的需求，依据Inoue三大经验准则选定Fe、B、Si、W、Co、Cu、Ni、Mo共8种主元元素。

项目技术方案

(1) Fe基非晶涂层成分设计

B作为一种类金属元素，对非晶态形成能力和热稳定性有着极大地影响，适量的加入可以促进非晶相的形成；Si的添加可以引发Fe发生晶格畸变，当这种畸变增大到一定程度时，Fe基就会失稳形成非晶相。同时Fe-B-Si也是较早得以工业应用的合金体系之一，Inoue等人通过研究给出了B、Si的不同含量形成非晶合金的相图，如右图所示。当B、Si含量分别为15at%和10at%时，合金具有最佳的非晶形成能力。



B、Si元素含量对Fe基合金非晶形成能力的影响

项目技术方案

(1) Fe基非晶涂层成分设计

Co可以提高合金体系的非晶形成能力，拓宽非晶形成范围；W的添加可有效提高非晶涂层的耐腐蚀及耐磨性能；Cu可极大地增强涂层耐微生物腐蚀能力；Ni的加入可以提高非晶的热稳定性，并有利于改善非晶涂层的韧性和钝化性能；适量的Mo可有效改善涂层在海洋环境中的耐蚀性能。

由于在电沉积法中，只有各主元含量在一定范围时，才能形成非晶合金，因此需通过正交实验法，确定上述各主元元素在电解质溶液中的相对含量，获得合金在电沉积工艺中最佳的非晶形成能力，并结合后续沉积工艺对涂层非晶含量的调控，最终满足项目要求（非晶含量 $\geq 80\%$ ）。

项目技术方案

(2) 复合电沉积扩散法制备涂层工艺参数的调控

在电沉积中，离子的还原只有在一定的电流密度下才能进行，但若电流密度过大，会瞬间消耗在阴极富集的离子而又得不到及时补充，反而会阻碍电沉积的进程，因此选择合适的电流密度至关重要；每一种合金的制备，需要在特定的pH范围内才能实现沉淀，即使在同一种溶液中，如果溶液pH值不同，也可能沉积出不同结构的合金，因此若想获得组织性能最佳的非晶合金，探究pH值对电沉积过程的影响亦是重要的一环；温度也是电沉积过程的重要参数，如果沉积温度过低，粒子扩散速度缓慢，致使沉积速度变慢涂层增厚困难且成分不均匀，但温度过高，沉积速度加快反而导致涂层疏松多孔，结合力差。

项目技术方案

(2) 复合电沉积扩散法制备涂层工艺参数的调控

以Celis模型为基础，将阴极电流密度、电解液的pH值和电沉积温度作为电沉积工艺过程中的关键变量参数，在不同工艺参数条件下进行电沉积扩散制备Fe基非晶涂层。

通过涂层微结构表征结果并结合后续的涂层性能评价结果，进一步调控优化电沉积工艺参数，实现电沉积扩散制备高品质Fe基非晶涂层的过程控制。

项目技术方案

(2) 复合电沉积扩散法制备涂层工艺参数的调控

采用复合电沉积工艺，分别将高硬度、高耐磨的 Al_2O_3 （实验摩擦系数0.46）、95wt% Al_2O_3 - 5wt% SiC复合陶瓷颗粒（实验摩擦系数0.61）和 Si_3N_4 陶瓷颗粒（实验摩擦系数0.7）均匀地嵌入Fe基非晶涂层：硬质陶瓷颗粒的加入，一方面可产生弥散强化作用，另一方面也可通过调控陶瓷颗粒的粒径尺寸、添加量达到增强涂层的耐蚀耐磨能力的同时，提高涂层摩擦系数的目的，从而满足项目要求（摩擦系数 ≥ 0.9 ）。

项目技术方案

(3) Fe基非晶涂层性能评价

① 对不同工艺参数条件制备的Fe基非晶涂层进行性能评价，具体包括孔隙率测定、结合强度、力学性能和耐蚀耐磨测试。

➤ **涂层的孔隙率测定：**采用Image-Pro Plus软件分析计算涂层孔隙率。涂层内部的气孔大小和裂纹长度采用它们在二维平面上的面积分布表示。测定过程主要包括以下步骤：采集SEM图像并输入软件、转化图像、处理图像和记录孔隙率。由于采用图像测定的孔隙率具有一定的随机性，因此对每个涂层样品的微观形貌，各采集10-15张照片，然后基于每张照片进行孔隙率，最后取平均值获得对应涂层的平均孔隙率。

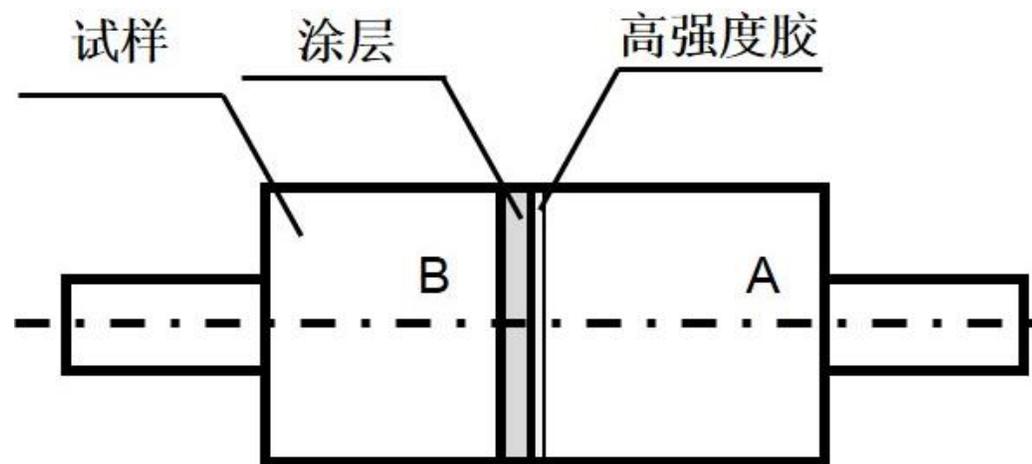
项目技术方案

(3) Fe基非晶涂层性能评价

➤ 涂层的结合强度测试

依照GB9796-88标准，在万能材料试验机上采用对偶件拉伸实验法测试涂层的结合强度。如右图所示。

对试样进行喷砂处理后，使用E7高强度胶进行对心粘结，在100℃烘干箱内烘干4小时，待完全固化后进行拉伸试验，并取5个试样的结合强度的平均值。



涂层结合强度测试试样示意图

项目技术方案

(3) Fe基非晶涂层性能评价

- **涂层的力学性能测试**：采用Nano-test 600纳米压痕仪测定各涂层试样表面的微观硬度和杨氏模量（在涂层表面随机选取20个测定位置，但相邻测试点间距不得过小，以避免相邻压痕对测试精度的影响；为防止受到基体的影响，压痕深度不超过涂层厚度的1/10）；采用CSS-88100万能材料试验机测试其拉伸强度与塑性。

项目技术方案

(3) Fe基非晶涂层性能评价

- **涂层的耐蚀性测试：**采用国家标准GB 6458-93《金属覆盖层中性盐雾试验》进行涂层的盐雾腐蚀环境耐久性测试：将尺寸为10 mm×10 mm×1 mm的涂层样品放置于盐雾腐蚀试验箱内（不可与箱体接触），保持试面朝上并于垂直方向成15°~ 30°，使盐雾能够自由地沉降在试面上；试验箱内温度保持在 $35 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，氯化钠溶液PH值为6.5~7.2；试验周期为2、6、16、24、48、96、240、480、720、>1000 h；封孔样品测试至3000 h以上。通过重量变化分析（即增重法或失重法）、显微镜观察等方式对测试结果进行评价。

项目技术方案

(3) Fe基非晶涂层性能评价

- **涂层的耐磨性测试：**本项目采用美国Bruker公司生产的UMT-2往复式摩擦磨损试验机测量涂层的耐磨性。试验前将样品表面打磨光滑，法向载荷设定为30 N，滑动速度为0.04 m/s，滑动时间30 min，测得涂层的摩擦系数及磨损量，并将所得结果与基体材料进行对比。

项目技术方案

(3) Fe基非晶涂层性能评价

② 通过以上研究，可获得具有最佳涂层结合力、耐蚀耐磨性，以及满足项目要求的非晶含量的 Fe 基非晶涂层。再通过复合电沉积工艺，将三种硬质陶瓷颗粒（SiC、95wt% SiC- 5wt% Al₂O₃ 和Si₃N₄）与该 Fe 基非晶涂层相复合，观察分析相应的微结构并对耐蚀耐磨性能进行测试与调控。

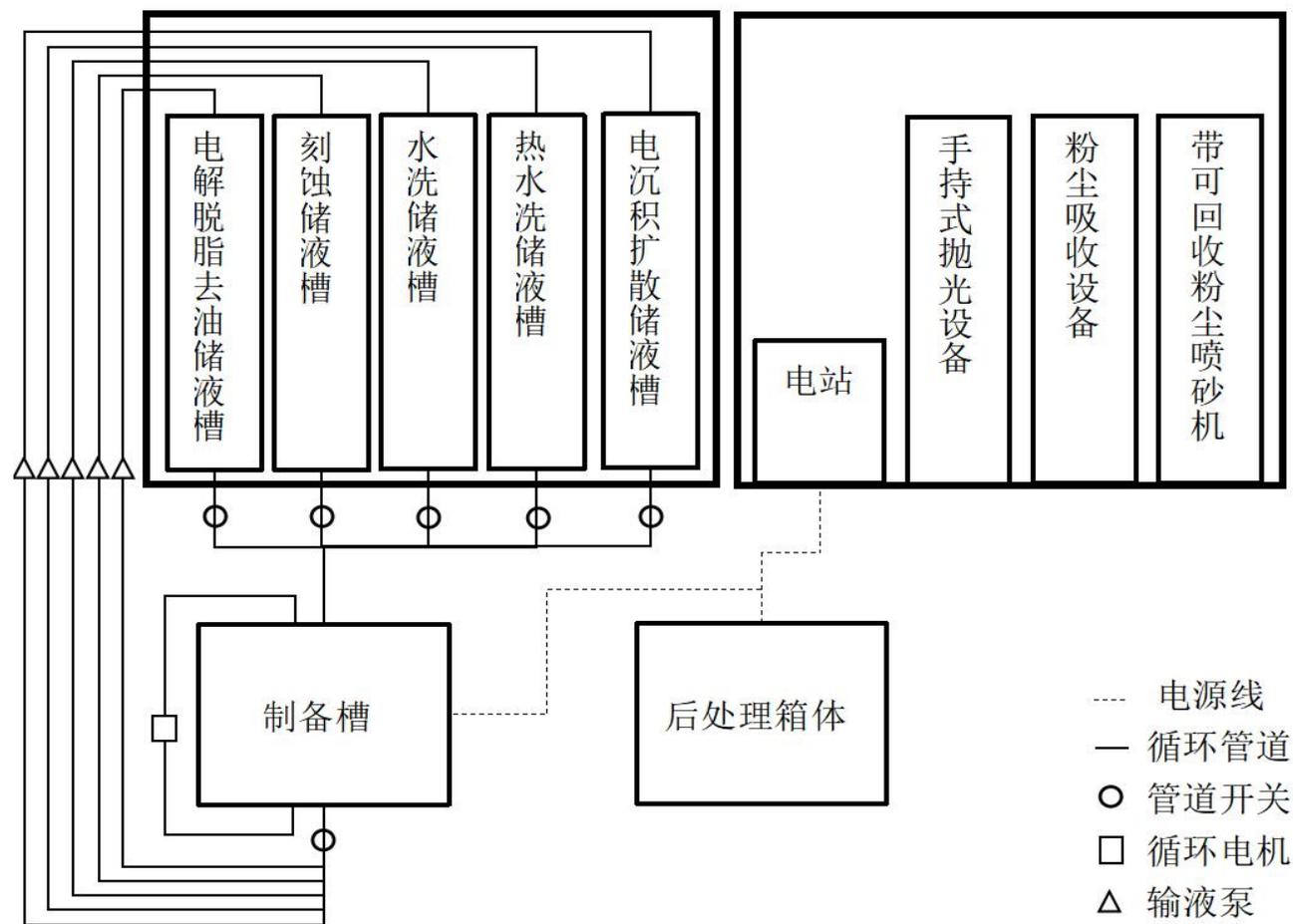
③ 综合分析成分设计和复合电沉积扩散工艺对涂层结构（微结构及相结构等）和涂层性能的影响，明确“成分 \Rightarrow 工艺 \Rightarrow 微结构 \Rightarrow 涂层性能”之间的相互作用机制，从而根据性能指标反向调节成分配比和工艺参数，以达到涂层结构和性能最优化的目的。

项目技术方案

(4) 原位修复装备方案

集装箱化生产装备由三部分构成：

- 表面处理及辅助支持设备部分；
- 储液槽部分；
- 制备槽及后处理部分。



原位修复装备方案

项目技术方案

(4) 原位修复装备方案

① 表面处理及辅助支持设备部分：包含手持式抛光设备、粉尘吸收设备、带可回收粉尘喷砂机 etc 表面处理设备，电站、吊车等辅助安装工具设备，集中设置在一个集装箱内。

② 储液槽部分：本部分由多个储液槽组成，固定设置于一个集装箱内，包含：电解脱脂去油储液槽、刻蚀储液槽、水洗储液槽、热水洗储液槽、电沉积扩散储液槽、输液泵、储液槽组、液体加热元件及温度控制、搅拌装置及配套的管道、阀门、12VDC高频电源等。

项目技术方案

(4) 原位修复装备方案

③ 制备槽和后处理部分：制作与金属构件相匹配的复合电沉积扩散工作箱，保证电沉积扩散工作箱内液体的密封，用管道与储液槽组连接，箱底开放，四周与底板紧密接触，箱内注入沉积液，以待修复底板为阴极进行复合电沉积。箱内内置：阳极及阳极移动装置，沉积液体循环管道，沉积液体回流管道，真空清理回液装置，电沉积扩散工作箱与金属构件相匹配的密封及连接机构，金属构件阴极链接装置。独立带保温的箱体（最高耐温450℃），加热能源：电或天然气。本部分集中装载于一个集装箱内，施工时由吊车辅助安装设备安装在待施工处进行施工。



关键技术与研究内容

关键技术

本项目以硬质陶瓷颗粒复合 Fe 基非晶合金涂层成分设计和复合电沉积扩散制备涂层的工艺参数调控为基础，以涂层兼具高摩擦系数、优良的高硬度耐磨耐腐蚀性能为导向，通过优化涂层成分及制备工艺，研发可在高浓度盐雾、海浪冲蚀及干/湿循环作用环境下长久防护的涂层材料。

关键技术

本项目主要关键技术如下：

(1) 将高硬度的 SiC陶瓷颗粒、95wt% SiC- 5wt% Al₂O₃复合陶瓷颗粒和 Si₃N₄陶瓷颗粒与 Fe 基非晶合金复合，可达到同时防海洋氯离子腐蚀、防海洋生物附着富集、高硬度、高耐磨性能和提高涂层摩擦系数的目的。

(2) 电沉积扩散过程中，在涂层表面形成由 Ni(OH)₂和陶瓷颗粒构成的致密均匀钝化膜，加以陶瓷颗粒可以击破析氢气泡，填充涂层孔隙，消除涂层孔隙率，形成金属基陶瓷复合材料涂层对基材的全包覆，实现零孔隙率。

关键技术

(3) 探索金属基电沉积扩散法复合陶瓷涂层与防海洋生物附着富集的有机涂层的相容性、复涂性、强结合力的双涂层工艺条件，将防腐和防附的统一实现在新一代复合涂层中。

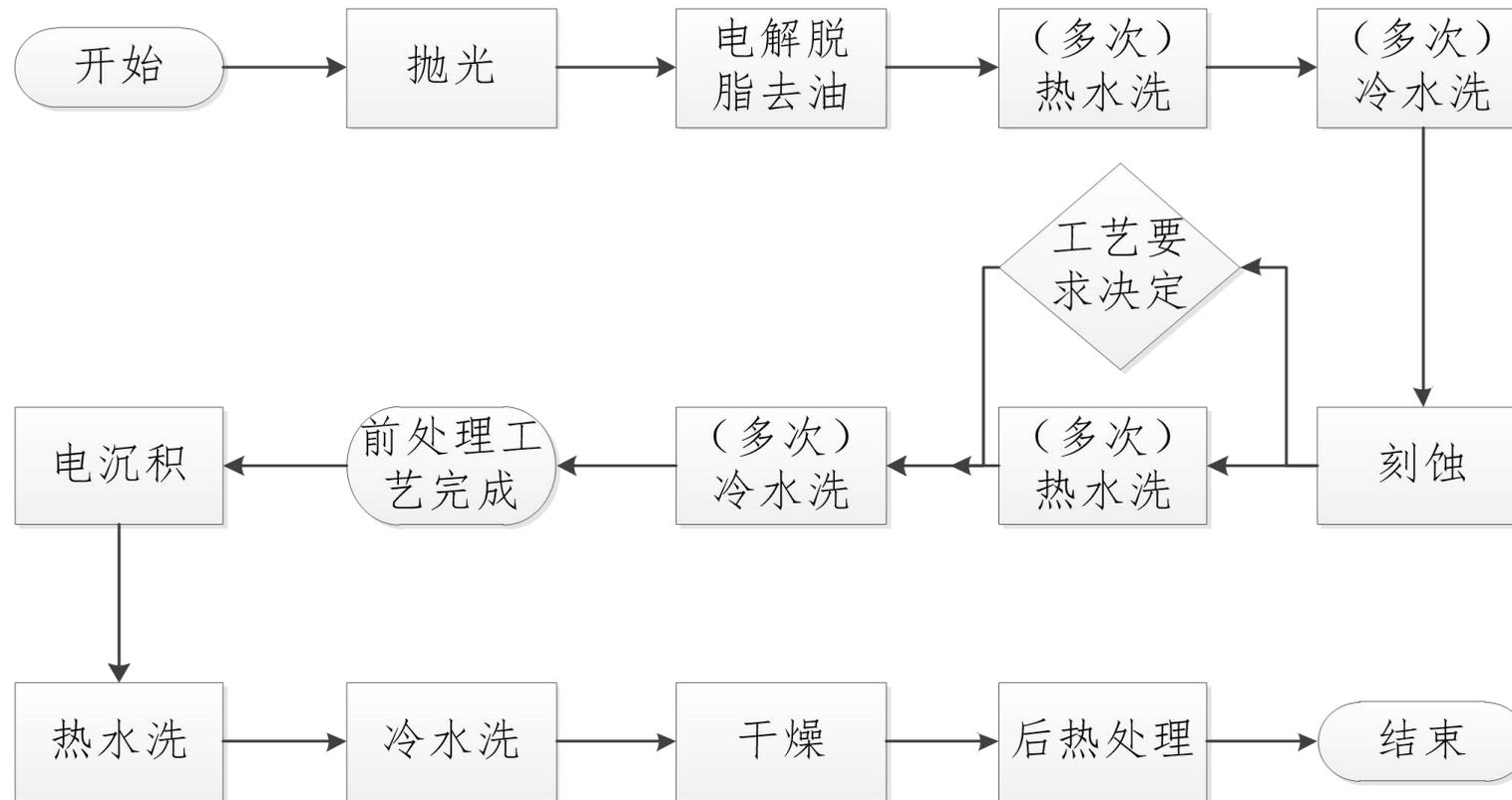
(4) 建立面向涂层性能的“复合电沉积扩散法”制备多主元 Fe 基非晶合金涂层工艺调控方法。采用该工艺可克服普通电沉积工艺较难获得多主元非晶合金的障碍，生产过程容易控制，速度快、效率高、能耗低，且能够很好地保证产品质量，适合大批量工业化生产和原位修复等。

关键技术

(5) 设计移动式复合电沉积扩散法施工装备，智能化工艺自动控制及自动添加料，集装箱化，方便操作，便于维护，以取代现有装备体积大、对受涂物件的适应性差、现场快速修复不便捷等短板。

关键技术

项目团队设计了一套成熟的“复合电沉积扩散法”材料涂层制备工艺流程，如下图所示。



关键技术

1) 工件表面清洗

目标工件在进行涂层作业之前，需要经过严格的表面清洗工作，确保表面清洁，流程为：

原料金属工件→抛光→电解脱脂→（多次）热水洗→（多次）冷水洗→刻蚀→（多次）热水洗（工艺要求决定）→（多次）冷水洗→前处理工艺完成。

关键技术

1) 工件表面清洗

① 抛光

目的：抛光是使用物理机械的方式降低目标工件表面粗糙度的工艺过程，在陶瓷复合材料涂层作业前，通过降低工件表面的粗糙度，填充表面毛孔、划痕和其他表面缺陷等，获得平滑光亮的表面，为获得平整均匀的涂层做准备。

方法：使用专用抛光机械进行表面抛光，依靠抛光条和工件磨面间产生的相对磨削和滚压作用来消除工件的不平整部分。

关键技术

1) 工件表面清洗

②电解脱脂去油

目的：除去工件表面油污，保持工件表面清洁。

方法：在碱性溶液中，以目标工件为阳极或者阴极，直流电作用下利用极化作用，使吸附在工件上的油膜迅速与工件脱离，从而达到脱脂的目的。

关键技术

1) 工件表面清洗

③刻蚀

目的：去除工件表面的铁氧化物，使工件表面轻微腐蚀，制造密集的催化活性点，促使沉积反应在活性点上进行，以保证非金属合金层与基体之间进行良好结合，增强涂层与基体的结合力。

方法：利用硫酸或盐酸溶液，与工件表面的铁氧化物反应，在工件表面产生轻微腐蚀，通过控制时间和酸的浓度制造密集的催化活性点。

关键技术

1) 工件表面清洗

④水洗

目的：对工件表面的化学药品成分进行清洗，保持工件表面的清洁度。

方法：将工件在纯水中进行清洗，冲刷掉工件表面的化学药品成分，通过多道水洗工序，保证工件表面的清洁度。

关键技术

2)陶瓷复合材料涂层电沉积扩散工艺

“复合电沉积扩散法”金属基陶瓷复合材料涂层工艺的核心环节之一为电沉积过程：前处理工艺→电沉积→热水洗→冷水洗→完成产品。

①陶瓷复合材料的成分

陶瓷复合材料涂层是以硫酸镍、钨酸钠、硫酸钴、硫酸亚铁、碳化硅、硼化钛、磷酸为主要成分以及3种金属、1种陶瓷材料和几种配位剂组成。通过调节溶液的浓度、配以电流和温度等工艺参数，利用活性离子技术在铁基上制备陶瓷复合材料涂层。其各单元操作环节如下：冷水洗→电沉积→热水洗→冷水洗。

关键技术

2)陶瓷复合材料涂层电沉积扩散工艺

②陶瓷复合材料涂层产品的处理工艺

通过调整溶液各个成分配比、浓度以及沉积时间，控制溶液pH值，减少析氢，并实现陶瓷复合材料涂层的厚度、耐蚀、耐磨以及致密性等性能指标调节。

关键技术

3)陶瓷复合材料涂层后热处理工艺

在陶瓷复合材料涂层形成后必须采取纯水清洗、干燥以及后热处理。通过对工件进行热处理降低涂层的脆性以及孔隙率、提高涂层与基材的结合强度以及涂层硬度，实现涂层材料的耐蚀及耐磨性能。

研究内容

非晶合金涂层的电沉积扩散制备过程，实际上是“液相传质-电化学反应-逐层沉积”的长期循环往复过程，涂层的显微结构和宏观质量对合金成分及电沉积工艺条件具有很强的依赖性。为实现涂层的耐盐雾腐蚀长期化、高耐磨、高硬度及高界面结合力等性能要求，本项目的研究内容如下：

- (1) Fe基非晶合金成分设计研究；
- (2) 硬质陶瓷颗粒复合Fe基非晶涂层的制备工艺研究；
- (3) 硬质陶瓷颗粒复合 Fe 基非晶涂层性能评价；
- (4) 金属基复合陶瓷涂层与防海洋生物附着富集有机涂层的相容性、结合力、复涂的探索和评价验证；
- (5) 原位修复装备方案设计及实验验证。

研究内容

(1) Fe基非晶合金成分设计研究

基于“Inoue 三大经验准则”（即多主元的成分体系、主元间的原子尺寸差异大于12%、主元间具有较大的负的混合焓），兼顾高非晶形成能力以及优良耐蚀耐磨性能的需求，遴选主元元素。

根据电沉积工艺中非晶形成能力对组成元素相对含量的依赖性，确定各主元元素的最佳比例范围。

研究内容

(2) 硬质陶瓷颗粒复合Fe基非晶涂层的制备工艺研究

基于各主元最佳含量范围，通过多重优化电沉积扩散关键工艺参数，制备高非晶含量、高界面结合强度和低孔隙率的Fe基非晶涂层。

由于本项目要求涂层不但具有高耐蚀耐磨能力，且需具有高摩擦系数，而单一的Fe基非晶涂层难以同时满足上述要求。硬质陶瓷颗粒既拥有高硬度，还具有较大的摩擦系数（如 Al_2O_3 的摩擦系数约为0.46，因此曾被作为高分子涂层填料，用于美军舰船甲板）。因此，本项目将采用复合电沉积工艺，将硬质陶瓷颗粒均匀地嵌入Fe基非晶合金涂层，通过弥散强化效应进一步提升涂层的耐蚀耐磨性能和摩擦系数。

研究内容

(3) 硬质陶瓷颗粒复合 Fe 基非晶涂层性能评价

对 Fe 基非晶涂层进行耐磨耐蚀研究，建立涂层的微结构（如孔隙率）与摩擦磨损及腐蚀行为的关联机制，揭示涂层磨损及腐蚀失效的微观原因及预防、控制方法。测试硬质陶瓷颗粒复合 Fe 基非晶涂层摩擦系数、耐磨损及盐雾腐蚀耐久性，并通过“成分 \Rightarrow 工艺 \Rightarrow 微结构 \Rightarrow 涂层性能”之间的相互作用机制，进一步调控涂层成分及制备工艺。

研究内容

(4) 金属基复合陶瓷涂层与防海洋生物附着富集有机涂层的相容性、结合力、复涂的探索和评价验证

(5) 原位修复装备方案设计及实验验证

设计移动式集装箱式生产装备，满足原位修复功能，并进行实验室仿真验证。



技术可行性验证

市场应用实例

前述“复合电沉积扩散法”工艺制备的金属基陶瓷复合材料涂层已在莱芜钢铁集团有限公司、日照钢铁控股集团有限公司及山东能特异能源科技有限公司等 20 余家企业得到实际应用，应用效果表明涂层的耐蚀度、耐磨度、硬度以及致密度均远高于原设备的性能指标。

市场应用实例——莱芜钢铁集团

一、莱芜钢铁集团有限公司轧钢辊道(铬钨钼合金钢)，采用本技术涂层处理
以及使用环境：

(a) 涂层处理后的辊道表面



b) 辊道使用的环境



市场应用实例——莱芜钢铁集团

没有采用涂层使用 7 天后的效果，与采用 120 μm 厚的金属基陶瓷复合材料涂层使用 21 天后的效果对比：

(a)未涂层使用 7 天的轧钢辊道



(b) 涂层后使用 21 天的轧钢辊



市场应用实例——日照钢铁控股集团

二、日照钢铁控股集团有限公司破磷机辊原设备采用 $100\mu\text{m}$ 厚的 WC 涂层使用 8 天后的效果与采用 $100\mu\text{m}$ 厚的陶瓷复合材料涂层使用 8 天后的效果对比。

(a) 金属基陶瓷复合材料涂层使用 8 天后的破磷机辊



(b) 碳化钨涂层使用 8 天的破磷机辊



市场应用实例



“复合电沉积扩散法” 铁基陶瓷复合材料涂层制备环境



市场分析与发展目标

市场规模预测

我国是海洋大国，海岸线总长32000公里，大陆海岸线足有18000公里，岛屿海岸线14000公里。其中航行的船舶、石油钻井平台、海底设备设施、海岸水上水下装备等都是海洋大国的重要作业场地，直接影响着国家经济运行及发展。

这些作业场地直接与盐雾浓度高的海洋大气接触，受风雨侵蚀、阳光暴晒、海水干/湿循环频繁作用和水下海洋生物附着富集的破坏。而且对于有些特殊用途的部位，还要满足高摩擦系数、强附着力、耐冲击、耐磨损和使用寿命长等特殊要求。

因此成功研发具有优异的防腐蚀性、耐磨性、耐久性、附着力强、防生物附着富集的防护涂层是国家长期以来的重点关注之一，也是我国海洋装备设施频繁修复需要解决的一项关键技术课题，由此将带来极为广阔的市场前景。

市场规模预测

本项目研发的高耐蚀耐磨防附金属基复合陶瓷涂层已经在非海洋企业的高温高速磨擦工况下推广应用，但是在海洋环境工况下的应用还未大面积推广，市场潜力非常大。本项目研发的高耐蚀耐磨防附金属基复合陶瓷涂层主要应用在以下方面：

(1) 该涂层首要的是应在船舶外表的防护方面。船板、船甲板、船甲板以上金属物件、船水下部分的运转部件等的外表面，用高耐蚀耐磨防附金属基复合陶瓷涂层防护后，一切氯离子腐蚀的问题，迎刃而解。

2020年我国造船完工量3853万载重吨，占全球份额的比例为48.8%，仅仅这一部分就足以展现巨大市场。旧船的修复市场更是不可小视，旧船修复市场的迫切性甚至比新船市场还重。军工方面的舰船、潜艇的涂装防护和修复是另一紧要的潜在市场。

市场规模预测

(2) 远近海上石油钻井平台、采油平台的外表防护和修复，是能源装备方面的潜在市场。

(3) 海洋科考方面，深水作业装备、检测仪器仪表、长期安置在水下的探测器具防护市场。

(4) 海岸水上水下设置的检测设备、观测用仪器仪表、海洋养殖用各种装备的防护市场。

总而言之，与海洋有关的涂层防护市场的广阔前景不言而喻，无论是从当前还是长远来看，电沉积扩散法金属基复合陶瓷涂层对市场的发展都具有及其重要的意义。



项目的社会效益和经济效益

项目的社会效益

(1) 项目建成后，一举解决了长期以来没有解决的与海洋相关的氯离子腐蚀及生物附着富集难题，促使我国在海洋防护领域进入一个崭新的局面。

(2) 在防海洋氯离子腐蚀及生物附着富集科技战略上，实现对发达国家的弯道超车。

(3) 降低了海洋船舶、设备设施及装备的修复频率，降低运营成本，促进节能降耗、降低碳排放的社会效益提高。

(4) 有力的保护海洋生物多样化，防止海洋污染，加强海洋环境保护。

(5) 推动非晶金属基复合陶瓷涂层技术进步，跨越一个新台阶，实现了质量发展的创新飞跃。

项目的经济效益

项目建成后的经济效益会出现飞速增长。预计项目建成5年后，有望达到如下指标：

- (1) 年新增国内生产总值 60亿元人民币；
- (2) 年新增利税40亿元人民币。



实施条件及研发团队

项目参与单位

青岛理工大学

技术来源单位

项目参与单位

技术支撑单位

产业化支撑单位

青岛博特利特种装备有限公司 青岛罗博飞海洋技术有限公司

项目参与单位

本项目由青岛理工大学、青岛博特利特种装备有限公司和青岛罗博飞海洋技术有限公司联合申报。

- 青岛理工大学负责理论研究分析设计、实验设计及实验数据分析、报告规范编制；
- 青岛博特利特种装备有限公司和青岛罗博飞海洋技术有限公司负责提供试验生产场地及设备、试验试件制作加工、实施实验过程。

项目参与单位——青岛理工大学

(1) 青岛理工大学

- 是一所以工为主，机械制造和环境能源学科特色鲜明的多科性大学。
- 是国家首批地方高校“111计划”建设单位、全国首批深化创新创业教育改革示范高校、山东省重点建设的应用基础型人才培养特色名校、山东省首批高水平大学“强特色”建设高校。
- 拥有国家实验教学示范中心、国家地方联合工程中心等4个国家级教学科研平台，拥有山东省高端装备数字孪生与可视化遥操作工程实验室以及山东省空间碎片监测与低轨卫星组网重点实验室等26个省部级科研平台和4个协同创新中心。
- 与国家航天局空间碎片监测与应用中心、昆宇蓝程（北京）科技有限责任公司、青岛古镇口核心区三家单位签署战略合作协议，共建空间碎片监测与低轨卫星组网联合实验室。

项目参与单位——青岛理工大学

(1) 青岛理工大学机械与汽车工程学院

- 拥有本科、硕士和博士完整的人才培养体系；
- 拥有机械设计制造及其自动化、材料成型及控制工程、测控技术与仪器以及智能制造工程本科专业，材料科学与工程、仪器科学与技术以及机械工程 4 个一级学科硕士点，机械工程一级学科博士点。其中机械工程一级学科博士点包含机械制造及其自动化、机械设计及理论、机械电子工程、空间装备与监测技术以及车辆工程等 5 个二级学科博士点；
- 主要进行摩擦学与表面技术、智能信息处理与机械状态诊断以及能源与运载装备动力学及控制等特色方向研究；
- 学院服务国家军民融合发展战略，一批攻关研究成果应用于载人航天工程、探月工程、深空探测工程、中国天眼 FAST 工程以及三峡工程等国家重大项目。

项目参与单位——青岛博特利特种装备有限公司

(2) 青岛博特利特种装备有限公司

- 位于青岛古镇口核心区，主要从事军民融合领域中特种设备研发制造和设备的高精度清洁度控制工艺研发应用，具体包括特种装备制造、新材料技术研发、智能基础制造装备制造、船用配套设备制造以及涂料制造等。
- 在特种装备的设计、制造与防护方面深耕多年，尤其在非晶合金涂层制备方向，具有国内首属创新技术，有效解决了民用机械、船舶以及水下装备等大型设备表面易腐蚀及易磨损的问题。
- 拥有世界领先的中高端装备的清洁度控制工艺和产品，长期供货美国、欧盟、日本以及韩国等国家，用于航空航天发动机、高端零件制造、电路、半导体以及芯片的中高端清洁。

项目参与单位——青岛博特利特种装备有限公司

(3) 青岛罗博飞海洋技术有限公司

- 成立于2013年7月，总部位于青岛，是高新技术企业、山东名牌企业、双软认证企业。
- 致力于成为服务海洋强国战略、推动海洋生态保护修复和海洋资源绿色可持续利用的海洋高科技公司。
- 以“自主品牌海洋高端装备走向世界”为使命，专注海洋传感器、水下机器人、海洋物联网、智慧海洋大数据系统等海洋高端装备和软件的研发、生产、服务。
- 面向智慧渔业、海洋生态保护修复、深海资源开发、海洋工程服务、智慧海洋等领域提供系统解决方案。

项目研究条件设施

- 青岛博特利特种装备有限公司现有“复合电沉积扩散法”铁基陶瓷复合材料涂层试验生产线，价值 700 万元。
- 青岛理工大学机械与汽车工程学院现有各类科研设备总值 1.4 亿元，可参与本项目的部分相关科研设备见右表所示。

序号	科学仪器设备名称	型号	原值(单台套)	数量
1	万能磨擦磨损试验机		193838	1
2	数控加工中心	MV-80	741025	1
3	高速环块摩擦试验机	MRH-3	162300	1
4	X射线衍射分析仪	D8ADVANCE	1300000	1
5	扫描电子显微镜	S-3500N	930976	1
6	粗糙度轮廓测量分析仪	PGI 800	1323645	1
7	数字显微硬度计	FM-700A	127680	1
8	多功能摩擦磨损测试仪	UMT-3	1348000	1
9	金相显微镜及图像分析系统	CMM-220	60000	1
10	荧光显微镜	Olympus	128000	1
11	高速摄像机	I-SPEED TR	245000	1
12	激光熔覆表面处理系统	FL020	1250000	1
13	扫描探针显微镜		582000	1
14	多功能摩擦磨损测试仪		1348000	1
15	机械故障综合试验台		362000	1
16	多通道同步信号数据采集系统	PXLE-1078	367000	1
17	高频往复摩擦磨损试验机	定制(自主研发)	144000	1
18	磁控多弧渗氮多功能镀膜机	DG-4-BY	737000	1
19	动态数据采集仪	N1PX1E系统	125200	1
20	粗糙度轮廓测量分析仪		1360000	1
21	便携式粗糙度仪	TIME3220	45000	1
22	金相万能磨抛机	DK7745	33000	1
23	显微硬度计	HY-1000	15000	1
24	透射电子显微镜	SPECTRA300双球差 矫正透射电镜	4500000	1
25	扫描电子显微镜(配能谱仪)	Sigma300	2580300	1

项目负责人



赵正旭，青岛理工大学教授、博士生导师。长江学者特聘教授，英国皇家学会工艺院院士（FRSA），俄罗斯自然科学院院士，英国科学最高学位获得者（DSc）；北京航天飞行控制中心特聘专家，中国人民解放军某部车辆试验研究所特聘顾问专家，中国国防科技实验室专家库成员，中华全国归国华侨联合会特聘专家，联合国开发署高级技术顾问。

- 主持完成中国自然科学基金委、国防科工局、中国人民解放军装备发展部、载人航天工程、探月工程、深空探测工程、北京航天飞行控制中心、天眼FAST基地等资助的科研课题25项；
- 获省部级科技进步奖4项；军队科技进步奖2项；省教学成果奖1项；产学研合作创新成果奖2项。
- 发表学术论文400余篇，出版专著18部。
- 申请及获批国家发明专利16项，软件著作权15项，省部级科技成果11项。

研发团队成员

姓名	出生年月	职务 (职称)	单位	分工
赵正旭	1960.02	教授	青岛理工大学	项目规划
郑法瑞	1947.12	高级工程师	青岛博特利特种装备有限公司	合作单位项目负责人
陈成军	1979.08	教授	青岛理工大学	项目规划
张惠海	1966.03	副经理	青岛博特利特种装备有限公司	工艺技术负责人
张庆海	1971.10	副教授	青岛理工大学	项目负责人
马兴华	1985.09	副教授	青岛理工大学	技术负责人
郭阳	1989.11	副教授	青岛理工大学	项目实施
卢石磊	1989.03	硕士	青岛理工大学	项目实施
信寄遥	1995.03	硕士	青岛理工大学	项目实施

姓名	出生年月	职务 (职称)	单位	分工
兰传春	1991.04	机械经理	青岛罗博飞海洋技术有限公司	合作单位项目负责人
姚华	1985.10	质量经理	青岛罗博飞海洋技术有限公司	合作单位项目实施
王福兴	1991.08	机械工程师	青岛罗博飞海洋技术有限公司	合作单位项目实施
常庆凯	1990.09	机械工程师	青岛罗博飞海洋技术有限公司	合作单位项目实施
李文博	1990.06	博士研究生	青岛理工大学	项目实施
刘甜	1988.11	博士研究生	青岛理工大学	标准规范分析
刘伯明	1996.12	硕士研究生	青岛理工大学	实验研究
张效磊	1996.11	硕士研究生	青岛理工大学	材料分析
闫旭光	1996.10	硕士研究生	青岛理工大学	工艺研发
刘圣乾	1998.04	硕士研究生	青岛理工大学	数据分析
王炳龙	1997.03	硕士研究生	青岛理工大学	设备研发

项目研究基础

青岛理工大学和青岛博特利特种装备有限公司在电沉积制备基材涂层领域积累了一定的研究基础和初步应用经验。

青岛理工大学科研团队近年来致力于低介电常数及中介电常数微波介质陶瓷的研究，取得了一系列研究成果，并在 *Journal of the American Ceramic Society*, *Journal of the European Ceramic Society* 等期刊上发表了相关研究论文，为本项目的深入开展奠定了良好的基础。

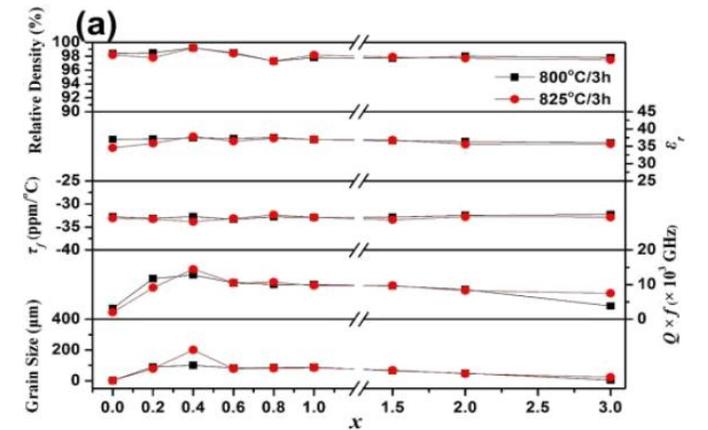
项目研究基础

(1) 新型低本征烧结温度微波介质陶瓷的研究

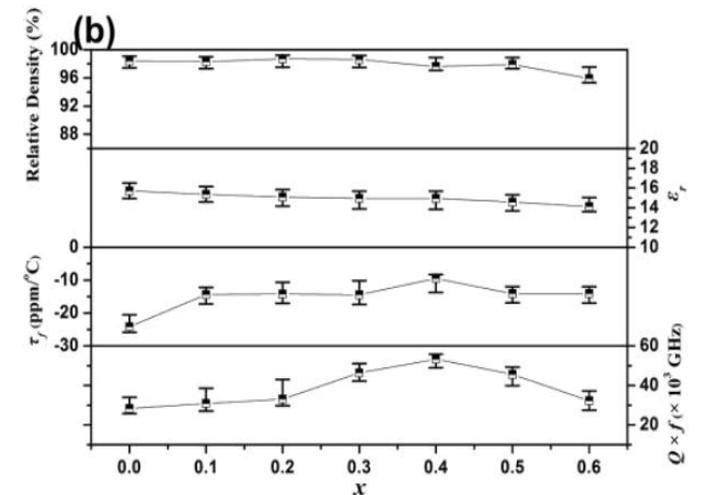
系统地研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 基低温烧结微波介质陶瓷，得到了介电常数涵盖低介和中介的三种陶瓷材料： $\text{Bi}_{12-x}\text{GeO}_{20-1.5x}$ （烧结温度： $800^\circ\text{C}\sim 825^\circ\text{C}$ ）， $\text{Bi}_{4-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12-1.5x}$ （烧结温度： 850°C ），和 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ （烧结温度： 875°C ），并对相应成分陶瓷的结构与微结构及微波介电性能进行了全面的分析和测试。

项目研究基础

1) 提出通过制备 Bi_2O_3 缺量的中介电常数 $\text{Bi}_{12-x}\text{GeO}_{20-1.5x}$ 及低介电常数 $\text{Bi}_{4-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12-1.5x}$ 陶瓷, 提高各自的品质因数, 较之按化学计量比制备的陶瓷, 相应的品质因数分别提升了近5倍 (由3,137 GHz ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$)增大至14,455 GHz ($\text{Bi}_{11.6}\text{GeO}_{19.4}$)) 和约2倍 (由28,361 GHz ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) 增大至53,277 GHz ($\text{Bi}_{3.6}\text{Ge}_3\text{O}_{11.4}$)), 其相应的介电性能如右图(a)、图 (b)所示。



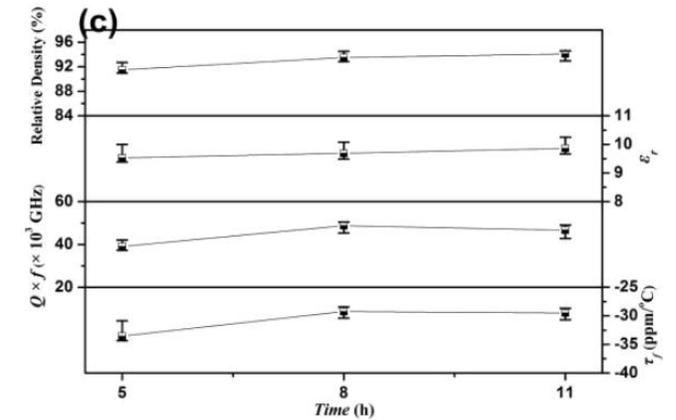
(a) $\text{Bi}_{12-x}\text{GeO}_{20-1.5x}$



(b) $\text{Bi}_{4-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12-1.5x}$

项目研究基础

2) 将 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 作为中间体，首次成功制备了低介、低损耗及低温烧结的 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ 微波介质陶瓷，其性能如右图(c)所示。

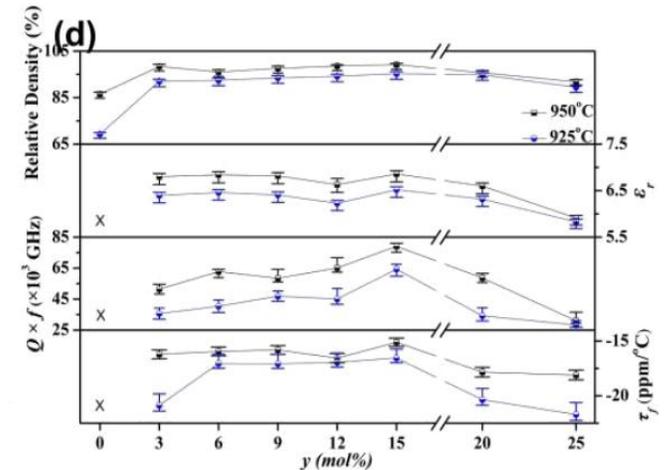


(c) $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$

项目研究基础

(2) 氧化物添加型低温烧结微波介质陶瓷的研究

通过制备ZnO缺量的 $Zn_{2-x}GeO_{4-x}$ 陶瓷，在去除ZnO第二相的同时，将其致密化烧结温度降至 $1000^{\circ}C$ ，进而通过添加 B_2O_3 令 $Zn_{1.9}GeO_{3.9}$ 陶瓷的最佳烧结温度降至 $950^{\circ}C$ （该陶瓷材料与Ag电极之间保持着良好的化学相容性），因而获得一种新型的低温烧结、低介电损耗的低介微波介质陶瓷。该研究的微波介电性能如右图(d)所示。



(d) y mol% B_2O_3 - $Zn_{1.9}GeO_{3.9}$

项目研究基础

论文发表情况

1. X.-H. Ma, S.-H. Kweon, S. Nahm, C.-Y. Kang, S.-J. Yoon, Y.-S. Kim, W.-S. Yoon. Microstructural and Microwave Dielectric Properties of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and Bi_2O_3 -Deficient $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 99, 2361-2367 (2016). (SCI, Top, Q1)
2. X.-H. Ma, S.-H. Kweon, S. Nahm, C.-Y. Kang, S.-J. Yoon, Y.-S. Kim. Low temperature firing and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_{4-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12-1.5x}$ ceramics. *Ceram. Int.*, 43, 2801-2806 (2017). (SCI, Top, Q1)
3. X.-H. Ma, S.-H. Kweon, S. Nahm, C.-Y. Kang, S.-J. Yoon, Y.-S. Kim. Synthesis and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ ceramics for application as advanced ceramic substrate. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37, 605-610 (2017). (SCI, Top, Q1)
4. X.-H. Ma, S.-H. Kweon, M. Im, S. Nahm. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of B_2O_3 -added ZnO-deficient Zn_2GeO_4 ceramics for advanced substrate application. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 38, 4682-4688 (2018). (SCI, Top, Q1)



青島理工大學
QINGDAO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

欢迎各位专家批评指正