





祝国梁

博士毕业于荷兰代尔夫特理工大学材料系,现为上海交通大学材料科学 与工程学院研究员、博士生导师。长期从事先进高温材料及其精密成形等方 面的研究工作。获国家级高层次人才支持,入选国家级青年学者。担任中国 有色金属学会青年工作委员会委员,中国有色金属学会增材制造专委会委 员,中国兵工学会精密成形工程专委会委员,上海市3D打印材料工程技术研 究中心技术委员会委员,并兼任多个中英文学术期刊的编委/青年编委。主 持了重大基础研究项目、重大专项课题、国家自然科学基金、教育部联合基 金等项目20余项。共发表SCI论文70余篇,参编学术专著2部,授权中国发 明专利30余项,获省部级奖励3项。

## "金属增材制造"专栏序言

金属增材制造技术因其可加工复杂结构部件、实现部件轻量化以及短生产周期等优势,近年来得 到了快速发展。金属增材制造技术已成为提升航空航天、交通、能源领域相关装备设计与制造能力的 核心技术,并作为高性能复杂结构部件的重要成形技术,得到了广泛应用,有力推动了装备性能的 提升。

金属增材制造技术由于其极快的冷却速率,导致增材制造与传统铸锻工艺下的组织和性能存在显 著差异,为高性能金属材料的设计与制备提供了新路径。如:其更有利于传统金属基复合材料中强化 相调控实现性能提升;可利用快速凝固特性显著细化合金晶粒和析出强化相尺寸;便于设计梯度组织 与实现多材料结合等。但同时,现有牌号合金主要基于铸锻等传统工艺而进行成分设计与研制,致使 部分牌号合金无法适用于具有超快非平衡凝固和反复热循环热累积等特性的增材制造工艺。因此开展 增材制造用合金研制,有望进一步获得更为优异的合金性能。

本期《材料工程》的"金属增材制造"专栏包含了2篇综述文章和3篇研究论文,覆盖了高温合金、 钛基复材、镁合金、铝合金和硬质合金等多类材料。希望本专栏能够帮助读者更好地了解金属增材制 造的部分现状、发展趋势以及面临的挑战,共同努力推动金属增材制造技术的进步。

最后,对支持本专栏的专家学者表达诚挚的谢意!对组织本专栏的《材料工程》编辑部及策划编 辑表示衷心的感谢!

X2. mit

## 2024 年第 52 卷第 2 期(总第 489 期)

次 目

## 金属增材制造专栏

材料工程 (月刊)

镍基高温合金增材制造研究进展 ……… 祝国梁,罗 桦,贺 戬,田雨生,卫东雨,谭庆彪,孔德成(1) 增材制造 TiB/Ti复合材料网状组织形成与力学性能 激光定向能量沉积 Al-Mg-Sc-Zr 修复 5083-H112铝合金的组织和性能 ······ 徐 荣,王文军,祝弘滨,李瑞迪,折 洁,袁铁锤(40) 激光粉末床熔融WC-12Co硬质合金温度场模拟 …… 牛玉玲,李晓峰,赵宇霞,张 利,刘 斌,白培康(50) 综 述

NiTi形状记忆合金的功能特性及其应用发展 …… 杨 超, 廖雨欣, 卢海洲, 颜 安, 蔡潍锶, 李鹏旭 (60) 面向汗液的可穿戴柔性电化学传感器研究进展 ……………………………………………… 陈 晨,李嘉夕,聂 磊 (78) 织物基金属有机框架复合材料的制备及应用研究进展

复合石墨双极板材料及性能的研究进展

······ 李团锋,张璐瑶,樊润林,孟晓敏,胡杨月,刘 聪,温序晖,郑俊生,明平文(102) 超材料在军用隐身中的应用研究 ………………………………… 周鹏飞,朱洪立,李明俊,张成军,王兴一,潘士兵(112) 木质素分离及主要物理和力学性能的研究进展 ……………………… 周博鑫, 沈姿伶, 江京辉, 漆楚生, 戴 璐 (122) 典型特殊制备技术对无取向电工钢织构的影响规律 ………………………………………………………… 金字晨,李志超(135)

## 研究论文

• 银微合金化和淬火速率对热成形钢组织与力学性能的影响 ·········· 陈 华, 丁灿灿, 胡 斌, 罗海文 (146) 固溶处理对激光选区熔化AlSi10Mg合金显微组织、拉伸性能和残余应力的影响 NiCoCrFeAlTiMoW 合金长期时效过程中 y<sup>/</sup>相粗化对拉伸性能的影响 ······刘继文,胡朝辉,王君阳,林雅婷,张 璐 (172) 光响应纤维素基印迹吸附材料的制备及光再生性能 ······王璐颖,邱越洺,张 睿,许平凡,刘以凡,林春香,刘明华(180) 碳化硅陶瓷基复合材料表面环境障涂层结合强度 …… 苏超群,邓龙辉,刘若愚,蒋佳宁,云海涛,李 归,苗小锋,陈文博,易出山,刘 俐,董淑娟,曹学强(198) 起落架用高速火焰喷涂WC涂层覆盖高强钢海水环境腐蚀与开裂行为 ZnO:Na纳米晶室温表面光电压气敏机理的研究 ·······················隆小芹,哈万·阿仁,王 展,梁玉卿,平特伍沙,王子强,孙翼飞,余 飞,袁 欢(218) PVDF基超滤膜的制备及其切削液废水分离性能……… 刘耀威,黄 坤,张博君,付维贵,杜润红,赵义平(227) 抗芯吸涤纶织物/聚氯乙烯柔性复合材料的制备及其湿热老化行为 .....

喻鹏祥,孟扬,史晨,苏娟娟,韩建,叶华亦(235)

封面照片:增材制造TiB/Ti复合材料网状组织形成与力学性能(见韩远飞等论文,第35页图5) 激光定向能量沉积 Al-Mg-Sc-Zr 修复 5083-H112 铝合金的组织和性能(见徐荣等论文, 第46 页图 8)

> 责任编辑 齐书涵

# JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING (Monthly)

## Vol. 52 No. 2(Sum 489) February 2024

## CONTENTS

## METAL ADDITIVE MANUFACTURING COLUMN

Advances in additive manufacturing of nickel-based high-temperature alloys
LIU Hongjie, LIU Wencai, SUN Jiawei, WANG Xiyao, KUANG Siyu, WU Guohua (16)
Network formation and mechanical property of additive manufactured TiB/Ti composites
Microstructure and properties of repaired 5083-H112 aluminum alloy by laser direct energy deposited
Al-Mg-Sc-ZrXU Rong, WANG Wenjun, ZHU Hongbin, LI Ruidi, SHE Jie, YUAN Tiechui (40)
Temperature field simulation on WC-12Co cemented carbide formed by laser powder bed fusion
REVIEW
Functional properties of NiTi shape memory allows and their application development
r uncuonal properties of N111 snape memory alloys and their application development
Research progress of wearable flexible electrochemical sensors for sweatCHEN Chen, LI Jiaxi, NIE Lei (78)
Research progress in preparation and application of fabric-based metal-organic frameworks composites
LIU Dongdong, LIU Xiuming, FANG Kuanjun, LI Zheng, GONG Jixian, LI Qiujin (92)
Research progress in composite graphite bipolar plate materials and properties
ULI Cong. WEN Yuhui, ZHENG Jupsheng, MING Pingwen (102)
Application research in metamaterials for military stealth
ZHOU Pengfei, ZHU Hongli, LI Mingjun, ZHANG Chengjun, WANG Xingyi, PAN Shibing (112)
Research progress in isolation, main physical and mechanical properties of wood lignin
······································
Impact law of typical special preparation techniques on texture of non-oriented electrical steel
RESEARCH ARTICLE
Effects of Nb microalloying and quenching rate on microstructure and mechanical properties of hot formed steels
CHEN Hua, DING Cancan, HU Bin, LUO Haiwen (146) Effect of solid solution treatment on microstructure, tensile properties and residual stress of selective laser
melted AlSi10Mg allovTANG Pengiun, YAN Taigi, CHEN Bingging, GUO Shaoging, LI Peivong (155)
Microstructure and strength of composite casting interface between Ti pretreated $SiC_{f}/SiC$ and
N1-based superalloyLIN Guobiao, ZHU Fuhu, ZHAO Siwen (164)
Preparation and photo-regeneration properties of photo-responsive cellulose based imprinted adsorption
materials ·······WANG Luying, QIU Yueming, ZHANG Rui, XU Pingfan, LIU Yifan, LIN Chunxiang, LIU Minghua (180)
Mechanical properties, oxidation resistance and hydrophobicity of 1 <sub>13</sub> AIN/ZrYN nanomultilayers
Bonding strength of environmental barrier coatings on surface of SiC-based ceramic matrix composites
CHEN Wenbo, YI Chushan, LIU Li, DONG Shujuan, CAO Xueqiang (198)
Corrosion and cracking behavior of high strength steel covered with high-velocity oxygen-fuel spraying WC
Gas sensing mechanism of ZnO: Na nanocrystals at room temperature using surface photovoltage spectroscopy
LONG Xiaoqin, HAVAN Aren, WANG Zhan, LIANG Yuqing, PINGTE Wusha,
WANG Ziqiang, SUN Yifei, YU Fei, YUAN Huan (218)
Preparation of PVDF-based ultrafiltration membranes and its wastewater separationproperties of cutting fluid

.....LIU Yaowei, HUANG Kun, ZHANG Bojun, FU Weigui, DU Runhong, ZHAO Yiping (227) Preparation of anti-wicking polyester fabric/polyvinyl chloride flexible composites and its hygrothermal

第 52 卷	第2期	材 料 工 程	Vol. 52	No. 2
2024 年 2 月	第 1-15 页	Journal of Materials Engineering	Feb. 2024	pp. 1-15

引用格式:祝国梁,罗桦,贺戬,等. 镍基高温合金增材制造研究进展[J]. 材料工程,2024,52(2):1-15.

ZHU Guoliang, LUO Hua, HE Jian, et al. Advances in additive manufacturing of nickel-based high-temperature alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):1-15.

# 镍基高温合金增材制造研究进展

Advances in additive manufacturing of nickel-based high-temperature alloys

祝国梁<sup>1,2\*</sup>,罗 桦<sup>1</sup>,贺 戬<sup>1</sup>,田雨生<sup>1</sup>,卫东雨<sup>1</sup>,谭庆彪<sup>1</sup>,孔德成<sup>1</sup>

(1上海交通大学材料科学与工程学院上海市先进高温材料 及其精密成形重点实验室,上海 200240;2 上海交通大学

金属基复合材料国家重点实验室,上海 200240)

ZHU Guoliang<sup>1,2\*</sup>,LUO Hua<sup>1</sup>,HE Jian<sup>1</sup>,TIAN Yusheng<sup>1</sup>,

WEI Dongyu<sup>1</sup>, TAN Qingbiao<sup>1</sup>, KONG Decheng<sup>1</sup>

(1 Shanghai Key Laboratory of Advanced High Temperature Materials

and Precision Forming, School of Materials Science and Engineering,

Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2 State

Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai

Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

摘要:镍基高温合金因其优异的高温强度及耐腐蚀、抗氧化性能而备受关注,被广泛应用于航空航天等领域。本文对增 材制造镍基高温合金的制备方法、常见牌号以及合金的组织与性能进行了综述,总结了当前存在的问题,提出了未来值 得探索的研究领域。金属增材制造技术制备的镍基高温合金具有良好性能,能实现复杂构件精密成形,且制备过程中材 料浪费少,有望成为未来航空航天等领域中镍基高温合金构件的重要制备工艺。常见的镍基高温合金增材制造方法有 粉末床熔化、定向能量沉积和电弧增材制造等,粉末床熔化被广泛用于制造高精度和复杂零件,但制造速度相对较慢,且 设备和材料成本较高。定向能量沉积自由度和灵活性更高,可用于制备功能性梯度材料,但精度较低。电弧增材制造具 有较低的设备成本和材料成本,适用于大型零件的快速制造,但其制备的合金表面粗糙度较差,需要进行额外的加工或 后处理。在增材制造过程中被广泛研究的镍基高温合金包含 IN625,Hastelloy X 等固溶强化型和 IN718,CM247LC, IN738LC 等沉淀强化型高温合金。与传统的铸造和锻造方法相比,增材制造独特的逐层成型、快冷快热的制备过程带来 了粗大的柱状晶粒组织和大量细小晶粒的独特微观组织,还形成了独特的熔池组织及位错胞结构。但是,通过增材制造 得到的合金一般还需要进行热处理,对晶粒组织、析出相等进行调控,从而影响合金的力学性能。此外,增材制造镍基高 温合金的力学性能还与具体制备方法和合金种类有关。尽管目前增材制造已被广泛用于镍基高温合金的制备,但仍面 临组织与性能存在各向异性、高性能合金开裂敏感性高以及缺乏相应的规范和标准等问题,将来需要在热处理、专用合 金的定制与开发、探索工艺-结构-功能关系以及计算建模等方面深入探索。

关键词:增材制造;镍基高温合金;微观组织;力学性能

**doi:** 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2023. 000676

中图分类号:TG146.1 文献标识码:A 文章编号:1001-4381(2024)02-0001-15

**Abstract**: Nickel-based superalloys have attracted significant attention due to their outstanding hightemperature strength, corrosion resistance, and oxidation resistance, and are widely used in aerospace and other fields. This article provides a comprehensive review of the preparation methods, common grades, and microstructure and properties of additive manufactured nickel-based superalloys, summarizes the current issues, and proposes future areas for exploration. Nickel-based superalloys prepared by metal additive manufacturing technology have excellent performance, can achieve precise forming of complex components, and have minimal material waste during the manufacturing process. They are expected to become an important production process for nickel-based superalloys components in fields such as

aerospace. Common methods for additive manufacturing of nickel-based superalloys include laser powder bed melting, directed energy deposition, and arc additive manufacturing. Powder bed melting is widely used for manufacturing high-precision and complex parts, but it has a relatively slow manufacturing speed and higher equipment and material costs. Directed energy deposition has higher degrees of freedom and flexibility and can be used to prepare functional gradient materials, but it has lower accuracy. Arc additive manufacturing has lower equipment and material costs and is suitable for rapid manufacturing of large parts, but the surface roughness of the alloy produced by this method is poor and requires additional processing or post-treatment. Nickel-based superalloys widely studied in the additive manufacturing process include IN625, Hastelloy X, and other solid solution strengthened alloys, as well as IN718, CM247LC, IN738LC, and other precipitation strengthened superalloys. Compared with traditional casting and forging methods, the unique layer-by-layer forming and rapid cooling and heating process of additive manufacturing result in a coarse columnar grain structure and a unique microstructure with a large number of fine grains. It also forms unique melt pool structures and dislocation cell structures. However, the alloys obtained by additive manufacturing generally require heat treatment to control grain structure and precipitated phases, which affects the mechanical properties of the alloy. In addition, the mechanical properties of additive manufactured nickel-based superalloys are also related to specific preparation methods and alloy types. Although additive manufacturing has been widely used in the preparation of nickel-based superalloys, there are still issues such as anisotropy in microstructure and properties, high sensitivity to alloy cracking, and a lack of corresponding specifications and standards. In the future, further exploration is needed in areas such as heat treatment, customization and development of specialized alloys, investigation of the process-structure-function relationship, and computational modeling.

Key words: additive manufacturing; nickel-based superalloy; microstructure; mechanical property

高温合金具有良好的高温性能和抗氧化性能,其 中,镍基高温合金是使用最为广泛的一类高温合金, 常用于制造航空发动机和工业燃气轮机中在高温工 作环境中服役的零件<sup>[1]</sup>。然而,制备结构极为复杂的 高温合金构件时,传统的制备方式如熔模精密铸造等 存在制造难度大、构件质量不高和产品合格率低等 问题<sup>[2]</sup>。

增材制造(additive manufacturing, AM)是一种快速制造技术,其主要特点是通过材料逐层堆积构建出 所需的三维结构。其优点在于可以制造出复杂结构 件、节省材料、制造小批量或个性化产品,以及多材料 组合件。增材制造独特的微观组织可以提高产品性 能等,因此,增材制造逐渐成为制备高温合金复杂零 件的主要方法之一。近年来,随着增材制造技术的不 断发展,粉末床熔化技术(powder bed fusion, PBF)、定 向能量沉积(direct energy deposition, DED)、电弧增材 制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)等增材 制造技术已成为制备高温合金复杂零部件的重要手 段<sup>[3-4]</sup>。通过增材制造技术,可快速、精确地制造出具 有复杂结构的高温合金零件,为高端制造业的发展带 来新的机遇。

因此,本文旨在探讨增材制造镍基高温合金的研 究进展。首先,介绍了不同增材制造方法的基本过程 及优缺点,并分析了增材制造技术形成独特的微观组 织,包含熔池、各向异性组织和亚结构等。然后详细 介绍了被广泛研究的几种镍基高温合金材料,介绍了 其在增材制造过程中的相组成及其力学性能,讨论了 热处理对微观组织和力学性能的影响。最后,对未来 镍基高温合金增材制造的发展趋势进行了展望。

## 1 增材制造方法

增材制造,又称 3D 打印,是一种使用激光束、电 子束、电弧等作为能源将原材料整合成致密部件的制 造技术。其中,金属增材制造技术发展迅速,被广泛 应用于航空航天、汽车、生物医学和国防装备等领域。 金属增材制造技术依据送料系统可分为粉床、送粉和 送丝系统。每种系统都有其优势,粉床系统适合高精 度和复杂零部件制造,送粉系统受构件尺寸约束小, 送丝系统可用于高效生产零件<sup>[5-8]</sup>。本章介绍了不同 增材制造方法的基本过程及优缺点,并分析了增材制 造技术形成的独特微观组织,包含熔池、各向异性组 织和亚结构等。图1为几种增材制造工艺图解,并给 出其制备的样品实例<sup>[9-14]</sup>。表1总结了这几种增材制 造工艺的特点和局限性<sup>[11,15-29]</sup>。



## 图1 3种增材制造工艺制备样品实例<sup>[9-14]</sup>

(a)PBF;(b)DED;(c)WAAM;(d)~(f)3种工艺制备的IN718打印态样品<sup>[9-14]</sup>

Fig. 1 Schematic diagrams of three kinds of AM processes

(a)PBF;(b)DED;(c)WAAM;(d)-(f)IN718 prepared by the three processes respectively

## 表1 不同增材制造方法对比<sup>[11,15-29]</sup>

Table 1 Comparison of different additive manufacturing methods<sup>[11,15-29]</sup>

Additive manufacturing method		PBF	DED	WAAM
Preparation	Raw material form	Metal powder	Metal powder	Metal wire
process	Work environment	Inert gas, vacuum	Inert gas, vacuum	Atmospheric environment
	Heat source	Laser or electron beam	Laser or electron beam	Electric arc
	Construction space	Limited	Large, flexible	Unlimited
	Layer thickness	Thin	Moderate	Thick
	Construction speed	Low	Moderate	High
	Surface roughness	Good	Normal	Bad
Product	Component dimensions	Small	Medium	Large
	Complexity level	Very complicated	Complicated	Complicated
	Molding precision	High	Moderate	Low
	Postprocessing	No need	Simple	Complex
Advantage		High precision, suitable	Versatile application for multiple	Low cost, fast preparation speed,
		for multiple materials	materials, manufacturing large	manufacturing of very large components,
			components with high raw material	applicable in repair processes
Limitation		Limited construction	The surface quality and manufacturing	The surface quality and manufacturing
		volume, requires a supply	precision are relatively low	precision are low
		of inert gas		

#### 1.1 粉末床熔化

粉末床熔化技术利用激光束或电子束对预先铺 设在构建平台上的一层均匀金属粉末进行熔化,使其 与前一层粉末连接,然后逐层堆积,制备出致密的三 维打印零件<sup>[15]</sup>。在 PBF 技术中,激光粉末床熔化(laser powder bed fusion, LPBF)和电子束粉末床熔化 (electron beam powder bed fusion, EBPBF)是两种主 要形式。激光粉末床熔化是最常用的一种形式,它使 用激光束对金属粉末进行熔化,然后逐层叠加,形成 三维打印零件,其过程如图1(a)所示。电子束粉末床 熔化与激光粉末床熔化的原理类似,但使用的是电子 束而非激光束。

PBF 是一种广泛用于制造高精度和复杂零件的 方法,具有制造高分辨率特征、内部通道和保持尺寸 控制的能力,适用于多种金属材料,并可用于制造原 型和终端零件。PBF 技术广泛应用于铝、钛、镍、铁等 多种金属及其合金材料的制备<sup>[16-19]</sup>。利用 PBF 技术, 可以制备出复杂形状的精密镍基高温合金零件,如 图 1(d) 所示, 这为镍基高温合金的发展提供了更广阔 的可能性<sup>[20]</sup>。然而, PBF 的制造速度相对较慢, 适用 于制备较小体积的零件, 且设备和材料成本较高。

### 1.2 定向能量沉积

定向能量沉积(DED)技术使用激光束或电子束逐 层在基板上产生熔池,然后将金属粉末从同轴喷嘴/同 轴环形喷嘴/横向喷嘴同时输送到熔池中,通过熔化沉 积层与层之间的金属粉末,最终完成零件的制造<sup>[21-24]</sup>, 该过程如图1(b)所示。此外,DED还可以使用金属丝 和金属粉末组合形式作为原料,以满足更多的加工 需求<sup>[3]</sup>。

DED具有高的自由度和灵活性,适用多种金属材料,还可以制备功能性梯度材料(functionally graded materials,FGMs),可以提供多种不同材料的优良特性,从而满足各种不同工程需求,在工程应用中有广泛应用前景<sup>[25-26]</sup>。除用于制备零部件外,此方法还可以用于修复零件和添加材料。然而,相对于PBF,DED的成形精度较低,不适用于尺寸精度要求高的零件,但在制备过程中不需预先铺设粉末,其速度与PBF相比较快。

## 1.3 电弧增材制造

电弧增材制造(WAAM)是一种基于电弧的金属 增材制造技术,通过熔化金属丝材料来逐层构建三维 结构<sup>[27]</sup>。WAAM技术的工作原理是通过引入电弧将 金属丝熔化,然后将其沉积在基板上,不断叠加来构建所需的三维结构,如图1(c)所示。

WAAM具有高规模生产、价格低廉、易于配置、 效率高等优势,适用于大型零件的快速制造,具有较低的设备成本和材料成本,且能处理多种合金<sup>[11,27]</sup>。 由于金属丝的成本比金属粉末更低,相较于其他AM 技术,如PBF和DED,WAAM更加经济和高效,且 WAAM可以在更高的沉积速率下进行,从而实现更 快速的成型。并且可以根据需要制备包括钛、铝、不 锈钢等多种金属材料<sup>[27-29]</sup>。然而,其相对精度较低,不 适用于高精度零件,通常需要后处理来改善表面质量。 如图1(f)所示,WAAM制备的镍基高温合金相比于 PBF表面粗糙度较差,需要进行额外的加工或后处理。

## 2 增材制造镍基合金

### 2.1 常用增材制造镍基高温合金

镍基高温合金以Ni-Cr二元系作为其基体,并加 入固溶强化、沉淀强化和晶界强化元素以进行强化。 强化机理可分为固溶强化和沉淀强化两类,两者最明 显的差别体现在成分上为Al,Ti总含量的差别。在增 材制造过程中被广泛研究的镍基高温合金包含 IN625,IN718,Hastelloy X,CM247LC和IN738LC等, 这些高温合金的化学成分如表2<sup>[30-34]</sup>所示。

Composition	IN718 <sup>[30]</sup>	IN625 <sup>[31]</sup>	Hastelloy X <sup>[32]</sup>	CM247LC <sup>[33]</sup>	IN738LC <sup>[34]</sup>
Со		<1.0	1.72	9.2	8.3
Cr	18.35	20.0-23.0	21.11	8.3	15.88
Fe	18.59	<5.0	18.88		
Nb	5.13	3.15-4.15			0.9
W			0.4	9.4	2.6
Мо	3.08	8.0-10.0	8.46	0.58	1.8
Та				3.2	1.9
Al	0.51	<0.4	0.06	5.5	3.51
Ti	1.09	< 0.4	≪0.05	0.8	3.31
Hf				1.5	
С	0.08	< 0.1	0.069	0.08	0.1
В			0.004		0.01
Zr					0.03
Si	0.22	<0.5	0.48		
Mn		<0.5	0.58		
Ni	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal

表 2 常见增材制造用镍基高温合金的成分(质量分数/%) Table 2 Composition of common nickel-based high-temperature alloys for additive manufacturing(mass fraction/%)

其中 Hastelloy X和 IN625为固溶强化镍基高温 合金。Hastelloy X 仅含有少量的 Al元素,不会形成γ' 或 γ"相。该合金主要依靠添加固溶元素和形成碳化物来增强其强度,其中含有相对较多的 Mo和Cr元素,

因此,常形成富含 Mo 和 Cr 的  $M_6$ C 和  $M_{23}C_6$  碳化 物<sup>[32,35]</sup>。IN625合金具有良好的耐腐蚀性、拉伸性能 和高温下的疲劳强度等,被广泛应用于航空航天、压 力容器、化工和核应用中<sup>[31,36]</sup>。此外,它还可作为热交 换器的涂层材料。该合金中含有少量 Nb,该元素为  $\gamma$ "相和 Laves 相形成元素,合金中常见相包含初级碳 化物(MC)、次级碳化物( $M_6$ C 和  $M_{23}C_6$ )、 $\gamma$ "、 $\delta$ 和金属 间相。在热处理过程中,也会析出少量沉淀物,如 Laves 相、富 Si颗粒、 $\alpha$ -Cr颗粒、TCP相等<sup>[37-38]</sup>。

IN718是使用最为广泛的一种沉淀强化镍基高温 合金,占所有高温合金产量的35%以上,被广泛用于 制造燃气轮机、涡轮叶片、航空发动机燃烧室等。作 为一种沉淀强化高温合金,IN718合金中Al,Ti总含 量仍较低,表现出良好的可焊性和可打印性,含有少 量的γ"相和Laves相形成元素Nb,常见的析出相包括 γ'和γ"、δ相、MX碳化物相和Laves相<sup>[30,39]</sup>。

CM247LC 和 IN738LC 合金中铝钛含量超过了 5%(质量分数),通常被称为难焊镍基高温合金,较高 的铝钛含量使合金中容易形成高体积分数的γ'强化 相,可以在更高的温度下工作,适合用作航空航天装 备的高性能构件。IN738LC 是最常用的叶片材料之 一,已广泛用于航空燃气涡轮发动机<sup>[34]</sup>。CM247LC 是一种专为定向凝固涡轮叶片设计的高铝钛难焊镍 基高温合金,其高温力学性能、抗氧化和耐腐蚀性能 是传统铸造合金所能达到的最佳性能,广泛应用于航 空和能源工业<sup>[33]</sup>。这些高铝钛的难焊高温合金增材 制造时工艺窗口较小,容易出现裂纹等缺陷。且 CM247LC合金中Hf,Zr等元素的存在增大了合金的 凝固温度区间,促进了共晶相的形成,增多了增材制 造过程中的低熔点相,导致在增材制造过程中容易出 现裂纹。

## 2.2 增材制造镍基高温合金的微观组织

与传统的铸造和锻造方法相比,增材制造镍基高 温合金具有独特的微观组织,图2(a)~(d)显示了不同 制备方法的晶粒组织。在增材制造中,粗大的柱状晶 粒组织和大量细小晶粒与增材制造独特的逐层成型、 快冷快热的制备过程有关<sup>[14,40-41]</sup>。相较之下,在铸造 中,较大的柱状或等轴晶粒组织则是由于冷却速度相 对较慢,晶粒有更多的时间进行生长,这种晶粒组织 通常较为均匀,但可能存在一些缺陷,如气孔或夹杂 等<sup>[42-45]</sup>。另一方面,在锻造中,均匀的晶粒组织则是由 于金属在较高温度下进行塑性变形,晶粒通常得以重



图 2 通过不同的方法制备的镍基高温合金显微组织形貌<sup>[42-46]</sup>

(a)与构建方向平行的 SLMed IN718 样品; IN718 铸件样品(b)和未经热处理的轧制 IN718 合金(c)的 EBSD 图; (d)SLM、铸造、锻造 IN718 的晶粒 尺寸分布; (e)SLMed IN718 合金显微组织特征的 OM 图像; (f)SLMed IN718 的传统 BF 显微照片显示柱状位错单元的形成

Fig. 2 Microstructure morphology of nickel-based superalloys prepared by different methods [42-46]

(a)SLMed IN718 samples parallel to the building direction;EBSD diagrams of IN718 casting sample(b) and rolled IN718 alloy without heat treatment; (d)grain size distributions of SLM, cast and forged IN718;(e)OM image of microstructure characteristics of SLMed IN718 alloy;

(f)traditional BF micrograph of SLMed IN718 shows the formation of columnar dislocation cells

新排列,从而提高合金的韧性和强度<sup>[46-47]</sup>。增材制造、 铸造和锻造对于镍基高温合金的晶粒组织产生了不 同的效果,这些差异直接影响着材料的性能和行为, 应基于所需零件性能和应用要求、晶粒组织的特征来 选择适当的制造方法。

除晶粒组织外,增材制造的镍基高温合金还形成 了独特的熔池组织及位错胞结构,如图2(e),(f)所示。 熔池的尺寸与增材制造过程中所采用的能源,如激 光、电子束和电弧的参数有关。熔池的形态与凝固方 式会直接影响到最终零部件的性能和质量,因此需要 进行精细的熔池形态和凝固过程的控制<sup>[46-47]</sup>。PBF与 DED 镍基高温合金中往往会出现亚结构,由大量缠结 位错构成,在其内部也能观察到少量位错线<sup>[48]</sup>。其形 成原因可能与增材制造过程中的大温度梯度的热错 配相关<sup>[49-52]</sup>。亚结构在材料力学性能方面起到了非常 重要的作用,可以阻碍位错的运动,从而提高材料的 力学性能<sup>[41]</sup>。同时,由于增材制造过程中冷却速度非 常快,虽不存在大尺度的宏观偏析现象,但可以观察 到亚结构尺度的微偏析现象。具体而言,Al,Ti,Hf等 元素通常富集于亚结构边界,而W,Co,Ni等元素则富 集于亚结构中心[53-55]。

在增材制造中,不同的方法制备的镍基高温合金 呈现出微观组织上的差异,如图3所示[56-58]。PBF和 DED两种方法制备的合金晶粒组织形貌存在差异。 在PBF中,柱状晶的晶粒取向与构建方向一致,形成 了(100)方向的织构,相比之下,DED制备的镍基高温 合金中的晶粒取向与PBF有所不同<sup>[56-61]</sup>。这是由于扫 描速率导致的熔池形状差异;PBF中扫描速率较快,熔 池相对较长而浅,导致柱状晶沿垂直于熔池凝固表面 的方向生长;而在DED中,熔池相对较短和较深,导致 晶粒通过改变生长方向与温度梯度保持一致,呈现出 不如 PBF 明显的织构<sup>[61-63]</sup>。WAAM 中由于冷却速率 较慢,其晶粒尺寸更大。晶粒组织的控制对于材料性 能至关重要,可以通过调整扫描参数和材料组成等因 素实现不同晶粒组织的形成,改善材料的各向异性, 提高强度。不同的扫描方式和材料特性会影响晶粒 的形状,例如简单扫描方式可以产生更规则的、沿构 建方向的细长柱状晶,而添加高耐热高温颗粒有助于 抑制柱状晶的形成,减少缺陷的发生[64-66]。通过对增 材制造方法的选择和参数的调整,可以实现对镍基高 温合金微观组织的精确控制,以满足特定应用的性能 需求。



图 3 不同增材制造方法制备镍基高温合金的微观组织<sup>[56-58]</sup> (a)LPBF-CM247LC;(b)DED-IN625;(c)WAAM-IN718

Fig. 3 Microstructures of nickel-based high temperature alloys prepared by different additive manufacturing methods<sup>[56-58]</sup> (a)SLM-CM247LC;(b)DED-IN625;(c)WAAM-IN718

通过增材制造得到的微观组织并不理想,存在各 种问题,需要进行热处理。热处理对增材制造镍基高 温合金的晶粒组织、析出相等均造成了影响。

通过不同的热处理可以调整晶粒形态,如图4(a)~ (d)所示。增材制造热处理涉及去应力退火、固溶热 处理、时效热处理和热等静压等步骤。研究表明高温 固溶热处理和热等静压可改变晶粒结构,形成退火孪 晶组织,引起晶粒粗化,促进低角度晶界向高角度晶 界和低能量的特殊晶界转变,影响晶粒组织和各向异 性<sup>[33,67-71]</sup>。退火过程中显微组织的变化与内部残余 应力的缓解有关。因此,热处理为增材制造提供晶粒 和织构的控制手段,为优化材料性能提供基础。

热处理是调控镍基合金中析出相的关键步骤之一。在增材制造的某些镍基合金中,如IN625,IN718 等合金,打印态可能存在Laves有害相。研究表明,通 过热处理可以缓解这些有害相的形成,如图4(e)~(h) 所示。文献[68,72-79]等均报道了通过热处理缓解有 害相的形成,热处理能够减少Laves相的数量;此外, 热处理过程中还可能引发其他相的析出,如 $\delta$ ,MC,  $M_6$ C和 $M_{23}$ C<sub>6</sub>碳化物。在Hastelloy X中,增材制造后 形成了独特的碳化物,主要是球形的富含Mo的 $M_6$ C,  $M_{12}$ C和 $M_n$ C<sub>m</sub><sup>[80-82]</sup>。在高铝钛镍基高温合金中,增材





制造快速冷却的过程会抑制γ′相的析出,只能观察到 纳米级别的γ′相,热处理过程中,规则排列的γ′相会 大量析出<sup>[69,83-86]</sup>,如图4(e)~(h)所示。这些研究表 明,通过热处理可以有效地调控合金的微观结构和相 组成,从而优化其力学性能。

### 2.3 增材制造镍基高温合金的力学性能

高温合金的力学性能包含硬度、拉伸、疲劳、蠕变等,其中,拉伸性能是研究最为广泛的性能,表3~表 6<sup>[40,81,87-109]</sup>显示了不同镍基高温合金的室温拉伸性能。高温合金的拉伸性能受到多种因素的影响。

首先,增材制造镍基高温合金的拉伸性能与镍基高温合金种类密切相关。表 3~表6的室温拉伸性能结果表明,固溶强化的Hastelloy X 合金的室温拉伸性能整体较低,塑性处于中等水平;同为固溶强化合金

的 IN625 合金的强度相对 Hastelloy X 合金较高,但整体强度仍处于较低水平,而合金的塑性较好;IN718 合金的塑性不如 IN625 合金,但其强度经过适合的增材制造和后处理可以达到一些高铝钛镍基高温合金的水平;难焊高温合金 CM247LC 和 IN738LC 由于含有大量的γ'强化相,其强度普遍较高,但在打印过程中容易出现裂纹问题,塑性较差。

其次,高温合金的室温拉伸性能受到加工方法的 影响。一般来说,增材制造合金的室温拉伸性能高于 传统铸造制备的零件。这可能是由于增材制造导致 的细小晶粒和高密度位错引起的。然而,由于增材制 造的成型特点,零件内部存在较大的残余应力。未经 任何后续处理的增材制造零件的塑性指数通常难以 达到常用的铸造和锻造标准。不同的增材制造方法 对合金的室温拉伸性能也有一定影响。例如,对比表 3中不同方法制备的 IN625合金,增材制造得到的 IN625合金室温拉伸性能普遍较好,其强度一般高于 通过铸造制备的 IN625合金,在某些适当的增材制造 参数和热处理后,IN625合金的强度甚至高于锻造的 性能,这是由于增材制造制备合金时合金的晶粒尺寸 较为细小以及合金中较高的位错密度导致的。在不 同增材制造方法中,WAAM 制备得到的合金强度较 低,有时甚至低于铸造的水平,这是由于WAAM过程 冷却速率较慢,制备的合金晶粒尺寸较大;PBF方法 制备的IN625合金的室温拉伸性能的分散性较大,其 性能极不稳定,这与制备过程的参数有关,不同的 PBF工艺参数会产生不同的晶粒组织、亚结构、碳化 物及缺陷,从而影响合金的室温拉伸性能。而DED制 备的合金的室温拉伸性能高于WAAM,相比PBF,其 室温拉伸性能的分散性较低。

Table 3Room temperature tensile properties of IN625 alloy under different preparation methods						
State		Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation / %	Reference	
LPBF		743	1043	31.4	[87]	
LPBF+annealing		386	910	54.4		
LPBF		585	864	58.6	[88]	
LPBF+HT		507	827	69.3		
LPBF		641.5	878.5	30	[89]	
LPBF		788	998	19.1		
LPBF+HT		585	1000	31.5		
LPBF		$652 \pm 10$	$925 \pm 13$	$32 \pm 3$	[90]	
LPBF+HT1		$567\!\pm\!15$	$869\pm7$	$38 \pm 1$		
LPBF+HT2		$409\!\pm\!14$	$886 \pm 11$	$56\pm5$		
LMD		$723 \pm 23$	$1073 \pm 5$	$26\pm2$		
LMD+HT1		$654 \pm 15$	$1084 \pm 2$	$27 \pm 2$		
LMD+HT2		$532 \pm 22$	$991 \pm 13$	$43 \pm 1$		
WAAM		376.9	647.9	46.5	[91]	
WAAM		391.4	675.6	44.45		
WAAM		400.8	687.7	43		
Cast		350	710	40		
Wrought		517	930	40	[92]	

表3 不同制备方式下IN625合金的室温拉伸性能

Note:HT-heat treatment;LMD-laser melting deposition

再者,增材制造高温合金的拉伸性能会受到热处 理的影响,不同类型的高温合金在热处理后其拉伸性 能变化略有不同。对于固溶强化型镍基高温合金,如 IN625,Hastelly X,在热处理后,合金的强度下降,而 塑性提高,这可能是由于热处理过程中一些有害相被 溶解、晶粒尺寸增大及密度位错减少共同导致的。 Wong等<sup>[88]</sup>研究了通过LPBF制备的IN625合金,结果 表明,热处理后,IN625合金的强度下降而塑性提高。 对于沉淀强化型高温合金,在热处理后,强化相析出, 尽管晶粒粗化和位错密度降低,但大量γ'强化相的析 出抵消了这部分强度损失,整体强度上升。Wang 等<sup>[108]</sup>研究了激光粉末床熔化制备的IN738LC高温合 金的性能,结果表明,在HIP处理后,IN738LC合金在 室温拉伸强度和伸长率方面都有所提高,其原因在于 消除了孔隙和微裂纹等内部缺陷。Atabay等<sup>[110]</sup>研究

了激光粉末床熔化制备 Rene 41 合金的组织和拉伸 性能,结果表明,热处理后的硬度值显著高于打印态。 但也存在例外,热处理后的屈服强度变化可能不 大,由γ′强化相析出导致的强度提高与热处理后晶 粒粗化、位错密度降低导致强度的下降相差不大。 Wang等<sup>[111]</sup>研究了LPBF制造的CM247LC镍高温合 金的组织和屈服强度,结果表明打印态的CM247LC 在标准热处理后具有与打印态CM247LC的屈服强 度相差不大,经过HIP处理后,强度变化不大,但延展 性有所提高。整体而言,通过合适的热处理,增材制 造的高温合金可以获得优越的力学性能。

## 3 存在的问题

尽管增材制造已被广泛应用于镍基高温合金的

1	1	1	١	
L				
4			Ì	

## 表4 不同制备方式下 IN718 合金的室温拉伸性能 Table 4 Room temperature tensile properties of IN718 alloy under different preparation methods

	* *	* *	* *	
State	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Reference
LNSM	552	904	16.2	[93]
LNSM+HT	949	1194	19.9	
Cast	758	862	5	
Wrought	1034	1276	12	
LPBF	$668 \pm 16$	$1011 \pm 27$	$22 \pm 2$	[94]
LPBF+HT	$875 \pm 11$	$1153 \pm 4$	$17 \pm 2$	
LPBF+HIP	$645\pm 6$	$1025 \pm 14$	$38 \pm 1$	
LPBF+HIP+HT	$1145 {\pm} 16$	$1376 \pm 14$	$19\pm1$	
LRF+HT	590	845	11	[95]
LRF+HT	1133	1240	9	
LPBF	1185	1430	18.6	[40]
LDED	650	1000	38	[96]
LDED+HT	1204	1393	13	
LDED+HT	1257	1436	13	
LPBF	$711 \pm 14$	$1110 \pm 11$	24.5±1.1	[97]
LPBF	$858 \pm 12$	$1167 \pm 10$	21.5±1.3	
LPBF	580	845	20	
LPBF	$737 \pm 4$	$1010 \pm 10$	20.6±2.1	
LPBF	800	997.8	28	

Note:LNSM-laser net shape manufactured;LRF-laser rapid forming;HIP-hot isostatic pressing

#### 表 5 不同制备方式下 Hastelloy X 合金的室温拉伸性能

 Table 5
 Room temperature tensile properties of Hastelloy X

 alloys under different preparation methods

	Yield	Tensile		
State	strength/	strength/	Elongation/%	Reference
	MPa	MPa		
LDED	464	765		[98]
LDED	467	778		
Wrought	340	760		
LPBF	$\approx 600$	$\approx 800$		
LPBF	$690 \pm 4$	$920\pm2$	$13\pm2$	[99]
LPBF	$730\pm2$	$850\!\pm\!5$		[81]
LPBF	$590\pm5$	$670\pm3$		
LPBF	565	770	34	[100]
HIP	292	710	46	
HIP+HT	294	715	51	

制备中,但仍存在大量待解决的问题。

首先,增材制造合金的微观组织和力学性能存在 明显的各向异性。在增材制造这一独特的成型过程 中,试样内部形成了沿构建方向的柱状晶组织,具有 沿(001)方向的明显织构。然而,这种独特的微观组 织导致了在力学性能上的各向异性。为了解决这一 问题,需要进一步研究和优化增材制造过程并对增材 制造零件进行后处理,以调控晶粒的排列方式,减轻 各向异性的影响。这可能涉及工艺参数的调整、优化 材料选择,以及采用先进的制造技术,以改善零件的 整体性能表现。

其次,高性能镍基高温合金打印性能差,开裂敏 感性高。在不断追求更高功率和效率的航空发动机 的背景下,对具备更高温度和更恶劣使用条件的增材 制造镍基合金的需求也日益迫切。随着镍基高温合 金在增材制造领域的广泛应用,合金体系从固溶强化 合金转变成沉淀强化合金,推动了航空航天增材制造 领域的快速发展。然而,高铝钛的镍基高温合金焊接 性能差,裂纹敏感性问题依然是当前增材制造中面临 的一项重要技术挑战。因此,在高性能镍基高温合金 成功应用于增材制造工艺领域之前,裂纹敏感性问题 必须得到解决。这涉及对制备过程中各种因素的深 入理解,以采取有效的措施减缓或避免裂纹的产生, 从而制备出高质量、高性能的镍基高温合金。

最后,缺乏镍基高温合金增材制造的规范和标准。行业标准对于制造商和最终产品的质量至关重要,但在增材制造领域,缺乏全面的、统一的标准仍是一个突出的问题。一些组织如ASTM和ISO已发布了一些特定于增材制造工艺和热处理的标准,以确保高温合金的可靠性、稳定性和质量。然而,由于增材制造技术的迅猛发展,目前涵盖整个增材制造过程的

Material	State	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Reference
CM247LC	HIP	815	1350	12.7	[101]
M-M247	<b>BJ</b> +HT	$\approx 900$	$\approx 1000$	$\approx 2$	[102]
	BJ+HIP+HT	$\approx 1000$	≈1100	≈3	
	MIM+HIP+HT	≈800	≈1300	≈11	
	VIC+HIP+HT	$\approx 1000$	≈1100	$\approx 5$	
CM 247LC	LPBF+HIP	≈800	$\approx 1250$	$\approx 10$	[103]
	LPBF	$\approx 800$	$\approx 1000$	$\approx 5$	
CM247LC	Cast	799.79	920.3	10.39	[104]
	HIP1	738.95	771.93	1.28	
	HIP2	738.55	973.87	15.98	
IN738LC	Cast	896	1034	7	[105]
	LPBF+HT	981	1450	14	
	LPBF+HIP+HT	932	1350	14	
IN738LC	Cast	765	945	7.5	[106]
	LPBF-XY	933	1184	8.4	
	LPBF-Z	786	1162	11.2	
IN738LC	PPAAM	902	1084	6	[107]
	PPAAM+HT	1081	1272	3.5	
	LMD	1350	1392	1.13	
	LMD+HT	1038	1117	2.76	
	LPBF	786-933	1162-1184	8.4-11.2	
	LMD	1058-1073	1093-1116	1.2-1.4	
	LSF	871	1074	10.8	
	Cast	765	945	7.5	
IN738LC	CAST	765	945	7.5	[108]
	LPBF	895	1010	1.6	
IN738LC-0. 024 ½ Zr	LPBF-XY	930	1113		[109]
IN738LC-0. 12%Zr	LPBF-XY	764	947		

表6 不同制备方式下CM247LC和IN738LC合金的室温拉伸性能

Note: BJ-binder jetting; MIM-metal injection molding; VIC-vacuum investment casting; PPAAM-pulsed plasma arc additive manufacturing; SLF-laser solid forming

系统标准相对庞大且复杂。为了引导增材制造镍基 高温合金的一致发展,建立一套完善的技术标准和规 范变得至关重要。ASTM F42委员会等团体在标准 化描述符和分类学方面做出了显著贡献,但要实现机 器技术和最终产品之间的直接比较,仍需进一步努 力。总体而言,标准化对于推动增材制造的大规模生 产和工业应用是至关重要的,同时,这些标准和规范 需要不断更新和完善,以适应增材制造技术的快速演 变,并为下一代镍基高温合金的发展奠定基础。

## 4 结束语

本文对增材制造技术在镍基高温合金零部件制 备中的应用和增材制造用镍基高温合金材料研究进 展进行介绍,表明增材制造技术在制备高温合金零部件方面具有巨大的潜力和优势。这些优势包括可实现复杂构件成形、高效率和高精度等。此外,采用不同制造技术制备的镍基高温合金的微观组织和力学性能也得到了深入研究。随着增材制造技术的发展和完善,镍基高温合金增材制造技术的应用将更加广泛。

增材制造镍基高温合金领域充满大量机遇,基于 本综述,作者提出了一些值得探索的领域。增材制造 镍基高温合金未来的研究领域包含以下4方面。

(1) 增材制造镍基高温合金热处理

在增材制造中,热处理是优化镍基合金性能的关键步骤之一,热处理能够提升材料的完整性和微观结构,实现性能的优化。通过对增材制造的镍基合金进行热处理,可促进从打印态的柱状晶组织向再结晶组

织的转变,减弱晶粒组织上的各向异性,从而降低力 学性能的各向异性。适当的热处理不仅可以实现更 均匀的微观结构,改善各向异性性能,还能提高增材 制造镍基高温合金的性能。因此,热处理设计对于增 材制造镍基高温合金至关重要,需要为这些合金定制 合适热处理制度,以获得理想的微观组织和力学性 能。然而,目前的大多数热处理方法是基于传统经 验,而这些经验并不完全适用于增材制造过程中的零 件。因此,亟需寻找适用于增材制造过程中的零 件。因此,亟需寻找适用于增材制造的镍基高温合金 的热处理方法。尽管铸造、锻造合金的热处理可以提 供一些指导,但仍需要对增材制造镍基高温合金热处 理进行精心设计,以适应其独特的微观结构和工艺引 起的缺陷。在此背景下,研究人员应致力于开发定制 的、适用于增材制造的热处理策略,以进一步推动该 领域的发展。

(2) 增材制造新型无裂纹镍基高温合金的定制和 开发

增材制造领域面临的机遇之一是新合金的开发。 目前应用于增材制造的镍基高温合金主要是为传统 制造方法设计和优化的,导致一些高性能高温合金无 法适用于增材制造。现有商业化镍基高温合金因裂 纹敏感性而限制了在增材制造工艺中的应用。因此, 专门用于增材制造的新型抗缺陷高温合金的设计和 开发是一项重要任务。由于高温合金中多种元素之 间存在强相互作用,传统试错方法需要长周期的开发 和检验大量样品,不适合开发新的高温合金。机器学 习、计算材料科学、材料设计软件和高通量方法的综 合应用可以加速对候选高温合金的验证,为合金设计 和优化提供快速、廉价和可靠的途径。通过建立高温 合金成分、工艺、微观组织和性能之间的关系,可以实 现对高温合金设计和优化的加速。尽管增材制造镍 基高温合金的合金设计研究有限,但通过现代研究工 具的综合应用,可以开发出适用于增材制造并具有优 异机械和环境性能的合金成分。

(3)探索具有不同复杂结构的镍基组分的工艺-结构-性能关系

在关于镍基高温合金增材制造的研究中,目前主 要集中于形成尺寸较小的简单形状,如5~10 mm的立 方体。尽管我们已经理解了增材制造工艺、材料开裂 行为和力学性能之间的关系,但直接将这些关系应用 于更大或更小、具有复杂结构的实际工程部件仍然面 临挑战。因此,深入了解增材制造镍基高温合金部件 中样品尺寸与各种结构复杂性之间的关系至关重要。 这对于具有精细特征和大尺寸晶格结构,或几何复杂 的航空部件等工程部件的残余应力、开裂行为和性能 具有重大影响。当前关于无裂纹镍基高温合金性能的研究主要集中在不同温度下的硬度和拉伸行为上, 而其他关键性能类型,如抗蠕变性、疲劳行为和耐腐 蚀性,还没有得到充分研究。这些方面的深入研究对 于指导增材制造镍基高温合金在工业中更广泛的应 用至关重要。因此,全面了解这些关键性能将为增材 制造技术在不同领域的实际应用提供基础和指导。

(4)计算和建模用于解决增材制造过程中的各种 问题

通过整合计算与建模、人工智能技术至增材制造 的各个阶段,可实现更高效、精确和可持续的生产过 程,同时推动了镍基合金性能和应用领域的进步。基 于人工智能的在线监测系统和反馈系统在实现工艺 的实时控制和优化方面起到关键作用。在线监测系 统为工艺优化提供记录过程和辅助手段,同时为裂纹 等缺陷的在线诊断和实时修复奠定基础。人工智能 在增材制造的材料和工艺设计中扮演关键角色。通 过从次优数据集中做出复杂决策,人工智能能够迅速 推进工艺和材料开发。随着实验空间的扩大,人工智 能在增材制造中的应用将更加普遍,尤其是在自动化 和实验与建模相结合的情况下。模拟的结果有助于 加深对增材制造过程的理解、工艺优化、减少缺陷,并 弥合产品设计和认证之间的差距。这些模拟结果对 于阐明对流程的理解和优化、减少缺陷以及预测微观 结构和残余应力具有重要意义。因此,增材制造的计 算与建模领域将依赖于人工智能、在线监测系统、高 温预热技术以及模拟与建模的融合,为推动该领域的 发展和应用提供了坚实的基础。

#### 参考文献

- [1] WANG X, GONG X, CHOU K. Review on powder-bed laser additive manufacturing of Inconel 718 parts[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B, 2017, 231(11): 1890-1903.
- [2] NGO T D, KASHANI A, IMBALZANO G, et al. Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges [J]. Composites Part B, 2018, 143: 172-196.
- [3] TOFAIL S A M, KOUMOULOS E P, BANDYOPADHYAY A, et al. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities [J]. Materials today, 2018, 21(1): 22-37.
- [4] POPOVICH A, SUFIIAROV V. Metal powder additive manufacturing[M]//New Trends in 3D Printing. London: IntechOpen, 2016.
- [5] DEV SINGH D, MAHENDER T, RAJI REDDY A. Powder bed fusion process: a brief review [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 46: 350-355.

- [6] DHINAKARAN V, AJITH J, FATHIMA YASIN FAHMIDHA A, et al. Wire arc additive manufacturing (WAAM) process of nickel based superalloys-a review [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 21: 920-925.
- [7] PRAGANA J P M, SAMPAIO R F V, BRAGANÇA I M F, et al. Hybrid metal additive manufacturing: a state-of-the-art review
   [J]. Advances in Industrial and Manufacturing Engineering, 2021, 2: 100032.
- [8] 吴楷,张敬霖,吴滨,等.激光增材制造镍基高温合金研究进展
  [J].钢铁研究学报,2017(12):953-959.
  WUK, ZHANG JL, WUB, et al. Research and development of Ni-based superalloy fabricated by laser additive manufacturing technology [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017(12): 953-959.
- [9] YUAN K, GUO W, LI P, et al. Influence of process parameters and heat treatments on the microstructures and dynamic mechanical behaviors of Inconel 718 superalloy manufactured by laser metal deposition [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 721: 215-225.
- [10] KOIKE R, UNOTORO I, KAKINUMA Y, et al. Evaluation for mechanical characteristics of Inconel625-SUS316L joint produced with direct energy deposition[J]. Procedia Manufacturing, 2017, 14: 105-110.
- [11] MCANDREW A R, ROSALES M A, COLEGROVE P A, et al. Interpass rolling of Ti-6Al-4V wire+ arc additively manufactured features for microstructural refinement[J]. Additive Manufacturing, 2018, 21: 340-349.
- [12] SANGID M D, BOOK T A, NARAGANI D, et al. Role of heat treatment and build orientation in the microstructure sensitive deformation characteristics of IN718 produced *via* SLM additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 479-496.
- [13] STEVENS E L, TOMAN J, TO A C, et al. Variation of hardness, microstructure, and Laves phase distribution in direct laser deposited alloy 718 cuboids[J]. Materials & design, 2017, 119: 188-198.
- [14] SEOW C E, COULES H E, WU G, et al. Wire+arc additively manufactured Inconel 718: effect of post-deposition heat treatments on microstructure and tensile properties [J]. Materials & Design, 2019, 183: 108157.
- [15] KRUTH J P, LEU M C, NAKAGAWA T. Progress in additive manufacturing and rapid prototyping [J]. CIRP Annals, 1998, 47(2): 525-540.
- [16] KARIA M C, POPAT M A, SANGANI K B. Selective laser melting of Inconel super alloy-a review[J]. AIP Conference Proceedings, 2017, 1859: 020013.
- [17] YAP C Y, CHUA C K, DONG Z L, et al. Review of selective laser melting: materials and applications[J]. Applied Physics Reviews, 2015, 2(4): 041101.
- [18] CHEN D, WANG P, PAN R, et al. Characteristics of metal specimens formed by selective laser melting: a state-of-the-art review [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30(10): 7073-7100.
- [19] GUO N, LEU M C. Additive manufacturing: technology, appli-

cations and research needs[J]. Frontiers of Mechanical Engineering, 2013, 8(3): 215-243.

- [20] GUOQING W, YINGZHOU H, WEINAN Z, et al. Research status and development trend of laser additive manufacturing technology [C] //2017 4th International Conference on Information Science and Control Engineering (ICISCE). Changsha: IEEE, 2017: 1210-1213.
- [21] GARMENDIA I, LEUNDA J, PUJANA J, et al. In-process height control during laser metal deposition based on structured light 3D scanning[J]. Procedia Cirp, 2018, 68: 375-380.
- [22] SVETLIZKY D, DAS M, ZHENG B, et al. Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: physical characteristics, defects, challeages and applications [J]. Materials Today, 2021,49:271-295.
- [23] LIU F, LIN X, YANG G, et al. Microstructure and residual stress of laser rapid formed Inconel 718 nickel-base superalloy
   [J]. Optics & laser technology, 2011, 43(1): 208-213.
- [24] LIU F, LIN X, HUANG C, et al. The effect of laser scanning path on microstructures and mechanical properties of laser solid formed nickel-base superalloy Inconel 718[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(13): 4505-4509.
- BHAVAR V, KATTIRE P, THAKARE S, et al. A review on functionally gradient materials (FGMs) and their applications
   [C] //2017 2nd International Conference on Advanced Materials Research and Manufacturing Technologies (AMRMT 2017).
   Phuket, Thailand: IOP Publishing, 2017, 229(1): 012021.
- [26] CARROLL B E, OTIS R A, BORGONIA J P, et al. Functionally graded material of 304L stainless steel and inconel 625 fabricated by directed energy deposition: characterization and thermodynamic modeling[J]. Acta Materialia, 2016, 108: 46-54.
- [27] LIN Z, SONG K, YU X. A review on wire and arc additive manufacturing of titanium alloy[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 70: 24-45.
- [28] WU B, PAN Z, DING D, et al. A review of the wire arc additive manufacturing of metals: properties, defects and quality improvement [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2018, 35: 127-139.
- [29] TAŞDEMIR A, NOHUT S. An overview of wire arc additive manufacturing (WAAM) in shipbuilding industry [J]. Ships and Offshore Structures, 2021, 16(7): 797-814.
- [30] YOU X, TAN Y, ZHAO L, et al. Effect of solution heat treatment on microstructure and electrochemical behavior of electron beam smelted Inconel 718 superalloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 741: 792-803.
- [31] SAFARZADE A, SHARIFITABAR M, AFARANI M S. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy fabricated by wire arc additive manufacturing process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(11): 3016-3030.
- [32] MINER R V, CASTELLI M G. Hardening mechanisms in a dynamic strain aging alloy, HASTELLOY X, during isothermal and thermomechanical cyclic deformation [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23: 551-561.

- [33] LEE J U, KIM Y K, SEO S M, et al. High Temperature oxidation property of Ni based superalloy CM247LC produced *via* selective laser melting process[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2023, 68: 107-112.
- [34] RICKENBACHER L, ETTER T, HÖVEL S, et al. High temperature material properties of IN738LC processed by selective laser melting (SLM) technology [J]. Rapid Prototyping Journal, 2013, 19(4); 282-290.
- [35] GHASEMI A, KOLAGAR A M, POURANVARI M. Microstructure-performance relationships in gas tungsten arc welded Hastelloy X nickel-based superalloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 793: 139861.
- [36] INAEKYAN K, KREITCBERG A, TURENNE S, et al. Microstructure and mechanical properties of laser powder bed-fused IN625 alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 768: 138481.
- [37] SUAVE L M, CORMIER J, BERTHEAU D, et al. High temperature low cycle fatigue properties of alloy 625 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 650: 161-170.
- [38] PAVITHRA E, KUMAR V S S. Microstructural evolution of hydroformed Inconel 625 bellows[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 669: 199-204.
- [39] KOMARASAMY M, SHUKLA S, WILLIAMS S, et al. Microstructure, fatigue, and impact toughness properties of additively manufactured nickel alloy 718 [J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 661-675.
- [40] MCLOUTH T D, BEAN G E, WITKIN D B, et al. The effect of laser focus shift on microstructural variation of Inconel 718 produced by selective laser melting[J]. Materials & Design, 2018, 149: 205-213.
- [41] POPOVICH V A, BORISOV E V, POPOVICH A A, et al. Functionally graded Inconel 718 processed by additive manufacturing: crystallographic texture, anisotropy of microstructure and mechanical properties[J]. Materials & Design, 2017, 114: 441-449.
- [42] ZHANG D, FENG Z, WANG C, et al. Comparison of microstructures and mechanical properties of Inconel 718 alloy processed by selective laser melting and casting [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 724: 357-367.
- [43] TROSCH T, STRÖßNER J, VÖLKL R, et al. Microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 718 compared to forging and casting [J]. Materials letters, 2016, 164: 428-431.
- [44] ŠVEC M, SOLFRONK P, NOVÁKOVÁ I, et al. Comparison of the structure, mechanical properties and effect of heat treatment on alloy inconel 718 produced by conventional technology and by additive layer manufacturing [J]. Materials, 2023, 16 (15): 5382.
- [45] TAO P, LI H, HUANG B, et al. The crystal growth, intercellular spacing and microsegregation of selective laser melted Inconel 718 superalloy[J]. Vacuum, 2019, 159: 382-390.
- [46] GALLMEYER T G, MOORTHY S, KAPPES B B, et al. Knowledge of process-structure-property relationships to engineer better heat treatments for laser powder bed fusion additive

manufactured Inconel 718 [J]. Additive Manufacturing, 2020, 31: 100977.

- [47] LALVANI H M, BROOKS J W. Hot forging of IN718 with solution-treated and delta-containing initial microstructures[J]. Metallography, Microstructure, and Analysis, 2016, 5: 392-401.
- [48] LV X, WEN B, DU J. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of selective laser melting IN718[J].
   Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(5): 1386-1393.
- [49] GU D, ZHANG H, DAI D, et al. Laser additive manufacturing of nano-TiC reinforced Ni-based nanocomposites with tailored microstructure and performance [J]. Composites Part B, 2019, 163: 585-597.
- [50] CLARE A T, MISHRA R S, MERKLEIN M, et al. Alloy design and adaptation for additive manufacture[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2022, 299: 117358.
- [51] KONG D, DONG C, WEI S, et al. About metastable cellular structure in additively manufactured austenitic stainless steels[J]. Additive Manufacturing, 2021, 38: 101804.
- [52] BIRNBAUM A J, STEUBEN J C, BARRICK E J, et al. Intrinsic strain aging, Σ3 boundaries, and origins of cellular substructure in additively manufactured 316L[J]. Additive Manufacturing, 2019, 29: 100784.
- [53] GRIFFITHS S, GHASEMI TABASI H, IVAS T, et al. Combining alloy and process modification for micro-crack mitigation in an additively manufactured Ni-base superalloy [J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101443.
- [54] GRIFFITHS S, GHASEMI-TABASI H, DE LUCA A, et al. Influence of Hf on the heat treatment response of additively manufactured Ni-base superalloy CM247LC[J]. Materials Characterization, 2021, 171: 110815.
- [55] RAMSPERGER M, SINGER R F, KÖRNER C. Microstructure of the nickel-base superalloy CMSX-4 fabricated by selective electron beam melting [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2016, 47(3): 1469-1480.
- [56] MUÑOZ-MORENO R, DIVYA V D, DRIVER S L, et al. Effect of heat treatment on the microstructure, texture and elastic anisotropy of the nickel-based superalloy CM247LC processed by selective laser melting [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 674: 529-539.
- [57] MA D, STOICA A D, WANG Z, et al. Crystallographic texture in an additively manufactured nickel-base superalloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 684: 47-53.
- [58] SEOW C E, COULES H E, WU G, et al. Wire + arc additively manufactured Inconel 718: effect of post-deposition heat treatments on microstructure and tensile properties[J]. Materials & Design, 2019, 183: 108157.
- [59] GERSTGRASSER M, CLOOTS M, STIRNIMANN J, et al. Focus shift analysis, to manufacture dense and crack-free LPBFprocessed CM247LC samples [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 289: 116948.
- [60] GU D, SHI Q, LIN K, et al. Microstructure and performance evolution and underlying thermal mechanisms of Ni-based parts fabricated by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing,

2018, 22: 265-278.

- [61] THOMPSON S M, BIAN L, SHAMSAEI N, et al. An overview of direct laser deposition for additive manufacturing; part I: transport phenomena, modeling and diagnostics [J]. Additive Manufacturing, 2015, 8: 36-62.
- [62] DOGU M N, MCCARTHY E, MCCANN R, et al. Digitisation of metal AM for part microstructure and property control[J]. International Journal of Material Forming, 2022, 15(3): 30.
- [63] SHAO J, YU G, LI S, et al. Crystal growth control of Ni-based alloys by modulation of the melt pool morphology in DED[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 898: 162976.
- [64] CARTER L N, MARTIN C, WITHERS P J, et al. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in LPBF powder-bed fabricated nickel superalloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 615: 338-347.
- [65] MARTIN J H, YAHATA B D, HUNDLEY J M, et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys[J]. Nature, 2017, 549 (7672): 365-369.
- [66] ZHOU W, ZHU G, WANG R, et al. Inhibition of cracking by grain boundary modification in a non-weldable nickel-based superalloy processed by laser powder bed fusion[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 791: 139745.
- [67] KREITCBERG A, BRAILOVSKI V, TURENNE S. Elevated temperature mechanical behavior of IN625 alloy processed by laser powder-bed fusion [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 700: 540-553.
- [68] QIN L, CHEN C, ZHANG M, et al. The microstructure and mechanical properties of deposited-IN625 by laser additive manufacturing[J]. Rapid Prototyping Journal, 2017, 23(6): 1119-1129.
- [69] DIVYA V D, MUÑOZ-MORENO R, MESSÉ O, et al. Microstructure of selective laser melted CM247LC nickel-based superalloy and its evolution through heat treatment[J]. Materials Characterization, 2016, 114: 62-74.
- [70] KREITCBERG A, BRAILOVSKI V, TURENNE S. Effect of heat treatment and hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy processed by laser powder bed fusion[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 689: 1-10.
- [71] FANG X Y, LI H Q, WANG M, et al. Characterization of texture and grain boundary character distributions of selective laser melted Inconel 625 alloy [J]. Materials Characterization, 2018, 143: 182-190.
- [72] KUNZE K, ETTER T, GRÄSSLIN J, et al. Texture, anisotropy in microstructure and mechanical properties of IN738LC alloy processed by selective laser melting (LPBF)[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 620: 213-222.
- [73] FERRARESI R, AVANZINI A, CECCHEL S, et al. Microstructural, mechanical, and tribological evolution under different heat treatment conditions of Inconel 625 alloy fabricated by selective laser melting[J]. Advanced Engineering Materials, 2022, 24 (4): 2100966.
- [74] KOSTUREK R, WACHOWSKI M, SNIEŻEK L, et al. The influence of the post-weld heat treatment on the microstructure of

Inconel 625/carbon steel bimetal joint obtained by explosive welding[J]. Metals, 2019, 9(2): 246.

- [75] MARCHESE G, LORUSSO M, CALIGNANO F, et al. Inconel 625 by direct metal laser sintering: effects of the process parameters and heat treatments on microstructure and hardness [C] // 13th International Symposium on Superalloys. Seven Springs, PA, USA: The Minerals, Metals & Materials Society, 2016: 11-15.
- [76] ZHANG D, NIU W, CAO X, et al. Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melting manufactured Inconel 718 superalloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 644: 32-40.
- [77] LI X, SHI J J, WANG C H, et al. Effect of heat treatment on microstructure evolution of Inconel 718 alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 639-649.
- [78] HUANG W, WANG Z, YANG J, et al. Effects of process parameters and heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 718[C]//2018 International Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin, Texas, USA: Texas Scholar Works, 2018: 1268-1276.
- [79] XU Z, MURRAY J W, HYDE C J, et al. Effect of post processing on the creep performance of laser powder bed fused Inconel 718[J]. Additive Manufacturing, 2018, 24: 486-497.
- [80] MARCHESE G, BASILE G, BASSINI E, et al. Study of the microstructure and cracking mechanisms of hastelloy X produced by laser powder bed fusion[J]. Materials, 2018, 11(1): 106.
- [81] HAN Q, GU Y, SOE S, et al. Effect of hot cracking on the mechanical properties of Hastelloy X superalloy fabricated by laser powder bed fusion additive manufacturing [J]. Optics & Laser Technology, 2020, 124: 105984.
- [82] NI X, KONG D, ZHANG L, et al. Effect of process parameters on the mechanical properties of hastelloy X alloy fabricated by selective laser melting [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28: 5533-5540.
- [83] LI Y, KAN W, ZHANG Y, et al. Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanisms of IN738LC alloy produced by electron beam selective melting[J]. Additive Manufacturing, 2021, 47: 102371.
- [84] LIM B, CHEN H, CHEN Z, et al. Microstructure-property gradients in Ni-based superalloy (Inconel 738) additively manufactured via electron beam powder bed fusion[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102121.
- [85] MURR L E, MARTINEZ E, PAN X M, et al. Microstructures of Rene 142 nickel-based superalloy fabricated by electron beam melting[J]. Acta Materialia, 2013, 61(11): 4289-4296.
- [86] SONG H Y, LAM M C, CHEN Y, et al. Towards creep property improvement of selective laser melted Ni-based superalloy IN738LC [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 112: 301-314.
- [87] 杨启云,吴玉道,沙菲.选区激光熔化成形 Inconel625 合金的显微组织及力学性能[J]. 机械工程材料, 2016, 40(6): 83-87.
   YANG Q Y, WU YD S. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy manufactured by selective laser melting

[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2016, 40(6): 83-87.

- [88] WONG H, DAWSON K, RAVI G A, et al. Multi-laser powder bed fusion benchmarking—initial trials with inconel 625[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 105: 2891-2906.
- [89] WANG P, ZHANG B, TAN C C, et al. Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced Inconel 625 parts fabricated by selective laser melting[J]. Materials & Design, 2016, 112: 290-299.
- [90] NGUEJIO J, SZMYTKA F, HALLAIS S, et al. Comparison of microstructure features and mechanical properties for additive manufactured and wrought nickel alloys 625 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 764: 138214.
- [91] YANGFAN W, XIZHANG C, CHUANCHU S. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 fabricated by wirearc additive manufacturing [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 116-123.
- [92] YADROITSEV I, THIVILLON L, BERTRAND P, et al. Strategy of manufacturing components with designed internal structure by selective laser melting of metallic powder [J]. Applied Surface Science, 2007, 254(4): 980-983.
- [93] QI H, AZER M, RITTER A. Studies of standard heat treatment effects on microstructure and mechanical properties of laser net shape manufactured Inconel 718[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40: 2410-2422.
- [94] POPOVICH V A, BORISOV E V, POPOVICH A A, et al. Impact of heat treatment on mechanical behaviour of Inconel 718 processed with tailored microstructure by selective laser melting [J]. Materials & Design, 2017, 131: 12-22.
- [95] ZHAO X, CHEN J, LIN X, et al. Study on microstructure and mechanical properties of laser rapid forming Inconel 718[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 478(1/2): 119-124.
- [96] BLACKWELL P L. The mechanical and microstructural characteristics of laser-deposited IN718[J]. Journal of materials processing technology, 2005, 170(1/2): 240-246.
- [97] NI M, CHEN C, WANG X, et al. Anisotropic tensile behavior of *in situ* precipitation strengthened Inconel 718 fabricated by additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 701: 344-351.
- [98] JINOOP A N, PAUL C P, KUMAR J G, et al. Influence of heat treatment on the microstructure evolution and elevated temperature mechanical properties of Hastelloy-X processed by laser directed energy deposition [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868: 159207.
- [99] HAN Q, GU Y, HUANG J, et al. Selective laser melting of Hastelloy X nanocomposite: effects of TiC reinforcement on crack elimination and strength improvement[J]. Composites Part B, 2020, 202: 108442.
- [100] 李雅莉, 雷力明, 侯慧鹏, 等. 热工艺对激光选区熔化 Hastelloy X 合金组织及拉伸性能的影响[J]. 材料工程, 2019, 47 (5): 100-106.
   LIYL, LEILM, HOUHP. Effect of heat processing on million

crostructures and tensile properties of selective laser melting Has-

telloy X alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47 (5): 100-106.

- [101] MACDONALD J E, KHAN R H U, ARISTIZABAL M, et al. Influence of powder characteristics on the microstructure and mechanical properties of HIPed CM247LC Ni superalloy [J]. Materials & Design, 2019, 174: 107796.
- [102] DAHMEN T, HENRIKSEN N G, DAHL K V, et al. Densification, microstructure, and mechanical properties of heattreated MAR-M247 fabricated by Binder Jetting [J]. Additive Manufacturing, 2021, 39: 101912.
- [103] WANG X, CARTER L N, ADKINS N J E, et al. Novel hybrid manufacturing process of CM247LC and multi-material blisks[J]. Micromachines, 2020, 11(5): 492.
- [104] WANG H S, KUO Y L, KUO C M, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of hot isostatic pressure bonded CM 247LC superalloy cast [J]. Materials & Design, 2016, 91: 104-110.
- [105] PEREVOSHCHIKOVA N, RIGAUD J, SHA Y, et al. Optimisation of selective laser melting parameters for the Ni-based superalloy IN-738 LC using Doehlert's design[J]. Rapid Prototyping Journal, 2017, 23(5): 881-892.
- [106] RICKENBACHER L, ETTER T, HÖVEL S, et al. High temperature material properties of IN738LC processed by selective laser melting (LPBF) technology [J]. Rapid Prototyping Journal, 2013, 19(4): 1355-2546.
- [107] WANG K, SUN Z, LIU Y, et al. Investigation of microstructure and mechanical performance of IN738LC superalloy thin wall produced by pulsed plasma arc additive manufacturing [J]. Materials, 2020, 13(18): 1-19.
- [108] WANG H, ZHANG X, WANG G B, et al. Selective laser melting of the hard-to-weld IN738LC superalloy: efforts to mitigate defects and the resultant microstructural and mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 807: 151662.
- [109] YONG H U, YANG X, KANG W, et al. Effect of Zr content on crack formation and mechanical properties of IN738LC processed by selective laser melting [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(5): 1350-1362.
- [110] ATABAY S E, SANCHEZ-MATA O, MUNIZ-LERMA J A, et al. Microstructure and mechanical properties of Rene 41 alloy manufactured by laser powder bed fusion [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 773: 138849.
- [111] WANG X, CARTER L N, PANG B, et al. Microstructure and yield strength of LPBF-fabricated CM247LC Ni-Superalloy [J]. Acta Materialia, 2017, 128: 87-95.

基金项目:国家自然科学基金项目(52371012)

收稿日期:2023-10-09;修订日期:2023-11-26

通讯作者:祝国梁(1983—),男,博士,研究员,主要研究方向为金属增 材制造技术,联系地址:上海市闵行区东川路800号上海交通大学材料 学院(200240),E-mail: glzhu@sjtu. edu. cn

(本文责编:齐书涵)

第 52 卷	第2期	材料工程	Vol. 52	No. 2
2024 年 2 月	第 16-30 页	Journal of Materials Engineering	Feb. 2024	pp.16-30

**引用格式:**刘宏杰,刘文才,孙家伟,等. 镁合金电弧增材制造研究现状及展望[J]. 材料工程,2024,52(2):16-30. LIU Hongjie,LIU Wencai,SUN Jiawei, et al. Research progress and prospect in wire arc additive manufacturing magnesium

alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):16-30.

# 镁合金电弧增材制造研究 现状及展望

Research progress and prospect in wire arc additive manufacturing magnesium alloy

> 刘宏杰,刘文才\*,孙家伟,王茜瑶,邝思羽,吴国华 (上海交通大学 材料科学与工程学院 轻合金精密 成型国家工程研究中心,上海 200240) LIU Hongjie,LIU Wencai\*,SUN Jiawei, WANG Xiyao,KUANG Siyu,WU Guohua (National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, School of Materials Science and Engineering,Shanghai Jiao Tong University,Shanghai 200240,China)

摘要:电弧增材制造由于其高沉积速率、高材料利用率、低成本以及具有制造大尺寸构件的能力而得到研究人员的广泛 关注,有望广泛应用于镁合金的快速成形。本文概述了电弧增材制造用镁合金丝材的种类及其对丝材的要求,总结了现 今适合于镁合金电弧增材制造用丝材的制备方法,重点论述了镁合金电弧增材制造工艺的制备技术、基本原理、微观组织 及力学性能,讨论了不同电弧增材制造工艺制备不同镁合金的影响因素,分析了镁合金电弧增材制造目前可用丝材种类少 以及增材制造构件形性尚不可控等问题,并且在优化电弧增材制造镁合金构件性能和推进应用方面进行了展望。 关键词:镁合金;丝材制备;电弧增材制造;力学性能

**doi:** 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2022. 000380

**中图分类号:** 146.2<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0016-15

**Abstract**: Wire arc additive manufacturing (WAAM) has received extensive attention from researchers due to its high deposition rate, high material utilization, low cost, and ability to manufacture large-scale components. It is expected to be widely used in rapid forming of magnesium alloys. The current types and requirements of wires used in WAAM of magnesium alloy were summarized. Then, the current preparation methods suitable for WAAM of magnesium alloy were introduced. The manufacturing technology, deposition mechanism, microstructure and mechanical property of various WAAM-processed magnesium alloys were discussed. Finally, the problems such as the few types of available wires and the uncontrollable shape and property of components for wire arc additive manufacturing of magnesium alloys were analyzed. The optimization of properties and application of components for wire arc additive manufacturing of magnesium alloys were forecasted.

Key words: magnesium alloy; wire preparation; wire arc additive manufacturing; mechanical property

镁合金具有高的比强度和比刚度,良好的尺寸稳 定性、导热导电性,以及优异的铸造、切削加工性能, 并具有高阻尼、电磁屏蔽、资源丰富、易回收利用等优 点<sup>[1-2]</sup>,高性能镁合金材料是支撑航空、航天、新一代武 器装备、高速列车以及新能源汽车等高端装备不断升 级发展的先进基础材料<sup>[3-4]</sup>。而限制高性能镁合金的 发展主要因素之一就是相关的材料制造工艺<sup>[5]</sup>,可以 发现,实现高塑强积镁合金的途径之一是实现镁合金 的细晶结构,增材制造作为一种新工艺新方法,有望 实现铸造和变形难以实现的性能<sup>[6-7]</sup>。另外,临界空间 环境探测火箭舱体、防空导弹舱体、卫星平台、速率陀 螺支架、微小卫星整体结构等复杂结构镁合金类航天 轻量化构件,一般采用铸造和锻造等方法制作镁合金 坯料,然后进行后续机械加工等诸多工序,预留加工 余量较大,原材料利用率很低,备货周期长,严重制约 型号的研制进度。增材制造技术因无需模具、制造周 期短、成本低等优点,可为复杂航天构件制造提供更 多的设计思路,有利于实现"设计-工艺-制造"的快速 有效协同。

近年来,镁合金的增材制造越来越受到研究人员 的关注,并正在开发相关的3D增材技术,镁由于高活 性,很容易发生氧化,必须处于惰性的气氛中才能进 行制造。镁合金电弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)技术是一种基于丝材的定向 能量沉积(direct energy deposition, DED)方法, 该方法 使用电弧作为热源,通过添加丝材,在程序的控制下, 逐层成形出金属零件[8-11]。与其他镁合金增材制造技 术(如激光选区熔化镁合金粉末)相比,镁合金丝材降 低了氧化的风险,制造成本比较低,镁合金WAAM受 到了极大的关注。本文首先简要概述了当前主流镁 合金 WAAM 所用丝材的种类及其对丝材的要求,然 后列举出现今适合于 WAAM 镁合金丝材的制备方 法,并对镁合金 WAAM 的各种工艺原理和研究进展 进行全面概述,最后对镁合金WAAM目前存在的问 题以及未来发展前景进行展望。

## 1 镁合金电弧增材制造的丝材种类及要求

WAAM工艺利用电在基板或者工件与电极之

间产生电弧,丝材在电弧的热量下熔化进入熔池形 成强黏结的填充金属,丝材不限于一种填充金属,理 论上凡能在工艺条件下熔化的金属都可以作为增材 制造(AM)的材料。目前主流的AM的金属材料可 以分为铁基合金(工具钢、316L不锈钢、M2高速钢、 H13模具钢和15-5PH马氏体时效钢等)、钛及钛合 金(纯 Ti、Ti6A14V(TC4)和 Ti6A17Nb)、镍基合金 (Inconel 625, Inconel 718 和 Inconel 939 等)、钴铬合 金(Co212, Co452, Co502和CoCr28Mo6等)、铝合金 (AlSi10Mg, AlSi7Mg, AlSi9Cu3等)及贵金属等<sup>[12]</sup>。 镁合金是以镁为基础加入其他元素组成的合金,主 要合金元素有铝、锌、锰、铈、钍以及少量锆或镉等, 镁合金是目前实际应用中最轻的金属,且具有良好 的生物相容性和可降解性,其杨氏模量与人体骨骼 也最为接近,可作为轻量化材料或植入物材料,具有 良好的应用前景。目前镁合金填充丝材牌号有限, 常见牌号有AZ31, AZ31B, AZ61A, AZ91, AZ91D, AZ80M, EZ33A, AZ101A, QE22A, AM50A 和 AZ92A<sup>[13]</sup>,在WAAM镁合金中,常用镁合金丝材主 要为 AZ 系列,即 AZ31, AZ31B, AZ61A, AZ91, AZ91D, AZ80M, AZ系列镁合金由于具有较好的耐 蚀性能、铸造性能和力学性能,以及较高的屈服强度 从而研究最成熟、应用最广泛,在AZ系镁合金中, Al是主要元素,Al平均含量为2%~9%(质量分数, 下同),A1元素的加入有利于提高硬度、强度和力学 性能等。

金属丝是WAAM工艺的主要输入材料,高性能的WAAM镁合金工件对于丝材有一定的要求,如表1 所示。

	Table 1 where requirements for w AAM magnesium anoys
Performance	Requirement
Chemical composition	The wire shall have a specified chemical composition
Surface quality	The wire should have a smooth surface without cracks, pits, scratches, oxide skin, folding and other defects
Mechanical property	The wire should be continuously fed into the equipment
Packaging requirements	Additive manufacturing wire is generally packaged in a disk, the winding of the wire should be free of kinks, twists,
for wire	sharp bending, overlapping and embedding, so that the wire can be freely unwound in an unconstrained state
Feedability of the wire	In the additive manufacturing process, the wire does not affect the uniform and uninterrupted feed of the wire on the
	equipment

#### 表1 WAAM 镁合金所用丝材要求

Table 1 Wire requirements for WAAM magnesium alloys

## 2 镁合金丝材的制备

镁合金WAAM以电弧作为热源,并按规划的路 径熔化镁合金丝材,逐层成形所需样品。WAAM通 常使用盘装丝材,为了减少更换丝材的频率,丝材要 保证一定的长度,增材制造过程中丝材要平滑送出, 不能产生抖动,否则会导致电弧不稳,影响成形质 量。镁合金具有密排六方晶格,室温下只有 {0001} 〈1120〉 滑移系,伸长率小,不易产生塑性变形,目前可用于 AM 的镁合金丝材主要通过挤压、拉拔和挤压-拉拔的方式获得。

## 2.1 镁合金丝材挤压成形工艺

挤压工艺是所有塑性成形工艺中能够最大程 度上发挥材料塑性的工艺,镁合金挤压成形工艺是 在镁合金处在三向压应力的状态下,这种状态与静 水的压力十分接近,这样对镁合金的加工成形非常 有利。镁合金挤压过程中通常采用热挤压工艺,镁 合金热挤压生产最大的特点是高温和高挤压比。 镁合金热挤压成形时,在有专门的保温装置保证坯 料温度和模具温度始终保持在恒定的温度范围内、 采用合理的润滑剂等条件下,可以挤出各种高质量 的镁合金丝材。镁合金的挤压工艺原理如图1<sup>[14]</sup> 所示。



图 1 读音壶丝树价压成形工乙<sup>---</sup> Fig. 1 Magnesium alloy wire extrusion forming process<sup>[14]</sup>

制备镁合金丝材的过程中,可能产生的缺陷主要 有表面粗糙甚至产生表面裂纹,表面粗糙度主要是由 于挤压温度过低或者润滑剂加入量较少等原因造成 的,可通过提高挤压温度及加入适量的润滑剂来改善 丝材的表面粗糙度;表面裂纹来源于在高温挤压条件 下丝材挤出速度过快,使丝材表面出现了大量热裂 纹,应当采取合理的挤压温度-速度进程,使金属在变 形区具有较高的塑性。镁基合金的丝材挤压成形性 和表面粗糙度可通过两种方法得到改善。首先,优化 不同的挤压工艺对镁基合金的挤压成形的影响至关 重要。这些挤压方法包括热挤压、往复挤压及正挤 压、快速凝固+往复挤压+正挤压方法等。这些方法 会影响合金微观组织和塑性,不同的镁基合金所适用 的挤压方法不同。

热挤压是制备丝材最常用的工艺方法,热挤压工 艺比较简单。热挤压时,要将坯料加热到再结晶温度 以上,然后才能进行热挤压。热挤压工艺制备镁基合 金丝材时,对镁基合金的塑性有一定的要求。镁合金 常温下容易脆裂,难以进行塑性成形加工;200℃以上 时塑性明显提高;225℃以上时塑性提高更大,因此镁 合金宜在200℃以上成形<sup>[15]</sup>。塑性越差,热挤压温度 越高。然而镁合金易氧化燃烧,温度越高,镁合金氧 化越严重,因此,在镁合金挤压过程中,应尽量降低镁 合金的温度,因为氧化物最终会随着镁合金挤压成为 丝材,从而恶化丝材质量。

往复挤压(RE)是一种大塑性变形技术,晶粒经 过破碎、动态再结晶和动态回复后明显细化,可以有 效地细化金属材料的晶粒并提高材料的塑性[16]。郭 学锋等开发了多种制丝方法,如往复挤压+正挤压、 快速凝固+往复挤压+正挤压方法[17-19]。通过往复 挤压+正挤压工艺方法,将 \$34.8 mm 的 Mg-6%Zn-1%Y-0.6%Ce-0.6%Zr镁合金铸锭放入 \$35 mm的 往复挤压筒内(挤压颈直径为 ∮10 mm),在 330 ℃经 过4次往复挤压后,在330℃正挤压成 ∮1.5~2.08 mm 不同直径的丝材;快速凝固+往复挤压+正挤压方 法区别之处在于采用单辊快速凝固(RS)装置将熔 炼合金制成宽度约 2~20 mm,厚度 20~80 µm 的薄 带,随后将薄带粉碎成长度和宽度都小于2mm的粉 体并装入直径 ∮50 mm 的往复挤压筒中(挤压颈直径 ♦12 mm),其他丝材参数与往复挤压+正挤压方法 相同。晶粒细化是一种可以改善强度和塑性的策 略,镁基合金在挤压前通过往复挤压、快速凝固等工 艺使得晶粒得到细化,因此可以在挤压变形过程中 适当降低挤压变形温度,从而减少镁基合金丝材内 部氧化物夹杂及表面氧化物,有利于提高丝材的制 备质量。

第二种方法是优化挤压工艺的工艺参数,以减少 缺陷并提高丝材质量。丝材的质量可以通过合理地 改变工艺参数得到改善,如改变合金成分、调整挤压 模具、设定合理的挤压力等。

合金成分组成的不同会导致合金及丝材的综合 性能有很大的差异,通过对成分进行控制可以改善挤 压成形性。Mg-Al系合金是牌号最多、应用最广的系 列,Mg-Al系合金中往往还含有一些其他的合金元 素,不同元素在Mg-Al合金中的作用不同。Ca元素添 加到Mg-Al合金中可细化晶粒,主要是因为Ca元素 一部分可作为α-Mg相的非均匀形核的核心,另外一 部分偏聚在晶界处,因此可有效细化晶粒<sup>[20-22]</sup>。稀土 元素Y在镁合金中能够显著细化合金组织,稀土元素 Y会与合金中的Al元素形成稀土相,消耗β相中的Al 元素,从而改善镁合金中粗大、连续分布的网状β 相<sup>[23]</sup>。Frank等<sup>[14]</sup>通过直接挤压成形工艺完成 41.2 mm 镁铝系 (MgAl6, MgAl6CaY, AZ61CaY, MgAl9, MgAl9CaY, AZ91CaY)镁合金丝材的制备。在挤出 速度为2m/min、挤出温度为390℃、挤出比为70的条 件下,每次将坯料挤压成 41.2 mm的4根丝材(直径可 调节为 40.8~3 mm),每根金属丝长4m,由于其一 模四件,挤压后通过单根丝材的连接,每个坯料可生 产总长度为16m的丝材。一般来说,金属丝的总长 度取决于所需的直径,可生产丝材总长度范围为 7~30m。可以发现,Ca和稀土元素的加入可以细 化晶粒尺寸。镁基合金在加入Ca和稀土元素后可 以获得高质量的丝材以及丝材的长度也可以满足

需求。

模具设计主要影响挤压丝材的表面质量。通过 优化模具设计,尽可能减少丝材的表面粗糙度,提高 丝材的表面质量。Nienaber等<sup>[24]</sup>通过调整模具直接挤 压制备的大变形镁合金丝材可用于增材制造。长度 为150 mm、直径为 \$49 mm的坯料在400℃下均化 16 h后,在加工温度为325℃、挤压比为625、挤压速度 设定值(冲头速度)为0.1 mm/s的条件下挤出丝材, 获得不同直径丝材的表面形貌如图2所示<sup>[24]</sup>,丝材的 表面粗糙度通过平均标准偏差(*R*<sub>a</sub>)参数表征,对于纯 镁和三种 AZ 系镁合金(AZ31, AZ80, AZ91),丝材的 表面粗糙度小于0.46 μm。



图 2 镁及镁合金丝材表面形貌<sup>[24]</sup>

挤压力是镁合金丝材制备工艺过程的关键,若挤压力过大,不仅挤压轴有被镦粗的危险,而且镁丝 也极易断裂;若挤压力过小,则挤压困难,难以挤出 丝材,合理的挤压力对于挤出质量优良的丝材非常 重要<sup>[25]</sup>。挤压过程中,挤压力随着挤压的推进存在 两个阶段:阶段 I,挤压力急剧增大,并达到峰值,凸 模挤压坯料,使其镦粗并充满凹模直至金属开始流 出凹模;阶段 II,凸模继续移动,坯料被挤压成所需 的形状流出凹模,此时,变形区稳定,挤压力有所下 降(图 3)<sup>[26-27]</sup>。可以看出,在挤压过程中,挤压力不 是一个常数,而是随着压下量而变化。影响挤压力 的因素主要有:材料的性质、挤压比、挤压速度、铸锭 与模具之间的摩擦力、挤压模角等工艺参数。董长 富等<sup>[27]</sup>以挤压 \$1.2 mm AZ31镁合金丝材为例。通 过合理假设及取定挤压过程中的各工艺参数,采用 主应力法计算了挤压力,图中 A 为 \$3.0 mm 丝材,B 为 \$1.6 mm 丝材,C 为 \$1.2 mm 丝材,发现计算值与 实测值基本接近,通过取定补偿系数的方法修正计 算模型,分别计算出 \$1.6,2.0,2.4,3.0 mm 镁合金 丝材所需的单位挤压力,并在实验中成功制备出 丝材。

AZ系镁合金是目前应用最广泛的变形镁合金, 它具有较好的室温强度,良好的延展性以及优良的抗 大气腐蚀性能力<sup>[28]</sup>。因此,对于AZ系镁合金的丝材 制备工艺及工艺参数研究较多。王冰<sup>[29]</sup>采用热挤压 法制备AZ31,AZ91镁合金丝材,研究坯料温度、模具

Fig. 2 Surface morphologies of magnesium and alloy wire<sup>[24]</sup>



Fig. 3 Experimental curves of extrusion force of AZ61 magnesium alloy<sup>[26-27]</sup>

温度、挤压力以及挤压筒内壁的光滑程度对镁合金丝 材质量的影响。在合理的挤压工艺(挤压温度420℃、 挤压力 9×10<sup>5</sup> N 和出丝速度 0.8~1 m/min)条件下,成 功制备了表面光洁、性能良好的 \$3 mm 和 \$4 mm 的镁 合金丝材。

## 2.2 镁合金丝材拉拔成形工艺

拉拔成形的产品尺寸精度和表面粗糙度高,但拉 拔时材料在变形区的受力状态是两向压应力一向拉 应力,变形过程中的拉应力很容易导致裂纹的产生, 因此拉拔变形对于塑性较差的镁合金的确是一个 挑战。

镁合金的拉拔工艺原理如图4所示,与挤压制备的镁合金丝材相比,拉拔的镁合金丝材具有出色的表面质量、极低的直径变化以及显著的微观结构均匀性。另外,挤压丝材的直径标准偏差比拉拔丝材的直径标准偏差高40倍。



图 4 (镁合金丝材拉拔成形工艺<sup>[30-32]</sup> Fig. 4 Magnesium alloy wire drawing forming process<sup>[30-32]</sup>

小直径丝材成形较为理想的工艺方法是拉拔工 艺,AZ31镁合金拉拔成形丝材研究较为广泛,研究 者在不同工艺下(热拉拔、冷拉拔、电热法拉拔)进行 了AZ31镁合金丝材的成形工艺研究。另外,在丝材 拉拔过程中,在经过一定的累积变形量后,需要通过 退火工艺来消除变形应力。拉拔工艺的特点是产品 尺寸精确、表面光洁;镁合金的层错能较低(60~78 mJ/m<sup>2</sup>),在退火过程中主要发生再结晶,因此可通过 适当的退火工艺使AZ31镁合金发生再结晶,实现晶 粒的细化,改善丝材的力学性能。晁红颍<sup>[33]</sup>将拉拔 变形和退火工艺相结合,研究了AZ31镁合金丝材的 冷变形,通过六个道次的拉拔和六次中间退火,将直 径为 $\phi$ 2 mm的丝材拉至 $\phi$ 0.12 mm,晶粒尺寸由 20 μm 细化至 0.9 μm, 最终实现 99.6% 的累积冷变 形。结果表明,当晶粒尺寸达到2µm时,退火态丝材 的显微硬度高达73.3HV,抗拉强度也达到467.4 MPa,屈服强度达到 430.5 MPa。在镁合金丝材拉拔 的同时引入高能脉冲电流,使脉冲电流作用于镁合金 变形区域,在电流的作用下,材料的变形能力会提 高<sup>[34]</sup>。唐衡郴<sup>[35]</sup>利用电热法对AZ31镁合金丝材进 行拉拔实验,实验采用在420℃挤压制备的∳1.6 mm 的镁合金丝材作为初始材料,在拉拔过程中,镁合金 丝材中一段流过电流,由于电阻热丝材温度升高,塑 性变形能力提高,镁合金丝材的变形温度控制在 300℃左右时候,成功地制备出 ∳1.5,1.4,1.3,1.2 mm系列镁合金丝材。

目前有关镁合金丝材热拉拔工艺的研究主要集 中在塑性较好的AZ31镁合金,AZ61镁合金由于其塑 性相对较差,所以AZ61镁合金的拉拔工艺研究较少。 在丝材拉拔过程中,当变形量过大或拉拔温度过高 时,丝材会发生断裂,图5为AZ61镁合金丝材稳定热 拉拔的工艺参数范围图<sup>[36]</sup>。可以看出,当拉拔温度为 150℃时,丝材可承受的最大道次变形量为30%,即 \$6 mm的AZ61镁合金丝材可单道次拉拔成直径为



Fig. 5 Drawing process window of AZ61 magnesium alloy<sup>[36]</sup>

♦4.2 mm的丝材而不发生断裂。

## 2.3 镁合金丝材挤压-拉拔成形工艺

对镁合金而言,在拉拔成形过程中的应力状态对 其塑性的发挥不利,因此镁合金难以进行大塑性拉拔 变形制备丝材;在挤压成形过程中,当挤压镁合金丝 材的直径小于 \$2 mm时,所需挤压力大、磨具损耗大, 容易出现断丝现象。通过挤压-拉拔成形工艺可以实 现制备直径小于 \$2 mm且保证一定长度的镁合金丝 材,即通过挤压工艺生产制备直径大于 \$2 mm的镁合 金丝材,再通过拉拔工艺制备满足 AM 所需直径的镁 合金丝材。

当镁合金丝材直径小于 \$2 mm 时,挤压难度增加 并且挤压生产的镁合金丝材太软,无法确保送丝过程 的连续性,采用热拉拔工艺生产 \$1.2~2 mm 直径的 镁合金丝材,可以提高镁合金丝材的成形质量,提高 生产效率。

金文中等<sup>[29,37]</sup>通过采用热挤压-拉拔工艺成功制 备了圆整度、粗糙度和挺直度优于热挤压法生产的  $\phi1.2 \text{ mm}$ 的镁合金丝材。首先在挤压温度440 °C、挤 压速度1.5~3.0 m/min,挤压比400的挤压条件下,将  $\phi44 \text{ mm}\times(60~80) \text{ mm}$ 的AZ61镁合金挤出为 $\phi2.1$ mm的丝材,然后在250~340 °C的拉拔温度下,经过 五道次拉拔(每道次变形程度为20%左右),将 $\phi2.1$ mm丝材拉至 $\phi1.2 \text{ mm}$ 。在直径小于 $\phi2 \text{ mm}$ 采用拉 拔工艺有利于降低 $\phi2 \text{ mm}$ 以下镁合金丝材的生产难 度、提高生产效率以及保证丝材的均匀性和送丝的连 续性。

## 3 镁合金的电弧增材制造工艺

根据热源的性质,通常有三种类型的WAAM工艺:熔化极电弧增材制造(gas metal arc welding,GMAW)、钨极惰性气体保护电弧增材制造(gas tung-sten arc welding,GTAW)以及等离子体电弧增材制造

(plasma arc welding, PAW), 如图 6(a) 所示<sup>[38]</sup>。目前, WAAM 镁合金工艺主要集中在 GTAW、GMAW、冷 金属过渡(GMAW-CMT)及PAW 这几种工艺方面。

## 3.1 钨极惰性气体保护电弧增材制造

GTAW由于它的高精度几乎没有缺陷,从而是最 早被广泛采用的电弧焊工艺之一<sup>[11]</sup>。通过在钨极与 工件之间建立起电弧,电极在焊接过程中不会消耗, 但是填充金属必须从外部添加,用惰性气体对电弧和 熔池进行保护<sup>[39]</sup>,如图6(b)所示<sup>[38]</sup>。

将WAAM工艺用于镁合金的制造具有独特的优 势。AZ31合金具有良好的强度、塑性和耐腐蚀综合 性能,是镁合金中最具代表性的合金之一<sup>[40]</sup>。Fang 等[41] 采用GTAW 技术制备 AZ31 合金,在 AZ31 镁合 金基板(L400 mm×W200 mm×H10 mm)上逐层沉 积了105层(前二十层的电弧电流从120A逐渐减小 到75A)WAAM-GTAW薄壁组件,在弧长3mm,电 流 75 A, 沉积速度 0.25 m/min, 送丝速度 2.5 m/min 工艺参数下薄壁组件的强度优于铸造合金,接近锻造 AZ31,而伸长率显著高于锻造试样。GTAW AZ31镁 合金微观结构主要包括α-Mg相,并且仅存在可忽略 的析出 Al-Mn 相(图 7)。此外, GTAW AZ31 镁合金 比热轧 AZ31 板具有优异的腐蚀性能, 热轧 AZ31 板的 腐蚀速率为13.62 mm/a,是GTAW AZ31 镁合金腐 蚀速率(3.43 mm/a)的4倍。GTAW工艺的快速冷却 能够使晶粒细化,晶粒细化有利于提高合金的强度、 塑性、腐蚀性能等。

优化GTAW工艺参数是提高AZ31镁合金成形 质量的最重要方法。影响合金试样成形效果、组织和 力学性能的工艺参数主要为交流电频率、脉冲频率、 交流电大小、送丝速度和沉积速度等。电弧增材制造 合金的性能的不同主要是由于GTAW工艺不同工艺 参数下热输入的不同造成的,在相同的热输入条件下, 存在不同的工艺参数组合。因此,调整工艺参数主要 是为了改变GTAW工艺的热输入。郭靖等<sup>[42-43]</sup>采用 GTAW工艺进行直径为 \operatorname{1.6 mm 的 AZ31 镁合金的电弧增材制造,在最优参数下,成功制备出抗 拉强度 261 MPa、屈服强度 102 MPa、伸长率大于 23% 且完全致密的AZ31镁合金试样,WAAM成型试样的 组织为均匀细小的等轴晶,晶粒尺寸为21 µm。与传统 的铸造制造工艺相比,由于WAAM过程中的冷却速度 快,WAAM合金的晶粒尺寸一般小于100 um,如表2 中所示<sup>[13,41-54]</sup>,而不是传统的铸造工艺的100 µm 以上<sup>[44]</sup>。

另外,材料的微观结构与其经历的热过程密切相关。采用WAAM技术制造的材料经历多次复杂热循







图7 GTAW AZ31的EDS结果<sup>[41]</sup> (a)AZ31 SEM 图;(b)Al,Zn,Mn,Mg元素分布 Fig. 7 EDS results of GTAW AZ31<sup>[41]</sup> (a)SEM image of AZ31;(b)distribution of Al,Zn,Mn,Mg elements

环,与铸造或锻造材料的热历史相差甚大,这导致材料的微观结构与铸造或锻造材料的相差较大<sup>[55]</sup>。单 道多层镁合金直壁的微观结构一般分为四个区域:顶 层区域、层间过渡区、中间层区域、底层区域,不同区 域的微观结构非常不同。对GTAW工艺制备的 AZ80M 镁合金在成形性、热循环、组织演变和力学性 能方面的研究表明,在顶层区域,大部分β相为粗条 状,分布在晶界,少量为粒状,分布在α-Mg相中;而在 中间区域,β相为短棒状或粒状,在晶界不连续分布。 硬度沿纵向分布不均匀,中间层区域硬度平均为

表 2	WAAM镁合金组织结构
-----	-------------

Table 2 Microstructure of WAAM magnesium alloy

Magnesium alloy	Process type	Microstructure	Sine of formeral ments	Wire	Grain size/	Ref
			Size of formed parts	diameter/mm	μm	
AZ61A	CMT	Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> , Al <sub>8</sub> Mn <sub>5</sub> , Al-rich aeras	$135\mathrm{mm}\! imes\!30\mathrm{mm}\! imes\!80\mathrm{mm}$	1.6	$31\!\pm\!12$	[13]
AEX11	CMT	$Mg_{17}Al_{12}$ , $Al_{11}RE_3$ , $Al_2Ca$	140  mm  imes 120  mm  imes 5  mm	1.2	$55 \pm 19$	[13]
AZ31	GTAW	α-Mg,Al-Mn	105 layers	1.2	24.7	[41]
			$300 \text{ mm} \times 65 \text{ mm} \times 8.5 \text{ mm}$			
AZ31	GTAW		8 layers	1.6	28-32	[42]
			100 mm×(10-20) mm			
AZ31	GTAW		8 layers	1.2	21	[43]
			100 mm×(10-20) mm			
AZ80M	GTAW	$\alpha\text{-}Mg\text{,}\beta\text{-}Mg_{17}Al_{12}\text{,}Al_2Y$	50 layers	1.6	_	[44-46]
AZ31B	GMAW	_	$40 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$	1.2	10-90	[47]
AZ31B	CMT	$\alpha\text{-}Mg\text{,}\beta\text{-}Mg_{17}Al_{12}$	_	1.2	_	[48]
AZ31	CMT	_	50 layers	1.2	_	[49]
AZ31	CMT	$\alpha \text{-}Mg, \alpha \text{-}Mg + \beta \text{-}Mg_{17}\text{Al}_{12}, \eta \text{-}Al_8Mn_5$	30 layers	1.2	17-39	[50]
			190  mm  imes 70  mm			
AZ61A	CMT	$\alpha\text{-}Mg\text{,}\beta\text{-}Mg_{17}Al_{12}\text{,}Al_8Mn_5$	40 layers	1.6	$\approx 27$	[51]
AZ91	CMT	$\alpha\text{-}Mg,\beta\text{-}Mg_{17}Al_{12},Al_8Mn_5$	12 layers	1.0	13.9	[52]
			<i>H</i> =19 mm	1. Z	33.2	
AZ91D	PAW	$Al_5Mg_{11}Zn_4$ , $\alpha$ -Mg	_	1.5	3.35	[53-54]

74HV,GTAW AZ80M 镁合金的最大抗拉强度为 308 MPa,接近挤压态 AZ80M,远高于铸造态 AZ 80M<sup>[44-46]</sup>。

## 3.2 熔化极电弧增材制造

熔化极电弧增材制造(GMAW),也称为熔化极惰 性气体保护(MIG)/熔化极活性气体保护(MAG),是 WAAM中使用最多的工艺。通过在丝材和熔池之间 建立电弧,利用外加气体(可以是惰性气体,活性气体 或混合物)对电弧和熔池进行保护,电弧所产生的热 量熔化工件和丝材,熔化的丝材通过电弧沉积到工件 上,如图6(c)所示。使用GMAW在增材制造中的沉 积速度范围为3~4 kg/h(取决于沉积的材料和工艺参 数)(表 3<sup>[56]</sup>),使其非常适合在短时间内生产大型 零件<sup>[11,56-57]</sup>。

表 3	WAAM 工艺对比 <sup>[56]</sup>
-----	---------------------------

Table 3	Comparison	of various	WAAM	techniques <sup>[56]</sup>
1 0.010 0	companyou	or ranoao		coornigaco

WAAM	Energy source	Characteristic			
GTAW	GTAW	Non-consumable electrode. Additional wire feed required. Typical deposition rate: 1-2 kg/h			
GMAW	GMAW	Consumable electrode. Typical deposition rate: 3-4 kg/h. The arc stability is poor. There is splashing phenomenon			
	СМТ	Reciprocating consumable electrode. Typical deposition rate: 2-3 kg/h. Low heat input process. No splash. High process tolerances			
PAW	PAW	Non-consumable electrode. Additional wire feed required. Typical deposition rate: 2-4 kg/h			

缺陷会对材料的各种性能产生重大影响,使用WAAM技术制造的部件中应尽可能地减少内部缺陷。Takagi等<sup>[47]</sup>通过研究不同工艺参数对沉积镁合金单道形貌的综合影响,得到AZ31B镁合金在GMAW工艺下进行增材制造的工艺窗口(图8),在最优参数下(电流100A,电压10V,沉积速度800 mm/min),GMAWAZ31B孔隙率为0.00025%,远低于铸造或激光增材制造AZ31B合金构件的孔隙率(0.5%

左右),GMAW工艺沉积的制造物体的抗拉强度为 239 MPa,与对应轧板的抗拉强度(221~275 MPa)相 当,伸长率为21%,要高于轧板的伸长率(12%)。每 单位长度的热输入量减少,微观结构晶粒越细小,有 利于降低制造物体的孔隙率、提高拉伸性能和改善微 观结构等材料性能。

#### 3.3 冷金属过渡

GMAW技术通常因为其较高的热输入导致制件



图 8 AZ31B 镁合金 GMAW 工艺窗口<sup>[47]</sup> Fig. 8 GMAW process window of AZ31B magnesium alloy<sup>[47]</sup>

表面出现波纹,增加了增材之后减材的加工余量,降 低了材料利用率<sup>[58]</sup>。因此在短路过渡的基础上开发 出冷金属过渡工艺(CMT),CMT技术具有热输入量 小,增材过程稳定、无飞溅等优点<sup>[59]</sup>,其工艺过程为: 电弧引燃,丝材向熔池中运动,当熔滴进入熔池时,通 过伺服电动机控制丝材回抽而使熔滴脱落,金属转移 完成后,丝材回到原始位置,电弧重新点燃,丝材在设 定的电流下再次向前给进。在金属转移过程中,电流 下降到接近零,从而避免了任何飞溅的产生<sup>[60]</sup>,液滴 转移过程如图6(e)所示。由于热输入低,因此在镁合 金增材制造方面具有巨大潜力。

近年来,众多研究者对CMT AZ31镁合金的成形 工艺进行广泛研究。优化电弧增材制造镁合金的工 艺对于明晰工艺与微观组织、工艺与力学性能之间的 关系具有重要意义。研究发现在CMT过程中加入强 脉冲,沉积的镁合金单道宽而浅,润湿性好,等效热输 入低,但是CMT AZ31镁合金直壁部件力学性能存在 各向异性。微观组织中存在熔合区和热影响区,热影 响区形成于每两个相邻沉积层之间,热影响区厚度 (约700 µm)约为沉积层厚度的一半,由于CMT AZ31 镁合金试样中热影响区的局部熔化,导致在热影响区 共晶α-Mg较初生α-Mg含有更多的Mg和更少的Al; 而在熔合区,共晶α-Mg较初生α-Mg含有更少的Mg 和更多的Al,另外,熔合区的β-Mg17Al12相数量大于热 影响区中β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相数量(图9)<sup>[48]</sup>,表明热影响区域 存在软化效应,从而导致直壁表现出各向异性的拉伸 性能,横向的抗拉强度225.7 MPa、伸长率28.3%高 于纵向抗拉强度210.5 MPa、伸长率17.2%<sup>[48,61]</sup>。而 对AZ31镁合金的CMT成形工艺进行研究表明,镁合 金增材试样横向及纵向的力学性能无明显各向异性, 抗拉强度为243 MPa,屈服强度为109 MPa,伸长率在 23% 左右,显微硬度平均值为57HV<sup>[49]</sup>。CMT 过程中 加入强脉冲不仅导致了AZ31合金的各向异性,而且

其力学性能也低于不加脉冲工艺样件的力学性能。可见,强脉冲反而恶化了 CMT 沉积 AZ31 的力学性能。

组织与性能之间的关系可以直观地反映各组织 参数对性能的影响机理,可以更好地指导工艺参数的 设定,达到优化组织、提高性能的目的<sup>[62]</sup>。针对CMT 镁合金组织对其力学性能的影响,已有学者对不同镁 合金做过研究。Yang等<sup>[50]</sup>以揭示WAAM AZ31材料 的微观结构与力学性能之间的关系为目的开展了 CMT AZ31工艺的研究, AZ31直壁顶层为等轴枝晶, 其余各层的微观结构依次由垂直柱状枝晶和变向柱 状枝晶组成(图10),包括枝晶状α-Mg相,枝晶间共晶 (α-Mg相和β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相)和一些分散的η-Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>相, 发现力学性能呈现明显的各向异性(表4<sup>[13,41,44-52,61]</sup>)。 Klein等<sup>[51]</sup>使用AZ61A Mg合金可以成功制造没有大 裂纹和很少孔隙的沉积物,显微组织均匀,以等轴晶 粒为主;CMT AZ61A 合金试样中同时存在α-Mg相、 共晶( $\alpha$ -Mg相和β-Mg<sub>12</sub>Al<sub>17</sub>相)、Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>相及富锌相。 合金的力学性能基本各向异性(见表4),其力学性能 要优于铸造试样,但低于锻造试样的力学性能。Bi 等<sup>[52]</sup>对通过CMT工艺制备的AZ91镁合金直壁的组 织和力学性能进行研究,通过规划CMT工艺扫描路 线,样品层间连接良好,未发现明显缺陷,具有多层结 构的试样由不同尺寸的等轴晶粒组成。基于CMT工 艺制备的试样比传统的铸造合金具有更好的性能,可 以使熔池中的温度分布更加均匀,显著细化镁合金沉 积层的晶粒。

另外,镁合金WAAM过程中由于镁合金熔沸点 区间较小,若热输入过高,会导致镁的蒸发,因此要合 理地控制热输入,Graf等<sup>[63]</sup>对CMT工艺制备AZ31镁 合金过程中丝材进给速度(2.5~5.0 m/min)和焊接 路径方向(单向或连续)对直壁温度演变的影响进行 数值模拟分析,研究发现,模拟与实验的所有温度曲



图 9 CMT AZ31 镁合金微观结构<sup>[48]</sup> (a)熔合线周围的微观结构形态;(b)析出物的 EDS 分析结果;(c)熔合区的微观结构形态;(d)线扫描分析结果 Fig. 9 Microstructures of CMT AZ31 magnesium alloy<sup>[48]</sup> (a)microstructure morphology around fusion line;(b)EDS analysis results of precipitates;

(c)microstructure morphology around fusion mic, (b)EDS analysis results of precipitates, (c)microstructure morphology of fusion zone; (d)line scanning analysis results

线之间保持一致性,从而可以很好地预测增材制造过 程中的温度演变,这对WAAM 镁合金很重要,有利 于指导设定合理的工艺参数以减少镁元素的蒸发及 氧化。

从表3可以看出,对于镁合金WAAM的研究主要 集中在AZ系的镁合金,这主要是由于镁合金的丝材 难以制备,目前镁合金的丝材通常用作镁合金的焊 接,由于这些丝材不是专门为增材制造目的而设计 的,它们的性能是有限的。姚巨坤等<sup>[52]</sup>在电弧增材再 制造工艺与组织性能研究中,采用CMT工艺在送丝 速度13 m/min、沉积速度1.4 m/min制备出耐磨性与 母材相当、晶粒明显细化的WE-33M(主要元素成分 为:Mg-3.99Al-0.81Zn-0.39Mn)镁合金沉积层,Al, Mn等合金元素的添加可以有效提高沉积层合金化, 促进了沉积层晶粒细化,加上电弧压力的搅拌,合金 元素更均匀地分布在沉积层中。相比之下,通过开发 特定成分的WAAM镁合金对于增材制造来说具有更 为广阔的应用前景。

## 3.4 等离子体电弧增材制造

等离子体电弧增材制造(PAW)与GTAW具有相似之处,它们都使用非消耗性的钨电极在惰性保护气

体下与工件形成电弧,但钨电极从GTAW的保护气体喷嘴中伸出(图6(b)),而凹进PAW的孔气体喷嘴中(图6(d))。PAW是一种高能量密度的工艺,通过在钨电极和金属之间建立的狭窄等离子弧加热金属,从而熔化并连接金属<sup>[64-65]</sup>。

PAW 中气体分为两部分,其一是钨电极与内部 喷嘴之间的气体,气体被电离为等离子气体,在电极 和工件之间引发等离子弧,另一部分是内部喷嘴与 外 部 喷 嘴 之 间 的 惰 性 保 护 气 体,以保 护 沉 积 金属<sup>[64]</sup>。

镁的弹性模量比其他金属更接近天然骨的弹性 模量,可以减少应力屏蔽现象;此外,镁的分解对人 体无害,因为它是人体必需的元素,其分解产物很容 易通过尿液排出体外。AZ91D可以通过PAW工艺 制备样品,图11为PAW工艺制备AZ91D镁合金的 工艺窗口,在中等电弧电流(30~40 A)和相对较低 的送丝速度(<160 mm/min)工艺参数下制备的样 品效果最好。与挤压丝材微观组织相比,PAW AZ91D 镁合金构件中高密度的第二相粒子 Al<sub>5</sub>Mg<sub>11</sub>Zn<sub>4</sub>分散均匀,第二相粒子具有腐蚀屏障作 用,因此,PAW AZ91D镁合金构件具有良好的耐蚀



图 10 CMT AZ31薄壁纵向界面的光学显微照片<sup>[50]</sup> (a)顶层;(b)~(c)顶层高倍;(d)中间层;(e)底层 Fig. 10 Optical micrographs of thin-walled longitudinal interfaces of CMT AZ31<sup>[50]</sup> (a)top layer;(b)-(c)top layer high-magnification;(d)middle layer;(e)bottom layer

#### 表4 WAAM 镁合金的力学性能

Table 4 Mechanical properties of WAAM magnesium alloys

Magnesium alloy	Process type	Mechanical property								
		Horizontal direction			Longitudinal direction			Hardness(HV)		Ref
		YS/MPa	UTS/MPa	EL/%	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%	Z-axis	X-axis	-
AEX11	CMT	_	233	5.2	_	243	4.5	_	_	[13]
AZ31	GTAW	$109.1 \pm 17.9$	$222.9 \pm 5.4$	$20.26 \pm 3.79$	94.7 $\pm$ 2.0	$190.7\!\pm\!23.3$	$13.82 \pm 3.98$	_	_	[41]
AZ80M	GTAW	$146 \pm 46.7$	$308 \pm 6.5$	$15\pm0.5$	$119 \pm 13.4$	$237 \pm 6.3$	$12 \pm 0.7$	74	—	[44-47]
AZ31B	GMAW	95	239	21	—	_	_	_	—	[48]
AZ31	CMT	109	243	23	104	242	21	57	—	[49]
AZ31	CMT	71.2±4.5	$151.9 \pm 12.9$	7.54±1.32	131.6±4.2	210.5±3.5	$10.55 \pm 1.61$	64.6	64.1	[50]
AZ61A	CMT	$104.4 \pm 1.6$	$264.1 \pm 1.8$	$15.4 \pm 0.7$	99.2 $\pm$ 1.7	$256.4 \pm 10.1$	$15.3 \pm 3.5$	$58\pm1$	$58 \pm 1$	[51]
AZ91	CMT	—	$245.2 \pm 1.0$	$16.3 \pm 1.0$	_	$250.3 \pm 2.6$	$17.5 \pm 1.6$	$77.2 \pm 2.5$	75.1 $\pm$ 2.5	[52]
AZ31	CMT	$85.4 \pm 3.0$	$225.7 \pm 12.1$	28.3±2.0	$125.9 \pm 5.0$	$210.5 \pm 18.2$	$17.2 \pm 4.2$	_	_	[61]

性,EIS结果也显示,PAW工艺生产的AZ91D镁合金 比铸造的AZ91D镁合金具有更高的耐蚀性。PAW 工艺制造 AZ91D 镁合金在生物医学方面具有巨大的 应用潜力<sup>[53-54]</sup>。

190

Printing speed/(mm·min<sup>-1</sup>) 170 150 130 Printing window 110 Optimal printing 90 parameter Excessive deposit 70 20 30 40 50 Current/A

图 11 AZ91D 镁合金 PAW 工艺窗口<sup>[53]</sup> Fig. 11 PAW process window of AZ91D magnesium alloy<sup>[53]</sup>

综上所述,WAAM成形件的力学性能在很大程 度上取决于其微观组织。在WAAM 镁合金过程中, 可以通过控制电弧电流、送丝速度、沉积速度等参数 来改变构件内部显微组织的取向、大小和形态等。如 表2所示,各种WAAM工艺成形镁合金的相组织种 类与铸态合金中的第二相几乎变化不大,只是相的分 布、大小发生了变化,相的分布更均匀,尺寸更细小, 从而成形件的力学性能要优于铸态合金的力学性能。 另外,增材制造镁合金的微观组织与各种工艺的特性 也有很大关系,CMT模式下较低功率输入对于成形 过程中熔滴过渡具有更精确的控制,这为高效率地制 造组织性能优异的镁合金提供了解决方法,降低了镁 合金组织中引入氧化夹杂的风险。但是,由于CMT 工艺特性,丝材充当电极,对丝材的质量具有很高的 要求,丝材容易造成电弧的不稳定性,容易导致成形 过程中断。而GTAW和PAW工艺采用非熔化极, 成形过程中电弧稳定,但是这两种方法的丝材送进方 向对沉积层的微观组织有显著影响,这就使得成形过 程的合理规划变得更加复杂。

#### 4 结束语

随着增材制造技术在航空航天、武器装备等领域 不断取得重要进展,镁合金 WAAM 技术也得到了广 泛的关注,但相对于其他钛合金、铝合金、镍基合金 等,镁及镁合金WAAM技术在基础理论和应用技术 方面至今还处于起步阶段,还有众多的科学问题需要 深入研究,实现增材制造镁合金产品的产业化还有很 长的路要走。目前存在的问题以及今后主要的研究 方向如下。

(1)镁合金丝材种类偏少,主要为AZ系合金类丝 材。这归因于镁合金密排六方结构,室温下滑移系较 少,其丝材难以制备,但随着WAAM镁合金技术的发 展,对高性能镁合金WAAM的需求定会越来越大,特 别是对于高性能镁稀土合金 WAAM 的需求,高性能 镁稀土合金相较于普通镁合金材料,其在添加稀土 后,具有强度高、韧性好、耐热耐蚀等显著优势,解决 了制约镁合金材料广泛应用的关键问题。基于此,对 丝材的制备工艺问题应得到足够的重视,开发适合于 高性能WAAM镁合金的丝材有着重要意义。

(2)解决镁合金 WAAM 过程中的形性可控。在 WAAM 过程中, 控形与控性是 WAAM 中的关键指 标,即宏观控形和微观控性,宏观控形主要指控制 WAAM过程中镁合金部件的翘曲变形、开裂、飞溅 等;微观控性主要指控制部件的孔隙率、相变、晶粒尺 寸等。对镁合金 WAAM 的研究可以发现,最佳的热 输入条件有利于改善镁合金 WAAM 构件的宏观结 构、微观组织和力学性能。通过控制送丝速度、沉积 速度、电流大小等工艺参数从而改善热输入条件,以 获得良好的宏观结构,这有利于整体构件的成型。热 输入对微观结构的晶粒大小有很大的影响,不同层结 构的晶粒大小存在差异,而微观组织决定着整体构件 的力学性能。在镁合金 WAAM 过程中,其熔池较小, 理论上,小的熔池冷却速度快,镁合金在强非平衡态 下凝固,这将影响晶粒的大小,影响了力学性能。解 决镁合金 WAAM 过程中的控形与控性,需要实现材 料性能-增材设备-结构设计-增材工艺的一体化调控 与优化。

(3)通过辅助工艺来优化电弧增材制造镁合金构 件的性能。辅助工艺部分方法可以从根本上改变当 前电弧增材制造技术中存在的一些问题,这对于电弧 增材制造的发展十分必要。如后处理是保证电弧增 材制造构件性能的一种重要辅助工艺,通常用于减低 残余应力及变形、细化晶粒、增强机械强度与硬度,常 见的后处理有热处理、喷丸和超声冲击强化等。今 后,需研究通过辅助工艺优化电弧增材制造镁合金构 件,以减少缺陷和提高性能。

(4) 推进镁合金 WAAM 的开发应用。镁合金是 目前世界上最轻的结构材料,采用镁合金生产零部 件,可减轻结构质量,降低能源消耗,减少污染物排放 等,WAAM作为最前沿、最有潜力的3D打印技术,研 究人员正在将WAAM应用于镁合金,以克服传统制 造难以实现的需求。目前,镁合金WAAM的研究主 要是针对AZ系镁合金,镁合金(如AZ31)绝对强度低 (低于250 MPa), 难以满足如航天类构件的力学性能 指标要求,而对于其他镁合金的研究尚处空白,对于 高性能镁合金 WAAM 的开发具有重要甚至颠覆的意 义,需要科研人员的共同努力。

#### 参考文献

- 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京:科学出版社, 2007.
   DING W J. Science and technology of magnesium alloys [M].
   Beijing: Science Press, 2007.
- [2] 代晓腾,马鸣龙,张奎,等. Ce对铸态 Mg-6Zn 合金组织与导热 性能的影响[J]. 材料工程,2020,48(1):92-97.
  DAIXT, MAML, ZHANGK, et al. Effect of Ce on microstructure and thermal conductivity of as-cast Mg-6Zn alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2020,48(1):92-97.
- [3] 李芳,管仁国,铁镝,等.我国先进镁合金材料产业2035发展战略研究[J].中国工程科学,2020,22(5):76-83.
  LI F, GUAN R G, DIE D, et al. Development strategies for China's advanced magnesium alloy industry toward 2035 [J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(5):76-83.
- [4] 吴波,宋令慧,娄欢,等. AZ31B 镁合金压-压循环载荷下变形 行为及变形机制演化[J]. 材料工程,2022,50(12):160-168.
  WUB, SONG L H, LOU H, et al. Deformation behavior and deformation mechanism evolution of AZ31B magnesium alloy under compression-compression cyclic loading [J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(12): 160-168.
- [5] 张连腾,陈乐平,徐勇,等. Mg-9Al-3Si-0.375Sr-0.78Y 合金的 热变形行为及本构模型[J]. 材料工程,2021,49(2):88-96.
  ZHANG L T, CHEN L P, XU Y, et al. Hot deformation behavior and constitutive equation of Mg-9Al-3Si-0.375Sr-0.78Y alloy
  [J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(2):88-96.
- [6] 韩启飞,符瑞,胡锦龙,等.电弧熔丝增材制造铝合金研究进展
  [J]. 材料工程,2022,50(4):62-73.
  HAN Q F, FU R, HU J L, et al. Research progress in wire arc additive manufacturing of aluminum alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(4):62-73.
- [7] 耿鹏,陈道兵,周燕,等. 增材制造智能材料研究现状及展望
  [J]. 材料工程, 2022, 50(6): 12-26.
  GENG P, CHEN D B, ZHOU Y, et al. Research status and prospect of additive manufacturing of intelligent materials [J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(6): 12-26.
- [8] SHAH A, ALIYEV R, ZEIDLER H, et al. A review of the recent developments and challenges in wire arc additive manufacturing (WAAM) process[J]. Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2023, 7(3): 97.
- [9] CUNNINGHAM C R, FLYNN J M, SHOKRANI A, et al. Invited review article: strategies and processes for high quality wire arc additive manufacturing [J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 672-686.
- [10] KNEZOVIC N, TOPIC A. Wire and arc additive manufacturing (WAAM) -a new advance in manufacturing [C] //International Conference "New Technologies, Development and Applications". Cham: Springer, 2018: 65-71.
- [11] RODRIGUES T A, DUARTE V, MIRANDA R M, et al. Current status and perspectives on wire and arc additive manufacturing (WAAM) [J]. Materials, 2019, 12(7): 1121.
- [12] 陈双,吴甲民,史玉升. 3D打印材料及其应用概述[J]. 物理, 2018,47(11):715-724.
   CHEN S, WU J M, SHI Y S. General introduction of 3D print-

ing materials and their applications [J]. Physics, 2018, 47(11): 715-724.

- [13] GNEIGER S, ÖSTERREICHER J A, ARNOLDT A R, et al. Development of a high strength magnesium alloy for wire arc additive manufacturing [J]. Metals, 2020, 10(6): 778.
- [14] FRANK S, GNEIGER S, NEUNTEUFL E. Wire based additive manufacturing of Mg alloys[C]// Proceedings of the 76th Annual IMA World Magnesium Conference. Budapest, Hungary: International Magnesium Association, 2019.
- [15] 刘莹,王炳德,王忠堂.挤压变形对镁合金组织与力学性能的 影响[J].材料热处理学报,2011,32(5):51-54.
  LIU Y, WANG B D, WANG Z T. Influence of extrusion deformation on microstructure and mechanical properties of magnesium alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(5):51-54.
- [16] 徐春杰,郭学锋,张忠明,等. 往复挤压及正挤压AZ91D镁合 金丝材的组织及性能[J]. 稀有金属材料与工程,2007(3): 500-504.
  XU C J, GUO X F, ZHANG Z M, et al. Microstructure and properties of reciprocating extruded and continuing forward extruded wire materials of AZ91D alloys [J]. Rare Metal Materials
- and Engineering, 2007(3): 500-504. [17] 郭学锋,任昉.快速凝固结合严酷变形镁合金丝的组织与性能 [J].中国稀土学报, 2010, 28(6): 671-675. GUO X F, REN F. Microstructures and mechanical properties of magnesium alloy wires prepared with rapid solidification and severe deformation [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2010, 28(6): 671-675.
- [18] 郭学锋,任昉.高强度 Mg-Zn-Y-Ce-Zr 合金细丝的制备与表征
  [J].中国有色金属学报,2011,21(2):290-295.
  GUO X F, REN F. Preparation and characterization of high strength Mg-Zn-Y-Ce-Zr alloy wires [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(2):290-295.
- [19] 郭学锋,任昉.高性能镁合金丝的制备及其弯曲性能研究[J]. 中国稀土学报,2011,29(3):259-265.
  GUO X F, REN F. Preparation and bending and straightening behaviors of magnesium alloy wires with high mechanical properties [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2011, 29 (3): 259-265.
- [20] ZHU G, WANG L, WANG J, et al. Highly deformable Mg-Al-Ca alloy with Al<sub>2</sub>Ca precipitates [J]. Acta Materialia, 2020, 200: 236-245.
- [21] LIU H, SUN C, WANG C, et al. Improving toughness of a Mg<sub>2</sub>Ca-containing Mg-Al-Ca-Mn alloy *via* refinement and uniform dispersion of Mg<sub>2</sub>Ca particles [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 59: 61-71.
- [22] 李明哲,韩富银,张长江,等. Ca微合金化 Mg-5Zn-2Al的微观 组织和力学性能研究[J]. 热加工工艺, 2022,51(18): 34-38.
  LI M Z, HAN F Y, ZHANG C J, et al. Study on microstructure and mechanical properties of Ca microalloying Mg-5Zn-2Al alloy [J]. Hot Working Technology, 2022,51(18): 34-38.
- [23] 赫国强,董晟全,梁艳峰,等.稀土Y和Ce元素对铸造Mg-Al-Zn合金组织和性能的影响[J].材料热处理学报,2019,40(3):

42-48.

HE G Q, DONG S Q, LIANG Y F, et al. Effect of rare earth Y and Ce elements on microstructure and mechanical properties of cast Mg-Al-Zn alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(3): 42-48.

- [24] NIENABER M, YI S B, KAINER K U, et al. On the direct extrusion of magnesium wires from Mg-Al-Zn series alloys [J]. Metals, 2020, 10(9): 1208.
- [25] 董长富,刘黎明,苗玉刚. 镁合金焊丝挤压成形过程挤压力的 研究[J]. 塑性工程学报,2004(3):35-38.
  DONG C F, LIU L M, MIAO Y G. Research of extruding stress in the process of extruding magnesium alloy welding wire
  [J]. Journal of Plasticity Engineering, 2004(3): 35-38.
- [26] 金文中,刘顺华,刘黎明,等. 镁合金焊丝的成形工艺及组织性能研究[J]. 金属成形工艺,2003,21(6):73-75.
  JIN W Z, LIU S H, LIU L M, et al. Research for structure, performance and shaping technical of magnesium alloys welding wire [J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2003, 21 (6):73-75.
- [27] 金文中,刘顺华,刘黎明,等. AZ61镁合金焊丝的成形工艺及 性能的研究和进展[J]. 上海有色金属,2004(1):1-4.
  JIN W Z, LIU S H, LIU L M, et al. Research of properties and shaping technology of AZ61 magnesium alloy welding wire [J].
  Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2004(1):1-4.
- [28] 李忠盛,潘复生,张静.AZ31镁合金的研究现状和发展前景
  [J].金属成形工艺,2004,22(1):54-57.
  LIZS, PANFS, ZHANG J. Present research status and development prospect of AZ31 magnesium alloy [J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2004, 22(1): 54-57.
- [29] 王冰. 热挤压法制备镁合金焊丝及其焊接接头分析[D]. 西安: 西安理工大学, 2007.
  WANG B. Magnesium alloy welding wires prepared by hotextruded and welding performance [D]. Xi'an; Xi'an University of Technology, 2007.
- [30] SHAN Z H, BAI J, FAN J F, et al. Exceptional mechanical properties of AZ31 alloy wire by combination of cold drawing and EPT[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 51 (16): 111-118.
- [31] MILENIN A, KUSTRA P, BYRSKA-WOJCIK D. The physical and numerical mesoscale modeling of cold wire drawing process of hardly deformable biocompatible magnesium alloys [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2012, 57(4): 117-1126.
- [32] BAUMGART P. Drawn magnesium wire for robotic welding and for mechanical applications[C]//Magnesium: Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications. Weinheim FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH &. Co. KGaA, 2003: 968-973. https: //doi. org/10.1002/ 3527603565.ch150
- [33] 晁红颖.AZ31镁合金超细丝的冷拉拔及退火工艺研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
   CHAO H Y. Research on cold drawing and mid-annealing tech-

niques of AZ31 magnesium alloy superfine-wire [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.

- [34] 田昊洋,唐国翌,丁飞,等.镁合金丝材的电致塑性拉拔研究
  [J].有色金属,2007(2):10-13.
  TIAN H Y, YANG G Y, DING F, et al. Research on electroplastic drawing of Mg-alloy wire [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2007(2): 10-13.
- [35] 唐衡郴. 镁合金焊丝拉拔工艺及设备的研究[D]. 长春:吉林大学,2010.

TANG H B. Study on drawing technology and equipment of magnesium alloy wire [D]. Changchun: Jilin University, 2010.

[36] 陈庆强,赵志浩,王高松,等.热拉拔工艺对AZ61镁合金丝材 组织与性能的影响[J].材料与冶金学报,2018,17(2): 146-152.

CHEN Q Q, ZHAO Z H, WANG G S, et al. Effect of hotdrawn conditions on microstructure and mechanical properties of AZ61 magnesium alloy wires [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2018, 17(2): 146-152.

- [37] 金文中,刘顺华. 镁合金焊丝的热挤压-拉拔工艺及其变形机理
  [J]. 材料科学与工艺,2005(5):20-23.
  JIN W Z, LIU S H. Hot extruion-drawing technology of magnesium alloys welding wire and its deformation mechanism study
  [J]. Materials Science and Technology, 2005(5): 20-23.
- [38] 张春杰,齐超琪,赵凯,等.大型航空航天铝合金承力构件增材 制造技术[J]. 电焊机, 2021, 51(8): 39-54.
  ZHANG C J, QI C Q, ZHAO K, et al. Additive manufacturing technology for large load-carrying component of aluminum alloy in aeronautics and astronautics [J]. Electric Welding Machine, 2021, 51(8): 39-54.
- [39] 雷小伟,张毅,余巍,等.高效GTAW焊接技术发展[J]. 材料 开发与应用,2018,33(6):130-134.
  LEIXW,ZHANGY,YUW, et al. Development of advanced GTAW technology [J]. Development and Application of Materials,2018,33(6):130-134.
- [40] 肖盼,刘天模,姜丹.AZ31镁合金的研究进展[J].重庆大学学报 (自然科学版),2006(11):81-84.
  XIAO P, LIU T M, JIANG D. Research status and development of AZ31 magnesium alloy [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition),2006(11):81-84.
- [41] FANG X W, YANG J N, WANG S P, et al. Additive manufacturing of high performance AZ31 magnesium alloy with full equiaxed grains: microstructure, mechanical property, and electromechanical corrosion performance [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 300: 117430.
- [42] 施瀚超, 胡立杰, 郑涛. 电流对电弧增材制造 AZ31 镁合金成型 与组织性能的影响[J]. 铸造技术, 2018, 39(10): 2285-2288.
  SHI H C, HU L J, ZHENG T. Effects of electric current on the forming, microstructure and mechanical properties of AZ31 alloy prepared by wire arc additive manufacturing [J]. Foundry Technology, 2018, 39(10): 2285-2288.
- [43] GUO J, ZHOU Y, LIU C M, et al. Wire arc additive manufacturing of AZ31 magnesium alloy: grain refinement by adjusting pulse frequency [J]. Materials, 2016, 9(10): 823.
- [44] GUO Y Y, PAN H H, REN L B, et al. Microstructure and mechanical properties of wire arc additively manufactured AZ80M

magnesium alloy [J]. Materials Letters, 2019, 247: 4-6.

- [45] GUO Y Y, QUAN G F, JIANG Y L, et al. Formability, microstructure evolution and mechanical properties of wire arc additively manufactured AZ80M magnesium alloy using gas tungsten arc welding [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(1): 192-201.
- [46] 占宇航,郭阳阳,李章张,等.工艺参数对电弧增材制造镁合金 组织和性能的影响[J]. 热加工工艺,2022,51(19):26-29.
  ZHAN Y H, GUO Y Y, LI Z Z, et al. Effect of process parameters on microstructure and properties of magnesium alloy produced by wire arc additive manufacturing [J]. Hot Working Technology, 2022,51(19):26-29.
- [47] TAKAGI H, SASAHARA H, ABE T, et al. Materialproperty evaluation of magnesium alloys fabricated using wireand-arc-based additive manufacturing [J]. Additive Manufacturing, 2018, 24: 498-507.
- [48] ZHANG H, HU S S, WANG Z J, et al. The effect of welding speed on microstructures of cold metal transfer deposited AZ31 magnesium alloy clad [J]. Materials & Design, 2015, 86: 894-901.
- [49] 倪加明,刘思余,李志豪,等. 镁合金电弧熔丝增材成形质量控 制研究[J]. 热加工工艺, 2021, 50(13): 128-132.
  NI J M, LIU S Y, LI Z H, et al. Study on forming quality control of magnesium alloy wire arc additive manufacturing [J]. Hot Working Technology, 2021, 50(13): 128-132.
- [50] YANG X, LIU J R, WANG Z N, et al. Microstructure and mechanical properties of wire and arc additive manufactured AZ31 magnesium alloy using cold metal transfer process [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 774: 138942.
- [51] KLEIN T, ARNOLDT A, SCHNALL M, et al. Microstructure formation and mechanical properties of a wire-arc additive manufactured magnesium alloy [J]. JOM, 2021, 73(4): 1126-1134.
- [52] BI J, SHENJ Q, HU S S, et al. Microstructure and mechanical properties of AZ91 Mg alloy fabricated by cold metal transfer additive manufacturing [J]. Materials Letters, 2020, 276: 128185.
- [53] HAN S, ZIELEWSKI M, HOLGUIN D A M, et al. Optimization of AZ91D process and corrosion resistance using wire arc additive manufacturing [J]. Applied Sciences, 2018, 8(8): 1306.
- [54] HOLGUIN D A M, HAN S, KIM N P, et al. Magnesium alloy 3D printing by wire and arc additive manufacturing (WAAM)[J]. MRS Advances, 2018, 3(49): 2959-2964.
- [55] 田彩兰,陈济轮,董鹏,等.国外电弧增材制造技术的研究现状及展望[J].航天制造技术,2015(2):57-60.
  TIAN C L, CHEN J L, DONG P, et al. Current state and future development of the wire arc additive manufacture technology abroad [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2015(2):57-60.
- [56] WUBT, PANZX, DING DH, et al. A review of the wire arc additive manufacturing of metals: properties, defects and quality

improvement [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2018, 35: 127-139.

- [57] CORREIA D S, GONCALVES C V, CUNHA S S, et al. Comparison between genetic algorithms and response surface methodology in GMAW welding optimization [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 160(1): 70-76.
- [58] 姚云飞,王缪乾,方学伟,等.冷金属过渡(CMT)增材制造 2219铝合金性能[J]. 焊接, 2019(6): 53-60.
  YAO Y F, WANG M Q, FANG X W, et al. Properties of 2219 aluminum alloy additive manufactured by cold metal transfer welding process [J]. Welding and Joining, 2019(6): 53-60.
- [59] 姚巨坤,江宏亮,殷凤良. 镁合金 CMT-电弧增材再制造工艺 与组织性能研究[J]. 工具技术, 2019, 53(1): 65-69.
  YAO J K, JIANG H L, YIN F L. Study on remanufacturing process and microstructure of magnesium alloy CMT-arc additives [J]. Tool Engineering, 2019, 53(1): 65-69.
- [60] SWLVI S, VISHVAKSENAN A, RAJASEKAR E. Cold metal transfer (CMT) technology-an overview [J]. Defence Technology, 2018, 14(1): 28-44.
- [61] WANG P, ZHANG H Z, ZHU H, et al. Wire-arc additive manufacturing of AZ31 magnesium alloy fabricated by cold metal transfer heat source: processing, microstructure, and mechanical behavior [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 288: 116895.
- [62] 王蕾,唐荻,宋勇,等.双相钢组织与力学性能关系模型[C]// 第五届宝钢学术年会论文集.上海:中国金属学会,2013:1-4.
  WANG L, TANG D, SONG Y, et al. Modeling on the relationship between microstructure and mechanical property of dualphase steel [C]//Baosteel BAC. Shanghai: The Chinese Society for Metals, 2013: 1-4.
- [63] GRAF M, HALSIG A, HOFER K, et al. Thermo-mechanical modelling of wire-arc additive manufacturing (WAAM) of semifinished products [J]. Metals, 2018, 8(12): 1009.
- [64] WUCS, WANGL, RENWJ, et al. Plasma arc welding: process, sensing, control and modeling [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2014, 16(1): 74-85.
- [65] DING D H, PAN Z X, CUIURI D, et al. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015, 81(1): 465-481.

**基金项目**:国家自然科学基金(51771115,U2037601);洛阳市揭榜挂帅 重大科技创新项目(2201029A);上海交通大学大学生创新实践计划 (IPP24086)

收稿日期:2022-05-06;修订日期:2022-07-14

通讯作者:刘文才(1980—),男,研究员,博士,主要研究方向为高性能 镁合金开发及应用,联系地址:上海市闵行区上海交通大学轻合金精密 成型国家工程研究中心(200240),E-mail: liuwc@sjtu.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

**引用格式:**韩远飞,方旻翰,张亮,等. 增材制造 TiB/Ti复合材料网状组织形成与力学性能[J]. 材料工程,2024,52(2):31-39. HAN Yuanfei, FANG Minhan, ZHANG Liang, et al. Network formation and mechanical property of additive manufactured TiB/Ti composites[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(2):31-39.

# 增材制造TiB/Ti复合材料网状 组织形成与力学性能

Network formation and mechanical property of additive manufactured TiB/Ti composites

> 韩远飞<sup>1\*</sup>,方旻翰<sup>1</sup>,张 亮<sup>2</sup>,孙中刚<sup>3</sup>,黄光法<sup>1</sup>,吕维洁<sup>1</sup>
> (1上海交通大学 材料科学与工程学院 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240;2上海材料研究所 上海 3D 打印材料工程技术研究中心, 上海 200437;3 南京工业大学 材料科学与工程学院 先进材料研究院,南京 210009)
> HAN Yuanfei<sup>1\*</sup>,FANG Minhan<sup>1</sup>,ZHANG Liang<sup>2</sup>, SUN Zhonggang<sup>3</sup>,HUANG Guangfa<sup>1</sup>,LYU Weijie<sup>1</sup>
> (1 The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2 Shanghai Engineering Research Center of 3D Printing Materials, Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China; 3 Tech Institute for Advanced Materials, College of Materials Science and Technology, Nanjing Tech

> > University, Nanjing 210009, China)

摘要:采用快速凝固技术将 TiB 直接植入基体钛合金,形成一种新型超细网状结构钛基复合材料(titanium matrix composites, TMCs)粉体,并采用激光增材制造技术,制备出一种等轴网状和柱状网状组织交替分布的新型钛基复合材料,系统分析和讨论增材制造 TMCs 超常凝固网状组织形成机制与力学特性。研究发现:增材制造 TiB/Ti 复合材料网状组织(约9 μm)主要由原位自生纳米 TiB 晶须组成,呈现 B<sub>27</sub>和 B<sub>t</sub>两种晶体结构;B 元素的直接引入,易于在凝固界面形成成分过冷,不仅促使交替形成等轴网状组织和柱状网状结构,也同步细化基体晶粒尺寸,实现基体合金片层α相的等轴化。经原位力学观察分析发现,增材制造形成的原位自生纳米 TiB 网状组织结构,不仅能够抑制裂纹偏转并钝化裂纹,还将大量滑移迹线聚集于网络结构内部,并在晶界诱发高密度位错,限制材料的塑性变形,大幅度提高了复合材料的强度,增材制造 TiB/Ti 复合材料抗拉强度提高42%,伸长率保持在约10%。

关键词:增材制造;钛基复合材料;网状结构;力学性能

**doi:** 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2022. 000752

**中图分类号:** TB333; TG665 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0031-09

Abstract: TiB was planted into the matrix titanium alloy through the rapid solidification process, and the new ultrafine network reinforced titanium matrix composites (TMCs) powder was formed. Based on the laser additive manufacturing technology, a new titanium matrix composite with alternate distribution of equiaxed network and columnar network structure were creatively fabricated, the formation mechanism of the network structure was systematically discussed, and the mechanical properties of the super-solidified TMCs by additive manufacturing were tested. The results indicate that the network structure (about 9  $\mu$ m) of the additively manufactured TiB/Ti composites is mainly composed of *in-situ* nano-TiB whiskers, presenting two crystal structures of B<sub>27</sub> and B<sub>f</sub>. The direct introduction of B element is easy to form constitutional supercooling at the solidification interface. The equiaxed  $\alpha$  phases are obtained by promoting

the alternating formation of equiaxed/columnar network structure and refining the grain size. In addition, the formed nano-TiB network structure, not only inhibits the crack deflection and passivate cracks, but also confines the large number of slip lines inside the TiB network structure *via in-situ* observation, inducing high-density dislocations at the grain boundaries, which limites its plastic deformation, and greatly improves the strength of the composites. The additively manufactured TiB/Ti composites increases the tensile strength by 42%, and maintains the elongation of about 10%.

Key words: additive manufacturing; titanium matrix composites; network structure; mechanical property

难变形颗粒增强钛基复合材料(titanium matrix composites, TMCs)具有低密度、高模量和高强度以 及优异的高温性能,在航空航天、武器装备、能源动力 等领域具有广泛应用价值<sup>[1-2]</sup>。然而,受铸造、锻造和 焊接等传统制造技术的原理性制约,TMCs材料及其 构件的研发与制造难以实现复杂结构一体化近净成 形,且材料利用率低<sup>[3]</sup>。近年来,激光增材制造技术具 有独特的超高温、小熔池等超常冶金条件,形成快速 冷却的非平衡凝固条件,有助于突破传统TMCs制备 中增强体多元化、结构尺寸和复杂程度等方面的制 约,为难变形材料和构件研制提供一种新的变革性技 术途径<sup>[4-5]</sup>,已成为研制高性能TMCs的有效方法 之一。

增材制造 TMCs 的研究多集中于机械混粉式的 激光增材制造,且主要围绕选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)技术<sup>[6]</sup>,研究发现, SLM成形 TMCs的β晶粒和α'马氏体集束尺寸比基体合金(如 TC4)更细小,大角度晶界占比更高,其显微硬度和室 温/高温抗压强度均得到大幅度提高;也有研究人 员<sup>[7-9]</sup> 采用激光熔化沉积(laser melting deposition, LMD)技术,实现了B<sub>4</sub>C/TC4混合粉体的增材制造, 发现添加B<sub>4</sub>C有助于促进β晶粒由树枝晶转变为等轴 晶,且当B<sub>4</sub>C含量为3%(质量分数,下同)时,获得了 优异抗拉强度(1310 MPa)。然而,以上TMC机械混 粉法的增材制造存在两个问题:一方面,该过程极易 在基体中引入杂质元素(Fe等),增加氧含量,且高能 球磨混合方法也降低了粉体的流动性;另一方面,混 粉后的 TiB/TiC 等增强相熔点较高,难以完全被熔化 分解,会直接改变TMCs熔池的热力学行为。因此, 亟需开发一种新的复合材料粉体制备方法,解决机械 混合带来的不均匀性、杂质等问题。

本研究启迪于原位增强 TMCs制备方法,旨在 实现内嵌 TiB 增强 TMCs 粉体制备,并经激光增材 制造的一体化成形,详细研究激光增材制造 TMCs 的微观组织与力学特性,揭示网状组织形成机理与 晶粒等轴化机制,分析网状组织与拉伸性能的关联 关系,阐明增材制造 TMCs 材料在受载过程中的失 效机制。

## 1 实验材料与方法

#### 1.1 实验材料

以 98.52% 海 绵 钛 ( 纯 度 > 99.9%) 和 1.48% TiB<sub>2</sub>粉末(纯度>99.9%, 粒度 < 5  $\mu$ m, 北京兴荣源科 技有限公司) 为原料, 机械压制为自耗电极, 经真空自 耗熔炼、锻造、气雾化(EIGA 50, ALD)、粒度筛分等工 艺处理后, 获得粒度介于 53~150  $\mu$ m, 体积分数为 2.5% 的 TiB/Ti复合材料粉体, 粉体球形度较好, 如 图 1(a)所示。图 1(b), (c) 为粉体截面组织形貌, 发现 粉体内部呈现出特殊的网状结构, 单个网格直径为 2~10  $\mu$ m, 主要由细针状组织构成, 能谱结果表明, 该 细针状组织中 B元素的原子分数为 40%~60%, 与基 体 Ti 原子分数比接近 1:1, 初步断定该细针状组织为 TiB, 如图 1(d)所示。

## 1.2 实验方法

采用RC-LMD8060增材制造平台制备TiB/Ti复 合材料块体,尺寸为70 mm×30 mm×40 mm。激光 功率1500 W,扫描速度600 mm/min,送粉转速1.0 r/ min,扫描策略采用"S"形循环往复扫描。采用D8 ADVANCE Da Vinci型X射线衍射仪(XRD)表征复 合材料物相,扫描速度3(°)/min,角度(20)20°~80°,工 作电压 40 kV, 工作电流 15 mA, 采用铜靶 Kα射线。 借助 FEI Nova NanoSEM230场发射扫描电子显微镜 (SEM-EDS)以及 JEM-2100型透射电子显微镜 (TEM)对试样的显微组织进行观察。样品形貌腐蚀 剂 配比 HF: HNO3: H2O=1: 3: 10。采用 FEI Nova NanoSEM 230场发射扫描电子显微镜配备的电子背 散射衍射(EBSD)分析其晶粒形貌。EBSD样品经 电解抛光处理,电解液混合液体积配比为乙酸:高 氯酸=96:4。利用 HKL Channnel 5 软件包和 Matlab MTEX toolbox 程序包处理 EBSD 数据,初生β晶粒 重构采用 MTEX 软件包进行。在 Instron 5966 万能 拉伸试验机测试试样的室温拉伸性能,应变速率为 1×10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>。采用配有 Gatan Mtest5000S 原位拉伸 台的 Zeiss Supra 55 型扫描电子显微镜(in-situ SEM),原位观察拉伸过程中的组织演变,原位拉伸 速率为0.1 mm/min。




(a)powder morphology; (b), (c)cross-section morphologies of the powder; (d)EDS line profile of the network structure

#### 2 结果与分析

#### 2.1 组织结构

图 2 为制备的 TiB/Ti 复合材料粉体与 LMD TMCs 的 XRD 图谱。可以发现,粉体与增材制造 TMCs 均含有  $\alpha$ -Ti, TiB,未观察到 TiB<sub>2</sub>的衍射峰,表 明 Ti基体与 TiB<sub>2</sub>经完全的热力学反应形成了 TiB 增 强体。将其与 XRD 数据库文件[ $\alpha$ -Ti # 44-1294]和相 关报道<sup>[10-11]</sup>比照, $\alpha$ -Ti 的晶面(1010)<sub> $\alpha$ -Ti</sub>,(0002)<sub> $\alpha$ -Ti</sub>, (2020)<sub> $\alpha$ -Ti</sub>分别与 TiB 的晶面(201)<sub>TB</sub>,(112)<sub>TB</sub>,(201)<sub>TB</sub> 具有相等的晶面间距,导致 TiB 和 $\alpha$ -Ti 的多个衍射峰 重叠。而粉体材料与增材制造后的复合材料衍射角 2 $\theta$ 介于 41.5°~43°时,均可观察到 TiB 的弱峰,并且制 备的复合材料的衍射峰强度略高于粉体材料,表明增 材制造钛基复合材料中增强体更加稳定。

图 3 为 TiB/Ti复合材料不同方向的组织结构。 从图 3(a)可知,XOY面(上表面)形成尺寸约9 µm的 准连续等轴网状结构,其由大量团簇状分布的亚微米 和纳米 TiB晶须排列而成,形成针状和盘片状两种形 貌(图 3(b))。图 3(c)的 YOZ 面(纵截面)与 XOY 面 的网状结构形貌不同。YOZ 面形成等轴网状与柱状 树枝 网状结构两种形态,且在成形方向(BD)上交 替出现。柱状树枝 网状分布在距离熔池轮廓线两 侧约 150 µm 范围内,仅位于熔池底部或顶部区域(单



图 2 TiB/Ti粉体与LMD制备的复合材料XRD分析 Fig. 2 XRD spectra of the TiB/Ti powder and the LMDed TiB/Ti composites

层层厚为0.7 mm),而等轴网状结构则形成于熔池大 部分区域。同时发现,在BD上交替出现的网状结构, 也存在于*XOZ*面(横截面,图3(d)),柱状树枝网状结 构的初生柱状β晶为一次枝晶臂,垂直于此柱状晶的为 二次枝晶臂,纳米 TiB晶须则分布在枝晶间区域 (图3(e))。

进一步地分析 TiB 形态以及与 Ti 基体的界面状态(图 4),观察到多个宽度约 100 nm、长度数微米的 TiB 晶须(图 4(a))。一般而言,颗粒增强 TMCs 中 TiB 晶须的典型结构为 B<sub>27</sub>结构,且沿[010]方向择优 生长,形成针状特征<sup>[12-13]</sup>,TiB 界面平整光滑,界面结 合状态良好(图 4(b),(c)),良好的界面结合主要归因



图 3 增材制造 TiB/Ti复合材料的组织结构 (a),(b)XOY平面;(c)YOZ平面;(d),(e)XOZ平面 Fig. 3 Microstructures of additive manufactured TiB/Ti composites (a),(b)XOY section;(c)YOZ section;(d),(e)XOZ section



图4 增材制造 TiB/Ti 复合材料微观组织 TEM 分析 (a),(b)TiB 晶须的明场相;(c)界面高分辨图;(d)盘片状 TiB;(e)盘片状 TiB 的高分辨图和傅里叶 变换图谱所示的[010]<sub>B2</sub>//[001]<sub>B1</sub>和(200)<sub>B2</sub>//(110)<sub>B1</sub>取向关系;(f)TiB 的横截面

Fig. 4 TEM analysis of additive manufactured TiB/Ti composites

(a), (b) bright-field images of the nano-sized TiB whisker; (c) high-resolution image of the TiB-Ti interface; (d) plate-like TiB; (c) high-resolution image of the TiB-Ti interface; (d) plate-like TiB; (c) high-resolution image of the TiB-Ti interface; (d) plate-like TiB; (c) high-resolution image of the TiB-Ti interface; (d) plate-like TiB; (c) high-resolution image of the TiB-Ti interface; (d) plate-like TiB; (c) high-resolution image of the TiB-Ti interface; (d) plate-like TiB; (c) high-resolution image of the TiB-Ti interface; (d) plate-like TiB; (d) pla

(e)HRTEM image of the plate-like TiB and the corresponding fast Fourier transform (FFT) pattern indicating

 $[010]_{B_{27}} // [001]_{B_{1}}$  and  $(200)_{B_{27}} // (110)_{B_{1}}$ ; (f) cross-section view of TiB

于 TiB 的原位自生方式生长,以及差异较小的 TiB 和 Ti基体热膨胀系数。TiB 不仅在基体中表现为针状的 晶须状,同时发现有其他盘状的形态(图4(d)),盘状 TiB 的边缘不平滑,呈现阶梯状。经高分辨图片进行 傅里叶变换并进行衍射斑点标定,发现该盘片状 TiB 内同时存在 B<sub>27</sub>和亚稳态 B<sub>1</sub>两种晶格结构,两者具有 [010]<sub>B<sub>2</sub></sub>//[001]<sub>B<sub>1</sub></sub>和(200)<sub>B<sub>2</sub></sub>//(110)<sub>B<sub>1</sub></sub>的位向关系(图4 (e))。此外,两种晶格结构具有平直的界面,且内部都 含有大量的层错。正因为盘状 TiB 具有两种晶体结构,即晶体结构发生改变,使得择优生长取向产生变化,导致盘片状 TiB 的边缘并不平直。图 4(f)为 TiB 晶须的横截面,横截面近似六边形,与 B27 结构的特点吻合,内部同样含有大量层错。

由图3可知,熔池内存在等轴网状和柱状树枝网状区域。为深入研究两个区域的晶粒特点,选取典型的 YOZ 纵截面,分析等轴网状区域(熔池中部)以及

柱状树枝网状区域(熔池底部)的晶粒尺寸和取向,结 果如图 5 所示。等轴网状区域α晶粒取向呈均匀分 布,无明显的择优取向特征, $\{0001\}$ 极图显示的织构 强度为2.35(图 5(a)),柱状树枝网状区域存在柱状 初生β晶结构(图 5(c)),织构强度为4.07,高于等轴 网状区域。这是由于柱状晶内α变体选择具有规律 性,导致局部的择优取向,使得织构强度数值提高。 对等轴网状区域和树枝网状区域α相的 IPF 图应用 重构算法,获得初生β相的 IPF 图(图 5(b),(d))。可 以发现,等轴网状区域的初生β晶整体为等轴状,而 柱状树枝网状区域的初生β晶为柱状。需要指出的 是,初生β相的 IPF 图存在空白区域,这是由于重构 算法无法得到符合相邻三个晶粒变体选择关系的共 同解,即α晶粒的取向多样,无法从一个共同的初生β 相冷却得到。因而可以判断,空白区域越多,初生β 晶粒尺寸越小。这与硼元素可细化初生β晶粒的研 究结果相符<sup>[14]</sup>。同时,还可以发现,从熔池底部到熔 池中部,初生β晶粒的形貌由粗大的柱状晶转变为细 小的等轴形貌((图5(b),(d))。上述结果表明,B元 素可抑制初生β晶粒生长,促进更多初生β晶粒形核, 细化初生β晶粒尺寸,最终使得初生柱状自重发生等 轴β晶转变。



图 5 增材制造 TiB/Ti复合材料 EBSD分析

(a)等轴网状区域的 IPF 图、 $\{0001\}$  PF 图; (b)等轴网状区域重构的初生  $\beta$  晶粒 IPF 图; (c)柱状树枝网状区域的 IPF 图;

(d)柱状树技网状区域重构的初生β晶粒 IPF 图

Fig. 5  $\,$  EBSD images of additive manufactured TiB/Ti composite  $\,$ 

(a) IPF maps,  $\{0001\}$  PFs of equiaxed network structure; (b) reconstructed  $\beta$  phase maps of the equiaxed network structure; (c) IPF maps,  $\{0001\}$  PFs of columnar dendritic structure; (d) reconstructed  $\beta$  phase maps of the columnar dendritic structure

#### 2.2 初生β晶等轴化与TiB网状形成机理

图 6 为初生β晶等轴化演变过程以及 TiB 晶须网 状形成过程示意图。可以发现, TiB/Ti粉体经激光辐 照熔化后形成由液相 Ti与溶解的 TiB组成的熔池(图 6(a)),高能量激光使得熔池出现剧烈的马兰戈尼对 流<sup>[15]</sup>,导致 TiB 重新均匀分布<sup>[16]</sup>,在随后的冷却过程 中,熔池底部的冷却速度高于熔池中部,熔池底部的 温度率先达到液相线温度,初生β相开始形核生长。 而在初生β相形核凝固时, B元素的分布并未因β相的 长大而发生改变,仍然呈现出均匀分布。根据平衡凝 固理论,此时平衡凝固温度曲线 T<sub>s</sub>与温度梯度线 G没 有交点。在温度梯度的驱动下,初生β相以柱状晶形 态生长。而由于B元素在Ti基体中的溶解度极低,B 元素便聚集于液-固界面前沿,产生B元素的富集。此 时 T<sub>s</sub>与G相交,形成成分过冷区<sup>[17]</sup>。然而,此刻仍然 处于液相凝固的初始阶段,G较大,而且存在的对流效 应又会降低B元素在液-固界面前沿的聚集程度。因 此,G与T<sub>s</sub>形成的面积减小,即成分过冷区提供的形核 驱动力较小,从而无法进一步促进初生β相的形核,柱 状β晶则继续生长,并逐渐成为柱状枝晶。当熔池底 部进一步冷却后,凝固温度达到共晶点温度后便形成 共晶的TiB+β相,而TiB主要分布于β柱状枝晶的晶 界处,最终形成柱状树枝网状结构。

如图 6(b)所示,凝固结束后,G与熔体对流程度 显著降低<sup>[18-19]</sup>,使B元素在柱状树枝形貌的β晶粒边 缘重新富集,大幅提高了成分过冷度,同步为初生β晶 粒的形核提供了额外的驱动力。因此,等轴β晶粒形 核于柱状树枝β晶的尖端上部形核,随后生长成等轴 初生β晶,实现由柱状树枝β晶向等轴β晶的转变。而 当等轴晶区域(熔池中部)的剩余液相温度降至共晶 点温度后,便会发生共晶转变,TiB主要分布在β等轴 晶的晶界处,最终形成等轴网状结构。



Fig. 6 Equiaxial process of primary β grain and the formation process of the network distribution of TiB<sub>w</sub> (a)columnar dendritic network structure; (b)equiaxed network structure

#### 2.3 力学性能与原位拉伸表征

#### 2.3.1 拉伸性能

图7为增材制造TiB/Ti复合材料的拉伸应力-应 变曲线以及断口形貌,图1中a,b代表同状态下两个试 样。TiB/Ti复合材料的屈服强度(YS)、抗拉强度 (UTS)以及伸长率(EL)分别为465,627 MPa和 9.0%,其中,YS,UTS 较纯钛基体分别提高 24% 和 42%,伸长率有所下降。从拉伸断口特征(图7(b))可 以发现,TiB/Ti复合材料断口形貌呈现韧窝和团簇状 的撕裂脊(虚线)两种形貌,韧窝是由基体的断裂形 成,撕裂脊由网状结构处团簇状分布的TiB晶须拔出 或断裂产生, 韧窝具有大且深的特征, 表明材料仍具 有较好的塑性。进一步地分析增材制造网状 TiB/Ti 复合材料强化机理,可以发现,原位自生纳米 TiB 晶须 界面易于诱发位错缠结,形成高密度位错(图8(b)), 表明复合材料在承受载荷过程中,原位自生的纳米 TiB 晶须能够有效地阻碍位错的运动,主要表现为 Orowan强化机制。另外,团簇状TiB晶须与拉伸方向 平行(图8(c)),而TiB承载能力远高于基体,在受载 过程中起着载荷传递的强化效果,最终因阻碍位错运 动,诱发界面应力集中而发生断裂失效<sup>[20-21]</sup>,因此,

TiB载荷传递强化是强度提高的又一重要因素。值得 注意的是,即使在团簇状TiB晶须与拉伸方向垂直的 条件下,大量TiB晶须并未断裂,但基体萌生部分微孔 (8(d)),微孔均分布于网状结构处,在随后的受载过 程中会成为裂纹萌生与扩展的源头。此外,从晶粒尺 寸的定量化分析可以发现,B元素易于诱发柱状晶粒 向等轴晶粒转变,同步细化晶粒尺寸(图5),发挥细晶 强化效果,这也是增材制造TiB/Ti复合材料抗拉强度 提高的主要原因之一。

2.3.2 原位拉伸分析 TiB 网状结构对拉伸性能的影响

图9为增材制造 TiB/Ti复合材料原位拉伸曲线, 分析 TiB网状分布结构对拉伸性能的影响规律。选取 两个试样(试样1和试样2)进行原位拉伸实验,试样1 的拉伸停驻位置标记为 a 和 b,断裂后标记为 c 段;试 样2的拉伸停驻位置为 d,e,f 和 g,图 10 为相应原位拉 伸微观组织演化分析。由图 10(a)可知,在变形初期 阶段,拉伸试样的平行端变形较为均匀,率先观察到 滑移迹线,该滑移迹线被限制在网状结构内部,随后, 试样边缘位置出现局部颈缩(图 10(b));高倍组织可 观察到剧烈的塑性变形现象,样品出现表面褶皱和贯



图7 TiB/Ti复合材料的工程应力-应变曲线(a)与断口形貌(b)

Fig. 7 Engineering stress-strain curves(a) and fracture morphologies(b) of the composites



图 8 TiB/Ti复合材料拉伸断口侧面(ZOY面)组织结构 (a)断口观察位置;(b)TiB晶须附近高密度位错;(c)平行于拉伸方向的TiB晶须;(d)垂直于拉伸方向的TiB晶须 Fig. 8 Microstructure nearby the tensile fracture surface (ZOY section) of the TiB/Ti composites (a)observation point of the fracture;(b)high density dislocation around the TiB whiskers; (c)TiB whiskers parallel to the tensile direction;(d)TiB whiskers perpendicular to the tensile direction

穿网状结构的微裂纹,最终该试样在颈缩处断裂(图 10(c)),断口附近出现大量微裂纹。试样2在拉伸的 中间阶段出现微裂纹,裂纹初始萌生于试样边缘,扩展 方向与拉伸方向垂直,裂纹扩展路径与拉伸方向约呈 45°,并贯穿试样的下端。裂纹贯穿的区域无剧烈的塑 性变形与明显的裂纹宽化,其扩展路径的角度与最大 剪应力方向一致,其破坏形式为剪切破坏。随后,裂纹 向试样中间位置扩展的路径发生偏转,而且与拉伸方 向的夹角大致为60°(图10(d),绿色直线表示裂纹继续 扩展的路径,虚线为裂纹扩展路径的延长线,黄色实线 为网状结构)。当裂纹第一次发生偏转时,可以发现裂 纹尖端存在与扩展路径重合的网状结构(红色实线), 网状结构实现了裂纹的偏转;当裂纹尖端的网状结构 与扩展路径存在夹角时,裂纹穿过网状结构继续扩展,但其尖端的网状结构也促使裂纹发生二次偏转, 伴随着裂纹的宽化和裂尖的钝化(图10(e)~(g))。



图 9 TiB/Ti复合材料原位拉伸曲线 (a)试样1;(b)试样2 Fig. 9 In-situ tensile curves of TiB/Ti composites (a)sample 1;(b)sample 2



图 10 增材制造 TiB/Ti复合材料原位拉伸微观组织演化分析 (a)~(c)图 9(a)停驻位置 *a*,*b*和*c*微观组织;(d)~(g)图 9(b)停驻位置 *d*~*g* 微观组织

Fig. 10 Microstructural evolution of the in-situ tensile process of LMPed TiB/Ti composites

(a)-(c)microstructural features at the test position of a-c in fig. 9(a); (d)-(g)microstructural features at the test position of d-g in fig. 9(b)

# 3 结论

(1)采用快速凝固技术将 TiB 直接植入基体钛合 金,形成一种新型超细网状增强钛基复合材料粉体, 并采用激光增材制造技术,制备出一种等轴网状和柱 状网状组织交替分布的新型钛基复合材料,主要由大 量原位自生纳米 TiB 晶须构成网状结构,TiB 晶须呈

#### 现B27和Bf两种结构。

(2)液固界面富集的B元素能够引起成分过冷,导 致等轴网状结构和树枝网状结构在熔池中交替分布, B元素不仅促进初生树枝β晶向等轴β晶转变,而且可 实现片状α相的等轴化。

(3)激光增材制造形成的原位自生纳米 TiB 网状组织结构,不仅能够抑制裂纹偏转并钝化裂纹,还将

39

大量滑移迹线聚集于网络结构内部,并在晶界诱发高 密度位错,限制材料的塑性变形,大幅度提高了复合 材料的强度,增材制造TiB/Ti复合材料抗拉强度提高 42%,伸长率保持在约10%。

#### 参考文献

- [1] 杨光,王冰钰,赵朔,等.选区激光熔化3D打印钛基复合材料研究进展[J].稀有金属材料与工程,2021,50(7):2641-2651.
   YANGG,WANGBY,ZHAOS, et al. Research progress on selective laser melting 3D printing of titanium matrix composites[J].
   Rare Metal Materials and Engineering,2021,50(7):2641-2651.
- [2] 刘化强,王治涵,冯妹慧,等.激光熔化沉积原位制备三维网状 Ti6Al4V基复合材料组织与力学性能[J].中国有色金属学报, 2022,33(2):372-384.

LIU H Q, WANG Z H, FENG S H, et al. Analysis of microstructure and mechanical properties of *in-situ* synthesized Ti6Al4V matrix composites with three-dimensional network structure prepared by laser melting deposition [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 33(2): 372-384.

- [3] SINGH N, HAMEED P, UMMETHALA R, et al. Selective laser manufacturing of Ti-based alloys and composites: impact of process parameters, application trends, and future prospects [J]. Materials Today, 2020, 8: 100097.
- [4] 于群,王存山,董闯.激光增材制造Ni-Cr-Al基础合金系组织与 性能研究[J].中国激光,2022,49(14):48-59.
  YU Q, WANG C S, DONG C. Microstructure and properties of Ni-Cr-Al basic alloys fabricated by laser additive manufacturing
  [J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 48-59.
- [5] 顾冬冬,张红梅,陈洪宇,等. 航空航天高性能金属材料构件激 光增材制造[J]. 中国激光,2020,47(5):0500002.
  GUDD, ZHANGHM, CHENHY, et al. Laser additive manufacturing of high-performance metallic aerospace components[J].
  Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5):0500002.
- [6] 张韦晨,李九霄,杨冬野,等.选择性激光熔化原位自生TiB+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TC4 钛基复合材料的组织和力学性能[J]. 机械工程材料, 2021, 45(5): 67-75.
  ZHANG W C, LI J X, YANG D Y, et al. Microstructure and mechanical properties of *in-situ* synthesized TiB+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TC4 tita-nium matrix composite by selective laser melting [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2021, 45(5):67-75.
- [7] MENG X, MIN J, SUN Z, et al. Columnar to equiaxed grain transition of laser deposited Ti6Al4V using nano-sized B<sub>4</sub>C particles [J]. Composites Part B, 2021, 212: 108667.
- [8] YOLTON C. The pre-alloyed powder metallurgy of titanium with boron and carbon additions [J]. JOM, 2004, 56(5): 56-59.
- [9] LI X P, JI G, CHEN Z, et al. Selective laser melting of nano-TiB<sub>2</sub> decorated AlSi10Mg alloy with high fracture strength and ductility [J]. Acta Materialia, 2017, 129: 183-193.
- [10] PANDA K B, RAVI CHANDRAN K S. Synthesis of ductile titanium-titanium boride (Ti-TiB) composites with a betatitanium matrix: the nature of TiB formation and composite prop-

erties [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34 (6): 1371-1385.

- [11] LU W J, ZHANG D, ZHANG X N, et al. HREM study of TiB/Ti interfaces in a TiB-TiC *in situ* composite [J]. Scripta Materialia, 2001, 44(7): 1069-1075.
- [12] LU W J, ZHANG D, ZHANG X N, et al. Microstructural characterization of TiB in *in situ* synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 327(1): 240-247.
- [13] LU W J, XIAO L, GENG K, et al. Growth mechanism of *in situ* synthesized TiB<sub>w</sub> in titanium matrix composites prepared by common casting technique [J]. Materials Characterization, 2008, 59(7): 912-919.
- [14] ROY S, SUWAS S, TAMIRISAKANDALA S, et al. Development of solidification microstructure in boron-modified alloy Ti-6Al-4V-0.1B[J]. Acta Materialia, 2011, 59(14): 5494-5510.
- [15] KHAIRALLAH S A, ANDERSON A T, RUBENCHIK A, et al. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones[J]. Acta Materialia, 2016, 108: 36-45.
- [16] CAI C, RADOSLAW C, ZHANG J, et al. *In-situ* preparation and formation of TiB/Ti-6Al-4V nanocomposite *via* laser additive manufacturing: microstructure evolution and tribological behavior[J]. Powder Technology, 2019, 342: 73-84.
- [17] TAMIRISAKANDALA S, BHAT R B, TILEY J S, et al. Grain refinement of cast titanium alloys *via* trace boron addition
   [J]. Scripta Materialia, 2005, 53(12): 1421-1426.
- [18] BAIX, COLEGROVE P, DING J, et al. Numerical analysis of heat transfer and fluid flow in multilayer deposition of PAWbased wire and arc additive manufacturing [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 124: 504-516.
- [19] BERMINGHAM M J, STJOHN D H, KRYNEN J, et al. Promoting the columnar to equiaxed transition and grain refinement of titanium alloys during additive manufacturing [J]. Acta Materialia, 2019, 168: 261-274.
- [20] HUANG L J, GENG L, PENG H X, et al. Room temperature tensile fracture characteristics of *in situ* TiB<sub>w</sub>/Ti6Al4V composites with a quasi-continuous network architecture[J]. Scripta Materialia, 2011, 64(9): 844-847.
- [21] XIANG J, HAN Y F, HUANG G F, et al. Microstructural evolution in titanium matrix composites processed by multi-pass equal-channel angular pressing[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(10): 7931-7942.

基金项目:上海市"科技创新行动计划"长三角科技创新共同体领域项目(21002420200);上海市浦江人才计划(21PJD03)

收稿日期:2022-09-13;修订日期:2022-10-21

通讯作者:韩远飞(1983—),男,研究员,博士,研究方向为钛基复合材 料增材制造,联系地址:上海市闵行区东川路800号上海交通大学材料 科学与工程学院材料D楼408(200240), E-mail: hyufl@sjtu.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

**引用格式:**徐荣,王文军,祝弘滨,等.激光定向能量沉积Al-Mg-Sc-Zr修复5083-H112铝合金的组织和性能[J].材料工程,2024,52 (2):40-49.

XU Rong, WANG Wenjun, ZHU Hongbin, et al. Microstructure and properties of repaired 5083-H112 aluminum alloy by laser direct energy deposited Al-Mg-Sc-Zr[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):40-49.

# 激光定向能量沉积 Al-Mg-Sc-Zr 修复 5083-H112 铝合金的 组织和性能

Microstructure and properties of repaired 5083-H112 aluminum alloy by laser direct energy deposited Al-Mg-Sc-Zr

> 徐 荣<sup>1</sup>,王文军<sup>1,2</sup>,祝弘滨<sup>3</sup>,李瑞迪<sup>1\*</sup>,折 洁<sup>3</sup>,袁铁锤<sup>1</sup>
> (1中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083;
> 2浙江力博实业股份有限公司,浙江 绍兴 312000;
> 3中车工业研究院有限公司,北京 100070)
> XU Rong<sup>1</sup>,WANG Wenjun<sup>1,2</sup>,ZHU Hongbin<sup>3</sup>, LI Ruidi<sup>1\*</sup>,SHE Jie<sup>3</sup>,YUAN Tiechui<sup>1</sup>
> (1 State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2 Zhejiang Libo Industrial Co.,Ltd., Shaoxing 312000,Zhejiang,China; 3 CRRC Industrial Academy Co.,Ltd.,Beijing 100070,China)

摘要:激光定向能量沉积增材修复技术具有时间短、效率高、成本低、力学性能好等优点,具有很大的发展潜力。采用Al-7.5Mg-0.3Sc-0.28Zr作为修复材料对轨道交通用5083-H112铝合金进行激光修复实验,得到了致密、无缺陷的修复试 样,并对其组织和性能进行研究,探讨了激光修复铝合金的可行性。结果表明,熔合线附近过渡区可划分为修复区、部分 熔化区、热影响区和母材。修复区为完全等轴晶,由平均晶粒尺寸为4.95 µm的细晶带和18.34 µm的粗晶区组成。从修 复区到部分熔化区再到热影响区的过渡区域,Al元素含量逐渐升高,Mg元素含量逐渐下降,硬度逐渐下降,修复后母材 未被软化。由于激光增材制造技术的快速凝固,在熔合线附近的细晶带有较大的应力集中,由于较小的热输入在部分熔 化区、热影响区的残余应力较小。修复试样的屈服强度为(152±2) MPa,为母材的89.4%;抗拉强度为(305±5) MPa, 为母材抗拉强度的100%;伸长率为(15.5±0.5)%,为母材的85.2%;断裂发生在强度较弱的母材。高性能的激光修复 铝合金是可实现的,具有广泛的应用前景。

关键词:5083-H112;激光定向能量沉积;激光修复铝合金;过渡区;显微组织;拉伸性能 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000185

**中图分类号:** TG146.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)02-0040-10

Abstract: Laser repair technology has the advantages of short time, high efficiency, low cost and good mechanical properties, and has great development potential. Al-7. 5Mg-0. 3Sc-0. 28Zr was used as the repair material to conduct laser repair experiments on 5083-H112 aluminum alloy used in rail transit, and a dense and defect-free repair sample was obtained. The microstructure and properties of the sample were studied, and the feasibility of laser repair of aluminum alloy was discussed. The results show that the transition zone near the fusion line can be divided into repair zone, partial melting zone, heat affected zone and base metal. The grains in the repaired area are completely equiaxed, consisting of a fine-grained band with an average grain size of 4.95  $\mu$ m and a coarse-grained region of 18.34  $\mu$ m respectively. In the transition area from the repair zone to the partial melting zone and then to the heat affected zone, the

content of Al element gradually increases, the content of Mg element gradually decreases, and the hardness decreases gradually. The heat-affected zone and the base metal are not softened after the repair. Due to the rapid solidification of laser additive manufacturing technology, the fine-grain band near the fusion line has larger stress concentration, and the residual stress in the heat affected zone and partial melting zone is small due to the small heat input. The yield strength of the repaired sample of  $(152\pm2)$  MPa is 89.4% of the base metal, the tensile strength of  $(305\pm5)$  MPa is 100% of the base metal, and the elongation rate of  $(15.5\pm0.5)\%$  is 85.2% of the base metal. Fracture occurs in the weaker base metal. Laser repair of aluminum alloys is feasible and has broad application prospects.

**Key words**: 5083-H112; laser direct energy deposition; laser repaired aluminum alloy; transition zone; microstructure; tensile property

5083 铝合金属于 Al-Mg 合金,该合金具有高强 度,良好的塑性、耐腐蚀性和可加工性等优点,广泛应 用于航空航天、国防、轨道交通等领域[1]。随着船舶和 高速铁路运行速度和使用寿命的提高,对铝合金焊接 结构的安全性和可靠性提出了更加严格的要求<sup>[2]</sup>。然 而,铝合金在制造过程中可能会残留铸造气孔、焊接 裂纹等缺陷,而高速铁路长期运行的恶劣环境使铝合 金不可避免地受到损伤,导致出现冲击坑损伤、疲劳 裂纹、应力腐蚀裂纹等[3],关键零部件附加值高、采购 难度大,因此,直接丢弃或更换损坏的部件会造成很 大的浪费和成本支出。对受损部件进行修复,不仅提 高了资源利用率,缓解了资源短缺与资源浪费之间 的矛盾,而且减少了对环境的危害,符合我国可持续 发展战略。高效同时保持材料的断裂韧性和机械强 度是修复的关键[4]。目前,传统的合金服役损伤修 复再制造技术主要有电刷镀、钎焊、TIG焊、MIG 焊、热喷涂等,这些传统的加工制造存在技术复杂、 工艺多、生产周期长、热输入大与基体结合弱、修复 层薄等局限性[5]。改进现有的修复方法,开发新的 解决方案,可以避免直接更换损坏的部件和使用有 毒气体,降低现有技术的高能耗,从而有助于降低成 本和环境污染。

激光增材制造(laser additive manufacturing, LAM)是一种以快速凝固和逐层制造为特点的近净成 形技术,已广泛用于生产结构复杂、精细的零件。其 中,定向能沉积技术(directed energy deposition, DED)利用高能激光束照射金属粉末,通过快速熔化 和快速凝固,使熔覆材料与基体形成冶金结合,不仅 具有热集中、热输入小的特点<sup>[6-9]</sup>,并且可以获得更高 的几何精度和更好的表面质量,从而在不破坏基体材 料性能的前提下,对损坏的零件进行修复。更重要的 是,熔覆粉末材料的成分可控性,可以通过优化粉末 成分以调控显微组织,从而获得满足要求的力学性 能<sup>[10]</sup>。因此,DED 修复具有时间短、效率高、成本低、 力学性能好等优点,具有很大的发展潜力,近年来已 广泛应用于非晶合金、难熔合金、铁基合金、镍基高温 合金和钛合金的修复<sup>[11-13]</sup>。然而,铝合金的激光修复 存在挑战,由于激光反射率高,导电导热性强,激光能 量与材料表面耦合困难<sup>[14-15]</sup>。通过设计送粉方式,调 整激光功率、激光束光斑大小、送粉速率、扫描速率 等工艺参数,可以提高能量耦合。王小艳等<sup>[16]</sup>用 AlSi12作为修复材料,郭永利等<sup>[17]</sup>用 Al-2Cu作为修 复材料对7050铝合金进行激光修复实验,通过对母材 进行表面处理、优化工艺参数等方法都获得了致密、 界面结合良好的修复试样。薛蕾等<sup>[18]</sup>采用 AlSi12粉 末修复ZL104铝合金,发现气泡容易在熔池底部形核 析出,修复试样抗拉强度为189~220 MPa,达到母材 的强度。钦兰云等<sup>[19]</sup>采用 ZL114A(Al-Si-7Mg)粉末 材料激光修复ZL114A 铝合金,得到的修复件抗拉强 度为268~295 MPa,伸长率为3.3%~9.9%。

从目前对铝合金激光修复的研究可以看到,气 孔、裂纹等缺陷能够得到有效抑制,但是用于研究的 母材抗拉强度或伸长率较低,对于力学性能需求更 高的母材及熔覆材料的研究还鲜有文献报道。本工 作采用高强AlMgScZr粉末对综合力学性能较高的 5083-H112铝合金进行修复研究,对修复试样的显 微组织和力学性能进行深入分析,为激光修复技术 实现铝合金更高质量的修复以及应用提供数据 支持。

### 1 实验材料与方法

实验采用南京中科煜宸技术公司生产的 LMD8060型设备,其主要参数如表1所示。基于前期 对于DED成形铝合金的研究,设置参数为:激光功率 1600 W,扫描速度600 mm/min,扫描间距1.2 mm,层 厚0.5 mm,送粉载气量为4 L/min,保护气流量为12~ 16 L/min,送粉器转速为0.8~1.2 r/min,离焦量0。

修复用的材料为气雾化制备的AlMgScZr球形粉末(名义成分为Al-7.5Mg-0.3Sc-0.28Zr,质量分

Table 1 Main parameters of LMD8060 equipment

Type of laser	Laser power/kW	Spot diameter/mm	Maximum scanning speed/( $mm \cdot min^{-1}$ )	Protective atmosphere
Fiber laser/semiconductor laser	0-2	2.5-3	800	Ar

数/%),粒径分布为50~125 μm,平均粒径为65 μm, 流动性为0'47"04 s/50 g,空心粉率为8.31%。粉末形 貌如图1(a)所示,粉末球形度高,符合DED送粉器对 成形粉末材料的要求,且在打印过程中送粉流畅,没 有堵塞送粉管的情况(图1(b))。修复的母材为5083-H112铝合金,其化学成分及力学性能分别如表2和表 3所示。在长宽高为150 mm×100 mm×20 mm 的母 材上用电火花线切割开出通槽,如图2所示。在实验 开始之前,用表面活性剂对凹槽表面进行清理并打磨 以去除氧化层,修复用的粉末材料在烘干箱内150℃ 干燥2h。修复实验在氩气保护气氛中进行,激光扫描 路径采用平行长边的蛇形往复方式。修复实验完成 后,采用电火花线切割得到拉伸试样和显微组织表征 试样(凹槽*XOZ*截面),如图2所示。



图 1 粉末 OM 形貌图(a)及送粉器送分过程(b) Fig. 1 OM image of powder (a) and powder feeding process of powder feeder(b)

#### 表 2 母材的化学成分(质量分数/%)

Cable 2         Chemical compositions of base	material
---	----------

(0/)

$(\text{mass fraction}/\frac{1}{20})$									
Alloy	Mg	Mn	Fe	Cr	Si	Zn	Cu	Ti	Al
5083-H112	4.41	0.60	0.20	0.13	0.12	0.09	0.06	0.02	Bal

表3	母材的力学性能	

Table 3 Mechanical	l properties of base metal
--------------------	----------------------------

Allow	Yield strength/ Tensile		Flongation / %	
Alloy	MPa	strength/MPa	Elongation/ /0	
5083-H112	$170 \pm 3$	$305 \pm 10$	$17 \pm 0.2$	

用于显微组织表征的试样经镶嵌、打磨、抛光后, 用科勒试剂腐蚀 20~30 s,用于金相显微镜(OM, Leica/MeF3A)和扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 230)的观察,并采用 Image-Pro Plus 软件对 OM 图片中修复区的孔隙率进行统计;电解抛光处理后, 用于电子背散射衍射(EBSD)分析。采用 Instron 3369 型万能力学试验机在恒速 2.1 mm/min下测试室温拉 伸性能。显微硬度实验采用显微维氏硬度计(ASTM E 384-08),载荷1N,持续15 s。

## 2 结果分析与讨论

#### 2.1 修复试样的显微组织分析

图 3 为不同送粉器转速下进行修复实验得到的截 面宏观图片,可以看到,当送粉器转速为1.0 r/min和 1.2 r/min时,在界面结合处出现未熔合缺陷,而且送 粉量越大,在基体和熔覆层之间越容易形成缺陷。一 般来说,未熔合缺陷是由于未熔化的金属粉末与熔体 相混合,导致金属液体在凝固过程中无法充分填补已 成形固体之间的空隙,于是形成缺陷。当送粉器转速 减小到0.8 r/min时,基体与熔覆层结合良好,无裂纹、 未熔合等缺陷。取转速为0.8 r/min的修复样品进行 组织分析和性能测试。

图 4 为转速 0.8 r/min 修复样品的截面金相全景 及过渡区局部放大图。修复区与母材形成了良好的 冶金结合,修复区无裂纹。用 Image-Pro Plus 软件对 选中的三角修复区进行孔隙率统计,得到孔隙率为 1.2%,气孔为 5~25 μm 大小的圆形,并且大部分孔呈 弧线沿着熔池底部分布。

从修复区到基体的过渡区由于受热条件的差异, 呈现不一样的组织特点,依次可分为修复区-部分熔化



图 2 开槽及拉伸样取样方法 (a)开槽和取拉伸样示意图;(b)凹槽 XOZ 截面示意图;(c)拉伸试样尺寸

Fig. 2 Slotting and stretching sample sampling method

(a) schematic diagram of slotting and taking tensile sample; (b) schematic diagram of groove section XOZ; (c) dimensions of tensile sample



图 3 不同送粉转速修复试样的宏观图片 (a)0.8 r/min;(b)1.0 r/min;(c)1.2 r/min Fig. 3 Macro pictures of repaired samples at different feeding speeds (a)0.8 r/min;(b)1.0 r/min;(c)1.2 r/min

区-热影响区-基体。由于增材制造的凝固条件有利于 外延生长,一般情况下,显微组织中会形成大面积的 柱状晶,但由于Sc和Zr的添加,不仅提高了生长限制 因子,减缓了晶粒生长速率,而且还提供了强大的形 核粒子Al<sub>3</sub>(Sc,Zr),有利于柱状晶向等轴晶转变(columnar to equiaxed transition, CET)的实现<sup>[20]</sup>。因此, 从图4(b),(c)可以看到修复区为完全等轴晶,熔池边 界晶粒较细。当母材受到激光直接加热后,温度达到 铝合金熔点之上,部分熔化后的母材与熔化的粉末混 合,造成了这部分母材的稀释而形成部分熔化区。在 部分熔化区,晶粒形状极不规则,柱状晶和等轴晶夹 杂生长。在部分熔化区以外的母材受热的温度未达 到铝合金熔点,虽然未熔化,但可能发生晶粒长大,因 此形成热影响区。对于可热处理铝合金来说,热影响 区可能被软化而引起修复的构件性能下降,不同的材 料形成的热影响范围不一样,具体还需要依靠更细致 的显微组织表征和性能测试。

扫描电镜可以将第二相以及各个区域的显微组 织观察得更细致,如图5所示。从图5(c)可以看到,热 影响区的范围在80μm左右。此外,在修复区中有大 量的白色 Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)粒子分布(元素组成如图 6 所示)。SLM 过程的非平衡凝固条件能有效抑制 Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)的析出,而在 DED 过程中,由于冷却速度 相对较低(10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> K/s),无法有效抑制初生 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr)相的析出,导致 DED 样品中微尺度初生 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr)颗粒在整个熔池中析出。在凝固过程中,这些粒 子析出充当形核剂,可细化晶粒。此外,纳米 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr)颗粒的强化模型包括有序强化、相干强化、模量错 配强化和 Orowan 颗粒强化。纳米 Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)颗粒半 径小时以有序强化机制为主,半径大时以 Orowan 位 错环机制为主。通常情况下,颗粒越小强化效果 越大<sup>[20]</sup>。

在激光沉积铝合金过程中,有多种机制可能导致 气孔的形成:(1)高蒸气压下元素的选择性蒸发,如镁 和锌;(2)铝合金粉末较差的流动性;(3)初始粉末中 存在的截留/溶解气体,随后在DED过程中释放;(4) 粉末原料的气污染;(5)表面湍流产生的气体夹带,以 及颗粒湍流撞击熔池时的气体夹带;(6)原料粉末上 的天然氧化物;(7)熔液在凝固过程中的收缩;(8)不 稳定锁孔的坍塌<sup>[21]</sup>。从图4(a)金相截图可以看到,本



图4 0.8 r/min转速修复样品的截面OM全景及局部放大图

(a)全景图;(b)图(a)中B区域放大图;(c)图(b)中方框区域放大图;(d)图(a)中D区域放大图

Fig. 4 OM panorama of the 0.8 r/min repaired sample and local enlargement

(a)panorama imag; (b)enlarged view of area B in fig. (a); (c)enlarged view of area in the red box in fig. (b); (d)enlarged view of area D in fig. (a)



图 5 修复试样 XOZ 截面相对位置示意图(a)及图(a)中各区域 SEM 显微组织图(b)~(d) Fig. 5 Schematic diagram of XOZ cross-section of repaired sample(a) and SEM images (b)-(d) of the regions in fig. (a),(b)-(d)

试样修复区的孔隙为球形,从形态来看,很有可能是 气体形成的孔,由金属元素蒸发或者氢气析出形成。 如果孔隙来源于Mg的选择性蒸发,那么孔隙内壁将 存在残留的Mg<sup>[21]</sup>,为了研究孔隙来源于Mg选择性 蒸发的可能性,在截面上对随机球形孔隙进行了 EDS 面扫描分析,如图 6 所示,在孔的表面没有明显的 Mg 元素富集。现有的研究表明,铝合金焊缝形成的气孔为氢孔<sup>[22]</sup>,这是由于来自粉末原料、保护气体或者仪器表面残留的水分被带入熔池而形成的。由于自发形核在熔池中非常困难,氢孔一般通过非自发

形核形成<sup>[23]</sup>,而熔池底部作为形核基底帮助氢孔形核 并长大。由于激光增材制造的快速冷却速率使熔池底 部形成的氢孔来不及逃逸,被困在扫描道附近。因此, 图4中可以看到大部分孔呈弧线沿着熔池底部分布。



图 6 修复区截面孔隙的 SEM 图以及 EDS 面扫描 Fig. 6 SEM image and EDS mapping of pore in the cross-section of repaired zone

为了研究过渡区域的成分分布,对修复区-部分 熔化区和部分熔化区-热影响区进行了EDS线扫描 分析,如图7所示。图7(a)显示,在修复区过渡到部 分熔化区时,Al元素含量突然上升,而Mg元素含量 突然下降。图7(b)显示,从部分熔化区过渡到热影 响区时,Al元素含量再次突然上升,Mg元素含量也 再次突然下降。EDS线扫描的结果证实,将过渡区 划分为修复区-部分熔化区-热影响区-基体是合理 的,部分熔化区是母材和修复材料的混合区域,因此 从修复区到部分熔化区再到热影响区过渡时,主要 元素 Al含量呈台阶式上升,Mg元素呈台阶式 下降。



图 7 过渡区 EDS线扫描 (a)修复区-部分熔化区;(b)部分熔化区-热影响区 Fig. 7 EDS line scanning of transition zone

(a)repaired zone-partial melting zone; (b)partial melting zone-heat affected zone

图 8 为修复试样不同位置的 EBSD 扫描图片及晶 粒尺寸分布。可以看到,在熔合线附近的修复区,由 细晶带和粗晶区组成,这和光学显微镜以及扫描电子 显微镜观察到的结果一致。细晶区的平均晶粒尺寸 为4.95 μm,粗晶区的平均晶粒尺寸为18.34 μm。同 时可以看到,母材的显微组织由粗大的柱状晶构成, 经过修复后热影响区的晶粒有所长大。

平均取向差分布图(Kernel average misorienta-





EBSD scan in red box C;(d)IPF map corresponding to fig.(c)

tion,KAM)是由 24个相邻点组成的一个核心点,它 用来给每一个点分配一个标量值,表示它的局部取 向差。通常可以用 EBSD 得到的 KAM 图用来计算 几何位错密度,颜色从蓝色到红色意味着 KAM 值 由小到大,数值较高的地方表示缺陷密度较高或者 残余应力较大<sup>[24-25]</sup>。图 9 为过渡区域(与图 8(a), (c)相对应)的KAM图,可以看到,在熔合线附近的 细晶带有较大的应力集中,这是由激光增材制造快 速凝固引起的,在修复区粗晶区、部分熔化区、热 影响区都没有明显的应力集中,说明激光定向能 量沉积热输入量较小,不会引起母材残余应力的 形成。



图 9 过渡区KAM图 (a)对应图 8(a);(b)对应图 8(c) Fig. 9 KAM diagram of transition zone (a)corresponding to fig. 8(a);(b)corresponding to fig. 8(c)

#### 2.2 修复试样的力学性能分析

5083-H112母材和修复试样经过拉伸测试后得到的曲线如图10所示,得到的平均数据如表4所示。修 复试样的屈服强度为(152±2)MPa,为母材屈服强度 的 89.4%;抗拉强度为(305±5) MPa,达到母材抗拉 强度的 100%;伸长率为(15.5±0.5)%,为母材伸长 率的 85.2%。修复试样的拉伸性能均达到中华人民 共和国铁道行业标准(TB/T 3260.2-2011)。



## 表 4 母材、修复试样的拉伸性能以及中华人民共和国 铁道行业标准

Table 4Tensile properties of repaired samples and basemetal, and the railway industry standards of the

People's Republic of China						
Sample	Yield	Tensile	Elongation/			
Sample	strength/MPa	strength/MPa	%			
Repaired sample	$152\pm2$	$305\pm3$	$15.5 \pm 0.5$			
5083-H112	$170\pm3$	$305\pm5$	$18.2 \pm 0.2$			
ТВ/Т 3260. 2—2011	≥125	≥275	≥12			

在拉伸测试的过程中,试样断裂都发生在基体 处,如图11所示。修复件的拉伸性能与各区域组织密 切相关,是各个区域性能的综合表现。图12是过渡区 域(如红色虚线标识处)的硬度演变,将修复区与基体 的分界点作为横坐标原点。可以看出,硬度分布波动 较大,尤其是在修复区,这是由于DED的逐层增材制 造所产生的复杂的热历史。Kürnsteiner指出,DED的 本征热处理(IHT)不仅可以激发过饱和Al-Sc基体的 固态相变,实现每立方米10<sup>23</sup>个纳米沉淀的高密度,但 同时会导致已存在的沉淀相变粗,从而降低其强化 效果<sup>[6]</sup>。

从修复区-部分熔化区-热影响区+母材,硬度逐 渐下降。修复区的硬度≥110HV<sub>0.1</sub>,本研究修复所用 材料是针对激光增材制造研发的高强AlMgScZr材 料,加上固溶强化、弥散强化、细晶强化的作用,呈现 较高的强度,因此硬度值也较大。部分熔化区是母材 稀释区,硬度在90~105HV<sub>0.1</sub>之间。热影响区以及热 影响区以外的母材的硬度围绕在86.1HV<sub>0.1</sub>上下波 动,与5083-H112母材的硬度值相当。可以看出, 5083-H112母材在经过激光增材制造循环加热之后, 虽然在热影响区晶粒有一定程度的粗化,强度没有明 显地下降,在拉伸测试过程中,断裂发生在强度较弱



图 11 拉伸试样断裂位置侧面 OM 图





Fig. 12 Hardness evolution in the transition zone of repaired sample

的母材上。因此,采用 AlMgScZr 作为修复材料,DED 作为激光修复手段,可实现对 5083-H112 铝合金的高性能修复。

#### 3 结论

(1) 在适当的工艺参数下,可得到孔隙率为
1.2%、致密度高、无裂纹、界面结合佳的修复试样。
修复区气孔为5~25 μm的圆形,可能为氢气孔,并且
大部分呈弧线沿着熔池底部分布。

(2)熔合线附近的过渡区可划分为修复区-部分熔 化区-热影响区-母材。修复区全为等轴晶粒,由平均 晶粒尺寸为4.95 μm的细晶带和18.34 μm的粗晶区 组成;部分熔化区为母材被修复材料稀释的区域,等 轴晶和柱状晶夹杂生长;热影响区晶粒有一定程度的 粗化;5083-H112母材组织为粗大的柱状晶。从修复 区到部分熔化区再到热影响区,A1元素含量逐渐升 高,Mg元素含量逐渐下降。由于激光增材制造的快 速凝固,在熔合线附近的细晶带有较大的热力集中, 而由于DED技术较小的热输入,在部分熔化区、热影 响区和母材都没有明显的残余应力。

(3)修复件的屈服强度为(152±2) MPa,为母材的 89.4%;抗拉强度为(305±5) MPa,为母材的100%; 伸长率为(15.5±0.5)%,为母材的85.2%,断裂发生 在母材。各项性能指标均已达到中华人民共和国铁 道行业标准。从修复区-部分熔化区-热影响区+母 材,硬度逐渐下降,且修复件的热影响区和母材未被 软化。

#### 参考文献

- [1] 王洪仁,吴建华,王均涛,等.5083 铝合金在海水中的腐蚀电化学 行为及活性氯影响研究[J].电化学,2003,9(1):60-65.
  WANG H R, WU J H, WANG J T, et al. Corrosion electrochemical behavior of 5083 aluminum alloy in seawater and influence of active chlorine [J]. Journal of Electrochemistry,2003,9(1):60-65.
- [2] 缪唐军.船用5083铝合金焊接工艺研究[D].大连:大连理工大学,2019.

MIU T J. Research on welding process of marine 5083 aluminum alloy [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.

- [3] 王富强,袁士瑞.地铁车辆铝合金车体牵枕缓组件裂纹修复及修 后效果评价[J].铁道机车车辆,2019,39(增刊1):80-85.
  WANG F Q, YUAN S R. Crack repair and post-repair effect evaluation of aluminum alloy body stretch pillow retarding component in metro vehicle [J]. Railway Locomotive & Rolling Stock, 2019,39(Suppl 1):80-85.
- [4] VILAR R, ALMEIDA A. Repair and manufacturing of single crystal Ni-based superalloys components by laser powder deposition-a review [J]. Journal of Laser Applications, 2015, 27(Suppl 1): 17004.
- [5] 杨义成. 燃气轮机叶片激光增材修复基础研究[D]. 北京:机械科 学研究总院,2017.

YANG Y C. Basic research on laser additive repair of gas turbine blade [D]. Beijing: General Research Institute of Mechanical Sciences, 2017.

- [6] KÜRNSTEINER P, BAJAJ P, GUPTA A, et al. Control of thermally stable core-shell nano-precipitates in additively manufactured Al-Sc-Zr alloys[J]. Additive Manufacturing, 2020, 32:100910.
- [7] 姚聪,李瑞迪,袁铁锤,等.激光送粉增材制造Fe-Mn-Si基形状 记忆合金组织与性能[J].中南大学学报(自然科学版),2020,51 (11):3081-3087.

YAO C, LI R D, YUAN T C, et al. Microstructure and properties of Fe-Mn-Si based shape memory alloy by powder feeding laser additive manufacturing [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(11): 3081-3087.

[8] 李瑞迪,林泽桓,祝弘滨,等.送粉式激光增材制造Al-Mg-Sc-Zr 合金的微观组织与力学性能[J].中南大学学报(自然科学版), 2020,51(11):3055-3062.

LI R D, LIN Z H, ZHU H B, et al. Microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Sc-Zr alloy produced by powder feeding laser additive [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51 (11): 3055-3062.

[9] MOHAMMADREZA L D, AHMAD S, ALI Z, et al. A review

on additive/subtractive hybrid manufacturing of directed energy deposition (DED) process[J]. Advanced Powder Materials, 2022, 1 (4):100054..

- [10] 宫新勇.激光熔覆沉积修复TC11钛合金叶片的基础问题研究
   [D].北京:北京有色金属研究总院,2014.
   GONG X Y. Research on basic problems of repairing TC11 titanium alloy blade by laser cladding deposition [D]. Beijing: Beijing General Institute of Nonferrous Metals,2014.
- [11] OH W J, LEE W J, KIM M S, et al. Repairing additivemanufactured 316L stainless steel using direct energy deposition [J]. Optics & Laser Technology, 2019, 117:6.
- [12] SUI S, CHEN J, ZHANG R, et al. The tensile deformation behavior of laser repaired Inconel 718 with a non-uniform microstructure [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 688:480-487.
- [13] SHRESTHA S, PANAKARAJUPALLY R P, KANNAN M, et al. Analysis of microstructure and mechanical properties of additive repaired Ti-6Al-4V by direct energy deposition[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 806(6):140604.
- [14] 陈永城,张述泉,田象军,等.激光熔化沉积4045铝合金显微组 织及显微硬度[J].中国激光,2015,42(3):100-106.
  CHEN Y C, ZHANG S Q, TIAN X J, et al. Microstructure and microhardness of 4045 aluminum alloy deposited by laser melting
  [J]. Chinese Journal of Lasers,2015,42(3):100-106.
- [15] ZHANG J L, YUAN W H, SONG B, et al. Towards understanding metallurgical defect formation of selective laser melted wrought aluminum alloys [J]. Advanced Powder Materials, 2022, 1 (4):100035.
- [16] 王小艳,陈静,林鑫,等. AlSi12粉激光成形修复7050铝合金组织[J]. 中国激光,2009,36(6):1585-1590.
   WANG X Y, CHEN J, LIN X, et al. Repair of 7050 aluminum alloy structure by laser forming AlSi12 powder [J]. China Laser, 2009,36(6):1585-1590.
- [17] 郭永利,梁工英,李路. 铝合金的激光熔覆修复[J]. 中国激光, 2008,35(2):303.
  GUO Y L, LIANG G Y, LI L. Laser cladding repair of aluminum alloy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2008, 35(2):303.
- [18] 薛蕾,黄一雄,卢鹏辉,等.激光成形修复ZL104合金的组织与性能研究[J].中国表面工程,2010,23(1):97-98.
  XUE L,HUANG Y X,LU P H, et al. Study on microstructure and properties of ZL104 alloy repaired by laser forming [J]. China Surface Engineering,2010,23(1):97-98.
- [19] 钦兰云, 庞爽, 杨光, 等.激光沉积修复ZL114A 铝合金组织和力 学性能分析[J].中国激光, 2016, 43(12):1202009.
  QIN L Y, PANG S, YANG G, et al. Analysis of microstructure and mechanical properties of ZL114A aluminum alloy repaired by laser deposition [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(12): 1202009.
- [20] LI R D, WANG M B, LI Z M, et al. Developing a high-strength Al-Mg-Si-Sc-Zr alloy for selective laser melting: crack-inhibiting and multiple strengthening mechanisms [J]. Acta Materialia, 2020,193:83-98.
- [21] SVETLIZKY D, ZHENG B, BUTA T, et al. Directed energy deposition of Al 5××× alloy using laser engineered net shaping

(LENS®)[J]. Materials & Design, 2020, 192:108763.

[22] 周万盛,姚君山. 铝及铝合金的焊接[M]. 北京:机械工业出版 社,2007.

ZHOU W S, YAO J S. Welding of aluminum and aluminum alloys [M]. Beijing: China Machine Press, 2007.

[23] 王艳,耿浩然,滕新营.铸造铝、镁合金[M].北京:化学工业出版社,2007.

WANG Y, GENG H R, TENG X Y. Casting aluminum and magnesium alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.

- [24] XU R, LI R D, YUAN T C, et al. Microstructure, metallurgical defects and hardness of Al-Cu-Mg-Li-Zr alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 835:155372.
- [25] 钟振前,田志凌,杨春.EBSD技术在研究高强马氏体不锈钢氢

脆机理中的应用[J]. 材料热处理学报,2015,36(2):77-83. ZHONG Z Q, TIAN Z L, YANG C. Application of EBSD technology in the study of hydrogen embrittlement mechanism of high strength martensitic stainless steel[J]. Journal of Materials and Heat Treatment,2015,36(2):77-83.

基金项目:国家自然科学基金(U21B2073);湖南省重点研发计划 (2020WK2027);山东省自然科学基金(ZR2020ZD04)

收稿日期:2022-03-14;修订日期:2022-07-19

通讯作者:李瑞迪(1983—),男,教授,博士,研究方向为金属增材制造、 粉末快速烧结,联系地址:湖南省长沙市岳麓区中南大学粉末冶金研究 院(410083),E-mail:liruidi@csu.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

引用格式:牛玉玲,李晓峰,赵宇霞,等.激光粉末床熔融 WC-12Co硬质合金温度场模拟[J].材料工程,2024,52(2):50-59. NIU Yuling,LI Xiaofeng,ZHAO Yuxia, et al. Temperature field simulation on WC-12Co cemented carbide formed by laser powder bed fusion[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(2):50-59.

# 激光粉末床熔融WC-12Co硬质 合金温度场模拟

Temperature field simulation on WC-12Co cemented carbide formed by laser powder bed fusion

牛玉玲<sup>1</sup>,李晓峰<sup>1\*</sup>,赵字霞<sup>1</sup>,张 利<sup>2</sup>,刘 斌<sup>1</sup>,白培康<sup>1</sup>
(1中北大学 材料科学与工程学院,太原 030051;
2中北大学 机械工程学院,太原 030051)
NIU Yuling<sup>1</sup>,LI Xiaofeng<sup>1\*</sup>,ZHAO Yuxia<sup>1</sup>,
ZHANG Li<sup>2</sup>,LIU Bin<sup>1</sup>,BAI Peikang<sup>1</sup>
(1 School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2 School of Mechanical Engineering,
North University of China, Taiyuan 030051, China)

摘要:结合有限元软件ANSYS建立三维有限元热模型,利用APDL命令及生死单元方法实现对高斯热源的施加和WC-12Co硬质合金打印过程的模拟,得到WC-12Co硬质合金在激光粉末床熔融(LPBF)成形过程中的温度场分布,研究不 同工艺参数(激光功率、扫描速度)对温度场分布及熔池特征的影响。结果表明:WC-12Co硬质合金在LPBF过程成形 时,利用有限元能够有效模拟其成形过程。位于热源前部的等温线比尾部更为密集,温度梯度更大;而扫描路径终端边 缘处熔池中心的温度最高。随着激光功率的增大和扫描速度的减小,熔池宽度、深度和长度均相应增大。通过相关实验 分析不同工艺参数对晶粒尺寸的影响,发现晶粒尺寸随扫描速度的增加而减小,随激光功率的增加而增大;但过高的激 光功率会引起一定的热裂纹现象发生。

关键词:激光粉末床熔融;WC-12Co;有限元;温度场;熔池尺寸

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000947

**中图分类号:** TG135.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0050-10

**Abstract**: A three-dimensional finite element thermal model was established, combined with the finite element software ANSYS, and the simulation of applying a Gaussian heat source and the printing process of WC-12Co cemented carbide was achieved with the use of APDL commands and the birth-death unit method, and the temperature field distribution of WC-12Co cemented carbide in the laser powder bed fusion (LPBF) shaping process was finally obtained, and the effects of different process parameters (laser power, scanning speed) on its temperature field distribution and melt pool characteristics were investigated. The results show that the forming process of WC-12Co cemented carbide in LPBF process can be effectively simulated by using finite elements. In addition, the isotherms located at the front of the heat source are denser than those at the tail, with a larger temperature gradient; and the temperature in the center of the melt pool at the terminal edge of the scanning path is the highest. As the laser power increases and the scanning speed decreases, the width, depth and length of the molten pool increase accordingly. Relevant experiments were used to analyze the effect of different process parameters on grain size, and it is found that the grain size decreases with the increase of scanning speeds and increaseds with the increase of laser power; but too high laser power can cause certain thermal cracking phenomenon.

Key words: laser powder bed fusion; WC-12Co; finite element; temperature field; molten pool size

硬质合金是一种由碳化钨(WC)颗粒和金属黏结 剂(如Co,Ni,Fe)组成的复合材料<sup>[1]</sup>,具有极高的硬度 和耐磨性、良好的抗弯强度及断裂韧性等综合性能,成 为多种应用场合的首选材料,并被广泛应用于模具和 刀具中<sup>[2]</sup>。粉末冶金工艺是硬质合金的传统制备方法, 其中包括混粉、成型、烧结等过程,但是该工艺在成形复 杂零件方面具有一定的局限性。如何制备高精度、高性 能的硬质合金逐渐成为制约其发展与应用的瓶颈<sup>[3]</sup>。 激光粉末床熔融(laser powder bed fusion,LPBF)技术 是基于离散堆积原理,选用激光作为能量源,按照三维 CAD切片模型中规划好的路径在金属粉末床层进行逐 层扫描,扫描过的金属粉末经过熔化、凝固,达到冶金 结合的效果,最终获得所设计的金属零件<sup>[4]</sup>。

LPBF 作为最有潜力的增材制造成形方式,有望 解决复杂形状、高精度硬质合金成型难题。Kang 等<sup>[5]</sup>利用激光粉末床熔融技术制备了碳化钨(WC)颗 粒增强钢基复合材料。Liu等<sup>[2]</sup>通过控制原料碳化物 的 Co含量,对 LPBF 加工的 WC-Co硬质合金的微观 结构进行了全面研究,同时结合有限元来模拟不同 Co含量的WC-Co材料温度场变化。发现随着Co含 量的增加,最大冷却速率逐渐降低,促进了液体Co相 在WC颗粒之间的迁移,进而减少WC颗粒的团聚。 倪培燊等<sup>[6]</sup>采用LPBF技术制备了WC-16Co硬质合 金,发现在LPBF 打印过程中WC 晶粒生长快速且不 均匀,在试样垂直截面呈现出层状结构。杨细莲等[7] 利用 LPBF 制备了 WC/Al 基复合材料,分析了纳米 WC对其显微结构的组成、演变及其力学性能的影 响。虽然近些年学者们已对激光粉末床熔融成形 WC-Co硬质合金展开了大量的研究工作,但是制备的 硬质合金还存在翘曲、易开裂等缺陷,整体性能偏低。

不同材料的热物理特性不同,其加工过程中的温 度场分布也大相径庭,而温度场的分布对试样的微观 组织及力学性能起着决定性的作用。有限元分析是 一种模拟分析LPBF温度场的有效途径。Foroozmehr 等<sup>[8]</sup>对316L不锈钢进行有限元模拟,分析了不同的扫 描速度对熔池尺寸的影响。陶攀等<sup>[9]</sup>研究了LPBF过 程中不同线能量密度下Ti-6Al-4V温度场与熔池形貌 的变化规律,结果表明,熔池温度随能量密度增加而 增加,熔池前温度梯度较后温度梯度大,这为选择合 理的工艺参数提供了参考。Woo等<sup>[10]</sup>建立了WC 增 强H13钢复合材料LPBF 过程的三维有限元模型,研 究了分布因子、填充效率、吸收系数和比热因子等参 数对熔池几何尺寸的影响。Zhang等<sup>[11]</sup>建立了包括激 光穿透和马朗戈尼效应在内的三维有限元模型,研究 Inconel 718合金LPBF 过程中液相烧结池内的热流体 场及其对液相烧结池形状的影响。Kim<sup>[12]</sup>利用WC-Co硬质合金应力应变有限元分析,开发了一种用于预测断裂强度的脆性断裂模型,研究其微观结构特征对力学性能的影响,揭示了碳化物连续性、取向或错取向结构可能是提高材料断裂强度的重要参数。Degeneve等<sup>[13]</sup>开发了一个新的三维WC-10Co有限元模型,通过进行加载-卸载压缩循环探索其在压缩实验过程中的应力分布,在加载部分显示了WC/Co界面附近高应力值的集中。

由于粉末在激光作用下存在熔化、对流、辐射等 各种物理现象,成形过程较为复杂,对成形过程中液 相熔池尺寸的变化及温度梯度变化机制的理解有限, 目前总体研究进展较为缓慢;因此需要通过有限元仿 真模拟,研究WC-Co硬质合金从粉末颗粒转变为实体 过程中的温度变化,探索LPBF工艺参数对温度场变化 以及熔池尺寸的影响规律,从而得到最优工艺参数。

本工作以WC-12Co硬质合金为研究对象,利用 ANSYS的瞬态热分析模块,在APDL命令流模拟外 加热源的基础上,对WC-12Co硬质合金在LPBF成形 过程中的温度场进行分析,并进一步研究激光功率P 和扫描速度v对熔池形貌特征以及晶粒尺寸的影响, 为后续硬质合金液相凝固行为研究提供基础。

## 1 LPBF 过程中的热传导理论

LPBF 原理图如图1所示。激光束扫描粉末床的 上表面,能量通过辐射、对流、熔池内的流体流动、熔 化和蒸发等物理现象进行传递,粉末床中的颗粒吸收 能量,温度迅速达到熔点以上,随即粉末熔化,进而凝 固成形。





LPBF 是一个局部快速熔化以及快速冷却的过程。随着激光束的移动,零件的温度场急剧变化,材

料的物理性能等亦随之变化。对LPBF 过程温度场的 求解实质上是对非线性瞬态热传导问题的求解。

一般非线性瞬态热传导控制方程如式(1) 所示<sup>[14]</sup>。

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q$$
(1)

式中: $\rho$ 为材料密度,kg/m<sup>3</sup>;c为比热容,J/(kg·K);T 为粉末体系的温度,K;t为粉末与热源相互作用的时间,s;k为热传导率,W/(m·K);Q为单位体积内的发 热量,J。

#### 1.1 LPBF 过程中的三类边界条件

非线性瞬态热传导方程的求解实质上是对三类 边界条件问题的求解<sup>[15-16]</sup>。

第一类:粉末床内粉末上表面为保护气体,粉末 的初始温度分布为:

$$T(x, y, z)_{t=0} = T_0$$
 (2)

式中:*T*<sub>0</sub>为初始温度,K。本工作中粉末的初始温度与周围环境相同,为413K。

第二类:粉末与其基板之间的热量交换和粉末受 到来自激光束的热量传递,其方程为:

$$k_x \frac{\partial T}{\partial x} n_x + k_y \frac{\partial T}{\partial y} n_y + k_z \frac{\partial T}{\partial z} n_z = q_s(x, y, z) \quad (3)$$

式中: $n_x$ , $n_y$ , $n_z$ 为换热边界的外法线方向余弦; $q_s(x,y, z)$ 为热流密度的函数。

第三类:LPBF过程中WC-12Co硬质合金粉末以 及基板表面与保护气体之间的对流换热和时刻伴随 的辐射散热,其方程为:

$$k\frac{\partial T}{\partial n} = q - q_{\rm c} - q_{\rm r}(x, y, z) \in S \tag{4}$$

式中:n为曲面的法向量;q为输入热通量;q。为热对

流;q<sub>r</sub>为热辐射;S为模型的外表面。

在LPBF过程中, $q_c$ 和 $q_r$ 如式(5),(6)所示。

$$q_{\rm c} = h(T - T_{\rm o}) \tag{5}$$

$$q_{\rm r} = \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4) \tag{6}$$

两者结合的经验公式可以表示为[10.17]:

$$h = 2.4 \times 10^{-3} \varepsilon T^{1.61} \tag{7}$$

式中:h为表面对流换热系数, $W/(m^2 \cdot K)$ ; $\sigma$ 为玻尔兹 曼常数; $\epsilon$ 为热辐射系数。

#### 1.2 高斯热源模型

在LPBF过程中,激光束为实现材料诱导熔合的 外热源。本工作利用热流密度呈高斯分布的高斯热 源模型<sup>[18-19]</sup>来实现对WC-12Co硬质合金复合粉末的 加热,其方程为:

$$q = \frac{2AP}{\pi R^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{R^2}\right) \tag{8}$$

式中:A为激光吸收率;R为激光束半径,m;r为点到 热源中心的径向距离,m。

## 2 实验条件及仿真计算

本工作采用北京易加三维科技有限公司生产的EP-M150LPBF实验平台进行加工,在成形过程中激光扫描 方式为单向光栅式扫描,激光直径为80μm。成形所使 用的粉末为WC和Co,是经过喷雾造粒、烧结、破碎、 过筛生产的类球形复合粉末,粉末粒径为15~53μm。

## 2.1 工艺参数设置

材料的物理参数对 SLM 成形过程中温度场计算 结果的准确性有着重要影响。本工作利用 WC-12Co 硬质合金实体材料的物理属性代替其粉末状的性能, 相关的性能参数如表1 所示,实验相关的 LPBF 工艺 参数如表2 所示。

# 表1 WC-12Co硬质合金的物理性能参数

Table 1 Physical performance parameters	of WC-12Co cemented carbide
---	-----------------------------

Density/(kg•m <sup>-3</sup> )	Thermal conductivity/ $(\mathbf{W} \cdot \mathbf{m}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1})$	Specific heat capacity/ $(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$	Coefficient of thermal expansion/ $K^{-1}$	Liquidus/K
1431	90	230	$5.8 \times 10^{-6}$	1593

表 2	LPBF工艺参数
-----	----------

		Table 2	LPBF process par	ameters		
Laser power/ W	Scan speed/	Hatch spacing/	Layer thickness/	Laser spot	Abcomtivity	Ambient
	$(mm \cdot s^{-1})$	μm	μm	size/µm	Absorptivity	temperature/K
80,90,100	380,400,420,440,460	80	30	80	0.3	413

#### 2.2 有限元仿真模型

本工作利用 ANSYS WORKBENCH 软件,在建

立 SUS304 基板和 WC-12Co 粉末床三维瞬态模型的 基础上,利用瞬态热分析模块结合 ANSYS APDL 命 令的方式,实现对WC-12Co硬质合金在LPBF成形过 程中的单层单道温度场仿真计算。该模型由基板和 WC-12Co 粉末床组成,尺寸分别为1.2 mm×1.2 mm×1mm,0.84mm×0.84mm×0.03mm。模型热 源从粉末床中间开始扫描,具体方向如图2所示,激光 移动方向为X轴,材料堆积方向为Z轴。为了实现外 热源的施加以及增加计算精度,采用表面效应单元 SURF152和高阶六面体单元 SOLID90, 且对模型的 网格尺寸进行处理,粉末床的网格大小为10 µm,基 板与粉末床接触的网格尺寸为50μm。由于基板边缘 和底部远离激光扫描区域,对熔池周围的温度分布影 响较小,故将其网格划分较为稀疏,网格划分结果为: 362495个节点,195329个单元。结合 ANSYS APDL 实现外热源的施加和生死单元的控制,通过判断被加热 的WC-12Co粉末温度是否到达熔点来控制其是否 生成。



Fig. 2 Overall grid distribution

#### 2.3 边界条件及求解设置

图 3 为表面对流换热系数随温度变化图。该变化 关系 是 在 高 斯 热 源 的 基础 上,利用 ANSYS 中 的



Fig. 3 Relationship between surface convective heat transfer coefficient and temperature of WC-12Co composite powder during LPBF process

APDL命令流实现激光束对粉末的加热、熔化等过程。 通过对试件及基板表面添加对流的方式来代替在 LPBF 过程中试件和基板表面与环境之间对流损失的热 量,其中对流换热系数由式(7)得到,求解时环境温度 为413 K。

LPBF 成形方式具有能量高、温度梯度大、瞬时变 化快等特点,是典型的瞬态非线性问题。在有限元软 件对瞬态非线性问题的求解中,其步长和网格的大小 是影响求解是否收敛和求解精度的重要因素。本工 作针对不同工艺参数对步长进行调整,大小设置在 1×10<sup>-4</sup> s以下。

# 3 结果与分析

#### 3.1 扫描路径温度变化

当激光功率 P=100 W、扫描速度 v=400 mm/s 时,在激光束移动路径上等间距选取5个点(A~E), 得到激光单向扫描加工过程中各点的温度随时间的 变化关系,如图4所示,图中虚线表示WC-12Co硬质 合金的液相线(1593 K)。可知,当热源移动并首先接 近A点时,A点的温度迅速上升直至达到最大值;当 热源离开A点后,该点温度迅速下降,在此过程中, 由于存在热传导行为,对未加热区域有一定的预热 作用<sup>[20]</sup>,使得B点的温度也在不断升高,故B点最高 温度比A点高;C,D两点的最高温度基本相同,这 是由于,随着激光束的移动导热基本达到稳定。另 外, E点是路径的最后一个点且位于扫描区域的边 缘,是整个LPBF过程中的最高温度。由此得知,边 缘板的散热面积比非边缘处的散热面积少,所以热 源移动到路径边缘时得到的最高温度比在非边缘处 要高<sup>[21]</sup>。

图 5 为被加热区域中心最高温度 T<sub>max</sub>与工艺参数 变化关系。可以发现,在扫描速度一定的情况下,随





着激光功率的增大,其中心最高温度随之升高;相同 功率下,随着扫描速度的增加,中心最高温度随之降 低,且大致呈线性分布。

## 3.2 工艺参数对熔池的影响

图 6 为激光功率 100 W、不同扫描速度下激光移 动到扫描轨道中间的瞬态温度云图。在LPBF 成形过 程中,WC-12Co硬质合金复合粉末在激光束的作用下 熔化,其熔池的大小及深度影响到冷却速度的快慢, 进而影响其凝固过程及最终成品的力学性能<sup>[22]</sup>。由 于粉末熔化的速度大于凝固速度,所以熔池形状大致 呈椭圆形;且因粉末颗粒比固体的导热率低,热量传 递较慢,激光束加热区域在极短时间内被加热<sup>[23]</sup>,使 得位于热源前部的等温线比尾部更为密集,温度梯度 更大。随着扫描速度从 380 mm/s增加到 460 mm/s, 熔池尺寸逐渐减小,长度由 223.45 μm减小至 206.58 μm, 宽度由 147.01 μm减小至 127.05 μm,深度由 99.18 μm 减小至 72.95 μm。



图 6 不同扫描速度下WC-12Co硬质合金熔池分布的上表面(1)和横截面图(2) (a)v=380 mm/s;(b)v=420 mm/s;(c)v=460 mm/s

Fig. 6 Top surface(1) and cross-sectional images(2) of pool distribution of WC-12Co cemented carbide with different scanning speeds (a)v=380 mm/s;(b)v=420 mm/s;(c)v=460 mm/s 图 7 为扫描速度 v、激光功率 P 与熔池尺寸的关系曲 线。由图 7(a)可以看出,在 P=100 W 时,随着扫描速度 增加,熔池尺寸均有所减小。当扫描速度较小时,激光 与粉末表面接触时间长,使得粉末吸收更多的能量,从 而形成更多的液相并向周围扩散;随着扫描速度增加, 粉末吸收能量减少,且熔化后的液相未扩散就迅速冷却 凝固,所以熔池尺寸较小。从图7(b)可以看出,熔池的 尺寸随激光功率的增加而增加。这归结于:激光功率 的增加导致单位热源能量增加,熔池单位体积内的温 度梯度加大,温度升高,从而形成的熔池尺寸较大。



Fig. 7 Relationship between scanning speed(a), laser beam power(b) and molten pool size

#### 3.3 微观组织

为了更好地了解LPBF加工硬质合金的微观组织特征,通过对微观组织的观察和对比有限元模拟结果可以帮助理解LPBF过程中WC晶粒的生长机制以及熔池大小与晶粒尺寸的关系。图8为不同工艺参数下WC-12Co硬质合金的纵截面微观组织,小图为由Image-Pro Plus软件测量得出的对应WC晶粒尺寸分布图。从图8(a)~(c)看出,扫描速度一定时,随着激

光功率的增加,晶粒尺寸逐渐增大。在激光能量密度 较小时,冷却速率较大,熔池尺寸较小,进而获得的晶 粒尺寸较小<sup>[24]</sup>;随着激光功率增大,激光能量密度增 加,熔池的长度、宽度、深度均有一定程度的增加,产 生了更多的液相,WC晶粒呈现逐渐增大趋势;但过 高的能量密度会导致组织出现显微热裂纹现象。由 图8(d)~(f)可知,当激光功率一定时,随着扫描速度 的增加,晶粒尺寸逐渐减小。另外,较低的扫描速度会



图 8 不同工艺参数下 WC-12Co硬质合金的微观组织和 WC 晶粒度分布图 (a)P=80 W, v=400 mm/s;(b)P=90 W, v=400 mm/s;
 (c)P=100 W, v=400 mm/s;(d)P=100 W, v=380 mm/s;(e)P=100 W, v=420 mm/s;(f)P=100 W, v=460 mm/s
 Fig. 8 Microstructures of WC-12Co cemented carbide under different process parameters and WC grain size distribution maps
 (a)P=80 W, v=400 mm/s;(b)P=90 W, v=400 mm/s;(c)P=100 W, v=400 mm/s;(d)P=100 W, v=380 mm/s;
 (e)P=100 W, v=420 mm/s;(f)P=100 W, v=460 mm/s

增大熔池与凝固固体之间的温度梯度,从而产生较大的 残余应力,所以组织中出现少量的裂纹,如图8(d)所示。

#### 3.4 熔池验证

为了验证模型的正确性,利用LPBF对材料进行 单层单道实验,并且对不同激光功率和扫描速度下的 熔池宽度和深度的实验结果进行测量。图9,10分别 为不同工艺参数下单层单道轨道横截面熔池形貌的 背散射电子成像(BSE)图和能量色散X射线(EDX) 图。可以发现,熔池几何形状随扫描速度增加变得窄 而浅,随激光功率增加变得宽而深。在图9中金属基 质中存在少量WC粉末,可能是由于WC的导热系数 和熔点与Co的存在差异,导致Co粉末和不锈钢基板 表面最先熔化,熔化的Co随后与较大的WC颗粒发生 反应,所以能够看到部分未溶解的WC粉末<sup>[25]</sup>;另外, 随着扫描速度的增加,激光能量降低,WC溶解有所减 少,在图10的BSE图中也可以看到相应的WC粉末。 利用Image-Pro Plus软件测量熔池的宽度和深度,并 与模拟结果进行对比,如图11所示。可知,熔池宽度 和深度的实验值与模拟值具有相同的趋势变化,即随 着激光功率的增大和扫描速度的减小,熔池尺寸逐步 增大,且两者误差在10%以内,很好地验证了模型的 准确性和有效性。



图 9 P=100 W 时单条轨道横截面熔池形貌的 BSE(1)和 EDX 图(2)

(a)v=380 mm/s; (b)v=420 mm/s; (c)v=460 mm/s

Fig. 9 BSE images (1) and EDX plots (2) of molten pool topography of a single orbital cross-section under P=100 W

(a)v=380 mm/s;(b)v=420 mm/s;(c)v=460 mm/s

# 4 结论

(1)WC-12Co硬质合金 LPBF 成形中,由于边缘 处基板的散热面积比非边缘处的散热面积少,扫描路 径终端边缘处熔池中心的温度比在非边缘处的温度

## 要高。

(2)熔池形状大致呈椭圆形,是由于粉末熔化的 速度大于凝固速度的原因所致。由于粉末颗粒比固 体的导热率低,位于热源前部的等温线比尾部更为密 集,温度梯度更大,所以随着扫描速度的增加,最高温



图 10 v=400 mm/s时单条轨道横截面熔池形貌的BSE(1)和EDX图(2) (a)P=80W;(b)P=90W;(c)P=100W Fig. 10 BSE images(1) and EDX plots(2) of molten pool topography of a single orbital cross-section under v=400 mm/s (a)P=80W;(b)P=90W;(c)P=100W



图 11 不同工艺参数下熔池宽度(1)和深度(2)的模拟值与实验值对比 (a)v=400 mm/s,P=80,90,100 W;(b)P=100 W,v=380,420,460 mm/s Fig. 11 Comparison between simulated value and experimental value of molten pool width(1) and depth(2) under different process parameters (a)v=400 mm/s,P=80, 90,100 W;(b)P=100 W,v=380,420,460 mm/s

57

度近似呈线性减少。

(3)随着激光功率的增加,熔池的尺寸增大。由 于对流散热一定,导致其冷却速度变小,进而晶粒尺 寸进一步变大。激光功率过高,会出现一定的热裂纹 现象。随着扫描速度的增加,熔池尺寸减小,且冷却 速度增大,从而导致晶粒细化。

(4)在熔池形成的过程中,会存在少量未熔化的 WC颗粒附着在金属基板中,这可能是WC颗粒与Co 颗粒不同的导热系数及熔点所致;熔池几何形状随扫 描速度增加变得窄而浅,随激光功率增加变得宽而 深,这与模拟的结果趋势一致。

#### 参考文献

- [1] ÖHMAN M, EKH M, LARSSON F, et al. Finite element simulations of thermal residual stresses in realistic 3D WC-Co microstructures[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 85:105065.
- [2] LIU J, CHEN J, ZHOU L, et al. Role of Co content on densification and microstructure of WC-Co cemented carbides prepared by selective laser melting [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 34:1245-1254.
- [3] 刘金洋.硬质合金SLM打印过程的数值模拟及微观机理研究
   [D].广州:广东工业大学,2021.
   LIUJY. Research on numerical simulation and micro-mechanisms during selective laser melting(SLM) process of cemented carbides

[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021.

- [4] 时凯华, 咎秀颀, 张立, 等. 3D打印硬质合金的研究现状及展望
  [J]. 硬质合金, 2020, 37(1):19-29.
  SHI K H, ZAN X Q, ZHANG L, et al. Research status and prospects of 3D printing cemented carbides [J]. Cemented Carbides, 2020, 37(1):19-29.
- [5] KANG N, MA W, HERAUD L, et al. Selective laser melting of tungsten carbide reinforced maraging steel composite[J]. Additive Manufacturing, 2018, 22:104-110.
- [6] 倪培燊,陈少华,卢洋,等. SLM打印制备WC-16%Co硬质合金 工艺与样品特性研究[J]. 硬质合金,2019,36(3):177-183.
  NI P S, CHEN S H, LU Y, et al. The study on processing and sample properties of WC-16%Co cemented carbides prepared by SLM[J]. Cemented Carbides,2019,36(3):177-183.
- [7] 杨细莲,李旭东,付青峰,等. SLM成形WC/Al基复合材料的显微组织与力学性能[J]. 特种铸造及有色合金,2020,40(8): 845-850.

YANG X L, LI X D, FU Q F, et al. Effects of microstructure and mechanical properties of SLM forming WC/Al matrix composites [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2020, 40(8):845-850.

- [8] FOROOZMEHR A, BADROSSAMAY M, FOROOZMEHR E, et al. Finite element simulation of selective laser melting process considering optical penetration depth of laser in powder bed [J]. Materials & Design, 2016, 89:255-263.
- [9] 陶攀,许庆彦,李怀学,等. 钛合金激光选区熔化过程温度场有限 元模拟[C]//第六届高能束流加工技术国际会议论文集. 西安:

中国航空学会,2016:81-82.

TAO P,XU Q Y,LI H X, et al. Finite element simulation of temperature field during melting process of titanium laser selection [C]//The 6th International Conference on Power Beam Processing Technologies. Xi'an; CSAA, 2016;81-82.

- [10] WOO Y, HWANG T, OH I, et al. Analysis on selective laser melting of WC-reinforced H13 steel composite powder by finite element method[J]. Advances in Mechanical Engineering, 2019, 11(1):1-11.
- [11] ZHANG D, ZHANG P, LIU Z, et al. Thermofluid field of molten pool and its effects during selective laser melting (SLM) of Inconel 718 alloy[J]. Additive Manufacturing, 2018, 21:567-578.
- [12] KIM C S. Microstructural-mechanical property relationships in WC-Co composites[D]. Pittsburgh: Carnegie Mellon University, 2004.
- [13] DEGENEVE L, MARI D, MACHADO P V S, et al. FEM of stress partition during compression of WC-10 wt. % Co with realistic 3D morphology [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 111:106083.
- [14] 姜毅.选区激光熔化成形过程的应力场模拟及实验研究[D]. 武汉:华中科技大学,2012.
   JIANG Y. Simulation and experimental study on stress field in selective laser melting process [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology,2012.
- [15] 毕艳霞.T型接头焊接温度场与应力场的数值模拟[D].杭州: 浙江大学,2007.

BI Y X. Numerical simulation of welding temperature field and stress field of T-joint[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.

[16] 汪建华.焊接数值模拟技术及其应用[M].上海:海交通大学出版社,2003.

WANG J H. Welding numerical simulation technology and its application [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2003.

- [17] CHEW Y X, PANG J H L, BI G J, et al. Thermo-mechanical model for simulating laser cladding induced residual stresses with single and multiple clad beads [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 224:89-101.
- [18] GU D D, WANG H Q, ZHANG G Q. Selective laser melting additive manufacturing of Ti-based nanocomposites: the role of nanopowder [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 45:464-476.
- [19] CONTI P, CIANETTI F, PILERCI P. Parametric finite elements model of SLM additive manufacturing process[J]. Procedia Structural Integrity, 2018, 8:410-421.
- [20] 段成红,郝晓杰,罗翔鹏.选区激光熔化316L温度场研究[J].
   应用激光,2018,38(5):748-753.
   DUAN C H, HAO X J, LUO X P. Study on temperature field selective laser melting 316L [J]. Applied Laser, 2018, 38 (5): 748-753.
- [21] 师文庆,杨永强,黄延禄,等.选区激光熔化快速成型过程温度 场数值模拟[J].激光技术,2008,32(4):410-412.
   SHI W Q, YANG Y Q, HUANG Y L, et al. Simulation of the temperature field in rapid prototyping of selective laser melting

[J]. Laser Technology, 2008, 32(4):410-412.

[22] 边培莹, 尹恩怀.选区激光熔化激光功率对 316L 不锈钢熔池形 貌及残余应力的影响[J].激光与光电子学进展, 2020, 57(1): 137-143.

BIAN P Y, YIN E H. Effect of laser power for metal selective laser melting on morphology of 316L stainless steel molten pool and residual stress[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(1):137-143.

[23] 肖冬明,何宽芳,王迪.基于多层有限元模型的激光选区熔化多 层瞬态温度场演化规律研究[J]. 红外与激光工程,2015,44 (9):2672-2678.

XIAO D M, HE K F, WANG D. Transient temperature evolution of selective laser melting process based on multilayer finite element model[J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(9): 2672-2678.

[24] LIAN Y, GAN Z, YU C, et al. A cellular automaton finite vol-

ume method for microstructure evolution during additive manufacturing[J]. Materials & Design, 2019, 169:107672.

[25] AL-THAMIR M, MCCARTNEY D G, SIMONELLI M, et al. Processability of atypical WC-Co composite feedstock by laser powder-bed fusion[J]. Materials, 2020, 13(1):50.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52071299);国家自然科学基金 青年项目(51804280);山西省关键核心技术和共性技术研发攻关专项 (20201102009)

收稿日期:2022-11-08;修订日期:2023-08-01

通讯作者:李晓峰(1986—),男,教授,博士,研究方向为选区激光熔化、 激光熔覆特种粉末材料开发及其组织性能调控、粉末冶金特种材料开 发与研究,联系地址:山西省太原市学院路3号中北大学材料科学与工 程学院(030051),E-mail:lxf@nuc.edu.cn

# (本文责编:王 晶)

第 52 卷	第2期	材料工程	Vol. 52	No. 2
2024 年 2 月	第 60-77 页	Journal of Materials Engineering	Feb. 2024	pp. 60-77

引用格式:杨超,廖雨欣,卢海洲,等.NiTi形状记忆合金的功能特性及其应用发展[J].材料工程,2024,52(2):60-77.

YANG Chao, LIAO Yuxin, LU Haizhou, et al. Functional properties of NiTi shape memory alloys and their application development[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):60-77.

# NiTi形状记忆合金的功能特性 及其应用发展

Functional properties of NiTi shape memory alloys and their application development

杨 超<sup>1\*</sup>,廖雨欣<sup>1</sup>,卢海洲<sup>1,2</sup>,颜 安<sup>1</sup>,蔡潍锶<sup>1</sup>,李鹏旭<sup>1</sup> (1华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广州 510640;2 广东技术师范大学 机电学院,广州 510665) YANG Chao<sup>1\*</sup>,LIAO Yuxin<sup>1</sup>,LU Haizhou<sup>1,2</sup>,YAN An<sup>1</sup>, CAI Weisi<sup>1</sup>,LI Pengxu<sup>1</sup> (1 National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials,South China University of Technology,Guangzhou 510640,China;2 School of Mechatronic Engineering,Guangdong Polytechnic Normal University,Guangzhou 510665,China)

摘要:NiTi形状记忆合金(shape memory alloys, SMAs)作为一种智能材料,具有良好的超弹性、形状记忆效应和生物相容性等功能特性,被广泛应用于航空航天、医疗器械和工程建筑等领域。其中超弹性在宏观上表现为发生较大的变形仍能恢复原形状,且其远大于常见金属可恢复的弹性应变。形状记忆效应则是温度激励下奥氏体和马氏体两相的相互转变,根据宏观变形分为单程、双程和全程形状记忆效应。而NiTi SMAs的生物相容性体现在低弹性模量和低生物毒性等方面,可应用于正畸、矫正、心血管支架等医疗器件。为充分发挥NiTi SMAs 的功能,研究者们不断开发NiTi SMAs相关的智能结构。本文简要综述了近年来研究和发展 NiTi SMAs 的不同功能特性及其对应的智能结构典型应用,详细介绍和讨论了 NiTi SMAs的功能特性、关注问题和应用领域。同时,也对 NiTi SMAs 阻尼性能和储氢特性进行了阐述。最后,展望了 NiTi SMAs 在各领域应用上尚需重点关注的问题:利用增材制造技术调控微观结构实现超弹性的稳定性提升;通过建立本构模型为形状记忆效应的稳定应用提供理论指导,并进一步优化结构实现形状记忆效应的宏观放大;提高 NiTi SMAs 在不同应用领域的个性化和功能定制化,尚需大量的跨学科研究。

关键词:NiTi形状记忆合金;功能特性;智能结构 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000241

中图分类号:TG146.2<sup>+</sup>3 文献标识码:A 文章编号:1001-4381(2024)02-0060-18

Abstract: As a sort of intelligent material, NiTi shape memory alloys (SMAs) are widely used in the fields of aerospace, medical devices and construction due to their functional properties such as excellent superelasticity, shape memory effect and biocompatibility. Superelasticity is characterized by a macroscopic recovery of the original shape despite large deformations, and is much larger than the recoverable elastic strain of common metals. The shape memory effect is the mutual transformation of austenite and martensite phases under temperature excitation, which is categorized into one-way, two-way and all-round shape memory effects according to the macroscopic deformation. The biocompatibility of NiTi SMAs is reflected in the low elastic modulus and low biotoxicity, which can be used in medical devices such as orthodontics, orthopedics, and cardiovascular stents. In order to fully exploit the applications of these functional properties, researchers are developing intelligent structures based on NiTi SMAs. This paper focuses on the review of the intelligent structures' applications corresponding to the different functional properties of NiTi SMAs, and introduces and discusses functional properties, problems and application

fields. Meanwhile, damping and hydrogen storage properties of NiTi SMAs are explained in detail. Finally, this paper underlines the problems that need to be focused on and addressed in the applications of NiTi SMAs in various engineering fields: using additive manufacturing to tailoring the microstructure to achieve the stability improvement of superelasticity; providing theoretical guidance for the stable shape memory effect through the establishment of the intrinsic model, and further optimizing the structure to achieve the macroscopic amplification of the shape memory effect; as well as improving the corrosion resistance of NiTi SMAs in biological environments and the promotion of medical applications. Therefore, a great deal of interdisciplinary research is needed to promote the personalization and functional customization of NiTi SMAs in different applications.

Key words: NiTi shape memory alloys; functional property; intelligent structure

智能材料是可对光、热、电等外部刺激做出感应 和自适应的材料,形状记忆合金(shape memory alloys, SMAs)属于典型的金属智能材料<sup>[1]</sup>。以NiTi为 典型代表的SMAs从发现至今已有近百年的历史,早 在1932年瑞典科学家Olande<sup>[2]</sup>首次在AuCd合金中观 察到了马氏体随温度消长的现象。1962年,Buehler 等<sup>[3]</sup>揭示了NiTi SMAs中的"记忆"行为,即形状记忆 效应,此后,NiTi SMAs中的"记忆"行为,即形状记忆 效应,此后,NiTi SMAs的商业化应用逐步得到重视和 发展。1984年,Nakano等<sup>[4]</sup>开发出以NiTi SMAs为人 造肌肉的工业手,实现人造手的轻量化和多关节驱动的 灵活性;1996年,研究者利用NiTi SMAs的超弹性,采 用NiTi SMAs和钢筋混合的结构,修复了由于地震遭到 破坏的意大利圣乔治教堂<sup>[5]</sup>。

NiTiSMAs作为迄今商业化最成功的金属智能材 料之一<sup>[6]</sup>,是领域内的研究热点。与其他SMAs相比, NiTi SMAs不仅具有形状记忆效应(shape memory effect,SME)、超弹性(superelasticity,SE)和良好的生物 相容性(biocompatibility),还具有高阻尼、耐磨性、抗腐 蚀性和储氢能力等优点,目前在航空航天、生物医疗和 建筑等行业已有广泛应用。结构智能化、轻量化是建 筑、机械设备、医疗、能源等领域亘古不变的追求,NiTi SMAs集智能感应与驱动于一体,结构简单、驱动力大, 在上述领域有巨大的发展潜力和多元化的发展方向, 因此,探究NiTi SMAs的功能特性及其应用发展具有 重大的现实意义。本文总结了现有 NiTi SMAs 的独特 功能特性及其典型应用,旨在为一体化开展NiTi SMAs功能特性基础研究及其智能功能结构的设计开 发提供参考,打通 NiTi SMAs 功能特性研究-结构设 计-高效制备-应用拓展的全流程工艺路径。最后,展望 了NiTiSMAs未来的重点研究方向与发展趋势。

## 1 NiTi SMAs的研究概况

20世纪80年代末,美国和日本科学家首次将智能 概念引入材料和结构领域,并提出了智能材料结构的 新概念。德国航天研究中心也制定了与形状记忆合 金的智能结构发展相关的ARES计划。同样,我国也 非常重视智能结构的研究,把智能结构及其应用作为 国家高技术研究发展计划(863计划)项目课题,1991 年国家自然科学基金委员会将智能结构作为国家高 新技术研究的重点。

NiTi SMAs作为具有超弹性、形状记忆效应、优 异生物相容性的智能材料,在现代新材料和新结构的 发展中扮演着重要角色。由于NiTi SMAs的特殊功 能特性,大量研究者采用不同工艺研发并制备出与 NiTi SMAs功能特性相关的智能结构。以"NiTi SMAs"或"NiTi shape memory alloys"为研究主题,通 过Web of Science 的数据库进行检索(1992年1月1日 至2022年12月30日),获得了6944条相关的研究成 果。对比发表综述型论文共134篇(占比1.93%),研 究型论文6810篇(占比98.07%)。图1给出了检索论 文的发表年度情况,分析可知在20世纪90年代初逐 步出现NiTi SMAs相关的研究论文,之后研究论文数 量逐年递增。2018~2022五年期间,平均每年发表的 论文高达384.8篇,可见,近年来关于"NiTi SMAs"或 "NiTi shape memory alloys"主题的研究发展迅速,成



图 1 以"NiTi SMAs"或"NiTi shape memory alloys"为主题的论 文发表统计图(插图为综述与研究型论文的数量与占比图) Fig. 1 Statistical results of articles based on "NiTi SMAs" or "NiTi shape memory alloys"(the inset shows the number and proportion of review and research articles)

果涌现速度明显提高,这为NiTiSMAs的进一步工业 化和商业化应用提供了理论和数据支撑。

图 2 根据上述 6944 篇论文的主题和内容,对 NiTi SMAs 的功能特性及其应用进行了分类。由图可知, NiTi SMAs 的应用研究重点聚焦于其功能特性(形状 记忆效应、超弹性、生物相容性和阻尼性能)的开发、 使用,研究者和相关企业通过 NiTi SMAs 的功能特点 进行了结构的设计与开发,在航空航天、生物医疗和 建筑工业等领域得到了商业化应用。NiTi SMAs 的 超弹性功能应用最为广泛,已在医疗矫正和康复器 械、建筑减震、先进轴承等场景实现应用<sup>[7-9]</sup>;形状记忆 效应功能在航空航天发动机换热器、植入支架医疗器 械等领域也被应用<sup>[10-11]</sup>;良好的生物相容性使其逐步在 心脏瓣膜、骨科植入物等方面表现出应用前景<sup>[12-13]</sup>。



图 2 NiTi SMAs 的功能特性及应用领域 Fig. 2 Functional properties and application fields of NiTi SMAs

除上述主要功能特性外,部分工作对NiTi SMAs 的阻尼性能与储氢性能进行了探索性研究,NiTi SMAs阻尼能力比传统金属材料高将近一个数量级, 在建筑、桥梁、高速列车等需要减振降噪的领域备受 关注<sup>[14-15]</sup>;而NiTi SMAs储氢性能的研究与发展,逐 步成为清洁能源行业发展的关注热点<sup>[16-17]</sup>。因此,研 究者在进行NiTi SMAs功能特性研究的同时,也关注 着NiTi SMAs智能结构的设计与应用开发,实现理论 研究和产业应用的共同发展。

# 2 NiTi SMAs 的功能特性

#### 2.1 NiTi SMAs的超弹性

超弹性是NiTi SMAs中奥氏体相(austenite, A)

和退孪晶马氏体(detwinned martensite, M)在应力作 用下相互转变表现出的独特性能<sup>[18-19]</sup>。超弹性在宏观 上表现为NiTi SMAs发生较大的变形仍能恢复原形 状,应变恢复可高达8%,远大于常见金属可恢复的弹 性应变(0.2%)。图3为NiTi SMAs的超弹性应力-应 变响应图。由图3可知,NiTi SMAs处于超弹性状态 时,加载卸载过程合金的应力-应变曲线存在明显的迟 滞现象<sup>[20]</sup>,其导致NiTi SMAs具有高的能量吸收能力 和较大的变形恢复能力。因此,NiTi SMAs在建筑与 桥梁的加固、先进轴承和齿轮以及有变形量需求的医 疗器件等领域应用广泛。



图 3 NiTi SMAs 的超弹性应力-应变响应图<sup>[18-19]</sup> Fig. 3 Superelastic stress-strain diagram of NiTi SMAs<sup>[18-19]</sup>

稳定的超弹性是实现 NiTi SMAs 相关应用的重 要前提条件,如何提高 NiTi SMAs 的超弹性稳定性 是研究者关注的重点问题之一。图4是研究者们对 NiTi SMAs 微观结构及其超弹性的研究结果。2013 年, Zhang 等<sup>[21]</sup>对比研究了传统铸造和真空吸铸 Ni50 gTi49 2(原子分数,下同)的微观结构、晶粒尺寸和 压缩超弹性(图4(a)~(c))。结果表明,传统铸造 NiTi SMAs的晶粒为带状;对于真空吸铸制备的 NiTi SMAs,由于负压作用产生的吸力冲击,在凝固 过程会破坏大的枝晶并限制其生长,可以实现晶粒细 化、沉淀相细化及其均匀分布,表现出更高的抗压强 度和超弹性形变恢复率。Saedi等<sup>[22]</sup>通过对富镍的 Ni<sub>50.8</sub>Ti<sub>49.2</sub>低温时效(350 ℃/18 h)形成稳定的沉淀 相,析出强化能够增强基体提升塑性变形的临界应 力,抑制塑性变形产生,从而改善NiTi SMAs的超 弹性。富镍的 NiTi SMAs 时效处理时 Ni和 Ti 原子 相互扩散并形成小团簇,促进沉淀相的成核和生长, 同时,沉淀相与基体保持共格关系,因此通过适当的 热处理来控制沉淀相的形成和分布,可实现超弹性 的调控。

微观组织的调控有利于实现合金超弹性的提升。 2022年,Fang等<sup>[23]</sup>采用冷轧和激光表面退火的工艺 (图4(d))在Ni<sub>50.8</sub>Ti<sub>49.2</sub>中引入梯度结构,实现NiTi SMAs可调控的力学行为和显著增强的超弹性。图4 (e),(f)是梯度结构Ni<sub>50.8</sub>Ti<sub>49.2</sub>在厚度方向上的微观组 织和晶粒尺寸变化及其拉伸超弹性对比图。从图中 可知,由于激光表面退火的再结晶和晶粒生长,表层 与中心的冷轧基体存在明显的微观组织区别,梯度 结构Ni<sub>50.8</sub>Ti<sub>49.2</sub>的晶粒尺寸由外到内逐步减小;应 力-应变曲线从具有大滞后和相变应变的常规平台 型超弹性转变为具有小滞后和相变应变的近线性超 弹性,该结果表明:通过获得具有梯度变化的微观结 构,可以实现NiTi SMAs 的超弹性性能的高效调 控,这为开发高性能超弹性NiTi SMAs提供了一个 新的途径。



#### 图 4 NiTi SMAs 的典型超弹性研究结果

(a)真空吸铸原理图;图(a)对应的光学显微镜的微观结构图像和晶粒尺寸分布(b)以及压缩超弹性<sup>[21]</sup>(c);
 (d)冷轧和激光表面退火原理图;图(d)对应的TEM显微镜下的梯度结构和不同深度的晶粒尺寸分布(e)以及线性超弹性<sup>[23]</sup>(f);
 (g)选区激光熔化原理图;图(g)对应的EBSD分析得到的IPF图和纳米析出相结构的TEM显微镜图像(h)以及拉伸超弹性<sup>[26]</sup>(i)
 Fig. 4 Typical superelasticity results of NiTi SMAs

(a)schematic diagram of vacuum suction casting; corresponding optical microscope image of microstructure and grain size distribution(b), and compression superelasticity<sup>[21]</sup>(c);(d)schematic diagram of cold rolling and laser surface annealing; corresponding TEM micrographs of gradient-structured and grain size distribution at different depths(e), and linear superelasticity<sup>[23]</sup>(f);(g)schematic diagram of selected laser melting; corresponding IPF map obtained by EBSD analysis and TEM micrograph of nanoprecipitation phase structure(h) and tensile superelasticity<sup>[26]</sup>(i)

由于NiTi合金存在后续加工难度大、成本高等问题,故其增材制造工艺被逐步关注和发展。增材制造 在成型复杂形状NiTiSMAs零件的同时,其非平衡的 快速凝固过程和复杂的热历史为NiTiSMAs的微观结 构调控和功能特性研究提供了新的可能<sup>[24]</sup>,对于选区激 光熔化(selective laser melting, SLM)制备NiTiSMAs 已有了较为系统的研究<sup>[25]</sup>。2021年,Yang等<sup>[26]</sup>对SLM 制备的Ni<sub>50.4</sub>Ti<sub>49.6</sub>进行1000 ℃/1 h固溶处理和350 ℃/ 1 h时效处理(如图4(g)所示),图4(h),(i)是SLM NiTi SMAs 固溶和时效处理后的微观组织和循环拉 伸超弹性图,可知时效后获得了奥氏体基体共格的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>纳米析出相(尺寸≈10 nm),随加载次数增加, Ni<sub>50.4</sub>Ti<sub>49.6</sub>形成的位错达到饱和,超弹性可恢复应变稳 定在2.31%;这归因于Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>纳米析出相周围的应力场 有效抑制位错和残余马氏体的积累,在一定程度上改善 NiTi 合金的功能特性,这为获得高性能的NiTi SMAs, 进一步促进其应用具有重要意义。Yang等<sup>[27]</sup>还通过纳 米Ni颗粒与Ni<sub>49.4</sub>Ti<sub>50.6</sub>球磨混合得到改性的Ni<sub>50.6</sub>Ti<sub>49.4</sub> 粉末,改性的粉末在选区激光熔化过程中,激光反射率 比未改性的粉末低7.8%,制备具有有序功能域的 Ni<sub>49.4</sub>Ti<sub>50.6</sub>合金,其微观组织中有Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>纳米析出相和小 尺寸的Ti<sub>2</sub>Ni相,能有效抑制位错形成和运动,在循环压 缩过程中表现出更稳定的回复应变,该结果为选区激光 熔化工艺调控NiTi SMAs的微观结构提供了新的 策略。

#### 2.2 NiTi SMAs 的形状记忆效应

NiTi SMAs的形状记忆效应是温度激励条件下 奥氏体和马氏体之间转变的宏观表现<sup>[18,28]</sup>。图 5(a)是 NiTi SMAs随温度变化发生形状记忆效应的原理图。 由图可知,NiTi SMAs可以实现单向、双向或多种状态的形状变化,其零件可表现出折叠、弯曲、扭曲、膨 胀、收缩、表面卷曲等形状变化。图 5(b)给出了 NiTi SMAs 三类不同的形状记忆效应<sup>[29]</sup>。(1)单程形状记忆 效应 (one way shape memory effect, OWSME)。在  $T < M_i$ 下为孪晶马氏体相,受力发生变形,马氏体退

孪,再加热至T>A<sub>1</sub>,马氏体发生逆相变,低温受力的 变形部分可以完全恢复。但在随后的冷却和加热中, NiTi SMAs的形状保持不变。(2) 双程形状记忆效应 (two way shape memory effect, TWSME)。在 $T \leq M_{\rm f}$ 受力发生变形,记为低温形状,继续加热至A<sub>1</sub>,马氏体 发生逆相变,低温受力的变形部分可以完全恢复,且 在随后冷却至M<sub>i</sub>的过程中,低温相的形状可以再次恢 复,实现加热冷却循环的双程形状记忆。(3)全程形状 记忆效应(all round shape memory effect, ARSME)。 在M<sub>f</sub>以下变形,当加热到A<sub>f</sub>以上时,可以恢复高温母 相的形状。如果继续冷却,不恢复为低温变形的形 状,而是自发变形成与高温形状相反方向的形状。一 般来说,NiTi SMAs只能记住高温奥氏体相对应的形 状,冷却时低温相形状的变化需内应力作用,进行一 定的训练(如恒应力热循环、恒温变应力热循环、约束 时效<sup>[30-31]</sup>),在基体中引入内应力才可实现TWSME 和ARSME。





对于富镍的NiTi SMAs而言,热处理和冷却速率 都会显著影响其形状记忆特性,经过特殊的热处理可 以获得超弹性稳定和形状记忆效应优良的NiTi SMAs。Karaca 等<sup>[32]</sup>对铸态的 Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub>进行 1000 ℃/4 h 固溶处理和550℃/3h的时效处理,奥氏体基体中析 出了透镜状、纵向长度为200~600 nm的Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>沉淀 相,在不同压缩应力的热循环过程中经时效处理的合 金获得了约1%的形状记忆应变。Heller等<sup>[33]</sup>在不同温 度下对商用级别的Ni50.76Ti49.14进行定应变加载(12%)-卸载后加热回复的实验,约100℃下NiTiSMAs为马 氏体,加载-卸载后加热基本可以实现变形回复(不可 回复应变仅0.4%),随着温度升高,不可回复应变升 高,在170℃的测试条件下不可恢复应变高达7.1%, 表明测试温度对 NiTi SMAs 形状记忆效应影响显著。 这是因为形状记忆效应是通过奥氏体和马氏体之间 相变实现的,随着温度升高,相变驱动力逐渐减小,导

致形状记忆效应减弱。此外,当温度超过一定范围时,相变将被完全抑制,无法产生形状记忆效应。因此,在实际应用中,需要考虑NiTiSMAs的使用温度,以确保其形状记忆效应能够满足特定的应用需求。

NiTi SMAs相变过程中晶体缺陷的演变及其在 相变过程中的作用是研究者重点关注的问题。残余 应变的积累、相变温度的变化等会影响相变过程的稳 定性。2015年,Bowers等<sup>[30]</sup>对Ni<sub>49.9</sub>Ti<sub>50.1</sub>进行了热循 环和负载热循环条件下的形状记忆应变对比研究分 析(图6(a)),揭示了其在不同驱动条件下的微观结构 演变规律。图6(b),(c)表明无负载热循环条件下,经 过100次循环后,Ni<sub>49.9</sub>Ti<sub>50.1</sub>基体中马氏体相仍表现出 随机排布,形状记忆应变小于0.1%;在150 MPa的负 载热循环中,其形状记忆应变和残余应变显著增大, 马氏体沿着加载方向有明显的取向,且随着循环次数 增多和位错积累,马氏体相变受到限制,奥氏体晶体 取向发生局部转动,在原始奥氏体相中有亚微米晶体的形成。该研究发现NiTi SMAs负载热循环相变过

程奥氏体晶粒能够细化,并提出了一种基于马氏体相 变晶体学理论的晶粒细化机理。



图 6 NiTi SMAs 的 SME 典型结果

(a)负载热循环训练示意图;对应的 TEM 显微镜下的马氏体取向分布图(b)和双程记忆效应<sup>[30]</sup>(c);(d)约束时效示意图; 对应的 TEM 显微镜下的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>析出相取向分布图(e)和双程记忆效应<sup>[31]</sup>(f);(g)选区激光熔化示意图;对应的 TEM 显微镜下的

Ti<sub>2</sub>Ni析出相分布图(h)和形状记忆效应<sup>[35]</sup>(i)

Fig. 6 Typical SME results of NiTi SMAs

(a)schematic diagram of load thermal cycle training; corresponding TEM micrographs of martensite orientation distribution (b) and TWSME<sup>[30]</sup>(c); (d)schematic diagram of constrained aging; corresponding TEM micrographs of Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitation phase orientation distribution (e)

and  $\mathsf{TWSME}^{\,[31]}(f)$  ; ( g) schematic diagram of selected laser melting ; corresponding

TEM micrographs of  $Ti_2Ni$  precipitation phase distribution (h) and  $SME^{[35]}(i)$ 

NiTi SMAs的 TWSME一般需要通过适当的热机械训练工艺获得。约束时效作为一种典型的热机械训练方法,可以通过产生具有优先取向的 Ni₄Ti₃析 出相来获得稳定的 TWSME。Zhang 等<sup>[31]</sup>对真空吸铸 后经过固溶处理的 Ni₅1Ti₄9条带进行约束时效来优化 TWSME,图 6(d)~(f)给出了 Ni₅1Ti₄9约束时效的示意图、约束时效后的透射电镜图以及不同约束时效条件下 TWSME的可回复率。快速凝固的 Ni₅1Ti₄9在经过 400 ℃/100 h 时效处理后,获得了晶粒细小、基体取 向性弥散分布的 Ni₄Ti₅沉淀相(平均尺寸为 131.4 nm),展现出最佳的 TWSME,可回复率达到 92.9%。 为确保 NiTi SMAs优异的 TWSME和高驱动温度,单步约束时效工艺非常耗时。Zeng 等<sup>[34]</sup>开发了两步约

束 时 效 来 实 现 Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub> 的 TWSME (500 ℃/1 h+ 300 ℃/39 h),第一步高温短时时效促进了纳米级别的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>析出相快速生长,第二步的低温长时时效降低 了 Ni 在基体中的固溶度,析出更多的 Ni 原子,从而保 证新的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>的形成和已有的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>析出相长大,观 察到具有明显取向性且均匀分布的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>沉淀相(平 均尺寸为 149.1 nm),同时还表现出优于单步时效的 TWSME,可恢复率高达 96.4%。通过两步约束时效 处理,NiTi SMAs 的 TWSME 得到了明显改善,并且 提高了合金对温度的敏感性,为其在执行、感应、能量 收集等领域的应用开辟了新的研究方向。

为调控增材制造 NiTi SMAs 的形状记忆效应, Yang 等<sup>[35]</sup>对 SLM Ni<sub>49.4</sub>Ti<sub>50.6</sub>(制备方式如图 6(g)所 示)进行多种热处理(分别为500℃去应力退火、 1000℃完全固溶退火和800℃中温退火),结果表明热 处理可使打印态Ni<sub>49.4</sub>Ti<sub>50.6</sub>中晶界半连续针状纳米 Ti<sub>2</sub>Ni转变为基体中均匀分布的球状沉淀相,如图6 (h)所示;图6(i)是完全固溶退火的Ni<sub>49.4</sub>Ti<sub>50.6</sub>的形状 记忆性能(5.32%的可回复应变和98.2%的可回复 率),良好的形状记忆性能源于高密度的位错、均匀的 纳米Ti<sub>2</sub>Ni沉淀相和大量的界面有效阻碍了位错的形 成和运动。

NiTi SMAs的 TWSME 在智能驱动结构和医疗领域的应用需求非常广泛,因此备受研究者关注。选择合适的训练方法或约束时效条件,获得足够高的形状可回复率、稳定的相变循环和合适的相变温度范围,是实际应用过程中需要关注的重点。因而,在TWSME功能特性研究过程中,还需从理论分析出发,建立起微观结构-训练工艺/约束时效条件-TWSME功能特性的映射关系,完善NiTi SMAs TWSME的获得工艺与内在机理,保证NiTi SMAs的使役可靠性。

#### 2.3 NiTi SMAs 的生物相容性

NiTi SMAs 具有良好的生物相容性、细胞毒性小,加之独特的热机械性能(超弹性和形状记忆效应),是一种理想的生物医用材料<sup>[36]</sup>。但NiTi SMAs 不具有抗菌能力,在作为植入物临床应用中,会进行表面改性处理。Li等<sup>[37]</sup>采用不同入射剂量的Ag离子(图7(a))对Ni<sub>50.9</sub>Ti<sub>49.1</sub>进行表面改性。表面粗糙度和抗菌性能对比研究表明(图7(b),(c)),Ag离子注入能够提高NiTi SMAs的抗菌性能。

致密 NiTi SMAs 弹性模量为 40~75 GPa, 与其他 金属和合金(如纯钛、不锈钢和 Ti6Al4V)相比, NiTi 的弹性模量更接近人体骨骼, 因此 NiTi合金是骨科植 人物的合适选择<sup>[38]</sup>。相比于致密态, 多孔结构 NiTi SMAs具有轻量化, 更适于生物体的营养物质交换、人 体组织生长等优点, 因而在医疗领域具有巨大的发展 潜力。Zhang等<sup>[39]</sup>通过放电等离子烧结(图7(d))制备 了径向梯度的致密-多孔生物医用 Ni<sub>49.2</sub>Ti<sub>50.8</sub>(图7 (e)), 该合金由中心致密部分和外部多孔结构组成, 孔 隙分布均匀, 表现出高强度和良好的超弹性; 外部的 多孔结构有利于细胞组织向内生长, 在细胞毒性测试 中未观察到不良反应, 细胞均匀地集中在合金周围并 实现增殖(图7(f))。

相比铸造和烧结等传统的制备方式,增材制造的 逐层建造模式可以高效制备定制化的多孔结构。Tan 等<sup>[40]</sup>通过粉末床熔化工艺参数优化,成功制备了具有 几何完整性和化学稳定性的多孔晶格结构,为增材制 造技术在生物医疗的应用提供了参考。Yang等<sup>[41]</sup>采 用选区激光熔化(selective laser melting, SLM)增材制 造技术制备不同孔径的多孔 Ni<sub>50.4</sub>Ti<sub>49.6</sub>,探究孔径对力 学性能、回复应变以及细胞黏附和生长的影响(图7 (g),(h),(i))。研究结果表明,SLM多孔 NiTi SMAs 的抗压强度适合人体骨骼的强度要求,弹性模量低于 大多数报道的其他工艺制备的多孔 NiTi SMAs;SLM 多孔 NiTi SMAs具有良好的体外生物相容性,其细胞 黏附率和细胞形态与致密 SLM NiTi SMAs相当,这 为多孔 NiTi SMAs在骨科植入物领域的应用提供了 一定的指导。

从上述研究可知,NiTi SMAs生物相容性研究主 要围绕如何使其医疗植入件具有更好的综合性能展 开,研究者通过改进制备工艺、表面改性和结构设计 与优化等方式提升 NiTi SMAs 的生物相容性和生物 功能性。

### 3 NiTi SMAs的应用及其发展趋势

NiTi SMAs具有独特的功能特性,以及优异的耐腐蚀性、耐磨性和高阻尼性能,被广泛应用于航空航天、生物医疗、土木建筑等领域。NiTi SMAs的应用主要围绕的功能特性是超弹性、形状记忆效应和生物相容性,下面将具体介绍其相关应用及发展。

#### 3.1 NiTi SMAs的超弹性应用及其发展趋势

NiTi SMAs 超弹性的应用范围非常广泛,表 1<sup>[5,8,10,12-13,42-67]</sup>是对NiTi SMAs超弹性的应用的总结。 NiTi迟滞可以吸收大量能量,故其在耗散振动能量方 面远优于传统的线性阻尼材料。将 NiTi SMAs 引入 建筑结构中,可以使该结构承载更大的开裂载荷,减 少残余变形,实现对结构的加固。因此,NiTi SMAs 能够用于建筑、桥梁等的加固、隔振和能量吸收等[68]。 NiTi SMAs 在建筑结构中的应用一般是以金属丝的 形状进行嵌入应用,采用的制备工艺为冷拉伸。Deng 等<sup>[42]</sup>使用带有嵌入 Ni<sub>44.93</sub>Ti<sub>55.07</sub>线(500℃热处理)的小 尺寸混凝土梁来研究不同数量 NiTi SMAs 线对回复 应力的影响,结果表明,NiTi SMAs能够显著提高结 构件的形状恢复和自我修复能力(图8(a))。Saiidi 等<sup>[44]</sup>采用NiTi SMAs杆对钢筋混凝土梁进行外部加 固,循环载荷下结构刚度提高、残余位移减小,梁结构 的残余应变比常规钢筋小约81%。Kuang等[45]研究 了 Ni<sub>45.72</sub>Ti<sub>54.28</sub> 丝(\$2 mm×500 mm) 对梁性能的影响, 结果表明,增加NiTi SMAs丝可以提高梁的刚度和承 载能力。Wang等<sup>[43]</sup>研究了不同材料纤维增强混凝土 的力学行为,发现NiTi纤维(\$0.75 mm×75 mm)可以 提高混凝土的抗压强度、热裂强度、拉伸弹性模量和



图 7 NiTi SMAs的生物相容性典型结果

(a)金属蒸气真空弧示意图;对应表面形貌AFM图(b)和抗菌性能对比<sup>[37]</sup>(c);(d)放电等离子烧结示意图;对应多孔结构(e)和细胞黏附、 增殖的光学显微镜图像及扫描电子图像<sup>[39]</sup>(f);(i)选区激光熔化示意图,对应的多孔结构(h)和细胞黏附、增殖的扫描电子图像<sup>[41]</sup>(i) Fig.7 Typical biocompatibility results of NiTi SMAs

(a)schematic diagram of metal vapor vacuum arc; corresponding AFM map of surface morphology(b) and comparison of antimicrobial properties<sup>[37]</sup>(c);
 (d)schematic diagram of spark plasma sintering; corresponding porous structure(e), and optical microscope image and SEM micrograph of cell adhesion and proliferation<sup>[39]</sup>(f); (g)schematic diagram of selected laser melting; corresponding porous structure(h),

and SEM micrographs of cell adhesion and proliferation [41](i)

Table 1Applications of superelasticity about NiTi SMAs					
Application	Process	Product	Reference		
Building	Cold drawing	RC frame, fibre-reinforced geopolymer concrete	[5,42-43]		
		SMA re-centering devices, RC column-footing	[44-46]		
		connection, DFD, shape memory alloy cables			
Machine and		Self-biasing shape memory alloy actuator	[47]		
equipment	Hot isostatic press (HIP)	Bearing and gear	[10,48-49]		
	Winding molding	Superelasticity shape memory alloy mesh washer	[50]		
	Wire weaving	Superelasticity tire	[51]		
Biomedical	Cold drawing, additive manufacturing, twisting,	Orthodontic wires, endodontic field, prostheses and	[8,12-13,52-67]		
application	bending, spark plasma sintering	implants			

# 表1 NiTi SMAs关于超弹性的应用

循环抗弯性能。图8(b)是钢纤维混凝土、NiTi纤维混凝土(-SMAFRGPC)和PP纤维混凝土(PPFRGPC) 在加载循环中的自复位比对比图。由图可知NiTi纤 维混凝土在加载循环中具有最大的自复位比。由于 NiTi纤维的高拉伸强度和超弹性,NiTi纤维混凝土具 有较高的裂纹闭合和复位能力。Varela等<sup>[46]</sup>通过可持续使用桥梁基础结构的拆解/解构设计(图8(c)),将完全退火的超弹性Ni<sub>51.14</sub>Ti<sub>48.86</sub>棒(尺寸为 \$12.57 mm× 305 mm,SAES智能材料公司提供)置于塑料铰链内,该结构发挥自定心和能量耗散的功能,并提供





 (a)嵌入NiTiSMAs线的混凝土梁<sup>[42]</sup>;(b)钢纤维混凝土、NiTi-SMA纤维混凝土和PP纤维混凝土在加载循环中的自复位比对比<sup>[43]</sup>;
 (c)含NiTiSMAs棒的桥梁柱体<sup>[46]</sup>;(d)Ni<sub>55.03</sub>Ti<sub>44.97</sub>衬圈和Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>轴承球的混合轴承<sup>[48]</sup>;(e)星载低温冷却器微振动隔离器的 机械结构(左)和超弹性NiTiSMAs网状垫圈(右)<sup>[50]</sup>

Fig. 8 Typical applications of the superelasticity of NiTi SMAs

(a) concrete beam embedded by SMAs wires<sup>[42]</sup>; (b) comparison of the re-centering ratio of SFRGPC, NiTi-SMA FRGPC, PPFRG PC in the

loading cycle<sup>[43]</sup>; (c)bridge columns containing NiTi SMAs rods<sup>[46]</sup>; (d)hybrid bearing made with Ni<sub>55.03</sub>Ti<sub>44.97</sub> SMAs races and

 $Si_3N_4$  bearing balls<sup>[48]</sup>; (e) mechanical structure of the star-loaded cryocooler micro-vibration isolator (left) and

superelastic NiTi SMAs mesh washer (right)<sup>[50]</sup>

一定的可弯曲量,可以回收材料和促进元件再利用, 降低维修成本。

智能驱动器是NiTi SMAs超弹性的另一应用对 象。目前,大多数SME驱动装置需要外部偏置机构 (如弹簧等),在冷却时实现NiTi SMAs的马氏体相 变<sup>[47]</sup>,而超弹性NiTi SMAs是外部偏置结构的理想替 代品,可以获得自偏置的驱动器。Ni含量对NiTi SMAs相变温度影响显著,Ni含量每改变0.1%,相变 温度可能改变10℃<sup>[69]</sup>。基于此,Panton等<sup>[70]</sup>采用激光 处理来调控富镍NiTi SMAs不同区域的马氏体相和 奥氏体相的含量,激光加工的区域为驱动器部分,室 温下为马氏体,未加工的原始部分作为内部偏置结 构,室温下为奥氏体,在驱动循环完成时实现马氏体 退孪。该研究开发的自偏置NiTi SMAs原型在热力 循环中响应行为稳定,积累的塑性应变小,且质量、成 本、结构复杂性都有所降低,适于工业化应用。

轴承和齿轮的失效通常是由腐蚀、凹痕、磨粒磨损和疲劳等引起的,而NiTiSMAs具有高硬度、良好耐磨性、低热膨胀系数(优于陶瓷轴承、不易热失配)、高断裂韧性等优点<sup>[9]</sup>。DellaCorte等<sup>[48-49]</sup>采用热等静

压制备的 Ni<sub>55.03</sub>Ti<sub>44.97</sub>衬圈和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>球替代蒸馏机组件的钴合金轴承(图 8(d)),提高了轴承的硬度和耐腐蚀能力;其中 Ni<sub>55.03</sub>Ti<sub>44.97</sub>具有的超弹性可以增加深沟球轴承的静载荷裕度、提高弯曲负载能力和防震能力,同时,还减小了轴承尺寸,减少了设备质量、功耗和成本。

另外,NiTi SMAs也可用于航空航天关键设备。 为了减弱低温冷却器在轨道上运行引起的微振动,提 高传统被动隔离系统在恶劣发射环境中的振动衰减 性能,Kwon等<sup>[50]</sup>采用NiTi SMAs线压制制备的网状 垫圈作为星载低温冷却器的微振动隔离器,保证了恶 劣发射环境下的隔振性能,同时无需额外的保持-释放 机制即可有效减小发射振动。图8(e)为星载低温冷 却器微振动隔离器的机械结构和超弹性NiTi SMAs 网状垫圈。为避免地外星球探测车车轮出现破损漏 气现象,NASA于2017年设计了"超弹性轮胎"<sup>[51]</sup>,该 轮胎以超弹性NiTi SMAs为材料编织而成,可在复杂 地面环境下平稳前进,轮胎受到较大冲击后仍能恢复 原形状,在发生永久塑性变形之前能够承受的变形比 其他非充气轮胎大一个数量级。
从上述研究和应用可知,NiTi SMAs的超弹性 应用范围广泛,无论是建筑、桥梁领域,还是机械结 构、航空航天方面,都有着巨大的应用场景。目前, 超弹性NiTi SMAs阻尼器在土木建筑的应用有一定 的案例实现,但大多还是处于理论和实验阶段,这主 要是由于NiTi SMAs的制造成本较高、功能特性尚 需提升,且在很多应用中还没能实现主动的抗振 控制。

## 3.2 NiTi SMAs的形状记忆效应应用及其发展趋势

Song 等<sup>[9,71]</sup>提出智能钢筋混凝土结构的概念, 将直径约为0.38 mm的NiTi SMAs和锆钛酸铅嵌入 钢筋混凝土中,通过电阻加热NiTi SMAs,实时调整 结构振动频率,用于健康监测和自我修复。基于自动 和半自动控制目标,McGavin等<sup>[72]</sup>在五层钢结构中加 入X形的直径为0.25 mm的冷拉富钛Ni<sub>49.93</sub>Ti<sub>50.07</sub>丝, 通过电流作用将该结构的固有频率提高了32%。Li 等<sup>[73]</sup>用电加热Ni<sub>45.42</sub>Ti<sub>54.58</sub>束,使NiTi SMAs达到特定 的温度,发生的形状变化与产生的额外载荷匹配,从 而增强混凝土桥梁。

图 9(a)是智能太阳能主动遮阳帘在外界天气变 化时帘子变化的示意图,Takeda等<sup>[74]</sup>通过组合 Ni<sub>49.82</sub>Ti<sub>50.18</sub>条带(制备工艺为轧制,条带尺寸为0.25 mm×5 mm×60 mm),耦合超弹性和形状记忆效应, 在没有足够阳光照射的情况下,NiTi SMAs未受热刺激,超弹性条带的扭矩大于形状记忆效应条带,此时曲柄和杠杆在低位置,百叶窗打开,允许光线穿过;在阳光照射下,形状记忆的 NiTi SMAs条带被穿过透镜的光线加热,恢复至原始形状(扁平状),此时形状记忆效应的回复扭矩大于超弹性扭矩,导致超弹性元件扭转并存储能量,曲柄和杠杆向上运动使百叶窗保持关闭状态,防止阳光穿过。该应用证实了利用 NiTi SMAs的扭转可以开发具有双向旋转驱动功能的执行器。

航空航天器采用 NiTi SMAs 有利于降低系统的 复杂性,实现轻量化,提高结构紧凑性。飞机变形翼 是 NiTi SMAs 在航空领域的应用之一。Chen 等<sup>[10]</sup>设 计的飞机变形翼由变形单元和一对 NiTi 驱动器组成, 变形单元由柔性的飞机蒙皮和蜂窝状基体组成,驱动 器包括一对受电加热分别会产生压缩和拉伸的 NiTi SMA 导丝(冷拉伸),交替加热 NiTi 导丝,可以拉伸和 压缩变形单元,从而实现飞机机翼的变形控制,改变 翼展(图 9(b))。以 NiTi SMAs 为原料的集成驱动器 拥有较高的可靠性和紧凑性,同时在刺激中可以实现 稳定循环,确保每次形状变化的精确性。另外,NiTi SMAs 弹簧成为具有致动功能的传感器,可在特定温 度下致动阀门。



图 9 NiTi SMAs的SME应用 (a)智能太阳能主动遮阳帘<sup>[74]</sup>;(b)可变形机翼<sup>[10]</sup> Fig. 9 SME applications of NiTi SMAs (a)smart solar active sun blinds<sup>[74]</sup>;(b)morphing wings<sup>[10]</sup>

由于特别的形状记忆效应,NiTi SMAs在解决复 杂工程问题方面具有显著优势。双程形状记忆效应 正逐步应用于自偏置形状记忆合金驱动器。当前, NiTi SMAs驱动器的可回复应变较小(约2%),且在 热循环中逐渐减小,稳定性较差,尚不能满足多循环 和精确驱动的应用场景。未来需结合 NiTi SMAs 的微观组织和结构设计,进一步提升 NiTi SMAs 的变形可回复率、循环稳定性、抗疲劳性能等形状 记忆性能。

# 3.3 NiTi SMAs的生物相容性应用及其发展趋势

目前,NiTi SMAs已被广泛应用于口腔正畸、矫

正和康复器械、心脑等血管、非血管支架、骨折固定器和其他微创植入物等。表 2<sup>[8,12-13,52-65,74]</sup>为 NiTi SMAs 在生物医疗领域的典型应用。

Table 2	Typical	biomedical	applications	of NiTi	SMAs
---------	---------	------------	--------------	---------	------

Application	Process	Product	Reference
Dentistry	Cold drawing Archwire, palate expander, dental drill, and fixator		[12,52]
	Twisting	NiTi rotary file	[53]
	Additive manufacturing	Blade-type implant, periodontal root-type implant	[54]
Orthopedic application	Cold drawing, bending	Robotic hand	[8]
		Humanoid prosthetic hand	[55-56]
		Prosthetic hand for children	[57]
		Five-finger prosthetic hand	[58]
		Elbow orthosis	[59-60]
		Knee, ankle, and toe orthosis	[61-62]
		Spinal orthosis	[63]
		Plates and fixators	[64]
		Toe-up devices	[65]
Intra-vascular stent	Laser processing, additive manufacturing	Self-expandable NiTi stents	[12-13]
Guided wire	Cold drawing, bending	Guide wire in endoscopic devices	[74]

NiTi SMAs 在牙科领域上的应用主要有 NiTi 正 畸丝<sup>[12,52]</sup>、牙髓锉刀<sup>[53]</sup>和牙周植入物<sup>[54]</sup>,相关应用的 制备方法有冷拉拔、扭转缠绕和增材制造。由于具有 较大的超弹性应变恢复能力,Otsuka等<sup>[11]</sup>采用 NiTi SMAs 作为牙齿正畸丝,其可在牙齿变形过程中持续 提供正畸力,保证牙齿对齐。考虑到美观以及安全 性,目前NiTi正畸丝正朝着表面涂层和改性方向发 展<sup>[52]</sup>。NiTi SMAs 在牙科的另一个应用则是采用扭 转缠绕的工艺制备的牙髓旋转锉(图10(a))<sup>[53]</sup>。NiTi SMAs力学性能与人体骨骼相近,可以满足人体骨科 矫形和康复的要求,故在骨科方面的应用主要有假 肢、矫正器和康复训练设备<sup>[55]</sup>。Andrianesis等<sup>[56]</sup>基于 NiTi SMAs的形状记忆效应,选用Dynalloy公司市售 的"Flexinol"NiTi丝,开发了一种低成本的五指假肢 手,可以使上肢截肢者更舒适地进行基本的日常工作 (图 10(b))。Garlock 等<sup>[59]</sup>开发了一种由 NiTi SMAs 为连接元件的关节融合固定装置(图10(c)),能在关 节内产生和施加压力,促使关节连接处的两块骨头相 互靠近,产生支撑和运动的协同作用,同时缓解其他 治疗方式难以解决的关节疼痛感。

NiTi SMAs的形状记忆效应在医疗输送导管中 得到了很好的应用。NiTi SMAs导管在低温马氏体 相下折叠成较小形状,当导管暴露于血液温度(>A<sub>t</sub>) 时,自动展开恢复其原始形状(高温奥氏体相)。同 时,植入后 NiTi SMAs导管在人体内表现出超弹性, 可以在血管等存在周期性负载的区域内提供大的抗 塑性变形能力。因此,NiTi SMAs 在心脏瓣膜、覆盖 支架、主动脉支架移植物、脑动脉瘤血流分流器和心 血管治疗的扩张支架都有广泛应用<sup>[12-13]</sup>,图10(d)是 NiTi超弹性自膨胀扩张支架,通过激光切割NiTi管材 加工而成。Shayan等<sup>[66]</sup>通过溅射沉积法制备了 Ni<sub>51.7</sub>Ti<sub>48.3</sub>薄膜(80~200 μm),薄膜表面生成的氧化钛 层能进一步提高生物相容性,薄膜的超弹性保证植入 装置与血管壁的贴合性,可用于心脏瓣膜、颅内动脉 瘤的血液导流装置(小口径血管);Ni<sub>51.7</sub>Ti<sub>48.3</sub>薄膜覆盖 的支架可以减少血管损伤、内膜增生、血管再狭窄现 象,并促进内皮细胞生长。内窥镜导丝是NiTi SMAs 最复杂的应用之一,NiTi SMAs的使用可显著提高内 窥镜的灵活性和控制能力<sup>[74]</sup>。图10(e)给出了用于胃 内窥镜缝合的预弯曲NiTi导丝的示意图<sup>[75]</sup>。

致密 NiTi SMAs 的弹性模量虽然低于传统的生物医用金属(CP-Ti, Ti6Al4V等)的弹性模量(80~120 GPa)<sup>[76]</sup>),但仍高于人体硬组织/骨骼的弹性模量(3.2~20 GPa<sup>[77]</sup>),故其致密植入物仍会导致"应力屏蔽"现象。多孔结构的出现为进一步降低植入物的弹性模量提供了可能,多孔 NiTi SMAs具有与人体骨骼相当的弹性模量,生物相容性良好,孔洞有利于体液营养成分传输,使得植入后愈合效果更好,另外,多孔NiTi SMAs 具有质量轻、比表面积大等优点,是骨科植入物的理想原材料,被广泛关注与研究<sup>[78-79]</sup>。

Aihara 等<sup>[80]</sup>采用燃烧合成法制备出多孔等原子比 NiTi合金骨架,其孔径约235 µm、孔隙率64%,与松 质骨相当(松质骨孔径200~300 µm,孔隙率45.3%~ 69.8%<sup>[81]</sup>),表现出各向异性的三维互连孔隙网络,超 过90%的孔向表面开放,适合骨向内生长。图10(f) 中多孔NiTi骨架表现出1GPa的弹性模量,精准位于 松质骨的刚度范围(约1.15 GPa),表明NiTi合金骨架 适合作为松质骨的替换植入物。图10(g)是本课题组

采用SLM打印的NiTiSMAs生物医用多孔结构植入件,从左至右分别是髋臼杯、新型跗骨窦以及脊椎融合器,这几个医用零件难以直接采用传统的工艺制备,利用增材制造的逐层构造模式则可以实现它们的近净成形。Bormann等<sup>[82]</sup>提出利用变化的SLM工艺参数制备出局部具有不同超弹性的Ni<sub>50.89</sub>Ti<sub>48.81</sub>,得到预先设计好的各向异性组织结构,从而为量身定制不同需求的NiTiSMAs植入件提供了可能。





(a)NiTi旋转锉<sup>[53]</sup>;(b)真人手与NiTiSMAs人造手的姿态比较<sup>[56]</sup>;(c)NiTi关节融合固定装置<sup>[59]</sup>;(d)NiTi超弹性自膨胀扩张支架<sup>[13]</sup>; (e)胃内窥镜缝合的预弯曲NiTi导丝和触觉位置测量系统的示意图<sup>[75]</sup>;(f)市售生物材料与松质骨和皮质骨的弹性模量对比<sup>[80]</sup>; (g)本课题组采用SLM工艺打印的髋臼杯、新型跗骨窦以及脊椎融合器

Fig. 10 Typical biomedical applications of NiTi SMAs

(a)NiTi rotary file<sup>[53]</sup>; (b)different postures of a real human hand *vs* the artificial NiTi SMAs hand<sup>[56]</sup>; (c)NiTi joint fusion fixation device<sup>[59]</sup>;
(d)superelastic NiTi self-expanding stents<sup>[13]</sup>; (e)schematic view of the precurved NiTi guidewire for endoscopic suturing of stomach and an overview of the haptic position measurement system<sup>[75]</sup>; (f)comparison of elastic modulus of commercially available biomaterials with cancellous and cortical bone<sup>[80]</sup>; (g)acetabular cup, novel tarsal sinus and spinal fusion device prepared by SLM by our group

总的来说,NiTi SMAs的超弹性和形状记忆效应 等功能特性使其在生物医疗领域应用广泛,但仍存在 着以下问题:(1)NiTi SMAs中Ni元素扩散到人体引起的Ni 过敏反应<sup>[83]</sup>;(2)进一步降低和调控NiTi

SMAs的弹性模量,以提高与人体不同器官的适配性; (3)定制化多种人体医疗器件,设计更合理完善的器 械结构。此外,对于植入人体器官、血管和非血管支 架等医疗器件,进一步提高疲劳强度的同时须保证装 置的小型化。

# 4 NiTi SMAs的阻尼性能和储氢性能的研究 探索

#### 4.1 NiTi SMAs的阻尼性能

阻尼反映了材料耗散机械振动能量的能力。常 用高阻尼合金中,镁合金轻质高强,但耐蚀性差;铁磁 合金价格低廉、强度高,但易受磁场影响,应用场合受 限;灰铸铁和锌铝合金减震性差、强度低,不适合高温 使用。相比较而言,NiTi SMAs依靠界面运动的黏滞 性吸能,具有高阻尼、高强韧、形变可恢复、循环变形 能力好、减震抗噪、抗冲击等优异性能,应用前景非常 广阔<sup>[14-15]</sup>。NiTi SMAs的阻尼性能比传统金属或合金 高近一个数量级,在建筑、桥梁、高速列车领域上备受 关注。与超弹性的大变形滞后实现能量耗散不同, NiTi SMAs 的高阻尼特性只在低温马氏体状态或马 氏体相变过程中才表现出来(阻尼系数0.1以上),这 是因为马氏体中存在大量的孪晶界面或马氏体相变 过程中存在的大量马氏体-奥氏体相界面,界面的滞弹 性运动可耗散大量的外部机械能。高温奥氏体状态 没有这种孪晶界面或相界面,位错或空位密度也较 低,其阻尼主要来源于晶格缺陷的动态消耗,因而奥 氏体的阻尼系数只有约0.005。

Zhang 等<sup>[84]</sup> 采用无压烧结制备出双峰孔隙 Ni50.5Ti49.5泡沫,其变形、薄节点/壁中的位错运动和应 力诱导的马氏体形成,在相变过程和奥氏体状态下都 表现出较高的阻尼性能,故该泡沫可作为低成本的高 阻尼工程材料。NiTi SMAs的阻尼性能与应变幅度、 频率、预应变和温度有关。高阻尼效应依赖于温度, 仅在加热/冷却发生马氏体相变的温度范围内存在。 因此,扩大马氏体相变的温度范围是拓宽阻尼性能工 作温度窗口的有效途径。开发具有功能梯度的NiTi SMAs 是一种扩大合金相变温度区间的有效方法, Wang 等<sup>[85]</sup>基于 SLM 增材制造工艺,采用两组交替工 艺参数,制备出结构梯度的Ni50.6Ti49.4,奥氏体在冷却 过程中在较宽的温度范围内逐渐转变为马氏体,可观 察到多个转变峰;室温下获得由B2/B19′相交替组成 的微观结构,在70°C的温度范围内表现出高阻尼 性能。

Villa等<sup>[86]</sup>开发出不同形状的阻尼器件,包括编织

网状(图11(a))、波浪弹簧状(图11(b))和折叠条带形 (图11(c))。目前,编织网阻尼器由Ni<sub>x=50.8-51.0</sub>Ti<sub>100-x</sub> 丝和钢丝编织形成,具有轻量化、灵活配置等优点,可 以镶嵌进不同的基体和纺织品中获得所需的复合结 构,在设备中实现有效的集成。波浪弹簧阻尼器是传 统螺旋状压缩弹簧的替代品,具有刚度高、体积小、质 量轻和使用范围大的优势,适用于小型设备;另外,还 可根据所需结构的行程进行多个弹簧堆叠,以确保在 高应变下表现出稳定的阻尼特性。条带形阻尼器的 弯曲结构也体现了良好的阻尼性能,在跌落实验中也 表现出较优的抗冲击能力。

阻尼器和执行器一般应用在建筑、桥梁和机器设备的减振中,在设计和开发中必须考虑NiTiSMAs的疲劳行为,以确保其长期使用和可靠性。通过调控热机械加工工艺、喷丸或抛光表面处理工艺,改善NiTiSMAs的微观组织,可提高其疲劳寿命。

#### 4.2 NiTi SMAs的储氢性能

能源是工业和社会发展的重要支柱,而氢作为一种新型的清洁能源,还未能广泛商业化应用,主要的制约因素是氢能源的有效储存和安全使用。目前,氢可以多种方式进行储存,包括高压气态、液态、金属氢化物、有机氢化物和物理化学吸附等。传统的高压气态和液态储氢存在效率低和安全风险高等问题。因此,安全性高和环保的NiTiSMAs储氢材料受到研究人员的重视并展开了广泛的研究。

Wulz 等<sup>[17]</sup>采用体积瓦格纳法研究了FeTi,La-Nis,TiNi,TiPd和TiMn薄膜样品的吸氢动力学,为理 解储氢材料的反应机理提供了有用信息。Schmidt 等<sup>[87]</sup>将Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>暴露于15MPa氢气气氛中来制备NiTi 氢化物,合金中的氢原子属于间隙固溶体,占据八面 体间隙,在奥氏体高温相中放热溶解;当氢压力高于 4MPa,可生成TiH和TiNi<sub>3</sub>析出相。另外,Poinsignon 等<sup>[88]</sup>研究了NiTi基吸氢金属电极在固态电池中的氢 化物变化,发现TiNi加氢生成TiNiH是不可逆过程 (TiNi+H→TiNiH),同时监测到阴极充放电过程的 氢化物可逆过程:TiNiH+0.2H↔TiNiH<sub>1,2</sub>。

电化学充氢方法对于 B2 相(奥氏体)的 NiTi SMAs 的充氢效率影响不显著,因此 Fruchart 等<sup>[89]</sup>讨 论了不同相结构的充氢/放氢性能,采用中子衍射技 术分析了 Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub>可逆相变的长程有序行为;在电化学 方法/高压H<sub>2</sub>环境,B2 NiTi SMAs可成功发生氢化反 应。快速淬火的 B2型 NiTi SMAs含有 R 相和 Ti<sub>2</sub>Ni 沉演,在 NaOH溶液中更容易实现电解充电,正常 H<sub>2</sub> 气氛下反应的可逆电荷接近总电荷的 60%,这归因于 R 相有足够的间隙固溶 H 原子,为氢化物的成核中心。



图 11 不同形状的 NiTi SMAs 阻尼器<sup>[86]</sup> (a)编织网状;(a)波浪弹簧形;(c)条带折叠形 Fig. 11 Different types of NiTi SMAs damping parts<sup>[86]</sup> (a)woven mesh;(b)wave spring;(c)wave-shaped ribbons

因此,在进一步研究NiTi SMAs的储氢性能时,马氏体相变前的微观结构对氢化反应的影响是关注的重点。

固态氢储存通过金属氢化物实现,具有更加丰富 的运输方式,如驳船和大型槽车等,因此在实际应用 中有望实现多元化储运体系。对于储氢合金的技术 发展,一方面是需要提高NiTiSMAs等储氢材料的技 术成熟度,如提升质量储氢率和可逆性等;另一方面, 尽管NiTiSMAs体积储氢密度较高,但储氢系统中的 加热和冷却需通过内部换热管道实现,换热管道中的 介质流经不同位置的热交换将影响储氢合金的反应 速率,因此需要对吸放氢温度、速度和循环等进行控 制。优化储氢材料性能及储氢系统的控制管理是科 研工作者和企业的研发重点。

现有 NiTi SMAs储氢的机理报告和应用相对较 少,在 NiTi SMAs储氢的研究上需要实现方法和测试 的系统化。研究人员可以探索不同因素如温度、压力 和合金成分对 NiTi SMAs吸氢和放氢性能的影响,利 用现有的 X射线衍射、差示扫描量热法、热解吸光谱、 压力-成分-温度测量等各种实验技术来研究 NiTi SMAs的储氢性能;还可以进行计算模拟和建模,以预 测NiTi SMAs在氢存储应用中的行为。

# 5 NiTi SMAs应用需重点关注和突破的问题

### 5.1 NiTi SMAs 的超弹性稳定性有待提升

NiTi SMAs 的超弹性调控与增强是一个重要的 研究方向。在这一研究领域中,已经取得了较为全面 的进展,但在实际应用过程中尚需进一步增强NiTi SMAs的超弹性稳定性,同时,现有理论还无法充分解 释NiTiSMAs在各种负载条件下的超弹性行为。 NiTi SMAs智能结构超弹性的抗疲劳性能较差,导致 超弹性循环过程中衰减较快,稳定性较差,难以满足 NiTi SMAs智能结构多循环和精确驱动的要求。因 此,后续研究在开发更多NiTi SMAs智能结构的同 时,需重点关注NiTi SMAs微观结构-性能的损伤机 理研究,充分了解NiTi SMAs在各种负载条件下的超 弹性演变行为,实现NiTi SMAs超弹性在微观结构与 宏观设计上的有效耦合,提高NiTi SMAs的超弹性性 能。具体而言,细化晶粒尺寸、沉淀相析出强化和织 构取向的调控等能够作为增强 NiTi SMAs 超弹性的 有效路径,能否将上述路径耦合起来,获得超弹性稳 定性优异的NiTi SMAs是研究者们需要重点关注的问题之一。此外,近年来,增材制造工艺快速发展,其快速熔化/凝固的非平衡过程以及工艺参数的可控性,为NiTi SMAs的微观结构调控提供了新的可能,同时,也使得制备复杂和个性化的NiTi SMAs构件成为可能,故增材制造NiTi SMAs智能结构的研究和应用有待全面开展。

#### 5.2 NiTi SMAs 双程形状记忆效应的获得与控制

NiTi SMAs基体中存在多种马氏体变体,如何获 得特定取向的马氏体变体及其内在机制仍有待澄清。 目前,研究者多通过循环或时效等训练工艺,在基体 中引入位错、调控沉淀相析出行为,实现内应力场匹 配,进而获得或控制 NiTi SMAs 的双程形状记忆性 能。除了微观结构的调控,后续研究应关注通过结构 设计优化,实现相同条件下,形状记忆性能的放大,以 弥补实际应用中变形回复量不足,进而扩大NiTi SMAs智能结构的应用范围。现有研究中还未完全建 立可靠、准确的本构模型来预测 NiTi SMAs 的双程形 状记忆行为。NiTi SMAs的非线性力学行为和相变 过程中独特的应变响应,使得建立准确的模型来预测 双程形状记忆效应行为具有很大的挑战性。针对 NiTi SMAs智能结构的双程形状记忆效应获得与控 制,后续研究要进一步规范工艺流程,获得更加稳定 的双程形状记忆效应,建立更加合理的本构模型,为 双程形状记忆效应的获得提供理论指导。

#### 5.3 NiTi SMAs 生物相容性的进一步改善

NiTi SMAs在医疗应用中会出现 Ni离子释放现 象,表现出一定的细胞毒性,使患者产生过敏等不良 反应,为进一步提高NiTi SMAs的生物相容性,后续 研究尚需关注 NiTi SMAs 的表面改性,通过电化学干 预方法改变 NiTi SMAs 表面形貌和表层微观结构。 从目前的医疗应用案例中可以发现,NiTi SMAs 医疗 器件的几何结构较为复杂,传统的制备方式工艺较为 复杂,加工成本较高。近年来,增材制造技术正在逐 步实现生物医疗器件的定制化、多孔复杂器件产品化 等。因此,为实现NiTi SMAs 医疗器件的进一步发 展,推动增材制造 NiTi SMAs 医疗器件的实际应用, 尚需开展大量的材料-机械-生物跨学科研究。NiTi SMAs 医疗器件在植入人体前,需经过动物实验和临 床实验验证安全性和有效性,该过程需大量的时间和 资金支持。如何开发出先进的体外和体内环境来模 拟NiTi SMAs 医疗器件与生物环境的复杂交互作用, 节约时间和经济成本,进而快速推广NiTi SMAs 医疗 器件的生物应用,是研究者需要重点关注的课题。此 外,NiTi SMAs 的耐腐蚀性会影响其生物相容性。腐

蚀过程中,金属离子释放和表层碎片的脱落,导致 NiTi SMAs 医疗植入件周围出现炎症和组织损伤。 因此,如何提高 NiTi SMAs 医疗器件在生物环境中的 耐腐蚀性是后续需要开展的重点研究内容之一。

#### 6 结束语

本文主要介绍了NiTi SMAs的功能特性,并总结 了每种功能特性对应的智能应用,涉及航空航天、生 物医疗和土木建筑等各个方面。NiTi SMAs在温度 和外力作用下会产生马氏体↔奥氏体的相互转变,是 其作为智能结构产生驱动行为的根本原因,其可用来 制备紧凑、无噪声和轻量化的驱动器,替代传统大型 复杂的驱动系统。通过多学科结合优化,实现材料-结 构-功能一体化的设计,达成NiTi SMAs和控制系统 的强集成,开发出集成度更高、功能更复杂的智能系 统,扩大NiTi SMAs的应用范围,是研究者亟须重点 关注的问题。

智能材料的简单组合并不能构成真正的功能器件,NiTiSMAs作为一种商业化应用前景广泛的智能材料,采用先进的制造技术(如增材制造等)制备结构功能一体化的智能构件是未来的重点发展趋势。增材制造技术作为新兴的制备技术,在实现NiTiSMAs复杂几何形状近净成形的同时,还能解决NiTiSMAs加工难、加工成本高的问题。因此,为实现NiTiSMAs的进一步发展,推动NiTi智能器件在航空航天、生物医疗和土木建筑等工程领域的应用,实现个性化和功能定制化的智能结构制备,仍需开展大量的跨学科研究。

#### 参考文献

- SU M, SONG Y L. Printable smart materials and devices: strategies and application [J]. Chemical Reviews, 2022, 122: 5144-5164.
- [2] OLANDE A. An electrochemical investigation of solid cadmiumgold alloys[J]. Journal of the American Chemical Society, 1932, 54: 3819-3833.
- [3] BUEHLER W J, GILFRICH J V, WILEY R C. Effect of lowtemperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 34 (5): 1475-1477.
- [4] NAKANO Y, FUJIE M, HOSADA Y. Hitachi robot Hand[J]. Robotic Age, 1984, 6:18-20.
- [5] INDIRLI M, CASTELLANO M G, CLEMENTE P, et al. Demo-application of shape memory alloy devices: the rehabilitation of the S. Giorgio Church bell tower[J]. Smart Structures and Materials Proceedings of SPIE, 2001, 4330: 262-272.
- [6] ALVARAZ K, NAKAJIMA H. Metallic scaffolds for bone regen-

eration[J]. Materials, 2009, 2(3): 790-832.

- [7] NEMATOLAHI N, BAGHBADERANI K S, AMERINATANZI A, et al. Application of NiTi in assistive and rehabilitation devices: a review[J]. Bioengineering, 2019, 6(2): 37.
- [8] SONG G, MA N, LI H N. Applications of shape memory alloys in civil structures[J]. Engineering Structures, 2006, 28(9):1266-1274.
- [9] DELLACOERTE C. Novel super-elastic materials for advanced bearing applications [J]. Advances in Science and Technology, 2014, 89: 1-9.
- [10] CHEN Y C, SHEN X, LI J F, et al. Nonlinear hysteresis identification and compensation based on the discrete Preisach model of an aircraft morphing wing device manipulated by an SMA actuator [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2019, 32: 1040-1050.
- [11] OTSUKA S K, WAYMAN C M. Shape memory materials[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [12] CHEN Q Z, THOUAS G A. Metallic implant biomaterials[J]. Materials Science and Engineering: R, 2015, 87: 1-57.
- [13] MCGRATH E J, O'BRIEN B, BRUZZI M, et al. Nitinol stent design-understanding axial buckling [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2014, 40: 252-263.
- [14] 张志辉,张晓龙,王协彬,等.一种兼具吸能和减振功能的 NiTi形状记忆合金及其制备方法和应用:CN112080669B[P]. 2022-01-14.
  ZHANG Z H, ZHANG X L, WANG X B, et al. A NiTi shape memory alloy with energy absorption and vibration damping functions and its preparation method and application: CN112080669B [P]. 2022-01-14.
- [15] 袁斌,杨兵,高岩,等.宽温域轻质高强高韧NiTi形状记忆合
   金复合阻尼材料及其制备方法与应用:CN105908000B[P].
   2018-02-02.

YUAN B, YANG B, GAO Y, et al. Lightweight, high strength and high toughness NiTi shape memory alloys composite damping material in wide temperature range and its preparation method and application: CN105908000B [P]. 2018-02-02.

- [16] MULLER K, ARLT W. Status and development in hydrogen transport and storage for energy applications[J]. Energy Technology, 2014, 1(9): 501-511.
- [17] WULZ H G, FROMM E. Hydrogen absorption by FeTi-, LaTi5-, TiNi-, TiPd- and TiMn2- film samples at low pressures and 300 K[J]. Journal of the Less-Common Metals, 1986, 118(2): 315-326.
- [18] 杨建楠,黄彬,朱继宏,等.形状记忆合金力学行为与应用综述
  [J].固体力学学报,2021,42(4):345-375.
  YANG J N, HUANG B, ZHU J H, et al. Review of mechanical behavior and applications of shape memory alloys [J]. Chinese Journal of Solid Mechanics, 2021, 42(4): 345-375.
- [19] SEO J W, KIM Y C, HU J W. Pilot study for investigating the cyclic behavior of slit damper systems with recentering shape memory alloy (SMA) bending bars used for seismic restrainers [J]. Applied Sciences, 2015, 5(3): 187-208.
- [20] LEVITAS V I, DEAN L P. Three-dimensional Landau theory for multivariant stress-induced martensitic phase transformations.
   I. austenite ↔ martensite [J]. Physical Review B, 2002, 66 (13): 134206.
- [21] JIANG H J, CAO S S, ZHANG X P, et al. Fine-grained bulk

NiTi shape memory alloy fabricated by rapid solidification process and its mechanical properties and damping performance[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(9): 855-862.

- [22] SAEDI S, TURABL A S, ANDANI M T, et al. The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 677: 204-210.
- [23] CHEN J Y, LIU B Q, FANG G, et al. Toward tunable mechanical behavior and enhanced elastocaloric effect in NiTi alloy by gradient structure[J]. Acta Materialia, 2022, 226: 117609.
- [24] XIONG Z W, LI H H, HAO S J, et al. Micro laser powder bed fusion of NiTi alloys with superior mechanical property and shape recovery function[J]. Additive Manufacturing, 2022, 57: 102960.
- [25] 杨超,卢海洲,马宏伟,等.选区激光熔化镍钛形状记忆合金研究进展[J].金属学报,2023,59(1):55-74.
  YANG C, LU H Z, MA H W, et al. Research and development in NiTi shape memory alloys fabricated by selective laser melting [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2023, 59(1): 55-74.
- [26] LU H Z, MA H W, YANG C, et al. Stable tensile recovery strain induced by a Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> nanoprecipitate in a Ni<sub>50.4</sub>Ti<sub>49.6</sub> shape memory alloy fabricated *via* selective laser melting[J]. Acta Materialia, 2021, 219: 117261.
- [27] LU H Z, CHEN T, YANG C, et al. Constructing function domains in NiTi shape memory alloys by additive manufacturing[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2022, 17(3): 563-581.
- [28] DESROCHES R, MCCORMICK J, DELEMONT M. Cyclic properties of superelastic shape memory alloy wires and bars[J]. Journal of Structural Engineering, 2004, 130: 38-46.
- [29] SUN L, HUANG W M. Nature of the multistage transformation in shape memory alloys upon heating[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2009, 51(11/12): 573-578.
- [30] BOWERS M L, GAO Y, YANG L, et al. Austenite grain refifinement during load-biased thermal cycling of a Ni<sub>49.9</sub>Ti<sub>50.1</sub>shape memory alloy[J]. Acta Materialia, 2015, 91: 318-329.
- [31] LI Y Y, YAO X Y, ZHANG X P, et al. Rapidly solidified and optimally constraint-aged Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub> shape memory alloy aiming at making a purpose-designed bio-actuator [J]. Materials & Design, 2017, 118: 99-106.
- [32] KARACA H E, KAYA I, TOBE H, et al. Shape memory behavior of high strength Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub> alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 580: 66-70.
- [33] HELLER L, SITTENER P, SEDLAK P, et al. Beyond the strain recoverability of martensitic transformation in NiTi[J]. International Journal of Plasticity, 2019, 116: 232-264.
- [34] ZENG C Y, CAO S, ZHANG X P, et al. Two-step constrained aging treatment enabled superior two-way shape memory effect and elevated R-phase transformation temperatures in a rapidly solidified Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub> alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 1180-1188.
- [35] LU H Z, LIU L H, YANG C, et al. Simultaneous enhancement of mechanical and shape memory properties by heat-treatment homogenization of Ti<sub>2</sub>Ni precipitates in TiNi shape memory alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2022, 101: 205-216.
- [36] MIYAZAKI S. My experience with Ti-Ni-based and Ti-based

shape memory alloys [J]. Shape Memory and Superelasticity, 2017, 3: 279-314.

- [37] LUO P, WANG S N, LI Y, et al. Surface characteristics, corrosion behavior, and antibacterial property of Ag-implanted NiTi alloy[J]. Rare Metals, 2013, 32(2): 113-121.
- [38] CHUNG C Y, CHU C L, WANG S D. Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis [J]. Materials Letters, 2004, 58: 1683-1686.
- [39] ZHANG L, ZHANG Y Q, TAN J, et al. Rapid fabrication of function-structure-integrated NiTi alloys: towards a combination of excellent superelasticity and favorable bioactivity[J]. Intermetallics, 2017, 82: 1-13.
- [40] TAN C L, LI S, ESSA K, et al. Laser powder bed fusion of Tirich TiNi lattice structures: process optimisation, geometrical integrity, and phase transformations [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2019, 141: 19-29.
- [41] LU H Z, MA H W, LUO X, et al. Microstructure, shape memory properties, and *in vitro* biocompatibility of porous NiTi scaffolds fabricated *via* selective laser melting[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 6797-6812.
- [42] DENG Z, LI Q, SUN H. Behavior of concrete beam withembedded shape memory alloy wires[J]. Engineering Structures, 2006, 28: 1691-1697.
- [43] WANG Y, AALANI F, VALIZADEH A. An investigation into the mechanical behaviour of fibre-reinforced geopolymer concrete incorporating NiTi shape memory alloy, steel and polypropylene fibres [J]. Construction and Building Materials, 2020, 259: 119765.
- [44] SAIIDI M S, SADROSSADAT Z M, AYOUB C, et al. Pilot study of behavior of concrete beams reinforced with shape memory alloys [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2007, 19(6): 454-461.
- [45] KUANG Y, OU J. Self-repairing performance of concrete beams strengthened using superelastic SMA wires in combination with adhesives released from hollow fibers [J]. Smart Materials and Structures, 2008, 17: 025020.
- [46] VARELA S, SAIIDI M. A bridge column with superelastic NiTi SMA and replaceable rubber hinge for earthquake damage mitigation [J]. Smart Materials and Structures, 2016, 25: 075012.
- [47] PEQUEGNAT A, DALY M, WANG J, et al. Dynamic actuation of a novel laser-processed NiTi linear actuator [J]. Smart Materials and Structures, 2012, 21: 094004.
- [48] DELLACORTE C, WOZNIAK W A. Design and manufacturing considerations for shockproof and corrosion-immune superelastic nickel-titanium bearings for a space station application [C]//Proceedings of the 41st Aerospace Mechanism Symposium. Pasadena, California: NASA Technical Reports Server, 2012: 411-423.
- [49] DELLACORTE C, MOORE L E. Launch load resistant spacecraft mechanism bearings made from NiTi superelastic intermetallic materials [C]//Proceedings of the 42nd Aerospace Mechanism Symposium. California: NASA Technical Reports Server, 2014: 73-85.

- [50] KWON S C, JEON S H, OH H U. Performance evaluation of spaceborne cryocooler micro-vibration isolation system employing pseudoelastic SMA mesh washer [J]. Cryogenics, 2015, 67: 19-27.
- [51] PADULA S, CREAGERA C, GAYDOSH D, et al. Shape memory alloys (SMAs) for non-pneumatic tires [C]//19th International &. 14th European-African Regional Conference of the ISTVS. California: NASA Technical Reports Server, 2017.
- [52] BRANTLEY W A. Evolution, clinical applications, and prospects of nickel-titanium alloys for orthodontic purposes[J]. Journal of the World Federation of Orthodontists, 2020, 9: 19-26.
- [53] TABASSUM S, ZAFAR K, UMER F. Nickel-titanium rotary file systems: what's New? [J]. European Endodotic Journal, 2019, 3: 111-117.
- [54] CHEN W L, WANG C H, KRUZIC J J, et al. A review on additive manufacturing of shape-memory materials for biomedical applications [J]. Advanced Manufacturing for Biomaterials and Biological Materials, 2020, 72: 1229-1253.
- [55] ANDRIANESIS K, TZES A. Development and control of a multifunctional prosthetic hand with shape memory alloy actuators [J].
   Journal of Intelligent & Robotic Systems, 2015, 78: 257-289.
- [56] ANDRIANESIS K, TZES A. Design of an innovative prosthetic hand with compact shape memory alloy actuators [C] // In Proceedings of the 21st Mediterranean Conference on Control and Automation. Greece: IEEE, 2013: 697-702.
- [57] TANDIGUCHI H, HASHIMOTO A, IZUHARA S. Design of a functional prosthetic hand for children using novel shape memory alloy actuators [J]. International Journal of Innovations in Engineering and Technology, 2014, 2014: 57-63.
- [58] LEE J H, OKAMOTO S, MATSUBARA S. Development of multi-fingered prosthetic hand using shape memory alloy type artificial muscle [C] // Proceedings of the International MultiConference of Engineering and Computer Scientists. Hong Kong: Newswood Limited, 2012.
- [59] PITTACCIO S, GARAVAGLIA L, CERIOTTI C, et al. Applications of shape memory alloys for neurology and neuromuscular Rehabilitation[J]. Journal of Functional Biomaterials, 2015, 6 (2): 328-344.
- [60] HOPE J, MCDAID A. Development of wearable wrist and forearm exoskeleton with shape memory alloy actuators [J]. Journal of Intelligent & Robotic Systems, 2017, 86(3/4): 397-417.
- [61] DEBERG L, ANDANI M T, HOSSEINIPOUR M, et al. An SMA passive ankle foot orthosis: design, modeling, and experimental evaluation[J]. Smart Materials, 2014, 2014: 572094.
- [62] AMERINATANZI A, ZAMANIAN H, MOGHADDAM N S, et al. Application of the superelastic NiTi spring in ankle foot orthosis (AFO) to create normal ankle joint behavior[J]. Bioengineering, 2017, 4(4): 95.
- [63] CHEUNG J P Y, SAMARTZIS D, YEUNG K, et al. A randomized double-blinded clinical trial to evaluate the safety and efficacy of a novel superelastic nickel-titanium spinal rod in adolescent idiopathic scoliosis: 5-year follow-up [J]. European Spine Journal, 2017, 27(2): 327-339.
- [64] GARLOCK A, KARNES W M, FONET M, et al. Arthrodesis devices for generating and applying compression within

joints: US20170296241A1[P]. 2017-10-19.

- [65] PITTACCIO S, GARAVAGLIA L, CERIOTTI C, et al. Applications of shape memory alloys for neurology and neuromuscular rehabilitation [J]. Journal of Functional Biomaterials, 2015, 6: 328-344.
- [66] SHAYAN M, CHUN Y J. An overview of thin film nitinol endovascular devices[J]. Acta Biomaterialia, 2015, 21: 20-34.
- [67] SMRKOLJJ T, SALINOVIC D. Endoscopic removal of a nitinol mesh stent from the ureteropelvic junction after 15 years[J]. Case Reports in Urology, 2015, 2015: 273614.
- [68] FENG Z C, LI D Z. Dynamics of a mechanical system with a shape memory alloy bar[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1996, 7: 399-410.
- [69] 唐人剑,秦桂红,严彪,等. NiTi形状记忆合金相变行为的影响因素[J]. 上海钢研, 2004(3): 24-27.
  TANG R J, QIN G H, YAN B, et al. Factors of affecting transformation in NiTi shape memory alloy[J]. Shonghai Steel & Iron Research, 2004(3): 24-27.
- [70] PANTON B, ZHOU Y N, KHAN M I. A stabilized, high stress self-biasing shape memory alloy actuator[J]. Smart Materials and Structures, 2016, 25: 095027.
- [71] SONG G, MO Y L, OTERO K, et al. Health monitoring and rehabilitation of a concrete structure using intelligent materials[J]. Smart Materials and Structures, 2006, 15: 309-314.
- [72] McGAVIN G L, GUERIN G. Real-time seismic damping and frequency control of steel structures using nitinol wire [J]. Proceedings of SPIE, 2002, 4696: 176-185.
- [73] LI L, LI Q, ZHANG F. Behavior of smart concrete beams with embedded shape memory alloy bundles[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2007, 18: 1003-1014.
- [74] TAKEDA K, TOBUSHI H, MITSUI K, et al. Torsional properties of TiNi shape memory alloy tape for rotary actuator [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21 (12): 2680-2683.
- [75] WANG Y C, CHEN R K, TAI B L, et al. Study of insertion force and deformation for suturing with precurved NiTi guidewire[J]. Journal of Biomechanical Engineering, 2015, 137: 041004.
- [76] ZHANG L C, CHEN L Y. A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect [J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21: 1801215.
- [77] RHO J Y, ASHMAN R B, TURNER C H. Young's modulus of trabecular and cortical bone material: ultrasonic and microtensile measurements [J]. Journal of Biomechanics, 1993, 26(2): 111-119.
- [78] TAHERI A M, SAEDI S, TURABI A S, et al. Mechanical and shape memory properties of porous Ni<sub>50.1</sub>Ti<sub>49.9</sub> alloys manufactured by selective laser melting[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 68: 224-231.

- [79] KHANLARI K, SHI Q, YAN X, et al. Printing of nitinol parts with characteristics respecting the general microstructural, compositional and mechanical requirements of bone replacement implants [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 839: 142839.
- [80] AIHARA H, ZIDER J, FANTON G, et al. Combustion synthesis porous nitinol for biomedical applications [J]. International Journal of Biomaterials, 2019, 2019: 4307461.
- [81] DOKTOR T, VALACH J, KYTYR J, et al. Pore size distribution of human trabecular bone: comparison of intrusion measurements with image analysis[J]. Engineering Mechanics, 2011, 5: 115-118.
- [82] BORMANN T, SCHUMACHER R, MULLER B, et al. Tailoring selective laser melting process parameters for NiTi implants
   [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21 (12): 2519-2524.
- [83] LUIS B D, HAROLD C A, JUAN S P. A study of nickel allergy [J]. The Journal of Prosthetic Dentistry, 1984, 52 (1): 116-119.
- [84] ZHANG X X, HOU H W, WEI L S, et al. High damping capacity in porous NiTi alloy with bimodal pore architecture [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 550: 297-301.
- [85] JIANG H, XI R, LI X Q, et al. Structure, martensitic transformation, and damping properties of functionally graded NiTi shape memory alloys dabricated by laser powder bed fusion[J]. Materials, 2022, 15: 5073.
- [86] VILLA F, BASSANI E, PASSARETTI F, et al. Damping properties of innovative NiTi elements: development of proof of concept and demonstrators [J]. Smart Materials and Structures, 2021, 30: 095009.
- [87] SCHMIDT R, SCHILERETH M, WIPF H, et al. Hydrogen solubility and diffusion in the shape-memory alloy NiTi[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1989: 2473-2482.
- [88] POINSIGNON C, FORESTIER M, ANNE M, et al. Characterization of the reversibility of TiNiH<sub>x</sub> electrodes[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1989, 164: 1515-1520.
- [89] FRUCHART D, SOUBEYROUX J L, MIRAGLIA S, et al. Structural transformations in NiTi, a potential material for hydrogen storage [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1993, 179: 225-236.

**基金项目:**广东省重点领域研发计划项目(2020B090923001);国家自 然科学基金项目(U19A2085)

收稿日期:2023-04-04;修订日期:2023-05-17

通讯作者:杨超(1977—),男,教授,博士,主要从事高强韧钛合金、形状 记忆合金、医用钛合金等金属新材料的制备与成形,联系地址:广东省 广州市华南理工大学38号楼(510640),E-mail:cyang@scut.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

第 52 卷	第2期	材料工程	Vol. 52	No. 2
2024 年 2 月	第 78-91 页	Journal of Materials Engineering	Feb. 2024	pp.78-91

**引用格式:**陈晨,李嘉夕,聂磊. 面向汗液的可穿戴柔性电化学传感器研究进展[J]. 材料工程,2024,52(2):78-91. CHEN Chen,LI Jiaxi,NIE Lei. Research progress of wearable flexible electrochemical sensors for sweat[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):78-91.

# 面向汗液的可穿戴柔性电化学传感 器研究进展

Research progress of wearable flexible electrochemical sensors for sweat

陈 晨,李嘉夕,聂 磊\* (湖北工业大学 机械工程学院 现代制造质量工程 湖北省重点实验室,武汉 430068) CHEN Chen,LI Jiaxi,NIE Lei\* (Hubei Key Laboratory of Modern Manufacturing Quality Engineering,School of Mechanical Engineering,Hubei University of Technology,Wuhan 430068,China)

摘要:汗液中含有人体诸多生理信息,如电解质、代谢物、激素、温度等。基于汗液的可穿戴式传感器可对多模态生物指标实现分子层面上的实时、连续、非侵入式监测,在运动感知、疾病预防以及健康管理等领域具有重大发展潜力,而被广泛研究。本文阐述了可穿戴汗液传感器集成结构中基底、集汗、传感、电源和决策五大模块,着重强调了纳米结构(如金属基、碳基等材料)在电化学传感敏感材料中表现出的优异性能及应用,最后讨论了可穿戴汗液传感器在微量汗液收集及多参数传感中物理化学变量的可变性等方面存在的挑战。针对汗液收集和实时校准两个关键问题,提出可穿戴汗液传感未来发展方向包括仿生微流控技术和多参数反馈调控方法,实现微量汗液高效收集及精确检测,将有效推动汗液传感在慢性重大疾病实时预警的应用和发展。

关键词:汗液传感器;可穿戴;电化学;纳米结构;柔性;集成结构

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.001025

中图分类号: TP212.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)02-0078-14

Abstract: Sweat contains many physiological information about the body, such as electrolytes, metabolites, hormones, temperature, *etc.* Sweat-based wearable sensors enable real-time, continuous, non-invasive monitoring of multimodal bio-metrics at the molecular level, and are widely studied for their significant potential in areas such as motion sensing, disease prevention, and health management. This paper described the five modules of substrate, sweat collection, sensing, power supply and decision making in the integrated structure of wearable sweat sensors, highlighted the excellent performance and applications of nanostructures (such as metal-based and carbon-based materials) in electrochemical sensing sensitive materials, and finally discussed the challenges of wearable sweat sensors in terms of trace sweat collection and variability of physicochemical variables in multi-parameter sensing, meanwhile, future directions of wearable sweat sensing are proposed for two key problems of sweat collection and real-time calibration, including bionic microfluidics and multi-parameter feedback regulation methods to achieve efficient collection and accurate detection of microscopic sweat, promote the application and development of real-time early warning of sweat sensing for chronic major diseases.

Key words: sweat sensor; wearable; electrochemistry; nanostructure; flexibility; integrated structure

汗液作为实时健康监测的重要生物流体,携带大量传递人体生理信息的物质,如代谢物(葡萄糖、乳酸)、电解质(Na<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>,K<sup>+</sup>)、激素(皮质醇、多巴胺

(DA))等<sup>[1]</sup>。汗液中各生理指标参数可有效反映个人的身体健康状况,如葡萄糖传感可监测血糖浓度(空腹血糖>7 mmol/L表明可能患糖尿病)<sup>[2]</sup>;钠离子检

测可及时预警低钠症(血清钠<135 mmol/L)<sup>[1]</sup>;皮质 醇可反映压力状况<sup>[3]</sup>等。相较于人体其他生物液(血 液、组织液、泪液、尿液、唾液等),汗液因易获取且无 创监测,在体温调节、免疫防御、电解质和pH平衡等 方面发挥着重要的生理作用,被确认为人体健康检测 的重要指标。汗液分析技术主要有光学<sup>[4-5]</sup>和电化 学<sup>[6]</sup>两种常用的检测方法。其中基于光学的汗液检测 方法是通过对比颜色或荧光强度变化来测量被测生 理指标,可有效直观筛选及分析生理指标状态,然而 在记录精确化数值、建立个性化医疗数据库上仍然存 在局限性。基于电化学的检测方法则是通过测量功 能化电极上的电流或电位变化分析各生理指标,其集 成度高,便于实现微型化、轻量化设计,使其在可穿戴 健康监控领域被广泛研究<sup>[7-8]</sup>。

据普查,我国60岁以上的老年人占全国总人口的 18.7%,人口老龄化日益严重,并且在过去十年我国 糖尿病患者人数增幅高达56%,慢性病患病率快速增 长<sup>[9]</sup>,因此医疗保健的需求逐渐加重。传统的血检方 法需要经过培训的专家在复杂的医疗仪器设备中进 行离体检测,而可穿戴式汗液传感器<sup>[10-13]</sup>无创、非侵入 式的原位测量及长期实时快速地反馈各生理指标,可 实现个性化、柔性化、智能化发展,在预防性护理、慢 性疾病长期监测、及时地诊断和治疗等医疗健康领域 具有潜在的应用价值,在个性化远程医疗平台建立上 展现出巨大应用前景。目前在市面上可穿戴传感器 中,FreeStyle Libre(Abbott)<sup>[14]</sup>作为新型的微针式可穿 戴葡萄糖传感器,通过检测人体组织液中葡萄糖含量 反映人体血糖浓度变化,其监测准确度较高,然而该 产品未能采用非侵入的方式检测葡萄糖含量的变化。 因此,基于汗液的可穿戴式传感器深受国内外研究者 广泛关注,对汗液中的多生物指标进行实时、连续、非 侵入式监测,对于运动表现、疾病预防以及健康管理 具有广泛应用。

随着汗液电化学传感器微型化、集成化、智能化的发展,在个人健康实时、无创监测方面具有重大潜力。目前汗液传感器研究方向主要为敏感材料、柔性电极、微型化设计、集成结构等方面,其中敏感材料是传感的关键因素,具有高的比表面积以及多活性位点的金属基复合材料和碳基复合材料因其可再生性、结构多样化、高电子迁移率、热稳定性和机械强度等特性,可有效增加传感器与靶标分子的接触面积,提高传感器的检测性能,成为了研究热点。

本文阐述了可穿戴汗液传感器的基底、集汗模 块、传感单元、电源模块以及决策单元等集成结构,着 重强调了金属基、碳基纳米结构在电化学传感敏感材 料中的应用,讨论了可穿戴汗液传感器存在的挑战以 及解决思路,为进一步研究提供参考方向。

# 1 面向汗液的可穿戴柔性电化学传感器集成 结构

近年来,研究者们通过对可穿戴柔性汗液传感器的基底、集汗、传感、电源和决策五大模块集成设计, 逐步优化了汗液收集机制、多模态传感以及数据分析 与传输等功能,其集成结构如图1所示<sup>[15-18]</sup>。



图 1 面向汗液的可穿戴柔性电化学传感器集成结构<sup>[15-18]</sup> Fig. 1 Wearable flexible electrochemical sensor integration structure for sweat<sup>[15-18]</sup>

#### 1.1 传感基底

目前常用的柔性传感器材料为纺织物<sup>[19-20]</sup>、 纸[21-23]、纤维素[24-27]、弹性体(如聚二甲基硅氧烷 (PDMS)<sup>[28-31]</sup>、共聚酯(ecoflex)<sup>[32]</sup>、聚氨酯(PU)<sup>[33-34]</sup>、 水凝胶[35])等。纺织基底柔顺透气,且具有一定的弹 性,可适应人体对舒适度的要求,其多样化的纤维和 编织图案、较低的成本、生物相容性为可穿戴式汗液 传感器提供了更广泛的基材选择,如图2(a)所示<sup>[20]</sup>。 另外,纸基结构因其液体传输特性且与许多化学和生 化部分兼容,常同其他材料进行结合(如基于微流控 纸基芯片或与棉线和滤纸相结合)以改善纸基器件强 度不足的缺点,如图2(b)所示<sup>[23]</sup>。而纳米纤维素具有 优异的机械强度、高比表面积、高透气性、良好的亲水 性、稳定的化学性能、良好的生物相容性,为可穿戴式 汗液传感器提供了更广泛的基材选择,如图2(c)<sup>[27]</sup>所 示。此外,弹性体具有薄、低模量、生物相容性好等特 点,通过仿生可控制备使其更符合人体皮肤贴合度, 其良好的透气性、优异的拉伸性能以及易与微流控等 单元进行集成,为可穿戴传感器的发展提供了保障,如 图 2(d)~(g)所示<sup>[31-32,34-35]</sup>。可穿戴式传感器基底通常 为柔软、可变形且不易从皮肤表面脱落的材料,以应对 身体活动带来的机械拉伸和变形,提高穿戴者的移动性 和舒适性。为避免基底弯曲或变形而破裂,产生信号的 剧烈变化,往往需对电极油墨成分和电极进行优化和 预处理。



图2 汗液传感器的传感基底

(a)带有铜电极的织物传感器<sup>[20]</sup>;(b)纸基传感贴片<sup>[23]</sup>;(c)纳米纤维素基传感器<sup>[27]</sup>;(d)PDMS基可穿戴传感器<sup>[31]</sup>;

(e)基于 ecoflex 硅酮/多壁碳纳米管(MWCNT)的可穿戴传感器<sup>[32]</sup>;(f)超薄柔性热塑性聚氨酯/炭黑纤维薄膜传感器<sup>[34]</sup>;

(g)基于离子水凝胶的超灵敏、可变形、透明摩擦电触觉传感器<sup>[35]</sup>

Fig. 2 Sensor base of sweat sensor

(a) fabric sensor with copper electrode<sup>[20]</sup>; (b) paper-based sensor patch<sup>[23]</sup>; (c) nanocellulose-based sensors<sup>[27]</sup>;
 (d) PDMS-based wearable sensor<sup>[31]</sup>; (e) ecoflex silicone/multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-based wearable sensors<sup>[32]</sup>;
 (f) ultra-thin flexible thermoplastic polyurethane/carbon black fiber film sensor<sup>[34]</sup>; (g) ultra-sensitive, deformable, transparent triboelectric tactile sensor based on ionic hydrogels<sup>[35]</sup>

# 1.2 集汗模块

人体皮肤表面积约 1.8 m<sup>2</sup>,每天损失的不感汗量 为 0.6~2.3 L<sup>[36]</sup>。据报道,单位面积汗液分泌速率不 规则,其中手脚不感汗量最多,约为 0.075~0.15  $\mu$ L· min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, 难以满足电化学传感测试需求(> 1  $\mu$ L)<sup>[37]</sup>,因此汗液的采集和收集对于可穿戴汗液传感 设备监测结果的准确与可靠至关重要,微流控技术被 广泛应用于汗液收集。

为实现微量汗液的高效收集,学者们借鉴自然生物优异的集水结构(如仙人掌的针状叶、蜘蛛丝的特殊表面结构),开展了仿生微流控技术<sup>[38]</sup>的研究。 2019年,Reeder等<sup>[39]</sup>引入了可以连续、实时地监测汗液流失量、汗液流失速率和汗液生物标记物的微流控系统,如图3(a)所示。Reeder利用汗腺本身作为压力源制备了微流控汗液装置,通过集成可逆流体指示 器、可重复使用的负压泵、化学喷射泵和软夹紧阀,实现了手动清除旧汗液。2021年,Son等<sup>[40]</sup>受仙人掌启 发提出了一种可以有效收集汗液以进行快速和持续 医疗保健监测的汗液收集贴片,如图3(b)所示。该贴 片结合分层的微纳米超疏水/超亲水表面材料形成楔 形通道,可实现自发的汗液定向收集(集汗速率为 2μL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>),有效提高了集汗能力及集汗效率。 然而,微流控技术在一些方面仍存在挑战,如表面挥 发、浸润性等。

Janus 技术为微流控技术提供了一种新的补充和 解决方案,其双重性质如亲水/疏水、极性/非极性使 其具有独特的定向操控能力。2019年,Dai等<sup>[41]</sup>报告 了一种超疏水/亲水的Janus聚酯/硝化纤维素纺织品, 嵌入具有亲水内表面的锥形微孔阵列,可实现定向液 体传输(1246%)并保持人体温度,如图3(c)所示。当



```
图 3 汗液传感器的集汗模块
```

(a)微流体装置<sup>[39]</sup>;(b)仙人掌脊椎仿生结构微流控汗液收集装置<sup>40]</sup>;(c)用 Janus PE/NC 纺织品覆盖的人体汗液输出路径示意图<sup>[41]</sup>

Fig. 3 Sweat collection module of sweat sensor

(a)microfluidic devices<sup>[39]</sup>;(b)cactus spine bionic structure microfluidic sweat collection device<sup>[40]</sup>;

(c)schematic diagram of human sweat output path covered with Janus PE/NC textiles<sup>[41]</sup>

具有大开口亲水锥形微孔的疏水性聚酯层与液体接触时,Janus聚酯/硝化纤维织物可通过毛细力驱动的 亲水性锥形微孔将其泵送至超亲水性硝化纤维层。 2020年,He等<sup>[42]</sup>提出了一种基于智能Janus的集成式 微量汗液收集及电化学传感器,通过静电纺丝在超亲 水纱布上制备超疏水PU纳米纤维阵列形成Janus膜, 实现对葡萄糖、K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>等多种生物指标的灵敏检 测。目前汗液往往通过体育锻炼、暴露于温暖潮湿环 境(柔拿、沐浴)或电流刺激来进行收集,然而这些方 法不能有效地适用于婴儿或老年患者,也不能更普遍 地用于日常活动中人们健康状态实时监测<sup>[43]</sup>。因此 仍需进一步探明亲疏水结构的影响机制及Janus膜/ 微流控机理研究,以解决微量汗液收集难的问题。

### 1.3 传感单元

电化学传感,通过被测物质传递到工作电极 (WE)表面发生的电化学反应,产生响应信号实现对 被测物含量的检测,由于其较高的选择性和灵敏度、 微型化、可集成等特性而被广泛应用于可穿戴传感器 件中。电化学传感器通常是由三电极系统(WE、对电

极(CE)、参比电极(RE))、电解液组成,其中WE为实 际发生反应的电极,一般使用贵金属、碳、过渡金属氧 化物等纳米结构;CE为辅助电极,与WE形成回路使 WE上电流畅通,可保证反应在WE上发生,通常使用 铂/碳电极;RE作为基础参照,不受电解液成分变化 的影响,使用饱和甘汞/银-氯化银电极(Ag/AgCl)。 常见的电化学测试方法可分为电位型、电流型、伏安 型以及电化学阻抗谱(EIS)。电位型传感器通过输出 电位随目标分析物浓度变化的趋势实现对被测物的 检测;电流型传感器则是通过施加电位到WE,以测量 WE上发生氧化还原反应而产生的电流;伏安型传感 器通过WE与RE之间的电压扫描,提取所得峰电流 特征以确定反应物浓度,与电流型相比,可以实现更 高的检测限度;而EIS通过测量电化学反应中阻抗的 变化,并对复杂阻抗的奈奎斯特图进行分析来实现被 测物的检测,具有灵敏度高、检测限低的优势,但是通 常需要较长的测量周期以及后期处理。

汗液中包含电解质(Na<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>,Ca<sup>2+</sup>等)、代谢物 (乳酸、葡萄糖等)、激素(DA、皮质醇等)、pH等多模态 生理指标,可反映个人健康状况,如Na<sup>+</sup>可对低钠血症 进行预警;高浓度Cl<sup>-</sup>被用作囊性纤维化(CF)诊断指 标<sup>[1]</sup>;Ca<sup>2+</sup>含量可用来检测骨髓瘤、肾功能衰竭以及肝 硬化<sup>[44]</sup>;乳酸可用于监测呼吸衰竭、组织缺氧、败血症 和乳酸性酸中毒<sup>[45]</sup>;葡萄糖含量是判断糖尿病的关键 指标<sup>[46]</sup>;DA在运动控制、药物成瘾等方面发挥着重要 作用<sup>[47]</sup>;皮质醇水平升高可反映情绪压力指数<sup>[48]</sup>;pH 可反映个人伤口痊愈情况。因此,可穿戴汗液传感器 可根据汗液成分的不同生物亲和机制,选择合适的测 试方法研究电化学行为以实现对生理状态的无创、持 续、非侵入式监测。

## 1.3.1 电解质传感

Na<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>,Ca<sup>2+</sup>等电解质因其在汗液中的浓度为 毫摩尔级,通常选择电位法利用离子膜电位测定溶液 中离子活度/浓度。2016年, Nyein等[44]研究了一种可 穿戴的电化学装置,分析了生物流体中游离钙的稳态 对人体生物功能和器官系统的影响。结果表明,该传 感器对Ca<sup>2+</sup>具有高的重复性和选择性,Ca<sup>2+</sup>浓度随着 pH值的降低而增加。2017年, Emaminejad 等<sup>[49]</sup>研究 了一种用于检测 Cl<sup>-</sup>的电位型传感器,集成了在可穿 戴汗液分析平台中的电化学增强离子电渗界面,该界 面可通过各种分泌曲线诱发汗液以进行实时分析,能 够检测到CF患者与健康对照受试者相比时汗液电解 质含量的升高。2022年, Ghoorchian等<sup>[50]</sup>提出了一种 可穿戴电位型传感器,该传感器可完全集成到头带织 物中无创分析人体汗液中的Na<sup>+</sup>并实现医疗保健和疾 病诊断。以上研究者采用电化学电位型传感,通过电 极电位信号表征分析了汗液中电解质离子含量及多 指标参数间的影响。

#### 1.3.2 代谢物传感

为了更好地表征电化学传感特性,一般使用多种 测试方法检测汗液代谢物。2019年,Amin等<sup>[51]</sup>研究 了一种用于定量测试乳酸的循环伏安法(CV)电化学 传感平台,通过氧化镍纳米颗粒(NiONPs)修饰玻碳 电极(GCE)有效提高了对乳酸传感的灵敏度,该传感 器的检测限(LOD)为5.7 μmol/L,具有良好的稳定 性。2020年,Choi等<sup>[52]</sup>提出了一种利用MWCNT-聚 吡咯核壳纳米线对人体汗液中乳酸进行选择性非酶 电流检测方法。研究发现,该材料具有良好的传感性 能,其灵敏度为2.9 μA·(mmol/L)<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>,LOD 为 51 μmol/L。2020年,Hovancová等<sup>[53]</sup>提出了钛金属 包覆二氧化钛(Ti/TiO<sub>2</sub>)非酶葡萄糖传感器,并使用 EIS 法进行测试。结果表明该传感器具有较宽的线性 范围、良好的选择性及LOD。2020年,Chen等<sup>[54]</sup>研究 了一种基于葡萄糖-硼酸双齿络合物形成的夹心型电 化学传感器,用于葡萄糖的选择性测定。利用 EIS、 CV 和差分脉冲伏安法(DPV)研究该传感器的电化学 特性,显示出该传感器在半乳糖、果糖、甘露糖和其他 生理环境中常见干扰(如尿素(UA)、抗坏血酸(AA) 和多巴胺(DA))共存的情况下的良好选择性,且具有 高灵敏度、良好的稳定性和再现性以及良好的生物相 容性。研究者们采用电流型、伏安型以及 EIS 等不同 测试方法,通过优化纳米结构实现对代谢物的快速、 高灵敏实时监测,展现了电化学在汗液传感中的应用 前景。

# 1.3.3 激素传感

激素检测一般使用伏安法和EIS。例如汗液皮质 醇传感过程中阻抗发生连续变化,通常采用EIS测试 方法。2019年, Nankya等<sup>[55]</sup>研究了一种介孔石墨烯 (MG)生物分子的电化学传感,用于AA存在的条件下 检测DA。采用CV和微分脉冲伏安法(DPV)研究了 MG在铂(Pt)电极上的电化学行为,DPV有助于在高 浓度AA存在情况下有选择性和灵敏地检测DA,该传 感器表现出良好的灵敏度、LOD、选择性和与浓度的 线性关系。2020年, Mounesh 等<sup>[56]</sup>开发了乙酰氨基酚 (PA)和 DA 敏感检测的电化学传感器,通过 CV、 DPV、计时安培法和EIS对制备的传感器进行了研 究。研究表明,该传感器在50~750 nmol/L的线性范 围内对PA和DA的检测表现出优异的性能,LOD分 别为17 nmol/L和19 nmol/L(S/N=3), 重现性的相 对标准偏差为5.1%,回收率为97.4%~103.3%。以 上研究表明,利用伏安法和EIS等电化学方法,结合特 定的传感器结构设计和材料优化选择,可以实现对激 素的高灵敏监测。

# 1.3.4 pH传感

目前对汗液pH的常用测量方法为基于聚苯胺膜 (PANI)的电位法。2017年,Rahimi等<sup>[57]</sup>分析了用于 可穿戴的高度可拉伸电化学pH传感器,使用PANI作 为导电填料、结合材料和pH敏感膜渗透。结果表明, 该传感器可以承受高达135%的拉伸,并且在超过 12000次拉伸和释放循环测试中电阻没有明显变化, 表现出高灵敏度和优异的稳定性。2019年,Manjakkal 等<sup>[58]</sup>提出了一种用于可穿戴纺织基电位pH传感器, 通过电位分析所制备的传感器,在pH值为6~9的范 围内具有4mV/pH的灵敏度,响应时间为5s,即使在 自来水中清洗后,所制传感器仍具有(47±2)mV的长 时间(2000s)稳定响应。2020年,Wang等<sup>[59]</sup>报道了一 种基于弹性体结合金纳米线涂层技术的可拉伸金纤 维电化学pH传感器。通过在金纤维上电沉积PANI 和Ag/AgCl,实现在离子选择电极设计中基于开路电

83

势选择性地检测 pH,具有高灵敏度(60.6 mV/pH)、 选择性和拉伸性。pH的检测可为汗液多参数监测提 供有效解决方案,对于基于 PANI的汗液 pH 值传感, 需要进一步研究 pH 值与电极之间的潜在响应来校准 检测数据的准确性。

1.3.5 温度传感

人体排汗量与温度密切相关,探究汗液成分与体 温之间的关系是实现多参数监测、个性化医疗的有力 途径。2016年,Gao等<sup>[10]</sup>提出了一个完全集成(即不 需要外部分析)用于多路原位汗液分析的传感器阵 列,该传感器可同步并选择性地检测汗液代谢物、电 解质以及长时间室内外体育活动期间的皮肤温度。 采用Cr/Au金属微细线基于电阻的温度传感器,以校 准传感器的响应、确保数据的可靠性。2016年,Baldwin 等<sup>[60]</sup>设计了一种用于生理液体的新型电化学热流 量传感器。该传感器由 Pt 电阻加热器和 Pt 传感电极 构成,位于聚对二甲苯碳基板上,使其具有柔性和完 全生物相容性。在加热过程中,使用传感电极上的 EIS 变化来检测温度,并且在过热温度仅为1℃的情况 下实现了高度灵敏的流量测量。2021年,Xuan等<sup>[61]</sup>报 道了一种乳酸生物传感器,其中使用 MWCNT 连接两 个碳电极研究了用于体温监测的传感模块。该传感 器表现良好的重复性、再现性和可逆性,适用于在进 行运动时或通过离子导入的出汗刺激后人体汗液乳 酸、pH和温度监测。仍需要进一步探究温度对监测数 据的影响机制并进一步校准,以提高传感器的准确度。

综上所述,仍需深入分析pH、温度等生化参数之间的影响机制,结合汗液传感机制对多模态生化标记进行实时校准,深入研究血液与汗液分析物含量之间的相关性,进一步提高汗液传感的准确度。

#### 1.4 电源模块

对人体健康状态进行长期持续监测的可穿戴式 传感器,能量供应至关重要。目前,可穿戴设备的供 电方式大致可分为可持续供电和非持续供电。传统 供电方式是在可穿戴传感器上安装纽扣电池或小型 锂电池,实现对传感单元的非持续供电。为建立个性 化医疗健康数据库,需满足可穿戴设备长期监测的需 求<sup>[62]</sup>,然而传统电池供电方式难以提供持续供电,因 此,许多从环境中收集能量实现持续自供电方式如生 物燃料电池<sup>[23,63-64]</sup>、太阳能电池<sup>[65]</sup>、压电<sup>[66]</sup>和摩擦发 电<sup>[67-68]</sup>等成为学者们的研究热点。其中汗液含有大量 生物电解质,可作为生物燃料电池满足可穿戴传感器 的持续性供电,而被广泛研究。

2017年,Yu等<sup>[63]</sup>引入了一种基于单个光电生物 燃料电池的新型可穿戴传感自供电器件,它不仅可以 从佩戴者的代谢产物中提取电子能,还可以从环境照 明中提取光能,实现对汗液乳酸的准确监测。2017 年,Cho等<sup>[23]</sup>研究了一种纸基自供电传感器贴片,用于 检测汗液中的葡萄糖水平,利用将垂直堆叠的纸基葡 萄糖/氧酶燃料电池集成到标准创可贴贴片中,通过 将汗液中化学能转换为电能,实现对汗液中葡萄糖监 测的自供电,如图4(a)所示。2019年,Ortega等<sup>[64]</sup>研



图4 汗液传感器的电源模块

(a)纸基自供电葡萄糖传感系统示意图<sup>[23]</sup>;(b)自供电皮肤贴片设计方案与实现装置<sup>[64]</sup>

Fig. 4 Power supply module of sweat sensor

(a) schematic diagram of paper-based self-powered glucose sensing system<sup>[23]</sup>; (b) self-powered skin patch design scheme and realization device<sup>[64]</sup>

究了一种用于测量汗液电导率的自供电皮肤贴片,将 吸收的汗液作为纸基电池电解质,输出功率和电压可 直接反映汗液中电导率,实现汗液电导率传感的自供 电,如图4(b)所示。可穿戴设备的供能需求取决于测 量的复杂程度,往往决策单元决定。因此,需根据传 感器件所需能量对生物燃料电池进行设计。

#### 1.5 决策单元

可穿戴设备通过传感机制获取个人生理状态信息,创建个性化医疗数据库实现远程医疗。决策单元 可将原始数据转化为易读模式,主要包括数据传输以 及数据分析两个部分。可穿戴汗液传感器通过佩戴 或与皮肤紧密贴合的方式持续监测,由于佩戴位置不 同、导线连接造成的不便等因素,通过无线通信技术 实现数据传输的优势表现得尤为突出。数据传输方 式的选择取决于传感器的预期功耗以及传输距离,常 用的数据传输方式有蓝牙<sup>[69]</sup>、近场通信<sup>[70]</sup>、射频识 别<sup>[71]</sup>以及LoRa<sup>[72]</sup>等。蓝牙、近场通讯技术传输速度 较快、安全性较高,射频识别技术因其适用性和简易 性被广泛应用于医疗领域或是提供电力的接近设备, 而LoRa可实现低功耗的远距离传输,其传输距离为 射频识别的3~5倍。

汗液传感获取的生理数据通过数字信号阵列转 换为数字信号(如电流、电压),随后将其传入数据分 析部分,通过相应的算法转换为预处理信号(如pH、离 子浓度等),预处理信号通过特征工程进行数据处理 (包括异常值和异常检测、输入数据的聚类、降噪、缺 失特征的处理、数据归一化、降维和基线校正等方 法),决策单元根据二次处理数据对个人生理信息做 出决策。决策单元是可穿戴汗液传感器的重要组成 部分之一,在数据优化、电源管理、信息安全等方面具 有发展潜力。

# 2 纳米材料在可穿戴柔性电化学传感中的 应用

对于电化学传感而言,敏感材料是传感器电极的 关键组成部分之一。随着纳米技术的发展,特别是功 能化纳米结构的出现,为电化学传感提出了新的测试 原理和检测技术。纳米结构具备优异的物理、化学、 电催化等性能,加之其量子尺寸和表面效应,因此被 广泛应用于航天、医疗、能源、传感等领域。基于纳米 结构的电化学传感器呈现出体积更小、速度更快、检 测灵敏度更高和可靠性更好等优异性能。纳米结构 因其具有极高的比表面积和良好的生物相容性,有利 于提高敏感分子的吸附性能、生化反应的速率,因此, 功能化纳米结构在电化学生物传感器中的应用可以 显著提高传感器的性能。近年来,学者们对不同纳米 结构在电化学传感中的应用展开了大量的研究,将贵 金属、过渡金属氧化物、碳以及复合纳米结构用于电 化学传感研究,显示了不同纳米结构的检测范围、灵 敏度、导电及催化性能的差异性。

#### 2.1 金属基纳米材料

金属基纳米结构能够将金属的物化性质与纳米 结构的特殊性能结合起来,有其他纳米结构不具备的 独特性质。贵金属(如Au,Pt等)及过渡金属氧化物 (如Ag,Cu,Co等)纳米结构具有较好生物相容性、电 催化等性能,将其应用于电化学传感可以更好地展示 其电化学特性,如提高电子传输能力、增加电化学传 感的活性位点以及改善电极材料的导电性。

#### 2.1.1 贵金属

贵金属纳米结构具有优异的电化学性能,其中 Au, Pt等贵金属纳米结构因其高催化活性、高耐蚀性 和特殊的电学性质使其在工业催化、燃料电池、电化 学传感器等领域具有重要地位,日益受到科学家们的 关注。2017年, Jolly等<sup>[73]</sup>通过表面化学法将AuNPs 附着在金平面上建立了一种无标记双模式阻抗和电 流适体传感器平台,该传感平台通过检测前列腺特异 性抗原(PSA)实现对前列腺癌的及时预警。与标准 的二元自组装单层适体传感器相比,AuNPs可以显著 提高阻抗检测的极限,在10 pg/mL~10 ng/mL的动 态范围内实现了低至10 pg/mL的PSA检测,符合临 床相关值范围要求的同时保持了高分析特异性。 2020年, Alafeef 等<sup>[74]</sup>研究了一种使用 AuNPs 的快速 (<5 min)、低成本、易实现和定量的纸基电化学传感 器芯片,可实现SARS-CoV-2遗传物质的数字检测, 如图 5(a) 所示。实验表明,该传感器能够成功将 COVID-19阳性样本与阴性样本区分开来,其LOD为 6.9 copies/μL、灵敏度为 231 (copies/μL)<sup>-1</sup>并且特异 性接近100%,具有良好的准确性与选择性。2021年, Mazzotta 等<sup>[75]</sup>引入了尺寸可调的 PtNPs 用于过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)的电催化检测。因PtNPs的高比表面积表现 出更强的传感能力,所制备的系统表现出优异的性 能,如LOD为10µmol/L、灵敏度、选择性、重现性、 重复性和时间稳定性。贵金属纳米结构在电化学传 感领域的应用,对提高电化学传感性能的具有重要 意义。

#### 2.1.2 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物作为金属纳米材料研究的一个 重要分支种类繁多(如Cu,Co,Ni,Fe等氧化物),相较 于贵金属材料,过渡金属氧化物性质更加稳定,具有



图5 金属基传感材料

(a)Au NPs 纸基电化学传感器芯片<sup>[74]</sup>;(b)基于 CuO 纳米结构的电化学传感器<sup>[78]</sup>;(c)基于 CuO/CeO<sub>2</sub>纳米复合材料非酶葡萄糖生物传感器<sup>[79]</sup> Fig. 5 Metal-based sensing materials

(a)Au NPs paper-based electrochemical sensor chips<sup>[74]</sup>;(b)electrochemical sensor based on CuO nanostructure<sup>[78]</sup>;

(c)non-enzymatic glucose biosensor based on CuO/CeO<sub>2</sub> nanocomposites<sup>[79]</sup>

更好的催化性能,在电化学传感、储能、化学催化等方 面都有着非常广阔的应用前景。由于过渡金属氧化 物纳米结构对生物小分子等具有优良的电催化活性, 因此常被用于制备非酶传感器,常用于电化学传感器 的过渡金属氧化物主要分为单金属、双金属以及多金 属。2018年, Tian 等<sup>[76]</sup>使用三种不同的金属氧化物 (氧化铜(CuO)、四氧化三钴(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、NiO)探究其对 葡萄糖的传感能力。结果表明,由于CuO,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,NiO 对葡萄糖的电子电导率、电化学活性和催化行为不 同,所以对葡萄糖的性能有所不同,其中CuO对葡萄 糖表现出最高的灵敏度(168.7 μA·(mmol/L)<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>) 和选择性。2020年,Buledi等[77]基于CuO纳米结构修 饰GCE研究了一种可同时测定氢醌(HQ)和AA的电 化学传感器。采用CV研究CuO/GCE对硼酸盐缓冲 溶液(pH=8.0)中HQ和AA的氧化表现出优异的电 催化活性,电化学信号表现为两个分辨良好的氧化峰 并且具有显著峰电位差。当分析物浓度发生改变时, 测定的HQ和AA的线性响应范围分别为0.0003~ 0.355 mmol/L 和 0.0001~0.30 mmol/L。2021 年, Buledi等<sup>[78]</sup>引入了一种有效的传感探针,通过特殊的 CuO结构检测UA,如图5(b)所示。基于CuO纳米结 构的电化学传感器实现了在较宽的UA范围内表现出 良好的线性响应。测定的线性UA的动态范围是

0.001~351 mmol/L,检测极限低至0.6 μmol/L,CuO 结构在检测UA时表现出惊人的电催化行为。

相较于单个过渡金属氧化物纳米粒子,双、多过 渡金属由于金属的协同效应,表现出优异的电化学性 能,最大程度发挥材料优势,能够更好地提高电化学 传感器的活性位点与灵敏度。2016年, Guan等<sup>[79]</sup>引 入了一种基于 CuO/CeO2 纳米复合改性氧化铟锡 (ITO)的非酶葡萄糖生物传感器,如图5(c)所示。Cu-ONPs 主导葡萄糖的氧化还原反应, 而 CeO<sub>2</sub>NPs 则可 加速电极的电子转移。结果表明,CuO/CeO<sub>2</sub>纳米复 合生物传感器具有 2.77 μA·(mmol/L)<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>的极 好灵敏度,估计的检测极限为10 µmol/L,该传感器对 葡萄糖表现出较好的选择性及稳定性。2018年,Su 等<sup>[80]</sup>基于在GCE电极表面修饰Au@Cu<sub>2</sub>O纳米复合 材料,开发了一种新型灵敏的非酶葡萄糖传感器 (Au@Cu<sub>2</sub>O/Nafion/GCE)。结果表明,与Cu<sub>2</sub>O/Nafion/GCE 和 Au/Nafion/GCE 电极相比, Au@Cu2O/ Nafion/GCE电极在碱性介质(pH=12.6)中对葡萄糖 氧化的电催化活性增强;在优化条件下,电化学传感 器在 0.05~2.0 mmol/L 葡萄糖浓度范围内具有线性 相关性,灵敏度为715 mA·(mmol/L)<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>,表现出 良好的稳定性、重现性和选择性。2020年, Qian 等<sup>[81]</sup> 提出了一种新型的非酶电化学葡萄糖检测器,由ZnO

NPs修饰的CeO<sub>2</sub>晶须组成。通过CV和DPV对ZnO-CeO<sub>2</sub>葡萄糖传感器进行了电化学分析,其电位窗口为 $0\sim1$ V。结果表明,该纳米复合材料检测葡萄糖线性范围为 $0.5\sim300$  µmol/L,LOD为0.224 µmol/L,DPV结果显示电流信号强度和葡萄糖浓度之间的良好线性关系( $R^2=0.99944$ )。

2019年, Bhardwaj等<sup>[82]</sup>利用(Ni, Co, Fe)-tin氧化 物纳米复合传感电极制造了一种基于混合电位的传 感器,用于检测NO2气体。结果表明,该传感器在 650 ℃的工作温度下对 NO<sub>2</sub>的检测表现出良好的传感 特性、44 mV/dec的高灵敏度、21 s的快速响应、58 s动 态恢复以及对 NO2表现出出色的重复性和选择性。 2019年, Annalakshmi 等<sup>[83]</sup>研究了一种使用三金属 NiFeCo(NFC)纳米球作为优异电催化剂的电化学传 感器,用于检测肼(HY)。研究发现,纳米粒子排列成 均匀的球形且没有任何团聚,由于低阻抗、纳米球状 结构和金属纳米粒子之间的协同效应,NFC制造的电 极对HY表现出极好的电化学传感性能。该电化学传 感器具有低LOD(6.4 nmol/L)、宽动态范围(0.020~ 3080 µmol/L)和快速响应时间(2 s)。过渡金属氧化 物纳米结构使电化学传感器得到了更加广泛的应用, 提高了电化学传感速率与灵敏度。与单金属相比, 双、三金属合金由于金属的协同效应具有更高的比表 面积,能够显著改善电催化性能,并且多价金属的存 在可以适度地降低活化能使物质传递更加快速。

#### 2.2 碳基纳米材料

碳基纳米结构因其具有导电性好、结构稳定、比 表面积大、碳来源丰富的优点,已作为一类修饰电极 材料受到了学者们的广泛关注,并在电化学传感方面 取得了丰硕的成果。常见的碳结构分为碳量子点 (CQDs)、石墨烯(GA)、氧化石墨烯(GO)、还原氧化 石墨烯(rGO)、石墨烯量子点(GQDs)等,因其结构多 样性也常与其他金属基材料进行复合,使其同时具备 多种材料的特殊性能。

2.2.1 碳

近年来,碳纳米结构成为了学者们研究电化学传 感的热点。2017年,Li等<sup>[84]</sup>使用组氨酸功能化GQDs-石墨烯微气凝胶(His-GQD-GMA)伏安传感器测定 DA。研究表明,基于His-GQD-GMA的传感器对DA 的电化学检测具有超高的灵敏度,其DPV信号在 1.0×10<sup>-9</sup>~8.0×10<sup>-5</sup> mol/L的范围内随着DA的增 加线性增加,检测极限为2.9×10<sup>-10</sup> mol/L(*S/N*=3)。 2020年,Huang等<sup>[85]</sup>制备了基于GQDs-MWCTNS的 用于检测DA的超灵敏电化学传感器,如图6(a)所示。 结果表明,该传感器在其他干扰生物分析物中具有对 DA的出色选择性。在最佳条件下,该传感器在 0.005~100 µmol/L的宽线性范围表现出良好的线 性,LOD为0.87 nmol/L(S/N=3)。2021年,Zhao 等<sup>[86]</sup>报道了一种简单高效的埃洛石纳米管(Hal)/ MWCNTs纳米复合材料(Hal-MWCNTs)的电化学 传感器,用于测定甲基对硫磷(MP)。由于Hal和 MWCNTs的协同作用,制造的具有Hal和MWCNTs 的GCE传感器对MP测定显示出优异的性能。结果 表明,该传感器在0.5~11 µmol/L的线性范围内显示 出相对较低的0.034 µmol/L的检测极限且具有较好 的标准偏差(2.46%~3.08%)与回收率(98.8%~ 101.8%)。碳纳米结构因其自身优异的物理化学性 质,提高了电化学传感的灵敏度与LOD。

2.2.2 碳与贵金属

单一的碳纳米结构存在一定的局限性,研究者通 过将碳纳米结构与贵金属材料进行复合,使其具备所 需的特殊性能。2017年,Kangkamano等<sup>[87]</sup>使用AuNPs 修饰 MWCNTs 和壳聚糖(CS)冷冻凝胶的组合制备 了具有高灵敏度和稳定性的电化学非酶传感器。结果 显示该传感器的线性范围为0.001~1.0 mmol/L,具有 低LOD和高稳定性,并且对血液样本中常见的生理水 平干扰没有影响。2018年, Mo 等<sup>[88]</sup>利用AuNPs和 GO改性的GCE制备了一种高灵敏度的亚硝酸盐  $(NO_2^-)$ 电化学传感器,如图 6(b)所示。结果表明,该 传感器在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液 (PBS) (pH=5.0) 中对  $NO_2^-$  具有较好的电催化活性。在 0.9~18.9  $\mu$ mol/L范围内,氧化峰电流与NO<sub>2</sub>浓度呈正相关, LOD为0.3 µmol/L。此外,还研究了一些常见离子和 亚硫酸钠、AA等可氧化化合物对亚硝酸盐检测的干 扰作用。结果表明,该传感器对NO。更为敏感和选择 性。2020年,Low等<sup>[89]</sup>研究了一种基于智能手机的生 物传感系统,用于电化学检测唾液中循环的 microRNA-21(miR-21)生物标志物。该生物传感器由 rGO/Au复合材料改性而成。miR-21靶和 ssDNA 探 针在 rGO/Au 修饰电极上的杂交导致峰值电流随 miR-21靶浓度的增加而降低。结果表明,生物传感系 统在1.0×10<sup>-4</sup>~1.0×10<sup>-12</sup> mol/L的浓度范围内检测 miR-21表现出与商用电化学工作站相当的性能(R<sup>2</sup>= 0.99)。碳与贵金属纳米复合材料因其之间的相互作 用、物理化学性质等,在电化学传感中展现出优异的 传感性能,具有良好的发展前景。

### 2.2.3 碳与过渡金属

2019年, Chen等<sup>[90]</sup>报道了一种CuONPs修饰的功能化多壁碳纳米管(f-MWCNTs)组成的超活性电催化剂, 如图6(c)所示。高活性CuONPs和高导电性



#### 图6 碳基传感材料

(a)基于 GQDs-MWCTNS 的用于检测 DA 的超灵敏电化学传感器<sup>[85]</sup>;(b)基于 MWCNTs 和 GO 的 Pt CNC 纳米复合材料修饰 电化学传感器电极<sup>[88]</sup>;(c)CuO NPs 修饰的 CNT 纤维柔性电极<sup>[92]</sup>;(d)Pt-Ag/Gr 纳米复合改性电极<sup>[94]</sup>

Fig. 6 Carbon-based sensing materials

(a)ultrasensitive electrochemical sensor based on GQDs-MWCTNS for detecting DA<sup>[85]</sup>;(b)Pt CNC nanocomposites based on MWCNTs and GO modified electrochemical sensor electrodes<sup>[88]</sup>;(c)CuO NPs modified carbon nanotube fiber flexible electrode<sup>[92]</sup>; (d)Pt-Ag/GA nanocomposite modified electrode<sup>[94]</sup>

f-MWCNTs薄膜的快速检测结合,使该纳米杂化物对 麻醉药物表现出优异的电化学性能。CuONPs@f-MWCNTs 薄膜修饰的 SPCE 表现出优异的电化学活 性、良好的重现性、0.05~346.6 µmol/L 宽线性范围 和纳摩尔级的 FTM 检测极限。2021年, Zhong 等<sup>[91]</sup> 使用 MXene@Ag 纳米簇(NC)和氨基官能化多壁碳纳 米管(MXene@AgNCs/NH2-MWCNTs)研究了一种 用于多菌灵(CBZ)检测的新型比率电化学传感器。研 究发现,NH2-MWCNTs的引入可以进一步改善CBZ 和Ag的电化学信号,从而增强信号放大和更高的灵 敏度,该传感器在0.3 nmol/L~10 μmol/L 范围内表 现出良好的线性关系,检测限为0.1 nmol/L。2023 年, Muqaddas 等<sup>[92]</sup>通过无黏合剂的电沉积法在碳纳米 管(CNT)纤维表面沉积CuONPs,由于CuONPs的电 催化活性以及CNT纤维优异导电性的协同作用,该电 极对葡萄糖表现出 3000 μA·(mmol/L)<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>的优 异灵敏度、1.4 µmol/L的低检测限以及高达13 mmol/L 的宽线性范围。将碳材料与过渡金属进行复合,能够 提高所修饰电极的灵敏度以及生物活性。

#### 2.2.4 碳与贵金属、过渡金属

近年来,将碳材料与金属过渡金属复合是学者们研究电化学传感的热门方向。2019年,Ayranci等<sup>[93]</sup>报道了一种用于检测葡萄糖的电化学非酶传感器,该传感器基于超声氢氧化物辅助还原方法合成的rGO上修饰的单分散Pt/Ni纳米复合材料修饰的电极(Pt/Ni@rGO)。这种基于Pt/Ni@rGO纳米复合材料的单分散电极在碱性溶液中对葡萄糖的电催化氧化表现

出高电化学活性。安培分析显示葡萄糖灵敏度为 171.92  $\mu$ A・(mmol/L)<sup>-1</sup>・cm<sup>-2</sup>、LOD 为 6.3  $\mu$ mol/L、 线性范围为0.02~5.0 mmol/L,具有高选择性、长期 稳定性和良好的重现性。2020年, Anuar等<sup>[94]</sup>制备了 一种 Pt-Ag/Gr纳米复合改性电极,用于 DA 的电化学 检测,如图6(d)所示。由于Pt-AgNPs与GA之间的 协同作用, Pt-Ag/Gr/GCE 增强了对 DA 氧化的电催 化活性。结果表明,改进后的传感器检测范围在 0.10~60 mmol/L之间,LOD为0.012 mmol/L。Pt-Ag/Gr/GCE 在重现性、稳定性和选择性方面均有令 人满意的效果。2020年, Karimi-Maleh等<sup>[95]</sup>报道了 Pd-Ni@f-MWCNT的合成并将其用作非酶电化学葡 萄糖传感器。结果表明,制备的电极对葡萄糖氧化成 葡萄糖酸内酯表现出高的电催化活性,显示了0.01~ 1.4 mmol/L 的 宽线 性 范 围、0.026 µmol/L 的 极 低  $LOD_{71} \mu A \cdot (mmol/L)^{-1} \cdot cm^{-2}$ 的极高灵敏度以及对 样品分析的良好再现性、高稳定性和适用性。

综上所述,金属基和碳基纳米结构由于其高比表 面积、多活性位点等自身优异特性在电化学汗液传感 中展现出巨大潜力,将其进行复合不仅能表现出单一 纳米结构的特点,更展现了复合材料的特有性能。功 能化纳米结构提高了电化学传感器灵敏度、稳定性、 选择性等问题,但可能会对纳米结构与电极之间粘 连的牢固性产生影响。因此,对于纳米结构的合成 和功能化及其在汗液传感中的应用机理还需要更多 研究。

#### 3 结束语

汗液传感器作为新一代可穿戴传感器,可实现物 理参数和生化标记的多模态实时、无创、非侵入式检 测,有望成为一种革命性的诊断技术。尽管用于实时 健康监测的可穿戴柔性电化学汗液传感器取得了重 大进展,但在其实际使用之前,必须解决由于人体日 常状态下的汗液微量,收集能力弱,难以满足检测需 求等问题;同时多参数间校准及与血液间缺乏进一步 相关性研究,是限制可穿戴汗液传感进一步发展的关 键。探明微量汗液收集机制,引入仿生微流控技术、 优化亲疏水结构,将有效提高传感器的汗液采集与收 集能力、降低新旧汗液堆积以及汗液蒸发引起的不准 确性。此外,深入分析pH和温度对其他模态生化参 数的影响机制,结合汗液中多模态生化标记进行实时 校准,深入研究汗液与血液中各生理指标之间的相关 性,提高监测准确度,将推动汗液传感器分子水平上 对人体各生理特征参数有效、实时电化学监测。近年 来,非侵入式汗液传感器逐步向着便携式、无创化、微 型化、集成化、智能化的趋势发展,在慢性疾病监测、 重大疾病预警、远程化医疗等方面具有重大发展 前景。

#### 参考文献

- BARIYA M, NYEIN H Y Y, JAVEY A. Wearable sweat sensors[J]. Nature Electronics, 2018, 1(3):160-171.
- [2] 郑晓佳,田江宣,施赵维,等.可穿戴设备在糖尿病患者血糖管理中的应用价值分析[J].中国现代医生,2020,58(10):100-103.
   ZHENG X J, TIAN J X, SHI Z W, et al. Application value analysis of wearable devices in blood glucose management in diabetic patients[J]. Journal of Traditional Chinese Medicine, 2020, 58 (10): 100-103.
- [3] SEKAR M, SRIRAMPRABHA R, SEKHAR P K, et al. Reviewtowards wearable sensor platforms for the electrochemical detection of cortisol[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167:067508.
- [4] CHOI J, BANDODKAR A J, REEDER J T, et al. Soft, skinintegrated multifunctional microfluidic systems for accurate colorimetric analysis of sweat biomarkers and temperature[J]. ACS Sensors, 2019, 4(2): 379-388.
- [5] SEKINE Y, KIM S B, ZHANG Y, et al. A fluorometric skininterfaced microfluidic device and smartphone imaging module for *in situ* quantitative analysis of sweat chemistry [J]. Lab on a Chip, 2018,18(15):2178-2186.
- [6] LIN P H, SHEU S C, CHEN C W, et al. Wearable hydrogel patch with noninvasive, electrochemical glucose sensor for natural sweat detection[J]. Talanta, 2022, 241:123187.
- [7] 陈达,石字晴,张伟,等.基于MXene的电化学传感研究进展[J]. 材料工程,2022,50(4):85-95.

CHEN D, SHI Y Q, ZHANG W, et al. Research progress in electrochemical sensor based on MXene[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(4):85-95.

[8] 吴鹏,陈诚,赵雪伶,等.纳米材料模拟酶应用进展[J].材料工程,2022,50(2):62-72.
 WU P, CHEN C, ZHAO X L, et al. Progress in application of

nanomaterials mimic enzymes [J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(2):62-72.

- [9] 李斌,常继乐,赫捷,等.中国居民营养与慢性病状况报告(2020年)[R].北京:国务院新闻办公室,2020.
  LIB,CHANGJL,HJ,et al. Report on nutrition and chronic diseases of Chinese residents (2020)[R]. Beijing: Information Office of the State Council,2020.
- [10] GAO W, EMAMINEJAD S, NYEIN Y Y N, et al. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed *in situ* perspiration analysis[J]. Nature, 2016, 529(7587): 509-514.
- [11] 胡苗苗,赵昕,任宝娜,等.基于静电纺纳米纤维的柔性可穿戴 压力传感器的研究进展[J].材料工程,2023,51(2):15-27.
  HU M M, ZHAO X, REN B N, et al. Research progress in flexible wearable pressure sensors based on electrospinning nanofibers
  [J]. Journal of Materials Engineering,2023,51(2):15-27.
- YANG Y, SONG Y, BO X J, et al. A laser-engraved wearable sensor for sensitive detection of uric acid and tyrosine in sweat[J]. Nature Biotechnol, 2020, 38(2):217-224.
- [13] CHEN M M, CHENG S B, JI K L, et al. Construction of a flexible electrochemiluminescence platform for sweat detection [J]. Chemical Science, 2019, 10(25):6295-6303.
- [14] HAZHIR T, BARFIDOKHT A, WANG J. Electrochemical glucose sensors in diabetes management: an updated review (2010-2020)[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(21):7671-7709.
- [15] YANG L, WANG H, YUAN W J, et al. Wearable pressure sensors based on MXene/tissue papers for wireless human health monitoring [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13, 60531-60543.
- [16] LIU D, LIU Z, FENG S, et al. Wearable microfluidic sweat chip for detection of sweat glucose and pH in long-distance running exercise[J]. Biosensors, 2023, 13, 157.
- [17] ABRORI S A, SEPTIANI N L W, NUGRAHA, et al. Metalorganic-framework FeBDC-derived Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for non-enzymatic electrochemical detection of glucose [J]. Sensors, 2020, 20 (17) : 4891.
- [18] SELVAM S, PARK Y K, YIM J H. Design and testing of autonomous chargeable and wearable sweat/ionic liquid-based supercapacitors [J]. Advanced Science (Weinh), 2022, 9 (25) : e2201890.
- [19] CALDARA M, COLLEONI C, GUIDO E, et al. Optical monitoring of sweat pH by a textile fabric wearable sensor based on covalently bonded litmus-3-glycidoxypropyltrimethoxysilane coating [J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2016, 222:213-220.
- [20] LIU W, HUANG Y H, PENG Y D, et al. Stable wearable strain sensors on textiles by direct laser writing of graphene [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(1): 283-293.
- [21] GAO L, ZHU C X, LI L, et al. All paper-based flexible and wear-

able piezoresistive pressure sensor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(28): 25034-25042.

- [22] SMITH S, MADZIVHANDILA P, NTULI L, et al. Printed paper-based electrochemical sensors for low-cost point-of-need applications[J]. Electrocatalysis, 2019, 10(1): 342-351.
- [23] CHO E, MOHAMMADIFAR M, CHOI S. A single-use, selfpowered, paper-based sensor patch for detection of exerciseinduced hypoglycemia[J]. Micromachines, 2017, 8:265.
- [24] SILVA R R, RAYMUNDO-PEREIRA P A, CAMPOS A M, et al. Microbial nanocellulose adherent to human skin used in electrochemical sensors to detect metal ions and biomarkers in sweat[J]. Talanta, 2020, 218: 121153.
- [25] HAN L, CUI S B, YU H Y, et al. Self-healable conductive nanocellulose nanocomposites for biocompatible electronic skin sensor systems[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(47): 44642-44651.
- [26] WANG S, XIANG J, SUN Y G, et al. Skin-inspired nanofibrillated cellulose-reinforced hydrogels with high mechanical strength, long-term antibacterial, and self-recovery ability for wearable strain/pressure sensors [J]. Carbohydrate Polymers, 2021,261:117894.
- [27] LIU H Y, XU T, CAI C Y, et al. Multifunctional superelastic, superhydrophilic, and ultralight nanocellulose-based composite carbon aerogels for compressive supercapacitor and strain sensor[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(26);2113082.
- [28] CHEN J, ZHENG J H, GAO Q W, et al. Polydimethylsiloxane (PDMS)-based flexible resistive strain sensors for wearable applications[J]. Applied Sciences, 2018,8(3):345.
- [29] MASIHI S, PANAHI M, MADDIPATLA D, et al. Highly sensitive porous PDMS-based capacitive pressure sensors fabricated on fabric platform for wearable applications [J]. ACS Sensors, 2021,6(3):938-949.
- [30] THIYAGARAJAN K, RAJINI G K, DEBASHIS M, et al. Flexible, highly sensitive paper-based screen printed MWCNT/ PDMS composite breath sensor for human respiration monitoring
   [J]. IEEE Sensors Journal, 2020, 21(13):13985-13995.
- [31] TAS M O, BAKER M A, MASTEGHIN M G, et al. Highly stretchable, directionally oriented carbon nanotube/PDMS conductive films with enhanced sensitivity as wearable strain sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(43): 39560-39573.
- [32] DEMIDENKO N A, KUKSIN A V, MOLODYKH V V, et al. Flexible strain-sensitive silicone-CNT sensor for human motion detection[J]. Bioengineering, 2022, 9:36.
- [33] XU K M, CHEN G Q, ZHAO M J, et al. Transparent, self-recoverable, highly tough, puncture and tear resistant polyurethane supramolecular elastomer with fast self-healing capacity *via*"hard-soft" hard domain design[J]. RSC Advances, 2022, 12(5): 2712-2720.
- [34] WANG X, LIU X H, SCHUBERT D W. Highly sensitive ultrathin flexible thermoplastic polyurethane/carbon black fibrous film strain sensor with adjustable scaffold networks [J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13(1):64.

- [35] TAO K, CHEN Z S, YU J H, et al. Ultra-sensitive, deformable, and transparent triboelectric tactile sensor based on micropyramid patterned ionic hydrogel for interactive human-machine interfaces[J]. Advanced Science, 2022, 9(10):2104168.
- [36] TONELLI D, GUALANDI I, SCAVETTA E, et al. Focus review on nanomaterial-based electrochemical sensing of glucose for health applications[J]. Nanomaterials, 2023, 13:1883.
- [37] TAYLOR N A, MACHADO-MOREIRA C A. Regional variations in transepidermal water loss, eccrine sweat gland density, sweat secretion rates and electrolyte composition in resting and exercising humans[J]. Extreme Physiology & Medicine, 2013, 2(1);4.
- [38] 宋光辉,吴忠旋,陈阁谷,等.纳米流体通道的制备及其应用研究进展[J].材料工程,2022,50(12):13-24.
  SONG G H, WU Z X, CHEN G G, et al. Research progress in fabrication of nanofluidic channels and applications[J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(12):13-24.
- [39] REEDER J T, XUE Y G, FRANKLIN D, et al. Resettable skin interfaced microfluidic sweat collection devices with chemesthetic hydration feedback[J]. Nature Communications, 2019, 10:5513.
- [40] SON J, BAE G Y, LEE S, et al. Cactus-spine-inspired sweatcollecting patch for fast and continuous monitoring of sweat[J]. Advanced Materials, 2021, 33(40):e2102740.
- [41] DAI B, LI K, SHI L X, et al. Bioinspired Janus textile with conical micropores for human body moisture and thermal management[J]. Advanced Materials, 2019, 31(41):e1904113.
- [42] HE X C, YANG S J, PEI Q B, et al. Integrated smart Janus textile bands for self-pumping sweat sampling and analysis[J]. ACS Sensors, 2020, 5(6): 1548-1554.
- [43] ZHANG Y, GUO H, KIM S B, et al. Passive sweat collection and colorimetric analysis of biomarkers relevant to kidney disorders using a soft microfluidic system [J]. Lab on a Chip, 2019, 19 (9):1545.
- [44] NYEIN H Y Y, GAO W, SHAHPAR Z, et al. A wearable electrochemical platform for noninvasive simultaneous monitoring of Ca<sup>2+</sup> and pH[J]. ACS Nano, 2016, 10(7):7216-7224.
- [45] CHEN C H, LEE P W, TSAO Y H, et al. Utilization of selfpowered electrochemical systems: metallic nanoparticle synthesis and lactate detection[J]. Nano Energy, 2017, 42: 241-248.
- [46] LIU G Z, CAO C M, NI S N, et al. On-chip structure-switching aptamer-modified magnetic nanobeads for the continuous monitoring of interferon-gamma ex vivo [J]. Microsystems & Nanoengineering, 2019, 5(1):35.
- [47] SHAHZAD F, IQBAL A, ZAIDI S A, et al. Nafion-stabilized two-dimensional transition metal carbide (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene) as a high-performance electrochemical sensor for neurotransmitter[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 79: 338-344.
- [48] KHAN M S, MISRA S K, WANG Z, et al. Paper-based analytical biosensor chip designed from graphene-nanoplateletamphiphilic-diblock-Co-polymer composite for cortisol detection in human saliva [J]. Analytical Chemistry, 2017, 89 (3) : 2107-2115.
- [49] EMAMINEJAD S, GAO W, WU E, et al. Autonomous sweat ex-

traction and analysis applied to cystic fibrosis and glucose monitoring using a fully integrated wearable platform [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(18):4625-4630.

- [50] GHOORCHIAN A, MAHDIE K, MAHDI M, et al. Wearable potentiometric sensor based on Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub> for non-invasive monitoring of sodium ions in sweat [J]. Analytical Chemistry, 2022,94(4):2263-2270.
- [51] AMIN S, TAHIRA A, SOLANGI A, et al. A sensitive enzymefree lactic acid sensor based on NiO nanoparticles for practical applications[J]. Analytical Methods, 2019, 11(28): 3578-3583.
- [52] CHOI Y M, LIM H, LEE H N, et al. Selective nonenzymatic amperometric detection of lactic acid in human sweat utilizing a multi-walled carbon nanotube (MWCNT) -polypyrrole core-shell nanowire[J]. Biosensors, 2020, 10(9):111.
- [53] HOVANCOVÁ J, ŠIŠOLÁKOVÁ I, VANÝSEK P, et al. Ligand-to-metal charge transfer(LMCT)complex: new approach to non-enzymatic glucose sensors based on TiO<sub>2</sub>[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 878:114589.
- [54] CHEN M, CAO X, CHANG K, et al. A novel electrochemical non-enzymatic glucose sensor based on Au nanoparticle-modified indium tin oxide electrode and boronate affinity [J]. Electrochimica Acta, 2020, 368:137603.
- [55] NANKYA R, OPAR D O, JUNG H. Mesoporous graphenemodified electrode for independent and selective detection of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2019, 41(2):170-175.
- [56] MOUNESH, PRAVEENKUMAR N Y, SHARANKUMAR T M, et al. Novel garnished cobalt (II) phthalocyanine with MW-CNTs on modified GCE: sensitive and reliable electrochemical investigation of paracetamol and dopamine [J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44: 16831-1684.
- [57] RAHIMI R, OCHOA M, TAMAYOL A, et al. Highly stretchable potentiometric pH sensor fabricated *via* laser carbonization and machining of carbon-polyaniline composite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10):9015-9023.
- [58] MANJAKKAL L, DANG W T, YOGESWARAN N, et al. Textile-based potentiometric electrochemical pH sensor for wearable applications[J]. Biosensors, 2019, 9:14.
- [59] WANG R, ZHAI Q, ZHAO Y, et al. Stretchable gold fiber-based wearable electrochemical sensor toward pH monitoring [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2020, 8(16): 3655-3660.
- [60] BALDWIN A, YU L, MENG E. An electrochemical impedancebased thermal flow sensor for physiological fluids [J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2016, 25(6):1015-1024.
- [61] XUAN X, PÉREZ-RÀFOLS C, CHEN C, et al. Lactate biosensing for reliable on-body sweat analysis[J]. ACS Sensors, 2021, 6 (7):2763-2771.
- [62] 黄英,陈晨,李超,等.柔性储能电池电极的设计、制备与应用 [J].材料工程,2022,50(4):1-14.

HUANG Y, CHEN C, LI C, et al. Design, preparation and application of electrodes for flexible energy storage batteries [J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(4):1-14.

- [63] YU Y, ZHAI J F, XIA Y, et al. Single wearable sensing energy device based on photoelectric biofuel cells for simultaneous analysis of perspiration and illuminance [J]. Nanoscale, 2017, 33(9): 11846-11850.
- [64] ORTEGA L, LLORELLA A, ESQUIVEL J P, et al. Selfpowered smart patch for sweat conductivity monitoring[J]. Microsyst & Nanoeng, 2019, 5: 31057930.
- [65] HASHEMI S A, RAMAKRISHNA S, ABERLE A G. Recent progress in flexible-wearable solar cells for self-powered electronic devices [J]. Energy and Environmental Science, 2020, 13: 685-743.
- [66] ZHOU H L, ZHANG Y, QIU Y, et al. Stretchable piezoelectric energy harvesters and self-powered sensors for wearable and implantable devices [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2020, 168: 112569.
- [67] LI Y, XIAO S, LUO Y, et al. Advances in electrospun nanofibers for triboelectric nanogenerators [J]. Nano Energy, 2022, 104: 107884.
- [68] JAO Y T, YANG P K, CHIU C M, et al. A textile-based triboelectric nanogenerator with humidity-resistant output characteristic and its applications in self-powered healthcare sensors [J]. Nano Energy, 2018, 50:513-520.
- [69] PEKER Y K, BELLO G, PEREZ A J. On the security of bluetooth low energy in two consumer wearable heart rate monitors/ sensing devices[J]. Sensors, 2022, 22(3):988.
- [70] ESCOBEDO P, BHATTACHARJEE M, NIKBAKHTNASRABADI F, et al. Smart bandage with wireless strain and temperature sensors and batteryless NFC tag[J]. IEEE Internet of Things Journal, 2020, 8(6): 20408983.
- [71] CHUNG S, CHO K, LEE T. Recent progress in inkjet-printed thin-film transistors[J]. Advanced Science, 2019, 6(6):1801445.
- [72] WU F, REDOUTE J M, YUCE M R. We-safe: a self-powered wearable IoT sensor network for safety applications based on LoRa[J]. IEEE Access, 2018, 6:40846-40853.
- [73] JOLLY P, ZHURAUSKI P, HAMMOND J L, et al. Selfassembled gold nanoparticles for impedimetric and amperometric detection of a prostate cancer biomarker[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2017, 251:637-643.
- [74] ALAFEEF M, DIGHE K, MOITRA P, et al. Rapid, ultrasensitive, and quantitative detection of SARS-CoV-2 using antisense oligonucleotides directed electrochemical biosensor chip[J]. ACS Nano, 2020, 14(12):17028-17045.
- [75] MAZZOTTA E, GIULIO T D, MASTRONARDI V, et al. Bare platinum nanoparticles deposited on glassy carbon electrodes for electrocatalytic detection of hydrogen peroxide[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(8):7650-7662.
- [76] TIAN K, BASKARAN K, TIWARI A. Nonenzymatic glucose sensing using metal oxides-comparison of CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and NiO
   [J]. Vacuum, 2018, 155:696-701.
- [77] BULEDI J A, AMEEN S, KHAND N H, et al. CuO nanostructures based electrochemical sensor for simultaneous determination of hydroquinone and ascorbic acid [J]. Electroanalysis, 2020, 32: 1600-1607.

- [78] BULEDI J A, AMEEN S, MEMON S A, et al. An improved non-enzymatic electrochemical sensor amplified with CuO nanostructures for sensitive determination of uric acid[J]. Open Chemistry, 2021, 1(19):481-491.
- [79] GUAN P P, LI Y J, ZHANG J, et al. Non-enzymatic glucose biosensor based on CuO-decorated CeO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Nanomaterials, 2016, 6 (9):159.
- [80] SU Y, GUO H, WANG Z S, et al. Au@Cu<sub>2</sub>O core-shell structure for high sensitive non-enzymatic glucose sensor[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2018, 3(255):2510-2519.
- [81] QIAN J C, WANG Y P, PAN J, et al. Non-enzymatic glucose sensor based on ZnO-CeO<sub>2</sub> whiskers[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 239:122051.
- [82] BHARDWAJ A, KIM I H, HONG J W, et al. Transition metal oxide(Ni, Co, Fe)-tin oxide nanocomposite sensing electrodes for a mixed-potential based NO<sub>2</sub> sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 284:534-544.
- [83] ANNALAKSHMI M, BALASUBRAMANIAN P, CHEN S M, et al. One pot synthesis of nanospheres-like trimetallic NiFeCo nanoalloy: a superior electrocatalyst for electrochemical sensing of hydrazine in water bodies[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 296:126620.
- [84] LI R Y, QING S L, LI Z Y, et al. Histidine-functionalized graphene quantum dot-graphene micro-aerogel based voltammetric sensing of dopamine [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017,250:372-382.
- [85] HUANG Q T, LIN X F, TONG L L, et al. Graphene quantum dots/multiwalled carbon nanotubes composite-based electrochemical sensor for detecting dopamine release from living cells [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8 (3) : 1644-1650.
- [86] ZHAO H Y, MA H N, LI X G, et al. Nanocomposite of halloysite nanotubes/multi-walled carbon nanotubes for methyl parathion electrochemical sensor application [J]. Applied Clay Science, 2021,200:105907.
- [87] KANGKAMANO T, NUMNUAM A, LIMBUT W, et al. Chitosan cryogel with embedded gold nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes modified electrode for highly sensitive flow based non-enzymatic glucose sensor[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2017, 246: 854-863.
- [88] MO R J, WANG X H, YUAN Q, et al. Electrochemical determi-

nation of nitrite by Au nanoparticle/graphene-chitosan modified electrode[J]. Sensors, 2018, 18:1986.

- [89] LOW S S, PAN Y X, JI D Z, et al. Smartphone-based portable electrochemical biosensing system for detection of circulating microRNA-21 in saliva as a proof-of-concept[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2020, 308:127718.
- [90] CHEN T W, RAJAJI U, CHEN S M, et al. Facile synthesis of copper (II) oxide nanospheres covered on functionalized multiwalled carbon nanotubes modified electrode as rapid electrochemical sensing platform for super-sensitive detection of antibiotic[J]. Ultrason Sonochemistry, 2019, 11(58): 104596.
- [91] ZHONG W, GAO F, ZOU J, et al. MXene@Ag-based ratiometric electrochemical sensing strategy for effective detection of carbendazim in vegetable samples [J]. Food Chemistry, 2021, 360: 130006.
- [92] MUQADDAS S, JAVED M, NADEEM S, et al. Carbon nanotube fiber-based flexible microelectrode for electrochemical glucose sensors[J]. ACS Omega, 2023, 8(2): 2272-2280.
- [93] AYRANCI R, DEMIRKAN B, SEN B, et al. Use of the monodisperse Pt/Ni@rGO nanocomposite synthesized by ultrasonic hydroxide assisted reduction method in electrochemical nonenzymatic glucose detection[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019,99:951-956.
- [94] ANUAR N S, BASIRUN W J, SHALAUDDIN M, et al. A dopamine electrochemical sensor based on a platinum-silver graphene nanocomposite modified electrode [J]. RSC Advances, 2020, 10(29):17336-17344.
- [95] KARIMI-MALEH H, CELLAT K, ARIKAN K, et al. Palladium-nickel nanoparticles decorated on Functionalized-MWCNT for high precision non-enzymatic glucose sensing [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 250:123042.

基金项目:国家自然科学基金(51975191);现代制造质量工程湖北省重 点实验室开放基金(KFJJ-2022016);湖北工业大学博士启动基金 (XJ2021005501)

收稿日期:2022-11-29;修订日期:2023-07-12

通讯作者:聂磊(1978—),男,教授,博士,研究方向为复杂装备质量检测与控制,联系地址:湖北省武汉市洪山区狮子山街道南李路28号湖 北工业大学机械工程学院(430068),E-mail: leinie@hbut.edu.cn

(本文责编:解 宏)

**引用格式:**刘冬冬,刘秀明,房宽峻,等.织物基金属有机框架复合材料的制备及应用研究进展[J].材料工程,2024,52(2):92-101. LIU Dongdong,LIU Xiuming,FANG Kuanjun, et al.Research progress in preparation and application of fabric-based metalorganic frameworks composites[J].Journal of Materials Engineering,2024,52(2):92-101.

# 织物基金属有机框架复合材料的 制备及应用研究进展

Research progress in preparation and application of fabric-based metalorganic frameworks composites

> 刘冬冬<sup>1</sup>,刘秀明<sup>1,2\*</sup>,房宽峻<sup>1,2,3</sup>,李 政<sup>1</sup>,巩继贤<sup>1</sup>,李秋瑾<sup>1</sup> (1天津工业大学 纺织科学与工程学院,天津 300387; 2青岛大学 生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点 实验室,山东 青岛 266071;3 生态纺织省部共建 协同创新中心,山东 青岛 266071) LIU Dongdong<sup>1</sup>,LIU Xiuming<sup>1,2\*</sup>,FANG Kuanjun<sup>1,2,3</sup>, LI Zheng<sup>1</sup>,GONG Jixian<sup>1</sup>,LI Qiujin<sup>1</sup> (1 School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387,China;2 State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles,Qingdao University,Qingdao 266071,Shandong, China;3 Collaborative Innovation Center for Eco-Textiles of Shandong Province,Qingdao 266071,Shandong,China)

摘要:金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料作为第三代多孔材料,因其高比表面积、高稳定性、化学可调 性等功能特性而备受关注,尤其在各种轻质和柔性基材上负载应用成为该领域的热点研究方向。本文综述了纺织基材 作为载体,负载 MOFs的进展,对以溶剂热法、逐层生长法、喷涂打印法等构建织物基 MOFs复合材料的方式进行阐述, 且根据制备方式的差异性指出不同制备方式的应用场景;归纳了该类材料的复合机理;针对复合材料的使用耐久性总结 了现有增强 MOFs与基底材料结合牢固性的方法,并介绍了该类复合材料在超疏水自清洁、自消毒纺织品等领域应用的 最新研究成果。最后指出织物基 MOFs复合材料的大规模生产方式以及在现实环境条件下的耐久性是迈向广泛应用的 关键步骤,其更多的一体化功能是未来研究的重点方向。

关键词:金属有机框架材料;纺织材料;制备方法;应用性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000298

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0092-10

**Abstract**: Metal-organic frameworks(MOFs) materials, as third generation porous materials, have attracted much attention due to their functional properties such as high specific surface area, high stability and chemical modifiability, especially, the application of loading on various lightweight and flexible substrates is a rapidly growing field. The progress of loading MOFs on textile materials as substrate carriers was reviewed, and an introduction to the construction of fabric-based MOFs composites by solvothermal method, layer by layer method and spray printing method was given, and the application scenarios of different preparation methods were pointed out according to the differences of preparation methods. The composite mechanism of this type of material was summarized. The methods for enhancing the bonding and firmness of MOFs with substrate materials for the durability of composite materials were described. The latest research results on the application of such composites in the fields of superhydrophobic self-cleaning and self-sterilizing

textiles were presented. Finally, it was pointed out that the mass production methods of fabric-based MOFs composites and their durability under real environmental conditions are the key step towards a wide range of applications, and their more integrated functions are the key direction for future research. **Key words**: metal-organic frameworks material; textile material; preparation method; application property

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs) 材料是一种多孔晶体化合物,由金属离子及有机连接 物以有规律的方式连接成簇<sup>[1]</sup>,具有优异的化学可调 性及孔隙率<sup>[2]</sup>,已应用于催化和气体吸附<sup>[3]</sup>、生物制药 的递送<sup>[4]</sup>、传感<sup>[5]</sup>、生物库<sup>[6]</sup>以及细胞和病毒的检测<sup>[7]</sup> 等领域。但MOFs一般呈粉末或晶体状,直接使用过 程中存在不易回收和利用效率低的问题<sup>[8]</sup>,还易产生 粉尘污染,且由于目前缺乏将MOFs开发成可用产品 的转化技术,导致MOFs商业化仍处于起步阶段<sup>[9]</sup>,采 用合适的基底材料进行负载是解决上述问题的一种 有效方法。

纺织品在实际应用过程中因良好的吸湿性、柔软 性和易洗涤护理性而备受人们喜爱,但其固有的亲水 性、易受细菌和微生物侵害的劣势阻碍了其在更先进 领域的应用<sup>[10]</sup>。同时大量废旧纺织品的丢弃造成严 重的环境污染<sup>[11]</sup>。但纺织品作为一种低成本、广泛 使用的纤维材料,因其柔韧性强、来源广泛、生物相容 性良好等优异特点引起了人们的研究兴趣,且纺织纤 维分子结构上潜在的结合位点(羟基、氨基等)使它们 有望成为与 MOFs 结合的基底材料。2017年, Chen 等<sup>[12]</sup>指出, MOFs 晶体易破碎成粉末, 不利于实际应 用,可通过热压的方式将不同的MOFs负载到各种纺 织基材上。2019年, Zhang等<sup>[13]</sup>同样引入热压方法直 接将 MOFs 合成到织物表面。同年, Farha 课题组<sup>[14]</sup> 通过浸渍涂层的方法将锆基金属有机框架 MOF-808引入纤维中。这些研究为生产织物基 MOFs复 合材料提供了良好的基础,证明织物与MOFs结合不 仅有效克服 MOFs 实际应用的难题,也为功能性纺织 品的开发提供参考,并减少废旧纺织品对环境的 污染。

大部分已报道的以织物为基底负载 MOFs 的复 合材料在检测<sup>[15]</sup>、染料废水处理<sup>[16]</sup>、自清洁织物表 面,如何降低成本、高效且大量地合成 MOFs 复合材 料仍具有较大挑战与创新。随着金属有机框架材料 与织物结合的复合材料不断被开发及应用,促进了 MOFs 的商业化以及纺织品在众多领域的迅速发展。 本文综述了金属有机框架材料与织物结合的制备方 法,着重介绍了溶剂热法(solvothermal method)<sup>[12,19]</sup>、 逐层生长法(layer by layer, LBL)<sup>[20]</sup>及喷涂打印法 (spray printing method)<sup>[21]</sup>,分析了目前可以将 MOFs 与织物结合更牢固的方法,并总结了织物基 MOFs复 合材料在不同领域的应用性能,进一步对该复合材料 的研究方向予以展望。

## 1 织物基MOFs复合材料的制备方式

目前 MOF 复合系统主要归纳为四种类型<sup>[22]</sup>: MOFs 在纤维基体表面呈块状或层状结合状态; MOFs 以颗粒或分层状态加入聚合基质表面; MOFs 与凝胶基质复合; MOFs 与纳米材料复合。在前三种 类型中, MOFs 作为基体表面的涂层、薄膜或作为小物 质成块状基质存在。为了获得这种表面附着 MOFs 的复合材料(也称 SURMOFs<sup>[23]</sup>), 溶剂热法、逐层生 长法、热压法已被研究应用。另外,具有精确定位功 能集成器件的出现, 促进了如喷墨打印<sup>[24]</sup>、离子束<sup>[25]</sup> 等喷涂方法的发展。目前以上述方法获得复合材料 的机理主要归结于利用 MOFs 纳米晶体前驱体溶液 与织物表面之间的配位作用和范德华力相互作用实 现 MOFs 的附着<sup>[26]</sup>。

#### 1.1 溶剂热法

标准 MOFs 材料的合成是在溶剂热条件下进行的, MOFs 在溶液中的结晶过程是自发的, 即金属离子与有机连接剂结合<sup>[27]</sup>, 该条件下合成的 MOFs 被称为是次级建筑单元(secondary building units, SBUs)的纳米实体<sup>[28]</sup>。

以溶剂热法合成织物基MOFs复合材料,首先织物本身的官能团,如羟基、氨基或羧基,与金属前驱体溶液发生配位作用,随后金属离子与有机连接剂发生配位作用,以金属离子为节点,将MOFs原位生长于织物上。Yang等<sup>[29]</sup>采用3-氨基丙基三甲氧基硅烷(3-aminopropyltrimethoxysilane,APTMS)对棉织物进行氨基改性,然后在水溶液中以溶剂热法原位生长锌基MOFs,即ZIF-L晶体,得到尺寸均匀的二维叶状晶体,以该方式合成的MOFs晶体密度较大,形貌明显,之后在室温水相条件下将改性棉织物与沸石咪唑酯骨架材料(zeolitic imidazolate framework,ZIF)ZIF-8前驱体溶液混合反应4h得到了ZIF-8改性氨基化棉织物(CF-NH<sub>2</sub>@ZIF-L),且棉织物的氨基化改善了咪唑用量过多的问题<sup>[30]</sup>,但由于常温合成条件下其稳定

性面临待提高的问题。为了进一步提高以溶剂热法 合成MOFs材料的稳定性,Kirandeep等<sup>[31]</sup>采用溶剂热 法,利用聚四氟乙烯高温反应釜合成了两种稳定的金 属有机框架结构锌基MOF(Zn-MOF)和钴基MOF (Co-MOF)。利用聚四氟乙烯反应釜所得到的MOF 材料稳定性较好。同样Dalapati等<sup>[32]</sup>将锆基MOF,即 Zr-MOF的反应母液与棉织物一起放在聚四氟乙烯高 温反应釜中于100℃下加热24h,最终得到具有纳米 尺度粗糙度的超疏水材料。

利用聚四氟乙烯反应釜合成 MOFs 材料,织物完 全浸渍于反应液中,使织物表面负载的 MOFs 均匀性 更好,且高温条件下 MOFs 的结构性能更佳,但高温 下反应能源损耗严重,不利于绿色环保,且存在一定 的危险性,实验要求较高,同时大多数溶剂热法耗时 较长,成本较高,不能有效地用于复合材料的大规模 生产<sup>[33]</sup>。

MOFs具有优异的显色性能,如类沸石咪唑骨架 ZIF-67为紫色<sup>[34]</sup>、ZIF-8为白色<sup>[35]</sup>、二聚铜-苯-1,3,5-三羧酸酯(CuBTC,又名HKUST-1)为蓝绿色<sup>[36]</sup>,高 温长时间反应会促进自带颜色的MOFs晶体显现出 更加优异的颜色,从而提高纺织品多样性。如Emam 等<sup>[37]</sup>以聚酯和尼龙为基底,采用一锅法原位生长了 CuBTC金属有机框架,面料与CuBTC相结合后,其 颜色变成蓝绿色。该研究主要是将母液与织物在反 应容器中混合,搅拌30min后冷却至室温直至N,N-二甲基甲酰胺完全蒸发。该方法以溶剂蒸发为动 力<sup>[38]</sup>促进MOFs形成,赋予织物蓝绿色,通过搅拌改 善MOFs负载的不均匀性,且可以在合成织物(聚酯 和尼龙织物)内部连续生长MOFs。

溶剂热合成织物基MOFs复合材料受温度、pH等条件的影响。Schelling等<sup>[39]</sup>通过溶剂热法,在不需要预先对棉花进行功能化的情况下,将网状的Zr-MOF系列成功负载于棉纤维,并探讨了配体尺寸、生长时间和反应温度对Zr-MOF包覆棉纤维的影响。归根结底,MOF结构越大,MOF在织物上的负载量越低,这符合在较高温度下反应动力学<sup>[40]</sup>加速从而延长生长时间的需要。该方法为功能纤维在不同pH值和相对较高温度环境中的广泛应用增加了可能性。

采用溶剂热法在织物基底上原位生长的 MOFs 晶型较完善,稳定性更好,工艺更简单,但无法保证均 匀性,且由于使用有机溶剂热法合成织物基 MOFs 材 料,所需反应时间长,洗涤耐久性差,高温条件下不适 合纺织纤维,限制其升级应用。

1.2 逐层生长法

与溶剂热法合成 MOFs 所需的高反应温度和压

力不同,逐层生长法的操作相对安全,是将 MOFs负载于纤维或织物的最佳方法<sup>[41-42]</sup>,通过采用逐层生长技术将 MOFs 在织物上沉积,可以得到高质量的 MOFs薄膜<sup>[43]</sup>,使织物表面尽可能负载更大密度的 MOFs材料<sup>[44]</sup>。但采用逐层生长法往往也会导致基底 表面上的 MOFs涂层覆盖不均匀、牢固性差,又会因 多余的反应液而形成异质晶体,这种多晶性和不均匀 性的现象会干扰材料的最终性能,导致不同批次之间 的不一致性<sup>[43]</sup>。

为了增强 MOFs 与织物基底的结合,可以选择使 用黏合剂、织物改性或者涂层整理。Zhao课题组<sup>[45]</sup>以 聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)为黏合剂将 MOFs涂 覆在织物材料上,这种方法不仅可以控制负载在织物 上MOFs的数量,还可以应用在不同织物基材上涂覆 各种各样的MOFs。该方法合成的复合材料不仅保留 了织物的柔韧性,同时由于引入MOFs而具有独特的 性能,其制备可以在短时间内完成,实现快速生产,具 有较好的工业化生产实用价值。Rubin等<sup>[46]</sup>对棉织物 进行羧甲基化 (carboxymethyl cotton fabric, CM-Cotton),以增加MOFs生长的成核位点数量,随后通 过逐层浸渍工艺在织物表面合成均匀的CuBTC 膜, 合成的材料含有均匀分布在每个羧甲基化纤维周围 的八面体 MOFs 晶体, 材料坚固而柔性, 经过15个循 环后,织物材料表面呈现出均匀的绿色,具有CuBTC 的特性,但经洗涤摩擦之后织物的显色性能有所降 低,归因于水溶液中某些松散的 MOFs 晶体会从织物 上脱离。为了进一步增强 MOFs 在织物表面的负载 牢度,对制备的复合材料进行表面涂层处理不失为一 种良好的选择。Yang等<sup>[47]</sup>取块状棉织物浸渍于含钛 异丙醇盐的甲醇溶液中制备钛基 MOF(Ti-MOF)复 合材料,简称(Ti-MOFs),@cotton 织物,n为沉积次 数,Ti-MOF在棉织物表面的层层沉积使得棉织物呈 现黄色,最后采用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane,PDMS)进行涂层处理,由于PDMS的完全透光性 不仅使整理后的织物呈现出明亮的黄色,更是在磨损 300次后仍呈现黄色且赋予织物超疏水性能。此外, 杨莹莹[48]还通过原位沉积法将沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-67 沉积于棉织物后经 PDMS 涂层处理, 无论摩擦 还是水洗后棉织物表面仍然呈现出明亮的紫色,进一 步证实了 PDMS 涂层处理在 MOFs 织物复合材料方 面的实用性。

为了提高利用逐层生长法将 MOFs 均匀沉积于 纺织基材表面,可借助轧辊的压力进行改善,热压逐 层法对 LBL 合成织物基 MOFs 复合材料具有良好的 辅助作用。Chen等<sup>[12]</sup>利用卷对卷热压方法,配合逐层 生长,在无纺布表面经7个循环后制备了ZIF-8涂层 以更高效率去除空气污染物-颗粒物(particulate matter,PM)。同样Jhinjer等<sup>[49]</sup>利用轧辊间的相互挤压去 除织物表面多余的前驱体溶液,将羧甲基棉织物交替 在两种母液中填充、烘干、固化,值得一提的是工艺采 用的有机前驱体溶液的摩尔浓度比金属前驱体高4 倍,有利于MOFs晶体小而快速地生长。采用以上制 备方式利用轧车浸轧的目的在于去除多余的前驱体 溶液,有利于织物上前驱体溶液的均匀分布;固化过 程有利于MOFs晶体在织物表面生长,而不是在溶液 中生长。该构建方式促进MOFs大面积覆盖在棉织 物的表面,且均匀性较好。

为了进一步探讨逐层生长法对 MOFs负载于织 物表面的影响, Abbasi等[42]在超声辐照条件下, 将蚕 丝纤维在二水合醋酸铜(Cu(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)和均苯三 甲酸(H<sub>3</sub>BTC)水溶液中交替浸渍,采用分子前驱体逐 层生长的方法,在蚕丝纤维上生长了HKUST-1纳米 结构的致密涂层,并研究了pH、反应时间、超声辐照和 浸渍顺序对 MOFs 纳米结构生长的影响。研究表明 这些纳米结构的尺寸随着连续浸渍步骤的减少而减 小。为了进一步研究逐层生长法的影响因素,Zhang 等[50]使用一个粗粒度模型作为温度和反应物浓度的 函数来模拟HKUST-1的逐层生长,进一步说明了织 物与MOFs配体中成核位点的构效关系<sup>[43]</sup>。研究发 现,反应物浓度会影响质量沉积速率,但对生成的 HKUST-1薄膜结晶度的影响不太明显。此外,在 10~129℃的温度范围内对薄膜表面粗糙度有影响, 可以更好地控制表面粗糙度和薄膜厚度;而在129~ 182 ℃范围内,薄膜生长的特点是周期内的质量沉积 速率更低,表面更粗糙;最后,当T>182℃时,薄膜生 长速度较慢,但很平滑。最终得出为了获得高结晶 度,操作温度在28℃左右比较合适。该模型有助于了 解在不同条件下生长的 MOFs 晶体的形态特征,并可 用于预测和优化温度,以控制晶体质量和产量,为今 后以LBL构建复合材料的工艺优化提供了思路。

# 1.3 喷涂打印法

目前在制备织物基 MOFs 复合材料方面,喷墨打印、聚焦离子束(focused ion beam, FIB)等是一种可以 在毫米至微米尺寸内对 MOFs 几何形状进行精确图 案化的普遍适用方法。

1.3.1 喷墨打印法

喷墨打印是一种非接触式、添加式图案化方法, 它能够高效地将纳米材料直接打印到所需的基材 上<sup>[51]</sup>。与许多复杂的处理方法相比,喷墨打印是一种 简单且低成本的处理方法,同时也提高了设备的成本 效益。

以喷墨打印法制备织物基MOFs复合材料,将前驱体溶液作为油墨,利用喷嘴将MOFs沉积在纺织品表面,其最主要的优势在于灵活可控。2013年, Zhuang等<sup>[23]</sup>以二甲基亚砜为前驱体溶液,以乙醇和乙二醇为溶剂组合成新型油墨体系,通过对设计的花型进行多次循环印刷、干燥来简单控制SURMOF的密度和厚度,成功将HKUST-1绘制成所需的图案,如图1所示,可以发现喷墨过程不仅能够获得大量而复杂的SURMOF,也可以得到具有颜色梯度的SURMOF(例如,从黑色到灰色,见图1(b))。金属有机框架材料的喷墨印刷使得该类材料有机会呈现各种大面积的图案,具有高分辨率,可以做到渐变或阴影的形式。

此外,喷涂机在制备织物基MOFs复合材料方面 也具有重要的应用。Zhao等<sup>[52]</sup>提出了一种简单的喷 雾沉积和后稳定技术以精确地在多孔衬底上制备不 同MOFs致密薄膜,即采用UC330超声精密喷涂机将 氨化错基MOF(UiO-66-NH<sub>2</sub>)分散溶液与稀释后的 ZIF-L溶液分别喷涂在纳米纤维基板膜上制备了 UiO-66-NH<sub>2</sub>膜和ZIF-L膜,操作过程中选择合适的 扫描次数,获得薄且保持高通量的功能表面层,最后 用静电纺丝机喷涂三甲基化壳聚糖溶液,有助于将基 材表面的MOFs颗粒覆盖并紧紧固定在基板上。无 论是喷墨打印还是喷涂机都可将MOFs应用于织物 表面设计特定的图案,且在基底表面覆盖均匀性 较好。

#### 1.3.2 聚焦离子束法

聚焦离子束(FIB)是目前用于书写纳米级 MOFs 的一种方法。Bo等<sup>[53]</sup>利用聚焦离子束实现了 ZIF-8 复杂图案的书写,研究表明:可用前驱体溶液处理织 物,利用设备将另一种前驱体溶剂书写在其表面,从 而获得 MOF 图案。这种简便的 MOF 前驱体写入方 法为设计基于 MOF 书写的设备提供了新的机会,其 应用范围可从微流体扩大到可再生能源系统<sup>[54]</sup>。

聚焦离子束使用过程中,不均匀的离子束轮廓和 材料的重新沉积往往会破坏铣削区域附近的表面形 态并降低纳米级图案转移的保真度,从而限制了该技 术的普适性。Kannegulla等<sup>[55]</sup>提出了一种金属辅助聚 焦离子束(metal assisted focused ion beam,MAFIB)工 艺,即牺牲铝层来保护工作材料。MAFIB被成功证 明可以在不同类型的基板上直接创建具有高保真度 和重现性的纳米图案。

借助以上方法,选择功能油墨材料,如镧系 MOFs (Ln-MOFs)<sup>[15]</sup>,可以很容易地获得发光图案,且具有



图 1 以喷墨打印法用 HKUST-1 绘制的图案<sup>[23]</sup> (a)HKUST-1 油墨溶液;(b)聚酯箔上绘制各种梯度楔形图案;(c)大面积图案的适用性, 以"维纳斯"图案为例(插图显示了原始图像);(d)成品分辨率表征(印刷两次) Fig. 1 HKUST-1 pattern drawn by inkjet printing method<sup>[23]</sup> (a)HKUST-1 ink solution;(b)various patterns, letters, and a gradient wedge printed onto PET foil; (c)to demonstrate the applicability for large area patterning, Botticelli's "Venus" was printed in HKUST-1 (the inset shows the original image); (d)to demonstrate the resolution of the method, a line array (printed by 2 cycles) was printed

可调性和功能性,已被研究人员成功地与现代喷墨打印 技术集成,解锁其在安全油墨制备和信息加密解密领域 的前景适用性,有望在未来推出可商业化的产品。

随着织物基MOFs复合材料的深入研究,发现不同制备方式各有优势,如表1所示。因此,不同的应用场合选择不同的制备方式至关重要。如若选择逐层生长法就要忽略MOFs晶体的小尺寸,想要得到形貌优异的单晶体则可选择溶剂热法。总之,提高MOFs复合材料在不同环境下的普适性仍是制备过程中需

要解决的问题<sup>[56]</sup>。

# 2 织物基MOFs复合材料的应用性能

#### 2.1 超疏水自清洁材料

目前关于 MOFs 疏水主要报道了两种方法:(1) 在有机配体中使用含烷基或氟官能团的疏水物质来 创建多孔疏水 MOFs;(2) MOFs 与其他疏水材料 复合。

#### 97

#### 表1 制备方式对比

Table 1 Comparison of preparation methods

Preparation method	Process analysis
Solvothermal method	Simple operation, high performance MOF single crystals can be obtained; however, it takes a long time and requires high temperature, high cost and poor bonding uniformity with textile substrates
Layer by layer method	Low synthesis temperature, fast crystallisation, small size of the resulting MOF crystals, washing resistance, uniform coverage on textile substrates
Spray printing method	Low synthesis temperature, operation with spraying equipment, freely adjustable shape of the MOF load on the fabric surface

MOFs与织物结合可以增加织物的干燥度、清洁度,减少细菌生长。在各种水稳定好的MOFs材料中,Zr-MOF材料由于具有较高的物理化学稳定性而得到了广泛的研究。其中,Dalapati等<sup>[32]</sup>将超疏水性的SH-UiO-66 MOF在棉纤维上原位涂层,制备出超疏水性MOF@cotton复合材料。MOF包覆的棉纤维复合材料(SH-UiO-66@CFs)具有良好的疏水性能,其水接触角(water contact angle,WCA)达到163°,滞后接触角(contact angle hysteresis,CAH)为4°,柔性超疏水SH-UiO-66@CFs在室温下对重油和轻油均有超过2500%(质量分数)的吸油性能,证实该材料在油水分离中具有良好的应用前景。

为了进一步增加织物的超疏水性能,Yang等<sup>[29]</sup>在 室温下利用溶剂热法将ZIF-8原位生长在棉纤维上, 然后用 PDMS处理,制备出超疏水棉织物,并对其润 湿性及自洁性能进行表征。为了考察其自洁能力,选 择酸性红色粉末作为污染物,分散在棉/ZIF-8@PDMS 织物表面,水滴在其表面落下后,很容易从超疏水表 面滚落,带走酸性红色粉末。经5次洗涤循环后,织物 仍保持其疏水能力,WCA在140°以上。同时,在300 次摩擦循环后,棉织物仍然保持超疏水性,且红色水 滴在严重磨损区域依然保持球形,具有良好的力学稳 定性,这一结果证实棉/ZIF-8@PDMS织物具有良好 的自洁性能,对各种油和有机溶剂具有高效油水分离 能力。因此,MOFs材料的粗糙度与PDMS涂层的联 合使用增加了织物表面粗糙度,为构建多功能纺织品 提供思路。

利用 MOF 的多功能,织物基 MOFs 复合材料在 生物医用绷带或防护服方面具有较大潜力,尤其是在 潮湿的工作环境中,即超疏水 MOF/织物是制备自清 洁表面的理想候选材料,若想进一步实际应用,在舒 适性方面需要多加考虑,例如透气透湿性、弯曲性等, 但并不掩盖材料本身的优点。

#### 2.2 抗菌与防紫外性能

随着金属纳米材料的出现,具有抗菌性能的小分 子或金属离子的释放为开发抗菌材料提供了前景。

与其他纳米材料相比,MOFs所具有的孔隙率使其复 合系统具有独特的性能,有效地增加了生物介质与 细胞的相互作用,破坏细菌细胞膜。Lis等<sup>[57]</sup>将 HKUST-1原位生长于羊毛织物制备抗菌复合材料 (HKUST-1@wool),对未经处理和处理的羊毛织物在 洗涤前后进行了抗菌活性测试,结果显示,HKUST-1@wool材料完全抑制了微生物,尽管洗涤后对微生 物生长的抑制程度略有下降,但抑制作用很明显,24 h 后抑制率为99.97%,处理48h后达到99.99%。证实 HKUST-1@wool在合成48h后对大肠杆菌仍具有较 好的抗菌性能。此外, Yang 等<sup>[29]</sup>制备的棉织物/ZIF-8@PDMS复合材料对金黄色葡萄球菌的抑菌活性为 100%,经过5次洗涤循环后,该织物对大肠杆菌和金 黄色葡萄球菌的去除率保持在99%和95%,且经300 次摩擦循环后,去除率仍保持在99%和98%。这表明 ZIF-8@cotton织物具有持久的抗菌活性。MOF抗菌 性能优异离不开MOF中金属离子与细胞膜蛋白的相 互作用[22],即金属离子破坏了细菌结构,导致细胞内 化,与细胞内微生物相互作用而扼制细菌。

对户外工作人员来说,具有防紫外辐射(UVR)性 能的防护纺织品是保护皮肤免受多种疾病侵害的重 要材料。金属有机框架材料中的金属离子对紫外光 具有较强的阻隔能力。Emam 等<sup>[58]</sup>制备拉瓦希尔骨架 系列材料(materials of institute Lavoisier frameworks, MIL-MOFs)与棉织物、蚕丝复合材料,MIL-MOFs直 接改性后,天然纺织品表现出良好的UVR防护性能, 完全阻断了UVR,紫外线防护因子(UPF)与MIL-MOFs 和金属含量成线性关系,5次洗涤后,MIL-MOFs释放率为38.5%~41.0%, UPF范围在26.7~ 36.2,紫外线阻挡性能良好。为进一步探索复合材料 的抗紫外性能,Yang等<sup>[29]</sup>发现ZIF-8和ZIF-L涂层棉 织物的UPF值均在50以上,具有良好的防紫外线性 能。相关研究也为采用不同 MOFs 材料对天然/合成 纺织品进行改性以获得保护性纺织品开辟了新的研 究途径,促进织物基MOFs复合材料的多栖发展。

MOFs复合系统的合成会因操作条件的微调而获

得不同大小和形状的晶体,可以控制实验条件以实现 材料物理化学性质的可控性,且更大的比表面积更有 利于提升复合材料的抗菌效果,因此,织物负载 MOFs 是获得抗菌活性及防紫外性能的优秀候选材料。

#### 2.3 环境净化材料

# 2.3.1 水处理

随着农业的发展,有机磷农药(organophosphorus pesticide,OP)通过抑制害虫体内乙酰胆碱酯酶的活性 来防治多种农作物害虫,用量较大。当OP喷洒在农 作物或土壤上时,它会残留在水果和蔬菜中,然后释 放到水中威胁人类健康。Abdelhameed等<sup>[59]</sup>采用溶剂 热一锅法制备了CuBTC@Cotton复合材料,系统研究 了 CuBTC@Cotton 复合材料对有机磷杀虫剂乙硫磷 的吸附,其最大吸附量达到182 mg/g,对硫的去除率 超过97%,且CuBTC@Cotton复合材料非常稳定,使 用简单的有机溶剂即可容易再次回收利用。经过5次 循环,CuBTC@Cotton复合材料仍然保持较高的吸附 效率(超过85%)。研究证实了CuBTC@Cotton复合 材料是一种可以有效去除水中硫代杀虫剂的材料,也 表现出织物基MOFs复合材料的循环可利用性。此 外,织物基MOFs复合材料在吸附染料废水方面也具 有较大突破,Liu等<sup>[60]</sup>设计的阳离子型镉基MOF(Cd-MOF) 对染料分子具有明显的选择吸附效果, 吸附染 液后的 Cd-MOF 由淡黄色变为粉红色、黄色和紫色, 说明染料分子被包裹在Cd-MOF的通道中进行吸附。 阴离子型染料被有效吸附,与Cd-MOF结合形成彩色 的淡黄色晶体,而阳离子型染料和中性染料没有吸 附,表明MOFs复合材料的可设计调节性在不同领域 得到应用。

此外,萘酚作为一种离子化的芳香族化合物,比 苯酚具有更强的反应性,对水生生物和人体具有极强 的毒性<sup>[61]</sup>。为了有效地去除废水中的2-萘酚,Abdelhameed 等<sup>[62]</sup>制备了一种易于应用的咪唑沸石骨架 ZIFs与羊毛织物的复合材料。由于ZIFs在羊毛织物 中的掺入,使吸附反应提高了2倍。在48h的接触时 间内,复合材料对2-萘酚的吸附量从172.0mg/g增加 到338.3~356.0mg/g。另外,循环4次后,复合材料 的吸附量仅降低了8%~9%,具有良好的稳定性,表 明MOFs的吸附性极好,与织物结合后提高了吸附性 能,且有利于提高MOFs的可回收性。

## 2.3.2 有害气体处理

颗粒物、氮氧化物、硫氧化物、碳氧化物和其他有 毒挥发性有机化合物是空气污染的主要物质<sup>[63]</sup>。为 了减少污染物对人体的侵害,研究者尝试利用 MOFs 的吸附特性对污染物进行吸附去除。Jhinjer等<sup>[49]</sup>在羧 甲基化棉上原位生长 ZIF-8和 ZIF-67 对棉织物进行 功能化改性,ZIF 功能化后织物具有较高的比表面积, 并被明显观察到其可以吸附高浓度的有机污染物,如 空气中的苯胺、苯和苯乙烯,最大吸附量分别达到 19.89,24.88 mg/g和11.16 mg/g,可重复使用而不降 低其吸附能力。

此外,MOFs功能化织物也可用作窗帘、室内装饰 等纺织品重复使用来吸附装修房内甲醛,替代传统吸 附剂的使用。例如Yang等<sup>[29]</sup>对棉织物进行了氨基改 性以引入更多的结合位点来改善ZIF-L晶体的成核, 随后通过简单的原位生长方法在棉织物表面覆盖 ZIF-L涂层,测试了其对室内甲醛的吸附能力,ZIF-L 涂层的平衡吸附量比CF@ZIF-8提高了20.01%,且 1 m<sup>3</sup>的CF-NH<sub>2</sub>@ZIF-L布料符合净化1 m<sup>3</sup>空间甲醛 的标准。

MOFs功能化织物在本质上具有较高的耐用性<sup>[64]</sup> 和可重复使用性,其出色的吸附能力不仅可以从水环 境中吸附有害物质,还可以在空气中快速高效吸附有 害芳香毒素等。这类方法简便、快速、环保和可持续 发展,但不可避免地是要解决大规模生产的问题,实 现纺织品大面积有效负载MOF。

#### 2.4 自消毒纺织品

自消毒纺织品在医疗保健领域发挥着举足轻重的作用。特别是在病原体集中的医院、医疗机构,必备的自消毒纺织品可以有效阻断病原体的传播,甚至可以瞬间杀死病原体。对患者来说,使用自消毒的纺织品可以防止伤口成为继发感染的部位,而且还可以减少因免疫系统较弱而被病原体感染的风险。

在众多的自消毒纺织品中,光动力灭活技术的引 入带来希望<sup>[65]</sup>。Nie等<sup>[66]</sup>基于复合光动力/光热效应, 将颜色变化作为温度指标,通过在棉织物上原位生长 孔-通道式骨架系列材料(pocket-channel frameworks, PCNs)PCN-224并电喷涂 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene(一种新型二 维层状过渡金属碳化物)纳米材料和丝印热变色染 料,制备了一种智能光热变色自消毒纺织品。其抗菌 灭活结果显示 30 min 内革兰氏阴性(大肠杆菌)和革 兰氏阳性(金黄色葡萄球菌)细菌的灭活率高达 99.9999%。光驱动的单线态氧和热量是细菌灭活的 主要原因。织物不仅在手持近红外激光(λ=780 nm) 下表现出光热效应,而且在可见Xe灯( $\lambda$ =420 nm)照 明下也表现出光热效应。在Xe灯照射下,当温度超过 45 ℃时,面料(S-CF@PCN0.08)的颜色完全由深绿色 变成深红色。此外,在780 nm激光下,光热变色效应 仅需要1s即可完成。该智能光热变色自消毒纺织品 为通过颜色变化及时反馈温度信号提供了新的思路,

同时也为自消毒纺织品的开发奠定了基础。

目前纳米材料功能化棉织物已在智能纺织品、病 毒检测等领域崭露头角,尽管在催化解毒领域的应用 还没有得到广泛的研究,但未来随着研究人员的不懈 努力将会获得更大的收获。

## 3 结束语

本文对织物基金属有机框架复合材料(MOFs@Textile)的制备及应用性能作了详尽介绍,织物基MOFs 复合材料结合二者优势,相辅相成,既可以发挥MOFs 的功能特性,又可以保证织物的柔性,赋予织物多功 能。此外,织物基MOFs复合材料解决了MOFs粉末 不利于实际应用的难题,减少了MOFs的浪费,提高 了MOFs的商用价值。

基于织物基MOFs复合材料丰富的活性功能、灵活可控的纳米结构以及超强的力学稳定性,研究者们不断探究该MOFs@Textile复合材料的多种应用,包括环境净化、超疏水自清洁表面、智能纺织品、抗菌、防紫外等。但该类材料的探索目前也是停留在现阶段,并未做到系统的开发研究,其更多的一体化功能有待开发,它应该像石墨烯等材料拥有更广的应用范围,并陆续做到工业化生产,推动科技进步。

织物基MOFs复合材料的未来发展可从以下方 面进行深入研究:(1)目前织物基MOFs复合材料的 合成参数,如温度、pH值、金属配体比例、浓度和溶剂 等优化操作条件仍然是 MOFs 可控生长的关键因素, 面临着挑战;尤其目前 MOFs 的负载量普遍通过热重 分析与恒重称量进行定量,定量方面的问题需要进一 步优化;在提高牢固性方面,黏合剂的使用为二者的 结合提供了契机,其中黏合剂、MOFs与织物之间的关 联,即复合机理尚需深入研究;探讨黏合剂是否有使 用价值,系统研究归纳关于增强织物与MOFs结合的 最佳方式;(2)织物基MOFs复合材料在抗菌分解病 毒领域的研究大幅增加,新冠病毒的流行,无疑使人 们注意到来自微生物世界的潜在危险,抗菌药物甚至 抗病毒制剂受到越来越多的关注,可进一步探索该领 域,以期在紫外线以及可见辐射的作用下也能发挥抗 菌作用,对微生物产生氧化应激,提高材料的稳定性 和生物相容性;(3)开发新的合成路线,如纳米 MOFs 或 MOFs 纳米复合材料, 以扩大可能的应用领域, 此 外,如逐层沉积法,在不久的将来可能更适用于开发 在不同技术领域中应用的多功能复合材料,但其结合 力以及均匀性需要进一步提高;另外,不断完善现有 技术,在现实情况下努力实现商品化、产业化。希望

越来越多的研究人员致力于更加优异纺织品的开发, 促进MOFs的商业化,带动纺织行业的新兴发展。

#### 参考文献

- [1] MASOOMI M Y, MORSALI A, DHAKSHINAMOORTHY A, et al. Mixed-metal MOFs: unique opportunities in metal-organic framework (MOF) functionality and design[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(43): 15188-15205.
- [2] CASABAN J,ZHANG Y,PACHECO R, et al. Towards MOFs' mass market adoption: MOF technologies' efficient and versatile one-step extrusion of shaped MOFs directly from raw materials [J]. Faraday Discussions, 2021, 231: 312-325.
- [3] CUI Y, LI B, HE H, et al. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(3):483-493.
- [4] MILLER S R, HEURTAUX D, BAATI T, et al. Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules [J]. Chemical Communications, 2010, 46(25):4526-4528.
- [5] WANG Z, LIU T, ASIF M, et al. Rimelike structure-inspired approach toward *in situ*-oriented self-assembly of hierarchical porous MOF films as a sweat biosensor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(33):27936-27946.
- [6] YANG H, WANG X. Secondary-component incorporated hollow MOFs and derivatives for datalytic and energy-related applications[J]. Advanced Materials, 2019, 31(38):1800743.
- [7] LU A X, MCENTEE M, BROWE M A, et al. MOFabric:electrospun nanofiber mats from PVDF/UiO-66-NH<sub>2</sub> for chemical protection and decontamination [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(15):13632-13636.
- [8] DU Y, LI X, LV X, et al. Highly sensitive and selective sensing of free bilirubin using metal-organic frameworks-based energy transfer process[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(36): 30925-30932.
- [9] CHEN Z, WASSON M C, DROUT R J, et al. The state of the field: from inception to commercialization of metal-organic frameworks[J]. Faraday Discussions, 2021, 225:9-69.
- [10] JIANG C, LIU W, YANG M, et al. Robust multifunctional superhydrophobic fabric with UV induced reversible wettability, photocatalytic self-cleaning property, and oil-water separation *via* thiol-ene click chemistry[J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 34-44.
- [11] DU W, ZHENG J, LI W, et al. Efficient recognition and automatic sorting technology of waste textiles based on online near infrared spectroscopy and convolutional neural network [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 180:106157.
- [12] CHEN Y, ZHANG S, CAO S, et al. Roll-to-roll production of metal-organic framework coatings for particulate matter removal
   [J]. Advanced Materials, 2017, 29(15):1606221.
- [13] ZHANG K, HUO Q, ZHOU Y Y, et al. Textiles/metal-organic frameworks composites as flexible air filters for efficient particulate matter removal [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(19):17368-17374.

- [14] CHEN Z, MA K, MAHLE J J, et al. Integration of metal-organic frameworks on protective layers for destruction of nerve agents under relevant conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(51): 20016-20021.
- GAO Y, YU G, LIU K, et al. Luminescent mixed-crystal Ln-MOF thin film for the recognition and detection of pharmaceuticals
   [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 257:931-935.
- [16] KARMAKAR S, ROY D, DE S. Multicomponent transport model-based scaling up of long-term adsorptive filtration of MOF incorporated mixed matrix hollow fiber membrane: treatment of textile effluent[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403:125103.
- [17] EMAM H E, ABDELHAMID H N, ABDELHAMEED R M. Self-cleaned photoluminescent viscose fabric incorporated lanthanide-organic framework (Ln-MOF) [J]. Dyes and Pigments, 2018, 159:491-498.
- [18] BARAKZEHI M, MONTAZER M, SHARIF F, et al. MOFmodified polyester fabric coated with reduced graphene oxide/ polypyrrole as electrode for flexible supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2020, 336:135743.
- [19] CHEN C, GENG X, HUANG W. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327:941-952.
- [20] WANG N, LIU T, SHEN H, et al. Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through *in situ* layer-by-layer self-assembly for nanofiltration[J]. AIChE Journal, 2016, 62(2):538-546.
- [21] MIRONOV A, MOROZOV A, TOMARAS T N. Some properties of the Alday-Maldacena minimum [J]. Physics Letters B, 2008,659(3):723-731.
- [22] PETTINARI C, PETTINARI R, DI NICOLA C, et al. Antimicrobial MOFs[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 446: 214121.
- [23] ZHUANG J L, AR D, YU X J, et al. Patterned deposition of metal-organic frameworks onto plastic, paper, and textile substrates by inkjet printing of a precursor solution [J]. Advanced Materials, 2013, 25(33):4631-4635.
- [24] SHAH M A, LEE D G, LEE B Y, et al. Classifications and applications of inkjet printing technology: a review [J]. IEEE Access, 2021,9:140079-140102.
- [25] GARCIA R, GIANNUZZI L A, STEVIE F A, et al. Enhanced focused ion beam milling with use of nested raster patterns [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2022, 40 (1) : 014002.
- [26] HAMEDI M M, HAJIAN A, FALL A B, et al. Highly conducting, strong nanocomposites based on nanocellulose-assisted aqueous dispersions of single-wall carbon nanotubes [J]. ACS Nano, 2014,8(3):2467-2476.
- [27] CHEN Q, YING Y, WANG L, et al. A heterometallic MOF based on monofunctional linker by "one-pot" solvothermal method for highly selective gas adsorption[J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2020, 646(9):437-443.
- [28] NASRUDDIN, ZULYS A, YULIA F, et al. Synthesis and characterization of a novel microporous lanthanide based metalorganic framework (MOF) using napthalenedicarboxylate acid

[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 7409-7417.

- [29] YANG Y, GUO Z, HUANG W, et al. Fabrication of multifunctional textiles with durable antibacterial property and efficient oilwater separation via in situ growth of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) on cotton fabric [J]. Applied Surface Science, 2020, 503:144079.
- [30] 刘佳佳.基于棉的金属有机骨架 ZIFs 膜的制备及其性能研究
  [D].上海:东华大学,2021.
  LIU J J. Preparation of cotton-based metal-organic skeletal ZIFs film and its performance study [D]. Shanghai; Donghua University,2021.
- [31] KIRANDEEP, SUSHILA, SHARMA A, et al. Synthesis and characterization of 1D-Co/Zn MOFs having potential for efficient dye adsorption from wastewater[J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1226:129327.
- [32] DALAPATI R, NANDI S, GOGOI C, et al. Metal-organic framework (MOF) derived recyclable, superhydrophobic composite of cotton fabrics for the facile removal of oil spills [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(7):8563-8573.
- [33] 刘湘粤,张宇,王晨,等.亚铁盐制备高结晶度 MIL-100(Fe)纳 米材料及其光降解有机染料性能[J]. 材料工程,2018,46(10): 127-134.
  LIU X Y,ZHANG Y,WANG C, et al. Highly crystalline MIL-100 (Fe) nanoparticles prepared from ferrous salts and applications in photodegradation of organic dyes[J]. Journal of Materials Engineering,2018,46(10):127-134.
- [34] ANDRES-GARCIA E, OAR-ARTETA L, GASCON J, et al.
   ZIF-67 as silver-bullet in adsorptive propane/propylene separation
   [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 10-14.
- [35] AWADALLAH-F A, HILLMAN F, AL-MUHTASEB S A, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of nitrogen, methane and carbon dioxide gases onto ZIF-8, Cu10%/ZIF-8, and Cu30%/ ZIF-8[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(16):6653-6661.
- [36] VEPSÄLÄINEN M, MACEDO D S, GONG H, et al. Electrosynthesis of HKUST-1 with flow-reactor post-processing [J]. Applied Sciences, 2021, 11(8): 3340.
- [37] EMAM H E, DARWESH O M, ABDELHAMEED R M. Ingrowth metal organic framework/synthetic hybrids as antimicrobial fabrics and its toxicity[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 165:219-228.
- [38] HU Z, ZHANG F, HUANG H, et al. Morphology and structure of poly (di-n-butylsilane) single crystals prepared by controlling kinetic process of solvent evaporation[J]. Macromolecules, 2004, 37(9):3310-3318.
- [39] SCHELLING M, OTAL E, KIM M, et al. Conformal functionalization of cotton fibers *via* isoreticular expansion of UiO-66 metal-organic frameworks[J]. Coatings, 2020, 10(12):1172.
- [40] RAGON F, CHEVREAU H, DEVIC T, et al. Impact of the nature of the organic spacer on the crystallization kinetics of UiO-66 (Zr)-type MOFs[J]. Chemistry—A European Journal, 2015, 21 (19):7135-7143.

- [41] RODRÍGUEZ H S, HINESTROZA J P, OCHOA-PUENTES C, et al. Antibacterial activity against escherichia coli of Cu-BTC (MOF-199) metal-organic framework immobilized onto cellulosic fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131 (19):40815.
- [42] ABBASI A R, AKHBARI K, MORSALI A. Dense coating of surface mounted CuBTC metal-organic framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(4):846-852.
- [43] WANG W, SHARAPA D I, CHANDRESH A, et al. Interplay of electronic and steric effects to yield low-temperature CO oxidation at metal single sites in defect-engineered HKUST-1[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(26):10514-10518.
- [44] ZHOU M, WU Y, WU B, et al. Block copolymer-templated approach to nanopatterned metal-organic framework films [J].
   Chemistry—An Asian Journal, 2017, 12(16): 2044-2047.
- [45] TEO W L, LIU J, ZHOU W, et al. Facile preparation of antibacterial MOF-fabric systems for functional protective wearables [J]. SmartMat, 2021, 2(4): 567-578.
- [46] RUBIN H N, NEUFELD B H, REYNOLDS M M. Surfaceanchored metal-organic framework-cotton material for tunable antibacterial copper delivery [J]. ACS Applied Materials &. Interfaces, 2018, 10(17): 15189-15199.
- [47] YANG Y, HUANG W, GUO Z, et al. Robust fluorine-free colorful superhydrophobic PDMS/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)@cotton fabrics for improved ultraviolet resistance and efficient oil-water separation[J]. Cellulose, 2019, 26(17):9335-9348.
- [48] 杨莹莹.基于原位生长金属-有机框架材料构建多功能纺织品的研究[D]. 武汉:武汉纺织大学,2020.
   YANG Y Y. Study on the construction of multifunctional textiles based on *in situ* grown metal-organic framework materials[D].
   Wuhan:Wuhan Textile University,2020.
- [49] JHINJER H S, SINGH A, BHATTACHARYA S, et al. Metalorganic frameworks functionalized smart textiles for adsorptive removal of hazardous aromatic pollutants from ambient air[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411:125056.
- [50] ZHANG Q, PRAMUDYA Y, WENZEL W, et al. Modeling the layer-by-layer growth of HKUST-1 metal-organic framework thin films[J]. Nanomaterials, 2021, 11(7):1631.
- [51] JI H,LIU D,CHENG H, et al. Inkjet printing of vanadium dioxide nanoparticles for smart windows[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(10):2424-2429.
- [52] ZHAO Z, SHEHZAD M A, WU B, et al. Spray-deposited thinfilm composite MOFs membranes for dyes removal [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 635:119475.
- [53] BO R, TAHERI M, CHEN H, et al. Paper-like writable nanoparticle network sheets for mask-less MOF patterning [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(3):2100351.
- [54] KIM H, OH M, KIM D, et al. Single crystalline hollow metalorganic frameworks: a metal-organic polyhedron single crystal as a sacrificial template [J]. Chemical Communications, 2015, 51

(17):3678-3681.

- [55] KANNEGULLA A, CHENG L J. Metal assisted focused-ion beam nanopatterning[J]. Nanotechnology,2016, 27(36):36LT01.
- [56] 霍晓文,于守武,肖淑娟,等. 金属有机框架材料在吸附分离领域的研究进展[J]. 材料工程,2021,49(7):10-20.
  HUO X W, YU S W, XIAO S J, et al. Research progress of metal-organic framework materials in adsorption separation [J]. Journal of Materials Engineering,2021,49(7):10-20.
- [57] LIS M J, CARUZI B B, GIL G A, et al. *In-situ* direct synthesis of HKUST-1 in wool fabric for the improvement of antibacterial properties[J]. Polymers, 2019, 11(4):713.
- [58] EMAM H E, ABDELHAMEED R M. Anti-UV radiation textiles designed by embracing with nano-MIL (Ti, In)-metal organic framework[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(33):28034-28045.
- [59] ABDELHAMEED R M, ABDEL-GAWAD H, ELSHAHAT M, et al. Cu-BTC@cotton composite: design and removal of ethion insecticide from water[J]. RSC Advances, 2016, 6(48): 42324-42333.
- [60] YANG L, LIU Y L, LIU C G, et al. A cationic metal-organic framework for dye adsorption and separation based on columnchromatography [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 300: 112311.
- [61] LIN T J, GUO Y L, HSU J C, et al. 2-naphthol levels and allergic disorders in children[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(7):1449.
- [62] ABDELHAMEED R M, EMAM H E. Design of ZIF (Co & Zn)
   @wool composite for efficient removal of pharmaceutical intermediate from wastewater [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 552:494-505.
- [63] SAALBERG Y, WOLFF M. VOC breath biomarkers in lung cancer[J]. Clinica Chimica Acta, 2016, 459:5-9.
- [64] HAMBLIN M R. Antimicrobial photodynamic inactivation: a bright new technique to kill resistant microbes[J]. Current Opinion in Microbiology, 2016, 33:67-73.
- [65] CAI M, LIU Q, XUE Z, et al. Constructing 2D MOFs from 2D LDHs: a highly efficient and durable electrocatalyst for water oxidation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8 (1) : 190-195.
- [66] NIE X, WU S, HUANG F, et al. Smart textiles with selfdisinfection and photothermochromic effects [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(2):2245-2255.

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0309800);山东省重大科技创 新工程项目(2019TSLH0108);省部共建生物多糖纤维成形与生态纺 织国家重点实验室(青岛大学)开放课题资助项目(KF2020207) 收稿日期:2022-04-19;修订日期:2022-08-08

通讯作者:刘秀明(1980—),女,副教授,博士,研究方向为纳米纤维膜 化学传感、绿色化学加工技术、数字喷墨印花技术以及金属有机框架纳 米材料,联系地址:天津市西青区精武镇宾水西道399号天津工业大学 (300387),E-mail:liuxiuming@tiangong.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)

**引用格式:**李团锋,张璐瑶,樊润林,等. 复合石墨双极板材料及性能的研究进展[J]. 材料工程,2024,52(2):102-111. LI Tuanfeng,ZHANG Luyao,FAN Runlin, et al. Research progress in composite graphite bipolar plate materials and properties[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):102-111.

# 复合石墨双极板材料及性能的 研究进展

Research progress in composite graphite bipolar plate materials and properties

李团锋<sup>1</sup>,张璐瑶<sup>2,3</sup>,樊润林<sup>2,3</sup>,孟晓敏<sup>2,3</sup>,胡杨月<sup>1,4</sup>,刘 聪<sup>1</sup>, 温序晖<sup>1,4\*</sup>,郑俊生<sup>2,3\*</sup>,明平文<sup>2,3</sup> (1东方电气(成都)氢燃料电池科技有限公司,成都 611731; 2同济大学 新能源汽车工程中心,上海 201804;3同济大学 汽车学院,上海 201804;4长寿命燃料电池四川省 重点实验室,成都 611731) LI Tuanfeng<sup>1</sup>,ZHANG Luyao<sup>2,3</sup>,FAN Runlin<sup>2,3</sup>, MENG Xiaomin<sup>2,3</sup>,HU Yangyue<sup>1,4</sup>,LIU Cong<sup>1</sup>, WEN Xuhui<sup>1,4\*</sup>,ZHENG Junsheng<sup>2,3\*</sup>,MING Pingwen<sup>2,3</sup> (1 Dongfang Electric Fuel Cell Technology Co.,Ltd.,Chengdu 611731,China; 2 Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804,China;3 College of Automotive Studies,Tongji University,Shanghai 201804,China;4 Long-Life Fuel Cell Key Laboratory of Sichuan Province,Chengdu 611731,China)

摘要:质子交换膜燃料电池(PEMFC)中的双极板起到传递电子、分配气体、电池内水管理、支撑膜电极组件等作用,也是 保证燃料电池堆低成本的关键部件。本文对双极板材料(金属、石墨和复合材料)、作用、优势及挑战进行了分析,其中复 合石墨双极板以其长寿命和耐腐蚀的特质,具备与其他双极板竞争的优势,近年来受到高度关注;对石墨形成导电网络 的相关因素(涉及填料尺寸、形态,辅助填料桥接石墨颗粒)、聚合物的成分与固化条件以及成型工艺条件对性能的影响 规律进行了讨论。未来,开发具有优异综合性能的复合石墨双极板,掌握并优化聚合物结构及反应路径对其性能的平衡 作用,使现有配方及成型方法适应大规模生产,将大大增强质子交换膜燃料电池在更多领域的大规模应用。

关键词:双极板;石墨;树脂;复合材料;质子交换膜燃料电池

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000941

**中图分类号:** TM911.4; TQ127.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0102-10

**Abstract**: Bipolar plates play a role in electron transfer, gas distribution, water management, supporting membrane electrode assembly in the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and is also a key component to ensure low cost of fuel cell stack. In this paper, bipolar plate materials (metal, graphite and composite materials), functions, advantages and challenges are reviewed. Among them, the composite graphite bipolar plate stands out with its long cycle life and high corrosion resistance, and has received high attention in recent years. The factors related to the conductive network formed by graphite (including the size and shape of filler and the auxiliary filler bridging graphite particles), the composition and curing conditions of polymer, and the influence of the molding process conditions on the properties were discussed in this paper. In the future, the development of composite graphite bipolar plates with excellent comprehensive performance, making existing formulas and forming methods suitable for large-scale production by mastering and optimizing the balance between polymer structure and reaction path on their performance,

will greatly enhance the large-scale application of proton exchange membrane fuel cells in more fields. **Key words**: bipolar plate; graphite; resin; composite material; PEMFC

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)是一种将燃料和氧化剂的化学能 直接转换成电能的连续发电装置,具有能量转换效率 高、发电效率受负载变化影响小、有害物和碳排放少 等优点,被认为是21世纪最有发展前景的发电技术之 一<sup>[1-3]</sup>。单体燃料电池是质子交换膜燃料电池的基本 单元,但实用化的电池必须由多个单体电池以串联方 式层叠组合构成电堆,以满足实际应用的电压。

电堆是燃料电池系统的核心,也是发生电化学反应的场所,主要由双极板、膜电极组成。如图1<sup>[4]</sup>所示, 氢气和氧气分别通过双极板通入到膜电极的阳极和阴极,在催化剂的作用下发生氧化反应和还原反应,释放的能量以电能的形式输出。作为电堆中的"骨架",双极板约占电堆成本的30%,质量约占60%~80%。此外, 双极板不仅要具备"骨架"支撑作用,也要起到收集电流、分配气体、为冷却液提供通道等作用。由于双极板 在电堆中的重要性,优化燃料电池双极板结构和性能 对提升燃料电池电堆耐久性、降低燃料电池成本、提高 燃料电池比功率和比能量具有重要意义<sup>[5-6]</sup>。

鉴于此,美国能源部(United States of Department of Energy, DOE)对其性能指标提出了发展目标,见表 1<sup>[7-9]</sup>。可以看到,随着未来可以预见的氢燃料电池产



图 1 质子交换膜燃料电池示意图<sup>[4]</sup> Fig. 1 Schematic diagram of PEMFC<sup>[4]</sup>

业体系逐渐完善和市场份额逐渐扩大的趋势下,对于 质子交换膜燃料电池关键部件之一的双极板性能要 求在不断提升,涵盖的性能衡量指标也在不断变多。 此外,不同的应用场景也对双极板的结构、性能等有 不同的要求。比如,运输载具需要电堆的高功率密 度,并能够承受恶劣的工作环境,其中的温度、湿度和 负载变化快,对极板的厚度、稳定性要求高;而在固定 式发电站中,双极板的尺寸和体积不是主要的限制因 素,而更为关注双极板的寿命和可靠性。根据应用场 景需求而有的放矢地进行选择,是双极板设计的一个 基础。

Table 1       DOE technical targets for composite bipolar plates for PEMFC <sup>[7-9]</sup>			
Property	DOE targets in 2020 year	DOE targets in 2025 year	
Electrical conductivity	100 S/cm	>100 S/cm	
Area specific resistance	$0.01  \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	$< 0.01  \Omega \cdot cm^2$	
Flexural strength	25 MPa	40 MPa	
Thermal conductivity	$10 \mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$	$20 \mathbf{W} \cdot \mathbf{m}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}$	
Gas permeability (@80 ℃,300 kPa,100 %RH)	$1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Pa})$	$2 \times 10^{-6} \mathrm{cm}^3/(\mathrm{s} \cdot \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{Pa})$	
Water absorption (at 24 h)	—	< 0.3%	
Corrosion resistance	$1  \mu A/cm^2$	$<1\mu A/cm^2$	
Cost	3 \$/kW	2 \$/kW	

# 表1 质子交换膜燃料电池双极板性能 DOE 指标<sup>[7-9]</sup>

# 1 PEMFC 双极板材料

电堆对双极板的要求极为苛刻。从功能方面,要 求双极板材料是电与热的良导体、具有一定的强度以 及较高的气体致密性等;从稳定性方面,要求双极板 在燃料电池酸性和湿热环境下具有耐腐蚀性、各项性 能稳定和无污染;从产品化方面,要求双极板材料在 减薄的同时,易加工成型、成本低。

目前,双极板可以分为石墨双极板、金属双极板、

复合双极板三类,如表2<sup>[10-12]</sup>所示。

#### 1.1 金属双极板

金属具备突出的导电、导热性能和力学性能,满 足双极板在燃料电池运行的高导电、高抗弯强度需 求,且金属材料的高韧性在交通运输等应用场景下更 能满足燃料电池的抗震性能。在满足气密性和强度 条件下成型的双极板厚度能达到0.1 mm以内,可显 著降低燃料电池电堆的体积。常用的金属极板材料 主要包括贵金属、不锈钢和钛合金等。其中不锈钢具

Туре	Manufacturing method	Advantage	Disadvantage	
Graphite bipolar	Artificial graphite impregnated resin	High corrosion resistance;	Brittle, poor mechanical property;	
plate		high thermal and electric conductivity;	poor machinability and high cost;	
		light weight	poor gas tightness with large thickness	
Metal bipolar	Stainless steel titanium covered with	High thermal and electric conductivity;	High density;	
plate	surface coating	good mechanical property;	low corrosion resistance;	
		non-porous, high gas barrier property	membrane and catalyst poisoning, surface	
			modification required	
Composite	Composition of graphite and thermoset/	Light mass;	Promotion of domestic technology level	
bipolar plate	thermoplastic resin	high corrosion resistance;	required;	
		short formation time, suitable for batch	relatively low electric conductivity	
		production;	compared to graphite plates	
		good mechanical property		

表2 不同类型双极板性能对比<sup>[10-12]</sup>

 Table 2
 Comparison of different types of bipolar plates<sup>[10-12]</sup>

有良好的成型性能和经济性能,是研究最为广泛的金 属双极板材料。但不锈钢在燃料电池的酸性工况下 易发生腐蚀,而溶解的金属离子会导致催化剂中毒, 降低燃料电池寿命。同时,腐蚀产生的钝化膜会增加 双极板与气体扩散层间的接触电阻,降低燃料电池电 堆的输出功率。为了提高金属极板的耐腐蚀性能,表 面改性是性能提升的一个主要策略<sup>[13-15]</sup>,但这会降低 极板的电导率,增加极板成本,同时,表面涂层与金属 双极板的稳定结合也是需要进一步研究的课题。

#### 1.2 石墨双极板

石墨具备高电导率和耐腐蚀的本征特性,是最早 用作双极板的材料。石墨双极板由石墨和可石墨化 聚合物均匀混合后,经过等静压定型以及烧结使聚合 物石墨化制成无流场光板,后续经过机加工雕刻流道 制备而成。为保证良好的气密性以及在装配过程中 的结构稳定,石墨双极板需要具备较大的厚度。其 次,石墨板流道的机加工过程成品率和生产效率较 低,以及需要长时间的加热过程以实现高温石墨化。 这些不利因素使得石墨双极板的生产成本昂贵;同 时,石墨板的高温烧结工艺造成了石墨极板脆性较高 且透气性较差。这些天然的不足阻碍了石墨板在燃 料电池中的大规模应用<sup>[14,16]</sup>。

#### 1.3 复合石墨双极板

复合石墨极板的出现是为了解决石墨极板存在 的厚度高、易脆、透气性差和不容易加工的问题。复 合石墨极板是应用聚合物树脂作黏结剂,以石墨等碳 基材料作导电填料制备的新型燃料电池双极板,具有 成本低、质量轻、寿命长等优点。复合石墨双极板中, 树脂基体可以增强力学性能并黏结导电填料,是提升 气密性、抗弯强度等性能的主要研究对象;以石墨为 代表的导电填料在复合材料中相互连接,形成传导网 络,是复合石墨板的导电导热的结构基础。

#### 2 复合石墨双极板的主要材料

#### 2.1 石墨

石墨性质,包括电导率、结构特性(尺寸、形状、比 表面积等)以及在复合材料中填料的体积分数、分布 和取向以及石墨颗粒间填料间距等特性会直接影响 复合双极板的性能。目前,复合石墨双极板使用的石 墨主要分为两大类:鳞片石墨和膨胀石墨。鳞片石墨 天然形成,具有良好的导电、导热性能;膨胀石墨是鳞 片石墨经过插层处理后经过高温膨胀而成,呈疏松、 多孔的蠕虫状结构。图2<sup>[11]</sup>对制成的复合石墨双极板 的截面进行比较,可以发现,鳞片石墨更多地呈现一 种紧密和撕裂的形状,而膨胀石墨更多呈现一种蓬 松、多层的结构。

导电填料的粒径对复合石墨板性能有较大影响。 导电填料粒径大小为325~500目时,复合石墨双极板 的导电性和抗弯强度会随着粒径的减小产生较大线 性变化,而当粒径大小减至500目以上时,抗弯强度受 粒径的影响较小,而电导率仍保持下降趋势<sup>[11]</sup>。此 外,在一定范围内石墨粒径越小,树脂对石墨颗粒的 浸润越充分,未润湿的石墨颗粒蒸发及未充分混合而 形成的孔隙越少,因孔隙产生的应力集中减少,导致 石墨颗粒与树脂间的界面结合力减小。而树脂含量 较高时,界面结合力与界面面积成正比,因此石墨粒 径越小,树脂分布越均匀,石墨与树脂接触面积越大。 故在二者共同作用下使得小粒径石墨制成的复合材 料的抗弯强度更高<sup>[17-19]</sup>。粒径继续减小后,复合材料 的强度在树脂自身的结合强度作用下而保持稳定<sup>[11]</sup>。

但是,随着石墨粒径的减小,石墨颗粒间被不导


图 2 石墨 SEM 图<sup>[11]</sup> (a)鳞片石墨;(b)膨胀石墨 Fig. 2 SEM images of graphite<sup>[11]</sup> (a)flake graphite;(b)expanded graphite

电的聚合物隔离,导电填料间的接触电阻增大,导致 复合石墨双极板的导电性降低<sup>[20]</sup>。为了进一步提升 导电率,通过不同粒径的石墨颗粒匹配以增加石墨颗 粒间接触成为了一种可能的方案。Dhakate 等<sup>[21]</sup>发 现,当大小粒径的填料比例为9:1时,复合极板在抗弯 强度没有损失的同时,导电率提升接近100%。Shen 等<sup>[22]</sup>通过几何最密堆积计算出粒径匹配的最佳比例, 减少大粒径石墨颗粒间的堆积间隙,增加了石墨间的 接触面积,从而提升了复合极板导电性。

#### 2.2 树脂

树脂,也称为高分子聚合物,在复合双极板中作 为黏结剂,是保证复合双极板的气密性和抗弯强度的 基础<sup>[16,23]</sup>。目前复合石墨板中使用的树脂主要包括热 固性树脂和热塑性树脂。选用热塑性树脂为黏结剂 时,碳基填料通过熔融混合的方式与树脂混合均匀, 经挤出成型在模具中一次成型复合双极板,具有生产 周期短、制备效率高的优点。但是热塑性树脂通常黏 度较大,导致导电填料的容许浓度上限较小且与填料 间的界面结合较差,影响复合双极板的导电性和抗弯 强度。热固性树脂作为黏结剂可以与导电填料经过 干法或者湿法的方式均匀离散,再通过热模压工艺一 次成型。热固性树脂黏度较低,可以在高填料浓度下 与碳基填料形成较好的界面结合,与填料形成均匀的 分布相,达到理想的导电性和抗弯强度<sup>[16,24-27]</sup>。

目前使用较多的热固性树脂有环氧树脂、酚醛树 脂等。这些热固性树脂分子链中通常具有较多的活 性基团,在成型过程中相互交联,形成稳定的分子结 构,且易于形成网状结构,使得极板尺寸稳定性 较好<sup>[28-29]</sup>。

#### 2.3 碳基辅助导电填料

复合石墨双极板的碳基辅助导电填料主要包括炭黑(carbon black)、石墨烯(graphene)、碳纳米管(carbon nanotube)和碳纤维(carbon fiber)等。辅助导电填料在复合石墨双极板中的含量相对较少,一般不超过

5%(质量分数,下同)。少量添加炭黑、碳纤维、碳纳 米管等辅助导电材料,可在有效填充双极板空隙,增 加导电通路的同时,通过与树脂官能团形成共价键或 直接改善双极板的韧性,增强双极板的抗弯强度,使 复合材料双极板的导电性与力学性能均获得提升。 前期关于辅助导电填料的研究主要为通过梯度实验 验证其种类和比例对性能的影响<sup>[6,16,30]</sup>,随着研究的深 入,辅助导电填料的表面改性也逐渐得到了关注,如 利用硝酸、过氧化氢等对其进行表面官能团化,羧基、 羟基等官能团可以与树脂发生聚合反应,从而起到增 强基材间的连接力进而改善复合石墨双极板性能的 作用<sup>[31-34]</sup>。

炭黑是最常用的导电添加剂,将炭黑作为辅助填料用于制备复合材料,可以在石墨颗粒间形成额外的导电路径,和膨胀石墨达到导电协同效果,进而实现电导率的提升<sup>[35-36]</sup>。然而,炭黑因高比表面积的特点,相比于石墨更难被树脂润湿,易于在复合材料内部发生团聚,当浓度超过一定界限,炭黑的团聚体难以有效填充在石墨颗粒间的缝隙间,导致复合石墨板的导电性和抗弯强度大幅减小<sup>[37-38]</sup>。

石墨烯也是一种常用的导电添加剂,它是一种只 有一个碳原子厚度的二维材料,具有5000 W/(mK)的 高热导率和6000 S/cm的高电导率,以及优异的力学 性能。Phuangngamphan等<sup>[39]</sup>开发了以石墨和石墨烯 填充聚苯并噁嗪的高导电复合双极板,用适宜浓度的 石墨烯取代石墨能明显提升复合极板的导电导热性 和弯曲模量<sup>[40]</sup>。但当石墨烯超过一定浓度时易发生 团聚,树脂和石墨烯之间无法有效地结合,导致气孔 形成,使得导电性和抗弯强度都降低<sup>[41]</sup>。

碳纤维是一种含碳量高于90%的高强度高模量 纤维,其具有密度小、导电性、力学性能、化学稳定性 好的特点,被广泛用作导电添加剂。碳纤维的高拉伸 强度在复合双极板中可以提高双极板的机械强度。 Ghosh等<sup>[42]</sup>将不同长度的碳纤维作为辅助填料加入石 墨酚醛复合板中,其中1mm长度的碳纤维对于复合 极板的机械强度增强效果最为明显,并对导电性能也 有一定程度的提升。但是,碳纤维长度过大会趋向于 发生团聚,导致分布不均从而削弱增强效果<sup>[43-46]</sup>。

碳纳米管是一种由碳原子 sp<sup>2</sup>杂化形成的管状碳 纳米材料,也是常用的导电添加剂。它的固有力学性 能好,拉伸强度在50 GPa以上,为钢的100倍,且具有 长径比高的优点,施加到复合材料上的负载会转移到 碳纳米管上,基体和填料间能更好地结合,使得复合 极板的抗弯强度、模量增加<sup>[34]</sup>。碳纳米管的p电子对 形成了大范围的离域π键,具有良好的导电性,以纳米 尺度添加到石墨颗粒间隙之间可以形成高导电相,从 而改善石墨颗粒间的导电导热接触。此外,碳纳米管 在导电聚合物中取向具有随机性,因此对于具有高取 向性的石墨材料,添加碳纳米管增强的不仅有面内电 导率,还有面间电导率。然而,碳纳米管作辅助填料 也有一定程度的缺陷,其主要问题在于长径比高,易 发生团聚,使得提升导电导热性和抗弯强度效果 降低<sup>[47-49]</sup>。

本课题组在研究石墨粒径对导电性影响的基础 上,进一步探究了不同石墨粒径条件下辅助填料对于 复合双极板导电性和弯曲强度的影响<sup>[11]</sup>。实验数据 表明,相比于其他粒径尺寸的鳞片石墨作导电基材, 在1000目的鳞片石墨中添加辅助填料,其性能强化作 用达到最佳。

## 3 制备工艺过程对复合石墨板性能的影响

复合石墨板通常是由石墨与树脂经过充分混合后,形成母料,然后填入模具中经过热压定型制成。制备工艺及后处理技术的选择会直接影响复合石墨 板的宏观及微观结构,进而直接影响复合石墨极板的 性能<sup>[50]</sup>。

对于制备工况而言,需要控制反应过程使固化过 程和加压过程相匹配,避免加压过快导致树脂溢出, 又避免加压过慢导致内部孔隙率过大。为达到缩短 生产周期的目的,还需要在保证生产质量的前提下尽 可能加快固化反应速度,比如控制添加促进剂的含 量、控制反应温度可以加剧分子间的作用速度而增强 树脂的反应速度。Simaafrookhteh等<sup>[27]</sup>研究了成型条 件对热固性酚醛树脂制备复合双极板成型缺陷的影 响,酚醛树脂在固化过程中会产生水蒸气和氨气等小 分子化合物,树脂固化过程中开模并以慢速合模能达 到理想的排气效果。Kim等<sup>[51]</sup>开发了一种介电测量法 用来监测连续热轧过程中复合极板树脂固化的状态。 在酚醛树脂的固化过程中以能量损耗因数来衡量树 脂中偶极子和离子的迁移率,从而确定热轧过程中树 脂固化的最适温度。

对母料采取不同加工工序会使其最终呈现不同 的微观结构,进而表现出各向同性和各向异性的差 异<sup>[52]</sup>。压缩处理石墨的平面取向随着石墨含量增加 而不断增加,因为压缩过程中的压力会更有效地转移 到石墨片上,而挤压-压缩处理得到的石墨在压缩形成 样品之前已经通过挤压在树脂基质中随机取向,各向 同性更突出,在结构上引入的薄弱点更少,弯曲强度 增强,但挤压过程中高剪切力形成缺陷,使挤压-压缩 复合材料的面内电导率更低。

本课题组对复合双极板制备开发了一种预成型 石墨板及树脂渗透方法<sup>[53-54]</sup>,即采用预成型的石墨板 建立连续导电网络,以消除树脂对导电材料间连接的 不利影响,并减少结构缺陷。在树脂含量为25%时, 该方式所制双极板的电导率及抗弯性能均高于未采 用预成型的双极板,可有效均衡并优化复合双极板 性能。

采用表面处理和吸附模压过程中溢出的过多树 脂是解决复合极板表面树脂富集、减小燃料电池欧姆 损耗的主要方法。Kim等<sup>[30]</sup>使用火焰处理复合双极板 表面的方法使表面树脂富集层炭化以优化接触电阻, 适用于批量化处理。固化后的酚醛树脂经过火焰处 理后通过聚合、缩合、脱氢、氢转移的方式炭化,可以 降低双极板和气体扩散层之间的接触电阻。Antunes 等<sup>[16]</sup>使用电磁场和炭黑开发了一种选择性加热表面 技术以去除碳纤维增强复合板表面富集树脂层,使用 微波设备产生的电磁场加热高比表面积的炭黑,表面 富集的树脂层在高温下被炭化去除,能够达到增强导 电性的目的,且内部的碳纤维不会受到破坏,极板的 抗弯强度不会受到影响。

#### 4 复合石墨双极板的性能优化

复合石墨双极板由聚合物作黏结剂和碳材料作 导电填料充分混合后制成,其中聚合物形成三维网状 结构,使得双极板具有一定的抗弯强度,碳材料形成 导电通路,使得双极板具备传输电子的功能。受限于 双极板实际应用中的体积及质量要求,聚合物和碳材 料其中一方的过量添加势必导致另一方添加量的减 少,即仅通过调整混合比例对力学性能和导电性能其 中一方的提升,必会在一定程度上对另一性能造成损 耗。因此,在不改变最优基本配比的基础上,为进一 步实现复合石墨双极板的性能优化,便需要有针对性 地从其他方面进行操作。如对于力学性能而言,采用 官能团化处理碳材料以提升其与聚合物的相容关系, 减少团聚<sup>[33,55-58]</sup>;对于导电性能,石墨进行插层处理或 者掺杂改性能够提升石墨的本征电导率,进行表面官 能团化增强离散能够优化导电网络,均有利于复合极 板的导电性增强<sup>[59-61]</sup>。现阶段的性能优化更多地从导 电材料为切入点,扬长避短使其兼顾导电和力学性 能,通过调整和比较微观结构可提高优化过程的针对 性及效率<sup>[9]</sup>,二者以外其他性能的研究也在同步进 行中。

### 4.1 力学性能优化

许多因素决定了复合石墨双极板的力学性能,比 如石墨的粒径、石墨在树脂基体中的分散状态。石墨 的表面特性使得树脂与石墨之间通常不能紧密地黏 合,且小粒径颗粒更易发生团聚,均匀离散难度较高。 通过对石墨表面改性引入新的官能团,能有效提升石 墨与树脂的界面性能,进而实现复合石墨双极板力学 性能的提升。此外,通过对树脂进行改性优化,具有 较多极性基团的相容剂对树脂枝接,促进石墨与树脂 的相容性,进而也对复合双极板机械强度的提升起到 了重要作用。

Lee 等<sup>[58]</sup>将石墨进行氧氟化处理作为填料,氟化 乙烯丙烯作为黏结剂制备复合板,与未经处理的石墨 作为填料相比,氧氟化石墨复合板的弯曲强度显著提 高,表明氧氟化石墨表面的官能团提升了石墨与氟化 乙烯丙烯之间的物理相互作用。Lv 等<sup>[62]</sup>利用 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和1.6×10<sup>-6</sup> FeSO<sub>4</sub>制成芬顿试剂改性碳纤维制 备复合极板,经芬顿试剂处理后,SEM断面中碳纤维被 拉断而不是被拉出,可以提高复合双极板抗弯强度。

Athmouni等<sup>[63]</sup>使用硝酸对多壁碳纳米管进行官 能团化,可使界面作用更强,增强抗冲击能力;界面黏 附性、负载转移更好,提升弯曲性能;黏度低有利于模 腔填充,尤其是流动通道的薄壁处,并在官能团化后 与基体间形成更好的相互作用,表面更光滑,没有任 何裂缝。Buihler等<sup>[64]</sup>提出碳纤维的施胶剂多为环氧树 脂基,与非极性聚丙烯基体之间的相容性差,导致性 能改善不明显,使用分子上有短有机链的钛酸酯作偶 联剂,一端有机官能团与聚丙烯相容,一端无机官能 团与填料相容,使填料和基体间附着力增强,进而增 加机械强度。

#### 4.2 导电性能优化

对于双极板导电性能的测量通常分为面间电导 率和面内电导率,受压过程中,石墨颗粒趋向于沿平 面方向平行分布,使得面间电导率会低于面内电导 率,所以调节导电性能的一个重要方面就是对石墨颗 粒的取向控制。极板总电阻由接触电阻和体电阻组 成,其中接触电阻占主导地位。接触电阻的影响因素 包括由于凹凸不平的局部接触产生的集中电阻和表 面覆盖不同性质的薄膜产生的膜电阻。在测量过程 中使用更高压力或对样品进行表面处理,可最大限度 地减少接触电阻的影响<sup>[65]</sup>。

Kim等<sup>[33]</sup>在不同的氧化条件下将多壁碳纳米管羧 基化处理,将羧基化的多壁碳纳米管作为填料制备导 电复合材料,得到了更低的渗流阈值,说明羧基增强 了多壁碳纳米管在树脂溶液中的润湿性,使其在树脂 溶液中更易被分散均匀。石墨通过氧化处理引出含 氧基团,在官能团处石墨六元环晶格产生缺陷,在高 温下用氨气尿素等作氮源对含氧官能团石墨进行还 原,氮原子能取代缺陷处的碳原子,掺杂的氮原子根 据在石墨晶格中的不同位置形成吡啶氮、吡咯氮和石 墨氮,其中吡咯氮有两对p电子对形成共轭π键,增大 石墨的载流子浓度,提升石墨的导电性<sup>[60-61,66-68]</sup>。

Alavijeh 等<sup>[69]</sup>利用纳米铜提高导电性,纳米级铜 可以很好地分散在聚合物和石墨基体中,填充孔隙释 放导电性能,抗弯强度和密度也有所提升,但若在复 合块体中添加超过 5%的纳米铜,电导率和抗弯强度 反而会降低。Naji等<sup>[66]</sup>提出,虽然电导率和热导率会 随着碳纳米管含量的增加而增加,但填料含量高的复 合材料熔体黏度高,加大挤压工艺难度。引入增塑剂 能够缓解填料含量高达 53% 时的加工难度,可有效实 现双极板的高电导率。

在双极板表面覆上一层柔软的导电材料比其他 表面处理方法能更有效地降低界面接触电阻,且脱模 后不需要表面处理,酸性环境中不易腐蚀。Yu等<sup>[6]</sup>通 过覆盖石墨涂层降低与气体扩散层(GDL)的接触电 阻,当石墨涂层厚度为50μm时,有石墨涂层的总电阻 和界面接触电阻是传统复合双极板的10%和4%。

#### 4.3 其他性能的优化

除了导电性能和力学性能,双极板的其他性能对 于推广PEMFC的应用同样至关重要<sup>[70]</sup>。为了提高复 合石墨板的热导率,需要高含量的导电填料产生连续 的传导网络,并最大限度地减少由声子散射、边界散 射和缺陷散射这三种现象引起的热阻。面间热导率 是将热量传输出电池的关键特性<sup>[71-72]</sup>。高纵横比的碳 纳米管随机取向提高了三个方向的热导率,并桥接相 邻的石墨烯和石墨,形成传导网络。Witpathomwong 等<sup>[34]</sup>论证了石墨烯/碳纳米管二元导电填料制成的双 极板中热性能的影响因素,复合材料的耐热性会随着 温度的升高而增强,且碳纳米管含量越高,温度变化 对复合材料的热阻率影响程度越大<sup>[73-74]</sup>。 对于燃料电池而言,有效进行水管理方可保证各 部件的正常运行,电池内水管理是双极板承担的作用 之一。研究发现碳纳米管表面存在羧基等亲水性官 能团,随着碳纳米管含量的增加,吸水性能有所提 升<sup>[34]</sup>,然而碳纳米管含量继续增高后会形成聚集,水 反而更容易渗透,只有含少量碳纳米管时,树脂才可 润湿所有颗粒,有效隔水<sup>[75]</sup>。

## 5 结束语

本文对质子交换膜燃料电池不同类型双极板的 优缺点、复合石墨双极板的主要材料、成型方法以及 性能优化进行了系统性的综述。石墨和金属双极板 虽各有优势,但由于材料本征特性所造成的问题或难 以解决,或生产成本过高,因此规避了两种双极板严 重缺陷的复合石墨双极板被广泛研究。复合石墨双 极板主要由导电填料和树脂组成,常通过高温模压成 型,具有长寿命、耐腐蚀的优点,有望进一步提升双极 板的综合性能,为未来质子交换膜燃料电池的大规模 应用助力。

不过,复合石墨板的导电和力学性能难以同时兼顾,现已通过选择不同种类的材料、优化成分配比以及表面改性等途径,为复合石墨双极板性能的平衡带来进步;与此同时,参与水管理能力的优劣、加工的难易等也是选取双极板材料时无法忽略的方面,针对不同性能的要求有目的性地调整材料,优化成型加工步骤,可定向地完成有特殊要求的高性能双极板的研发。

复合石墨双极板未来的工作重点可总结为以下3 点:(1)进一步开发优异的复合石墨树脂材料,探究聚 合物结构对极板性能的影响;(2)优化聚合物反应路 径以构建新型聚合网络,在双极板的导电性能和力学 性能间达到平衡与提升;(3)使现有配方及成型方法 适应大规模生产,增进质子交换膜燃料电池在交通运 输、储能等领域的应用。

#### 参考文献

- 孙鹏,李忠芳,王传刚,等. 燃料电池用高温质子交换膜的研究进展[J]. 材料工程,2021,49(1):23-34.
   SUN P, LI Z F, WANG C G, et al. Research progress of high temperature proton exchange membranes applied in fuel cells[J]. Journal of Materials Engineering, 2021,49(1):23-34.
- [2] 李伟,李争显,刘林涛,等. 多孔金属流场双极板研究进展[J]. 材料工程,2020,48(5):31-40.
   LIW, LIZX, LIULT, et al. Recent progress of porous metal filed in bipolar plate[J]. Journal of Materials Engineering,2020,48

(5):31-40.

- [3] 王倩倩,郑俊生,裴冯来,等.质子交换膜燃料电池膜电极的结构 优化[J].材料工程,2019,47(4):1-14.
   WANG Q Q, ZHENG J S, PEI F L, et al. Structural optimization of PEMFC membrane electrode assembly[J]. Journal of Materials Engineering, 2019,47(4):1-14.
- [4] YU H N, LIM J W, SUH J D, et al. A graphite-coated carbon fiber epoxy composite bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(23):9868-9875.
- [5] XIE F, SHAO Z G, HOU M, et al. Recent progresses in H2-PEMFC at DICP[J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 36:129-140.
- [6] WEE J H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(8): 1720-1738.
- [7] 周志凌,胡砚强,赖富明.PEMFC不锈钢双极板防腐涂层研究综述[J]. 广州化工,2023,51:36-39.
  ZHOUZL, HUYQ, LAIFM. Review on anticorrosive coatings for stainless steel bipolar plates of PEMFC[J]. Guangzhou Chemical Industry,2023,51:36-39.
- [8] 孙贤伟,李希超,赵经香,等.质子交换膜燃料电池双极板防护涂 层研究进展[J].表面技术,2023,52:26-36. SUN X W, LI X C, ZHAO J X, et al. Research progress on protective coatings for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells[J]. Surface Technology,2023,52:26-36.
- [9] FAN R L, PENG Y H, TIAN H, et al. Graphite-filled composite bipolar plates for fuel cells: material, structure, and performance [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(9):1-16.
- [10] FENG L L, CHEN Y, LI J G, et al. Research progress in carbon-based composite molded bipolar plates [J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(5):585-593.
- [11] ZHENG J S, PENG Y H, FAN R L, et al. Study on carbon matrix composite bipolar plates with balance of conductivity and flexural strength[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(5):107616-107620.
- [12] 杜真真,王珺,王晶,等.质子交换膜燃料电池关键材料的研究进展[J].材料工程,2022,50(12):35-50.
  DUZZ,WANGJ,WANGJ, et al. Research progress of key materials in proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(12):35-50.
- [13] LENG Y, MING P W, YANG D J, et al. Stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells: materials, flow channel design and forming processes [J]. Journal of Power Sources, 2020, 451:227783.
- [14] SONG Y, ZHANG C, LING C Y, et al. Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(54): 29832-29847.
- WU S D, YANG W M, YAN H, et al. A review of modified metal bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46 (12): 8672-8701.
- [16] ANTUNES R A, De OLIVEIRA M C L, ETT G, et al. Car-

bon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: a review of the main challenges to improve electrical performance [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196 (6):2945-2961.

- [17] CHEN H, LIU H B, LI J X, et al. Characteristics and preparation of polymer/graphite composite bipolar plate for PEM fuel cells[J]. Journal of Composite Materials, 2009, 43(7):755-767.
- [18] HEO S I, YUN J C, OH K S, et al. Influence of particle size and shape on electrical and mechanical properties of graphite reinforced conductive polymer composites for the bipolar plate of PEM fuel cells[J]. Advanced Composite Materials, 2012, 15(1): 115-126.
- [19] DHAKATE S R, SHARMA S, MATHUR R B. A low-density graphite-polymer composite as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells [J]. Carbon Letters, 2013, 14(1):40-44.
- [20] RAFI-UD-DIN, ARSHAD M, SALEEM A, et al. Fabrication and characterization of bipolar plates of vinyl ester resin/graphitebased composite for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2016, 29 (10) : 1315-1331.
- [21] DHAKATE S R, MATHUR R B, SHARMA S, et al. Influence of expanded graphite particle size on the properties of composite bipolar plates for fuel cell application [J]. Energy & Fuels , 2009,23:934-941.
- [22] SHEN C, PAN M, YUAN R. The effect of particle size gradation of conductive fillers on the conductivity and the flexural strength of composite bipolar plate [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(3):1035-1039.
- [23] DENG H, LIN L, JI M, et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(4):627-655.
- [24] CHO E A, JEON U S, HA H Y, et al. Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2004, 125(2):178-182.
- [25] LI K C, ZHANG K, WU G Z. Fabrication of electrically conductive polymer composites for bipolar plate by two-step compression molding technique[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013,130(4):2296-2302.
- [26] SAN F G B, OKUR O. The effect of compression molding parameters on the electrical and physical properties of polymer composite bipolar plates [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(36):23054-23069.
- [27] SIMAAFROOKHTEH S, KHORSHIDIAN M, MOMENIFAR M. Fabrication of multi-filler thermoset-based composite bipolar plates for PEMFCs applications: molding defects and properties characterizations [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020,45(27):14119-14132.
- [28] LEE H E, CHUNG Y S, KIM S S. Feasibility study on carbonfelt-reinforced thermoplastic composite materials for PEMFC bipolar plates[J]. Composite Structures, 2017, 180: 378-385.
- [29] SAADAT N, DHAKAL H N, TJONG J, et al. Recent advances and future perspectives of carbon materials for fuel cell[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2021, 138: 110535-110555.

- [30] KIM M K, LIM J W, KIM K H, et al. Bipolar plates made of carbon fabric/phenolic composite reinforced with carbon black for PEMFC[J]. Composite Structures, 2013, 96:569-575.
- [31] KONG M Q, LIU C J, TANG B, et al. Improved mechanical and thermal properties of trifunctional epoxy resins through controlling molecular networks by ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(19):8080-8089.
- [32] CRIVELLO J V, ALDERSLEY M F. Supramolecular diaryliodonium salt-crown ether complexes as cationic photoinitiators
   [J]. Journal of Polymer Science Part A, 2013, 51(4):801-814.
- [33] KIM Y J, SHIN T S, CHOI H D, et al. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites[J]. Carbon, 2005, 43(1):23-30.
- [34] WITPATHOMWONG S, OKHAWILAI M, JUBSILP C, et al. Highly filled graphite/graphene/carbon nanotube in polybenzoxazine composites for bipolar plate in PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(55): 30898-30910.
- [35] DU L, JANA S C. Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 172(2):734-741.
- [36] ADLOO A, SADEGHI M, MASOOMI M, et al. High performance polymeric bipolar plate based on polypropylene/graphite/ graphene/nano-carbon black composites for PEM fuel cells [J]. Renewable Energy, 2016, 99:867-874.
- [37] SUHERMAN H, SAHARI J, SULONG A B. Effect of smallsized conductive filler on the properties of an epoxy composite for a bipolar plate in a PEMFC[J]. Ceramics International, 2013, 39 (6):7159-7166.
- [38] CRISTINA L D O M, SAYEG I J, ETT G, et al. Corrosion behavior of polyphenylene sulfide-carbon black-graphite composites for bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(29): 16405-16418.
- [39] PHUANGNGAMPHAN M, OKHAWILAI M, HIZIROGLU S, et al. Development of highly conductive graphite-/graphenefilled polybenzoxazine composites for bipolar plates in fuel cells [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(11):47183-47192.
- [40] KIM S H, WOO J S, PARK S Y. Poly (phenylene sulfide) graphite composites with graphite nanoplatelets as a secondary filler for bipolar plates in fuel cell applications [J]. Macromolecular Research, 2020, 28(11):1010-1016.
- [41] SUHERMAN H, DWEIRI R, MAHYOEDIN Y, et al. Investigation of electrical-mechanical performance of epoxy-based nanocomposites filled with hybrid electrically conductive fillers[J]. Materials Research Express, 2019, 6(11):115010-115018.
- [42] GHOSH A, GOSWAMI P, MAHANTA P, et al. Effect of carbon fiber length and graphene on carbon-polymer composite bipolar plate for PEMFC[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014,18(12):3427-3436.
- [43] KIM J W, KIM N H, KUILLA T, et al. Synergy effects of hybrid carbon system on properties of composite bipolar plates for fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195 (17): 5474-5480.
- [44] LIM J W, LEE D G. Surface modifications of gasketless carbon

composite bipolar plates for gas tightness of PEM fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(28): 12343-12352.

- [45] TAHERIAN R, HADIANFARD M J, GOLIKAND A N. Manufacture of a polymer-based carbon nanocomposite as bipolar plate of proton exchange membrane fuel cells[J]. Materials & Design,2013,49:242-251.
- [46] YANG S W, YANG Y C, HE P, et al. Insights into the oxidation mechanism of sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> hybrid carbon materials: preparation of a water-soluble 2D porous conductive network and detectable molecule separation [J]. Langmuir, 2017, 33(4):913-919.
- [47] DHAKATE S R, SHARMA S, CHAUHAN N, et al. CNTs nanostructuring effect on the properties of graphite composite bipolar plate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (9):4195-4200.
- [48] LEE H E, HAN S H, SONG S A, et al. Novel fabrication process for carbon fiber composite bipolar plates using sol gel and the double percolation effect for PEMFC[J]. Composite Structures, 2015,134:44-51.
- [49] NAJI A, KRAUSE B, PÖTSCHKE P, et al. Hybrid conductive filler/polycarbonate composites with enhanced electrical and thermal conductivities for bipolar plate applications[J]. Polymer Composites, 2018, 40(8): 3189-3198.
- [50] ALO O A, OTUNNIYI I O, SADIKU E R, et al. Processing methods for conductive polymer composite bipolar plates: effect on plate quality and performance[J]. Fuel Cells, 2023, 23: 136-160.
- [51] KIM M K, CHOE J H, LIM J W, et al. Manufacturing of the carbon/phenol composite bipolar plates for PEMFC with continuous hot rolling process [J]. Composite Structures, 2015, 132: 1122-1128.
- [52] PARK H J, WOO J S, PARK S Y. Poly (phenylene sulfide)graphite composites for bipolar plates with preferred morphological orientation[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(12):2133-2142.
- [53] LIN F R, SHENG Z J, HANG P Y, et al. The conductive network optimization of composite graphite plates and its morphological analysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 102-117.
- [54] MING P W, ZHENG J S, ZHANG C M, et al. Layered graphite composite bipolar plate and its processing system: CN2138453 34U [P]. 2021-07-30.
- [55] LEE M H, KIM H Y, OH S M, et al. Structural optimization of graphite for high-performance fluorinated ethylene-propylene composites as bipolar plates[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(48):21918-21927.
- [56] GANGULI S, ROY A K, ANDERSON D P. Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites[J]. Carbon, 2008, 46(5):806-817.
- [57] PARK N, LEE J, MIN H, et al. Preparation of highly conductive reduced graphite oxide/poly(styrene-co-butyl acrylate) composites via miniemulsion polymerization [J]. Polymer, 2014, 55 (20):5088-5094.
- [58] LEE M H, KIM H Y, KIM J, et al. Influence of oxyfluorinated graphite on fluorinated ethylene-propylene composites as bipolar plates[J]. Carbon Letters, 2019, 30(3): 345-352.

- [59] LI J, VAISMAN L, MAROM G, et al. Br treated graphite nanoplatelets for improved electrical conductivity of polymer composites[J]. Carbon, 2007, 45(4):744-750.
- [60] KONDO T, CASOLO S, SUZUKI T, et al. Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite: effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms [J]. Physical Review B,2012,86(3):35436-35441.
- [61] POH H L, ŠIMEK P, SOFER Z, et al. Boron and nitrogen doping of graphene via thermal exfoliation of graphite oxide in a BF<sub>3</sub> or NH<sub>3</sub> atmosphere: contrasting properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(42):13146-13153.
- [62] LV B, SHAO Z G, HE L, et al. A novel graphite/phenolic resin bipolar plate modified by doping carbon fibers for the application of proton exchange membrane fuel cells [J]. Progress in Natural Science-Materials International, 2020, 30(6):876-881.
- [63] ATHMOUNI N, MIGHRI F, ELKOUN S. Surface modification of multiwall carbon nanotubes and its effect on mechanical and through-plane electrical resistivity of PEMFC bipolar plate nanocomposites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1):294-301.
- [64] BUHLER R, THOMMEN M, LECANUT J M, et al. Highly conductive polypropylene-based composites for bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Fuel Cells, 2021, 21 (2):155-163.
- [65] SHAIGAN N, YUAN X Z, GIRARD F, et al. Standardized testing framework for quality control of fuel cell bipolar plates[J]. Journal of Power Sources, 2021, 482:228972-228988.
- [66] NAJI A, KRAUSE B, POTSCHKE P, et al. Extruded polycarbonate/Di-Allyl phthalate composites with ternary conductive filler system for bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Smart Materials and Structures, 2019, 28(6):64004-64016.
- [67] HE Z X, SHI L, SHEN J X, et al. Effects of nitrogen doping on the electrochemical performance of graphite felts for vanadium redox flow batteries [J]. International Journal of Energy Research, 2015,39(5):709-716.
- [68] GHANASHYAM G, JEONG H K. Synthesis of nitrogen-doped plasma treated graphite for supercapacitor applications[J]. Chemical Physics Letters, 2019, 725:31-37.
- [69] ALAVIJEH M S, KEFAYATI H, GOLIKAND A N, et al. Synthesis and characterization of epoxy/graphite/nano-copper nanocomposite for the fabrication of bipolar plate for PEMFCs [J]. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2019, 9(1):11-18.
- [70] 金杰,韩岁伍,安腾,等. CrN和CrNiN涂层在模拟质子交换膜燃料电池环境中的电化学性能及疏水性能[J]. 材料工程,2016,44 (10):33-40.
   JIN J, HAN S W, AN T, et al. Electrochemical behavior and hy-

drophobic properties of CrN and CrNiN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(10): 33-40.

[71] 李岳,李炯利,朱巧思,等. 石墨烯导热材料研究进展[J]. 材料工程,2021,49(11): 1-13.
 LIY, LIJL, ZHUQS, et al. Research progress in graphene

based thermal conductivity materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(11): 1-13.

- [72] 李岳,李炯利,梁佳丰,等. 三维木头海绵-石墨烯/环氧树脂复合 材料的制备及性能[J]. 材料工程,2023,51(9): 200-207.
  LIY, LIJL, LIANG JF, et al. Preparation and properties of epoxy composites reinforced by three-dimensional wood spongegraphene[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(9): 200-207.
- [73] 刘文君,韩海涛,鲁芹,等.石墨烯/PLA吸波复合材料等效传热性能分析[J].航空材料学报,2023,43(2):75-82.
  LIUWJ, HANHT, LUQ, et al. Analysis of equivalent heat transfer performance of graphene/PLA absorbing composites[J]. Journal of Aeronautical Materials,2023,43(2):75-82.

[74] 董博,余超,邓承继,等. 碳化硅陶瓷导热性能的研究进展[J]. 材料工程,2023,51(1): 64-75.
DONG B, YU C, DENG C J, et al. Research progress in thermal conductivity of SiC ceramics[J]. Journal of Materials Engineering, 2023,51(1): 64-75.

[75] 朱礼宝,李永清,朱锡. 温度对玻璃纤维/环氧复合材料吸湿扩散 行为的影响[J]. 航空材料学报,2021,41(6):74-80.
ZHULB, LIYQ, ZHUX. Effects of temperature on moisture absorption and diffusion behavior of glass fiber/epoxy composites
[J]. Journal of Aeronautical Materials,2021,41(6):74-80.

**基金项目:**国家重点研发计划(2018YFB1502504) **收稿日期:**2022-11-08;修订日期:2023-12-05 **通讯作者:**温序晖(1989一),女,高级工程师,硕士,研究方向为质子交 换膜燃料电池堆设计开发,联系地址:四川省成都市高新西区西芯大道

视展然种电池堆设计开发, 状系地址: 四川有成都市高新西区西心大道 18号中国东方电气集团有限公司(611731), E-mail: wenxh@dongfang. com;郑俊生(1979—), 男, 副研究员,博士生导师,研究方向为车用新 能源技术,联系地址:上海市嘉定区安亭镇曹安公路4800号同济大学 新能源工程中心411室(201804), E-mail: jszheng@tongji. edu. cn

(本文责编:高 磊)

第 52 卷 第 2	期材	料 _	工 稻	Ē	Vol. 52	No. 2
2024年2月第112-	-121页 Journal d	of Material	s Engin	leering	Feb. 2024	pp.112-121

**引用格式:**周鹏飞,朱洪立,李明俊,等.超材料在军用隐身中的应用研究[J].材料工程,2024,52(2):112-121.

ZHOU Pengfei, ZHU Hongli, LI Mingjun, et al. Application research in metamaterials for military stealth [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):112-121.

## 超材料在军用隐身中的应用研究

Application research in metamaterials for military stealth

周鹏飞,朱洪立\*,李明俊,张成军,王兴一,潘士兵 (山东非金属材料研究所,济南 250031) ZHOU Pengfei,ZHU Hongli\*,LI Mingjun, ZHANG Chengjun,WANG Xingyi,PAN Shibing (Shandong Institute of Nonmetallic Materials,Jinan 250031,China)

摘要:随着探测手段的发展,智能化与高精化的军用隐身探测技术对隐身材料的性能提出了更高的要求,传统材料受限 于本身的性能很难实现轻量、宽频、强吸收等隐身要求,而超材料由于其可以按人的意志设计、调整结构并获得相关性 能,在隐身领域具有极强的发展潜力,因此超材料在军用隐身领域中的相关研究受到了极大关注。本文综述了超材料的 发展、特殊性能及应用,着重讨论了雷达隐身超材料、红外隐身超材料、雷达/红外兼容隐身超材料以及激光/红外兼容隐 身超材料的研究与发展,指出目前超材料在军用隐身方面的研究多数停留在实验阶段,难以适应复杂多变的实际环境, 今后应将研究集中在低成本制备与应用、宽频多波段兼容以及高耐温、高耐蚀性与高户外稳定性等方面。

关键词:超材料;雷达隐身;红外隐身;兼容隐身;激光隐身

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000950

**中图分类号:** TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)02-0112-10

**Abstract**: With the development of detection methods, the intelligent and high-precision military stealth detection technology has put forward higher requirements for the performance of stealth materials, the traditional materials are limited by their own performance, and it is difficult to achieve stealth requirements such as lightweight, broadband, and strong absorption. However, the metamaterials have great potential for development in the field of stealth due to their ability to design, adjust structures, and achieve related performance according to human will. Therefore, the research on metamaterials in the field of military stealth has received great attention. The development, special properties and applications of metamaterials, infrared stealth metamaterials, radar/infrared compatible stealth metamaterials, and laser/infrared compatible stealth metamaterials. Finally, it was pointed out that the research of metamaterials in the field of military stealth mostly stays in the experimental stage, and it is difficult to adapt to the complex and changeable practical environment for practical application, the research of metamaterials should be focused on low-cost preparation and application, broadband multi-band compatibility, as well as high temperature resistance, high corrosion resistance and high outdoor stability.

Key words: metamaterial; radar stealth; infrared stealth; compatible stealth; laser stealth

随着电子信息技术的发展,军事力量与军用技术 也得到了极大的发展,各种探测与制导手段不断更新 换代,对飞机、坦克等军事目标的生存能力带来极大 的挑战。为了提高军用目标的生存能力,研究性能更 好的隐身材料,发展更简单、高效的隐身技术迫在眉 睫。而超材料作为21世纪逐渐发展起来的新型材料, 由于其特殊的性能及优异的可调节性,在隐身材料领 域得到了广泛的研究与关注,已成为隐身研究的一个 重点方向。"超材料"一词是由Walser教授提出的<sup>[1]</sup>,它 是一种自然界不存在、人工设计、具有周期性结构的 新型材料。超材料具备天然材料所不具备的特殊性 质,比如负的磁导率与介电常数、反常的多普勒效应 等,而这些性质主要来自于人工设计制造的特殊结 构。超材料"metamaterial"一词始于左手材料,1968年 Veselago<sup>[2]</sup>大胆推测,如果一种材料同时具有负的介 电参数与磁导率,那么电磁波在这种材料中传播时的 电矢量、波矢量与磁矢量满足"左手关系",与普通材 料所满足的"右手定则"相反。30年后, Pendry 等[3]推 论出在三维细线网络结构中存在负的介电常数,为超 材料的发展开辟了新的可能性。之后 Smith 等<sup>[4]</sup>设计 制造出一种复合介质,它在微波区域的有效磁导率和 介电常数同时为负值,此后超材料作为一种可以进行 人工设计生产的新型材料得到了各国学者的广泛关 注与研究。超材料作为一种人工设计、具有特定微结 构的新型复合材料,有着不受自然规律限制的特殊性 能,如零折射率<sup>[5]</sup>、负折射率<sup>[6]</sup>等性能,在隐身斗篷<sup>[7]</sup>、 超材料透镜<sup>[8]</sup>、微波天线<sup>[9]</sup>、电磁防护<sup>[10]</sup>、吸声材料<sup>[11]</sup> 等领域得到了广泛研究与应用。典型的超材料有手 性材料<sup>[12]</sup>、光子晶体<sup>[13]</sup>、超表面<sup>[14]</sup>、电磁超材料<sup>[15]</sup>与常 规材料复合的超材料<sup>[16]</sup>等。

在现代军事战争中,雷达探测与红外探测技术应 用已经十分成熟,多频谱探测技术在战场上的应用已 经十分广泛,因此寻找更加"薄、轻、宽、强"的材料是 隐身领域需要研究的一个关键问题。"薄、轻、宽、强" 即"厚度薄、质量轻、吸收频带宽、吸波性能强",受限 于自然界中材料的性能限制,传统材料很难实现"薄、 轻、宽、强"兼容的隐身材料,而可人工调控的超材料 可以达到不同要求的兼容。通过对超材料进行人工 设计得到不同的材料结构,脱出自然界中材料的性能 限制,从而获得许多自然界不存在的超常性能,可以 拓宽隐身材料的吸收频带、增强材料的吸波性能、实现 雷达/红外与红外/激光等的多频谱兼容隐身。本文主 要对雷达隐身超材料、红外隐身超材料以及多波段兼 容隐身超材料进行了综述,对不同的隐身机制进行了 分类汇总,总结了超材料在军用隐身领域的发展方向。

#### 1 雷达隐身超材料

雷达探测是通过发射机与天线向目标发射电磁 波并接收其回波,采用对回波信号的分析获得所需目 标的距离、速度、方位以及表面形状等信息的探测技 术,因此雷达隐身技术要求尽可能地降低雷达波的反 射,缩减雷达散射截面积(radar cross section, RCS), 减少雷达回波能量,从而实现目标隐身。

雷达吸波材料实现隐身目的需要解决两个问题: (1)要使入射的电磁波进入吸波材料内部时不被表面 反射;(2)入射电磁波能够迅速被吸波材料内的电损 耗或磁损耗等损耗机制完全损耗掉。要实现入射波 能够无反射地进入吸波材料的内部,需要采用特殊的 条件达到与空气的阻抗相匹配,然而目前自然界中还 未找到阻抗完全匹配的相关材料。超材料的优势是 可以人工调控材料的介电常数和磁导率,使空气与材 料满足阻抗匹配条件,电磁波才会无反射地进入超材 料内部并损耗掉,得到将近100%吸收率的完美吸波 超材料<sup>[17]</sup>。2008年,Landy等<sup>[18]</sup>制备了一种在11.65 GHz处吸收率近100%的超材料吸收体,为后来超材 料吸波体的发展拓宽了方向。雷达隐身超材料主要 有多谐振叠加、漫反射以及介质损耗三种机制的宽带 吸波超材料。图1为周期性对称结构超材料示意图与 吸收谱图<sup>[19]</sup>,复合超表面示意图与RCS谱图<sup>[20]</sup>以及夹 层超材料的吸收谱图<sup>[21]</sup>。

#### 1.1 多谐振叠加型超材料

现有研究已经设计出单频<sup>[18]</sup>、双频<sup>[22]</sup>甚至多频<sup>[23]</sup> 的高吸收率超材料吸波器,但其带宽较窄,很难满足 宽带雷达吸波要求,因此研究人员对超材料进行调 控,通过改变超材料介质尺寸<sup>[22]</sup>、采用周期性对称结 构<sup>[19]</sup>和多层金属片塔形结构<sup>[24]</sup>、改变金属斑块的数 量<sup>[25]</sup>等方法,使不同的谐振吸收峰相互重合叠加从而 形成宽频吸波超材料。

刘晓明<sup>[22]</sup>将掺杂氧化镁的钛酸锶钡陶瓷立方体 周期性排列,嵌入到丙烯腈丁二烯苯乙烯塑料(ABS) 骨架中,背面附上铜膜,制备了一种在8.45 GHz与 11.97 GHz 处吸收率分别达到 99% 和 96% 的双频吸 波超材料,同时通过改变超材料介质的尺寸及介电常 数,将这两个高阶Mie谐振峰耦合在一起,使其吸收峰 宽化,得到了宽频吸波超材料,其吸波率大于95%(反 射系数为-13 dB)的吸收频带宽约1 GHz。Jang 等<sup>[19]</sup> 设计了一种两个频谱重叠共振的宽带微波吸收器,用 铝线束构造了周期性对称的蝴蝶结阵列,用以产生高 欧姆损耗,拓宽吸收带宽。所设计的超材料吸收器在 5.8~12.2 GHz的宽频率范围内,可达到超过90%的 总吸收,同时吸收器对入射波的偏振不敏感,见图1 (a)。Ding等<sup>[24]</sup>制作了一种由周期性的金属介质多层 四角形金字塔结构组成的超材料,通过金字塔结构多 频共振吸收的重叠,该超材料在7.8~14.7 GHz的频 率范围内对正常入射波的吸收率在 90% 以上。Liu 等[25]所制备的超材料吸收器由圆形金属斑块和介电 层分隔的金属地平面组成,增加金属斑块的数量可以 产生宽带共振,扩大频率范围。测试表明,该吸收体 具有较高的吸收率,其半峰全宽可达2.8 GHz(9.65~ 12.45 GHz),但是多谐振叠加型超材料在吸收带宽扩 大的同时,其本身的吸收峰强度也会有所下降。



图 1 周期性对称结构超材料示意图与吸收谱图(a)<sup>[19]</sup>,复合超表面的示意图与RCS谱图(b)<sup>[20]</sup>以及 夹层超材料的吸收谱图(插图为夹层超材料示意图)(c)<sup>[21]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram and absorption spectra of periodic symmetric structure metamaterials(a)<sup>[19]</sup>, schematic diagram and RCS spectra of composite supersurface(b)<sup>[20]</sup> and absorption spectra of interlayer metamaterial(inset is interlayer metamaterial schematic diagram)(c)<sup>[21]</sup>

## 1.2 漫反射超表面型超材料

当入射波照射到粗糙表面上时,反射波会向四面 八方散射,发生漫反射现象,因此研究人员将漫反射 原理应用到超表面设计中,使电磁波向各个方向进行 无规则反射,实现物体的背向散射缩减,从而使目标 达到隐身目的。

研究人员通过将超表面与磁性吸波材料进行复 合<sup>[20]</sup>、对不同空间单元进行排列形成多重共振<sup>[26-27]</sup>、设 计数字编码型超表面<sup>[28]</sup>等方法使超表面实现漫反射, 从而获得漫反射型超材料。张亚中<sup>[20]</sup>将超材料与传 统吸波材料进行复合,以磁性吸波材料与横竖短切线 超材料为基本单元构成了棋盘形状的复合超表面,结 果显示,当复合超表面厚度为2mm时,在5~34GHz 频段范围内实现了-6~-15dB的RCS缩减,见图1 (b)。而在垂直角度入射下,实测的RCS缩减在4~34 GHz频段内达到-6dB以下,接近模拟计算值。Song 等<sup>[26]</sup>提出了由精心排列的空间尺寸变化的单元组成 的超表面,该超表面可以均匀漫反射,避免镜面方向 的反射,其在7~12GHz波段内达到超过10dB的 RCS减少。Chen等<sup>[28]</sup>用柔性氧化铟锡(ITO)设计了 一种超薄编码超表面,其在7.8~15GHz内实现低的 后向散射,达到10dB以上的减少,且对入射偏振不敏 感。与相同尺寸的金属平板相比,漫反射超表面能有 效地降低材料的后向散射,在隐形技术中具有潜在的 应用。与普通的粗糙表面相比,漫反射超表面不仅能 达到有效的RCS缩减,还可以通过人为设计使超表面 具有不同的吸收波段与吸波带宽。

#### 1.3 介质吸波超材料

随着科技的发展,超材料早已突破单一结构单元 组成的限制,研究者将传统吸波材料引入超材料中, 与超材料相结合从而制备出介质吸波超材料,其具有 相对较宽的吸收频段,得到了广泛的研究与关注。

Zhou等<sup>[21]</sup>将周期性排列的 ITO 薄膜夹在两个透 明柔性聚氯乙烯(PVC)层中,设计了具有夹层结构的 宽带超材料吸波器,该吸收器的宽频吸收范围覆盖了 雷达波的X波段(8~12 GHz)与Ku波段(12~18 GHz)。当电磁波的入射角小于 30°时,所设计的吸收 器在 8~18 GHz 实现 90% 以上的吸收率,吸波性能较 好,见图1(c)。Chen等<sup>[29]</sup>设计了一种由打印细丝、 碳负载丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)组成的 3D 打印 锥体吸收器,实验验证该锥体吸收器在5.3~18 GHz 的频率范围内吸收率超过90%,在雷达散射截面的 缩减上具有很大的应用潜力。郭飞等[30]设计了一种 基于磁/电介质混合型基体的宽带超材料吸波体,其 能量损耗只集中在磁性材料和电阻膜上。该超材料 吸波体的测试结果表明,当厚度为2.5 mm时,吸波 体反射率在-10 dB以下的带宽达到 7.6~18 GHz。 同时该吸波体具有吸波频带宽、厚度薄、极化不敏感 等优点,在军事上具有潜在的应用价值。Chen等[31] 通过加载集总电阻成功设计了一种微波超材料吸波 器,其吸收带宽覆盖了 8~18 GHz 频段,在入射角高 达约 60°时,达到 90% 以上吸收率的吸收带宽为 9.3~17 GHz。

#### 2 红外隐身超材料

温度在绝对零度(-273 ℃)以上的物体都会辐射 能量,这些能量以红外线的形式传播出去,其波长在 0.76~1000  $\mu$ m之间。红外线在大气传播过程中,受 到大气中的H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>等分子的影响,不同波长的红 外线会有不同程度的衰减,其中衰减程度较轻的波段 区域被称为大气窗口。大气窗口有1~2.5,3~5,8~ 14  $\mu$ m波段,见图2<sup>[32]</sup>。目前使用的红外探测器的工作 波段都在这些波段内,因此如何降低军用目标的红外 辐射至关重要。

根据斯特潘-玻尔兹曼定律,实际物体在全波长范 围内的辐射度与实际物体的发射率以及物体的热力 学温度呈正相关关系。实际物体表面发射率越大,温 度越高,则物体的红外辐射越强烈,而温度的变化会



Fig. 2 Atmospheric infrared transmission spectral line<sup>[32]</sup>

使物体的红外辐射变化更加剧烈,因此,降低军事目标表面发射率及自身温度是使其隐身、提高生存能力的常用方法。

## 2.1 光子晶体

光子晶体由于光子禁带的存在,已成为红外隐身 领域研究的一个热点。1987年, John<sup>[33]</sup>和 Yablonovitch<sup>[34]</sup>分别提出光子晶体(photonic crystal)的相关报 道与假设,为日后的理论研究奠定了基础。光子晶体 是由不同折射率的介质周期性排列而形成的空间结 构,其具有光子带隙(photonic band gap, PBG),当波的 频率位于带隙范围内时,波不能在光子晶体内传播, 这部分特定频率的波不能通过的区域被称为光子禁 带。由于光子晶体在光子禁带内对入射的电磁波具 有高反射性,因此光子晶体可以抑制某波段的红外辐 射,降低被红外探测装置探测到的概率,同时可以通 过对光子晶体的人为设计使目标的红外辐射特性与 背景相匹配,从而实现红外隐身[35]。要使光子晶体对 某一频率的光存在禁带效应,必须满足3个条件[36]: (1)光子晶体具有周期性结构,其介电常数能发生周 期性变化:(2)不同材料的介电常数差别要大,一般认 为两种不同材料的介电常数比值需要大于2;(3)介电 常数的变化周期和禁带对应的光波长位于同一个数 量级。

张瑞蓉等<sup>[37]</sup>以 3.87 μm 的聚苯乙烯微球(polystyrene, PS)为原料,用垂直基片自组装法制备出蛋白石 结构的三维有序光子晶体,其光子禁带在 8~9 μm 的红 外波段,红外高反射、低发射性能良好,对红外辐射具 有很好的抑制作用。Li等<sup>[38]</sup>将 1.86 μm 的二氧化硅 微球通过自组装法组装成长程排列的胶体晶体模板, 再把硅填充到模板空隙中,制成一个三维硅反蛋白石 结构光子晶体,其在 3.3 μm 处的光子带隙红外反射 率超过 81%。但是这两个课题组所制备的光子晶体 的高反射率带宽较窄,不能与宽波段的红外探测相 匹配。

Deng 等<sup>[39]</sup>提出一种基于 Ge/ZnS一维光子晶体

的高温双带伪装结构,实验验证发现,制备的薄膜在 400 °C时,在  $3\sim5 \mu m$  波段的红外发射率平均值为 0.091,在  $8\sim14 \mu m$  波段的红外发射率平均值为 0.128,在  $3\sim5 \mu m$ 和  $8\sim14 \mu m$  波段均表现出较低的红

外发射率,见图3。Tong等<sup>[40]</sup>设计构造了一种N个周期的多层膜结构光子晶体[CdSe/SiO<sub>2</sub>]<sub>N</sub>,研究发现, 光子带隙随薄膜厚度成比例变化,且叠加多层结构在 $3\sim5 \mu m \pi 8\sim14 \mu m 波段实现 95\%$ 以上的反射率。





#### 2.2 光谱选择性超材料

军事目标能够实现红外隐身所使用的方法主要 是在表面涂敷低发射率涂层材料,但是涂层在降低目 标红外发射率的同时,会极大地阻碍目标的辐射散 热,使目标的温度上升,反而不利于目标的红外隐身。 光谱选择性红外隐身材料是通过调控材料自身的光 谱特性,满足材料在大气窗口低红外发射率的同时, 利用非红外探测波段(例如5~8 μm)进行辐射散热, 解决红外涂层材料在低发射率与散热两者之间的冲 突,红外隐身性能优异<sup>[41]</sup>。

Zhao 等<sup>[42]</sup>设计了一种由周期性的狭缝盒腔和银 纳米盘团簇组成的全金属纳米结构,其在3~5 µm 和 8~14 μm 具有低的发射率,在 2~3 μm 与 5~8 μm 波 段具有高发射率,其中在2.709 μm 和 6.107 μm 处的 发射率峰值为94.8%和99.5%,弥补了辐射散热的不 足,与大气光谱吸收率相匹配。Xu等<sup>[43]</sup>提出了一种基 于超材料吸收器的中红外波段范围内与偏振无关的 频率选择性热发射器。该发射器在两个大气窗口3~ 5 µm 和 8~14 µm 中具有较高的反射率,且发射率保持 在 0.06 以下, 而在 5.5~7.6 µm 的大气吸收波段内具 有较高的热辐射效率,可以通过向外层空间辐射热量 来冷却自己。Zhang等[44]利用光学涂层技术,在石英 衬底上交替制备Ge和硫化锌薄膜,成功制备Ge/ZnS 一维异质结构光子晶体,光谱发射率测试结果表明, 所制备的Ge/ZnS一维异质结构光子晶体在3~5μm 和 8~14 µm 大气窗口的平均发射率可分别低至 0.046 和0.190,但在5~8 µm 非大气窗口的平均发射率高达 0.579,具有明显的红外光谱选择性、低发射率特性, 基本满足设计要求。Lee等<sup>[45]</sup>利用介电材料的电磁特 性设计了一种多共振超材料发射器,其结构为金属-介 电材料-金属。通过对非探测波段能力耗散的评估发 现,该超材料发射器在未检测波段的能量耗散比金属 高16倍,比传统的选择性发射器高26%。现有的大部 分光谱选择性超材料结构复杂,加工工艺困难,难以 得到广泛的实际应用。

## 3 多波段兼容隐身超材料

随着雷达、红外等各种探测技术向着多元化、智能化、高精化发展,军事目标面临着激光、雷达、红外 以及可见光等探测技术的联合探测,单一的雷达或红 外隐身技术已不足以保障军用目标的隐身及战场存 活能力,因此开发研究红外与激光、雷达等兼容的隐 身材料与技术迫在眉睫。超材料作为一种可以人工 设计并进行调控的新型材料,在兼容隐身领域受到极 大的关注,其中雷达与红外兼容、红外与激光兼容的 研究较为普遍。

#### 3.1 雷达/红外兼容隐身超材料

与红外光相比,雷达波是长波,故观测目标一般 不受气候(雾、雨、雪)、黑夜、烟尘等干扰条件的影响, 且雷达波探测距离较大,因此雷达探测应用十分广 泛。雷达隐身技术要求尽可能地吸收雷达波,减少雷 达回波能量,而红外隐身要求抑制材料的红外辐射, 这就要求雷达隐身材料具有低反射率与高吸收率,而 红外隐身材料具有低的发射率和高的反射率,二者是 相互矛盾的,因此雷达与红外兼容的隐身材料一直是 国内外学者的一个研究重点。现有研究中主要有两 个方法可实现雷达/红外隐身的兼容,即设计金属表 面覆盖率高的多层结构<sup>[46]</sup>以及特定的频率选择表面 与雷达吸波材料的双层复合结构<sup>[47-48]</sup>,此外在雷达隐 身材料表面涂敷特定的低发射率涂层<sup>[49-50]</sup>也能实现雷 达与红外的兼容隐身。

张峥<sup>[46]</sup>设计了一种多层结构的隐身超材料,底层 为金属层,中间为环状ITO电阻层,最上层是高覆盖 率的金属铜(copper)片层,通过调节雷达波段的阻抗 匹配,实现了8~14 μm波段红外发射率为0.2,同时在 8.2~16.2 GHz范围内雷达波吸收率大于90%,见图4 (a)。所设计的超材料具有质量轻、厚度薄、成本低廉、 更加易于加工的优点。李君哲等<sup>[47]</sup>设计了一种双层 结构形式的红外与雷达兼容隐身超材料,其结构从上 到下包括:频率选择表面层、隔离层、电阻型周期表面 层、介质基底。实验结果表明,制备的雷达与红外兼

容隐身超材料厚度小于3mm,在4~8GHz波段范围 内的反射率小于-6dB,见图4(b),红外发射率仅为 0.298。徐翠莲等<sup>[48]</sup>用氧化铟锡(ITO)、聚对苯二甲酸 乙二醇酯(PET)两种材料,设计了一种光学透明的复 合超表面,该结构是在雷达隐身材料上覆盖一层低 红外发射率的微波高透频率选择表面,其主要由雷 达吸波层和红外低发射层组成。通过对ITO的占比 与方阻的调控,实现在3.0~14.0 µm 波段的低发射 率与 8.0~32.0 GHz 频带内高达 90% 的宽带吸波 率,具有良好的低红外发射性能与宽频雷达波吸收 性能。梁娟等<sup>[49]</sup>发现,降低涂层中Al粉含量可以显 著提高 8~14 µm 波段红外低发射率涂层与超材料吸 波体之间的兼容性。基于此,梁娟<sup>[50]</sup>在超材料表面 设计了表层为低发射率涂层、中间层为阻抗匹配层 的双层复合涂层,测试发现,复合涂层的红外发射率 为0.198,2~18 GHz的平均反射损耗为-10.59 dB, -10 dB吸收带宽为7.32 GHz,且超材料与该复合涂层 具有良好的兼容性,达到红外与雷达的兼容隐身要求。



图 4 雷达/红外兼容隐身超材料 (a)超材料结构示意图<sup>[46]</sup>;(b)超材料反射率谱图<sup>[47]</sup> Fig. 4 Radar/infrared compatible stealth metamaterials (a)schematic diagram of metamaterial structure<sup>[46]</sup>;(b)reflectance spectra of metamaterials<sup>[47]</sup>

#### 3.2 激光/红外兼容隐身超材料

近年来,军用激光器件得到了迅猛发展。由激光 制导的导弹,其投掷精度与作战能力达到了惊人的进 步,很容易发现、击中并摧毁目标。激光具有高的方 向性、单色性、相干性,与雷达探测相似,激光探测器 也是通过接收目标的反射波来分析探测,而且激光的 分辨力更高、抗干扰能力更强、体积更小,因此激光隐 身技术的主要方法是降低目标的反射率,减少目标的 激光回波<sup>[51]</sup>。

目前,军事上常用的激光器主要波长有1.06, 1.54 µm和10.6 µm,都位于红外波段,因此红外与激光 兼容隐身材料要保证在红外波段具有低发射率,同时在 上述3个激光波长上具有较窄波段的低反射率或高透过 率。目前的激光探测系统基本都是较窄线宽且单一的 工作波长,因此可以采用"光谱挖孔"的方法实现激光 与红外两者的兼容隐身<sup>[52]</sup>。高永芳等<sup>[53]</sup>对光子带隙处 在远红外波段的光子晶体薄膜进行了掺杂,使其在 10.6 µm处有很强的"光谱挖孔"效果,反射率几乎为0, 同时此薄膜在远红外波段也能保持较高的反射率。

Kim 等<sup>[54]</sup>提出了一种用于红外技术的具有金属-绝缘体-金属结构(metal-insulator-metal, MIM)的双 波段超材料完美吸收体,其3层MIM结构分别为Ag、 聚酰亚胺(PI)和Ag,单元阵列为水平圆片结构,成周 期性分布排列。模拟计算得出吸收体能够将1.54 μm 红外激光的散射减少90%以上,并将长波红外和中波 红外特征抑制92%以上,见图5(a)。Chen等<sup>[55]</sup>设计 了一种用于激光与红外兼容的选择性超材料吸收器, 其单元结构为水平方片结构,见图 5(b),仿真结果表 明,在1.54 μm处的吸收率达到 99%,可以有效地抑制 散射或反射 1.54 μm 的激光信号,其在 3~5 μm 和 8~ 14 μm 波段的发射率分别低于 10% 和 6%。与使用表 面发射率为 0.06 的低发射率涂层相比,该吸收体可以 在非检测波段通过热发射被动冷却。Zhang等<sup>[56]</sup>提出 了一种利用亥姆霍兹共振腔的双频带超材料吸收器, 它由顶部的金属图案层和硅介电层间隔的谐振腔组 成,顶部的金属图案层是由周期性的方形密封环阵列 组成,见图 5(c)。数值模拟计算得出,所设计的吸收 器在目标波长为 10.6 μm 和 1.064 μm 处的吸收率都 达到 99% 以上,即使在 60°的大入射角下其吸收率也 高达 90%,且在红外工作波段的吸收率也很低,可以 实现红外隐身与1.06 μm 和10.6 μm 两个波段的激光 隐身的完美兼容,设计的吸收器在红外隐形领域具有 潜在的应用前景。Zhao等<sup>[57]</sup>选择中远红外透明材料 PbTe 和 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>,构建出一种多周期双异质结光子晶 体,并基于薄膜光学理论计算出所设计的光子晶体在 近、中、远红外波段的光谱反射率,其中1~5 μm 和8~ 14 μm 红外波段的光谱反射率大于 99%,1.06 μm 和 10.6 μm 波段的光谱透光率大于 96%,满足激光和红 外在近、中、远红外波段的兼容隐身。但是,这些研究 大多是理论上的,且不具备实际生产应用中高产率、 低成本、方便快捷的要求,尚不能进行大规模推广与 应用。



(a)水平圆片结构<sup>[54]</sup>;(b)水平方片结构<sup>[55]</sup>;(c)水平方形密封环结构<sup>[56]</sup>

Fig. 5 Laser/infrared compatible stealth metamaterials

(a)horizontal wafer structure<sup>[54]</sup>; (b)horizontal square structure<sup>[55]</sup>; (c)horizontal square ring structure<sup>[56]</sup>

## 4 结束语

超材料作为可以人工设计并调控来获得性能迥 异的"新物质"的一种新材料,提供了一种针对不同需 求来逆向设计并构建所需材料性能的方法。与传统 材料相比,人工设计的超材料吸波强度更高、吸收频 带更宽、性能更加优异,符合军用隐身领域的"薄、轻、 宽、强"的要求。然而超材料在隐身领域也有一定的 不足,其在隐身方面的研究与应用主要受到以下3个 方面的限制:(1)相关研究大多集中在原理性的探索 上,并基于相关算法模拟相关波段的隐身特性及兼容 问题,尚不能做到低成本、大规模生产及应用;(2)研 究大多是基于平面设计,且材料的耐腐蚀性能差、力 学性能不佳,尚且不能与坦克、飞机、导弹等军事目标 的弯曲表面及工作环境相匹配;(3)目前研究的隐身 超材料结构特性大多是研究人员针对某一特定波段 而进行的设计调控,只对特定波段背景里的目标起到 隐身作用,当外界波段改变时目标则不能实现隐身, 因此大多数隐身超材料对背景波段要求严苛,不能适 应外界多变的背景环境。

在今后对隐身超材料的研究中,要更加重视对低 成本、易制备的隐身超材料的应用研究,争取实现超 材料在军用装备上的低成本生产以及大规模应用,同 时研究人员要开发更多红外与雷达兼容、红外与激光 兼容等多波段兼容的隐身超材料,实现军用目标的多 波段兼容隐身,提高其隐身性能与生存概率。此外, 研究人员要着眼于隐身超材料综合性能的研究,进一 步提高超材料的耐温性能、耐蚀性能以及户外稳定性 等性能,从而克服复杂多变的外界工作环境,扩大隐 身超材料的应用领域。超材料作为一种新兴的材料 必定会成为隐身材料领域的重要研究与发展方向。

#### 参考文献

- WALSER R M. Electromagnetic metamaterials [J]. SPIE, 2001, 4467:1-15.
- [2] VESELAGO V G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ε and μ[J]. Soviet Physics Uspekhi, 1968,10(4):509-514.
- [3] PENDRY J B, HOLDEN A J, ROBBINS D J, et al. Low frequency plasmons in thin-wire structures [J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 1998, 10(22):4785-4809.
- [4] SMITH D R, PADILLA W J, VIER D C, et al. Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity[J]. Physical Review Letters, 2000,84(18):4184-4187.
- [5] MOITRA P, YANG Y M, ANDERSON Z, et al. Realization of an all-dielectric zero-index optical metamaterial[J]. Nature Photonics, 2013,7(10):791-795.

- [6] VALENTINE J, ZHANG S, ZENTGRAF T, et al. Threedimensional optical metamaterial with a negative refractive index [J]. Nature, 2008, 455(7211): 376-379.
- [7] CHEN H S, WU B I, ZHANG B L, et al. Electromagnetic wave interactions with a metamaterial cloak [J]. Physical Review Letters, 2007, 99(6):063903.
- [8] ARBABI E, ARBABI A, KAMALI S M. MEMS-tunable dielectric metasurface lens[J]. Nature Communications, 2018, 9(1):812.
- [9] UPADHYAYA T, PANDEY R, PATEL U, et al. Left-handed material inspired multi-layer planar antenna design for satellite communication applications[J]. Progress in Electromagnetics Research M, 2022, 108: 201-211.
- [10] YIN L X, FOUQUET J D, TIAN X Y, et al. Design and characterization of radar absorbing structure based on gradientrefractive-index metamaterials [J]. Composites Part: B, 2018, 132:178-187.
- [11] SHI K K, JIN G Y, LIU R J, et al. Underwater sound absorption performance of acoustic metamaterials with multilayered locally resonant scatterers[J]. Results in Physics, 2019, 12:132-142.
- [12] 沈纯纯,李民权,周永光,等.一种新型的宽频带低损耗左手材料结构设计[J].激光与光电子学进展,2017,54(9):322-326.
  SHEN C C,LI M Q,ZHOU Y G, et al. Novel structure design of left-handed material with broadband and low loss[J]. Laser & Optoelectronics Progress,2017,54(9):322-326.
- [13] 李仁玢,郭炅,乔宇,等.三维光子晶体红外隐身材料特性[J]. 兵工学报,2022,43(8):1892-1901.
  LI R B, GUO J, QIAO Y, et al. Properties of three-dimensional photonic crystals as infrared stealth materials[J]. Acta Armamentarii,2022,43(8):1892-1901.
- [14] 苏赫.基于超材料技术的新型隐身表面[D].西安:西安电子科 技大学,2015.
   SU H. Meta-material based novel stealth surface[D]. Xi'an: Xidian University,2015.
- [15] LIU X M, BI K, LI B, et al. Metamaterial perfect absorber based on artificial dielectric "atoms" [J]. Optics Express, 2016, 24(18): 20454-20460.
- [16] BI K, GUO Y S, LIU X M, et al. Magnetically tunable Mie resonance-based dielectric metamaterials [J]. Scientific Reports, 2014,4(1):7001.
- [17] 刘晓明,任志宇,陈陆平,等.红外隐身超材料[J].材料工程, 2020,48(6):1-11.
  LIUXM,RENZY,CHENLP,et al. Infrared stealth metamaterials[J]. Journal of Materials Engineering, 2020,48(6):1-11.
- [18] LANDY N I, SAJUYIGBE S, MOCK J J, et al. Perfect metamaterial absorber [J]. Physical Review Letters, 2008, 100 (20) : 207402.
- [19] JANG T, YOUN H S, SHIN Y J, et al. Transparent and flexible polarization-independent microwave broadband absorber[J]. ACS Photonics, 2014, 1(3):279-284.
- [20] 张亚中.基于多机制复合的宽带隐身超材料设计与性能研究
   [D].武汉:武汉理工大学,2019.
   ZHANG Y Z. Design and electromagnetic properties of broadband stealth metamaterials based on multiple mechanisms [D].

Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.

- [21] ZHOU Q, YIN X W, YE F, et al. Optically transparent and flexible broadband microwave metamaterial absorber with sandwich structure[J]. Applied Physics: A, 2019, 125(2):131.
- [22] 刘晓明.介质超材料的设计、制备及其对电磁波的调控[D].北京:清华大学,2016.
   LIU X M. Design, fabrication and electromagnetic wave control of dielectric metamaterials[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [23] SHEN X P, CUI T J, ZHAN J M, et al. Polarization-independent wide-angle triple-band metamaterial absorber[J]. Optics Express, 2011,19(10):9401-9407.
- [24] DING F, CUI Y X, GE X C, et al. Ultra-broadband microwave metamaterial absorber [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100 (10):103506.
- [25] LIU Y H, GU S, LUO C R, et al. Ultra-thin broadband metamaterial absorber[J]. Applied Physics: A, 2012, 108(1):19-24.
- [26] SONG Y C, DING J, GUO C J, et al. Ultra-broadband backscatter radar cross section reduction based on polarization-insensitive metasurface [J]. IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters, 2016, 15: 329-331.
- [27] ZHAO Y, CAO X Y, GAO J, et al. Jigsaw puzzle metasurface for multiple functions: polarization conversion, anomalous reflection and diffusion[J]. Optics Express, 2016, 24(10):11208-11217.
- [28] CHEN K, CUI L, FENG Y J, et al. Coding metasurface for broadband microwave scattering reduction with optical transparency[J]. Optics Express, 2017, 25(5): 5571-5579.
- [29] CHEN X Q, WU Z, ZHANG Z L, et al. Ultra-broadband and wide-angle absorption based on 3D-printed pyramid [J]. Optics and Laser Technology, 2020, 124(10):105972.
- [30] 郭飞,杜红亮,屈绍波,等.基于磁/电介质混合型基体的宽带超材料吸波体的设计与制备[J].物理学报,2015,64(7):354-359.
  GUO F, DU H L, QU S B, et al. Design and fabrication of a broadband metamaterial absorber based on a dielectric and magnetic hybrid substrate [J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64 (7): 354-359.
- [31] CHEN K, LUO X Y, DING G W, et al. Broadband microwave metamaterial absorber with lumped resistor loading [J]. EPJ Applied Metamaterials, 2019, 6:1.
- [32] 彭亮.选择性低发射率涂层的设计与制备研究[D].长沙:国防 科学技术大学,2015.
   PENG L. The design and preparation of the coatings with selective low emissivities [D]. Changsha: National University of Defense Technology,2015.
- [33] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric super lattices [J]. Physical Review Letters, 1987, 58: 2486-2489.
- [34] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solidstate physics and electronics [J]. Physical Review Letters, 1987, 58:2059-2062.
- [35] 孟子晖,张连超,邱丽莉,等.基于光子晶体技术的红外隐身材料研究进展[J]. 兵工学报,2016,37(8):1543-1552.
   MENG Z H, ZHANG L C, QIU L L, et al. Research progress on photonic crystal infrared stealth materials technology[J]. Acta Ar-

mamentarii,2016,37(8):1543-1552.

- [36] 张塬昆,于名讯,潘士兵,等.光子晶体红外隐身材料研究进展
  [J].激光与红外,2013,43(9):967-971.
  ZHANG Y K, YU M X, PAN S B, et al. Development of photonic crystal infrared stealth materials [J]. Laser & Infrared, 2013,43(9):967-971.
- [37] 张瑞蓉,邱桂花,韩建龙,等.三维有序光子晶体制备及其红外 隐身性能[J]. 红外与毫米波学报,2017,36(6):739-743.
  ZHANG R R,QIU G H,HAN J L, et al. Preparation and infrared stealth properties of three-dimensional ordered photonic crystals
  [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2017, 36(6): 739-743.
- [38] LI Y J, XIE K, XU J, et al. Mid infrared band gap properties of 3dimensional silicon inverse opal photonic crystal [J]. Applied Physics A, 2010, 99(1):117-123.
- [39] DENG Z C, SU Y R, GONG W, et al. Temperature characteristics of Ge/ZnS one-dimension photonic crystal for infrared camouflage[J]. Optical Materials, 2021, 121:111564.
- [40] TONG H X, LI H S, HUANG H, et al. Achievement of low infrared emissivity photonic crystal design on [CdSe/SiO<sub>2</sub>]<sub>N</sub> periodic films[J]. Optics and Laser Technology, 2022, 156:108557.
- [41] 王新飞,刘东青,彭亮,等.光谱选择性辐射红外隐身材料研究 进展[J]. 航空材料学报,2021,41(5):1-13.
  WANG X F, LIU D Q, PENG L, et al. Research progress on spectrally selective radiation infrared stealth materials[J]. Journal of Aeronautical Materials,2021,41(5):1-13.
- [42] ZHAO L, LIU H, HE Z H, et al. All-metal frequency-selective absorber/emitter for laser stealth and infrared stealth[J]. Applied Optics, 2018, 57(8):1757-1764.
- [43] XU C L, QU S B, PANG Y Q, et al. Metamaterial absorber for frequency selective thermal radiation [J]. Infrared Physics and Technology, 2018, 88:133-138.
- [44] ZHANG W G, XU G Y, ZHANG J C, et al. Infrared spectrally selective low emissivity from Ge/ZnS one-dimensional heterostructure photonic crystal[J]. Optical Materials, 2014, 37:343-346.
- [45] LEE N, YOON B, KIM T, et al. Multiple resonance metamaterial emitter for deception of infrared emission with enhanced energy dissipation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(7):8862-8869.
- [46] 张琤. 基于超材料的隐身技术研究[D]. 南京:东南大学,2019.
   ZHANG C. Research of stealth technology based on metamaterial
   [D]. Nanjing:Southeast University,2019.
- [47] 李君哲,田浩,刘海韬,等.一种基于超材料的雷达红外兼容隐身材料设计与验证[J].功能材料,2017,48(5):5137-5143.
  LI J Z, TIAN H, LIU H T, et al. Design and verification of a radar-infrared stealth-compatible material based on metamaterial [J]. Journal of Functional Materials,2017,48(5):5137-5143.
- [48] 徐翠莲,孟跃宇,王甲富,等.光学透明红外与雷达兼容隐身复 合超表面[J].光子学报,2021,50(4):161-170.
  XUCL,MENGYY,WANGJF,et al. Optically transparent hybrid metasurfaces for low infrared emission and wideband microwave absorption [J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50 (4): 161-170.

- [49] 梁娟,徐国跃,郭腾超,等.影响低发射率涂层与超材料吸波体 兼容的关键因素探究[J]. 红外技术,2018,40(1):14-19.
   LIANG J,XU G Y,GUO T C, et al. Study on key factor influencing compatible property of low-emissivity coating with metamaterials[J]. Infrared Technology,2018,40(1):14-19.
- [50] 梁娟.基于超材料的红外低发射率涂层制备及其兼容性能研究
  [D].南京:南京航空航天大学,2018.
  LIANG J. Research on preparation and compatible property of coating with low emissivity based on metamaterial[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,2018.
- [51] 李永波,朱洪立,张宝琴,等.隐身涂料研究现状及发展趋势[J]. 材料导报,2015,29(增刊2):358-360.
  LIYB,ZHUHL,ZHANGBQ,et al. Research status and development trend of stealth coating[J]. Materials Review, 2015, 29 (Suppl 2):358-360.
- [52] 高海潮,戴松涛.一种新型红外低目标特征材料[J].光谱学与 光谱分析,2007(4):671-674.
  GAO H C, DAI S T. A novel material with low infrared target features [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007 (4): 671-674.
- [53] 高永芳,时家明,赵大鹏.一维掺杂光子晶体用于远红外与激光
   兼容隐身分析[J]. 红外技术,2010,32(4):235-238.
   GAO Y F, SHI J M, ZHAO D P. Analysis on far infrared and la-

ser band compatible camouflage of one-dimensional doped photonic crystals[J]. Infrared Technology, 2010, 32(4):235-238.

- [54] KIM J, HAN K, HAHN J W. Selective dual-band metamaterial perfect absorber for infrared stealth technology [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1):6740.
- [55] CHEN X L, TIAN C H, CHE Z X, et al. Selective metamaterial perfect absorber for infrared and 1.54µm laser compatible stealth technology[J]. Optik, 2018, 172:840-846.
- [56] ZHANG C L, HUANG C, PU M B, et al. Dual-band wide-angle metamaterial perfect absorber based on the combination of localized surface plasmon resonance and Helmholtz resonance[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1):5652.
- [57] ZHAO X K, ZHAO Q W, ZHANG Q H, et al. Numerical study on laser and infrared compatible stealth by forming "hole-digging spectrum" of doped photonic crystal [J]. SPIE, 2010, 7847: 784731.

收稿日期:2022-11-08;修订日期:2023-07-20

通讯作者:朱洪立(1977—),女,研究员,博士,研究方向为隐身材料,联系地址:山东省济南市天桥区田家庄东路3号山东非金属材料研究所(250031),E-mail:wusanzhl@126.com

(本文责编:王 晶)

第 52 卷	第2期	材 料 工 程 Vol. 52	No. 2
2024年2月第	第 122-134 页	Journal of Materials Engineering Feb. 202	4 pp. 122-134

**引用格式:**周博鑫,沈姿伶,江京辉,等.木质素分离及主要物理和力学性能的研究进展[J]. 材料工程,2024,52(2):122-134. ZHOU Boxin, SHEN Ziling, JIANG Jinghui, et al. Research progress in isolation, main physical and mechanical properties of wood lignin[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(2):122-134.

# 木质素分离及主要物理和 力学性能的研究进展

Research progress in isolation, main physical and mechanical properties of wood lignin

> 周博鑫<sup>1</sup>,沈姿伶<sup>1</sup>,江京辉<sup>2</sup>,漆楚生<sup>1\*</sup>,戴 璐<sup>1\*</sup> (1北京林业大学 木质材料科学与应用教育部重点实验室, 北京 100083;2 中国林业科学研究院 木材 工业研究所,北京 100091) ZHOU Boxin<sup>1</sup>,SHEN Ziling<sup>1</sup>,JIANG Jinghui<sup>2</sup>, QI Chusheng<sup>1\*</sup>,DAI Lu<sup>1\*</sup> (1 Key Laboratory of Wood Material Science and Application (Ministry of Education),Beijing Forestry University,Beijing 100083,China;2 Wood Industry Research Institute,Chinese Academy of Forestry Science,Beijing 100091,China)

摘要:木质素是木材细胞壁的重要组成成分,其吸湿特性、热特性、力学特性等在木材的微宏观尺度相互影响,并对其高 值化应用起决定性作用。本文从分子结构、分离方法、吸湿特性、热特性、力学特性五个方面综述了木材木质素的研究进 展。木材木质素是高异质、不规则的三维网状高分子结构,相比原位木质素,不同分离方法的分离木质素有不同程度的 解聚缩合,导致分离木质素分子结构、吸湿性、热特性、力学特性存在差异性。木材木质素具有近似S型等温吸附曲线且 存在吸湿滞后现象,平衡含水率在20%(质量分数)以下,可用 BET,GAB理论定性描述和定量分析单层水分子吸附量。 木材木质素在低温时具有高分子塑性特征,玻璃化转变温度为90~160℃,高温度时具有热固性特性并发生热分解,先后 发生α-O-4、β-O-4、脂肪烃碳碳键、5-5、4-O-5键断裂,类原位木质素活化能为82~150 kJ/mol。木质素在力学特性上各 向同性,弹性模量总体随含水率的增大而减小,弹性模量为2.8~9.0 GPa,剪切模量为1.1~2.3 GPa,但研究范围局限在 弹性阶段。在原位木质素绿色高效分离方法、木质素分子结构序列和木质素弹塑性力学性能等方面有待进一步深入 研究。

关键词:木材木质素;分子结构;热特性;吸湿特性;力学特性
doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000949
中图分类号: O636.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)02-0122-13

**Abstract**: Lignin is an important component of wood cell wall, and its moisture absorption characteristics, thermal characteristics, and mechanical characteristics influence each other at the micro-macro scale of wood, and play a decisive role in its high-value application. In this paper, the research progress of wood lignin was reviewed from five aspects: molecular structure, separation methods, moisture absorption characteristics, thermal characteristics and mechanical characteristics. Wood lignin is a highly heterogeneous and irregular three-dimensional network polymer structure. Compared with *in-situ* lignin, the lignin separated by different separation methods has different degrees of depolymerization condensation, which leads to differences in molecular structure, hygroscopicity, thermal properties and mechanical properties. Wood lignin has an approximate S-shaped isothermal adsorption curve and there is a hysteresis

phenomenon of moisture absorption. The equilibrium moisture content is below 20% (mass fraction), and the BET and GAB theories can be used to qualitatively describe and quantitatively analyze the adsorption capacity of monolayer water molecules. Wood lignin has high polymer plasticity at low temperatures with a glass transition temperature of 90-160 °C, and has a thermosetting property and thermal decomposition at high temperature, with  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4, carbon-carbon linkages of aliphatic hydrocarbons, 5-5 and 4-O-5 linkages breaking successively, and the activation energy of pseudo *in-situ* lignin is 82-150 kJ/mol. The mechanical properties of lignin are isotropic, and the elastic modulus is decreased with the increase of moisture content, with the elastic modulus of 2.8-9.0 GPa and the shear modulus of 1.1-2.3 GPa, but the research scope is limited to the elastic stage. The green and efficient separation method of *in-situ* lignin, the molecular structure sequence of lignin and the elastic-plastic mechanical properties of lignin need to be further studied.

**Key words**: wood lignin; molecular structure; thermal characteristic; hygroscopic property; mechanical property

木质素是自然界中含量仅次于纤维素的第二大 天然三维网状高分子聚合物,在自然界中含量非常丰 富,所有的维管植物(裸子植物、被子植物、蕨类植物) 中都含有大量木质素[1],其中木质素含量占针叶材干 重的24%~35%(质量分数,下同)、阔叶材干重的 17%~25%。在植物体内,木质素作为植物三大基体 物质之一,具有黏结、增强纤维素、传递应力、疏导水 分、抵抗外界不良环境、保护植物免受病原体危害等 作用[2-4]。作为单独的物质,木质素作为唯一一种可再 生的天然芳香族化合物,在生物质能源方面具有开发 潜力。此外,木质素具有天然的抗菌、抗紫外线、抗氧 化性能、生物相容性、可降解性、高碳含量等优点,在 天然防晒剂、医药载体、功能辅助剂、碳基材料等方面 有较高研究潜力[5-7]。随着全球社会经济与科技高速 发展,超额碳排放导致全球气候变暖加剧,生物多样 性降低,极端天气频发,木质素作为一种绿色、低碳材 料,具有较大应用潜力<sup>[8]</sup>。此外,木质素是木材中三大 成分之一,其物理和力学性能不仅对其高值化研究和 利用有重要意义,而且对木材微宏观尺度的物理和力 学性能具有重要的影响,有助于进一步研究木材多尺 度微宏观物理和力学性能模型,解译木材的热力学和 湿力学等方面的机理。

## 1 木材木质素分子结构

木材木质素虽然受到基因调控作用形成,却不同 于其他的有规则结构的生物大分子(蛋白质、多糖、核 酸等),其分子构成不规则、无定形且分布不均匀,可 从结构单元、连接键、官能团这三个方面描述木质素 分子结构。

#### 1.1 结构单元

C,H,O三种元素是构成木质素的三大主要元素, 质量分数分别约占60%,6%和30%<sup>[1]</sup>,H含量相对较 少,也含有微量N元素<sup>[9]</sup>。木质素的分子结构和其形 成过程密不可分,三种前驱物单元对-香豆醇(pcoumaryl alcohol)、松柏醇(coniferyl alcohol)和芥子醇 (sinapyl alcohol)在酶促下产生三个基本结构单元对 羟基苯基丙烷(H)、愈创木基丙烷(G)和紫丁香基丙 烷(S)。H,S,G在漆酶和氧化物酶作用下形成自由 基,自由基偶合形成碳-碳键和醚键,形成以苯丙烷单 体为结构单元的天然酚型高分子木质素<sup>[10-11]</sup>。H,S,G 三大基本结构单元如图1所示<sup>[12]</sup>,主要区别在于甲氧 基位置和数量上的不同,这也造成形成的键有些许不 同,S型单元的C<sub>3</sub>,C<sub>5</sub>不易形成5-5,β-5键。此外,三种 结构单元在针叶材和阔叶材中的含量不同,针叶材木 质素主要以G单元为主和极少量的H型单元组成,阔





叶材木质素主要是S单元和G型单元以及少量的H 型单元组成<sup>[13]</sup>。随着对木质素模型研究的不断突破, 研究人员还发现了对羟基苯甲酸酯(pBA)、对香豆酸 酯(pCA)、阿魏酸、肉桂醇、麦黄酮等非典型性的前驱 体结构<sup>[14-15]</sup>。上述非典型结构含量较少,并且有的目 前只在特定植物中发现,如麦黄酮、pCA通常在禾本 植物木质素中被发现,pBA可以在杨木、柳木、棕榈木 等特定的木材中含有<sup>[16]</sup>。

## 1.2 连接键

苯基丙烷三种单体单元间通过醚键和碳碳键连接,根据氧原子和碳原子位置的不同可以进一步细分,见表1<sup>[17-23]</sup>。木质素中的醚键含量居多,占总连接键的 60%~70%<sup>[17]</sup>,但是醚键比碳碳键更容易断裂。

醚键的连接主要有三种形式:烷基-芳基醚键(β-O-4, α-O-4,γ-O-4)<sup>[17]</sup>、二芳基醚键(4-O-5)、二烷基醚键 (α-O-γ)<sup>[18]</sup>。β-O-4约占总连接键的50%~60%,是木 质素大分子中重要键型,针叶材木质素中大约有 45%~50%的结构单元间是以β-O-4键连接的,阔叶 材种约有60%~62%<sup>[19-21]</sup>。β-O-4可进一步分为赤式 和苏式两种构型,G单元和S单元形成的β-O-4键赤 式/苏式比例分别为1:1和3:1<sup>[22]</sup>,异构体的比例和S/G 的比例相关。此外,β-O-4连接键含量较高的木质 素,木质素呈现较为线性的分子。4-O-5连接键约占 总连接键的5%<sup>[23]</sup>,低聚物之间发生偶联反应形成 4-O-5醚键,这也是木质素大分子产生分枝结构的原 因,常见于碱木质素<sup>[18]</sup>。

表1 木材木质素连接键<sup>[17-23]</sup>

Table 1 Wood lignin bonding bonds <sup>(1)</sup>					
Species	Linkage		Characteristic		
Ether linkage	Alkyl-aryl ether linkages	$\beta$ -O-4(50%-60%)	Linkage is divided into erythro and soviet configurations, and is unstable and easy to fracture		
		α-Ο-4	Linkages are unstable and easy to break		
		γ-Ο-4			
	Diaryl ether linkage	4-O-5(5%)	Linkages are relatively stable		
	Dialkyl ether linkage	α-Ο-γ			
Carbon-carbon linkage		β-5	Linkage generally exits in G-type wood units with stable chemical		
(15%-25%)			linkage and condensation structure		
		β-β	Linkage is stable and generally exits in S-shaped units		
		$\beta$ -1 dienone spiral	Linkage is stable, rare and complex		
		5-5	Linkage is stable and less abundant and is easy to form a branched		
			chain structure		

碳碳键主要有 $\beta$ -5, $\beta$ - $\beta$ , $\beta$ -1,5-5型以及 $\beta$ -6, $\beta$ -2,  $\alpha$ - $\beta$ 型等, $\beta$ -5,5-5, $\beta$ - $\beta$ 连接键约占总连接键的15%~ 25%<sup>[23]</sup>。 $\beta$ -5,5-5型属于缩合型结构, $\beta$ -5由两个苯环结 构单元通过 $\beta$ 位和另一苯环5位连接到一起,同时存在 C—C和C—O键,这种连接方式很稳定,在发生降解时 也能够保留,常见于G型结构单元中。5-5型是苯环上5 号位碳原子之间连接,也称联二苯结构,在生物质木质 素中的含量很少,但是容易生成木质素支链结构<sup>[1]</sup>。

#### 1.3 官能团

木质素存在多种官能团,主要有甲氧基(一OCH<sub>3</sub>)、 羟基(一OH)、羰基等<sup>[24]</sup>,木质素来源和分离提取方法 都会影响分离木质素官能团的分布和数量。如表2<sup>[21,25]</sup> 所示,根据官能团所处的不同位置,主要可以分为两 部分:一类是位于结构单元苯环上,例如甲氧基、酚羟 基;另一类是在苯环侧链上(脂肪烃),包括醇羟基、碳 碳双键、羰基、羧基等<sup>[21]</sup>。甲氧基主要位于苯环上,是 木质素结构中的特征官能团,根据甲氧基所处位置区 别愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷结构,其化学性质稳定,只有较强的氧化剂才能裂解下来。阔叶材含有大量愈创木基和紫丁香基,所以阔叶材甲氧基含量较多。羟基赋予木质素分子很强的氢键<sup>[25]</sup>,这影响木质素的物理和化学性质,如酚羟基会直接影响木质素分离过程中醚化和缩合程度。侧链碳碳双键不稳定,易发生氧化显色反应。一般认定羧基在原位木质素中不存在,是在分离木质素的过程中产生的<sup>[1]</sup>。

#### 1.4 木质素分布

木质素的数量和组成在植物种类、组织、细胞类 型和细胞壁层之间和内部有很大差异<sup>[12]</sup>,成熟细胞壁 一般是由胞间层(M)、初生壁(P)和次生壁(外层 S1、 中层 S2、内层 S3)组成,细胞壁形成的每个阶段都会 发生木质素的沉积,在细胞壁不同层的沉积单元和浓 度有差别,次生壁 S层主要是 S型木质素单元,在复合 胞间层主要是 G型和 H型木质素单元<sup>[21]</sup>,也说明复合 包间层含有较多的缩合型结构木质素。如图2所示, 表2 木质素官能团特征<sup>[21,25]</sup>

	Table	2 Characteristics of functional groups of lignin <sup>[21,25]</sup>
Location	Functional group	Characteristic
Benzene ring	Methoxy group	This group is stable but can be oxidized by strong oxidant, and its number and location have a
		significant influence on its characteristics
	Phenolic hydroxyl group	This group affects the degree of lignin etherification and condensation
Aliphatic	Methoxy group	This group is easy to split and connect with other alkyl and aryl groups to form ether
hydrocarbon	Alcoholic hydroxyl group	This group is hydrophilic and is easy to oxidize
	Carbon-carbon double bond	It is easy to occur oxidation color reaction
	Carbanyl group	Conjugated carbonyl can stabilize lignin
	Carboxyl	This group often exists in oxidized lignin

细胞角隅木质素浓度可以达到 70%,复合中间层 (M+P)木质素浓度约 50%,S2 层木质素浓度约 20%,但是由于 S2 层占有大量体积,约四分之三的木 质素位于 S2 区,四分之一的木质素位于复合中间层 和细胞角隅区<sup>[1,26]</sup>。木质素在针叶材和阔叶材中的含 量占比也有差别,阔叶材中木质素约占 24%~35%, 针叶材中木质素约占 17%~25%<sup>[26]</sup>。





木质素由 H,G,S 三大基本苯丙烷结构单元通过 不同种类的碳碳键和醚键连接,排列组合形成三维网 状高分子聚合物,此外,木质素还有少量的乙酰化结 构以及与碳水化合物的交联结构<sup>[27-28]</sup>,这都导致木质 素具有高度异质性和复杂性的结构以及高效分离的困 难性。目前,木质素结构模型所描述的只是按测定结果 平均得出的一种假定结构,进一步研究特定木质素分离 方法和分析手段对木质素结构有重要意义。

## 2 木质素分离方法

木质素大分子具有高异质性和不规则性,木质素 分离过程中发生解聚转化,可获得不同相对分子质 量、分子结构和物理化学性能的木质素,此外,木质素 部分结构单元和纤维素、半纤维素某些糖基形成木质 素-碳水化合物复合体(LCC)连接<sup>[29]</sup>,这都增加了高效分离高纯度木质素的困难。木质素的分离方法按照木质素对溶剂的可溶性角度可以分为两类:一类是将木质素作为不溶性成分被过滤分离;另一种是将木质素作为可溶性成分分离(见表3<sup>[30-45]</sup>)。

#### 2.1 不溶性木质素

酸木质素主要包含了硫酸木质素、盐酸木质素, 酸将纤维素和半纤维素转变为葡萄糖、木糖等单糖溶 解在水中,木质素以沉淀的方式析出,进一步纯化去 除灰分、糖类等杂质。参阅美国 NREL实验室 Klason 木质素方法,分离杉木、枫木木质素,得率分别为 30.56%,24.56%,与木质素含量15%~40%相比, Klason木质素分离效率较高<sup>[30]</sup>,常用于植物木质素含 量的测定,被认为是能最大限度地将生物质中的木质 素提取出来的标准方法<sup>[31]</sup>。酸木质素发生高度缩合反 应,但盐酸木质素相比硫酸木质素变化要小一些。高 碘酸木质素有20%木质素被氧化,且含有大量羧基。

#### 2.2 可溶性木质素

可溶性木质素包含离子液体分离木质素(ILT木 质素)、低共熔溶剂分离木质素(DES木质素)、无机试 剂分离木质素、有机试剂分离木质素和中性溶剂分离 木质素。其中无机试剂分离木质素主要是指制浆造 纸副产物工业木质素,中性有机试剂分离的木质素结 构发生变化相对较少,类似原位木质素。

2.2.1 ILT和 DES木质素

离子液体具有熔点低、稳定性好、可设计、不挥发的优势,是一种绿色溶剂,离子液体分离木质素(ILT) 与磨木木质素(MWL木质素)结构相似,但是相对分 子量较低,热稳定性能较差,此外,离子存在提纯困 难、成本高、有一定毒性、生物降解性差缺点,在工业 上广泛应用还有一定距离。低共熔溶剂(DES)是一 种新型的类离子液体溶剂,是 ILT液体较好的替代 品,DES液体可设计、沸点高、熔点低、易回收、制备简 单、价格低廉、可生物降解。通过设计氢键受体、供体

## 表3 木材木质素分类<sup>[30-45]</sup>

Table 3 Wood lignin classification<sup>[30-45]</sup>

Separation method	Category	Name	Molecular characteristic
Insoluble lignin	Acid lignin	Klason lignin	Chemical properties of lignin changed greatly and the lignin was highly
			condensed during separation. This method is generally used for the
			determination of lignin content in plants
		Hydrochloric acid lignin	Large condensation occurs and the relative molecular mass is large
	Periodate lignin	Purves lignin	It has abundant linkage types, and hydroxyl and methoxyl groups are
			oxidized to form carboxyl group
Soluble lignin	Ionic liquids lignin	ILL lignin	$\beta\text{-}\mathrm{O}\text{-}4$ linkage is partially broken with abundant phenolic hydroxyl groups.
			The relative molecular weight is lower than that of DES lignin
	Deep eutectic solvents	DES lignin	It includes abundant linkage types with $\beta\text{-}\text{O}\text{-}4~$ and C—C linkages partially
	lignin		broken and condensation reaction
	Inorganic reagent lignin	Lignosulfonate	$\alpha,\beta$ ether linkages are partially broken with sulfonate ions and a small
			amount of catechol retain and a relative molecular weight of 20000-50000
		Alkali lignin and	$\alpha,\beta$ -alkyl ether linkages and $\alpha\text{-aryl}$ ether linkages break with a relative
		lignin sulfonate	molecular weight of 3000-5000. Condensation reaction occurs during
			isolation and the catechol structure is generated
	Organic solvent lignin	Formic acid lignin	$\beta\operatorname{-O-4}$ linkage partially breaks, and the ether linkage is decomposed by
			oxidation with a molecular weight of 832-5879
		Ethanol lignin	$\alpha,\beta\text{-aryl}$ ether linkages are broken
		Dioxane lignin	$\alpha,\beta\text{-aryl}$ ether linkages and $\alpha\text{-alkyl}$ ether linkages are broken
	Neutral solvent lignin	Brauns lignin	Abundant linkages are retained, but lignin only represents low molecular
			weight <i>in-situ</i> lignin
		Milled wood lignin	Linkages are completed and abundant with $\beta\text{-}\mathrm{O}\text{-}4$ linkage partially broken
		Cellulolytic enzyme lignin	Linkage types are completed and abundant with $\beta\text{-}\text{O-4}$ linkage partially
			broken

种类和配比,并结合酶解方法、球磨、微波等辅助方法,实现对木质素选择性溶解和提取<sup>[32-34]</sup>,进一步设计抗解聚转化和缩合、高效选择降解 LCC 键的 DES 溶液种类和配比十分重要。

2.2.2 无机试剂分离木质素

制浆造纸工业每年分离约1.4亿吨纤维素,同时 有5000万吨木质素副产物产生<sup>[35]</sup>,从造纸黑液中提取 木质素成本低,但杂质多,为提取高纯度木质素增加 了难度。目前根据制浆造纸方法可将木质素分为碱 木质素、木质素硫酸盐、木质素磺酸盐,市售商品木质 素还包括碱性木质素和脱碱木质素。

碱木质素一般是对 NaOH制浆造纸的黑液进行 酸沉淀得到的木质素,可进一步用有机溶剂(石油醚、 乙醚等)提纯。碱木质素的醚键等连接键发生水解, 分子量相比原位木质素要低,并且伴随氧化反应导致 酚羟基和羧基含量更高,苯环上具有更多的共轭和非 共轭 C=O基团,导致碱木质素表面活性小,不溶于 水。木质素硫酸盐是对 NaOH和 Na<sub>2</sub>S制浆造纸的黑 液酸沉淀得到的木质素,性质类似碱木质素<sup>[36]</sup>。木质 素磺酸盐主要来自亚硫酸盐制浆生产过程中,或者其 他木质素经过磺化或磺甲基化改性后的产物,是一种 线性高分子结构。含有磺酸基的木质素可溶于酸性 溶液中,可以将木质素从纤维素和半纤维素中分离。 木质素磺酸盐具有亲水基团,可以溶于水,表面活性 较大,具有较广的用途<sup>[37]</sup>。此外,商品木质素中的碱 性木质素、脱碱木质素是碱木质素的衍生产品,碱性 木质素主要是指酸碱度呈现碱性的木质素,脱碱木质 素是对碱木质素经过脱硫、氧化、水解、去甲基化等化 学修饰制得。

## 2.2.3 有机试剂分离木质素

有机溶剂木质素通常是采用有机酸和醇类(如甲 醇、乙醇、丁醇等)或者其他水溶液在添加和不添加催 化剂的条件下分离的产物<sup>[38]</sup>。这是一种无硫的工业 木质素,纯度高、分子量均一、活性官能团丰富<sup>[16]</sup>,但 是废液有机溶剂的回收率不高,有机溶剂成本高昂。 甲酸木质素是一种新型制浆方法得到的木质素,具有 更高纯度、更好的木质素改性潜力。二氧六环木质素 是采用二氧六环-水-盐酸水解分离木质素的方法制 得<sup>[39]</sup>,该方法可得到高纯度木质素,但是盐酸水解造 成木质素中α-芳基醚键,α-烷基醚键以及苯甲基结构 中的β-芳基醚键发生断裂<sup>[40]</sup>。二氧六环木质素相对 其他分离方式,木质素发生较少的化学变化,一般用 作木质素结构的实验研究<sup>[41]</sup>。

2.2.4 中性溶剂分离木质素

天然木质素也叫 Brauns木质素,这种方法是1939 年由 Brauns等<sup>[31]</sup>提出,采用中性二氧六环溶剂提取。 Brauns 天然木质素得率非常低,只有全木质素的 8%~10%,且含有2%~3%多糖聚砜等糖杂质。这 种提取方法木质素基本不发生反应,但只提取了原本 木质素低分子部分,一般认为不能作为整体原位木质 素研究的试样。磨木木质素(MWL)对研磨后样品用 中性二氧六环溶液抽提纯化,糖杂质可低到0.05%。 这种分离方式得到黄褐色非晶体粉末,木质素β-O-4 结构发生一定程度的降解,侧链氧化得到α酮羰基,得 率小于50%<sup>[9,36,42]</sup>,也有研究发现 MWL在二维核磁谱 图中显示有较多的缩合结构,表明 MWL更多地来源 于细胞胞间层<sup>[43-44]</sup>。提取木质素和原位木质素的分子 结构存在差异性,在物理、化学以及结构方面的分析 研究结果可以体现木质素部分的性能。酶解木质素 (CEL)分离条件温和,利用生物酶选择性降解木质素 和碳水化合物间的化学键,得到纯度极高、产率较高 木质素,常用做原位木质素结构和性质研究样品。 CEL与 MWL结构相似,但 CEL的得率要高,降解程 度较少,但得到的粗木质素残糖含量较高,且部分酶 蛋白与木质素结合,难以完全除去<sup>[40]</sup>。多种方法结合 和优化可以相互弥补单一方法的不足,酶解磨木木质 素(DEL)是结合酶解和球磨两种方法,得到纯度高、 结构完整、得率高的木质素<sup>[45]</sup>,可用于其代表原位木 质素进行结构和性能的研究,但同时也增加了 DEL分 离程序的复杂性。

木材木质素在不同的分离条件下,木质素会发生 不同程度的解聚、氧化、缩聚等反应,各种分离方法有 各自优缺点(见表4)。每种方法的作用机制及特点不 同,适用原料不同,分离木质素得率和成本差异性较 大,针对不同原料设计特定的分离方法以达到高效、 绿色分离木质纤维生物质中的木质素是必要的。

表4 木材木质素分离方法的优缺点	
------------------	--

Category	Name	Advantage	Disadvantage
Industrial lignin	ILL lignin	Similar to MWL, ILL lignin has better thermal	Solvent is toxic and expensive, ILL lignin has lower
		stability than alkali lignin with short production period	molecular weight and more phenolic hydroxyl groups
		and industrial production potential	
	DES lignin	Solvent is cheap, non-toxic and biodegradable, and	Molecular weight distribution is wide with low
		DES lignin has high yield, short production period, and	molecular weight
		industrial production potential	
	Alkali lignin and	Lignin is pulp and paper industry byproduct with	With a purity of $40\%\text{-}45\%$ , selement, lignin isn't
	Lignin sulfate	mature technology and large yield	conducive to later chemical modification for low
			chemical activity
	Lignosulfonate	Lignin is large yield, high molecular weight, and	Lignin has purity of $50\%$ to $55\%$ with sulfonic acid
		soluble in water but insoluble in organic solvents	group
	Formic acid lignin	Purity is higher than that of lignin, which is a by-	Structure has undergone a great change
		product of papermaking, and formic acid solution can	
		be recycled	
Pseudo in-situ	Brauns lignin	Molecular structure is similar to that of <i>in-situ</i> lignin	Low molecular weight and low yield
lignin	Milled wood lignin	With high purity of $>~90\%$ , the lignin has small	Yield is low, and the separation process was
		molecular structure change	complicated and the reaction conditions are harsh
	Cellulolytic enzyme	Lignin has high yield of about $100\%$ , high purity of $>$	With long reaction cycle, the lignin is not suitable for
	lignin	90%, and abundant and complete linkage type	mass production

Table 4 Advantages and disadvantages of wood lignin separation methods

### 3 木材木质素物理特性

木质素没有明确的一级结构,对木质素的分子结构实验探索停留在各种组成平均值的描述,对木质素性能的研究有一定的局限性<sup>[46]</sup>。结构决定性能,性能决定用途,研究者已经对木质素的吸湿特性、热特性、

力学性能方面有相关研究,并且取得了一定成果。

## 3.1 木质素吸湿特性

木质素赋予木材一定的耐水性能和机械强度,其 也具有一定程度的吸湿性,因为木质素分子中存在酚 羟基、醇羟基、甲氧基等亲水基团,为水分子提供结合 位点,在结合位点上形成初级吸着水,位点饱和后,形 成次级吸着水<sup>[47]</sup>。木质素的吸湿性显著低于半纤维 素<sup>[48]</sup>,微低于纤维素<sup>[49]</sup>,主要是由于纤维素水分子可 及区(无定形区)较少。木质素吸湿性对木材吸湿性 具有重要影响,也是木质素在不断变化环境中应用的 关键性能。

图 3 比较了不同来源木质素的吸附和解吸特性, 木质素的吸湿-解吸曲线近似 S型,符合 II 型等温吸附 曲线,并且出现了明显的吸湿滞后现象,与木材的吸 湿-解吸曲线趋势基本一致,但是吸湿率低于木材、纤 维素和半纤维素<sup>[50-51]</sup>。在高湿环境下,木质素最高平 衡含水率可达到约 20%<sup>[47,52-53]</sup>。Hess 等<sup>[52]</sup>的研究表 明,在相对湿度为 95% 时,杉木酶解磨木木质素的平 衡含水率为 18.99%,桦木酶解磨木木质素为 18.40%。 在 79% 的相对湿度下,纳米尺度下的碱木质素颗粒可 以达到 17% 的含水率。由于各种木质素的分子结构 不同,导致木质素的吸湿能力有略微差别,但是吸湿 趋势基本一致。



Fig. 3 Comparison of lignin adsorption and desorption<sup>[47,52-53]</sup>

在木质素吸湿特性定量预测方面,理论模型如 Brunauer-Emmett-Teller (BET)理论和 Guggenheim-Anderson-de Boer(GAB)理论可用来定量表达木质素 单层水分容量和表面积,且与动态水分吸附(DVS)的 数据有良好的一致性。Rawat等<sup>[54]</sup>使用 BET 理论估 算杏仁桉 Klason 木质素单层吸着水极限含水量为 5.3%,但适用于相对湿度在5%~40%环境下的木质 素。Timmermann等<sup>[55]</sup>在BET两个参数(单分子层容 量和能量常数)基础上,引入了附加参数山梨醇分子 的自由焓差测量值(k),提高了 GAB 模型适用的相对 湿度范围(5%~90%)。Volkova等<sup>[47]</sup>利用 BET 模型 确定了硫酸木质素样品的单层容量和表面积,并运用 了 GAB 模型,在0%~95% 湿度范围内采用非线性最 小二乘拟合,结果表明动态蒸汽吸附实验数据和计算 的吸附等温线之间有较高的相关性。此外, Wang 等<sup>[56]</sup>用可接近吸附位点占有率模型(SSO)量化木质

素吸湿能力,基于实验数据计算得到5%~50%相对 湿度下杉木和桦木酶解磨木木质素的吸附位点平均 密度分别为4.31 mmol/g和3.79 mmol/g。

木质素吸附过程的仪器测量对吸附过程的描述 非常重要,DVS测量可提供木质素的等温吸附曲线, 但可及羟基和水分子的数量不存在一一对应关系,需 要理论进一步对可及羟基浓度估算。傅里叶变换红 外光谱(FTIR)可以通过光谱变化确定水分有效吸附 位点和相关波谱范围。Xiao等<sup>[57]</sup>使用傅里叶变换红 外光谱采集0%~92%相对湿度下商品纳米木质素的 光谱,定性分析得出木质素水分有效吸附位点是羟基 和羰基,并且确定了与水分吸附相关的波普范围为 3700~2880 cm<sup>-1</sup>,1740~1488 cm<sup>-1</sup>和 1247~1175 cm<sup>-1</sup>,利用吸湿的FTIR光谱范围,根据偏最小二乘回 归方程建立并开发了纳米木质素水分含量的定量预 测模型。虽然木质素的吸湿规律已经可以定性和定 量描述,但定量表示木质素吸湿特性还有待对不同树 种木质素进行验证。

#### 3.2 木质素玻璃化转变温度

木质素的热特性不仅有利于研究木材多尺度热 力学性能,而且对木质素高值化应用研究与开发(高 温处理制造碳基材料、木质素热解产物高值化研究 等)也有非常重要作用。木质素的热性能源于其固有 的结构特性,由于木质素来源、分离方式的不同,分子 结构、分子量不同,造成热性能存在差别。由于无定 形化学结构和分子间、分子内的相互作用,木质素在 低温下具有热塑性,但在较高温度下官能团之间发生 缩合,木质素具有热固性。但是木质素很难运用到热 塑性和热固性材料方面,因为木质素在较高温度下发 生热分解,其次由于芳香结构,木质素通常表现出 脆性<sup>[58]</sup>。

除了酸木质素和铜氨木质素,木质素没有固定熔 点,但具有玻璃化转变温度(*T*<sub>g</sub>)<sup>[1]</sup>。表5<sup>[1,56,59-63]</sup>比较 了不同木材木质素的玻璃化转变温度,在92~79℃范 围内,不同木质素分子结构各异,其玻璃化转变温度 不能用特定的值表示。Hatakeyama<sup>[64]</sup>的研究表明,木 质素中甲氧基越多,玻璃化转变温度越低。Sen<sup>[65]</sup>的 研究表明,针叶材木质素玻璃化转变温度(138~ 160℃)要高于阔叶材木质素玻璃化转变温度(138~ 130℃)。木质素的相对分子质量越大,玻璃化转变温 度越高,水分对木质素有增塑剂作用,可以降低木质 素玻璃化转变温度。目前还缺少含水率对木质素玻 璃化转变温度的作用机制研究。

#### 3.3 木质素比热容和导热系数

导热系数和比热容是模拟和计算木质素加工过

表5 木材木质素玻璃化转变温度

Table 5	Glass transition	temperature of	wood lignin

Species	Moisture	Glass transition	Deference	
Species	content/ ½	temperature/ $^{\circ}$ C	Reference	
Periodate lignin(birch)	12.2	128	[1]	
	0	179		
dioxane lignin(Chinese fir)	7.2	92		
	0	146		
Double enzymatic lignin	0	132.5	[56]	
(brich)				
Double enzymatic lignin	0	137.2		
(Chinese fir)				
Milled wood lignin		141-159	[59]	
Klason lignin		100-130	[60]	
Kraft lignin		114-124	[60]	
Alkali lignin		158	[61]	
Organic solvent lignin		144	[62]	
lignin sulfonate		135	[63]	

程中传热传质关键热力学参数。Wang 等<sup>[56]</sup>研究了 DEL的比热容,结果表明,在玻璃化转变温度以下, DEL比热容随温度的升高呈现线性增长,并且杉木 DEL 比热容(1301 J/(kg·K),室温 25 ℃)小于桦木 DEL比热容(1468 J/(kg·K),室温 25℃)。Voitkevich 等<sup>[63]</sup>测试了硫酸木质素的比热容在 25 ℃时为 1542 J/ (kg·K),Qi 等<sup>[66]</sup>研究发现在室温下,桦木纤维素比热 容(1209 J/(kg·K))要小于桦木半纤维素的比热容 (1305 J/(kg·K)),推测出桦木木质素比热容大于桦木 纤维素和半纤维素比热容。木质素的导热系数测量 研究较少, Wang 等<sup>[56]</sup>测试杉木和桦木 DEL 在 20 ℃时 的导热系数分别为 0.29 W/(m·K)和 0.30 W/(m· K),发现导热系数和温度有线性正相关关系,但是导 热系数随温度的变化不大,杉木和桦木 DEL 在 20~ 120 ℃范围内的平均导热系数分别为 0.30 W/(m·K) 和 0.32 W/(m·K)。Qi 等<sup>[66]</sup>报道了桦木纤维素和半 纤维素在 20 ℃下的导热系数分别为 0.24 W/(m·K) 和 0.38 W/(m·K), 推测出桦木木质素导热系数位于 半纤维素和纤维素导热系数之间,但这种现象是否符 合其他树种,有待进一步研究。

## 3.4 木质素热稳定性

木质素热解特性的研究有助于木质素在碳纤维 和生物质燃料方面的应用。木质素热解产物包含气 相产物(CO,CO<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>等)、液相焦油(苯酚、酸、酮类 化合物组成)和固相焦炭,各相产物的分布情况取决 于木质素原料、分离方法、热解温度和加热速率等,也 有采用材料预处理、催化热分解可以调控木质素热解 产物,增加生物油中高附加化合物(芳香烃、酚类)的含量<sup>[67]</sup>。

木质素的热解过程复杂,首先是各种连接键和官 能团的反应温度各异,其次是木质素元素组成上缺少 H原子,导致中间产物聚合、重排生成焦炭产物。木质 素在200~300℃范围内热解,较弱β-O-4醚键、α-O-4 醚键断裂,苯基丙烷侧链中的羧基、羰基、酯基发生裂 解和转化反应,热解形成甲基、乙基和乙烯基愈创木 酚和香草醛<sup>[68]</sup>。在300~400℃区间内,脂肪烃链内和 链间C—C键开始断裂<sup>[69]</sup>。大于400℃时,其甲氧基键 均裂、分子内重排、发生烷基化反应,温度超过450℃, 比较稳定的5-5型连接、4-O-5型连接断裂<sup>[70]</sup>,温度升 高至550℃,苯环也可被分解转化为不可冷凝气体<sup>[71]</sup>。 针叶材木质素是G型木质素,氧含量较少,β-O-4型连 接较少,5-5型连接较多,所以针叶材热稳定性更强<sup>[21]</sup>。

热分解动力学模型可以模拟木质素温度和转化 率之间的关系,建立质量损失模型,实现对特定木质 素的热分解特性进行预测。热分解动力学参数活化 能( $E_a$ )和指前因子(A)是模拟木材化学成分热分解的 关键因子,可通过常用的 Friedman法、Flynn-Wall-Ozawa法和 Kissinger方法计算得到<sup>[56,72]</sup>。木质素热 解过程一般分为两个阶段,大致150~300℃为第一阶 段,300~500℃为第二阶段<sup>[30]</sup>。表 6<sup>[30,56,72-75]</sup>总结了不 同木质素的热分解动力学参数,Klason木质素  $E_a$ 值显 著低于其他类型木质素。受木质素来源、分离方法、 热解阶段的影响, $E_a$ 和 A数值不具有普遍性。

#### 4 木质素力学性能

木质素作为木材细胞壁三大组成成分之一,对其 力学行为的充分研究可以完善木材多尺度力学模型 理论,进一步推动木材弹塑性力学行为的研究,且能 对其高值化利用提供性能参数。木材横纹方向有微 宏观孔隙,没有类似纤维素纵向连接,压制成型的木 质素力学试件含有孔隙结构,无纤维丝连接,两者在 结构上有较高的一致性,推测木材横纹方向上的应力-应变关系与木质素的应力-应变关系具有相似性。 图4表示了木质素试件在拉压作用下应力-应变关系, 木质素在拉力作用下发生弹性和塑性变形,没有屈 服,发生脆性断裂;在压力作用下,先后发生应变硬 化、塑性流动和二次应变硬化<sup>[76]</sup>。

木材木质素弹性力学性能测定方法主要包括细胞壁原位测试、分离木质素测试、预测模型推测三种方法,弹性力学性能数据见表7<sup>[52,77-85]</sup>,弹性模量为2.3~9.0 GPa,剪切模量为1.1~2.3 GPa。原位测量

	2	5	0		
Species	Percent conversion	Temperature/°C	Active energy, E <sub>a</sub> /(kJ·mol)	Pre-exponential factor, $\ln(A/\min^{-1})$	Reference
Klason lignin (maple)		148-268	20.61	7.58	[30]
		295-494	38.92	10.90	
Klason lignin (Chinese fir)		150-308	19.95	6.90	
		312-518	47.00	11.88	
Double enzymatic lignin (brich)	0.02-0.60		90-148	17-33	[56]
			112.7	22.9	
Double enzymatic lignin (Chinese fir)	0.02-0.60		134-150	26-34	
Klason lignin (beech)			151.1	26.80	[72]
Klason lignin (willow)			156.5	27.82	
Organic solvent lignin (hard wood)			144.2	25.68	
Alkali lignin	0.1-0.5	300-350	120-143		[73]
			128		
Milled wood lignin (maple)		500-1000	82	20.91	[74]
Milled wood lignin			148.7	28.5	[75]

表6 木材木质素热分解动力学参数

Table 6 Pyrolysis kinetic parameters of wood lignin



图 4 不何不顶系拉和压力作用下的应力-应变示息图 -Fig. 4 Schematic diagram of stress-strain of wood lignin under tension and pressure<sup>[76]</sup>

是对经过脱纤维素、半纤维素处理后,保留木材蜂窝 状结构、层状结构和木质素成分的木材超薄切片进行 拉伸测量。Takeichi等<sup>[77]</sup>采用原位测量方法,木材切 片经过高碘酸氧化处理去除多糖成分,在10%含水率 下,原位木质素在拉力作用下的弹性模量测量值为 2.8 GPa,但处理后木质素切片可能含有部分纤维素 和半纤维素杂质,测试数据不能完全反映原位木质素 的力学性能。分离木质素力学测量可以分为拉伸测 量、连续球压痕法测量、原子力显微镜法测量,拉伸法 和连续球压痕法需对粉末状分离木质素模压成型制 成试件测量,原子力显微镜直接可以对粉末状木质素 进行力学性能测试。表7中拉伸法和连续球压痕法测 量的高碘酸木质素、二氧六环木质素、Klason木质素试 件弹性模量的范围在 2.3~6.7 GPa 范围内, 在 3.6% 含水率下的高碘酸木质素弹性模量最大,为6.7 GPa, 三种分离方法中高碘酸木质素最接近原位木质素,可 为木材多尺度力学性能模型提供数据参考<sup>[78-80]</sup>。连续

球压痕法适合木质素试件弹性阶段的测量,拉伸法测量结果受制样热压条件影响,原子力显微镜测量方法 克服了这一缺点,直接可以对粉末状木质素测试弹性 模量。Hess等<sup>[52]</sup>对碱木质素采用原子力显微镜,采用 接触共振力显微镜获得三维纳米力学对比图像,利用 力体积映射和赫兹模型计算木质素弹性模量,结果表 明平均弹性模量范围在2.4~9.0 GPa。通过多尺度 木材弹性力学模型和实验测试验证,反推预测模型中 木质素弹性模量,可获得木质素弹性模量为4.18~ 5.9 GPa,如表7所示,预测模型推测木质素弹性力学 性能避免了原位测试和分离测试的缺点,但对木材多 尺度理论模型的构建精度要求较高,目前均基于简化 的分析模型,还缺少考虑全要素的木材力学性能理论 分析模型。

木质素含水率对木质素力学性能有显著影响, 图 5<sup>[86]</sup>表示了高碘酸木质素弹性模量和含水率关系,





在木质素含水率达到约3%,弹性模量达到最大,大于 3%时,随着含水率的增加弹性模量降低<sup>[80,86]</sup>。表7中 的高碘酸木质素、Klason木质素含水率增加,弹性模量 都出现线性减少的的现象,剪切模量也发生相似的变 化<sup>[79-80]</sup>。Hess等<sup>[52]</sup>对碱木质素采用三种原子力显微 镜测量的数据也证明了这种趋势,并通过循环测量证 实,水分解吸后的木质素弹性模量可反弹。由于测试 方法的局限性,目前对弹性阶段的木质素力学性能进 行了研究,不利于研究包含木质素成分的木材弹塑性 力学性能生成机制,有必要进一步探索不同含水率和 温度条件下,木质素在拉、压受力状态下的弹塑性力 学特性。

		Moisture	Flootioity	Shoor modulus/	Deissen's	
Species	Test method	woisture	Elasticity		1 0155011 5	Reference
		content/ ½	modulus/GPa	GPa	ratio	
Nano alkali lignin	Atomic force microscope	0.024	9			[52]
		9.1	4.3			
		17.3	2.4			
Chinese fir	In-situ stretching method	10	2.8			[77]
Dioxane lignin	Continuous ball indentation method	3	3.3			[78]
Periodate lignin		3.6	6.6			
		12	3			[79]
		17.3	2.8			
Periodate lignin	Stretching method	3.6	6.7	2.1		[80]
		12	3.1	1.2		
Klason lignin		3	4	1.5		
		12	2.3	1.1		
Bamboo	Model prediction		5.9			[81]
Spruce			5	2.3		[82]
Soft wood			4.18	1.61		[83]
Balsa			5.68	2.06	0.38	[84]
Crop stem			5.25		0.33	[85]

**表7** 木材木质素力学参数 Table 7 Mechanical parameters of wood lignin

#### 5 结束语

综上所述,木质素的G,H,S三种苯基丙烷单元 富含甲氧基、羟基、羧基等官能团,并通过醚键和碳碳 键偶联形成复杂的、非结晶的三维网状高分子化合 物。正是由于木质素三大基本单元比例和三维分子 结构的不确定性,难以对特定木质素的种类有准确的 分子模型。相比原位木质素,分离木质素在一定程度 上发生了改变,目前酶解磨木木质素是得率较高的类 原位木质素。木质素具有类似木材的吸湿特性,具有 吸湿滞后现象和 S 型吸湿-解吸曲线, 但吸湿性不高, 在相对湿度100%的情况下,木质素最高的平衡含水 率可以达到约20%,低于纤维素和半纤维素。大部分 木质素具有玻璃化转变温度,大致范围在90~160℃ 范围内,且随着含水率增大玻璃化转变温度降低。木 质素升温至约200℃,α-O-4、β-O-4,脂肪烃碳碳键、5-5、4-O-5键先后断裂,形成气相、固相、液相产物,热分 解动力学模型可以预测特定热分解过程,但不具有普

适性。木质素在力学方面具有各向同性,目前不同来 源和类型木质素弹性模量为2.3~9GPa,剪切模量为 1.1~2.3GPa,随含水率增大而减少。

对于木质素分离、物理和力学性能方面今后可开 展以下深入研究:(1)探索工业木质素和原位木质素 高效、绿色、低成本分离方法,满足木质素高值化应用 研究、原位木质素结构、物理和化学性能研究的需求; (2)进一步研究原位木质素分子结构序列,从分子角度 加深对木质素性能理解;(3)研究温度和含水率耦合作 用下,木质素在拉、压受力状态下的弹塑性力学性能, 为解译木材弹塑性力学性能生成机制提供重要支撑。

#### 参考文献

- [1] 蒋挺大.木质素[M].北京:化学工业出版社,2008:49.
   JIANG T D. Lignin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:49.
- [2] ZHAO Q, DIXON R A. Transcriptional networks for lignin biosynthesis: more complex than we thought? [J]. Trends in Plant Science, 2011,16(4): 227-233.

- [3] MIEDES E, VANHOLME R, BOERJAN W, et al. The role of the secondary cell wall in plant resistance to pathogens [J]. Frontiers in Plant Science, 2014, 5: 1-13.
- [4] SALMÉN L, STEVANIC J S, OLSSON A. Contribution of lignin to the strength properties in wood fibres studied by dynamic FTIR spectroscopy and dynamic mechanical analysis (DMA)[J]. Holzforschung, 2016,70(12): 1155-1163.
- [5] 苏秀茹,傅英娟,李宗全,等.木质素的分离提取与高值化应用 研究进展[J].大连工业大学学报,2021,40(2):107-115. SU X R, FU Y J, LI Z Q, et al. Research progress on extraction and high-value application of lignin[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2021,40(2):107-115.
- [6] LEE S C, TRAN T M T, CHOI J W, et al. Lignin for white natural sunscreens [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018,122: 549-554.
- [7] 黄曹兴,何娟,梁辰,等.木质素的高附加值应用研究进展[J]. 林业工程学报,2019,4(1):17-26.
  HAUNG C X, HE J, LIANG C, et al. Progress in applications of high value-added lignin materials[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019,4(1):17-26.
- [8] 马明国,袁琪.基于木质素的多功能材料应用研究进展[J].广东工业大学学报,2022,39(1):14-20.
  MAMG,YUANQ. Research progress of multifunctional lignin-based materials[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2022,39(1):14-20.
- [9] 孙永昌.木质素高效分离、结构表征及基于离子液体的降解机理研究[D].北京:北京林业大学,2014.
  SUN Y C. Efficient separation and structural characterization of lignin, and lignin degradation in ionic liquid-based systems [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2014.
- [10] 姜波,金永灿.基于木质素分子结构特性的功能材料研究进展
  [J].复合材料学报,2022,39(7):3059-3083.
  JIANG B, JIN Y C. Research progress of lignin functional materials based on its structural properties [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022,39(7): 3059-3083.
- [11] PANDEY M P, KIM C S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods [J]. Chemical Engineering & Technology, 2011,34(1): 29-41.
- [12] ABU-OMAR M M, BARTA K, BECKHAM G T, et al. Guidelines for performing lignin-first biorefining [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14:262-292.
- [13] SANNIGRAHI P, RAGAUSKAS A J, TUSKAN G A, et al. Poplar as a feedstock for biofuels: a review of compositional characteristics [J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2010, 4 (2): 209-226.
- [14] VANHOLME R, MORREEL K, RALPH J, et al. Lignin engineering [J]. Current Opinion in Plant Biology, 2008, 11: 278-285.
- [15] 文甲龙,陈天影,孙润仓. 生物质木质素分离和结构研究方法 进展[J]. 林业工程学报,2017,2(5):76-84.
  WENJL, CHENTY, SUNRC. Research progress on separation and structural analysis of lignin in lignocellulosic biomass[J].
  Journal of Forestry Engineering, 2017,2(5):76-84.
- [16] 王汉敏.速生桉木/杨木木质素结构解译与PBAT复合材料制备研究[D].北京:北京林业大学,2021.
   WANG H M. Structural elucidation of lignin from fast-growing

eucalyptus/poplar and the fabrication of lignin/PBAT composites [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2021.

- [17] 陈天影.基于生物炼制木质素新型分离方法构建及其结构解析
   [D].北京:北京林业大学,2020.
   CHEN T Y. Novel separation method construction and structure analysis of lignin based on biorefinery [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.
- [18] 王婷.云杉、桉木原本木质素和分离-质素中酚羟基含量的测定 研究[D].南宁:广西大学,2018.
  WANG T. Study on determination of phenolic hydroxyl group content in protolignin as well as in isolated lignins from spruce and eucalyptus[D]. Nanning: Guangxi University, 2018.
- [19] RINALDI R, JASTRZEBSKI R, CLOUGH M T, et al. Wege zur verwertung von lignin: fortschritte in der biotechnik, der bioraffination und der katalyse [J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(29): 8296-8354.
- [20] 李忠正.可再生生物质资源——木质素的研究[J].南京林业大 学学报(自然科学版),2012,36(1):1-7.
  LIZZ. Research on renewable biomass resource—lignin[J].
  Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition),2012,36(1):1-7.
- WANG H, WANG B, WEN J, et al. Structural characteristics of lignin macromolecules from different eucalyptus species [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5 (12) : 11618-11627.
- [22] RALPH J, LU F. Cryoprobe 3D NMR of acetylated ball-milled pine cell walls[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2004, 2 (19): 2714.
- [23] XU C C, DESSBESELL L. Lignin valorization beyond energy use: has lignin's time finally come?[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2021, 15(1): 32-36.
- [24] CATETO C A, BARREIRO M F, RODRIGUES A E, et al. Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009,48(5): 2583-2589.
- [25] SCHMIDT J A, RYE C S, GURNAGUL N. Lignin inhibits autoxidative degradation of cellulose[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995,49(2): 291-297.
- [26] WALKER J C F. Primary wood processing [M]. Dordrecht: Springer, 2006: 57.
- [27] RENCORET J, RALPH J, MARQUES G, et al. Structural characterization of lignin isolated from coconut (cocos nucifera) coir fibers [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013,61(10): 2434-2445.
- [28] WANG S, DAI G, YANG H, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 62: 33-86.
- [29] 赵保成. 巨尾桉细胞壁木质素及木质素碳水化合物复合体(lcc) 结构解析[D]. 北京:北京林业大学,2018.
   ZHAO B C. Structural elucidation of lignin and lignincarbohydrate complex (LCC) from eucalyptus grandis x E. urophylla[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2018.
- [30] 周强,王秀文,沈德魁. Klason法木质素慢速热解特性及其动力学机理研究[J]. 太阳能学报,2016,37(9):2236-2242.
   ZHOU Q, WANG X W, SHEN D K. Thermal decomposition

133

of Klason lignin from different biomass by TG-FTIR[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2016,37(9): 2236-2242.

- [31] BERAMENDI-OROSCO L E, CASTRO-DIAZ M, SNAPE C E, et al. Application of catalytic hydropyrolysis for the rapid preparation of lignin concentrates from wood [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(1): 61-72.
- [32] PABLO B. SÁNCHEZ A B G B J. Physical properties of seven deep eutectic solvents based on L-proline or betaine [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2019,131: 517-523.
- [33] TIAN Z, LEI Z, CHEN X, et al. Nanosecond pulsed fiber laser cleaning of natural marine micro-biofoulings from the surface of aluminum alloy [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 244: 118724.
- [34] GORKE J, SRIENC F, KAZLAUSKAS R. Toward advanced ionic liquids polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis[J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2010, 15 (1): 40-53.
- [35] 程贤甦,陈云平,吴耿云,等.高沸醇木质素的研究进展[J]. 化工进展,2006,25(2):147-151.
  CHENG X S, CHEN Y P, WU G Y, et al. Recent progress of high boiling solvent lignin[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006,25(2):147-151.
- [36] 靳福明.低木质素含量黑液碱回收工程技术应用研究[D]. 广州:华南理工大学, 2018.
  JIN F M. Study on the engineering application of lignin lean black liquor recovery [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [37] 李忠正.禾草类纤维制浆造纸[M].北京:中国轻工业出版社, 2013: 208-240.
   LI Z Z. Pulping and papermaking of straw fiber raw materials
- [M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 2013: 208-240.
  [38] 时兰兰.L-半胱氨酸木质素的分离及其加氢裂解性能的研究
  [D].广州:华南理工大学, 2021.
  SHILL.L-cysteine assisted isolation of lignin and its hydrogenolysis[D]. Guangzhou: South China University of Technology,
- [39] GELLERSTEDT G R I O, PRANDA J, LINDFORS E L. Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins
   [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1994, 14(4): 467-482.

2021.

- [40] 岳凤霞.木质素新型模型物的合成及其在木质素结构研究中的应用[D].广州:华南理工大学,2012.
  YUE F X. Syntheses of new lignin-related model compounds and their uses for structural characterization of lignin[D]. Guang-zhou: South China University of Technology, 2012.
- [41] 谢丽霞,胡文冉,范玲.二氧六环/水溶液处理对棉花纤维结构形态及木质素的影响[J].新疆农业科学,2016,53(8):1383-1389.
   XIE L X, HU W R, FAN L. Dioxane/aqueous solution treatment on cotton fiber structure form and the influence of lignin[J].
   Xinjiang Agricultural Sciences, 2016,53(8):1383-1389.
- [42] ADLER E. Lignin chemistry-past, present and future [J].Wood Science and Technology, 1977, 11(3): 169-218.
- [43] HOLTMAN K M, CHANG H, KADLA J F. Solution-state nuclear magnetic resonance study of the similarities between milled wood lignin and cellulolytic enzyme lignin[J]. Journal of

Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(4): 720-726.

- [44] IKEDA T, HOLTMAN K, KADLA J F, et al. Studies on the effect of ball milling on lignin structure using a modified DFRC method [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(1): 129-135.
- [45] CHEN T, WANG B, WU Y, et al. Structural variations of lignin macromolecule from different growth years of triploid of *Populus tomentosa* carr[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017,101: 747-757.
- [46] RAWAL T B, ZAHRAN M, DHITAL B, et al. The relation between lignin sequence and its 3D structure [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects, 2020, 1864 (5) : 129547.
- [47] VOLKOVA N, IBRAHIM V, HATTI-KAUL R, et al. Water sorption isotherms of Kraft lignin and its composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2012,87(2): 1817-1821.
- [48] COUSINS W J. Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content [J]. Wood Science and Technology, 1978, 12 (3): 161-167.
- [49] 解云焕,基于时域核磁共振技术的纤维素吸湿机理研究[D].
   呼和浩特:内蒙古农业大学,2015.
   XIE Y H. Study of water adsorption mechanism in cellulose based on time-domain nuclear magnetic resonance[D]. Huhhot: Inner Mongolia University, 2015.
- [50] REINA J J, DOMINGUEZ E, HEREDIA A. Water sorptiondesorption in conifer cuticles: the role of lignin [J]. Physiol Plant, 2001,112(3): 372-378.
- [51] CHIRKOVA J, ANDERSONS B, ANDERSONE I. Study of the structure of wood-related biopolymers by sorption methods[J]. Bioresources, 2009,4(3): 1044-1057.
- [52] HESS K M, KILLGORE J P, SRUBAR W V. Nanoscale hygromechanical behavior of lignin [J]. Cellulose, 2018, 25(11): 6345-6360.
- [53] 王金月. 酶解磨木木质素的热特性及物理力学性能表征与模拟
  [D]. 北京:北京林业大学, 2022.
  WANG J Y. Characteristics and modeling of thermal properties and physical and mechanical properties of enzymatic and ball-milled wood lignin[D]. Beijing:Beijing Forestry University, 2022.
- [54] RAWAT S P S, KHALI D P. Studies on adsorption behaviour of water vapour in lignin using the Brunauer-Emmett-Teller theory[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 1999, 57(3): 203-204.
- [55] TIMMERMANN E O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? [J]. Colloids and Surfaces A, 2003, 220 (1/3): 235-260.
- [56] WANG J, HOU S, SHEN Z, et al. Thermal characteristics and simulation of enzymatic lignin isolated from chinese fir and birch[J]. Forests, 2022,13(6): 914.
- [57] XIAO T, YUAN H, MA Q, et al. An approach for in situ qualitative and quantitative analysis of moisture adsorption in nanogram-scaled lignin by using micro-FTIR spectroscopy and partial least squares regression [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019,132: 1106-1111.
- [58] JEONG H, PARK J, KIM S, et al. Preparation and characterization of thermoplastic polyurethanes using partially acetylated

kraft lignin[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(7): 1082-1093.

- [59] PARK S Y, KIM J, YOUN H J, et al. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106: 793-802.
- [60] ADRIANA A. Application of differential scanning calorimetry to the characterization of biopolymers[M]//InTech, 2013:3-20.
- [61] GORDOBIL O, EGÜÉS I, LLANO-PONTE R, et al. Physicochemical properties of PLA lignin blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108: 330-338.
- [62] BREBU M V C. Thermal degradation of lignin-a review [J]. Cellulose Chemistry & Technology, 2010,44(9): 353-363.
- [63] VOITKEVICH O V, KABO G J, BLOKHIN A V, et al. Thermodynamic properties of plant biomass components. heat capacity, combustion energy, and gasification equilibria of lignin [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012,57(7): 1903-1909.
- [64] HATAKEYAMA K N T H. Differential scanning calorimetric studies on the glass transition temperature of polyhydroxystyrene derivatives containing sorbed water[J]. Polymer, 1981, 22(4): 473-476.
- [65] SEN S, SADEGHIFAR H, ARGYROPOULOS D S. Kraft lignin chain extension chemistry *via* propargylation, oxidative coupling, and claisen rearrangement[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(10): 3399-3408.
- [66] QI C, HOU S, LU J. Thermal characteristics of birch and its cellulose and hemicelluloses isolated by alkaline solution [J]. Holzforschung, 2020,74(12): 1099-1112.
- [67] 武继来.典型木质素结构分析及催化热解制备芳烃研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2020.
  WU J L. Structural analysis of typical lignin and study on the preparation of aromatics by catalytic pyrolysis[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2020.
- [68] 王则祥,李航,谢文銮,等.木质素基本结构、热解机理及特性研究进展[J].新能源进展,2020,8(1):6-14.
  WANG Z X, LI H, XIE W L,等. Progress in basic structure, pyrolysis mechanism and characteristics of lignin[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2020,8(1):6-14.
- [69] CAO J, XIAO G, XU X, et al. Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor [J]. Fuel Processing Technology, 2013,106: 41-47.
- [70] CHEN L, WANG X, YANG H, et al. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS
   [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 499-507.
- [71] LEDESMA E B, MARSH N D, SANDROWITZ A K, et al. An experimental study on the thermal decomposition of catechol [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29 (2) : 2299-2306.
- [72] JIANG G, NOWAKOWSKI D J, BRIDGWATER A V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis [J]. Thermochimica Acta, 2010,498(1/2): 61-66.
- [73] DAMAYANTI, WU H S. Pyrolysis kinetic of alkaline and dealkaline lignin using catalyst [J]. Journal of Polymer Research, 2017,25(1): 1-11.
- [74] NUNN T R, HOWARD J B, LONGWELL J P, et al. Product

compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1985,24(3): 844-852.

- [75] WANG S, LIN H, RU B, et al. Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milled wood lignin by using TG-FTIR analysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 108: 78-85.
- [76] 陈志勇,祝恩淳,潘景龙.复杂应力状态下木材力学性能的数 值模拟[J].计算力学学报,2011,28(4):629-634.
  CHEN Z Y, ZHU E C, PAN J L. Numerical simulation of mechanical behaviour of wood under complex stress [J]. Chinese Journal of Computational Mechanics, 2011,28(4):629-634.
- [77] TAKEICHI Y, YOSHIDA M, KITANO K, et al. In situ measurement of tensile elastic moduli of individual component polymers with a 3D assembly mode in wood cell walls[J]. Journal of Wood Science, 2013,59(2): 104-111.
- [78] COUSINS W J, ARMSTRONG R W, ROBINSON W H. Young's modulus of lignin from a continuous indentation test[J]. Journal of Materials Science, 1975,10: 1655-1658.
- [79] COUSINS W J. Elasticity of isolated lignin : Young's modulus by a continuous indentation method [J]. New Zealand Journal of Forestry Science, 1977,7(1): 107-112.
- [80] COUSINS W J. Elastic modulus of lignin as related to moisture content[J]. Wood Science and Technology, 1976,10(1): 9-17.
- [81] YOUSSEFIAN S, RAHBAR N. Molecular origin of strength and stiffness in bamboo fibrils [J]. Scientific Reports, 2015, 5 (1): 11116.
- [82] BADER T K, HOFSTETTER K, HELLMICH C, et al. Poromechanical scale transitions of failure stresses in wood: from the lignin to the spruce level[J]. ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik, 2010,90(10/11): 750-767.
- [83] HARRINGTON J J, R. BOOKER R J A. Modelling the elastic properties of softwood [J]. Holz Als Roh-Und Werkstoff, 1998, 56(1): 37-41.
- [84] MALEK S, GIBSON L J. Multi-scale modelling of elastic properties of balsa[J]. International Journal of Solids and Structures, 2017,113: 118-131.
- [85] GANGWAR T, HEUSCHELE D J, ANNOR G, et al. Multiscale characterization and micromechanical modeling of crop stem materials [J]. Biomechanics and Modeling in Mechanobiology, 2021,20(1): 69-91.
- [86] PERSSON K. Micromechanical modelling of wood and fibre properties[D]. Lund: Lund University, 2000.

**基金项目**:国家自然科学基金面上项目(31870536)

收稿日期:2022-11-08;修订日期:2023-03-27

通讯作者:漆楚生(1984—),男,副教授,博士,主要从事木质复合材料 方面的研究,联系地址:北京市海淀区清华东路35号森工楼(100083), E-mail: qichusheng@bjfu.edu.cn;戴璐(1990—),女,副教授,博士,主要 从事古建木构监测、木结构基本力学性能、结构振动评估等方面的研 究,联系地址:北京市海淀区清华东路35号森工楼(100083),E-mail: dailu@bjfu.edu.cn **引用格式:**金宇晨,李志超.典型特殊制备技术对无取向电工钢织构的影响规律[J].材料工程,2024,52(2):135-145. JIN Yuchen, LI Zhichao. Impact law of typical special preparation techniques on texture of non-oriented electrical steel[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(2):135-145.

# 典型特殊制备技术对无取向电工 钢织构的影响规律

Impact law of typical special preparation techniques on texture of non-oriented electrical steel

> 金字晨,李志超\* (北京科技大学 钢铁共性技术协同创新中心,北京100083) JIN Yuchen,LI Zhichao\* (Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**摘要:**电工钢又称硅钢,是一种重要的特殊钢,常被称作特殊钢中的"艺术品",这主要是因为其加工制备流程复杂、性能 影响因素繁多。其中无取向硅钢主要应用于旋转电磁场环境,为了获得优良的软磁性能,需要形成较多的{100}等有利 织构,为此研究人员进行了大量探索,近年来发现一些特殊制备技术在形成大量{100}等有利织构方面有显著效果。本 文综述二次轧制、斜轧、异步轧制及双辊薄带连铸四种典型特殊制备技术对无取向硅钢再结晶织构的影响规律,发现二 次轧制与双辊薄带连铸均能增强λ与高斯织构,并削弱γ织构,斜轧也会增强λ织构,但对γ织构影响不大,异速异步轧制 能增强η织构,而异径异步轧制对再结晶织构却基本没有影响。最后,总结目前各项特殊制备技术存在的缺陷,并提出一 些发展方向,如借助斜轧原理在常规冷轧中产生更多剪切带、利用异步轧制进行二次加工以均匀化磁感等,为后续无取 向硅钢的工业生产提供更多参考。

关键词:无取向硅钢;二次轧制;斜轧;异步轧制;双辊薄带连铸

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000406

**中图分类号:** TG142.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)02-0135-11

Abstract: Electrical steel, also known as silicon steel, is an important special steel and is often referred to as the "work of art" among special steels. This is mainly due to the complexity of its processing and preparation processes, and the wide range of factors affecting its performance. One of the non-oriented electrical steel is mainly used in the rotating electromagnetic field environment, in order to obtain excellent soft magnetic properties, it is necessary to form a larger number of  $\{100\}$  and other texture, for which the researchers have carried out a lot of exploration. In recent years, some special preparation techniques on the formation of non-oriented are found out that electrical steel has a significant role in promoting the formation of a larger number of  $\{100\}$  and other texture. The effects of two-stage rolling, cross rolling, asymmetric rolling and twin-roll strip cast on the recrystallization structure of non-oriented electrical steel were summarized, and it is found that the two-stage rolling and twin-roll strip cast can enhance the  $\lambda$  and Gaussian texture and weaken the  $\gamma$  texture, the cross rolling also enhances the  $\lambda$  texture but has little effect on the  $\gamma$  texture, and the iso-speed asymmetric rolling enhances the  $\eta$  texture, but the iso-diameter asymmetric rolling has no effect on the recrystallization texture. The shortcomings of the current special preparation techniques are summarized and some development directions, such as generating more shear bands in conventional cold rolling with the help of the principle of shew rolling and utilizing asymmetric rolling to carry out secondary processing in order to homogenize the magnetic susceptibility, which provide more references for the subsequent industrial production of non-oriented silicon steel are put forward.

**Key words**: non-oriented electrical steel; two-stage rolling; skew rolling; asymmetric rolling; twin-roll strip cast

无取向硅钢作为一种软磁材料,其铁损和磁感分 别受到晶粒尺寸与织构的主要影响<sup>[1-2]</sup>。在电工钢中  $\langle 001 \rangle$ 方向是易磁化方向, $\langle 111 \rangle$ 方向是难磁化方向,  $\langle 110 \rangle$ 方向则介于两者之间<sup>[3-5]</sup>,如图1<sup>[6]</sup>所示,在诸多 典型织构中, $\langle 001 \rangle // ND(\lambda线织构) 和 \langle 001 \rangle // RD(\eta线$ 织构)对磁性能有利, $\langle 111 \rangle // ND(\gamma线织构) 不利于磁$  $性能<sup>[7]</sup>,<math>\langle 110 \rangle // RD(\alpha 线织构) 则处于中间,是一种很$ 普遍的织构,一般的无取向硅钢制备技术无论如何变 $化加工参数,最终都会生成较强的 <math>\alpha$ 线织构,这是因为 在加工流程中,不同工艺的热轧板织构均存在较大的 相似性,且轧制变形会使织构趋向于  $\alpha$ 线织构<sup>[8]</sup>,此外  $\langle 110 \rangle // ND(\zeta$ 线织构)包括高斯织构在内一般是有利 于磁性能的, $\{h,1,1\} \langle 1/h,1,2 \rangle$ ( $\alpha$ \*线织构)的形成则 与  $\alpha$ 线织构的再结晶过程有关,一般在低碳钢中该织 构的存在会削弱钢材的深冲性能<sup>[9]</sup>,但在硅钢中,该织 构却能够诱导立方晶粒的形核<sup>[10]</sup>,是一种有利织构。 针对无取向硅钢的织构优化措施包括加强有益的 {100} <0vw〉和 {hk0} <001〉织构以及削弱有害的 {111} <uvw〉织构<sup>[11-12]</sup>,针对取向硅钢的织构优化则 是要形成锋锐的高斯织构 {110} <001〉<sup>[13-14]</sup>。在无取 向硅钢的制造流程中,大部分研究者从材料或冶金的 角度出发,通过不断调整热轧、常化、冷轧及退火期间 的加工参数去尝试改善无取向硅钢最终成品板织 构<sup>[15]</sup>,只有少部分研究者针对一些硅钢特殊制备技 术进行研究,试图优化出更有利的成品板织构。本文 主要综述了几种典型特殊制备技术如二次轧制、斜 轧、异步轧制、双辊薄带连铸对无取向硅钢织构的影 响规律。



(a)  $\varphi_2 = 0^\circ$  standard ODF sections; (b)  $\varphi_2 = 45^\circ$  standard ODF sections

## 1 二次轧制工艺

无取向硅钢的传统轧制工艺是一次轧制法,冷轧 后主要以 $\alpha,\gamma$ 线织构为主, $\lambda$ 线织构较弱<sup>[16]</sup>,而在{100}  $\langle 110 \rangle$ , {112} $\langle 110 \rangle$ 等 $\alpha$ 取向形变晶粒中,晶界附近与 晶粒内部都是 $\alpha$ \*再结晶晶粒的重要形核点,同时 {111} $\langle 110 \rangle$ 冷轧织构为{111} $\langle 112 \rangle$ 再结晶晶粒提供 了有利的形核位置,因此,最终退火后的成品板以 $\alpha$ \* 和 $\gamma$ 线织构为主<sup>[17-18]</sup>。随着无取向硅钢薄规格化的发 展,一次冷轧法的轧制压下率越来越大,导致退火后 的有利再结晶织构越来越难以形成<sup>[19]</sup>,磁感受到了严 重损害,如 Saha 等<sup>[20]</sup>发现采用70%冷轧压下率时的 主要织构包括 $\{112\}\langle110\rangle,\{001\}\langle110\rangle,\{111\}\langle112\rangle$ 和 $\{111\}\langle110\rangle$ ,再结晶退火后主要织构向 $\{111\}\langle112\rangle,\{111\}\langle110\rangle$ 转变。为了化解这种矛盾,二次轧 制法开始被采用,即在材料的多道次压下之间加入一 次中间退火,使第二阶段轧制前晶粒发生粗化,促进 了后续轧制中剪切带的形成,因此 $\lambda$ 和高斯取向晶粒 优先形核位置增多<sup>[21]</sup>,再结晶织构更易形成,从而提 高了磁感应强度,如Takashima等<sup>[22]</sup>对质量分数为 0.13%Si的硅钢采用二次轧制法制造,最终产生较强 的 $\{001\}\langle210\rangle$ 织构,磁感 $B_{50}$ 相比一次轧制法提高了 0.02 T。

由于二次轧制涉及两段冷轧过程,在总压下率不

变的情况下,每段轧制的压下率大小均可能对最终再 结晶织构产生影响,因此研究两段轧制过程的压下率 分配很有必要。Li等<sup>[23]</sup>针对二次轧制的压下率分配 进行了研究,发现随着第二阶段压下率降低,成品板 中的γ线织构逐渐减弱,λ线织构先增大后减小。实验 中第一阶段冷轧压下率分别为29%,46%,64%, 78%,之后950℃氩气中间退火5min,第二阶段冷轧 压下率分别为88%,83%,75%,60%,最后在950℃下 氩气退火6min。具体织构变化如表1<sup>[23]</sup>所示,第一阶 段冷轧后,样品以峰值为{223}〈110〉的α线织构和较 弱的γ线织构为主,随着压下率增大,α线织构增强,γ 线织构其他组分逐渐消失,只保留了小幅度增强的 {111}〈110〉织构;第二阶段冷轧后,样品以α与γ线织 构为主,其中88% 压下率样品的  $\alpha$ 线织构较强,峰值在 {223}{110},  $\gamma$ 线织构相对较弱,主要为{111}{110}, 且强度要显著弱于一次轧制,随着第二阶段压下率减 小, $\gamma$ 线织构进一步减弱,峰值逐渐由{111}{110}向 {111}{112}转移;最终退火后, $\gamma$ 线织构相比一次冷轧 得到了显著降低, $\lambda$ 线织构与高斯、近黄铜织构被增 强,随着第二阶段压下率的减小, $\gamma$ 与 $\alpha$ \*再结晶织构也 逐渐减弱, $\lambda$ 再结晶织构则是先增强后减弱,压下率为 75%的样品磁性能最佳,相较一次轧制 $B_{50}$ 提高了 0.09 T, $P_{1.5/50}$ 降低了 0.35 W/kg, $P_{1.0/400}$ 降低了 1.7 W/kg,且此时两阶段压下率大小最为接近,当第二阶 段压下率继续减小后, $\lambda$ 再结晶织构减弱,磁性能发生降 低,由此可推测,当两阶段压下率相近时磁性能最佳。

表1 二次轧制过程中的主要织构变化 <sup>[23]</sup>	
-----------------------------------	--

Table 1	Main	texture	change	during	two-stage	cold	rolling <sup>[23]</sup>
---------	------	---------	--------	--------	-----------	------	-------------------------

California di Cari	Microstructure of firstly cold-rolled sheet			Microstructure of secondly cold-rolled sheet			Microstructure of finally annealed sheet		
reduction									
	α	γ	λ	α	γ	λ	α*	γ	λ
29%-88%	{223} <110>21.49	6.37		{223} <110 >15.30	{111} < 110 > 9.64	Weak	{114} \langle 481 \rangle 4.10	{111} < 112 > 5.30	{001} <100 > 3. 33
46%-83%	{223} <110 >29.06	5.87		{223} <110 >11. 31	{111} 110 7.40	Weak	{114} <481 >4.34	{111} < 112 > 7.29	{001}(100)3.52
					$\{111\}\langle 112\rangle 7.53$				
64%-75%	223 (110) 34.27	{111} < 110 > 11.89	)	$\{223\}\langle110\rangle8.25$	$\{111\}\langle110\rangle6.76$	Weak	$\{001\}\langle 120\rangle 6.65$	$\{111\}\langle112\rangle5.07$	$ 001\rangle\langle100\rangle5.22$
					$\{111\}\langle112\rangle7.05$				
78%-60%	{223} <110>40.39	{111} < 110 > 12.40	)	{223} <110 >11.59	$\{111\}\langle 112\rangle$ weak	Weak		{111}{112}weak	{001}<100>4.33

由于二次轧制工艺在两次轧制间加入了中间退 火,这使得第二阶段冷轧前晶粒尺寸得到增大,γ形变 织构和晶界密度都降低,削弱了γ再结晶织构<sup>[24-25]</sup>,粗 化的晶粒也对后续冷轧时晶内剪切带的形成起到了 促进作用,有利于λ与高斯晶粒的形核<sup>[26]</sup>;同时,在冷 轧形变的{114}〈481〉与α取向晶粒中残存有λ取向碎 片,也有助于λ再结晶晶粒的形核,以上两种因素叠加 使得成品板中形成了较强的λ线织构。对于近黄铜与 高斯晶粒来说,其优先形核点是{111}〈110〉,{111} 〈112〉形变晶粒的剪切带<sup>[27]</sup>,并且由于近黄铜晶粒被 高迁移率的晶界包围,导致新形成的近黄铜晶粒晶界 迁移率更高<sup>[28-29]</sup>,退火后近黄铜织构明显增强。因此 二次轧制工艺的成品板织构特征为强的λ线织构、弱 的γ线织构以及中等强度的高斯、近黄铜织构。

鉴于中间退火工艺的重要作用,Xu等<sup>[7]</sup>研究了中 间退火温度对无取向硅钢再结晶织构的影响,发现随 着温度升高,η线织构增强,晶粒粗化,磁感显著提高。 实验中第一阶段冷轧将热轧板从 2.4 mm 轧至 0.9 mm,之后分别进行 900,1000,1100 ℃中间退火 6 min, 第二阶段冷轧至0.35 mm,最终退火1000 ℃×6 min, 退火气氛均为纯氮气。第一阶段冷轧后的织构主要 是 α 与 γ 线织构,由于压下率较小,相比一次轧制法 γ 线织构较弱,λ线织构得到更大保留;中间退火后出现 了η线织构,峰值在高斯与立方取向,随着退火温度升 高,高斯织构逐渐减弱;第二阶段冷轧后,900℃中间 退火板主要包含 $\alpha$ 线织构与峰值在 $\{111\}\langle 112\rangle$ 的 $\gamma$ 线 织构,与之相比,1000℃和1100℃中间退火板中的α 线织构增强而γ线织构减弱,且γ线织构峰值从{111} (112)分别转至(114)(110)和(118)(110);最终退火 后,所有样品均含有较弱的γ线织构及较强的η线织 构,峰值依旧是高斯与立方取向,随着中间退火温度 升高,n线织构不断增强,如图2<sup>[7]</sup>所示,在1100℃时, 相较一次轧制法 B50 提高了 0.037 T, P1.5/50 降低了 0.42 W/kg。由于中间退火温度的升高增大了第二阶 段轧制前的晶粒尺寸,导致最终冷轧板晶粒中产生更 多的剪切带,从而使高斯和立方取向晶粒形核增加, 最终在成品板中形成较强的η线织构,有效提高了磁 感应强度。



图 2 二次轧制工艺的最终退火织构<sup>[7]</sup> (a)中间退火温度 900 ℃;(b)中间退火温度 1000 ℃;(c)中间退火温度 1100 ℃;(1)φ<sub>2</sub>=0°;(2)φ<sub>2</sub>=45° Fig. 2 Final annealed texture components of two-stage cold rolling<sup>[7]</sup>

(a) intermediate annealing at 900 °C; (b) intermediate annealing at 1000 °C; (c) intermediate annealing at 1100 °C; (1) $\varphi_2 = 0^\circ$ ; (2) $\varphi_2 = 45^\circ$ 

二次轧制工艺的优点在于其能削弱γ再结晶织构,同时增强λ、高斯再结晶织构,从而使成品板磁性能得到提高,但改善效果受到第二阶段冷轧压下率大小及中间退火温度的影响;从推广应用来看,二次轧制工艺所需设备较为简单,原板材不用进行单独处理,也不需要特别的退火气氛;但与一次冷轧工艺相比,二次轧制工艺的缺点在于工艺流程更长,既增大了制造成本又延长了工艺周期,且制备出的硅钢组织均匀性也相对较差<sup>[6]</sup>,对磁性能有一定影响。未来如何增强无取向硅钢二次轧制后的组织均匀性,进一步提高有利织构的百分含量,将成为亟须解决的问题。

## 2 斜轧工艺

基于常规轧制工艺流程,无取向硅钢较难形成强  $\lambda$ 线织构,这是因为在生产流程中控制织构形成的冶 金机制往往有利于γ与α线织构的形成<sup>[30]</sup>,即使对常 规工艺参数进行较大的改变,对磁性能的改善也较为 有限<sup>[31]</sup>。为了将较强的 $\lambda$ 线织构保留至成品板阶段, 人们尝试了斜轧工艺,区别于常规轧制的冷轧方向 (cold rolling direction, CRD)与热轧方向(hot rolling direction, HRD)相同,斜轧工艺却是将热轧板或常化 板偏离HRD一定的角度送入冷轧辊中<sup>[32]</sup>,使CRD处 于热轧横向方向(hotr olling transverse direction, HTD) 与HRD之间。

斜轧工艺可能会对无取向硅钢织构产生较大影

响,但具体影响规律尚不清楚。He等[31]对不同角度斜 轧后形变织构的变化开展了研究,将质量分数为 0.9%,1.8%,2.8% 三种硅含量的热轧板分别以0°, 15°,22.5°,30°,45°送入冷轧辊中轧制,发现倾角小于 30°时,中低硅钢主要织构为{223}(110),会削弱旋转 立方取向,倾角达到30°后,中低硅钢都会形成强烈的 {001} 〈140〉 织构, 但高硅钢的最强织构几乎一直是 {223} 〈110〉。为了进行对比分析, Sanjari 等<sup>[33]</sup> 对比了 常规轧制、交叉轧制和斜轧对再结晶织构的影响,他 们从 0.87% (质量分数) Si 无取向硅钢热轧板上切下 样品,常规轧制与交叉轧制样品均以纵向送入冷轧 辊,斜轧样品则切下45°角后倾斜送入冷轧辊,三者均 冷轧至0.5 mm,最终在氩气中650 ℃退火30 min,最 终发现三种工艺再结晶织构相似,但斜轧的γ再结晶 织构占比最低。具体织构变化如表2所示<sup>[33]</sup>,冷轧后, 常规轧制以α与γ线织构为主,旋转立方织构最强,交 叉轧制的  $\alpha$  与  $\gamma$  线 织 构 仅 存 在 {223} (110), {001} (110)和{111}(110)三个组分, {223}(110)最强, 斜轧 则产生了极强的{001} (140), α 与 γ 线织构均很弱;常 规轧制与交叉轧制的y线织构体积分数分别为40% 和32%,斜轧仅有15%,斜轧还促进了λ线织构形成, 体积分数达到38%,其余两种仅为25%。退火后,三 种轧制均产生了λ线织构,常规轧制的旋转立方织构 最强,交叉轧制最强织构转变为{112}(110),斜轧最 强织构依然是{001}〈140〉,没有α线织构,且γ线织构 体积分数最小。结果表明,斜轧的特点是能大幅削弱 γ再结晶织构,而这正是目前比较好的优化无取向硅 钢织构的技术方法<sup>[34]</sup>,造成这种影响的主要原因是斜 轧的CRD与HRD不一致导致板材初始取向与转动路 径发生改变,变形方式从平面应变转变为三维应变, 获得了与众不同的冷轧织构,最终导致不同的退火织构,但现有对斜轧织构的研究并未涉及形核层面,对 斜轧减弱γ再结晶织构的解释缺乏理论依据。

表 2	三种轧制工艺在不同阶段的织构[33]

Table 2 Texture components of three rolling processes at different s	tages <sup>[33]</sup>
--	-----------------------

Rolling method	Cold-rolled sheet	Finally annealed sheet
Conventional	$\alpha\text{-fiber},\gamma\text{-fiber}$ are dominant, rotated cube component is the	Rotated cube component is the strongest
rolling	strongest	
Cross-rolling	$\{223\}\langle110\rangle$ , $\{001\}\langle110\rangle$ , $\{111\}\langle110\rangle$ are dominant , $\{223\}\langle110\rangle$	$\{112\}\langle 110\rangle$ is the strongest
	is the strongest	
Skew rolling	$\{001\}\langle140\rangle$ is the strongest, $\alpha\text{-fiber}$ and $\gamma\text{-fiber}$ are weak	$\{001\}\langle140\rangle$ is the strongest, no $\alpha\text{-fiber}$ , $\gamma\text{-fiber}$ is the weakest

最初的斜轧工艺要将板材直接倾斜送入冷轧辊 中,这对设备与场地的要求较高,难以加工太长的板 材,且将板材送入冷轧辊时也无法保证倾斜角度正 确,因此出现了第二种斜轧工艺,该工艺仅对热轧板 进行倾斜切割,实际的冷轧过程不是倾斜轧制,如 图 3<sup>[35]</sup>所示。Mehdi 等<sup>[35]</sup>研究了第二种斜轧对无取向 硅钢最终织构的影响,先在质量分数为2.8%Si的常 化板上沿与HRD成60°的方向切割,随后对样品进行 正常冷轧,轧至0.5 mm,最终在750 ℃下进行60 min 退火,最终发现初始织构中出现了反高斯织构,最终 成品板中则出现了较强的立方织构。对常化板进行倾 斜切割后,表层和中心层的黄铜织构转变为反高斯织 构,中心层的{001}(110), {001}(160)转变为{001} 〈130〉织构。冷轧后在形变反高斯晶粒剪切带内形成 了立方晶核,最终退火后在整个厚度上都形成了强烈 的立方织构,γ线织构基本消失。这是因为黄铜织构绕 ND旋转60°左右就能转变为反高斯织构,随后在冷轧 过程中,反高斯晶粒剪切带内会形成较稳定的立方取 向晶核[36],由于立方晶粒较低的储能,生长时会优先消 耗较高能量的区域,因此,立方晶粒也能在晶粒长大过 程中得到较大保留,进而在最终成品板中生成较强的 立方织构。



图 3 斜轧示意图<sup>[35]</sup> Fig. 3 Illustration of skew rolling<sup>[35]</sup>

除此之外,还存在一种特殊的斜轧工艺,即交叉 轧制,其HRD与CRD相互垂直,即角度为90°的斜轧。 Silva等<sup>[37]</sup>对质量分数为3.25%Si的热轧板分别进行 常规轧制、交叉轧制与异步轧制,再冷轧至0.7 mm,最 后在真空1000℃下退火120 s,最终发现交叉轧制生 产的无取向硅钢具有更高的磁感,较常规轧制*B*50提高 了0.004 T,较异步轧制*B*50提高了0.003 T。交叉轧 制后样品中出现较强旋转立方织构,退火后γ线织构 成为主要织构,高斯织构次之,ζ线织构较弱;另外两 种轧制与交叉轧制相似,只是织构强度更弱,因此相 对来说交叉轧制增强了高斯再结晶织构。这主要是 因为交叉轧制的CRD与HRD互相垂直,导致冷轧后 的旋转立方织构比常规冷轧更强,促进了高斯晶粒形 核,退火后产生了更强的高斯织构。

综上所述,与常规轧制相比,斜轧通常会增强退火 后的λ再结晶织构,特别是对低硅钢影响更大,但斜轧 对α和γ再结晶织构影响不大<sup>[38]</sup>,因此,斜轧最大的优 点就是能够产生强λ再结晶织构,根本原因则是该工艺 对晶粒初始取向及变形方式的改变,但其缺点也很明 显,首先就是由于特殊的冷轧方式,斜轧难以应用于目 前的工业化大生产,其次就是斜轧过程中的三维变形 影响冷轧织构的原理还是未知的。作为一种特殊的斜 轧工艺,交叉轧制可以增强退火后的高斯织构,但缺点 也与斜轧类似,同样较难应用于工业化大生产,轧制过 程中导致高斯再结晶织构增强的具体机制也尚不清 楚,难以进行深入的应用。未来可以着重探索斜轧与交 叉轧制的织构优化机制,通过借鉴这两种工艺优化织构 的原理对常规工艺进行改进,如怎样在冷轧过程中产生 更多晶内剪切带等,将成为后续研发的重点方向。

## 3 异步轧制工艺

在冷轧前增大初始晶粒尺寸是改善硅钢磁性能

的有效途径<sup>[39-42]</sup>,主要原因是粗大晶粒在冷轧时更易 产生剪切带,而在退火过程中剪切带对立方与高斯晶 粒的形成有重要意义<sup>[43-45]</sup>。在硅钢生产流程中,再结 晶织构受到冷轧时剪切应变分布的影响,因此可以通 过调整轧制参数来影响剪切带的形成,最终改善硅钢 磁性能。异步轧制工艺(asymmetric rolling, ASR)一 般分为异速异步与异径异步两种<sup>[4]</sup>,其上、下两辊的表 面线速度存在差异,这个速度差造成轧制变形区内的 金属流动与常规轧制不同,因此,其具有轧制压力小、 轧薄能力强、轧制精度高等优点,能达到更大压下率, 产生更多剪切带<sup>[46]</sup>,有助于有利织构的形成,能使硅 钢获得更好的磁性能<sup>[47]</sup>。

剪切带是高斯织构的主要形核位置[48-49],相比常 规轧制工艺(symmetric rolling, SR), 异步轧制能产生 更多剪切带,促进高斯晶粒的形成,为了探究异步轧 制对再结晶织构的具体影响规律,Fang等<sup>[50]</sup>研究了异 速异步轧制对无取向硅钢织构演化的影响,结果发 现,异步轧制对η再结晶织构的形成有重要促进作用。 将质量分数为3.3% 硅的热轧板冷轧至0.5 mm,冷轧 辊径为180mm,常规冷轧辊速均为10r/min,异步轧 制时上下辊速分别为13 r/min与10 r/min,最后在多 个温度下分别退火5min。冷轧后,常规轧制的织构为  $\gamma$ 、弱  $\lambda$  以 及 强  $\alpha$  线 织 构 , 峰 值 在 {112} (110); 异步 轧 制 后 $\lambda$ 和 $\gamma$ 线织构明显增强,其中 $\gamma$ 线织构主要是 $\{111\}$ (110)和{111}(112)取向,峰值仍在{112}(110),但弱 于常规轧制。在650℃退火后,异步轧制样品发生部 分再结晶,γ线织构减弱,高斯织构增强,{001}(110) 的强度未变。在750℃退火后,异步轧制中{001} (110) 晶粒消耗殆尽,出现立方织构,高斯织构强度无 明显变化,γ线织构继续减弱。在850℃退火后,如图4 所示<sup>[50]</sup>,常规轧制中n线织构占比为24.5%,异步轧制 为33.4%,且y线织构占比较常规轧制低6.2%,n线织 构占据主要地位,说明异步轧制可以增强η线织构,这 有利于提高无取向硅钢的磁性能。



异步轧制上下两辊速度之比称为速比,正是速比 的存在让异步轧制能产生更多剪切带,因此速比大小 可能也会对织构产生影响。裴伟等[51]研究了不同速 比的异速异步轧制对织构的影响,最终发现随着速比 增大,异步轧制增强η线织构的效果越明显,如图5所 示。对2.1%(质量分数,下同)硅含量的热轧板进行 1000 ℃×5 min 常化后,分别采用常规轧制和速比为 1.06,1.125,1.19的异步轧制冷轧至0.5mm,最后分 别进行 1000 ℃×1 min 和 600 ℃×5 min 的再结晶退 火。冷轧后,两种轧制的冷轧织构均由 $\alpha$ 与 $\gamma$ 线织构组 成,常规轧制下从表层到中间剪切带逐渐减少,异步 轧制下剪切带数量随速比的变化而不同,但相比常规 轧制还是有较大增多[52],且剪切带沿板厚方向分布更 均匀,同时还减弱了{111} (110) 与α织构,增强了 {111} 〈112〉, 该现象随速比增大越发显著。在1000 ℃ 退火后,各工艺再结晶织构主要由η织构和较弱的 {111} 〈112〉组成。



图 5 经1000 ℃退火后不同速比情况下η取向线平均密度(a)和磁性能(b)<sup>[51]</sup>

Fig. 5 Average orientation density of  $\eta$ -fibers(a) and magnetic property(b) with different speed ratios after annealing at 1000  $^{\circ}C^{[51]}$
141

形变织构的储存能通常是按照{100} (110),  $\{112\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 110\rangle$ 和 $\{111\}\langle 112\rangle$ 依次递增<sup>[43]</sup>, 这意味着形变 {111} 〈110〉和 {111} 〈112〉晶粒应首先 被消耗,因此,在异步轧制退火后{111} (110)和{111} 〈112〉晶粒显著减少,即γ线织构被削弱。退火后高斯 与立方织构得到强化来源于两方面作用的结果,其一 是{111} 〈110 〉和{111} 〈112 〉形变晶粒的剪切带是高 斯晶粒的优先形核点[43,53], {112} (110) 形变晶粒的剪 切带是立方与高斯晶粒共同的形核点[54-56],因此,在再 结晶退火时会有较多的高斯与立方晶核生成;其二是 在较低的退火温度下,高斯和立方晶粒的生长会受到 一定程度的抑制,随着温度升高,受抑制的高斯和立 方晶粒有足够的能量生长,出现了强η再结晶织构<sup>[57]</sup>。 从剪切带产生的难易程度来说, {111} (112) 晶粒比 {111} 〈110〉, {112} 〈110〉 晶粒更易产生剪切带<sup>[43]</sup>, 常 规轧制下 {111} 〈112〉要弱于 {111} 〈110〉,但异步轧制 后两者强度接近甚至比{111} (112) 更强,而且由于 {111} 〈112〉晶粒是高斯晶粒的优先形核位置,因此异 步轧制退火后会形成强η再结晶织构。

鉴于异速异步轧制存在的一些不足,如降低λ再 结晶织构含量,为了探究如何在增强η线织构削弱γ 线织构的基础上保持λ线织构强度不变甚至增强, Chen等<sup>[58]</sup>对异径异步轧制工艺进行了研究,通过改变 上下两辊的直径,间接使两辊表面线速度不同,对比 了异步热轧与常规热轧工艺后,结果发现异步热轧使 热轧板中产生更强的λ线织构和更弱的γ线织构,但再 结晶织构却与常规热轧无明显区别,磁性能甚至变弱 了,仅仅使最终织构均匀性更强,磁各向异性更低。 与异径异步热轧工艺类似,Silva等<sup>[37]</sup>对常规轧制、交 叉轧制及异步轧制等冷轧工艺的研究表明,三种冷轧 工艺最终产生的再结晶织构均比较相似,异径异步轧 制对有利织构的增强并不明显,其工作辊直径比也不 会引起再结晶织构太大的变化,唯一的优势同样是使 织构分布更均匀。

综上所述,异速异步轧制工艺的优点为能在 {111} 〈112〉和 {112} 〈110〉晶粒中产生更多剪切带,高 斯晶粒形核位置增多,最终η再结晶织构得到增强,同 时削弱了γ再结晶织构的强度,增强了无取向硅钢磁 性能;但异速异步轧制也有不足之处,首先就是其上 下辊速不一致的特性导致需要以不同的电机来驱动, 其次是异速异步轧制会降低λ再结晶织构含量,对磁 性能的提升有一定的影响,后续可以针对λ再结晶织 构占比的问题进行深入研究。异径异步轧制对无取 向硅钢再结晶织构基本没有影响,最终生成的织构与 常规轧制没有区别,唯一的影响是使再结晶织构分布 更均匀,但可以利用这一优点,对其他工艺加工后的 板材进行二次加工,以达到磁感均匀的目的。

## 4 双辊薄带连铸工艺

双辊薄带连铸工艺的原理是在两个相对旋转的 冷却辊中间浇铸钢液,借助冷却辊实现快速凝固,同 时对钢液施加一定塑性变形,进而制备出几毫米厚的 钢带<sup>[59]</sup>。该工艺在硅钢生产方面很有优势<sup>[60]</sup>,尤其是 高硅钢中包含大量的脆性有序相,难以通过传统工艺 制备[61],而双辊薄带连铸工艺的实际压下率远小于常 规热轧,产生的有序相少得多,并结合快速凝固的特 点有助于产生有利组织<sup>[62]</sup>。鉴于双辊薄带工艺存在 的诸多优点,许多研究者开始投入研究,如日本早稻 田大学与川崎制铁利用双辊薄带连铸技术成功制备 出高性能高硅钢<sup>[63]</sup>。为了探究双辊薄带连铸全流程 的织构演变,Sha等<sup>[34]</sup>采用双辊薄带连铸工艺制备了 2.8%Si无取向硅钢,发现初始铸板有较强的λ线织 构,最终退火后形成了强立方织构。同时为了进行对 比分析,Zu等<sup>[64]</sup>对4.5%(质量分数)Si无取向硅钢采 用双辊连铸工艺制造,结果发现与常规工艺相比,该 工艺会产生异常锋锐的{114} 〈481〉 再结晶织构, 高 斯、立方再结晶织构更强。

由于高硅钢冷加工困难,过高的硅含量还降低了 饱和磁感应强度,因此,Li等<sup>[65]</sup>与Liu等<sup>[66]</sup>都对其展开 了研究。Li等<sup>[65]</sup>研究了6.5%Si无取向硅钢的双辊薄 带连铸,在实验室先连铸出2.5mm带钢,之后1050℃ 热轧至1.5mm,然后在250℃进一步温轧至0.5mm, 最后在氮氢气氛中980℃退火10min,发现对比常规 轧制,薄带连铸产生的γ再结晶织构大幅减弱,磁感得 到了提高。在初始铸带中有着强烈的柱状晶粒以及 较强的λ线织构;经过热轧与温轧后,板材在厚度方向 分布有大量剪切带,  $\alpha$ 线织构强,  $\gamma$ 线织构较弱; 退火 后,有害的 $\gamma$ 线织构几乎消失,形成了有利的 $\{001\}$  $\langle 210 \rangle$ ,  $\{001\} \langle 010 \rangle$ ,  $\{115\} \langle 5101 \rangle$ 和 $\{410\} \langle 001 \rangle$ 再结 晶织构,对比相同硅含量的常规工艺板材,有利织构 占比大大提升,磁感*B*。提高了0.12 T。

Liu 等<sup>[66]</sup>则 探 讨 了 薄 带 连 铸 时 热 轧 与 否 对 6.2%Si高硅钢织构的影响,双辊连铸出 2.5 mm 带材 后,一部分直接 400 ℃温轧至 0.5 mm,另一部分先在 1200 ℃下热轧至 1.55 mm,再 400 ℃温轧至 0.5 mm, 最后统一 1000 ℃退火 5 min,结果发现未加热轧工艺 得到的 {001} 〈0vw〉再结晶织构要弱于加入热轧工艺 的,磁感也相应更弱,但铁损却更低,未加热轧工艺的  $B_{50}$ 与 $P_{1.0/400}$ 分别为 1.62 T和 21.6 W/kg,加入热轧工 艺的 B<sub>50</sub> 与 P<sub>1.0/400</sub> 分别为 1.64 T 和 24.2 W/kg。这可 能是因为加入热轧工艺使得 {001} 〈0vw〉取向晶粒增 大,再结晶时难以被γ晶粒消耗,在 {001} 〈0vw〉晶粒 中还会发生回复,最终形成了较强的 {001} 〈0vw〉再结 晶织构,因此,磁感得到了略微提高,同时加入热轧后 晶粒尺寸的增大导致铁损值出现上升。

由于双辊薄带连铸工艺在高硅钢上展现了较好 的织构优化能力,研究者开始将其应用在中低硅钢 上。Jiao 等<sup>[6]</sup>借助双辊薄带连铸技术成功制备出具有 强立方和高斯织构的1.3%Si无取向硅钢,平均磁感 B50在1.75~1.78T范围内,较常规工艺生产的产品更 高,平均铁损 P1.5/50 在 4.03~4.53 W/kg 范围内。Xu 等[67]研究了通过双辊连铸技术制备出的1.3%Si无取 向硅钢的织构演变,先连铸出1.6mm带材,再冷轧至 0.35 mm,最后在氮气气氛中分别进行650 ℃与900 ℃ 退火5min,最终发现相比常规工艺,双辊连铸得到的 立方与高斯再结晶织构更强,γ再结晶织构更弱。连 铸出的带材中存在明显的ζ线织构;经过冷轧后,α线 织构成为主要特征,所有ζ线织构中仅反高斯组分得 到较大保留;退火板材中立方织构最强,高斯织构次 之,γ线织构较弱,最终磁性能与W470牌号无取向硅 钢相比,平均铁损P<sub>1.5/50</sub>相差不大,在4.2W/kg左右, 平均磁感 $B_{50}$ 提高了0.12 T,达到1.81 T 左右。这主要 是因为保留下来的反高斯组分主要是立方晶粒的形核 区域,高斯晶粒不在其中形核,因此最终导致立方再结 晶织构强于高斯再结晶织构。

综上而言,无论硅含量高低与否,通过双辊薄带 连铸生产出的成品板含有较强的如λ、高斯再结晶织 构等有利织构,不利的γ再结晶织构得到了大幅降低, 退火板磁性能得到提高,这便是该工艺最大的优点。 造成这种现象的主要原因在于双辊薄带连铸工艺快 速冷却产生的大温度梯度与高温形变容易在铸态带 钢中形成大量{100}与{110}取向的粗大组织。一方 面,大量初始立方晶粒的存在能使立方再结晶晶粒直 接从形变立方晶粒中形核长大[6];另一方面,在冷轧变 形过程中,立方织构容易转变为α\*线织构,同时{110} 取向中的反高斯组分容易保留下来,加上粗大晶粒在 冷轧过程中极易产生剪切带,因此在形核过程中α\*与 反高斯晶粒中能形成大量立方取向晶核,最终退火后 就形成了很强的立方再结晶织构。此外,由于强λ及ζ 形变织构的形成导致γ形变织构本身偏弱,新γ晶粒 倾向于在形变γ晶粒内与晶界处形核[43,68-69],但同时新 λ和α\*晶粒也会在这些区域形核,这就导致γ再结晶晶 粒形核变少,最终形成的γ再结晶织构较弱。目前该 工艺依然有以下不足之处,首先是由于凝固速度较 快,浇铸出的铸带会出现厚度不均、表面质量较差的 问题,不利于后续轧制;其次是浇铸时钢液易发生氧 化,会产生较多夹杂物。未来可以着力于提高双辊薄 带连铸工艺可控性,使工业化生产更为可靠,还能利 用该技术的优势开发特殊用途硅钢,如强{100}织构 无取向硅钢等,最后还可以在织构演变、元素偏析等 基础问题上进行深入研究,进一步发掘出双辊薄带连 铸工艺的优势。

#### 5 结束语

经过多年发展,电工钢的大部分特殊制备技术依 旧处于实验室研究探索阶段,除了二次轧制工艺外, 其他特殊制备技术并没有在工业上得到广泛应用,其 原因不仅与制备技术的不成熟相关,而且也跟现有装 备条件的不足相关,但是作为机理性的研究和技术储 备,对相关的特殊制备技术的探索是很有必要的,对 这些工艺的研究,也能为无取向硅钢的织构演变机制 研究提供更多参考。伴随着电子器件小型化、多样化 及薄规格化的发展,这些电工钢特殊制备技术将逐步 向中试及工业化大生产过渡,从而带动制造装备的发 展,助力我国工业4.0及智能制造2025,同时与特殊制 备技术存在较大关联的电工钢织构分析及控制技术, 也必将取得快速进步。电工钢的典型特殊制备技术 在未来的发展方向主要有以下四方面:

(1)如何在保持总压下量的前提下,合理分配两次轧制压下率,增强无取向电工钢二次轧制后的组织均匀性。合理选择中间退火工艺参数,如退火温度、退火气氛等,进一步提高有利织构的含量,将成为亟须解决的问题。

(2)探索适用于工业化大生产的斜轧制备技术, 研究斜轧过程中的三维变形影响冷轧织构的原理,以 及探索斜轧与交叉轧制的织构优化机制,借鉴这两种 工艺优化织构的原理对常规工艺进行改进,如怎样在 冷轧过程中产生更多晶内剪切带等。同时,相关斜轧工 艺装备的研发和改进等,也是未来斜轧技术的发展 方向。

(3)探索异径异步轧制下优化有利织构含量的方法,以及如何利用异步轧制对常规加工后的板材进行 二次加工以均匀化磁感是后续异步轧制电工钢的研 究重点。

(4)解决薄带连铸电工钢表面质量较差及厚度不 均等铸带质量问题,探索不同硅含量铸带的织构优化 及元素偏析等材料学基础问题,研究如何降低钢液中 夹杂物含量、进行适用于薄带连铸的高牌号电工钢工 艺路线探索及提高薄带连铸电工钢工艺装备水平等 都是未来研发的重点方向。

#### 参考文献

- [1] ZHANG N, YANG P, MAO W. Effect of rolling methods on microstructure, recrystallization texture and magnetic properties in a Fe-2. 5%Si-0. 52%Al non-oriented electrical steel [J]. Materials Characterization, 2015, 108:85-93.
- [2] MEHDI M, HE Y, HILINSKI E J, et al. Non-oriented electrical steel with core losses comparable to grain-oriented electrical steel
   [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 491: 165597.
- [3] 杨平,毛卫民.工程材料结构原理[M].北京:高等教育出版社, 2016.

YANG P, MAO W M. Structure principlesof engineering materials [M]. Beijing: Higher Education Press, 2016.

- [4] 张正贵,王大鹏.无取向硅钢的织构与磁性[M].北京:冶金工业 出版社,2012.
  ZHANG Z G, WANG D P. The texture and magnetism of nonoriented silicon steel [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [5] CULLITY B D, GRAHAM C D. Introduction to magnetic materials[M]. 2nd ed. Hoboken. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [6] JIAO H, XU Y, ZHAO L, et al. Texture evolution in twin-roll strip cast non-oriented electrical steel with strong Cube and Goss texture[J]. Acta Materialia, 2020, 199: 311-325.
- [7] XU Y, JIAO H, QIU W, et al. Effect of cold rolling process on microstructure, texture and properties of strip cast Fe-2. 6% Si steel
   [J]. Materials, 2018, 11(7): 1161.
- [8] HOLSCHER M, RAABE D, LUCKE K. Rolling and recrystallization textures of bcc steels[J]. Steel Research, 1991, 62(12): 567-575.
- [9] QUADIR M Z, DUGGAN B J. Deformation banding and recrystallization of α fibre components in heavily rolled IF steel [J]. Acta Materialia, 2004, 52(13):4011-4021.
- [10] TAKAJO S, MERRIMAN C C, VOGEL S C, et al. In-situ EBSD study on the cube texture evolution in 3wt% Si steel complemented by ex-situ EBSD experiment—from nucleation to grain growth[J]. Acta Materialia, 2019, 166:100-112.
- [11] 毛卫民,杨平.电工钢的材料学原理[M].北京:高等教育出版 社,2013.
   MAO W M, YANG P. Material science principles on electrical steels[M]. Beijing: Higher Education Press, 2013.
- [12] ZHANG N, YANG P, MAO W M. Through process texture evolution of new thin-gauge non-oriented electrical steels with high permeability [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016,397:125-131.
- [13] 周谊军,倪献娟,夏兆所,等.EBSD研究取向硅钢晶粒取向和晶界结构[J].电子显微学报,2009,28(1):15-19.
  ZHOUYJ,NIXJ,XIAZS,et al. EBSD analyses on grain orientation and grain boundary structure of grain-oriented silicon steel
  [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2009, 28 (1):15-19.
- [14] 颜孟奇,杨平,蒋奇武,等. 轧制方向对Fe-3%Si合金织构演变 规律的影响[J]. 金属学报,2011,47(1):25-33.

YAN M Q, YANG P, JIANG Q W, et al. Influence of rolling direction on the texture evolution of Fe-3%Si alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(1):25-33.

- [15] HE Y, HILINSKI E J. Texture and magnetic properties of nonoriented electrical steels processed by an unconventional cold rolling scheme [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016,405:337-352.
- [16] 龚坚,罗海文.新能源汽车驱动电机用高强度无取向硅钢片的 研究与进展[J].材料工程,2015,43(6):102-112.
   GONG J,LUO H W. Progress on the research of high-strength non-oriented silicon steel sheets in traction motors of hybrid/electrical vehicles[J]. Journal of Materials Engineering, 2015,43(6): 102-112.
- [17] CHANG S K. Magnetic anisotropies and textures in high-alloyed non-oriented electrical steels[J]. ISIJ International, 2007, 47(3): 466-471.
- [18] SAHOO G, SINGH C D, DEEPA M, et al. Recrystallization behaviour and texture of non-oriented electrical steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 734: 229-243.
- [19] 骆新根,黄咸波,郭小龙,等.冷轧压下率对薄规格取向硅钢冷 轧和退火织构的影响[J].电工钢,2019,1(2):21-28. LUO X G,HUANG X B,GUO X L, et al. Effect of cold rolling reduction rate on cold rolling and annealing texture of thin oriented silicon steel[J]. Electrical Steel,2019,1(2):21-28.
- [20] SAHA R, RAY R K. Development of texture, microstructure, and grain boundary character distribution in a high-strength boronadded interstitial-free steel after severe cold rolling and annealing [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40(9): 2160-2170.
- [21] DAFE S S F D, PAOLINELLI S D C, COTA A B. Influence of thermomechanical processing on shear bands formation and magnetic properties of a 3% Si non-oriented electrical steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323(24): 3234-3238.
- [22] TAKASHIMA M, KOMATSUBARA M, MORITO N. {001} (210) texture development by two-stage cold rolling method in non-oriented electrical steel[J]. ISIJ International, 1997, 37(12): 1263-1268.
- [23] LI Z H, XIE S K, WANG G D, et al. Ultrathin-gauge high silicon non-oriented electrical steel with high permeability and low core loss fabricated by optimized two-stage cold rolling method [J]. Materials Characterization, 2022, 183:111593.
- [24] SIDOR Y, KOVAC F, KVACKAJ T. Grain growth phenomena and heat transport in non-oriented electrical steels[J]. Acta Materialia, 2007, 55(5):1711-1722.
- [25] GUTIERREZ-CASTANEDA E J, SALINAS-RODRIGUEZ
   A. Effect of annealing prior to cold rolling on magnetic and mechanical properties of low carbon non-oriented electrical steels[J].
   Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323 (20) : 2524-2530.
- [26] LI Z H, XIE S K, WANG G D, et al. Dependence of recrystallization behavior and magnetic properties on grain size prior to cold rolling in high silicon non-oriented electrical steel[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 888:161576.
- [27] YAN M, QIAN H, YANG P, et al. Behaviors of brass texture and its influence on Goss texture in grain oriented electrical steels

[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(1):16-22.

- [28] LEE S,KO K J,KIM S J, et al. Statistical analysis of EBSD data to predict potential abnormal grain growth in 3. 0wt% Si grainoriented electrical steel[J]. Materials Characterization, 2020, 167: 110450.
- [29] OMURA T, HAYAKAWA Y. Influence of high-mobility boundaries on the selective growth of goss grain in grain-oriented electrical steel [J]. Materials Science Forum, 2010, 638/642: 3430-3434.
- [30] KESTENS L, JACOBS S. Texture control during the manufacturing of nonorientedelectrical steels[J]. Texture Stress and Microstructure, 2008, 2008:1-9.
- [31] HE Y, HILINSKI E J. Skew rolling and its effect on the deformation textures of non-oriented electrical steels[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 242:182-195.
- [32] SANJARI M, HE Y, HILINSKI E J, et al. Development of the {113} (uvw) texture during the annealing of a skew cold rolled non-oriented electrical steel [J]. Scripta Materialia, 2016, 124: 179-183.
- [33] SANJARI M, HE Y, HILINSKI E J, et al. Texture evolution during skew cold rolling and annealing of a non-oriented electrical steel containing 0. 9 wt% silicon[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(6): 3281-3300.
- [34] SHA Y H, SUN C, ZHANG F, et al. Strong cube recrystallization texture in silicon steel by twin-roll casting process [J]. Acta Materialia, 2014, 76: 106-117.
- [35] MEHDI M, HE Y, HILINSKI E J, et al. The evolution of cube ( {001} (100)) texture in non-oriented electrical steel [J]. Acta Materialia, 2020, 185: 540-554.
- [36] NGUYEN-MINH T, SIDOR J J, PETROV R H, et al. Shear banding and its contribution to texture evolution in rotated Goss orientations of BCC structured materials[J]. IOP Conference Series:Materials Science and Engineering, 2015, 82(1):012023.
- [37] SILVA J M, BAETA JUNIOR E S, MORAES N R D C, et al. Influence of different kinds of rolling on the crystallographic texture and magnetic induction of a NOG 3wt% Si steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 421:103-107.
- [38] HE Y, HILINSKI E J. Textures of non-oriented electrical steel sheets produced by skew cold rolling and annealing [J]. Metals, 2021,12(1):17.
- [39] AN L Z, WANG Y P, SONG H Y, et al. Improving magnetic properties of non-oriented electrical steels by controlling grain size prior to cold rolling[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 491:165636.
- [40] LEE K M, HUH M Y, LEE H J, et al. Effect of hot band grain size on development of textures and magnetic properties in 2.0% Si non-oriented electrical steel sheet [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 396:53-64.
- [41] PARK J T, SZPUNAR J A. Effect of initial grain size on texture evolution and magnetic properties in nonoriented electrical steels
   [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321 (13):1928-1932.
- [42] LIU H, LIU Z, LI C, et al. Solidification structure and crystallographic texture of strip casting 3wt% Si non-oriented silicon steel
   [J]. Materials Characterization, 2011, 62(5):463-468.
- [43] PARK J T, SZPUNAR J A. Evolution of recrystallization texture

in nonoriented electrical steels[J]. Acta Materialia, 2003, 51(11): 3037-3051.

- [44] NGUYEN-MINH T, SIDOR J J, PETROV R H, et al. Occurrence of shear bands in rotated Goss ({110}(110)) orientations of metals with bcc crystal structure [J]. Scripta Materialia, 2012, 67 (12):935-938.
- [45] ZHANG Y, XIA Y, DUN H, et al. Evolution of the shear band in cold-rolling of strip-cast Fe-1. 3%Si non-oriented silicon steel [J]. Materials, 2021, 14(4):775.
- [46] ZUO Y B, FU X, CUI J Z, et al. Shear deformation and plate shape control of hot-rolled aluminium alloy thick plate prepared by asymmetric rolling process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7):2220-2225.
- [47] 何忠治,赵宇,罗海文. 电工钢[M]. 北京:冶金工业出版社,2012.
   HE Z Z,ZHAO Y,LUO H W. Electrical steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2012.
- [48] PARK J T, SZPUNAR J A, CHA S Y. Effect of heating rate on the development of annealing texture in nonorientedelectrical steels[J]. ISIJ International, 2003, 43(10):1611-1614.
- [49] JIAO H, XU Y, XIONG W, et al. High-permeability and thingauge non-oriented electrical steel through twin-roll strip casting
   [J]. Materials & Design, 2017, 136:23-33.
- [50] FANG Z, GUO Y, FU B, et al. Effect of shear bands induced by asymmetric rolling on microstructure and texture evolution of nonoriented 3.3%Si steel[J]. Materials, 2020, 13(21):4696.
- [51] 裴伟,沙玉辉,赵瑞清,等.异步轧制无取向硅钢的再结晶织构 演变[J].东北大学学报(自然科学版),2012,33(9):1261-1265.
  PEIW,SHAYH,ZHAORQ,et al. Recrystallization texture development in asymmetrically rolled non-oriented silicon steel[J].
  Journal of Northeastern University(Natural Science), 2012, 33 (9):1261-1265.
- [52] PEI W, SHA Y H, YANG H P, et al. Through-thickness texture variation in non-oriented electrical steel sheet produced by asymmetric rolling [J]. Advanced Materials Research, 2009, 79/82: 1947-1950.
- [53] JIAO H, XU Y, QIU W, et al. Significant effect of as-cast microstructure on texture evolution and magnetic properties of strip cast non-oriented silicon steel [J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2018, 34(12): 2472-2479.
- [54] SAMAJDAR I, CICALE S, VERLINDEN B, et al. Primary recrystallization in a grain oriented silicon steel: on the origin of goss {110} grains [J]. Scripta Materialia, 1998, 39 (8) : 1083-1088.
- [55] WANG Y P, AN L Z, SONG H Y, et al. Dependence of recrystallization behavior on initial Goss orientation in ultra-thin grainoriented silicon steels[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 499:166290.
- [56] MEHDI M, HE Y, HILINSKI E J, et al. Texture evolution of a 2.8 Wt Pct Si non-oriented electrical steel and the elimination of the (111)///ND texture[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2019, 50(7): 3343-3357.
- [57] 储双杰,沈侃毅,沙玉辉,等.无取向硅钢形变储能取向依赖性 及其对再结晶织构的影响[J].材料工程,2019,47(8):147-153. CHU S J, SHEN K Y, SHA Y H, et al. Orientation dependence of strain stored energy and its effect on recrystallization texture in non-oriented silicon steel [J]. Journal of Materials Engineering,

2019,47(8):147-153.

- [58] CHEN S, BUTLER J, MELZER S. Effect of asymmetric hot rolling on texture, microstructure and magnetic properties in a non-grain oriented electrical steel [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 368: 342-352.
- [59] XU H, XU Y, HE Y, et al. Influence of hot rolling reduction rate on the microstructure, texture and magnetic properties of a stripcast Fe-6. 5wt% Si grain-oriented electrical steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 494;165755.
- [60] 张元祥,许云波,刘振宇,等.双辊薄带连铸对无取向硅钢织构 和磁性能的影响[J].材料热处理学报,2012,33(8),64-68. ZHANG Y X,XU Y B,LIU Z Y, et al. Effect of initial grains of twin-roll casting strip ontexture andmagnetic properties of a nonoriented electrical steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2012,33(8):64-68.
- [61] OUYANG G, CHEN X, LIANG Y, et al. Review of Fe-6.5 wt% Si high silicon steel—a promising soft magnetic material for sub-kHz application[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 481:234-250.
- [62] 鲁辉虎,刘海涛,宋红字,等.双辊薄带连铸取向硅钢的研究进展[J].功能材料,2015,46(增刊1):17-21.
  LUHH,LIUHT,SONGHY,et al. Development of grain-oriented silicon steel based on strip casting[J]. Journal of Functional Materials,2015,46(Suppl 1):17-21.
- [63] WECHSLER R. The status of twin-roll casting technology [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2023, 32(1):58-63.
- [64] ZU G Q, ZHANG X, ZHAO J, et al. Analysis of the microstructure, texture and magnetic properties of strip casting 4.5wt% Si non-oriented electrical steel [J]. Materials & Design, 2015, 85: 455-460.

- [65] LI H Z, LIU H T, LIU Z Y, et al. Characterization of microstructure, texture and magnetic properties in twin-roll casting high silicon non-oriented electrical steel [J]. Materials Characterization, 2014,88:1-6.
- [66] LIU H T, LIU Z Y, QIU Y Q, et al. Microstructure, texture and magnetic properties of strip casting Fe-6. 2wt% Si steel sheet[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212(9):1941-1945.
- [67] XU Y B, ZHANG Y X, WANG Y, et al. Evolution of cube texture in strip-cast non-oriented silicon steels [J]. Scripta Materialia, 2014, 87:17-20.
- [68] QUADIR M Z, DUGGAN B J. A microstructural study of the origins of γ recrystallization textures in 75% warm rolled IF steel [J]. Acta Materialia, 2006, 54(16):4337-4350.
- [69] 杨峰,赵驯峰,郑纪豹,等.38CrMoAl真空电磁感应快速渗氮动 力学研究[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2021,39(3): 85-91.

YANG F, ZHAO X F, ZHENG J B, et al. Investigation on the kinetics of rapid nitriding of 38CrMoAl steel under vacuum electromagnetic induction [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2021, 39(3):85-91.

基金项目:国家自然科学基金项目(51931002);中央高校基本科研业务 费专项资金(FRF-BD-23-01)

收稿日期:2023-06-16;修订日期:2023-12-08

通讯作者:李志超(1981一),男,副教授,博士,研究方向为先进金属材料加工制备及分析技术,联系地址:北京市海淀区北京科技大学科技楼 钢铁共性技术协同创新中心(100083),E-mail:lizhichao1225@163.com

(本文责编:高 磊)

**引用格式:**陈华,丁灿灿,胡斌,等. 铌微合金化和淬火速率对热成形钢组织与力学性能的影响[J]. 材料工程,2024,52(2):146-154. CHEN Hua,DING Cancan,HU Bin, et al. Effects of Nb microalloying and quenching rate on microstructure and mechanical properties of hot formed steels[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(2):146-154.

## 铌微合金化和淬火速率对热成形钢 组织与力学性能的影响

Effects of Nb microalloying and quenching rate on microstructure and mechanical properties of hot formed steels

> 陈 华,丁灿灿,胡 斌,罗海文\* (北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083) CHEN Hua,DING Cancan,HU Bin,LUO Haiwen\* (School of Metallurgical and Ecological Engineering,University of Science and Technology Beijing,Beijing 100083,China)

摘要:基于传统22MnB5钢设计了一种新型含Nb热成形钢,研究在不同淬火速率下Nb对热成形钢显微组织与力学性能的影响。新型Nb微合金化热成形钢与广泛应用的22MnB5商业钢种均经900℃保温3min的固溶处理后分别水淬和油淬至室温, 检测两种钢在两个淬火条件下的力学性能,并通过扫描电镜、背散射电子衍射仪、X射线衍射仪和透射电镜等分析合金组织。 结果表明:油淬时Nb微合金化热成形钢与22MnB5钢能发生较明显的自回火,但前者的屈服强度高于后者约130MPa,且伸 长率也略有改善,对强化机制的定量计算表明这是由于含Nb钢晶粒细化形成的细晶强化以及位错强化和沉淀强化的共同作 用;而在水淬条件下,两种钢的屈服强度与伸长率均相似,推测是由于冷却速率高抑制了自回火,使得马氏体相变产生的残余 应力成为影响屈服强度的主导因素,而当水淬样品在170℃回火减轻内应力后,此时含Nb钢屈服强度再次高于22MnB5钢。 关键词:Nb微合金化;热成形钢;力学性能;残余应力

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000179

**中图分类号:** TG142.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)02-0146-09

Abstract: A new type of Nb containing hot formed steel was designed based on traditional 22MnB5 steel, and the effect of Nb on the microstructure and mechanical properties of the hot formed steel at different quenching rates was studied. The new Nb microalloyed hot formed steel and the widely used 22MnB5 commercial steel were both subjected to solution treatment at 900 °C for 3 min, followed by water quenching and oil quenching to room temperature, respectively. The mechanical properties of the two steels were tested under two quenching conditions. And the alloy microstructure was analyzed by scanning electron microscope (SEM), backscattered electron diffraction (EBSD), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The results show that Nb microalloyed hot formed steel and 22MnB5 steel can undergo significant self tempering during oil quenching, but the yield strength of the former is about 130 MPa higher than that of the latter, and the elongation is also slightly improved. The quantitative calculations of the strengthening mechanism indicate that this is due to the fine grain strengthening formed by grain refinement of Nb containing steel, as well as the combined effect of dislocation strengthening and precipitation strengthening. Under water quenching conditions, the yield strength and elongation of both steels are similar, suggesting that the high cooling rate inhibits self tempering, making the residual stress generated by martensitic transformation the dominant factor affecting yield strength. When the water quenched sample is tempered at 170 °C to reduce internal stress, the yield strength of Nb containing steel is once again higher than that of 22MnB5 steel.

Key words: Nb microalloying; hot formed steel; mechanical property; residual stress

目前汽车行业面临的主要挑战包括提高燃油效 率,减少温室气体排放和增强汽车碰撞安全性[1-3]。汽 车制造过程中大量使用高强度钢,实现汽车的轻量化 是同时解决以上问题的有效途径。如钢板厚度每减 少0.5 mm,车身减重6%<sup>[4]</sup>。热成形钢因高强度和易 成形的优点在汽车上广泛应用,其中22MnB5钢是应 用最广泛的热成形钢钢种之一[5]。随着汽车行业对安 全性和轻量化要求的进一步提高,迫切需要开发出强 度和塑性更高的热成形钢进行升级换代。近年来,通 过添加微合金化元素改善热成形钢力学性能的技术 日趋受到关注<sup>[6-9]</sup>。但目前的研究大多关注在同一淬 火工艺下微合金化元素对热成形钢显微组织、强度和 氢脆的影响<sup>[8-11]</sup>,鲜有关于不同淬火工艺下微合金化 元素对热成形钢力学性能和显微组织影响的研究报 道。然而现有研究表明,淬火速率会显著影响马氏体 钢中第二相的析出和力学性能<sup>[12-14]</sup>。基于此,淬火速 率对微合金化热成形钢的影响机制还需要进一步的 探究。

本工作将传统22MnB5热成形钢成分优化后进行 Nb微合金化,研究水淬和油淬两种淬火工艺下Nb微 合金化热成形钢的组织与力学性能,并与22MnB5钢 进行对比,进一步探讨Nb微合金化对热成形钢力学 性能的影响机制。

## 1 实验材料与方法

本实验设计的Nb微合金化热成形钢(记为HNb) 与22MnB5钢的成分如表1所示,实验钢在22MnB5钢 的基础上进行 Nb 微合金化细化热成形钢的组织进而 改善热成形钢的力学性能,同时考虑Nb可与碳结合 形成碳化物降低淬透性,因此增加了Cr和Ni含量以 增强淬透性、改善强度和塑性。实验钢采用真空冶炼 并浇铸成铸坯,铸坯在1200℃均匀化退火1h后,热锻 成截面积为60 mm×100 mm的锻坯,终锻温度为 900℃,然后空冷至室温。锻坯加热至1200℃均匀化 退火1h,经8道次热轧至3mm厚度,终轧温度为 850℃,热轧后空冷至室温。热轧板经酸洗去除氧化 铁皮后,冷轧至1.6 mm厚度。冷轧板在马弗炉中加 热至 900 ℃,保温 3 min,然后分别在水与淬火油中淬 火模拟热成形工艺冷却过程,此外,部分水淬样品在 170 ℃保温 20 min(水淬+回火),模拟烘烤硬化过程。 冷轧板经过热处理后被制成25mm标距的标准拉伸 试样,在WDW-200C型拉伸机上进行拉伸测试,拉伸 速率为1mm/min,每种工艺下的力学性能测试3次, 实验结果取平均值。

样品经过标准磨抛后在体积分数为4%的硝酸酒 精溶液中浸泡 12~14 s,采用 JSM-6701F 型冷场发射 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的显微组织。样品 在体积分数为15%的高氯酸酒精溶液中电解抛光,电 压为 20 V, 抛光时间为 15 s, 采用背散射电子衍射 (EBSD)表征大角度晶界和相分布,使用配套的OIM 软件进行数据分析。采用 X 射线衍射仪(XRD)对制 备好的样品进行分析,计算样品的位错密度、半高宽 和晶格间距,根据(200),(220),(311),(200),和 (211)。衍射峰的积分强度计算了残余奥氏体的体积分 数。使用线切割机在淬火后的样品上切出0.3 mm的 薄片,减薄至40 μm以下,然后冲出直径为3 mm的小 圆片,利用电解双喷制取透射样品,在JEM-2200FS型 场发射透射电子显微镜(TEM)上观察析出相。通过 DIL805A/D热膨胀仪测量两种钢的相变温度,样品尺 寸为10mm×4mm×1.6mm,样品以5℃/s加热速率 加热至 900 ℃,然后保温 3 min 后立即以 40 ℃/s 冷却 速率冷却至室温,加热和冷却过程如图1所示,测得 22MnB5 钢和 HNb 钢的 A. 点 温 度 分 别 为 840 ℃与 824 ℃, M。点温度分别为 386 ℃与 375 ℃。

表1 HNb钢与22MnB5钢的实验成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of the HNb and 22MnB5 steels (mass fraction/%)

Steel	С	Si	Mn	Cr	Nb	Ni	В	Ti	Fe
HNb	0.24	0.26	1.31	0.46	0.036	0.28	0.0039	0.05	Bal
22MnB5	0.24	0.25	1.29	0.23	_	0.014	0.0037	0.04	Bal



图 1 HNb钢和22MnB5钢加热与冷却时的膨胀曲线 Fig. 1 Dilatation curves of HNb and 22MnB5 steels during heating and cooling

## 2 结果与分析

#### 2.1 实验结果

图 2(a) 和表 2 分别为水淬(W)、油淬(O) 与水 淬+回火(WT)三种热处理工艺下 HNb 钢和 22MnB5 钢的工程应力-应变曲线与力学性能数据。可以看出, 在相同的淬火方式下,HNb钢的抗拉强度(ultimate tensile strength,UTS)和总伸长率(total elongation, TE)都高于22MnB5钢。在油淬方式下,HNb钢的屈 服强度(yield strength,YS)比22MnB5钢高133 MPa, 而在水淬方式下,两种钢屈服强度相当,在水淬+回 火处理后,HNb钢的屈服强度又高于22MnB5钢。同 一种钢的水淬样品屈服强度和抗拉强度都大于油淬 样品。总体比较,HNb钢在油淬条件下的屈服强度为 1200 MPa,抗拉强度为1680 MPa,总伸长率为9.6%, 均优于传统22MnB5热成形钢。图2(b)为HNb钢水 淬和水淬+回火工艺下的真应力-应变拉伸曲线。对 比可知,HNb钢淬火态拉伸曲线表现出逐渐屈服过程 和更早偏离弹性阶段的现象,而淬火+回火态拉伸曲 线则表现出"整体屈服"和较迟偏离弹性阶段的 现象。



图 2 HNb钢与 22MnB5钢在不同工艺下的工程应力-应变曲线(a)以及 HNb钢淬火和回火态应力-应变曲线流动行为对比(b) Fig. 2 Engineering stress-strain curves of the HNb and 22MnB5 steels with different processes(a) and comparison of true stress-strain curve flow behavior between quenched and tempered HNb steel(b)

表 2 HNb 钢和 22MnB5 钢在不同工艺下的力学性能

1 able 2	Mechanical properties of FIND and 22MIDD
	steels with different processes

Samela	UTS/MD.	VS/MD.	TE/0/	Uniform
Sample	UIS/MPa	15/MPa	1 E/ 70	elongation/%
HNb-W	$1815 \pm 25$	$1373 \pm 12$	$6.9 \pm 0.4$	$3.2 \pm 0.2$
HNb-O	$1680\!\pm\!15$	$1200\!\pm\!13$	$9.6 \pm 0.3$	$5.1 \pm 0.4$
HNb-WT	$1750\!\pm\!20$	$1480\!\pm\!15$	$7.6 \pm 0.4$	$3.4 \pm 0.3$
22MnB5-W	$1705 \pm 22$	$1375 \pm 21$	$6.5 \pm 0.7$	$3.1 \pm 0.4$
22MnB5-O	$1610 \pm 25$	$1067 \pm 6$	$8.5 \pm 0.5$	4.3±0.2
22MnB5-WT	$1665 \pm 22$	$1420\!\pm\!13$	$7.2 \pm 0.2$	$3.3 \pm 0.4$

图 3 给出了 HNb 钢和 22MnB5 钢水淬与油淬样品 的微观组织 SEM 图,由图 3 可知,所有样品的组织为 全马氏体组织。在水淬条件下,HNb 钢的马氏体组织 光滑平整,且板条形貌不明显,如图 3(a)所示。而在 油淬条件下,HNb 钢的马氏体组织变得粗糙不平,而 且板条形貌变得更加明显,如图 3(b)所示。这可能是 因为油淬冷却速率比水淬低,马氏体自回火程度增加 的缘故<sup>[14-16]</sup>。图 3(c),(d)分别为 22MnB5 钢的水淬和 油淬样品,其组织形貌变化与 HNb 钢基本一致。图 4 (a),(b)分别为 HNb 钢水淬和油淬样品的 TEM 图片, 对比可知,两种淬火方式下钢中都有过渡性碳化物的 析出,这一结果已经得到证实<sup>[14]</sup>。不同的是,HNb 钢 油淬样品组织中析出的过渡性碳化物的数量更多且 尺寸更为粗大,图中箭头代表自回火过程中析出的过 渡性碳化物,这说明相比于水淬样品,油淬下的马氏体自回火程度更高。

图 5(a-1),(b-1)分别为采用 EBSD 技术得到的 22MnB5 钢和 HNb 钢油淬样品大角度晶界(highangle grain boundaries, HAGBs)分布图,对比可知, HNb 钢的大角度晶界密度更高。图中定义取向差 >15°的晶界为大角度晶界(黑线),所谓大角度晶界 (包括原奥氏体晶界、马氏体束界和马氏体块界)是指 对位错滑移运动起阻碍作用并能造成位错塞积的晶 界,因此大角度晶界通常被作为有效晶粒尺寸<sup>[17-18]</sup>。 图 5(a-2),(b-2)为采用线性截距法测得有效晶粒尺寸 统计分布图,测量获得22MnB5钢和HNb钢的有效晶粒 尺寸平均值分别为(1.4±0.6) μm和(1.1±0.5) μm,显 然,HNb钢的有效晶粒尺寸显著小于22MnB5钢。

图 6(a)为 HNb 钢和 22MnB5 钢水淬与油淬样品 的 X 射线衍射谱图,可以看出,所有试样都表现出明显 马氏体衍射峰。此外,HNb 钢油淬样品除了出现马氏 体衍射峰外,还出现了微弱奥氏体衍射峰,经计算残 余奥氏体体积分数为1.6%。同时通过 EBSD 技术检 测 HNb 钢油淬样品组织中还含有体积分数为1.8% 的残余奥氏体,如图 6(b)所示,这与 XRD 检测结果几 乎一致,进一步证实了残余奥氏体的存在。图 7(a)为 HNb 钢和 22MnB5 钢水淬与油淬样品(211)。晶面的衍 射峰,由图可知,同一种钢水淬样品的衍射峰半高宽



图 3 不同淬火工艺下的HNb钢和22MnB5钢微观组织SEM图 (a)HNb-W;(b)HNb-O;(c)22MnB5-W;(d)22MnB5-O Fig. 3 SEM images of microstructure in HNb and 22MnB5 steels with different quenching processes (a)HNb-W;(b)HNb-O;(c)22MnB5-W;(d)22MnB5-O



图 4 不同淬火工艺下的 HNb 钢微观组织 TEM 图 (a)HNb-W;(b)HNb-O Fig. 4 TEM images of microstructure in HNb steel with different quenching processes (a)HNb-W;(b)HNb-O

(full width at half maximum, FWHM)大于油淬。图7 (b)为HNb钢和22MnB5钢在两种淬火方式下不同晶 面的衍射峰半高宽大小,由图可知,对于同一种钢,随 着淬火速率的提高半高宽增加,根据文献报道<sup>[19-20]</sup>,位 错密度和残余应力的增加都会使半高宽增大。但可 以确定的是水淬样品的残余应力大于油淬样品,这是 因为水淬样品的自回火程度低<sup>[19]</sup>,导致淬火应力增加 进而使半高宽增大。在同一种淬火方式下,HNb钢的 半高宽大于22MnB5钢,这可能是因为HNb钢具有更 高的位错密度,Kennett等<sup>[21]</sup>研究表明淬火态马氏体钢 的位错密度随晶粒尺寸减小而增加(成分与实验钢相 近),而HNb钢具有更小的晶粒尺寸。图8(a)为HNb 钢和22MnB5钢水淬与油淬样品不同晶面的晶格间 距,可以看出,同一种钢水淬样品的晶格间距大于油 淬样品,则水淬样品的晶格应变((d<sub>hkl</sub>-d<sub>0</sub>)/d<sub>0</sub>,其中 d<sub>hkl</sub>是钢的(hkl)晶面的晶格间距,d<sub>0</sub>是无应力状态的 晶格间距)大于油淬样品。根据胡克定律可知,两种 钢水淬样品残余应力大于相应油淬样品<sup>[22]</sup>。采用 Williamson-Hall模型<sup>[23]</sup>计算两种钢水淬和油淬样品 的位错密度,结果如图8(b)所示,可知在同种淬火方 式下,HNb钢的位错密度高于22MnB5钢,而且两种 钢水淬样品的位错密度略高于相对应的油淬样品。



Fig. 5 HAGBs images(1) and HAGBs size statistical distribution images(2) of 22MnB5 and HNb steels under oil quenching condition (a)22MnB5 steel; (b)HNb steel



图 6 HNb 钢和 22MnB5 钢的 XRD 谱图(a)以及采用 EBSD 技术获得油淬下 HNb 钢的相分布图(b) Fig. 6 XRD patterns of HNb and 22MnB5 steels(a) and the phase distribution image of HNb steel after oil quenching(b)



Fig. 7  $(211)_{\alpha}$  diffraction peak(a) and FWHM of diffraction peaks on different crystal planes(b) of HNb and 22MnB5 steels under different quenching conditions





图 9(a)为 HNb 钢析出相的 TEM 图及能谱图。 从 TEM 图中可观察到平均尺寸约为 20 nm 的球形析 出相,黑色箭头表示析出物相,通过能谱分析可知析 出相应是(Nb,Ti)C,这与含 Nb 热成形钢析出相的形 貌及尺寸很相似<sup>[8,10,24]</sup>。利用 Thermo-Calc 9.0 热力 学平衡软件分别计算了不同温度下 22MnB5 钢中 TiC和 HNb 钢中(Nb,Ti)C 析出体积分数,如图 9(b) 所示。由于水淬和油淬冷却速率高,在淬火过程中 TiC和(Nb,Ti)C来不及析出,因此900℃未溶解的 (Nb,Ti)C体积分数代表淬火后的析出量。计算得 出900℃时HNb钢和22MnB5钢中分别析出体积分 数为0.156%的(Nb,Ti)C与0.112%的TiC,HNb钢 中的(Nb,Ti)C体积分数比22MnB5钢中的TiC高出 0.044%。



图 9 HNb钢析出相的 TEM 图与能谱图(a)以及通过 Thermo-Calc 计算的 HNb钢和 22MnB5钢中析出相的体积分数(b) Fig. 9 TEM image and energy spectrum of precipitation in HNb steel(a) and volume fraction of precipitation in HNb and 22MnB5 steels calculated by Thermo-Calc(b)

### 2.2 分析讨论

不同淬火方式下,两种钢的屈服强度差发生了变化,在油淬方式下,HNb钢与22MnB5钢的屈服强度 相差133 MPa,而在水淬方式下,这两种钢的屈服强度 相当,导致这一现象的原因可能是影响屈服强度的主 要因素发生了变化。以下分别对油淬和水淬方式下 屈服强度差变化的原因进行讨论。

一般来说,钢的屈服强度主要由固溶强化、细晶强化、析出强化、位错强化决定<sup>[10,25]</sup>。HNb钢与22MnB5钢的成分基本一致,在同种淬火方式下,固溶强化不会是导致屈服强度差异的因素。因此这里只

计算细晶强化、析出强化和位错强化。

细晶强化增量  $\sigma_g$ 可以用 Hall-Patch 公式来 计算<sup>[10]</sup>:

σ.

$$k_{\rm y} = k_{\rm y} d^{-1/2}$$
 (1)

式中: ky为 Hall-Patch 系数; d为实验钢的有效晶粒尺 寸(图5)。根据文献报道<sup>[18]</sup>可知,采用大角度晶界作 为有效晶粒尺寸时, ky值为210 MPa·µm<sup>1/2</sup>, HNb钢和 22MnB5钢细晶强化增量分别为200 MPa和177 MPa, 前者比后者高23 MPa。

钢中的析出强化增量 σ<sub>p</sub>一般认为由位错绕过第二 相颗粒而继续滑移所需额外应力,也就是 AshbyOrowan机制<sup>[10,25-26]</sup>,其计算公式为:

$$\sigma_{\rm p} = (0.538Gb\sqrt{V_{\rm f}}/X)\ln(X/2b) \qquad (2)$$

式中:G为剪切模量,取值为83 GPa<sup>[26]</sup>;b为Burgers矢量,取值为0.248 nm<sup>[10]</sup>; $V_f$ 为析出相的体积分数;X为析出相的尺寸。Nb微合金化使得HNb钢析出更多的(Nb,Ti)C析出相,HNb钢析出相的体积分数比22MnB5钢高0.044%(图9(b)),由此可得,HNb钢比22MnB5钢产生的析出强化增量高出43 MPa。

位错强化增量 od可以用式(3)表示<sup>[10,27]</sup>:

$$\sigma_{\rm d} = M \alpha G \boldsymbol{b} \sqrt{\rho} \tag{3}$$

式中:*M*为 Taylor 因子,取值为3;α为常数,取值为 0.24<sup>[10,28]</sup>;ρ为位错密度(图8(b))。通过计算得出油 淬下的 HNb 钢和22MnB5 钢位错强化增量分别为 832 MPa和752 MPa,前者比后者高80 MPa。

对HNb钢与22MnB5钢这三部分强化增量直接线 性叠加,计算得出油淬后HNb钢的屈服强度比22MnB5 钢高146 MPa,这与两种钢油淬后实验屈服强度的差 距(133 MPa)非常接近。这说明HNb钢和22MnB5钢 油淬后的屈服强度的区别主要是细晶强化、沉淀强化 和位错强化的共同作用。

而水淬条件下,HNb钢和22MnB5钢的屈服强度 差按照式(1)~(3)计算也应当在133 MPa左右,但是 实际两种钢屈服强度相当(表2)。这表明两种钢水淬 后影响屈服强度的主要因素发生变化。众所周知,马 氏体相变会产生内应力(对于薄板,内应力主要由奥 氏体向马氏体相变过程中产生的,即相变残余应 力<sup>[19]</sup>)。Hutchinson等<sup>[29]</sup>研究表明淬火态马氏体钢中 残余应力分量与外加载荷对齐的区域,在加载时有利 于先屈服,而非对齐区域则后屈服,这解释了淬火态 马氏体钢拉伸曲线逐渐屈服的过程。Hutchinson等<sup>[19]</sup> 还研究表明水淬过程中奥氏体转变为马氏体后会产 生相变残余应力,这种残余应力对施加载荷过程中的 马氏体钢的屈服行为起主导作用,其板条大小与碳分 布的影响则很小。由此推测,导致两种钢水淬条件下 屈服强度相当的原因很可能是相变残余应力增加的 缘故。HNb钢与22MnB5钢水淬后的半高宽明显高 于油淬(图7(b)),这很可能是组织中残余应力增加的 缘故[19-20],因为水淬冷速大于油淬,自回火程度低,导 致相变残余应力增加,进而使半高宽增大。这可从两 种钢水淬样品的晶格间距大于油淬样品中得到证实 (图 8(a)),因为晶格间距越大晶格应变就越大进而残 余应力越大[22]。基于此,相比于油淬,水淬样品的残 余应力更高,对屈服行为的影响更加显著。本实验相 变残余应力主要受 $M_s$ 点和冷却速率的影响<sup>[30]</sup>,HNb 钢与 22MnB5钢的成分相近, *M*<sub>s</sub>点仅相差 11 ℃, 在冷 速较高的水淬条件下, 因*M*<sub>s</sub>造成自回火程度差别不会 显著, 即水淬条件下两种钢的残余应力相差不大。因 此, 水淬后两种钢屈服强度相当的原因更多的是相变 残余应力影响, 而非细晶、沉淀和位错的共同作用。 为了进一步证实水淬条件下相变残余应力对屈服强 度的影响, 对 HNb 钢和 22MnB5 钢水淬试样进行 170 ℃回火去残余应力, 然后进行拉伸实验, 结果表 明, 去应力回火后 HNb 钢的屈服强度比 22MnB5 钢高 出 60 MPa, 与油淬方式下出现相同的现象, 而且拉伸 曲线由逐渐屈服过程转变成"整体屈服"(图 2(b)), 这 些现象进一步证实了实验钢中存在相变残余应力并 显著影响钢的屈服行为<sup>[19,30]</sup>。

两种淬火方式下,HNb钢的总伸长率都优于 22MnB5钢(图2(a)和表2)。对于水淬下,主要是因为 HNb钢晶粒细化改善了塑性<sup>[31-32]</sup>。而对于油淬下, HNb钢塑性改善主要有以下两方面原因:(1)晶粒细 化;(2)HNb钢油淬后产生较多残余奥氏体(图6)。这 是因为HNb钢中更多的Ni和Cr元素,有利于残余奥 氏体的形成,同时Vercruysse等<sup>[33]</sup>的研究结果表明, Nb的加入细化了晶粒,提高了奥氏体的稳定性,增加 了残余奥氏体体积分数。

## 3 结论

(1)Nb 微合金化热成形钢(HNb 钢)在油淬条件 下具有良好的力学性能,屈服强度为1200 MPa,抗拉 强度为1680 MPa,总伸长率为9.6%,均优于传统 22MnB5热成形钢。

(2)淬火速率高产生的相变残余应力影响 Nb 微 合金化热成形钢的屈服强度。在油淬方式下,相比于 22MnB5钢, HNb 钢的屈服强度增加了 133 MPa,这 是细晶、位错和析出强化共同作用的结果。而在水淬 方式下,冷却速率高造成自回火程度低,马氏体相变 残余应力增大,成为影响屈服强度的主导因素,导致 水淬后 HNb 钢的屈服强度与 22MnB5 钢相当。去应 力回火后由于残余应力释放, HNb 钢的屈服强度比 22MnB5 钢高出 60 MPa。

(3)与22MnB5钢相比,HNb钢油淬样品马氏体 组织的亚结构更细小,且组织中存在少量的残余奥氏 体,两者使得HNb钢塑性略有改善。

#### 参考文献

[1] 王亚东.汽车用高强度钢热成型技术[J].时代汽车,2018(5):7-8.
 WANG Y D. Hot forming technology of high strength steel for au-

tomobile[J]. Auto Time, 2018(5): 7-8.

- [2] 金学军,龚煜,韩先洪,等.先进热成形汽车钢制造与使用的研究 现状与展望[J].金属学报,2020,56(4):411-428.
   JING X J, GONG Y, HAN X H, et al. A review of current state and prospect of the manufacturing and application of advanced hot stamping automobile steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56 (4):411-428.
- [3] 李伟.汽车车身中高强度钢热成形技术的应用[J].时代汽车, 2020(19):136-137.

LI W. Application of hot forming technology for high strength steel in automobile body[J]. Auto Time, 2020(19):136-137.

- [4] 张磊峰,宋仁伯,赵超,等.新型汽车用钢——低密度高强韧钢的研究进展[J].材料导报,2014,28(19):111-118.
  ZHANG L F, SONG R B, ZHAO C, et al. Research progress of new automotive steel—low-density high strength-toughness steel
  [J]. Materials Review,2014,28(19):111-118.
- [5] 康华伟.现代汽车用钢特点及发展趋势分析[J].山东冶金, 2015,37(3):22-24.

KANG H W. Analysis of the characteristics and development trend of modern automobile steel[J]. Shandong Metallurgy, 2015, 37(3):22-24.

- [6] 路洪洲,赵岩,冯毅,等. 铌微合金化热成形钢的最新进展[J]. 汽车工艺与材料,2021(4):23-32.
  LUHZ,ZHAOY,FENGY,et al. Latest progress of Nb microalloying hot-formed steel[J]. Automobile Technology & Material, 2021(4):23-32.
- [7] 宋扬,刘丽华,张中武. 钛微合金化低碳钢的研究进展[J]. 材料 导报,2021,35(15):15175-15182.
  SONG Y,LIU L H,ZHANG Z W. Research progress on the titanium microalloyed low carbon steels[J]. Materials Reports, 2021, 35(15):15175-15182.
- [8] JO M C, YOO J, KIM S, et al. Effects of Nb and Mo alloying on resistance to hydrogen embrittlement in 1.9 GPa-grade hotstamping steels [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 789:139656.
- [9] 刘安民,冯毅,赵岩,等. 铌钒微合金化对 22MnB5热成形钢显微 组织与性能的影响[J]. 机械工程材料,2019,43(5):34-37.
   LIUAM,FENGY,ZHAOY, et al. Effect of niobium and vanadium micro-alloying on microstructure and property of 22MnB5 hot press forming steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2019,43(5):34-37.
- [10] CHEN W, GAO P, WANG S, et al. Strengthening mechanisms of Nb and V microalloying high strength hot-stamped steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 797:140115.
- [11] MURUGESAN D, DHUA S K, KUMAR S, et al. Development of hot stamping grade steel with improved impact toughness by Nb microalloying[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(9): 16887-16892.
- [12] MU Y, WANG B, ZHOU J, et al. Influences of hot stamping parameters on mechanical properties and microstructure of 30MnB5 and 22MnB5 quenched in flat die [J]. Journal of Central South University, 2018, 25(4): 736-746.
- [13] NISHIBATA T, KOJIMA N. Effect of quenching rate on hard-

ness and microstructure of hot-stamped steel[J]. Journal of Alloys and Compounds,2013,577(Suppl 1):549-554.

- [14] CHANG Z, LI Y, WU D. Enhanced ductility and toughness in 2000 MPa grade press hardening steels by auto-tempering [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 784:139342.
- [15] LIANG J, LU H, ZHANG L, et al. A 2000 MPa grade Nb bearing hot stamping steel with ultra-high yield strength [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 801: 140419.
- [16] JÄRVINEN H, ISAKOV M, NYYSSÖNEN T, et al. The effect of initial microstructure on the final properties of press hardened 22MnB5 steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016,676:109-120.
- [17] LUO H, WANG X, LIU Z, et al. Influence of refined hierarchical martensitic microstructures on yield strength and impact toughness of ultra-high strength stainless steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 51:130-136.
- [18] ZHOU T, LU J, HEDSTRÖM P. Mechanical behavior of fresh and tempered martensite in a CrMoV-alloyed steel explained by microstructural evolution and strength modeling [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(10): 5077-5087.
- [19] HUTCHINSON B, BATE P, LINDELL D, et al. Plastic yielding in lath martensites—an alternative viewpoint[J]. Acta Materialia, 2018, 152:239-247.
- [20] WANG L Y, WU Y X, SUN W W, et al. Strain hardening behaviour of as-quenched and tempered martensite [J]. Acta Materialia, 2020, 199:613-632.
- [21] KENNETT S C, KRAUSS G, FINDLEY K O. Prior austenite grain size and tempering effects on the dislocation density of low-C Nb-Ti microalloyed lath martensite [J]. Scripta Materialia, 2015,107:123-126.
- [22] TOMOTA Y, LUKÁŠ P, NEOV D, et al. *In situ* neutron diffraction during tensile deformation of a ferrite-cementite steel [J]. Acta Materialia, 2003, 51(3):805-817.
- [23] SHINTANI T, MURATA Y. Evaluation of the dislocation density and dislocation character in cold rolled type 304 steel determined by profile analysis of X-ray diffraction[J]. Acta Materialia, 2011,59(11):4314-4322.
- [24] 张正延,孙新军,雍岐龙,等.Nb-Mo微合金高强钢强化机理及 其纳米级碳化物析出行为[J].金属学报,2016,52(4):410-418. ZHANG Z Y, SUN X J, YONG Q L, et al. Precipitation behavior of nanometer-sized carbides in Nb-Mo microalloyed high strength steel and its strengthening mechanism[J]. Acta Metallurgica Sinica,2016,52(4):410-418.
- [25] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.
   YONG Q L. The second phase in iron and steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2006.
- [26] 韩荣,刘洪喜,尉文超,等. Ti-V-Mo微合金化22MnB5钢中析 出相及其强化作用[J]. 钢铁,2022,57(2):127-138.
  HAN R, LIU H X, YU W C, et al. Precipitates and their strengthening in Ti-V-Mo microalloyed 22MnB5 steel[J]. Iron &. Steel,2022,57(2):127-138.
- [27] WANG Y, SUN J, JIANG T, et al. A low-alloy high-carbon martensite steel with 2.6 GPa tensile strength and good ductility

[J]. Acta Materialia, 2018, 158: 247-256.

- [28] HUANG M, RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO P E J, BOUAZIZ O, et al. Modelling strength and ductility of ultrafine grained BCC and FCC alloys using irreversible thermodynamics [J]. Materials Science and Technology, 2013, 25(7):833-839.
- [29] HUTCHINSON B, LINDELL D, BARNETT M. Yielding behaviour of martensite in steel[J]. ISIJ International, 2015, 55(5): 1114-1122.
- [30] MAGEE C, DAVIES R. On the volume expansion accompanying the fcc to bcc transformation in ferrous alloys[J]. Acta Metallurgica, 1972, 20(8): 1031-1043.
- [31] 万响亮,李光强,周博文,等.奥氏体不锈钢晶粒细化对形变机 制和力学性能的影响[J].材料工程,2016,44(8):29-33.
   WAN X L,LIG Q,ZHOU B W, et al. Effect of grain refinement on deformation mechanism and mechanical properties of austenitic stainless steel[J]. Journal of Materials Engineering,2016,44(8):

29-33.

- [32] WEI X, CHAI Z, LU Q, et al. Cr-alloyed novel press-hardening steel with superior combination of strength and ductility[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 819:141461.
- [33] VERCRUYSSE F, CELADA-CASERO C, LINKE B M, et al. The effect of Nb on the strain rate and temperature dependent behaviour of quenching & partitioning steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 800:140293.

## 基金项目:国家自然科学基金项目(51831002,51904028)

收稿日期:2022-03-07;修订日期:2023-11-09

通讯作者:罗海文(1972—),男,教授,博士,主要从事先进钢铁材料的 制备与研究,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学冶金 生态楼514室(100083),E-mail:luohaiwen@ustb.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)

引用格式: 唐鹏钧, 闫泰起, 陈冰清, 等. 固溶处理对激光选区熔化 AlSi10Mg 合金显微组织、拉伸性能和残余应力的影响[J]. 材料工程, 2024, 52(2):155-163.

TANG Pengjun, YAN Taiqi, CHEN Bingqing, et al. Effect of solid solution treatment on microstructure, tensile properties and residual stress of selective laser melted AlSi10Mg alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):155-163.

# 固溶处理对激光选区熔化 AlSi10Mg 合金显微组织、拉伸性能和残余 应力的影响

Effect of solid solution treatment on microstructure, tensile properties and residual stress of selective laser melted AlSi10Mg alloy

> 唐鹏钧<sup>1,2</sup>, 闫泰起<sup>1</sup>, 陈冰清<sup>1\*</sup>, 郭绍庆<sup>1</sup>, 李沛勇<sup>1,2</sup> (1中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 北京市先进 铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095) TANG Pengjun<sup>1,2</sup>, YAN Taiqi<sup>1</sup>, CHEN Bingqing<sup>1\*</sup>, GUO Shaoqing<sup>1</sup>, LI Peiyong<sup>1,2</sup> (1 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2 Beijing Engineering Research Center of Advanced Aluminum Alloys and Applications, Beijing 100095, China)

摘要:利用光学显微镜、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、拉伸实验和拉曼光谱仪研究固溶处理对激光选区熔化 AlSi10Mg合金的显微组织、拉伸性能和残余应力的影响规律。结果表明:沉积态合金组织细小,强度较高,但存在明显 的各向异性和较大的残余拉应力。直接人工时效后,抗拉强度和屈服强度均明显提升,但熔池和共晶硅的形貌与沉积态 合金基本相同。固溶处理可以显著改善组织和拉伸性能的各向异性,彻底消除残余拉应力,但导致组织粗化,合金的抗 拉强度和屈服强度仅为沉积态的50%左右。在固溶处理的基础上进行人工时效,合金的组织特征、各向异性和残余应力 情况无明显变化,抗拉强度和屈服强度分别达到330 MPa和270 MPa,断后伸长率约为10%~11%。人工时效后强度的 提升主要得益于GP区的析出。

关键词:激光选区熔化;AlSi10Mg合金;固溶处理;显微组织;拉伸性能;残余应力 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000381

**中图分类号:** TG146.2<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0155-09

Abstract: The influence of solid solution treatment on microstructure, tensile properties and residual stress of AlSi10Mg alloy prepared by selective laser melting was investigated by optical microscope, field emission scanning electron microscope, transmission electron microscope, tensile tests and Raman spectrometer. The results indicate that the as-built alloy has a fine microstructure and high strength, but there is obvious anisotropy and significant residual tensile stress. Both the ultimate tensile strength and the yield strength can be improved significantly by direct artificial aging treatment for as-built alloy. However, the morphologies of molten pools and eutectic silicon of aged alloy are as basically same as that of as-built alloy. The solid solution treatment can remarkably improve the anisotropy of microstructure and tensile property, and completely eliminate the residual tensile stress. Meanwhile, it also leads to structural coarsening, resulting in the ultimate tensile strength and yield strength are only about 50% of as-built alloy. For the solid solution treated alloy, there is no obvious change of microstructure, anisotropy and residual stress after artificial aging treatment. The ultimate tensile strength and yield strength reach 330 MPa and 270 MPa respectively, with the elongation after fracture about 10%-11%. The improvement of strength

after artificial aging treatment is attributed to the precipitation of GP zone.

**Key words**: selective laser melting; AlSi10Mg alloy; solid solution treatment; microstructure; tensile property; residual stress

近年来,以激光选区熔化(selective laser melting, SLM)为代表的激光增材制造技术在航空装备的研发 与制造中得到广泛应用,实现了航空钛合金、高温合 金、铝合金等金属构件的成形<sup>[1]</sup>。目前,激光选区熔化 铝合金的应用以 Al-Si 系合金为主, 如 AlSi10Mg, AlSi7Mg, AlSi12等。这类合金的成分接近共晶点, 固-液温度范围较窄,具有良好的液态流动性,不存在 热裂倾向,能够满足激光选区熔化工艺的需要,可以 实现薄壁、多孔、中空等复杂结构的成形。由于激光 选区熔化过程的冷却速率高,沉积态合金的晶粒细 小,且大多合金元素固溶于铝基体中,形成了过饱和 铝固溶体[2]。故在细晶强化和固溶强化的作用下,沉 积态 Al-Si系合金的室温抗拉强度可接近甚至超过 500 MPa<sup>[3-5]</sup>。然而,在高冷却速率、高温度梯度和循 环热传导等因素的作用下,沉积态合金通常存在较高 的残余应力,对材料的疲劳性能或抗应力腐蚀性能 产生不利影响[6]。因此,现阶段激光选区熔化铝合 金需要在250~300℃范围内进行去应力退火处理。 Rosenthal 等<sup>[7]</sup>研究了不同退火温度对激光选区熔化 AlSi10Mg合金组织性能和残余应力的影响,结果显 示,300℃退火后合金的残余应力下降幅度约50%。 Wang 等<sup>[8]</sup>在 300 ℃对激光选区熔化 AlSi7Mg 合金进 行3h的去应力退火,并研究了退火前后的残余应力。 结果显示,退火后的残余应力下降了约88%。可以看 出,采用去应力退火处理可以一定程度地降低激光选 区熔化铝合金沉积态的残余应力,但无法达到消除残 余应力的目的。与此同时,在退火过程中激光选区熔 化Al-Si系合金通常会发生Si相的粗化长大,从而导 致强度下降<sup>[9]</sup>。因此,针对激光选区熔化Al-Si系合金 探索一种新的热处理制度以达到有效消除残余应力 的同时获得较高的强度成为国内外研究的趋势之一。 本课题组<sup>[10]</sup>对固溶-时效处理后激光选区熔化 AlSi7MgTi合金的组织性能及残余应力进行研究,结 果发现,固溶-时效处理可以有效消除沉积态合金的残 余应力,同时屈服强度可以保持与沉积态合金相当的 水平。

现阶段,国内外也已开展了激光选区熔化 AlSi10Mg合金的固溶处理和固溶-时效处理研究,着 重对热处理前后组织性能演变进行了报道。Takata 等<sup>[11]</sup>研究了AlSi10Mg合金沉积态和固溶态(530℃/ 6h+水冷)的组织与性能。结果显示,沉积态合金的 抗拉强度最高,达到了475 MPa左右;固溶处理后抗 拉强度明显下降,仅有269 MPa。Girelli等<sup>[12]</sup>研究了 AlSi10Mg合金沉积态与固溶-时效处理态的显微组织 及室温拉伸性能。结果发现,采用540 ℃/1 h-180 ℃/ 2h的固溶-时效处理制度后,合金水平方向和竖直方 向的抗拉强度分别由沉积态的450 MPa和482 MPa 降至 332 MPa和 299 MPa。说明对沉积态合金进行固 溶处理或固溶-时效处理均会导致强度显著降低。在 国内,余开斌等<sup>[13]</sup>研究了固溶处理和固溶-时效处理 后激光选区熔化 AlSi10Mg 合金的室温拉伸性能。结 果显示,沉积态合金的强度最高,超过500 MPa,不同 热处理后合金的抗拉强度出现不同程度的下降。其 中,固溶态(540℃/4h+水冷)的抗拉强度最低(约 380 MPa), 固溶-时效态(540 ℃/4 h-180 ℃/12 h)的抗 拉强度相比固溶态略有提高(约420 MPa)。王悦等<sup>[14]</sup> 也研究发现固溶处理(540 ℃/1 h)后激光选区熔化 AlSi10Mg合金的强度明显下降,仅为246 MPa;结合 人工时效处理(130 ℃/4 h),抗拉强度略有提升,但仍 低于 300 MPa。由此可见,目前国内外开展了固溶处 理和固溶-时效处理后激光选区熔化 AlSi10Mg 合金 的组织与性能研究,但大多数的固溶处理或固溶-时效 处理均沿用传统铸造 Al-Si-Mg 合金的固溶温度 (530~540 ℃)或固溶处理时间(4~6 h)。由于激光选 区熔化 AlSi10Mg 合金沉积态的组织细小,且已属于 过饱和固溶体<sup>[2]</sup>,与传统铸造Al-Si-Mg合金的组织状 态存在显著差异。故对激光选区熔化 AlSi10Mg 合金 而言,固溶处理发挥的作用应有所不同,直接沿用传 统铸造铝合金的固溶处理或固溶-时效处理参数是不 合理的。另外,固溶处理或固溶-时效处理对激光选区 熔化AlSi10Mg合金残余应力影响的研究鲜见报道。 因此有必要对激光选区熔化 AlSi10Mg 合金的固溶处 理开展研究,掌握固溶处理对合金组织、性能和残余 应力的影响规律,为丰富激光选区熔化AlSi10Mg合 金热处理体系提供支持。

## 1 实验材料与方法

#### 1.1 材料制备

激光选区熔化所用 AlSi10Mg 合金粉末的名义成 分为 Al-10Si-0.35Mg,采用气雾化工艺制备而成。利 用电感耦合等离子体原子发射光谱法测试粉末各主 元素和杂质元素的含量,利用氧氮分析仪测试氧含量,如表1所示。可以看出,粉末中Si和Mg元素均在 名义成分附近;杂质元素中,除含有0.034%(质量分数,下同)的Fe和0.07%的O外,其他杂质元素的含 量均低于0.01%。

表1 AlSi10Mg合金粉末的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of AlSi10Mg alloy powders

(mass fraction/%)

Si	Mg	Fe	Cu	Ti	Mn	Zn	0	Al
10	0.34	0.034	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.07	Bal

利用上述粉末,在BLT-310型激光选区熔化设备 上采用棋盘扫描策略进行成形,激光束逐层旋转67°。 激光选区熔化过程中,设定激光器的功率为350W,扫 描速率为1100 mm/s,搭接间距为0.14 mm,铺粉层厚 为30 μm。成形后选取部分试棒按表2进行热处理。

表 2 试	,样状态及	对应的	热处理	过程
-------	-------	-----	-----	----

 
 Table 2
 Status of samples and corresponding heat treatment process

Status	Heat treatment process
As-built	
Aging	160 °C/6 h, air cooling
Solid solution	515 °C/1 h, water quenching
Т6	515 °C/1 h, water quenching $+170$ °C/6 h, air cooling

#### 1.2 显微组织观察和性能测试

从沉积态和热处理态合金试棒上切取厚度约 5 mm的试块,先后利用砂纸和金刚石抛光剂进行研磨 与抛光,再用Keller试剂(HNO3:HCl:HF:H2O=5:3: 2:190,体积比)对抛光后的金相试样进行腐蚀,持续 10~15 s。利用 Leica DM 4000 型光学显微镜观察各 状态合金的金相组织;采用FEI Nano 450型场发射扫 描电子显微镜观察显微组织和拉伸断口形貌,结合 EDX 光谱仪(energy-dispersive X-ray spectroscopy)对 显微组织中元素的分布进行分析。利用电火花加工 切取时效态和T6态合金透射电镜观察用的试片,厚 度约0.5 mm。试样的制备过程如下:依次采用400<sup>#</sup>, 800<sup>#</sup>, 1200<sup>#</sup>砂纸磨至厚度 30~50 μm; 再利用 Gatan Model 695 PIPS II 型离子减薄仪进行减薄,参数为: 离子束能量5 keV,角度±8°,形成初始孔洞后调整离 子束能量至4 keV,角度±6°,继续减薄并扩大孔洞;减 薄过程采用液氮冷却。在FEI Tecnai G2 F20型透射 电子显微镜上观察合金晶粒内部的显微组织及析出 相形貌,实验电压为200 kV,利用Gatan DigitalMicrograph软件对透射电镜形貌照片进行处理和分析。不同状态的合金分别取XY方向和Z方向(图1)的室温 拉伸试棒,数量各2件;加工成直径5mm的标准圆形 拉伸试样,按照GB/T 228.1—2010在AG-IS250kN 型万能材料试验机上进行室温拉伸性能测试。采用 Jobin Yvon HR800型拉曼光谱仪测试各状态合金Si 相的拉曼光谱,测试所用的激光波长为532nm。最后 利用Origin 2018软件对拉曼光谱曲线进行基线校正 和拟合,拟合曲线类型为Lorentz;通过对比不同状态 合金中Si相的拉曼光谱曲线分析残余应力情况。



Fig. 1 Sketch map of tensile specimens

## 2 结果与分析

#### 2.1 显微组织

图 2 为不同状态激光选区熔化 AlSi10Mg 合金的 金相组织形貌。观察发现,沉积态合金平行于成形方 向的组织呈现出"鱼鳞状"熔池逐层堆叠的形貌,垂直 于成形方向的组织中熔池相互交织,表现出明显的组 织各向异性,如图2(a-1),(a-2)所示。其中,熔池内部 组织均匀、细小,熔池边界附近的组织则相对粗大。 分析认为,激光选区熔化成形铝合金的这种典型组织 及各向异性特征与激光选区熔化成形特点有关[15]。 由于在激光选区熔化成形过程中冷却速率高达10%~ 10<sup>8</sup> K/s<sup>[16]</sup>,故有利于形成均匀、细小的组织。时效处 理后,合金中的熔池形貌及各向异性特征与沉积态合 金类似,未见显著变化,如图2(b-1),(b-2)所示。这 说明时效处理的温度较低、时间较短,难以对熔池形 貌产生显著的影响。经固溶处理后,合金的金相组织 中只观察到均匀分布于铝基体中的黑色颗粒,未见到 沉积态合金中的熔池形貌特征;且平行于成形方向与 垂直于成形方向的组织形貌相同,如图2(c-1),(c-2) 所示。表明固溶处理可消除沉积态合金中的熔池形 貌及组织的各向异性。研究结果显示[17-18],固溶处理 会促使沉积态合金中的网状共晶硅粗化长大为Si颗粒,故这些黑色颗粒可能为Si颗粒,可结合能谱进行分析确认。在此基础上继续进行时效处理,可以看出

T6态合金的金相组织形貌与固溶态的基本相同,也是 由均匀分布于基体中的黑色颗粒组成,如图2(d-1), (d-2)所示。



图 2 激光选区熔化 AlSi10Mg 合金平行于成形方向(1)与垂直于成形方向(2)的金相组织形貌 (a)沉积态;(b)时效态;(c)固溶态;(d)T6态

Fig. 2 OM morphologies parallel to the building direction(1) and perpendicular to the building direction(2) of AlSi10Mg alloys prepared by SLM (a)as-built;(b)aging;(c)solid solution;(d)T6

图 3 为不同状态激光选区熔化 AlSi10Mg 合金的 扫描电镜照片。可以看出,沉积态合金主要由铝基体 和网状共晶硅组成。通过对比不同区域组织中共晶 硅的网格尺寸大小,可以将该组织大致分为三部分: 熔池内部、熔池边界和热影响区,如图3(a)所示。其中,熔池边界区域的共晶硅网格和网格节点处的共晶 硅尺寸较大;熔池内部区域的共晶硅网格和网格节点 处的共晶硅尺寸较小;热影响区内的共晶硅呈断续分 布,共晶硅的尺寸与熔池内部基本相同。研究表 明<sup>[2,19]</sup>,由于激光选区熔化过程中熔池内部与熔池边 界附近组织的凝固条件差异,导致熔池内部组织更为 细小,熔池边界组织则相对粗大;热影响区的共晶硅 组织则是受到热传导的影响而演变成为断续分布的 共晶硅颗粒。人工时效处理后,合金中网状共晶硅形 貌依然存在;根据网状共晶硅的网格尺寸仍可识别出 熔池边界、熔池内部和热影响区,如图3(b)所示。对 比观察图3(a),(b)可以看到,在沉积态与时效态合金 中仍然存在完整的网状共晶硅组织,熔池边界、熔池 内部和热影响区也容易通过共晶硅的形貌进行识别, 表明人工时效处理对沉积态合金的熔池及网状共晶 硅没有显著影响。固溶处理后,网状共晶硅的形貌完 全消失,合金中发现了块状颗粒相和针状相,见图 3 (c)。T6处理后,合金中也存在块状颗粒相和针状相 (图 3(d)),其形貌、尺寸与固溶态的基本相同。采用 EDX对T6态合金显微组织的元素面分布进行分析, 结果如图4所示。可以看出,块状颗粒相处Si元素偏 聚、A1元素贫乏,表明该颗粒为Si相;针状相处富含 Fe元素,说明其为含Fe的杂质相。研究表明,固溶 处理后形成的这种针状相通常为具有单斜结构的 β-Al<sub>5</sub>FeSi相<sup>[18]</sup>。



图 3 激光选区熔化 AlSi10Mg 合金的扫描电镜照片 (a)沉积态;(b)时效态;(c)固溶态;(d)T6态 Fig. 3 SEM photographs of AlSi10Mg alloys prepared by SLM (a)as-built;(b)aging;(c)solid solution;(d)T6

通过对比不同状态合金的显微组织形貌可以发 现,时效处理温度较低(160~170℃),难以对沉积态合 金中的熔池形貌和网状共晶硅产生明显影响,也不会 导致固溶态合金中块状 Si颗粒及针状富 Fe相的尺寸 和形貌产生显著变化。相比之下,固溶处理的温度高 (515℃),不仅会破坏沉积态合金中网状共晶硅组织 的完整性,促使其粗化长大成 Si颗粒;同时还会彻底 消除该状态合金中"鱼鳞状"熔池的叠层组织形貌及 组织各向异性。此外,由于合金中不可避免地存在少 量 Fe元素,在固溶处理过程中还会导致针状富 Fe相 的生成。因此,固溶处理过程中显微组织的变化将会 对合金的力学性能及其各向异性与残余应力产生显 著影响。

#### 2.2 室温拉伸性能

图 5 为不同状态激光选区熔化 AlSi10Mg 合金的 室温拉伸性能。结果显示,沉积态合金 XY 方向与 Z 方向的抗拉强度(R<sub>m</sub>)相差不大,分别约为 480 MPa 和 470 MPa;但两个方向的屈服强度(R<sub>p0.2</sub>)和断后伸长 率(A)却存在明显的各向异性,其中 XY 方向的屈服 强度接近 300 MPa,断后伸长率超过 8%;而 Z 方向的 屈服强度和断后伸长率明显较低,分别约为 250 MPa 和 5%。直接人工时效处理后,合金的抗拉强度和屈 服强度明显提升,断后伸长率随之略微下降。其中, XY 方向与 Z 方向的抗拉强度均达到了 500 MPa左右;



图 4 T6态激光选区熔化 AlSi10Mg 合金 EDX 元素分布图 Fig. 4 EDX elemental mapping of T6-treated AlSi10Mg alloy prepared by SLM

而屈服强度和断后伸长率的各向异性依然存在,XY 方向的屈服强度和断后伸长率较高,分别为340 MPa 和7%左右;Z方向的屈服强度和断后伸长率较低,约 为300 MPa和4%。可以看出,对沉积态合金直接进 行人工时效,可以显著提升其抗拉强度和屈服强度, 断后伸长率仅略微下降。



图 5 激光选区熔化 AISi10Mg 合金的室温拉伸性能 Fig. 5 Room temperature tensile properties of AlSi10Mg alloys prepared by SLM

对沉积态合金进行固溶处理后,抗拉强度和屈服 强度均显著下降,不存在明显的各向异性。此时,抗 拉强度和屈服强度分别约为260 MPa和150 MPa,仅 为沉积态合金的50%左右;断后伸长率则显著提升, 达到了17%~20%。在此基础上进行人工时效,T6态 合金的抗拉强度和屈服强度均得到提升,分别约为 330 MPa和270 MPa,断后伸长率调整至10%~11%, 基本消除了室温拉伸性能的各向异性。与沉积态合 金相比,T6态合金的抗拉强度约为前者的70%,XY 方向的屈服强度降低了约20 MPa,但Z方向的屈服强 度却提高了20 MPa,断后伸长率提升了25%~50%, 各项性能均表现出较好的各向同性。结合显微组织结 果分析认为,固溶态和T6态合金拉伸性能的各向同性 得益于固溶处理消除了沉积态合金组织的各向异性。

#### 2.3 断口形貌

图 6 为不同状态激光选区熔化 AlSi10Mg 合金的 拉伸断口形貌。结果显示,沉积态和时效态合金的拉 伸断口均存在细小撕裂棱,撕裂棱的宽度仅为0.4 μm 左右。撕裂棱反映了拉伸载荷作用下裂纹的扩展路 径,可以看出,两种状态下合金均未呈现明显的韧窝 或解理断裂特征。固溶处理和T6处理后合金的拉伸 断口中均发现非常发达的韧窝,表现出明显的韧性断 裂特征。两种状态断口中韧窝的尺寸和形态基本相 同, 韧窝的尺寸约为 3~10 µm。在韧窝底部都可发现 尺寸约1~3 µm的Si颗粒,部分尺寸较大的Si颗粒在 外加载荷的作用下发生了破裂现象,表明Si颗粒也分 担了部分拉伸载荷。由此可见,沉积态合金抗拉强度 相对较高的原因主要得益于极其细小的组织产生的 强化效果;固溶处理后,组织明显粗化,细小的网状共 晶硅消失,取而代之的是尺寸较大的Si颗粒,故抗拉 强度和屈服强度明显下降;而人工时效处理并没有明



图 6 激光选区熔化 AlSi10Mg 合金拉伸断口形貌 (a)沉积态;(b)时效态;(c)固溶态;(d)T6态 Fig. 6 Tensile fracture morphologies of AlSi10Mg alloys prepared by SLM (a)as-built;(b)aging;(c)solid solution;(d)T6

显改变沉积态或固溶态合金的断口形貌与断裂特征, 却导致直接时效态和T6态合金的强度分别比沉积态 和固溶态明显提升,说明人工时效处理可能促使沉积 态和固溶态合金析出了弥散分布的纳米强化相,如 GP区或β"(Mg<sub>2</sub>Si)。

## 2.4 析出相分析

图 7 为时效态和 T6 态激光选区熔化 AlSi10Mg 合 金晶粒内部的 TEM 照片及分析结果。观察发现,在



图 7 时效态和 T6态激光选区熔化 AISi10Mg 合金的 TEM 照片 (a)时效态;(b)T6态;(c)FFT 图;(d)GP 区 Fig. 7 TEM photographs of aged and T6 treated AISi10Mg alloys prepared by SLM (a)aging;(b)T6;(c)FFT pattern;(d)GP zone

这两种状态合金的铝基体中,均存在极其细小的纳米 颗粒状析出相,如图7(a),(b)中红色箭头所示。该析 出相尺寸细小,表现为原子团簇的形态,无法清晰地 观察到该相与铝基体的界面轮廓。对析出相所在区 域(图7(b)中红色虚线方框)进行傅里叶变换(fast Fourier transform,FFT),得到FFT谱图,如图7(c)所 示。可以看出,该谱图中存在明显的铝基体的衍射 斑,晶带轴方向平行于[100]。在铝基体的衍射斑之 间还发现极微弱的条纹,表明组织中的析出相为GP 区<sup>[19]</sup>。通过逆傅里叶变换,得到GP区的晶格条纹像, 如图7(d)所示。观察发现,GP区的尺寸约为2nm,与 铝基体为共格关系。由此说明,沉积态和固溶态合金 在人工时效处理的过程中均弥散析出了GP区,从而 促进时效态和T6态合金抗拉强度与屈服强度的 提升。

### 2.5 残余应力

图8显示了激光选区熔化AlSi10Mg合金拟合后 的Si相拉曼光谱曲线。观察发现,沉积态和时效态合 金中 Si 相的拉曼峰均处于无应变时 Si 相的拉曼特征 峰位(520.7 cm<sup>-1</sup>,如图8中虚线所示)左侧,发生蓝移 现象,表明沉积态和时效态合金中的Si相均存在残余 拉应力。对比结果显示,人工时效处理后合金的Si相 拉曼峰位相对于沉积态合金向右偏移,说明时效态合 金中Si相的相对拉曼频移小于沉积态合金。根据Si 相的相对拉曼频移( $\Delta \omega$ )与残余应力( $\sigma$ )之间的关 系<sup>[8,15]</sup>: $\sigma$ = -425 $\Delta \omega$ ,可知时效态合金中Si相的残余 拉应力相对于沉积态要低。而固溶态和T6态合金中 Si相的拉曼峰与无应变时Si的拉曼特征峰位几乎重 合,表明这两种状态下合金中Si相的相对拉曼频移接 近于零,即组织中几乎不存在残余应力。由此可知, 固溶处理基本消除了激光选区熔化成形过程中所产 生的残余拉应力。由于人工时效处理过程温度较低, 时效态合金的显微组织与沉积态几乎无明显差异,残



图 8 激光选区熔化 AlSi10Mg合金中 Si相的拉曼光谱拟合曲线 Fig. 8 Raman fitting spectra of Si phase in AlSi10Mg alloys prepared by SLM

余拉应力依然存在,但部分残余拉应力得到释放,故 时效态合金的残余拉应力相对于沉积态合金有所降低。 而固溶处理过程温度高,对沉积态合金的组织,包括熔 池形态、网状共晶硅形态,均产生了显著的影响,从而 使沉积态合金组织中存在的残余拉应力基本消除。

## 3 结论

(1)激光选区熔化 AlSi10Mg 合金沉积态表现出 "鱼鳞状"熔池特征,组织存在各向异性和较大的残余 拉应力,力学性能也表现出明显的各向异性。

(2)人工时效对沉积态合金的网状共晶硅和熔池 形貌以及固溶态合金的Si颗粒形貌和尺寸均无显著 影响,但由于促进了GP区的析出,使得合金抗拉强度 和屈服强度显著提升。

(3)固溶处理导致沉积态合金中"鱼鳞状"熔池特 征及组织各向异性彻底消失,网状共晶硅粗化长大成 为Si颗粒,合金抗拉强度和屈服强度显著降低,残余 应力基本得到消除;与人工时效处理相结合可以获得 较好的综合性能和良好的各向同性,合金抗拉强度和 屈服强度分别为330 MPa和270 MPa,断后伸长率为 10%~11%。

#### 参考文献

- [1] 王天元,黄帅,周标,等. 航空装备激光增材制造技术发展及路线 图[J]. 航空材料学报,2023,43(1):1-17.
   WANG T Y,HUANG S,ZHOU B, et al. Development and roadmap of laser additive manufacturing technology for aviation equipment[J]. Journal of Aeronautical Materials,2023,43(1):1-17.
- [2] FIOCCHI J, TUISSI A, BIFFI C A. Heat treatment of aluminium alloys produced by laser powder bed fusion: a review [J]. Materials & Design, 2021, 204:109651.
- [3] 马如龙,彭超群,王日初,等.选区激光熔化铝合金的研究进展
  [J].中国有色金属学报,2020,30(12):2773-2788.
  MARL,PENGCQ,WANGRC,et al. Progress in selective laser melted aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2020,30(12):2773-2788.
- [4] 顾冬冬,张红梅,陈洪宇,等. 航空航天高性能金属材料构件激光 增材制造[J]. 中国激光,2020,47(5):24-47.
   GU D D,ZHANG H M,CHEN H Y, et al. Laser additive manufacturing of high performance metallic aerospace components [J].
   Chinese Journal of Lasers,2020,47(5):24-47.
- [5] 闫泰起,唐鹏钧,陈冰清,等.退火温度对激光选区熔化 AlSi10Mg合金微观组织及拉伸性能的影响[J].机械工程学报, 2020,56(8):37-45.

YAN T Q, TANG P J, CHEN B Q, et al. Effect of annealing temperature on microstructure and tensile properties of AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(8): 37-45.

- [6] CHEN H, ZHANG C, JIA D, et al. Corrosion behaviors of selective laser melted aluminum alloys: a review [J]. Metals, 2020, 10 (1):102.
- [7] ROSENTHAL I, SHNECK R, STERN A. Heat treatment effect on the mechanical properties and fracture mechanism in AlSi10Mg fabricated by additive manufacturing selective laser melting process
   [J]. Materials Science and Engineering: A,2018,729:310-322.
- [8] WANG M, SONG B, WEI Q S, et al. Effects of annealing on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted AlSi7Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 739:463-472.
- [9] PONNUSAMY P, RASHID R, MASOOD S H, et al. Mechanical properties of SLM-printed aluminium alloys: a review[J]. Materials, 2020, 13(19):4301.
- [10] 唐鹏钧,房立家,杨斌,等.激光选区熔化 AlSi7MgTi合金显微 组织与性能[J].材料工程,2020,48(11):116-123.
   TANG P J, FANG L J, YANG B, et al. Microstructure and properties of selective laser melting AlSi7MgTi alloy[J]. Journal of Materials Engineering,2020,48(11):116-123.
- [11] TAKATA N, KODAIRAL H, SEKIZAWA K, et al. Change in microstructure of selectively laser melted AlSi10Mg alloy with heat treatments[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 704:218-228.
- [12] GIRELLI L, TOCCI M, GELFI M, et al. Study of heat treatment parameters for additively manufactured AlSi10Mg in comparison with corresponding cast alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 739: 317-328.
- [13] 佘开斌,刘允中,杨长毅. 热处理对选区激光熔化成形 AlSi10Mg合金显微组织及力学性能的影响[J]. 粉末冶金材料 科学与工程,2018,23(3):298-305.
   YUKB,LIUYZ,YANGCY. Effects of heat treatment on mi-

crostructures and mechanical properties of AlSi10Mg alloy produced by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2018, 23(3):298-305. [14] 王悦,王继杰,张昊,等. 热处理对激光选区熔化 AlSi10Mg 合金 显微组织及力学性能的影响[J]. 金属学报,2021,57(5): 613-622.

WANG Y, WANG J J, ZHANG H, et al. Effects of heat treatments on microstructure and mechanical properties of AlSi10Mg alloy produced by selective laser melting [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(5); 613-622.

- [15] 唐鹏钧,陈冰清,闫泰起,等. 热处理对增材制造AISi10Mg合金 组织性能及残余应力的影响[J]. 科技导报,2021,39(9):36-47. TANG P J, CHEN B Q, YAN T Q, et al. Effects of heat treatment on microstructure, properties, and residual stress of additive manufactured AISi10Mg alloy [J]. Science & Technology Review,2021,39(9):36-47.
- [16] MAAMOUN A H, ELBESTAWI M, DOSBAEVA G K, et al. Thermal post-processing of AlSi10Mg parts produced by selective laser melting using recycle powder[J]. Additive Manufacturing, 2018, 21:234-247.
- WANG Z, UMMETHALA R, SINGH N, et al. Selective laser melting of aluminum and its alloys[J]. Materials, 2020, 13(20): 4564.
- [18] ZHOU L, MEHTA A, SCHULZ E, et al. Microstructure, precipitates and hardness of selectively laser melted AlSi10Mg alloy before and after heat treatment [J]. Materials Characterization, 2018,143:5-17.
- [19] ZHANG C, ZHU H, LIAO H, et al. Effect of heat treatments on fatigue property of selective laser melting AlSi10Mg[J]. International Journal of Fatigue, 2018, 116:513-522.

收稿日期:2022-05-10;修订日期:2023-11-11

(本文责编:寇凤梅)

**通讯作者:**陈冰清(1984—),女,研究员,博士,研究方向为增材制造, 联系地址:北京市81信箱23分箱(100095),E-mail:hwtkjcbq1984@ 163.com

**引用格式:**林国标,朱付虎,赵斯文.Ti预处理的SiC<sub>i</sub>/SiC与镍基高温合金复合铸件的界面组织与强度[J].材料工程,2024,52(2): 164-171.

LIN Guobiao, ZHU Fuhu, ZHAO Siwen. Microstructure and strength of composite casting interface between Ti pretreated SiC<sub>1</sub>/SiC and Ni-based superalloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):164-171.

## Ti预处理的SiC<sub>f</sub>/SiC与镍基高温合金 复合铸件的界面组织与强度

Microstructure and strength of composite casting interface between Ti pretreated  $SiC_f/SiC$  and Ni-based superalloy

林国标\*,朱付虎,赵斯文 (北京科技大学 材料科学与工程学院,北京 100083) LIN Guobiao\*,ZHU Fuhu,ZHAO Siwen (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要:由SiC<sub>f</sub>/SiC复合材料与K403镍基高温合金熔体制备的一体化铸件,冷却到室温时会出现自行断裂。通过采用Ti 粉埋覆包渗工艺在1100℃下对SiC<sub>f</sub>/SiC表面进行预处理,并在适当工艺下与K403镍基高温合金熔体进行陶瓷型精密铸 造,成功实现SiC<sub>f</sub>/SiC与K403镍基高温合金的一体化成形和界面的牢固结合。结果表明:Ti预处理层平均厚度为17 µm 左右,Ti向SiC<sub>f</sub>/SiC渗透、扩散和反应,形成含TiC,Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>,Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>,SiC相的显微组织;经过与高温镍基金属液复合铸 造后,预处理层演变成厚约120 µm的界面反应层,其典型界面组织为Ni<sub>2</sub>Si+C+Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>+*M*C(*M*主要含Ti及少量的Cr, Mo,W)。预处理层的存在减轻Ni与SiC的有害石墨化反应,缓解高温金属液对SiC<sub>f</sub>/SiC的热冲击,形成的界面反应层 降低热膨胀系数失配造成的热应力,使得SiC<sub>f</sub>/SiC与K403一体化铸件结合界面的室温剪切强度达到63.5 MPa。

关键词:SiC<sub>1</sub>/SiC;K403;镍基高温合金;一体化铸造;复合铸造;Ti预处理层

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000035

**中图分类号:** TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0164-08

**Abstract**: The integrated castings fabricated by SiC<sub>t</sub>/SiC composite and K403 Ni-based superalloy melt exhibited spontaneous fracture when cooled to room temperature. The integrated forming of SiC<sub>t</sub>/SiC and K403 Ni-based superalloy and their firmly bonded interface were successfully realized by pretreatment of SiC<sub>t</sub>/SiC surface using Ti powder embedded coating infiltration process at 1100 °C and ceramic mold precision casting with K403 superalloy melt under appropriate process. The results show that the Ti pretreatment layer has an average thickness of about 17 µm and microscopic structure including TiC, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> and SiC phases owing to Ti permeation, diffusion and reaction to SiC<sub>t</sub>/SiC. After composite casting of the pretreated SiC<sub>t</sub>/SiC and high temperature nickel base metallic liquid, the pretreatment layer is evolved into the interface reaction layer with a thickness of about 120 µm and the typical microstructure composed of Ni<sub>2</sub>Si, C, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> and *M*C (*M* containing mainly Ti and a small amount of Cr, Mo, W). The existence of pretreatment layer alleviates the harmful graphitization reaction between Ni and SiC, and the thermal shock of the high temperature melt on SiC<sub>t</sub>/SiC during casting; the formed interface reaction layer reduces the interface thermal stress caused by the mismatch of thermal expansion coefficients. Consequently, the room temperature shear strength of the interface in the integrated casting of SiC<sub>t</sub>/SiC and K403 reaches 63.5 MPa.

Key words: SiC<sub>1</sub>/SiC; K403; Ni-based superalloy; integrated casting; composite casting; Ti pretreatment layer

连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料 (SiC<sub>f</sub>/SiC)具有质量轻、比强度高、熔点高、导热性能 高、耐高温氧化、耐热震等一系列优良性能,被誉为下 一代航空发动机耐高温结构材料。目前在国外航空 发动机制造商的多种型号航空发动机热端部件上已 实现装机应用或考核验证,如用作尾喷调节片、涡轮 护罩/涡轮外环、燃烧室内衬、定子/导向叶片、涡轮转 子叶片等[1-6],我国也在开展相关的应用模拟研究[6-7]。 SiC<sub>f</sub>/SiC 还具有优良的耐辐射性能,在未来核反应堆 上具有巨大的应用前景,如用作堆芯包壳、核燃料包 壳、核燃料通道盒、偏滤器和堆芯结构件<sup>[2,8-9]</sup>。SiC<sub>f</sub>/ SiC加工困难,也容易造成SiC纤维的损坏,降低制件 的力学性能。对于SiC<sub>i</sub>/SiC的应用,常常需要与耐高 温合金件装配使用,如精确制备的航空发动机用SiC<sub>f</sub>/ SiC导向叶片或转子叶片与现有的镍基高温合金的组 合件[8-9]。相较传统的机械连接或焊接,复合铸造制备 SiC<sub>f</sub>/SiC与镍基高温合金一体化组合构件拥有以下特 点:可实现短流程制备,在高温合金件液态成型的同时 实现两者的结合;通过结合界面结构和形状的设计,可 在结合强度的基础上进一步提高界面强度和气密性;由 于不需要低熔点钎料,结合界面耐高温性能更好。

目前,关于SiC<sub>f</sub>/SiC与金属的一体化铸造或复合 铸造鲜有报道。对钎焊连接的研究表明[10-22],陶瓷与 金属的结合,除了需要解决金属液对陶瓷的润湿性和 连接性问题,还需要解决两者热膨胀系数差造成的巨 大热应力。另外,镍基高温合金与SiC<sub>i</sub>/SiC还存在石 墨化反应问题<sup>[11-12,14,21-22]</sup>。用含Ti的活性钎料如Ag-Cu-Ti等连接SiC陶瓷与金属,表现出很好的连接性 能,原因是Ti与SiC陶瓷反应形成很薄的陶瓷表面反 应层,增加润湿性和黏结性,反应层为TiC<sub>x</sub>(x≪1)或 Si-Ti-C类化合物(如Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>,Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>)<sup>[15-20]</sup>。为了降 低界面热应力,在钎焊连接层中引入低膨胀系数的陶 瓷相[15,18]、金属[15,19]或柔性金属[13,15-16];针对石墨化反 应,常在钎缝中加入隔离层,如Ag层<sup>[11]</sup>及石墨颗 粒<sup>[22]</sup>。相较于焊接,一体化铸造过程中,SiC<sub>f</sub>/SiC陶瓷 与高温合金液接触,结合界面的温度变化造成金属液 的冲击、流动和填充,另外,还存在金属液与SiC<sub>f</sub>/SiC 的温度差产生的热应力。本工作对 SiC<sub>f</sub>/SiC 待结合 表面应用Ti粉进行预处理,以期形成TiC或Ti-Si-C 反应层,希望在铸造过程中的高温合金液作用下保持 稳定存在,以增加高温合金液对SiC<sub>f</sub>/SiC的润湿性和 黏结性,缓解石墨化反应和热应力。通过多次实验, 在优化的复合铸造工艺条件下,实现了由未预处理的 不能结合到Ti预处理的高界面结合强度。通过对获 得的Ti预处理层组织结构、一体化铸件界面组织结 构、剪切强度和断口形貌进行分析,阐明探索Ti预处 理层组织结构在一体化铸造过程中的演变及其对复 合铸件界面结合强度的作用机理,为SiC<sub>f</sub>/SiC应用与 组装提供理论基础和实验参考依据。

#### 1 实验材料与方法

#### 1.1 实验材料

实验所用 SiC<sub>t</sub>/SiC 复合材料采用前驱体浸渍裂 解(polymer infiltration pyrolysis, PIP)工艺制得,由中 国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司提供。 SiC<sub>t</sub>/SiC 的热膨胀系数约为4×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>,密度为2.4 g·cm<sup>-3</sup>,微观组织如图1所示。镍基铸造高温合金为 K403,由中国航发北京航空材料研究院提供,其化学 成分如表1所示,密度为8.10 g·cm<sup>-3</sup>,熔化温度为 1260~1338 °C,热膨胀系数约为13.8×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>。



图 1 SiC<sub>f</sub>/SiC复合材料的微观组织 Fig. 1 Microstructure of SiC<sub>f</sub>/SiC composite

#### 表1 K403高温合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of K403 superalloy (mass fraction/%)

(	2	Cr	Со	W	Мо	Al	Ti	Fe	В	Zr	Ni
C	). 16	11.05	5.26	5.16	4.20	5.60	2.69	0.09	0.017	0.050	Balance

#### 1.2 制备工艺

将 SiC<sub>t</sub>/SiC 复合材料切割成8 mm×7 mm× 4 mm的块状,采用 Ti粉埋覆包渗工艺制备 SiC<sub>t</sub>/SiC 表面预处理涂层,Ti粉规格为粒度-300 目,纯度 99.9%,依次用120 目~2000 目金刚石磨具研磨平整 SiC<sub>t</sub>/SiC 表面,将清洗干燥后的 SiC<sub>t</sub>/SiC 和 Ti粉置于 圆柱形带盖刚玉容器(\$10 mm×20 mm)中。采用真空热 处理,真空度达到1.0×10<sup>-3</sup> Pa后,以15 ℃·min<sup>-1</sup>的速 度从室温升到1100 ℃,保温20 min后随炉冷却。

将多个表面 Ti 粉预处理的 SiC<sub>f</sub>/SiC 试样装配在 特制的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷铸型中,其示意图如图 2 所示。与复 合材料相连的部分为直径约  $\phi$ 15 mm 的金属圆柱, SiC<sub>f</sub>/SiC 的 4 mm×7 mm 面作为金属液接触面,在真 空感应电炉中熔炼铸造 K403 高温合金,炉内真空度 不低于 0.65 Pa,采用重力浇注的方式,在浇注温度 1350 ℃、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷铸型预热温度达 850 ℃下制备 SiC<sub>f</sub>/SiC 与 K403高温合金一体化铸件。



in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic mold

### 1.3 显微组织分析及性能测试

将制备的一体化铸件沿轴线截面切开后,镶嵌制备金相试样。利用LEO-1450型扫描电镜对试样截面显微组织进行背散射电子像(BSE)观察,利用装备的能谱仪(Noran System 7)进行成分分析,利用X射线衍射仪(Smartlab)对结合界面进行物相检测。对浇注后的与SiC<sub>t</sub>/SiC相连的 \stop \

## 2 结果与分析

## 2.1 SiC<sub>f</sub>/SiC表面Ti粉预处理层组织结构

对预处理后的 SiC<sub>t</sub>/SiC 表面进行研磨,将多余的 Ti粉除去,进行 X 射线衍射分析和显微组织分析。图 4 为 SiC<sub>t</sub>/SiC 表面 Ti粉预处理层的 X 射线衍射分析。 经标定含有 TiC(ID73-0472), Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>(ID74-0310),



2θ/(°)

图 4 SiC<sub>f</sub>/SiC 表面 Ti 粉预处理层的 XRD 谱图 Fig. 4 XRD pattern of Ti powder pretreatment layer of SiC<sub>f</sub>/SiC surface

Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(ID78-1429),SiC(ID75-1541)相,括号中为对 应的物质标准卡片号。由1100℃的C-Si-Ti三元相图 等温截面可知<sup>[23]</sup>,TiC,Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>,Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>可以形成共 存,Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>与Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>结构一样,溶有少量的C。图5为 SiC<sub>f</sub>/SiC表面Ti粉预处理层的截面显微组织。本工 作中SiC<sub>f</sub>/SiC复合材料含有一定孔隙度(约10%),由 图5可见,Ti粉向SiC<sub>f</sub>/SiC中填充、渗透和扩散,形成 一定厚度的预处理层(约10~25  $\mu$ m),平均厚度为 17  $\mu$ m 左右,预处理层中含有未完全反应的SiC纤维



图 5 SiC<sub>t</sub>/SiC表面 Ti粉预处理层的截面显微组织 Fig. 5 Cross-sectional micrographs of Ti powder pretreatment layer of SiC<sub>t</sub>/SiC surface

或 SiC。将预处理层与 SiC<sub>f</sub>/SiC 的界面进行局部放 大,对其中代表性的物相进行能谱分析,数据见表 2。 结合图 4 的 XRD 结果与 C-Si-Ti 三元相图<sup>[23]</sup>,可以确 定图 5 放大图中的亮色相为 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>, 灰色相为 TiC 和 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>紧邻 SiC<sub>f</sub>/SiC, 说明预处理层中 Ti 与 SiC<sub>f</sub>/SiC 发生反应。张建军等<sup>[20]</sup>以 Ti, Ag金属粉末压 坯作为焊料,采用热压反应烧结连接工艺连接再结晶

## 表 2 图 5 中 SiC<sub>t</sub>/SiC 表面 Ti 粉预处理层 不同点的 EDS 分析结果

Table 2EDS analysis results at different points of Tipowder pretreatment layer of SiC f/SiC surface in fig. 5

Point	Atom fraction	Atom fraction/ %					
	С	Si	Ti	Phase			
1	20.80	17.66	61.54	$\mathrm{Ti}_3\mathrm{SiC}_2$			
2	26.29	4.23	69.48	TiC			
3	18.32	27.79	53.89	$Ti_5Si_3C_x$			

SiC陶瓷,焊接温度为1030℃,形成含有TiC,Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>和Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的反应层,Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>紧邻母材SiC,而TiC则靠近 焊料产物层一侧;在Ti-SiC扩散偶中<sup>[14]</sup>,可形成β-Ti/ Ti+TiC/TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC梯度反 应层。本工作研究结果基本与此相一致。

#### 2.2 一体化铸件结合界面组织结构

对经预处理的 SiC<sub>t</sub>/SiC 与 K403 镍基高温合金液 进行一体化铸造,获得完整的铸造试样,对其截面进 行元素分布分析,结果如图 6 所示。由 BSE 图可知界 面结合良好。对比 C,Si 元素分布与 BSE 图,可以确 定界面反应层的位置,且发现反应层深入到复合材料 一侧,厚度 120 µm 左右,说明金属液发生渗透。C 在 反应层中相对浓度下降,Si 主要分布在反应层及复合 材料一侧,Ni 主要集中在高温合金中,Ti 在反应层及 高温合金中均有分布(高温合金中本身也含有 Ti)。 Ti 在反应层与 SiC<sub>t</sub>/SiC 的界面没有聚集,Al在反应层 中出现聚集,说明有 Al 的化合物形成。



图 6 Ti粉预处理的SiC<sub>1</sub>/SiC与K403一体化铸件界面的截面元素面分布 Fig. 6 Section elements distributions of integrated casting interface of Ti powder pretreated SiC<sub>4</sub>/SiC and K403

图 7 为从近反应层的 SiC<sub>f</sub>/SiC 至反应层/K403 的 界面显微组织,对其中不同位置点的物相进行能谱分 析和标定,结果见表 3。可见反应形成了灰色衬度的 Ni<sub>2</sub>Si相,黑色颗粒状的 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>相,白色碳化物 MC 相(M 主要含 Ti及来源于高温合金的 Mo,W,Cr),还有黑色 的 C 相。根据 Al-C 相图<sup>[24]</sup>,Al 碳化物只有 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>相, 该相颗粒尺寸比较小,在某些位置点其能谱信息包含 有基体,因而可能由两相组成。少量的 Si,C,Ti可能 进入 Ni 基高温合金液中,但没有改变其结构,其铸态 组织与相关文献报道一致<sup>[25-26]</sup>。由图7(a)可见,K403 合金相主要由 $\gamma/\gamma'$ 相和少量*M*C相(白色)组成。能谱 分析表明,合金中靠近反应层的*M*C相除了含有较高 的 Mo含量(原子分数为21.82%),还含有Cr,W,Ti, Si,Ni和C,其中Ti的原子分数为6.73%,比合金基体 略高,Si应来源于复合材料侧的扩散。结合界面的组 织为:复合材料侧(SiC<sub>t</sub>/SiC,Ni<sub>2</sub>Si,C)/反应层(Ni<sub>2</sub>Si, C,*M*C,Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)/K403,Ti主要以TiC的形式存在于 *M*C相中,分布于整个界面反应层。



图 7 Ti粉预处理的 SiC<sub>t</sub>/SiC 与 K403一体化铸件界面显微组织 (a)近反应层的 SiC<sub>t</sub>/SiC 区域;(b)近 SiC<sub>t</sub>/SiC 的反应层区域;(c)反应层;(d)反应层/K403界面区域 Fig. 7 Microstructures of integrated casting interface of Ti powder pretreated SiC<sub>t</sub>/SiC and K403 (a)SiC<sub>t</sub>/SiC area adjacent to reaction layer;(b)reaction layer area near SiC<sub>t</sub>/SiC;(c)reaction layer;(d)area between reaction layer and K403

可见,一体化铸件结合界面处的SiC<sub>t</sub>/SiC表面并 没有形成Ti的反应层,一体化铸造过程中预处理层不 能完全阻止Ni向SiC<sub>t</sub>/SiC中的扩散,并发生了石墨化 反应:SiC+Ni→Ni<sub>2</sub>Si+C,导致复合材料侧Ni<sub>2</sub>Si和C 的形成。镍基高温合金液(成分见表1,含有Al等其他 金属元素)对预处理层发生渗透和反应,由图5可见, 预处理层中除了含有TiC<sub>x</sub>,Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>,Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>外,还含 有未完全反应的SiC或SiC纤维。在铸造过程中Ni将 与之反应形成Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>和Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>,Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>与合金液中的 Ni及生成物C发生反应:Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+Ni+C→Ni<sub>2</sub>Si+ TiC,Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>+Ni+C→Ni<sub>2</sub>Si+TiC,转变成Ni<sub>2</sub>Si, TiC;据文献报道,Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>→TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub><sup>[19]</sup>及Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+ SiC+[Ni]→TiC+Ni<sub>2</sub>Si<sup>[14]</sup>,说明这一反应推论应是 合理的;TiC与其他金属元素(Mo,W,Cr)及C进一步 结合形成MC。由于反应层中形成的C浓度较高,除 了与合金液中渗透过来的金属元素形成碳化物MC 外,还有C的剩余,形成了上述反应层组织;而Ni不与 C反应,其继续扩散进入复合材料中。

#### 2.3 一体化铸件结合界面剪切强度

没有进行预处理的一体化铸件试样,浇注冷却完成后冷却到室温,从Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷铸型中取出铸件时,发现从近界面反应层的SiC<sub>f</sub>/SiC中自行断裂,无法实现有效结合。究其原因,一是复合界面的热应力大,合金液中Ni与SiC<sub>f</sub>/SiC的石墨化反应。而Ti预处理后,则获得了完整的SiC<sub>f</sub>/SiC一体化铸件试样,其平均剪切强度达63.5 MPa(3个样品分别为60.4,68.0,62.1 MPa,方差10.6,标准差3.26 MPa)。有限元软

	1 able 3 EDS analysis results at different points in fig. 7									
Deint	Atom fra	iction/%								DI
Point	С	Si	Al	Ti	Cr	Со	Ni	Мо	W	— Phase
4	5.6	31.4	_	_	2.1	3.9	57.1	_	_	Ni <sub>2</sub> Si
5	98.4	0.3	—	—	—	—	1.3	—	—	С
6	23.7	—	—	40.6	5.8	—	3.6	13.1	13.2	MC
7	20.7	—	—	45.1	3.2	—	5.7	12.2	13.0	MC
8	20.0	7.3	52.6	2.0	2.6	—	15.4	—	—	$Al_4C_3\!+\!Ni_2Si$
9	22.7	—	—	27.5	24.0	—	3.7	14.4	7.7	MC
10	31.0	—	—	31.0	11.9	—	3.1	15.3	7.7	MC
11	36.2	6.7	9.6	19.4	12.8	—	8.0	7.3	—	$MC + Al_4C_3$
12	62.3	7.0	8.7	—	2.0	1.0	18.9	—	—	$C\!+\!Al_4C_3$
13	22.4	—	—	49.8	3.3	—	3.9	6.8	13.8	MC
14	26.6	—	—	45.4	1.8	_	4.0	10.0	12.2	MC
15	45.3	2.1	32.3	0.6	2.6	2.4	14.7	—	—	$Al_4C_3 + C$

表3 图7中不同位置点EDS分析结果

1.00

件模拟分析表明,一体化铸件试样最大热应力产生在 靠近结合界面的SiC<sub>f</sub>/SiC中,这与通常报道的陶瓷与 金属相连接的热应力模拟结果一致[27],剪切实验的断 裂位置也是在该处。

根据弹性力学理论,两结合材料间热膨胀系数差 即可产生热应力,结合界面两侧材料中的热应力σ1,σ2 如式(1)所示。

$$\sigma_1 = -\sigma_2 = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} (\alpha_1 - \alpha_2) (T_B - T_0) \quad (1)$$

式中: $E_1$ , $E_2$ 分别为两结合材料的杨氏模量; $\alpha_1$ , $\alpha_2$ 为两 结合材料的热膨胀系数;T<sub>B</sub>为结合温度;T<sub>0</sub>为室温。

由此可见,热应力大小与两结合材料的热膨胀系 数差密切相关。SiC<sub>f</sub>/SiC复合材料和K403的热膨胀 系数分别为4×10<sup>-6</sup>, 13.8×10<sup>-6</sup> ℃<sup>-1</sup>, 而 TiC<sup>[14]</sup>为 7.7×10<sup>-6</sup> ℃<sup>-1</sup>,介于两者之间,导致含TiC界面反应 层的热膨胀系数也介于两者之间,因此SiC<sub>f</sub>/SiC与界 面反应层的热膨胀系数差小于 SiC<sub>t</sub>/SiC 与 K403 热膨 胀系数差,根据式(1)可知,与未进行SiCf/SiC表面预 处理的一体化铸件试样相比,SiC<sub>f</sub>/SiC中热应力 降低。

另外,一体化铸造过程中金属液与SiC<sub>f</sub>/SiC之间 存在温度差,预处理层的存在避免了金属液与SiC<sub>f</sub>/ SiC直接接触,金属液将热量传递给预处理层,导致预 处理层温度升高,然后热量再进一步传递到SiC<sub>f</sub>/SiC。 相比SiC<sub>f</sub>/SiC与金属液的温度差,SiC<sub>f</sub>/SiC与预处理 层的温度差明显要低,因此,预处理层的存在降低了 由于温度差导致的SiC<sub>f</sub>/SiC中热应力,缓解了高温金 属液对SiC<sub>f</sub>/SiC的热冲击。

图 8 为表面 Ti 粉预处理的 SiC<sub>f</sub>/SiC 与 K403一体 化铸件剪切断口形貌。由图8(a)可观察到SiC纤维束 的解理断裂,也有SiC纤维束的折断,SiC纤维束为复 合材料的强韧性提供了主要支撑。由图8(b)可见,断



图 8 Ti粉预处理的SiC<sub>i</sub>/SiC与K403一体化铸件的断口形貌 (a)低倍;(b)高倍 Fig. 8 Fracture morphologies of integrated casting of Ti powder pretreated SiC<sub>f</sub>/SiC and K403 (a)low magnification; (b)high magnification

口上有 $Ni_2Si(白点)$ 和C,说明扩散过来的Ni与 $SiC_f$ / SiC复合材料在断裂位置发生了石墨化反应,这种石 墨化反应降低复合材料的强韧性,导致在较低的应力 即断裂。根据组织结构分析,预处理层的存在对金属 液向复合材料中渗透和扩散形成了物理阻碍和化学 反应,因而减少扩散到复合材料中的Ni浓度,有助于 降低石墨化反应程度和断裂处复合材料强韧性的 损害。

基于预处理层及其演化后含TiC反应层的上述三 个方面作用机理,与未预处理的一体化铸件试样相 比,经Ti预处理的一体化铸件试样界面结合强度显著 增加,达到了核工业应用的60 MPa设计要求<sup>[2]</sup>。但对 于航空发动机上热端中等载荷静止件如导向叶片上 的应用<sup>[6]</sup>,尚需进一步优化工艺如预处理层厚度等。

#### 结论 3

(1)在1100 ℃、保温20 min工艺下,采用Ti粉对 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料进行预处理,形成TiC,Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>反应相。

(2)将经预处理的SiC<sub>f</sub>/SiC与K403镍基高温合金 液一体化进行铸造,形成含Ni<sub>2</sub>Si,C,MC(主要含Ti及 Cr, Mo, W), Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>的结合界面反应层, 原预处理层  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_5Si_3C_x$ 在高温合金液中的Ni及生成物C的 作用下,转变成TiC和Ni<sub>2</sub>Si,预处理Ti最终以TiC的 形式分布于界面反应层中。制得的一体化铸件试样 结合界面剪切强度可达63.5 MPa。

(3)Ti预处理层及复合铸造过程中形成的界面反 应层对一体化铸件界面结合强度的作用机理:预处理 层的存在延缓金属液对SiC<sub>f</sub>/SiC的渗透和扩散,减轻 Ni与SiC的有害石墨化反应;另外,预处理层缓解高温 合金液对 SiC<sub>f</sub>/SiC 的热冲击,预处理层中 Ti元素转化 成界面反应层的TiC减少结合界面的热膨胀系数失 配,两者的共同作用降低结合界面SiC<sub>i</sub>/SiC中热 应力。

#### 参考文献

- [1] WANG P, LIU F Q, WANG H, et al. A review of third generation SiC fibers and SiC<sub>f</sub>/SiC composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35: 2743-2750.
- [2] KATOH Y, SNEAD L, HENAGER C H, et al. Current status and recent research achievements in SiC/SiC composites[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 455: 387-397.
- [3] NITIN P P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion [J]. Nature Materials, 2016, 15: 804-809.
- [4] 赵陈伟,毛军逵,屠泽灿,等.纤维增韧陶瓷基复合材料热端部

件的热分析方法现状和展望[J]. 航空学报, 2021, 42(6): 024126.

ZHAO C W, MAO J K, TU Z C, et al. Thermal analysis methods for high-temperature ceramic matrix composite components: review and prospect [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2021, 42(6): 024126.

- [5] 张良成,彭中亚,郭双全,等. 航空发动机陶瓷基复合材料涡轮 部件研究进展[J]. 航空维修与工程, 2016(12): 41-43. ZHANG L C, PENG Z Y, GUO S Q, et al. Advancement in CMC research on the aero-engine turbine components [J]. Aviation Maintenance & Engineering, 2016(12): 41-43.
- [6] 刘巧沐,黄顺洲,何爱杰.碳化硅陶瓷基复合材料在航空发动机 上的应用需求及挑战[J]. 材料工程, 2019, 47(2): 1-10. LIU Q M, HUANG S Z, HE A J. Application requirements and challenges of CMC-SiC composites on aero-engine[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(2): 1-10.
- [7] 孙坤,王洪斌,张树林,等.基于热响应的陶瓷基复合材料火焰 筒热冲击试验[J]. 航空发动机, 2021, 47(3): 86-90. SUN K, WANG H B, ZHANG S L, et al. Thermal shock test of ceramic matrix composites line based on thermal response [J]. Aeroengine, 2021, 47(3): 86-90.
- [8] ALJAZ I, SASA N, GORAN D, et al. Current status and prospects of SiC<sub>f</sub>/SiC for fusion structural applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33: 1577-1589.
- [9] KOYANAGI T, KATOH Y, NOZAWA T, et al. Recent progress in the development of SiC composites for nuclear fusion applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 511: 544-555.
- [10] SINGH M, ASTHANA R. Brazing of advanced ceramic composites: issues and challenges[J]. Ceramic Transactions, 2007, 198: 9-14.
- [11] HATTALIML, VALETTES, ROPITALF, et al. Study of SiC-nickel alloy bonding for high temperature applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29 (4) : 813-819.
- [12] SINGH M, ASTHANA R, SHPARGEL T P. Brazing of ceramic-matrix composites to Ti and Hastealloy using Ni-base metallic glass interlayers[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 498(1/2): 19-30.
- [13] 蔡颖军, 王刚, 檀财旺, 等. AgCu/泡沫 Cu/AgCu复合钎料对 ZrB<sub>2</sub>-SiC/Inconel 600合金钎焊接头组织与性能的影响[J]. 材 料工程,2021,49(10):72-81. CAI Y J, WANG G, TAN C W, et al. Effect of AgCu/Cu foam/AgCu composite filler on microstructure and mechanical properties of ZrB2-SiC/Inconel 600 alloy brazed joints[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(10): 72-81.
- [14] YANG J, ZHANG X Y, MA G L, et al. Microstructural evolution and mechanical property of a SiC<sub>f</sub>/SiC composite/Ni-based superalloy joint brazed with Au-Cu-Ti filler [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41: 2312-2322.
- [15] 司晓庆,李淳, 亓钧雷, 等. 纤维增强陶瓷基复合材料与金属钎 焊研究进展[J]. 自然杂志, 2020, 42(3): 231-238. SI X Q, LI C, QI J L, et al. Research progress in brazing of fiber-reinforced ceramic matrix composites and metals [J]. Chi-

nese Journal of Nature, 2020, 42(3): 231-238.

- [16] ZHANG Y, GUO X, GUO W, et al. Effect of Cu foam on the microstructure and strength of the SiC<sub>f</sub>/SiC-GH536 brazed joint
   [J]. Ceramics International, 2022, 48(9): 12945-12953.
- [17] 李树杰,张利.SiC基材料自身及其与金属的连接[J].粉末冶金技术,2004,22(2):91-97.
  LISJ,ZHANGL.Joining SiC-based materials to themselves and metals[J]. Powder Metallurgy Technology, 2004, 22(2):91-97.
- [18] 林国标,黄继华,张华.Zr对(Ag-Cu-Ti)-SiC<sub>p</sub>钎焊SiC陶瓷/ 钛合金连接层组织结构的影响[J].材料研究学报,2006,20(2): 176-180.
  LINGB, HUANGJH, ZHANGH. Effects of Zr on the microstructure of (Ag-Cu-Ti)-SiC<sub>p</sub> interlayer between SiC ceramic and Ti-alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20 (2): 176-180.
- [19] 林国标,黄继华,张建纲,等.SiC陶瓷与Ti合金的(Ag-Cu-Ti)-W 复合钎焊接头组织结构研究[J].材料工程,2005(10):17-22. LINGB,HUANGJH,ZHANGJG, et al. Research of microstructure of composite-brazing joints of SiC ceramics and Ti alloy by using (Ag-Cu-Ti)-W as bonding material[J]. Journal of Materials Engineering, 2005(10):17-22.
- [20] 张建军,李树杰,张艳.用 Ti/Ag 粉坯连接的 SiC 陶瓷界面
  [J].中国有色金属学报,2004,14(3):455-459.
  ZHANG J J,LI S J,ZHANG Y. Interface of SiC joints welded by hot-pressing joining process with Ti and Ag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(3):455-459.
- [21] 杨佳,张勋业,马广璐,等.SiC<sub>t</sub>/SiC复合材料与镍基高温合金 钎焊接头的组织及性能[J].机械工程学报,2021,57(12): 161-168.

YANG J, ZHANG X Y, MA G L, et al. Microstructure and properties of brazed joint between  $SiC_t/SiC$  composite and Nibased superalloy [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2021, 57(12): 161-168.

- [22] SONG Y, LIU D, HU S, et al. Brazing of metallized SiC ceramic to GH99 superalloy using graphene nanoplatelets reinforced AgCuTi composite filler [J]. Ceramic International, 2019, 45: 8962-8970.
- [23] VAN LOO F J J, KODENTSOV A A. Interfacial microchemistry: reactions in inorganic systems[J]. Pure and Applied Chemistry, 1998, 70: 501-508.
- [24] WITUSIEWICZ V T, HALLSTEDT B, BONDAR A A, et al. Thermodynamic description of the Al-C-Ti system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 623: 480-496.
- [25] 刘君,孙志超,唐文亭.K403镍基铸造合金热暴露后的微观组 织与性能[J].铸造,2013,62(1):612-615.
  LIU J, SUN Z C, TANG W T. Microstructure and properties of K403 nickel based alloy after thermal exposure[J]. Foundry, 2013,62(1):612-615.
- [26] 蒋帅峰,杨志刚,沈绍敖. 热处理对K403 镍基高温合金组织和 性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2008,37(5):864-868.
  JIANG S F, YANG Z G, SHEN S A. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of alloy K403 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(5): 864-868.
- [27] 王杰,万维财,王宗元,等.陶瓷/金属焊接技术与残余应力研究现状[J].工具技术,2022,56(4):3-11.
  WANG J, WAN W C, WANG Z Y, et al. Review of ceramics/ metal and welding technology and numerical simulation[J]. Tool Technology, 2022, 56(4): 3-11.

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(FRF-GF-18-006A)

收稿日期:2023-01-16;修订日期:2023-11-01

通讯作者:林国标(1964—),男,研究员,博士,研究方向为材料成形与 加工工程,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学材料科 学与工程学院(100083),E-mail:lin571@163.com

(本文责编:王 晶)

**引用格式:**刘继文,胡朝辉,王君阳,等.NiCoCrFeAlTiMoW合金长期时效过程中γ′相粗化对拉伸性能的影响[J].材料工程,2024, 52(2):172-179.

LIU Jiwen, HU Zhaohui, WANG Junyang, et al. Effect of γ' phase coarsening on tensile properties during longterm aging of NiCoCrFeAlTiMoW alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):172-179.

# NiCoCrFeAlTiMoW 合金长期时效 过程中 $\gamma'$ 相粗化对拉伸性能的影响

Effect of  $\gamma'$  phase coarsening on tensile properties during long-term aging of NiCoCrFeAlTiMoW alloy

> 刘继文<sup>1</sup>,胡朝辉<sup>1</sup>,王君阳<sup>1</sup>,林雅婷<sup>1</sup>,张 璐<sup>1,2\*</sup> (1沈阳航空航天大学 材料科学与工程学院,沈阳110136; 2沈阳航空航天大学 航空制造工艺数字化国防重点 学科实验室,沈阳110136) LIU Jiwen<sup>1</sup>,HU Zhaohui<sup>1</sup>,WANG Junyang<sup>1</sup>, LIN Yating<sup>1</sup>,ZHANG Lu<sup>1,2\*</sup> (1 School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2 Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

摘要:采用真空电弧熔炼炉制备一种γ′相强化型NiCoCrFeAlTiMoW合金,利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、 能谱仪(EDS)及拉伸试验机研究合金在750,850,950℃下,经200h长期时效后γ′相的粗化行为与力学性能的演变规律 及机制。结果表明:随时效时间的延长,γ′相在时效过程中始终为球形,γ′相尺寸逐渐增大,且在750,850,950℃均发生 凝并现象。合金具有较高的扩散激活能,其值为357kJ/mol,这主要是由于基体为成分复杂的高熵固溶体,受迟滞扩散效 应影响,Al,Ti原子在基体中的扩散变得困难。合金经750℃时效后屈服强度逐渐提高,经850℃时效后的屈服强度先升 高后降低,经950℃时效后的屈服强度逐渐降低,合金屈服强度的改变是由γ′相尺寸增加导致合金的沉淀强化机制发生 转变所引起的。

关键词:γ'相粗化;高熵合金;力学性能;强化机制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000292

**中图分类号:** TG113 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0172-08

Abstract: A  $\gamma'$  phase strengthened NiCoCrFeAlTiMoW alloy was prepared in a vacuum arc melting furnace, and X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and tensile testing machine were used to investigate the coarsening behavior and the evolution law and mechanism of mechanical properties of the  $\gamma'$  phase after 200 h long-term aging at 750, 850 °C and 950 °C. The results show that  $\gamma'$  phase remains spherical during the aging process when the aging time is extended,  $\gamma'$  phase size gradually increases and the solidification phenomenon occurs at 750, 850 °C and 950 °C. The alloy has a high diffusion activation energy with a value of 357 kJ/mol. This is mainly due to the fact that the matrix is a high entropy solid solution with complex composition, and the diffusion of A1 and Ti atoms in the matrix becomes difficult due to the hysteresis diffusion effect. The yield strength of the alloy gradually increases after aging at 750 °C, the yield strength after aging at 850 °C first increases and then decreases, and gradually decreases after aging at 950 °C. The change in the yield strength of the alloy is caused by the increase in the size of the  $\gamma'$  phase, which leads to a shift in the precipitation

173

strengthening mechanism of the alloy.

Key words:  $\gamma'$  phase coarsening; high-entropy alloy; mechanical property; strengthening mechanism

镍基高温合金主要应用在航空发动机、燃气轮机 中的涡轮叶片等高温部件,在高温下仍能保持高强 度、抗热腐蚀等优异性能,镍基高温合金的强度与γ' 相密切相关。但在高温服役过程中,γ′相易粗化,其 尺寸增加会显著降低合金的高温强度进而减少其使 用寿命。例如,候介山等<sup>[1]</sup>对K44 镍基高温合金在 800,850 ℃和900 ℃下进行长期时效处理,合金的强 度随着γ′相平均尺寸的增大而降低。合金强化机制 主要以沉淀强化中的强位错对切过机制为主,其强度 贡献随着γ′相平均尺寸的增大而降低。因此对于抑 制γ′相粗化、延长合金寿命具有重要意义。有研究表 明:难熔元素的添加会显著降低γ'相的粗化速率<sup>[2-3]</sup>。 马书伟等<sup>[2]</sup>通过研究三种不同Re含量的单晶高温合 金发现,在时效温度相同时,随着Re含量的增多,γ′相 粒子平均尺寸减小,粗化速率显著降低。这是由于Re 可以降低γ'/γ的错配度与界面能,从而使γ'相的粗化 激活能提高,进而抑制γ′相粗化。师春伟等<sup>[3]</sup>通过改 变DZ411铸造高温合金中的Ta含量发现,随着Ta含 量的增加,γ′相的粗化速率逐渐下降,Ta是γ′相的形 成元素,Ta含量越高,γ′相的形成数量越多,但是由于 Ta元素的半径大,数量较多,将对基体中其他元素的 扩散起到阻碍作用,从而使γ′相的尺寸减小,降低了 γ′相的粗化速率。

综上可知,添加难熔元素可有效抑制γ'相粗化, 但难熔元素会降低合金高温组织稳定性,长期服役过 程中可能析出有害相(o相、u相和Laves相),使合金力 学性能恶化<sup>[4-7]</sup>。王博等<sup>[4]</sup>研究了W含量对合金组织 稳定性的影响,结果发现,W的加入可显著抑制γ′相 粗化,并且随着W含量的增加,对γ′相的抑制效果更 加显著,但在长期时效过程中均析出了σ相和μ相,且 随着 W 含量的增加, σ相和 μ 相的含量也相应增加。 因此开发另一种有效抑制γ′相粗化的途径对于镍基 高温合金极为关键。根据Ostwald 熟化机制,γ′相的 长大主要是由Al,Ti元素在基体中的扩散控制,因此 通过降低 Al, Ti元素的扩散速率可以抑制 γ'相的粗 化<sup>[8]</sup>。高熵合金固溶体相具有典型的迟滞扩散效应, 即原子在高熵合金中的扩散速率较低,从而降低γ'相 的粗化速率。Tsai等<sup>[9]</sup>探究了Co, Cr, Fe, Mn, Ni在 CoCrFeMnNi高熵合金中的扩散过程,发现高熵合金 中各元素的扩散激活能要显著大于其在传统 Fe-Cr-Ni 三元合金中的扩散激活能。值得注意的是, Chen 等<sup>[10]</sup>发现Al,Ti元素在Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti高熵合金 中的扩散速率较低,且显著低于在Ni-Al-Cr,Ni-Al和 Ni-Al-Ti等面心立方合金中的扩散速率。

基于以上分析,本工作设计了一种具有高熵固溶 体基体的γ'相强化型NiCoCrFeAlTiMoW合金,探究 其γ'相高温粗化行为与力学性能的演变规律及机制, 以期为新型Ni基高温合金的研发提供一定的参考。

## 1 实验材料与方法

#### 1.1 实验材料

实验选用高纯度(≥99.9%)Ni,Co,Cr,Al,Ti, Fe,Mo和W金属为原材料,合金的化学成分(原子分 数/%)为Co18.0,Cr10.5,Fe9.3,Al9.7,Ti4.5, Mo1.0,W0.5,余量为Ni,如表1所示。利用电子分 析天平进行称量,精确到0.01g。采用真空电弧熔炼 炉,在高纯度氩气条件下(纯度大于99.997%),制备 了3组合金铸锭,为确保成分均匀,反复熔炼4次。随 后在750,850,950℃下对合金进行200h长时间时效 处理,热处理使用OTF-1500X型管式炉,选取5,10, 50,100,200h5个时间节点对合金组织形貌进行观察, 并测试其室温拉伸性能,所有试样取出后进行淬火。

表1 NiCoCrFeAlTiMoW合金名义成分(原子分数/%)

Table 1 Nominal compositions of the NiCoCrFeAlTiMoW alloy (atom fraction/%)

Ni	Со	Cr	Fe	Al	Ti	Mo	W
46.5	18.0	10.5	9.3	9.7	4.5	1.0	0.5

#### 1.2 实验方法

采用D-max-rB型X射线衍射仪(XRD)对试样的 晶体结构进行表征,扫描角度为20°~100°,扫描速率 为10(°)/min。使用Quanta 200FEG型扫描电镜 (SEM)和能谱仪(EDS)分析试样的微观结构与化学 成分。SEM试样尺寸为4mm×4mm×8mm,将试样 依次用400<sup>\*</sup>~2000<sup>#</sup>砂纸进行打磨后,进行电解抛光, 电解液成分为170mLH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+10mLH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+16g CrO<sub>3</sub>,电压为3~4V,电解时间为8~20s。利用扫描 电子显微镜进行显微组织观察以及成分分析,选取5 个扫描电镜视场,利用Image-Pro软件分析统计γ'相 的平均尺寸与体积分数。室温拉伸实验在Instron5569 万能材料试验机上进行,拉伸试样总长度26mm,标距 14mm,标距处宽度2mm,厚度1.2mm。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 铸态合金显微组织

图 1 为 NiCoCrFeAlTiMoW 合金的 XRD 谱图以 及γ'相的扫描电镜组织。从图 1(a)中可以看出,合金



55%.

图 1 合金的 XRD 谱图(a) 以及  $\gamma'$  相的形貌(b) Fig. 1 XRD pattern of the alloy(a) and morphology of  $\gamma'$  phase(b)

#### 2.2 γ<sup>'</sup>相粗化规律研究

20

图 2 为合金在 750 ℃不同时效时间下的 γ' 相形 貌。可以看出,在较低的时效温度下,γ′相尺寸并没 有快速增长。当时效时间为5h时,γ′相尺寸几乎与 铸态合金的γ'相尺寸相同;当时效时间为10h时,γ' 相尺寸明显增大,所有的γ′相形状仍为球形,在基体 上分布较为均匀,且γ′相之间尺寸差异较小。随着时 效时间的延长,从50h开始,合金中的大部分γ′相仍 然可以维持球形或类球形,此时可以发现,γ'相的尺 寸出现了明显差异,尺寸较大的γ'相体积分数较高, 有些γ′相已经开始逐渐变小,这表明大颗粒吞并小颗 粒的Ostwald 熟化已经开始发生,主要是因为小颗粒 曲率半径较大,化学势较高,导致其表面原子逐渐向 基体中扩散,而大颗粒化学势较低,这些原子又重新 沉积在大颗粒表面,使得大颗粒越来越大,小颗粒逐 渐消失。与此同时,除了球形的γ'相外,还可以观察 到一些不规则的条形 γ'相,这些条状 γ'相的形成主要 是由于相邻的两个或几个γ'相在长大过程中相互连 接而成,这可能是由于合金中γ′相含量较多,彼此距 离较近,从而发生γ′相的凝并。图3为合金在850℃ 下时效不同时间的γ′相形貌。当时效时间达到5h 后,γ′相尺寸已明显增大。时效200h后,γ′相的直径 由最初的36.5 nm 增大至160.6 nm。同时,从图3(a) 中可以看到,当时效温度提升至850℃时,保温5h后 就发生了γ′相凝并现象。图4为合金在950℃下时效 不同时间的γ'相形貌。可见,在整个过程中γ'相始终 为球形,其尺寸和形状分布仍然比较均匀,并且γ'相 尺寸增长较快。当时效时间为200h时,γ′相的平均

直径达到了422.9 nm。表2为不同温度时效过程中 合金γ'相平均直径的变化规律。综上所述,随着时效 温度的升高,γ'相粗化速率增大,且γ'相凝并时间 缩短。

铸态下相组成主要为面心立方(face-centered cubic,

FCC)和γ′相双相结构。从图1(b)中可以发现,铸态下

球形 γ′相均匀分布在 FCC 基体中, 且含量较高, 经测

量, γ'相平均直径为 36.5 nm, γ'相体积分数约为

表3为合金在不同温度以及不同时效时间γ'相体 积分数的变化情况。可以看出,当时效温度为750℃ 和850℃时,γ'相体积分数的数值上下浮动较大。而 在950℃时效过程中,γ'相体积分数并没有出现非常 明显的变化。结合表2与表3可知,γ'相已经在合金 中达到了最大析出量,并已越过形核阶段,进入稳定 的熟化阶段,且当时效温度较低时,γ'相体积分数的 稳定度最低,随着时效温度的升高,γ'相体积分数的 稳定度逐渐提升。

#### 2.3 γ<sup>1</sup>相粗化动力学

图 5 为不同时效温度下的  $d^{3}(t)$ -t 关系。在 3 个温 度下, $d^{3}(t)$ 与 t 均具有较好的线性关系,通过对散点进 行拟合,并求出相应的直线斜率,可求得 750 ℃下的粗 化速率常数  $K_{750}$ =1.33×10<sup>-28</sup> m<sup>3</sup>/s,850 ℃下粗化速 率常数  $K_{850}$ =6.09×10<sup>-27</sup> m<sup>3</sup>/s,950 ℃下粗化速率常 数  $K_{950}$ =1.08×10<sup>-25</sup> m<sup>3</sup>/s。

根据 MLSW 理论,γ′相粗化过程中粗化速率 *K*可 以表示为<sup>[11]</sup>:

$$K = \frac{6\gamma DC_{\rm e}\Omega^2 \rho_{\rm m}^3}{vRT} \tag{1}$$

式中: $\gamma$ 为基体与 $\gamma$ '相界面处的比界面能;D为扩散系数;C。为基体中溶质原子的浓度; $\Omega$ 为 $\gamma$ '相的平均摩尔体积; $\rho_m$ 为约化半径的最大值;v为 $\gamma$ '相的粗化速率;R 为气体常数;T为绝对温度。根据Arrhenius方程,扩



图 2 合金在 750 ℃下时效不同时间的γ′相形貌 (a)0h;(b)5h;(c)10h;(d)50h;(e)100h;(f)200h Fig. 2 γ′ phase morphologies of the alloy aged at 750 ℃ for different time (a)0h;(b)5h;(c)10h;(d)50h;(e)100h;(f)200h



图 3 合金在 850 ℃下时效不同时间的γ'相形貌

 (a)5h;(b)10h;(c)50h;(d)100h;(e)200h

 Fig. 3 γ' phase morphologies of the alloy aged at 850 ℃ for different time

 (a)5h;(b)10h;(c)50h;(d)100h;(e)200h

散系数D可以表示为:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \tag{2}$$

式中:D<sub>0</sub>为扩散常数;Q为扩散激活能。将式(2)代入式(1)可得:

$$K = \frac{6\gamma C_{e} \Omega^{2} \rho_{m}^{3} D_{0}}{vRT} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$
(3)

将两边同时取对数运算可得:

$$\ln KT = C - \frac{Q}{RT} \tag{4}$$

根据式(4),激活能Q可以从lnKT与1/T直线的 斜率中求得,图6为合金的lnKT与1/T直线关系图。 通过计算图6中的直线斜率,可知合金的扩散激活能 Q=357 kJ/mol。相对而言,Ni基高温合金的扩散激 活能一般约为A1,Ti原子在Ni基固溶体中的扩散激 活能,通常在257~290 kJ/mol之间<sup>[11]</sup>。由此可见, Ni<sub>46.5</sub>Co<sub>18</sub>Cr<sub>10.5</sub>Fe<sub>9.3</sub>Al<sub>9.7</sub>Ti<sub>4.5</sub>Mo<sub>1</sub>W<sub>0.5</sub>合金具有较高的扩 散激活能。γ'相粗化过程主要由A1,Ti原子在基体中 扩散控制<sup>[8]</sup>,因此借助TEM-EDS分析基体与γ'相的



图 4 合金在 950 ℃下时效不同时间的γ′相形貌

 (a)5h;(b)10h;(c)50h;(d)100h;(e)200h

 Fig. 4 γ′ phase morphologies of the alloy aged at 950 ℃ for different time

 (a)5h;(b)10h;(c)50h;(d)100h;(e)200h

表2 时效过程中γ′相的平均直径变化

Table 2 Average diameter change of  $\gamma'$  phase during aging

Tomoroutions /%	d/nm								
Temperature/ C	0 h	5 h	10 h	50 h	100 h	200 h			
750	36.5	43.7	45.8	49.6	53.2	56.9			
850	36.5	59.4	70.5	86.1	155.4	160.6			
950	36.5	136.5	195.5	300.8	403.1	422.9			

#### 表 3 时效过程中γ′相体积分数随温度变化情况

Table 3 Variation of  $\gamma'$  phase volume fraction with

temperature during aging

Temperature/°C	Volume fraction/%							
	5 h	10 h	50 h	100 h	200 h			
750	55	53	48	49	50			
850	56	60	50	52	56			
950	54	59	55	53	56			



 图 5 不同时效温度下γ'相平均直径与时效时间的关系
 Fig. 5 Average diameter of γ' phase at different aging temperatures *versus* aging time

化学成分,如表4所示。合金的熵值计算公式[12]为:

$$\Delta S_{\min} = -R \sum_{i=1}^{n} (c_i \ln c_i) \tag{5}$$

式中c<sub>i</sub>为第i种元素在高熵合金中的原子分数。



Fig. 6  $\ln KT$  of alloy as a function of 1/T

#### 表4 合金中基体以及γ<sup>1</sup>相的成分(原子分数/%)

Table 4 Compositions of the matrix and  $\gamma'$  phase

in the alloy (atom fraction/ $\frac{1}{2}$ )

Phase	Ni	Со	Cr	Fe	Al	Ti	Mo	W
Matrix	33.82	23.28	18.28	16.67	4.80	1.15	1.10	0.90
$\gamma'$	56.18	12.22	3.26	3.82	14.14	9.29	0.79	0.30

根据式(5)计算出了合金名义成分的熵值和合金 基体成分的熵值,分别为1.56R和1.60R。由此可知, 合金基体并非为Ni基固溶体相,而是以NiCoCrFe为 基的高熵固溶体相,高熵相内部原子排列混乱,具有 典型的迟滞扩散效应<sup>[13]</sup>,使Al,Ti原子在基体中的扩
散变得更加困难,导致Ni<sub>46.5</sub>Co<sub>18</sub>Cr<sub>10.5</sub>Fe<sub>9.3</sub>Al<sub>9.7</sub>Ti<sub>4.5</sub>Mo<sub>1</sub> W<sub>0.5</sub>合金具有较高的扩散激活能。

#### 2.4 合金的室温屈服强度随 γ<sup>′</sup>相粗化的演变

随γ'相尺寸的增大,合金的力学性能也将发生改 变,对750,850,950℃时效不同时间后的合金进行室 温拉伸性能测试,结果如图7所示。可以看出,在 750℃时效时,合金的屈服强度随时效时间的延长逐 渐增大,当时效时间为200h时屈服强度达到最大值, 此时屈服强度为888 MPa。在850℃时效时,合金的 屈服强度随时效时间的延长先升高后降低。在950℃ 时效时,合金的屈服强度随时效时间的延长先升高后降低。在950℃ 时效时,合金的屈服强度随时效时间的延长而逐渐降 低,但在时效时间为5h时,屈服强度降低不明显,当 时效时间延长至10h后,屈服强度急剧下降,随后下 降变得缓慢,850℃时效后的强度始终高于950℃时效 后的强度。



图 7 不同温度时效不同时间后合金的室温拉伸性能 Fig. 7 Room temperature tensile properties of the alloy after aging at different temperatures for different time

对于铸态沉淀强化型合金而言,其屈服强度主要 来源于固溶强化与沉淀强化,因此,合金屈服强度可 粗估为二者之和。从固溶强化的角度分析,由于Ni, Co,Cr,Fe四种元素的原子半径接近,均在0.124~ 0.127 nm范围内,引起的晶格畸变非常小。而Al,Ti, Mo,W四种元素的原子半径分别为0.143,0.146, 0.139,0.137 nm,因此,基体中的固溶强化主要源于 Al,Ti,Mo,W。依据上述分析,可将基体近似看作 Ni-Al-Ti-Mo-W固溶体,来估算固溶强化对屈服强度 的贡献。根据Feltham<sup>[14]</sup>提出的Ni基高温合金固溶强 化模型,各元素固溶强化值可以表示为:

$$\sigma_{\mathbf{y},\mathbf{s},i} = k_i \cdot \sqrt{C_i} \tag{6}$$

式中:k<sub>i</sub>为第*i*种元素的强化系数;C<sub>i</sub>为第*i*种元素在基体中所占的原子分数。在多元体系中,固溶强化对屈服强度的贡献表达式如下<sup>[15]</sup>:

$$\sigma_{\mathrm{y,s}} = \left( \sum_{i} \left( k_{i} \cdot \sqrt{c_{i}} \right)^{\frac{1}{p}} \right)^{p}$$
(7)

the second second

本实验中,p取1/2<sup>[15]</sup>,将Al,Ti,Mo,W视为溶质 原子,相应的 $k_{A1}$ , $k_{Ti}$ , $k_{Mo}$ , $k_{W}$ 值<sup>[16]</sup>分别为225 MPa/(原 子分数/%)<sup>1/2</sup>,775 MPa/(原子分数/%)<sup>1/2</sup>,1015 MPa/(原子分数/%)<sup>1/2</sup>和977 MPa/(原子分数/%)<sup>1/2</sup>, 表5为合金基体相与 $\gamma$ ′相的晶格常数以及错配度, $C_i$ 值可从表5中获得。经计算,固溶强化对屈服强度的 贡献值为153 MPa。

表5 合金中晶格常数以及错配度变化

1 able 5	Changes in lattice of	Silstants and mismatch in anoys
$a_{\gamma}/\mathrm{nm}$	$a_{\gamma'}/\mathrm{nm}$	$\epsilon/\frac{0}{0}$
0.3592	0.3586	-0.1670

从沉淀强化的角度分析,当合金中的γ'相尺寸较 小时,位错以弱位错对形式切过γ'相,但当γ'相尺 寸增大至一定值后,强位错对切割γ'相将成为主要 机制。强弱位错对切割模型的屈服强度表达式 如下<sup>[17]</sup>:

$$\sigma_{\text{APB,w}} = M \left( \frac{\gamma_{\text{APB}}}{2b} \right) \left[ \left( \frac{4\gamma_{\text{APB}} df}{\pi G b^2} \right)^{1/2} - f \right]$$
(8)

$$\sigma_{\text{APB,s}} = M \frac{1}{2} \left( \frac{G \boldsymbol{b}}{d} \right) f^{\frac{1}{2}} 0.72 w \left( \frac{\pi d \gamma_{\text{APB}}}{w G \boldsymbol{b}^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

式中:G为合金的剪切模量;f为 $\gamma$ <sup>'</sup>相的体积分数;b为 柏氏矢量;d为 $\gamma$ <sup>'</sup>相的平均直径; $\gamma_{APB}$ 为反相畴界能;w和M为常数。

上述参数中, w 与位错之间的弹性张力有 关,本实验取2.8<sup>[17]</sup>。G, $\gamma_{APB}$ 可以通过JMatPro软 件获得,其中G=81.9 GPa, $\gamma_{APB}$ =0.173 J/m<sup>2</sup>(Ni<sub>65.87</sub> (Al<sub>15.54</sub>Ti<sub>18.59</sub>))<sup>[18]</sup>,M为常数,对于FCC合金,通常取为 3.06<sup>[19]</sup>。当合金在850 ℃以及950 ℃时效时,熟化已 经进入稳定阶段, $\gamma'$ 相只发生尺寸上的变化而其体积 分数保持基本不变,所以本实验将铸态 $\gamma'$ 相体积分数 f取为55%。柏氏矢量b在FCC合金中与基体晶格常 数 $a_i$ 的关系如式(10)所示<sup>[20]</sup>:

$$b = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\gamma} \tag{10}$$

图 8为合金(311)衍射峰的分峰结果。经计算,基体的晶格常数  $a_{\gamma} = 0.3592 \text{ nm}, \gamma' 相的晶格常数 <math>a_{\gamma} = 0.3586 \text{ nm}, 根据式(10)可得该合金的柏氏矢量为 0.2540 nm。$ 

在850℃以及950℃下时效时,熟化已经进入稳定 阶段,基体中溶质原子分数已经达到动态平衡,所以



时效过程中产生的固溶强化数值可认为不变。因此, 在切过机制的基础上,本实验将固溶强化对合金屈服 强度的贡献设定为一定值,取为153 MPa。所以,不同 切过机制主导的合金屈服强度的表达式如下:

$$\sigma_{\rm v} = \sigma_{\rm APB,\,w} + 153 \tag{11}$$

$$\sigma_{\rm y} = \sigma_{\rm APB,\,s} + 153 \tag{12}$$

根据以上参数计算了不同机制下的屈服强度随 γ′相直径 d 的变化情况,如图9所示。可以看出,弱位 错对切过机制的屈服强度随着d的增大而增大,而强 位错对切过机制的屈服强度随着d的增大而降低,并 且二者发生转变的临界直径d。约为90 nm,此时的屈 服强度具有最大值。在750℃时效处理时,γ′相最大 尺寸为56.9 nm,未超过临界直径d,其屈服强度随着 γ′相尺寸增加而增大。在850 ℃时效处理时,屈服强 度随着γ′相尺寸增加先增大后减小,在50h时效后屈 服强度达到最大值,此时γ′相直径约为86 nm,而时效 时间为100h时,γ′相直径为155.4nm,超过临界直径 *d*<sub>c</sub>, 屈服强度随着γ′相尺寸增大逐渐降低。在950 ℃ 时效5h后, γ′相直径已经达到136 nm, 超过临界直径 d<sub>c</sub>, 屈服强度随着 γ' 相尺寸增大逐渐减小。值得注意 的是,图7中实际屈服强度与模型中预测的屈服强度 存在差异,这是由于模型相关参数,例如剪切模量G,



图 9 不同切过机制屈服强度与γ'相平均直径之间的关系Fig. 9 Relationship between the yield strength of different cutting mechanisms and the average diameter of the γ' phase

反向畴界能γ<sub>APB</sub>是通过调研相似成分合金的估算值, 与本实验合金的实际数值存在差异。但是合金室温 屈服强度随γ'相尺寸的变化规律符合强弱位错对转 变机制模型的预测结果。因此可以确定合金的主要 强化机制为沉淀强化与固溶强化,且切过机制为合金 的主要强化机制。

# 3 结论

(1)在不同温度时效 200 h过程中,γ′相始终为球 形,γ′相平均尺寸逐渐增加,在粗化的同时发生相邻γ′ 相凝并的现象,且时效温度越高凝并发生的时间越早。

(2)γ'相在750,850,950℃下的粗化速率分别为 1.33×10<sup>-28</sup>,6.09×10<sup>-27</sup>,1.08×10<sup>-25</sup> m<sup>3</sup>/s,扩散激 活能Q=357 kJ/mol。合金具有较高扩散激活能的原 因主要是基体为成分复杂的高熵固溶体,使Al,Ti原 子在基体中的扩散变得更加困难。

(3)经750℃时效后的合金屈服强度逐渐升高,这 主要是由于γ'相直径的最大值未超过临界转变直径, 其沉淀强化机制为弱位错对切过机制,屈服强度随γ' 相平均直径增大而增大。经850℃时效后的合金屈服 强度先升高后降低,这主要与γ'相尺寸的增加有关, 随着γ'相平均直径的增加,位错切过机制由弱位错对 切过机制转变为强位错对切过机制,其临界转变直径 约为90 nm。950℃时效后的合金屈服强度逐渐降低, 这是由于合金中的γ'相尺寸在时效初期就已经超过 临界直径,其沉淀强化机制为强位错对切过机制,强 度随γ'相尺寸增大而降低。

#### 参考文献

- [1] 候介山,郭建亭,周兰章,等. K44镍基高温合金长期时效过程中γ' 相粗化对拉伸性能的影响[J]. 金属学报,2006,42(5):481-486.
   HOU J S, GUO J T, ZHOU L Z, et al. Effects of γ'-precipitate coarsening on tensile properties of Ni base superalloy K44 during long-term aging [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42 (5): 481-486.
- [2] 马书伟,李嘉荣,侯淑娥,等. Re对γ'相粗化行为的影响[J]. 航空材料学报,2000,20(3):11-14.
   MASW,LIJR,HOUSE,et al. Effect of Re on coarsening behavior of γ' phase in Ni-base superalloy[J]. Journal of Aeronautical Materials,2000,20(3):11-14.
- [3] 师春伟,李辉,崔文芳. Ta含量对铸造高温合金 DZ411长期热暴 露过程中γ'相粗化的影响[J]. 铸造,2023,72(1):1-6.
   SHICW,LIH,CUIWF. Effect of Ta content on γ' phase coarsening during long-term thermal exposure of DZ411 cast superalloys
   [J]. Foundry,2023,72(1):1-6.
- [4] 王博,张军,潘雪娇,等.W对第三代镍基单晶高温合金组织稳定 性的影响[J].金属学报,2017,53(3):298-306.

WANG B, ZHANG J, PAN X J, et al. Effect of W on microstructural stability of the third generation Ni-based single crystal superalloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(3): 298-306.

- [5] ACHARYA M V, FUCHS G E. The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys [J]. Materials Science and Engineering, 2004, 381(1/2):143-153.
- [6] 赵云松,杨昭,陈瑞志,等.Ru对第四代镍基单晶高温合金DD22 长期时效组织演化的影响[J].材料工程,2022,50(9):127-136. ZHAO Y S,YANG Z,CHEN R Z, et al. Effect of Ru on microstructure evolution of the fourth generation nickel-based single crystal superalloy DD22 during long-term aging[J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(9):127-136.
- [7] BOOTH-MORRISON C, NOEBE R D, SEIDMAN D N. Effects of tantalum on the temporal evolution of a model Ni-Al-Cr superalloy during phase decomposition[J]. Acta Materialia, 2009, 57(3): 909-920.
- [8] 李红宇, 左玲立, 宋西平, 等. GH742 合金中γ'相粗化动力学研究
  [J]. 材料工程, 2007(8):8-11.
  LI H Y, ZUO L L, SONG X P, et al. γ' particles coarsening kinetics in nickel-base superalloy GH742 [J]. Journal of Materials Engineering, 2007(8):8-11.
- [9] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(13): 4887-4897.
- [10] CHEN S Y, LI Q, ZHONG J, et al. On diffusion behaviors in face centered cubic phase of Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti high-entropy superalloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 791:255-264.
- [11] BALDAN A. Review progress in Ostwald ripening theories and their applications to the γ'-precipitates in nickel-base superalloys: part I Ostwald ripening theories [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(12):2379-2405.

[12] 梁秀兵,万义兴,莫金勇,等.新型高温高熵合金材料研究进展
[J].科技导报,2021,39(11):96-108.
LIANG X B, WAN Y X, MO J Y, et al. Research progress in novel high-temperature high entropy alloys[J]. Science & Technology Review,2021,39(11):96-108.

- [13] ZHAO Y Y, CHEN H W, LU Z P, et al. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened (NiCoFeCr)<sub>94</sub>Ti<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 147:184-194.
- [14] FELTHAM P. Solid solution hardening of metal crystals [J]. Journal of Physics D, 1968, 1(3): 303.
- [15] GYPEN L A, DERUYTTERE A. Multi-component solid solution hardening[J]. Journal of Materials Science, 1977, 12: 1034-1038.
- [16] ROTH H A, DAVIS C L, THOMSON R C. Modeling solid solution strengthening in nickel alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(6):1329-1335.
- [17] REPPICH B, SCHEPP P, GÜNTER W. Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ' precipitating nickelbase alloys- II experiments[J]. Acta Metallurgica, 1982, 30(1): 95-104.
- [18] VITTORI M, MIGNONE A. On the antiphase boundary energy of Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) particles[J]. Materials Science and Engineering, 1985,74(1):29-37.
- [19] CLAUSEN B, LORENTZEN T, LEFFERS T. Self-consistent modelling of the plastic deformation of f. c. c. polycrystals and its implications for diffraction measurements of internal stresses [J]. Acta Materialia, 1998, 46(9): 3087-3098.
- [20] HE J Y, ZHU C, ZHOU D Q, et al. Steady state flow of the Fe-CoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures[J]. Intermetallics, 2014, 55: 9-14.

基金项目:沈阳航空航天大学航空制造工艺数字化国防重点学科实验 室开放基金资助项目(SHSYS202205);沈阳航空航天大学大学生创新 创业训练计划项目(X202210143007)

收稿日期:2023-04-23;修订日期:2023-07-20

通讯作者:张璐(1989—),男,讲师,博士,研究方向为多主元合金成 分设计及强韧化机制,联系地址:辽宁省沈阳市沈北新区道义南大 街37号沈阳航空航天大学材料科学与工程学院(110136),E-mail: zhanglu5853@163.com

(本文责编:寇凤梅)

**引用格式:**王璐颖,邱越洺,张睿,等.光响应纤维素基印迹吸附材料的制备及光再生性能[J].材料工程,2024,52(2):180-189. WANG Luying,QIU Yueming,ZHANG Rui, et al. Preparation and photo-regeneration properties of photo-responsive cellulose based imprinted adsorption materials[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(2):180-189.

# 光响应纤维素基印迹吸附材料的 制备及光再生性能

Preparation and photo-regeneration properties of photo-responsive cellulose based imprinted adsorption materials

> 王璐颖<sup>1</sup>,邱越洺<sup>1</sup>,张 睿<sup>1</sup>,许平凡<sup>2\*</sup>,刘以凡<sup>1,2,3</sup>,林春香<sup>1,2,3\*</sup>,刘明华<sup>1,2,3</sup> (1福州大学 环境与安全工程学院,福州 350108;2福州大学 先进制造学院,福建 晋江 362200;3福建省农村废弃物 绿色循环技术工程研究中心,福州 350108) WANG Luying<sup>1</sup>,QIU Yueming<sup>1</sup>,ZHANG Rui<sup>1</sup>,XU Pingfan<sup>2\*</sup>, LIU Yifan<sup>1,2,3</sup>,LIN Chunxiang<sup>1,2,3\*</sup>,LIU Minghua<sup>1,2,3</sup> (1 College of Environment and Safety Engineering,Fuzhou University, Fuzhou 350108,China;2 School of Advanced Manufacturing,Fuzhou University,Jinjiang 362200,Fujian,China;3 Fujian Provincial Engineering Research Center of Rural Waste Recycling Technology,Fuzhou 350108,China)

摘要:光响应性吸附材料对污染物的光控释放性能,对发展吸附材料的绿色再生具有重要的意义。以纤维素为原料,偶氮苯衍生物为功能单体,以典型农药残留2,4-D为模板,采用表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)制备光响应纤维素印迹吸附剂(Cell-AB-MIP)。通过单因素实验对材料的制备条件进行优选,采用多种表征手段对材料结构和性能进行分析。结果表明:Cell-AB-MIP表面含有丰富的官能团(一COOH,N=N等),对2,4-D具有较高的特异性识别作用;偶氮苯基团的引入使得Cell-AB-MIP具备优异的光再生性能。经过紫外光照射后,Cell-AB-MIP上的偶氮苯基团将从反式构型转变为顺式构型,从而改变吸附剂对污染物的吸附亲和力,实现光控条件下的清洁脱附。在甲醇介质中光照解吸效率可达72.22%,经过5次光循环后对2,4-D的吸附百分比仍可达到83.47%;SEM及EA分析结果证实了吸附剂经紫外光照射后污染物可从吸附剂表面脱离,完成吸附剂的再生过程。

关键词:纤维素;分子印迹;光响应;2,4-D;绿色再生

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000541

**中图分类号:** TB34; TQ352.79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0180-10

Abstract: The photoresponsive adsorption materials are of great significance to the light controlled release performance of pollutants and the development of green regeneration of adsorption materials. A photo-responsive cellulose based imprinted adsorbent (Cell-AB-MIP) was synthesized by surface-initiates atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) using cellulose as raw material, azobenzene derivatives as functional monomers, and the typical pesticide residues 2,4-D as template. The synthetic conditions were optimized by single factor experiment, and the structure and performance of the material was analyzed by some characterization methods. The results show that the surface of Cell-AB-MIP contains abundant functional groups (-COOH, N=N, *etc.*), which have a high specific recognition effect for 2,4-D. The introduction of azobenzene group makes Cell-AB-MIP have excellent photo-induced regeneration performance. The azobenzene group on Cell-AB-MIP surface changes from trans-configuration to cisconfiguration under UV irradiation, then changing the binding affinity of adsorbent for pollutants, thus

realizing green regeneration *via* UV-light. The desorption efficiency can reach 72.22% in methanol medium under UV light irradiation. After 5 times of cycle, the adsorption percentage to 2, 4-D still remains 83.47%. The analysis results of SEM and EA confirm that the adsorbed pollutants can be separated from the surface of the adsorbent after UV irradiation, completing the regeneration process. **Key words**:cellulose;molecular imprinting;photo-responsive;2, 4-D;green regeneration

全球经济的快速发展在推动社会进步的同时也 带来了环境污染、资源枯竭等一系列问题,实现生物 质等可再生资源的高值化利用是解决这些问题最有 效的方法之一[1-2]。纤维素是自然界中广泛存在的生 物质材料,因其低成本、生物可降解、比表面积大等优 点而越来越受到人们的青睐<sup>[3-5]</sup>。纤维素表面存在大 量羟基,容易改性制得各种吸附材料用于环境各领 域[6-7]。为了提高纤维素吸附材料的吸附选择性,研究 者们通常采用印迹技术对其进行改性,用于识别特定 的目标分子,以实现吸附材料对目标物选择性识别和 分离,其优异的特异识别性使得该技术广泛地应用于 痕量污染物去除、分离检测、化学传感器、药物传输等 领域[8-11]。然而传统印迹技术存在模板分子洗脱不完 全,往往难以同时满足高效的吸附性能和再生性能。 理想的印迹吸附材料既要求在吸附过程中易于与吸 附质结合实现高效吸附,又希望能在脱附过程中容易 与吸附质分离实现高效再生。为此,有不少研究人员 报道了新型的吸附材料脱附方法,如氧化法[12-13]、微波 法[14-15]、生物法[16]等,这些脱附方法在很大程度上都能 避免吸附材料再生过程中洗脱液的使用,但却存在耗 能高、吸附材料损耗大、成本高或周期长、微生物污染 等问题,且相关的研发尚处在瓶颈阶段。

刺激响应材料则为解决该问题提供了新思路,其 是一类在外部刺激(如pH值、光照、温度、电场或磁场 等)作用下,材料的某些物理或化学性质发生变化的 新型材料[17]。其中,光响应性聚合物是一种能够迅速 响应外部光信号而发生结构改变的智能响应聚合物。 作为一种"清洁"刺激,光具有环境友好、易控制、操作 简单等优点,与其他外界刺激相比,有着无可比拟的 优越性[18-19]。此类材料主要依赖光响应性基团(如螺 吡喃、偶氮苯、俘精酸酐等)来实现光致取向的可逆变 化,已逐渐被应用于药物释放<sup>[20]</sup>、液晶材料<sup>[21]</sup>、生物传 感<sup>[22]</sup>等领域。偶氮苯及其衍生物是目前应用最为广 泛的光响应性基团,在合适波长的光照射下,偶氮苯 及其衍生物会经历一个光致异构化过程。在紫外光 下会发生反式(Trans)-顺式(Cis)异构化反应<sup>[23]</sup>;当再 次经过可见光照射时,不稳定的顺式构象会重新转变 为反式构象,该特性为吸附材料的光控智能吸附和脱 附提供了可能,也为印迹吸附材料的绿色、高效再生

提供新的途径。

基于此,本工作以纤维素为原料,偶氮苯衍生物 为功能单体,典型农药残留2,4-D为模板,采用表面引 发原子转移自由基聚合法(SI-ATRP)将功能单体接 枝在纤维素骨架上制备光响应纤维素印迹吸附剂。 通过单因素实验探讨材料制备过程中各因素的影响, 采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射 (XRD)等手段对吸附剂进行表征,并探讨纤维素印迹 吸附剂的光照再生性能,为印迹吸附材料的绿色再生 途径提供理论支撑。

# 1 实验材料与方法

#### 1.1 主要原料

脱脂棉纤维(含水率8%);离子液体1-丁基-3-甲 基咪唑氯盐(BMIMCl)由河南利华制药有限公司提 供;氯乙酰氯(分析纯);2,2-联吡啶(bpy)(分析纯);三 乙胺(分析纯);五甲基二乙烯三胺(PMDETA)(分析 纯);2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)(分析纯);乙腈、四氢 呋喃(分析纯),使用前用活化的4A分子筛干燥保存; 溴化亚铜(分析纯),使用前进行纯化处理;二甲基丙 烯酸乙二醇酯(EGDMA)(分析纯),使用前进行纯化 处理以去除阻聚剂。

# **1.2** 光响应性纤维素印迹吸附剂(Cell-AB-MIP)的 制备

1.2.1 偶氮苯单体(AB-CB)的制备

通过优化Ma等<sup>[24]</sup>的方法,采用两步法合成AB-CB。 首先通过重氮化-偶合法合成偶氮分子(PHABA),将 13.72g对氨基苯甲酸(PABA)溶于盐酸得到酸性氨 基溶液,水浴条件下将亚硝酸钠溶液加入其中并搅拌 30min得到重氮盐溶液。将9.41g苯酚溶于NaOH溶 液中,并将重氮盐溶液滴加至其中,匀速搅拌反应2h 得到亮橙色溶液,调至中性后离心处理获得粗产物, 再用NaHCO<sub>3</sub>溶液重结晶,过滤并洗涤后真空干燥得 到橙黄色的针状PHABA晶体。然后将6.311g PHABA与0.38g4-二甲氨基吡啶(DMAP)溶于300 mL四氢呋喃(THF)中,0℃冰水浴下加入4mL三乙胺 (TEA)与8mL甲基丙烯酸酐,在40℃,600 r/min的 条件下反应24h后用三氯甲烷萃取,重复3次后使用 无水硫酸镁脱水,过滤并旋转蒸发后得到橙色的 AB-CB。

 1.2.2 光响应性纤维素基印迹吸附剂(Cell-AB-MIP)的制备

根据Lin等<sup>[25]</sup>的方法,通过酰化反应合成大分子 引发剂(Cell-Cl),同时按一定比例将AB-CB和模板 分子2,4-D溶于溶剂中,在N₂氛围下避光自组装5h 得到预聚物。将0.078g2,2-联吡啶,0.104 mL PMDETA,0.143gCuBr和一定量的Cell-Cl加入5 mL乙腈中,再加入4.5mL交联剂EGDMA和预聚 物,经过三次冷冻抽排和通氮气后将混合物置于85℃ 的油浴中,在黑暗中磁力搅拌22h(600 r/min),倒入 过量的去离子水中沉淀出固体产物,超速离心后分 别用水和无水乙醇洗涤3次,最后,用甲醇/乙酸(体 积比9:1)和甲醇分别索氏提取48h和24h,获得橙色 产物Cell-AB-MIP。同时,用相同方法(不添加2,4-D)制备非印迹吸附剂Cell-AB-NIP。

# 1.3 产物的表征

采用Nicolet AVATAR 360型傅里叶变换红外光 谱仪对产物进行表征,扫描波长范围为600~4000 cm<sup>-1</sup>:使用X射线粉末光衍射仪(X'Pert Pro MPD)对 样品的晶型进行分析(测试条件:铜靶;扫描范围5°< 2θ<80°;发射狭缝为0.1 nm、接收狭缝为0.1 nm、限 制狭缝为0.1 nm;步长为0.02°,扫描速率为1(°)/ min;工作电压为40 kV、工作电流为40 mA);使用 Vario EL Cube元素分析仪(EA)定量分析材料中C, H,N等元素的质量分数;使用全数字化核磁共振波谱 仪(Bruker AVANCE Ⅲ 500)以氘代二甲基亚砜试剂 (DMSO-d6)为溶剂和四甲基硅烷(TMS)为内标,对 产物结构上不同位置和基团的氢原子进行表征;使用 扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 230)对材料进行微 观形貌表征;使用高效液相色谱仪(Agilent 1260 Infinity)测定溶液中2,4-D的含量(测定条件:流动相为甲 醇:水:乙酸=80:19.5:0.5(体积比),检测波长284 nm,流速1.0 mL/min,进样量10 µm,C18分析柱)。

# 1.4 吸附性能测试

量取 50 mL 10 mg/L 的 2,4-D 水溶液于锥形瓶 中,加入一定量的 Cell-AB-MIP 于完全避光的恒温振 荡箱中在设定温度下均速振荡一段时间,用一次性针 管快速取样,通过 0.22 μm 微孔膜过滤后上清液用高 效液相色谱仪检测溶液中 2,4-D 的浓度,再根据式 (1),(2)计算出吸附剂对 2,4-D 的吸附百分比 A 与印 迹因子(IPB)<sup>[26]</sup>。

$$A = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%$$
 (1)

$$IPB = \frac{A_{Cell-AB-MIP} - A_{Cell-AB-NIP}}{A_{Cell-AB-NIP}} \times 100\%$$
(2)

式中: $C_0$ 为吸附前溶液中2,4-D的质量浓度,mg/L; $C_e$ 为吸附后溶液中2,4-D的质量浓度,mg/L; $A_{Cell-AB-MIP}$ 为印迹吸附剂对2,4-D的吸附百分比,%; $A_{Cell-AB-NIP}$ 为非印迹吸附剂对2,4-D的吸附百分比,%。

# 1.5 光致异构化性能测试

将材料溶于乙酸乙酯或甲醇,配制浓度为0.01 g/L,以溶剂为参比,使用紫外可见分光光度计(UV-1780)测试单体的UV-Vis光谱,测试范围为200~600 nm;使用 Agilent Cary Eclipse荧光分光光度计测定 329~600 nm范围内材料的荧光发射光谱,设置激发 波长为329 nm,研究在紫外光和可见光照射下材料的 光致异构化性能。

#### 1.6 吸附剂的光再生性能测试

在100 mL 锥形瓶中加入 50.0 mL 2,4-D 水溶液 (0.045 mmol/L),并加入 20 mg 的 Cell-AB-MIP,置 于完全避光的恒温振荡箱中,常温振荡 24 h使其吸附 饱和,然后在不同条件下对饱和吸附剂进行解吸实 验,由式(3)计算出解吸率(Release rate),以探讨最佳 再生条件;进行多次吸附-解吸循环,考察吸附剂光再 生的重复性。

Release rate(
$$\%$$
)= $A_0 - A_e$  (3)

式中:A<sub>0</sub>为达到吸附平衡后的吸附百分比,%;A<sub>e</sub>为光 控释放后的吸附百分比,%。

# 2 结果与分析

# 2.1 光响应性纤维素印迹吸附剂(Cell-AB-MIP)的制备及优化

2.1.1 偶氮苯光响应单体的设计及表征

偶氮苯基团独特的可逆光致异构化性能和优越的光诱导取向能力赋予其众多新颖的性能,是使用最为广泛的光响应性基团<sup>[27-29]</sup>。通过设计使该功能单体中一端含有可聚合的双键(可通过聚合作用接枝到纤维素上),一端含有可以和模板分子相互作用的羧基基团(图1(a))。偶氮苯基团跟印迹位点是相连的,通过偶氮苯的顺反异构可以控制模板分子的吸附和释放(图1(b))。

采用傅里叶红外光谱仪与核磁共振对偶氮苯功 能单体的结构进行表征。图2(a)为偶氮苯单体的红 外谱图,由图可知,在1500,1588 cm<sup>-1</sup>和1534 cm<sup>-1</sup>处 分别出现了N=N,C=O与C=C的特征峰。图2(b) 为偶氮苯单体的核磁氢谱谱图,可以看出,AB-CB的 苯环分子结构中存在四种不同类型的氢,分别在化学



(a)AB-CB结构设计图;(b)Cell-AB-MIP光响应性能示意图;(c)AB-CB合成路线图 Fig. 1 Schematic diagrams for photo-responsive and synthesis route of material

(a) structural design of AB-CB; (b) schematic diagram for photo-responsive of Cell-AB-MIP; (c) synthesis route of AB-CB



图 2 偶氮苯单体的表征 (a)FT-IR;(b)<sup>1</sup>H-NMR Fig. 2 Characterization of azobenzene monomer (a)FT-IR;(b)<sup>1</sup>H-NMR

位移 δ 为 8.16,8.03,7.99 与 7.47 处出现了羧基与羰 基邻间位信号峰,说明成功合成了含有羧基与可聚合 双键的光响应性功能单体。

为了验证单体的光响应性,使用紫外可见分光 光度计与荧光分光光度计对产物的光致异构化性能 进行测试。图 3为 AB-CB 的紫外可见光光谱图,图 中显示在 329 nm 和 439 nm 处有两个一强一弱的峰, 分别为 AB-CB 反式(Trans)和顺式(Cis)异构体的 吸收峰<sup>[30]</sup>。由图 3(a)可知,在 365 nm 紫外光的照射 下,反式异构体的吸收峰强度不断减弱,顺式异构体 的吸收峰强度不断增强;经过 440 nm 可见光照射 后,AB-CB 的顺式与反式异构体的吸收峰又恢复到 原始状态(图 3(b))。图 4 为 AB-CB 的荧光发射光 谱图,可以看出,AB-CB 在 408 nm 与 434 nm 处存在 两个荧光吸收峰,分别为 AB-CB 的顺反式构型的 π-π\*和 n-π\*电子跃迁。由图可知,随着紫外光照射 时间的延长,π-π\*跃迁强度的急剧增加使得 AB-CB 的荧光吸收峰的强度整体上升,而经过可见光照射, 荧光吸收峰的强度发生相反变化<sup>[28]</sup>。以上结果表 明,经过紫外光与可见光的交替照射,AB-CB可以 实现顺-反式构型的可逆变化;同时,AB-CB 的紫外 可见光光谱在光照过程中没有新增或消失的吸收 峰,且在 286,386 nm 处存在两个等消光点,表明 AB-CB 的光致异构化过程中不存在光交联、光降解 等副反应。

2.1.2 光响应纤维素印迹吸附剂的构建及优化

对纤维素进行改性制备纤维素大分子引发剂,随 后以此引发偶氮苯功能单体(2,4-D为模板分子)在纤 维素表面的可控活性自由基聚合,制备光响应纤维素 印迹吸附剂,合成路线如图5所示。





Fig. 4 Fluorescence spectra of AB-CB under different irradiation (a)ultraviolet light; (b)visible light



图 5 Cell-AB-MIP的合成路线图 Fig. 5 Synthesis route diagram of Cell-AB-MIP

在印迹吸附剂的制备过程中,反应物用量及反应 溶剂对吸附剂的性能具有重要影响。通过单因素实验,以吸附剂的吸附性能和选择性为指标,对制备条件(反应物用量以及反应溶剂)进行优化,实验结果如图6所示。

从图 6(a),(b)可以看出,当单体投加比(摩尔比) 较小时,印迹吸附剂的吸附性能较差,这主要是因为单 体投加量的不足,导致单体与模板分子间的自组装静电 作用力弱,单体在纤维素上的接枝率低,导致吸附性能 较低。随着单体投加比例的增加,材料的吸附性能与印 迹因子得到提高,但当单体用量过大时,印迹吸附剂的 非特异性吸附量增加,导致材料的印迹因子减小<sup>[31]</sup>。

除此之外,使用合适的反应溶剂不仅能有效调节 反应体系的极性,增强模板分子与功能单体以非共价 键的结合<sup>[32]</sup>,在印迹过程中还能起到制孔剂的作用。 实验选择氯仿(CF)、甲醇(MeOH)、乙腈(ACN)及其 混合溶液作为反应溶剂,研究其对吸附剂性能的影响,结果由图 6(c)所示,使用乙腈或者氯仿、乙腈的混 合溶液时 Cell-AB-MIP 的吸附量和印迹因子均较低, 以甲醇和乙腈混合溶液为反应溶剂时,Cell-AB-MIP 的吸附百分比与印迹因子达到最高,分别为 76.71% 与 87.43%。

#### 2.2 光响应性纤维素印迹吸附剂的形貌和组成

采用FT-IR与XRD对所制备光响应纤维素印迹 吸附剂的结构和组分进行表征,结果如图7所示。从 图7(a)中看出,纤维素经酯化及接枝共聚后,在1750 cm<sup>-1</sup>出现了C=O特征峰,以及在1428 cm<sup>-1</sup>和1500 cm<sup>-1</sup>处出现N=N的特征峰,而在3335 cm<sup>-1</sup>处的羟基 峰明显减弱,表明纤维素上的羟基已被酯基取代,在 Cell-AB-MIP中偶氮苯功能单体已成功被接枝到纤 维素骨架上。XRD谱图(图7(b))显示,未改性的纤维 素在2 $\theta$ =15.1°与22.3°处存在纤维素 I型的(101)与



(a) dosage ratio of monomer and template molecular; (b) dosage ratio of monomer and macromolecular initiator; (c) reactive solvents

(002)晶面衍射峰,但在 Cell-AB-MIP 的图谱上该处 的衍射峰完全消失,同时在 2*θ*=21.48°处新增一处衍 射峰,峰形较宽、强度稍弱,符合纤维素 II 型的特征。 由此可知,改性过程破坏了原纤维素的结晶区,其中 (101)晶面破坏程度较大,这可能是因为纤维素(101) 晶面的反应活性较高<sup>[33]</sup>。



图 7 材料的表征 (a)FT-IR;(b)XRD Fig. 7 Characterization of samples (a)FT-IR;(b)XRD

为了考察吸附剂光再生的可行性,使用荧光分光 光度计对其光响应性能进行测试。图8为Cell-AB-MIP的荧光发射光谱图,658 nm附近的荧光吸收峰对 应于顺式构型偶氮苯的吸收峰。由图8(a)可知,随 着365 nm紫外光照射时间的延长,荧光吸收峰的强 度逐渐增强,说明Cell-AB-MIP上的偶氮苯基团在紫 外光照射下分子结构发生反式到顺式的转变,此时材 料上的光响应性单元顺式构型稳定性较好,这主要是 因为转变为顺式构型后,偶氮苯骨架两端的功能基团 距离减小,容易形成分子内氢键,使得顺式基团的刚 性和稳定性大于反式构型<sup>[33]</sup>;当采用440 nm可见光 对吸附剂进行照射,可观察到其荧光吸收峰的强度逐 渐减弱,表明Cell-AB-MIP上的偶氮苯基团又从顺式 恢复到反式。同时,Cell-AB-MIP的荧光光谱图在光 照前后只出现峰强的改变,说明Cell-AB-MIP将吸收 的荧光能量主要用于自身光响应性单元构型的转变,



图 不问元照下Cell-AB-MIP 的变元及射盾图 (a)系介元;(b)可见元 Fig. 8 Fluorescence spectra of Cell-AB-MIP under different irradiation (a)ultraviolet light;(b)visible light

不存在其他副反应,是一种光学性质优异的高分子 材料。

#### 2.3 光响应性纤维素印迹吸附剂的光再生性能

2.3.1 光照再生动力学

对吸附饱和后的 Cell-AB-MIP 进行光控释放脱 附研究,考察其光再生性能。图9为紫外光和自然光 下 Cell-AB-MIP 在甲醇和水中的解吸动力学曲线。 由图可知,在自然光照射下,Cell-AB-MIP 在水中基 本没有发生脱附,在甲醇中解吸率在6h后达到 57.36%;在紫外光照射下,Cell-AB-MIP 在水溶液中 的解吸率可达45.62%,在甲醇中解吸2h后解吸率可 达72.22%,表明 Cell-AB-MIP 具有良好的紫外光诱 导释放性能。若联合光照-溶剂解吸则能快速去除通 过非特异性吸附残留在吸附剂空洞中的2,4-D,不仅 能提高解吸效率,还能在很大程度上节约再生时间。 2.3.2 光照条件对 Cell-AB-MIP 再生性能的影响

为研究光照条件对 Cell-AB-MIP 再生性能的影响,分别探索了水溶液中光照距离、光照强度对光再 生性能的影响。由图 10(a)可知,当光源与水面距离 较小时(≪10 cm),吸附饱和后 Cell-AB-MIP 的解吸 率随光照距离的增大而增大,最终在 10 cm 时达到效 果最佳,但是当光照距离继续增大,Cell-AB-MIP 的



under different conditions

解吸率显著下降。这主要是因为当光源离溶液太近时产生的热量会导致部分偶氮苯结构向反式构型转变,阻碍 Cell-AB-MIP 的解吸;而当光源太远时,Cell-AB-MIP上的光响应性单元接收到的光子较少,异构化转变速度慢、转化率低,导致解吸率下降。由图 10(b)可知,光照强度的增大能够提供更多光子供光响应性单元完成异构化,使得更多的单体从反式向顺式构型转变,导致 Cell-AB-MIP 的解吸率明显提高。因此,当光照距离为 10 cm,光照强度为 16 W时,吸附剂的光再生效果最佳。



图 10 光照条件对 Cell-AB-MIP 再生性能的影响 (a) 光照距离;(b) 光照强度

Fig. 10 Effect of UV-irradiation on the regeneration performance of Cell-AB-MIP (a)distance of UV-irradiation; (b)intensity of UV-irradiation

# 2.3.3 光再生前后Cell-AB-MIP的表征

图 11 为光照前后 Cell-AB-MIP 的 SEM 图,从图 中能明显地看到,经过吸附,Cell-AB-MIP 表面变得 粗糙,而经紫外光再生后基本恢复到初始状态。光再 生前后 Cell-AB-MIP 的元素含量如表1所示,从表中 可以看出吸附后 Cell-AB-MIP 的含 C 量从 46.15% (质量分数,下同)增加至52.54%,含N量从2.10%降低至1.51%,说明吸附后材料表面被2,4-D附着,使得C,N元素含量增加;而经过紫外光照射后,各元素含量又回复到初始水平左右,说明紫外光的照射可使附着于吸附剂表面的2,4-D释放出来,进一步证明了Cell-AB-MIP光再生的可行性。



图 11 Cell-AB-MIP的SEM图 (a)吸附前;(b)吸附后;(c)光再生后 Fig. 11 SEM images of Cell-AB-MIP (a)before adsorption;(b)after adsorption;(c)after photo-regeneration

#### 表1 Cell-AB-MIP吸附和光再生后的元素含量

 Table 1
 Element composition of Cell-AB-MIP after

 adsorption and photo-regeneration

Samula	Mass fraction/%			
Sample	С	Н	Ν	
Cell-AB-MIP	46.15	4.49	2.10	
Cell-AB-MIP after adsorption	52.54	4.74	1.51	
Cell-AB-MIP after photo-regeneration	48.00	5.18	1.96	

## 2.3.4 光响应性纤维素印迹吸附剂的重复利用性

为考察 Cell-AB-MIP 重复利用性,采用紫外光和 可见光对饱和吸附剂在甲醇中进行光诱导吸附-解吸 实验,结果如图 12 所示。从图中可以看出,在黑暗中 吸附 24 h后,Cell-AB-MIP 对 2,4-D的吸附百分比可 达 95.56%,随着循环次数的增加,Cell-AB-MIP 对 2, 4-D 的结合能力有轻微的下降,经过 5 次紫外光-可见 光循环照射,Cell-AB-MIP 对 2,4-D 的吸附百分比下



图 12 Cell-AB-MIP 对 2,4-D 的光循环吸附和再生 Fig. 12 Photo-responsive adsorption and regeneration of 2,4-D by Cell-AB-MIP

降到83.47%,这可能是因为光照再生循环过程中主 客体之间相互作用发生了变化,使吸附剂中特异性识 别位点出现坍塌与变形<sup>[34]</sup>。

# 3 结论

(1)当单体与模板分子的投加比为1:4(摩尔比), 单体与大分子引发剂的投加比为1:4(摩尔比),反应 溶剂为甲醇-乙腈混合溶液时,Cell-AB-MIP的吸附百 分比与印迹因子均达到最高,分别为76.71%和 87.43%;FTIR与XRD结果显示,接枝后吸附剂上存 在偶氮苯骨架与羧基特征峰,晶型发生明显变化,表 明偶氮苯单体已成功接枝在纤维素骨架上。

(2)光源的切换能使吸附剂上光响应基团构型发生可逆转变,从而改变吸附剂对污染物的吸附亲和力,从而实现光控条件下的清洁脱附。

(3)当光源距离水面 10 cm,光照强度为 16 W时, 吸附剂的光再生效果最佳;光再生前后 Cell-AB-MIP 的 SEM 和 EA 表征表明, Cell-AB-MIP 在光再生后可 基本恢复到吸附前状态,具有优越的紫外光再生性能; 经过五次光循环后 Cell-AB-MIP 对 2,4-D 的吸附百分 比为 83.47%(初始为 95.56%),性能损失较小,表现出 较稳定的重复利用性。

#### 参考文献

[1] JUN L, STEFAN W, CHUNLIN X. A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications[J]. Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, 2015,5(1): 31-61.

- [2] MHD H M A C, CHING Y C, ILLIAS H A, et al. Cellulose supported promising magnetic sorbents for magnetic solid-phase extraction: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 253:117245.
- [3] WU J H, HE C Y. Advances in cellulose-based sorbents for extraction of pollutants in environmental samples [J]. Chromatographia, 2019,82(8): 1151-1169.
- [4] GODAGE N H, GIONFRIDDO E. Use of natural sorbents as alternative and green extractive materials: a critical review[J]. Analytica Chimica Acta, 2020,1125: 187-200.
- [5] 余箫剑,支云飞,把明芳,等.纤维素负载金属基催化体系在有机反应中的研究进展[J].材料工程,2022,50(3):81-89.
  YU X J, ZHI Y F, BA M F, et al. Research progress of cellulose supported metal based catalytic system in organic reactions [J]. Journal of Materials Engineering, 2022,50(3):81-89.
- [6] 崔静磊,桂晓光,王茜,等.纤维素改性材料对重金属吸附性能的研究进展[J].功能材料,2021,52(3):3050-3059.
  CUI J L, GUI X G, WANG Q, et al. Research progress of the adsorption properties of cellulose modified materials for heavy metals[J]. Journal of Functional Materials, 2021,52(3): 3050-3059.
- [7] 张震,梁帅博,刘倩,等.纤维素基复合吸附材料的研究进展
  [J]. 高分子材料科学与工程, 2021,37(9): 175-181.
  ZHANG Z, LIANG S B, LIU Q, et al. Progress of cellulose based composite adsorption materials [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2021,37(9): 175-181.
- [8] CAO J, WU X, WANG L, et al. A cellulose-based temperature sensitivity molecular imprinted hydrogel for specific recognition and enrichment of paclitaxel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021,181: 1231-1242.
- [9] JANTARAT C, ATTAKITMONGKOL K, NICHSAPA S, et al. Molecularly imprinted bacterial cellulose for sustained-release delivery of quercetin[J]. Journal of Biomaterials Science, 2020, 31 (15): 1961-1976.
- [10] NIU Q, GAO K, LIN Z, et al. Surface molecular-imprinting engineering of novel cellulose nanofibril/conjugated polymer film sensors towards highly selective recognition and responsiveness of nitroaromatic vapors [J]. Chemical Communications, 2013, 49 (80): 9137.
- [11] 成琛, 史楠, 姜霄震. 分子印迹光学生物传感器的研究进展
  [J]. 高校化学工程学报, 2020,34(3): 572-581.
  CHENG C, SHI N, JIANG X Z. Review on studies of molecular imprinted optical biosensors[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020,34(3): 572-581.
- [12] LIANG C, CHEN Y J. Evaluation of activated carbon for remediating benzene contamination: adsorption and oxidative regeneration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1): 544-551.
- [13] ZENG S, KAN E. Thermally enhanced adsorption and persulfate oxidation-driven regeneration on FeCl<sub>3</sub>-activated biochar for removal of microcystin-LR in water[J]. Chemosphere, 2022,286 (3): 131950.
- [14] 刘希涛.典型有机污染物的活性炭吸附/微波再生方法与特性
   [D].大连:大连理工大学,2004.
   LIU X T. Method and characteristic of activated carbon adsorp-

tion/microwave regeneration for the treatment of typical organic

pollutants[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2004.

- [15] 刘晓咏,欧阳平.吸附材料微波辐射再生的研究进展[J].应用 化工,2016,45(2):328-331.
   LIUXY, OUYANG P. Research progress on microwave radiation regeneration of adsorbing material[J]. Applied Chemical Industry, 2016,45(2):328-331.
- [16] SONG W, XU X, TAN X, et al. Column adsorption of perchlorate by amine-crosslinked biopolymer based resin and its biological, chemical regeneration properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 432-438.
- [17] 丁春香,潘明珠.基于纤维素纳米晶体的刺激响应功能材料的研究进展[J].材料工程,2019,47(1):32-41.
   DING C X, PAN M Z. Research progress in stimuli-responsive functional materials based on cellulose nanocrystals [J]. Journal of Materials Engineering, 2019,47(1):32-41.
- [18] LI Z J, YANG X H, LI W, et al. Stimuli-responsive cellulose paper materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 210: 350-363.
- [19] LOCATELLI-CHAMPAGNE C, SUAU J, GUERRET O, et al. Versatile encapsulation technology based on tailored pHresponsive amphiphilic polymers: emulsion gels and capsules. [J]. ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2017, 33(49): 14020-14028.
- [20] XU Q, LIU G H, ZHOU Y J, et al. Preparation and properties of photo-responsive controlled release pesticide film [C] //Proceedings of the 2019 International Conference on Electronical, Mechanical and Materials Engineering. 2019:238-241.
- [21] 郑明心,曾敏,陈曦,等.光响应形变液晶聚合物的结构与应用
  [J].化学进展,2021,33(6):914-925.
  ZHENG M X, ZENG M, CHEN X, et al. Structures and applications of photo-responsive shape-changing liquid crystal polymer
  [J]. Progress in Chemistry, 2021,33(6):914-925.
- [22] HAO Y W, MENG J X, WANG S T. Photo-responsive polymer materials for biological applications [J]. Chinese Chemical Letters, 2017,28(11): 2085-2091.
- [23] HENZL J, MEHLHORN M, GAWRONSKI H, et al. Reversible cis-trans isomerization of a single azobenzene molecule [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(4): 603-606.
- [24] MA Y, LI H, HE S, et al. Efficient one-pot synthesis of watercompatible and photoresponsive molecularly imprinted polymer nanoparticles by facile RAFT precipitation polymerization [J]. Journal of Polymer Science, 2014,52(14): 1941-1952.
- [25] LIN C X, ZHAN H Y, LIU M H, et al. Preparation of cellulose graft poly(methyl methacrylate) copolymers by atom transfer radical polymerization in an ionic liquid[J]. Carbohydrate Polymers, 2009,78(3): 432-438.
- [26] DEMIRBAS E, DIZGE N, T SULAK M, et al. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2008,148(2): 480-487.
- [27] YU C Y, MU J H, FU Y L, et al. Azobenzene based photoresponsive mechanical actuator fabricated by intermolecular Hbond interaction[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 39(4): 417-424.
- [28] XIA D, YU G, LI J, et al. Photo-responsive self-assembly

based on a water-soluble pillar[6] arene and an azobenzenecontaining amphiphile in water[J]. Chemical Communications, 2014,50(27): 3606.

- [29] ZHU F, TAN S, DHINAKARAN M K, et al. The light-driven macroscopic directional motion of a water droplet on an azobenzene-calix [4] arene modified surface [J]. Chemical Communications, 2020,56(74): 10922-10925.
- [30] 尹婷婷.基于偶氮苯分子光致变色材料的光电异构化机理的理论研究[D].长春:吉林大学,2018.
   YIN T T. Theoretical study on the photo-/electro-chromism isomerization mechanism based on azobenzene molecule photo-chromic materials[D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [31] 王姉姉, 组胺分子印迹聚合物制备及其电化学传感器的研究
  [D]. 贵阳:贵州大学, 2017.
  WANG S S. Preparation of histamine molecularly imprinted polymer and its electrochemical sensor[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [32] 董文国, 闫明, 吴国是, 等. 溶剂对分子印迹聚合物分子识别能 力的影响:实验研究与计算量子化学分析[J]. 化工学报, 2005, 56(7): 1247-1252.

DONG W G, YAN M, WU G S, et al. Effect of solvent on molecular recognition of molecularly imprinted polymer: experimental investigation and computational quantum chemistry analysis [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56 (7): 1247-1252.

- [33] 曹威.改性稻草去除水中SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>和Cr(Ⅵ)的特性和机理研究
   [D].广州:华南理工大学,2012.
   CAO W. Study on characteristics and mechanism of SO<sub>4</sub><sup>2−</sup> and Cr
   (Ⅵ) removal from water by modified rice straw[D]. Guang-
- zhou: South China University of Technology, 2012. [34] 周大缓. 多价主客结合方法构建可修复的催化基板[D]. 北京: 北京化工大学, 2017. ZHOU D H. Construction of repairable catalytic substrate based on multivalent host-guest interactions[D]. Beijing: Beijing Uni-

基金项目:福建省自然科学基金项目(2020J01506)

versity of Chemical Technology, 2017.

收稿日期:2022-06-30;修订日期:2023-12-14

通讯作者:许平凡(1984—),男,讲师,博士,研究方向为生物质资源高 值化利用,联系地址:福建省晋江市金井镇水城路1号福州大学先进制 造学院(362200),E-mail:xupingfan@fzu.edu.cn;林春香(1982—),女, 教授,博士,研究方向为环境材料及污染控制,联系地址:福建省福州市 福州大学城乌龙江北大道2号福州大学环境与安全工程学院(350108), E-mail:lcx2010@fzu.edu.cn

(本文责编:高 磊)

第52卷 第2期	材 料 工 程	Vol. 52 N	No. 2
2024年2月第190-197	页 Journal of Materials Engineering	Feb. 2024 p	ор. 190—197

**引用格式:**李仲博. Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜力学性能、抗氧化及疏水性能[J]. 材料工程,2024,52(2):190-197.

LI Zhongbo. Mechanical properties, oxidation resistance and hydrophobicity of Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayers[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):190-197.

# Ti₃AIN/ZrYN纳米多层膜力学 性能、抗氧化及疏水性能

Mechanical properties, oxidation resistance and hydrophobicity of Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayers

> 李仲博\* (中国航发北京航空材料研究院,北京 100095) LI Zhongbo\* (AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要:利用物理气相沉积(PVD)技术交替沉积 Ti<sub>3</sub>AlN 和 ZrYN 纳米层,制备一系列具有不同 ZrYN 纳米层厚度(*l*)的 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜,并通过 XRD,SEM,纳米压痕仪,显微硬度计及接触角测量仪等研究不同 /对 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜力学、抗氧化以及疏水性能的影响。结果表明:当 Ti<sub>3</sub>AlN 和 ZrYN 纳米层厚度分别为 10 nm 和 1 nm 时,纳米多层 膜具有高硬度(*H*=26.8 GPa) 和优异的断裂韧度(*K*<sub>i</sub>=4.21 MPa·m<sup>1/2</sup>)。硬度和断裂韧度的提高可能是因为,当/较小时,纳 米层间形成良好的 c-Ti<sub>3</sub>AlN/c-ZrYN 共格外延结构,可以有效阻碍位错的产生和滑移。高密度的异质界面可使微裂纹发生连 续偏转,有效延长裂纹扩散路径的同时消耗裂纹传播能量,从而提高断裂韧度。同时,较小的 /也易于获得优异的抗氧化性 能,/较小时 Ti<sub>3</sub>AlN纳米层占主导地位,Al倾向于在表面形成致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层,阻碍氧气向薄膜内部扩散。此外,Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜表面形成的结瘤缺陷增加表面粗糙度,使得薄膜的疏水性能得到提高,从而使其在潮湿环境中不易快速发生腐蚀。 **关键词**:Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜;力学性能;抗氧化性;疏水性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000942

**中图分类号:** TG146.1<sup>+5</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0190-08

Abstract: A series of Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayer films of different ZrYN nanolayer thickness were fabricated using the physical vapor deposition (PVD) technique by alternately depositing Ti<sub>3</sub>AlN and ZrYN nanolayers. The influence of different ZrYN nanolayers thickness on the mechanical properties, oxidation resistance and hydrophobicity of Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayer films was investigated by XRD, SEM, nanoindentation tester and contact angle measuring instrument. The results show that the highest hardness (H=26.8 GPa) and the excellent fracture toughness  $(K_i=4.21 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$  are achieved at the thickness of Ti<sub>3</sub>AlN and ZrYN nanolayers are 10 nm and 1 nm respectively. The excellent mechanical properties maybe induced by the formation of c-Ti<sub>3</sub>AlN/c-ZrYN coherent epitaxial structure, which can enhance hardness by preventing dislocation generation and slip. The high density heterogeneous interface can continuously consume crack propagation energy by deflecting the microcracks and extending the crack propagation path to enhance the fracture toughness. Simultaneously, the oxidation resistance test found that the Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayers with thinner l also prefer to obtain excellent oxidation resistance, in which the Al tended to form a dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective layer on the surface, preventing oxygen diffusing into the internal. Moreover, the nodular defects formed on the surface of Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayer increase the surface roughness, enhancing the hydrophobic properties of the films and thereby reducing their susceptibility to rapid corrosion in humid environments.

Key words: Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayer; mechanical property; oxidation resistance; hydrophobicity

过渡金属氮化物 (transition metal nitride, TMNs) 具有高硬度、高熔点、高热稳定性以及优良的耐磨损 特性等,被广泛用作刀具、机械零部件的防护涂层<sup>[1]</sup>。 一般来说,除了保证具有高硬度使其免受划伤和磨 损,还要求防护涂层具有高的断裂韧度,以防止其在 冲击载荷作用下发生脆性断裂,从而使机械零部件具 有较长的服役寿命。除硬度和断裂韧度,抗氧化性能 对于提高防护涂层的耐久性和应用场景也至关重要。 此外,机械零部件在潮湿环境中运行时,湿润的表面 易于氧气的附着造成严重的腐蚀。研究表明,构建疏 水表面可以有效提高防护涂层耐腐蚀性能[2]。因此, 为适应日益苛刻的服役环境,对防护涂层的强韧化、 抗氧化性以及疏水特性等提出了更为苛刻的要求,亟 待寻求综合性能优异的新型防护涂层。TiN作为防 护涂层具有高硬度、耐磨、耐腐蚀等优点,被广泛应用 于切削加工领域[3]。然而,刀具在切削过程中会产生 高温,超过500℃后,TiN涂层容易被氧化生成疏松、 易剥落的TiO2产物,从而使刀具表面的防护涂层失 去保护作用<sup>[4]</sup>。类似地,ZrN具有良好的热稳定性和 耐腐蚀性能<sup>[5]</sup>,硬度与TiN相当,被大量应用于机械 零部件的防护涂层[6-8],然而服役温度的极限也只能 维持在550℃左右。由此可见,常规二元金属氮化物 的性能比较单一,不能完全满足现代制造业对于防护 涂层的性能要求[9]。为进一步提高防护薄膜的性能, 在常规二元过渡金属氮化物中加入合金元素,构建多 元化合物薄膜,能够提高薄膜的硬度、抗高温氧化性 能和化学惰性,极大拓宽防护薄膜的工业化应用市 场<sup>[10]</sup>。如加入Al,Cr,Y等可提高薄膜的抗氧化性 能,加入V,Mo等可改善薄膜的抗磨损性能<sup>[11]</sup>。Ti-Al-N系薄膜是在 TiN 薄膜基础上发展起来的一种综 合性能更为优良的超硬膜<sup>[5]</sup>。Ti-Al-N是典型的多元 薄膜,与传统的TiN薄膜相比,Ti-Al-N薄膜具有更 高的硬度和更好的抗氧化性能。这主要是因为,Al 原子置换了TiN中部分Ti原子,使得晶格产生畸变, 内部位错较多且不易滑移,因此比TiN具有更高的硬 度;由于Al元素的存在,在高温下Ti-Al-N薄膜的表 面会形成一层致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化层,阻止氧原子对薄 膜的进一步氧化,使得 Ti-Al-N 薄膜比 TiN 具有更高 的抗氧化温度。Ti-Al-N作为防护涂层可有效改善 刀具的切削性能,因此被认为是比TiN更具有应用前 景的新型防护涂层材料<sup>[9,12]</sup>。然而,目前对于Ti-Al-N系三元化合物的报道多集中于 TiAlN 和 Ti<sub>2</sub>AlN, 而关于Ti<sub>3</sub>AlN的相关报道较少。此外,研究表明,构 筑纳米多层膜(或连续梯度膜)能够通过引入大量层 间界面提高材料的硬度和断裂韧度[11],而且,纳米多

层膜能够将不同子层材料的优异性能结合于一体,实现性能的集成和优化。因此,选择高硬、高韧与兼具抗氧化性能的材料构筑纳米多层膜作为防护涂层,来改善工装部件的耐久性和环境适应性或许是一种提高材料服役寿命的有效策略。基于此,本工作制备一系列具有不同 ZrYN 纳米层厚度(*l*)的 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜,详细研究不同 *l* 对 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜力学性能、抗氧化性能以及疏水性能的影响。

#### 1 样品制备及表征方法

### 1.1 样品沉积

采用多靶位磁控溅射系统(JPD450A)获得 Ti<sub>3</sub>AlN,ZrYN单层膜以及具有不同l的Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜。靶材采用Ti<sub>3</sub>A1靶和ZrY靶(直径60mm, 厚度 3 mm, 纯度 99.95%)。选用单晶 Si(100)片作为 衬底(25 mm×25 mm×0.7 mm)。将Si片安装到衬底 架上之前,将其分别放置在丙酮、酒精、去离子水中超 声清洗 20 min 以除去表面杂质。溅射系统的真空度 小于4×10<sup>-4</sup> Pa。溅射气体采用Ar(99.999%),反应 气体采用 N<sub>2</sub>(99.999%),流量分别为 60 mL/min 和 40 mL/min。沉积过程中溅射气压控制在0.8 Pa,偏压控 制在-200 V,常温溅射。Ti<sub>3</sub>Al和ZrY 靶采用直流,电 流为0.4 A;为精准控制 Ti<sub>3</sub>AlN 和 ZrYN 纳米层厚度, 通过计算机程序控制衬底支架的旋转,使其交替停留 在Ti<sub>3</sub>Al靶和ZrY靶的正上方一定时间。多层膜样品 中模板层 Ti<sub>3</sub>AlN 的厚度均为 10 nm, 调制层 ZrYN 的厚 度分别为1,2,4,10 nm。样品的最终厚度控制在1 µm 左右。

#### 1.2 测试方法

Ti<sub>3</sub>AlN,ZrYN单层膜以及不同*l*的Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜的晶体结构通过X射线衍射仪(XRD)在  $\theta \sim 2\theta$ 模式下进行表征,射线源采用CuKa射线( $\lambda =$ 0.15418 nm,增量0.02°,扫描速度v = 0.2 s/step)。样 品的硬度和弹性模量采用纳米压痕仪(MTS nanoindenter XP)在连续刚度模式下(continuous stiffness measurements,CSM)进行测量,为消除误差在样品表 面随机选取9个位置进行测试,取平均值。薄膜的断 裂韧度通过数显显微硬度计(HVS-1000)进行测试, 以径向裂纹的扩展长度作为断裂韧度差异的判定标 准。压痕、表面以及横截面形貌通过扫描电子显微 镜(SEM,JEOL JSM 6700 F)获取。为研究样品的 氧化行为,采用马弗炉首先将样品加热到200°C并 保持30 min,然后以5°C/min的加热速率加热到目 标温度 650 ℃, 然后再保持 30 min, 最后冷却到室 温。样品的疏水性通过接触角测量仪(Krus-DSA30)进行测量。

# 2 实验结果与分析

#### 2.1 ZrYN纳米层厚度对微观结构的影响

图 1 为 Ti<sub>a</sub>AlN 和 ZrYN 单层 膜以及不同 l 的 Ti<sub>a</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜的 XRD 谱图。很明显, Ti<sub>3</sub>AlN和ZrYN单层膜的图谱中都有不止一个衍射 峰。ZrYN单层膜以典型的面心立方结构结晶(ICDD PDF<sup>#02-0956</sup>),并呈现出强(111)<sub>c-ZN</sub>择优取向,同时 可观察到微弱的(200)。zw衍射峰;相较于ZrYN单层 膜, Ti<sub>a</sub>AlN 单层膜同样以面心立方结构结晶(ICDD PDF<sup>#</sup>38-1420),然而其衍射峰主要为强(111)<sub>c-TN</sub>取 向,并伴有微弱的(200)。-TIN 衍射峰。当将不同 l 交替 插入Ti<sub>a</sub>AlN纳米层时,获得的Ti<sub>a</sub>AlN/ZrYN纳米多 层膜呈现出和Ti<sub>3</sub>AlN单层膜一样的(200)<sub>c-TN</sub>择优取 向,且在(200)主峰左侧伴随着一个微弱的(111)。TIN肩 膀峰。此外,Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN多层膜(200)主峰强度强 烈依赖于 / 变化。随着 / 逐渐增大, 多层膜主峰 (200) 逐渐变弱;而肩膀峰(111)。ZN则逐渐变强。这可能是 因为,ZrYN纳米层的引入阻断原来的共格外延, Ti<sub>3</sub>AlN纳米晶只能被迫反复形核、长大,在此过程中削 弱薄膜的结晶性。随着/增大,共格外延消失,ZrYN开

始出现本征的 c-ZrN 结构,从而表现出(111)。-ZrN 峰逐渐 变强。



图 1 Ti<sub>3</sub>AlN,ZrYN 单层膜以及不同 / 的 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜的 XRD 谱图 Fig. 1 XRD patterns of Ti<sub>3</sub>AlN,ZrYN monolayers and Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayers with different *l* 

图 2 为沉积态下 Ti<sub>3</sub>AlN 和 ZrYN 单层膜以及不同 *l* 的 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米 多层膜的截面形貌。可知, Ti<sub>3</sub>AlN 薄膜呈现典型的柱状生长方式,伴随着较大的 晶柱直径,并且晶柱几乎贯穿整个薄膜样品。相较于 Ti<sub>3</sub>AlN 单层膜,ZrYN 单层膜柱状结构不明显,但整体 仍呈现致密状态。构筑 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜后 发现,当*l*=1,2 nm 时,贯穿型柱状晶完全消失,晶柱 尺寸急剧减小,这可能是因为,插入 ZrYN 纳米层后, 较薄的 ZrYN 纳米层来不及完全结晶,Ti<sub>3</sub>AlN 纳米晶 在 ZrYN 纳米层表面反复形核打断了晶粒生长的连续



图 2 Ti<sub>3</sub>AlN单层膜(a),Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜(b)~(e)和ZrYN单层膜(f)的截面形貌

Fig. 2 Cross-section SEM micrographs of Ti<sub>3</sub>AlN monolayer(a), Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayers(b)-(e) and ZrYN monolayer(f)

性,晶粒尺寸减小,薄膜的结晶性降低,此和XRD结果 保持一致。当l<sup>增</sup>大到4nm或10nm,ZrYN纳米层逐 渐恢复本征的结晶状态,Ti<sub>3</sub>AlN纳米层晶粒反复形核 效应减弱,薄膜的结晶性得到提升,表现为截面开始 恢复柱状生长方式,晶柱尺寸逐渐变大。并且由于 ZrYN纳米层厚度的提高,调制周期逐渐变大,从截面 的局部放大图可以明显看出层结构。

图 3 为沉积态下 Ti<sub>3</sub>AlN,ZrYN 单层膜以及不同 l 的 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜的表面形貌。从图 3(a), (f)可以看出,Ti<sub>3</sub>AlN 和 ZrYN 单层膜的表面相对光 滑,几乎没有颗粒物的存在;当在 Ti<sub>3</sub>AlN 纳米层插入 1 nm 的 ZrYN 纳米层后,发现 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层 膜表面出现大量颗粒物。随着 l 增大,可明显看到表 面颗粒物的数量变少。薄膜表面颗粒物为结瘤缺陷, 这是薄膜涂层中一种比较常见的缺陷,其基本特征是 在结瘤的底部有一个所谓的种子核,后续沉积的膜层 逐渐堆积在种子核上,由于种子核的自阴影效应,形 成一个与膜层间有明显边界的倒圆锥结构体,且在膜

表面形成一个球冠状结构[13]。不同材料表面结瘤缺 陷产生的原因说法不一。真空室内的转动系统由于 摩擦产生的微粒、真空系统的逆向污染和真空室内壁 的膜层碎片剥落等都可能是结瘤缺陷种子的来源。 另外,沉积在基底上的种子也有可能是来自镀膜前的 准备工作,如在基底的切割、抛光和研磨过程中留下 的残余抛光粉等微小颗粒,在清洗过程中没有清洗干 净:清洗后的基底在装入镀膜室的过程中和抽真空时 产生的湍流有可能吸附空气中的灰尘颗粒;在薄膜沉 积过程中结瘤种子可能来源于溅射靶源的喷溅。结 瘤缺陷主要出现于 l=1 nm 的 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层 膜,而具有较大l的多层膜以及两个单层膜表面的结 瘤缺陷很少或是没有。显然,结瘤缺陷的出现和l有 很大关系,较大的/更易于抑制结瘤缺陷的产生,原因 可能是,较厚的纳米层易于抑制结瘤种子核在后续薄 膜沉积过程中的自阴影效应,使得沉积原子在薄膜表 面趋向于横向流动,从而表现为随着 l 变大结瘤缺陷 在数量上的减少。



图 3 Ti<sub>3</sub>AlN 单层膜(a),Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜(b)~(e)和ZrYN 单层膜(f)的表面形貌 Fig. 3 Surface SEM micrographs of Ti<sub>3</sub>AlN monolayer(a),Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayers(b)-(e) and ZrYN monolayer(f)

# 2.2 ZrYN纳米层厚度对硬度的影响

图 4 为薄膜的硬度(H)、弹性模量(E)以及反映弹 性应变和抵御塑性变形能力的参数 H/E,H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>随 l 变 化的关系曲线。从图 4(a)可以看出,硬度和模量呈现 出相同的变化规律,都是随着 l 的增加先升高后降低。 Ti<sub>3</sub>AlN 和 ZrYN 单层膜的硬度分别为 24.7 GPa 和 18.6 GPa。当仅引入 1 nm 的 ZrYN 纳米层时, Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜的硬度显著提高,最大值为 26.8 GPa。进一步提高*l*,多层膜硬度出现下降并逐 渐接近混合法则计算的硬度(mixed rule hardness)。 纳米多层膜硬度出现先增加后下降的原因,可能是因 为ZrYN厚度较小时,Ti<sub>3</sub>AlN和ZrYN纳米层间形成 c-Ti<sub>3</sub>AlN/c-ZrYN共格界面,从而有效阻碍了位错的 产生和移动。然而,当ZrYN的厚度超过4 nm时,较





厚的 ZrYN 纳米层弱化了 Ti<sub>3</sub>AlN 层的模板效应,使 c-Ti<sub>3</sub>AlN/c-ZrYN 共格外延生长消失,最终导致多层 膜硬度下降。在 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜中,ZrYN 纳米层的生长在一定程度上受到 l 的限制,其生长机 制可用热力学模型解释<sup>[14]</sup>。

$$E_{\text{total}} = (E_{\text{B}} + E_{\text{S}})l + E_{\text{i}} \tag{1}$$

式中: $E_{total}$ , $E_B$ , $E_s$ , $E_i$ 分别为薄膜总能量、体能量、应变能和界面能。当l较小时,系统的 $E_{total}$ 主要由 $E_i$ 组成,由于共格界面比非共格界面能量低,为了降低体系的总能量,ZrYN纳米层在Ti<sub>3</sub>AlN模板层的作用下与之形成共格外延结构,良好的共格外延有效阻碍位错的产生和移动,从而实现硬度的提升。随着ZrYN纳米层厚度增加,当超过临界厚度时, $E_B$ 和 $E_s$ 逐渐主导系统的总能量,由于赝晶态ZrYN的 $E_B$ 和 $E_s$ 大于稳态ZrYN,为降低体系的总能量,ZrYN纳米层开始转变为稳态ZrYN生长,从而阻碍了Ti<sub>3</sub>AlN和ZrYN纳米层之间的共格外延生长,即硬度开始下降<sup>[1]</sup>。

此外,图4(b)列出*H/E*和*H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>*随*l*变化的关系 曲线,通常,*H/E*和*H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>*可作为薄膜断裂韧度的判断 依据<sup>[15-16]</sup>。可知,*H/E*,*H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>*呈现和硬度、模量相同的 演变规律,都是在*l*较小时获得最大值,因此可推断 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜在*l*较小时会获得优异的断 裂韧度。

#### 2.3 ZrYN纳米层厚度对断裂韧度的影响

一般采用薄膜抵御裂纹扩散的能力来评价其断 裂韧度,本工作采用压痕法表征薄膜的断裂韧度。当 尖锐的压头压入薄膜样品时,其表面在压头的作用下 产生应力,且应力随载荷的增加而增大。当达到临界 应力时,薄膜表面会沿压痕方向形成裂纹。薄膜的断 裂韧度越好其抵御裂纹在内部扩散的能力越强,反之 薄膜断裂韧度越差,裂纹越易在其内部传播,表现为 裂纹扩散能大。图5为载荷为1N时Ti<sub>3</sub>AlN,ZrYN单 层膜以及Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜的压痕形貌。可 知,在Ti<sub>3</sub>AlN和ZrYN单层膜的压痕周围出现严重的 径向裂纹,压痕长度分别为9.0 μm和11.5 μm,表明 在单一组分下Ti<sub>3</sub>AlN和ZrYN单层膜断裂韧度很差。 构建纳米多层膜后发现,随着*l*的增加,试样压痕周围 的裂纹经历了从无到有的演变。当*l*=1 nm时,薄膜 压痕周围几乎观察不到径向裂纹的存在,说明此时薄 膜具有最佳的断裂韧度。当进一步提高*l*,薄膜周围又 开始出现裂纹,长度维持在8.0 μm左右,表明在高*l* 下,Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜的断裂韧度较差。整体 从裂纹的数量以及裂纹长度来看,尽管Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN 纳米多层膜的断裂韧度随着*l*增大出现下降,但是其 断裂韧度仍然优于Ti<sub>3</sub>AlN和ZrYN单层膜。薄膜的 断裂韧度如式(2)所示<sup>[11]</sup>:

$$K_{\rm f} = \alpha \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{t^{3/2}} \tag{2}$$

式中: $\alpha$ 是依赖于压头几何形状的经验常数,对于Vickers 压头 $\alpha$ 取0.016;P为测试压痕的载荷;t为压痕中心 到裂纹末端的长度,裂纹长度标准取 $t \ge 2a$ ,其中2a为压 痕对角线长度。 $K_i$ 的计算结果列于图5中。正如期待的, 当l=1 nm时, $K_i$ 具有最大值(4.21 MPa·m<sup>1/2</sup>),表明其具 有优异的断裂韧度,这与压痕扫描的实验结果相吻 合。多层膜断裂韧度的提高通常归因于大量层间界 面的存在<sup>[16]</sup>。相较于其他几个多层膜,l=1 nm的 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜内部异质界面密度更高,薄 膜内部产生微裂纹后,其扩展过程中往往会穿过一子 层而终止于界面处,在准备越过界面另一子层扩展 时,会沿着两子层的层间界面横向扩展一定距离,导 致裂纹的延伸方向发生偏转,延长裂纹扩展的路径, 消耗裂纹的扩散能<sup>[11]</sup>,从而提高薄膜的断裂韧度。

#### 2.4 ZrYN纳米层厚度对抗氧化性的影响

在防护涂层的实际应用中,除了高硬度以及优异的断裂韧度外,苛刻的服役温度对于防护薄膜的应用提出严峻挑战。图6为Ti<sub>3</sub>AlN,ZrYN单层膜以及不





同 l的 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜在 650 ℃空气环境中 退火 30 min 的表面形貌。可以看出, Ti<sub>3</sub>AIN 单层膜在 650 ℃高温退火后表面几乎观察不到任何氧化气孔或 裂纹的存在,表现出优异的抗氧化性能。相比之下, ZrYN单层膜则出现严重的氧化行为,表面产生"火山 口"型氧化气孔。构筑Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜后发 现, /较小时, 多层膜表现出较优异的抗氧化性能, 表面 没有大量气孔及裂纹产生。但随/增大薄膜表面开始 出现氧化斑点,这些斑点逐渐演变为"火山口"型氧化 气孔。实验表明<sup>[11]</sup>, Ti<sub>a</sub>AlN单层膜具有优异的抗氧化 性能是因为,在高温下Al与空气中的氧气反应,在薄 膜表面生成致密的氧化层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,从而阻挡空气中的氧 气继续向薄膜内部扩散。理论上,ZrYN薄膜也应表 现出高抗氧化性能,据报道Zr原子也能同Al原子一样 在薄膜表面形成致密的氧化层ZrO2,然而实际上引入 ZrYN纳米层后,Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜随着/增大 抗氧化性能降低,原因可能是过量Y元素的引入。相 较于 $ZrO_2$ 的吉布斯自由能( $\Delta G$ =-1042.80 kJ/mol),  $Y_{2}O_{3}$ 的吉布斯自由能( $\Delta G = -1816.65 \text{ kJ/mol}$ )更稳 定,所以高温下薄膜表面更容易产生Y2O3。而Y2O3氧 化层相较于ZrO<sub>2</sub>致密性差,内部疏松多孔结构为氧气 的进一步扩散提供了通道,较大l的样品表面Y2O3氧 化层相对更厚,整体呈现出Ti<sub>a</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜 随着1增大抗氧化性能下降。

# 2.5 ZrYN纳米层厚度对疏水性的影响

防护薄膜的疏水性能对于材料耐腐蚀性能有显著 影响。将制备态的薄膜进行疏水测试,结果如图7所 示。单层膜和多层膜表现出明显的亲疏水差别。单一 组分的Ti<sub>3</sub>AlN,ZrYN表现出亲水特性,水接触角分别 为71.6°和75.6°。当构筑纳米多层膜后,薄膜的疏水性 能得到显著提高,水接触角均在105°以上,即构筑纳米 多层膜实现了由亲水到疏水的转变。通常,薄膜表面 的成分对薄膜的亲疏水性能有显著影响,然而Ti<sub>a</sub>AlN/ ZrYN 同样含有两单一组分,但却表现出和两单层膜不 一样的疏水特性,可见多层膜的疏水性能不是由表面成 分决定的。除表面成分外,薄膜的疏水性能还可能与薄 膜表面的微观结构有关。根据报道[16],当水接触角大于 90°时,薄膜表面越粗糙水接触角越大;当水接触角小于 90°时,薄膜表面越粗糙水接触角越小。当构筑Ti<sub>3</sub>AlN/ ZrYN纳米多层膜后,发现在薄膜表面有大量拱型结瘤 缺陷,并且结瘤数量越多薄膜的疏水性能越强。因此, Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜疏水性能的提高可能来自于 表面形成的结瘤缺陷,使得水分子不易在薄膜表面附 着,从而在一定程度上提高Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜 的耐腐蚀性能,拓宽其作为防护薄膜的应用范围。

# 3 结论



图 6 Ti<sub>3</sub>AlN单层膜(a), Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜(b)~(e)和ZrYN单层膜(f)在 650℃空气环境中退火 30 min 的表面形貌 Fig. 6 Surface micrographs of Ti<sub>3</sub>AlN monolayer(a), Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayers(b)-(e) and ZrYN monolayer(f) at 650℃ in ambient air for 30 min



图 7 薄膜的水接触角 (a) Ti<sub>3</sub>AlN单层膜;(b)~(e)l分别为1,2,4,10 nm的 Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜;(f)ZrYN单层膜 Fig. 7 Water contact angle of films (a)Ti<sub>3</sub>AlN monolayer;(b)-(e)Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN nanomultilayers with l of 1,2,4 nm and 10 nm;(f)ZrYN monolayer

的力学性能。当l=1 nm时,薄膜内部形成 c-Ti<sub>a</sub>AlN/ c-ZrYN 共格外延结构,阻碍位错的产生和滑移,从而 获得高硬度(H=26.8 GPa);高密度的异质界面使得 裂纹在穿过层间界面时发生横向偏转,延长裂纹的扩 散路径,消耗裂纹的传播能量,从而表现出优异的断 裂韧度( $K_i=4.21$  MPa·m<sup>1/2</sup>)。

(2)/较小时,Ti<sub>3</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜可以获得 良好的抗氧化性能。Ti<sub>3</sub>AlN占主体,Al原子倾向于与 空气中的氧气反应,在薄膜表面生成致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧 化层,从而阻挡空气中的氧气继续向薄膜内部扩散。 (3)Ti<sub>a</sub>AlN/ZrYN纳米多层膜表面形成的结瘤缺 陷增加表面粗糙度,使得多层膜的疏水性能得到提 高,从而可在一定程度上增强薄膜的耐腐蚀性能。

### 参考文献

- [1] QI J L, WANG L P, ZHANG Y, et al. Amorphous AlN nanolayer thickness dependent toughness, thermal stability and oxidation resistance in TaN/AlN nanomultilayer films [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405:126724.
- [2] REN P, ZHANG K, DU S X, et al. Achieving highly hydrophobic or hydrophilic HfN<sub>x</sub>-Ag films surfaces by controlling the existing forms of Ag[J]. Materials Letters, 2017, 207:161-164.
- [3] 王敏鹏. TiAIN/CrAIN 纳米多层膜的制备及结构表征[D]. 沈阳:沈阳理工大学, 2017.
   WANG M P. Preparation and characterization of TiAIN/CrAIN nano-multilayers[D]. Shenyang:Shenyang Ligong University, 2017.
- [4] 王振. TiAlN/Mo<sub>2</sub>N纳米多层膜高温力学性能和高温氧化行为 研究[D]. 西安:西安理工大学, 2019.
  WANG Z. Mechanical property and oxidation behavior under high temperature of TiAlN/Mo<sub>2</sub>N nano-multilayer films[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.
- [5] 曹猛,张学华,杨瑾,等. ZrN/TiAlN纳米多层膜的制备及其结构与性能的研究[J]. 真空科学与技术学报,2007,27:40-43.
  CAO M, ZHANG X H, YANG J, et al. Synthesis, macrostructure, and mechanical property of nanoscals ZrN/TiAlN multilayers
  [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2007, 27:40-43.
- [6] 安涛, 鞠金宁. 溅射功率对 ZrN<sub>x</sub>薄膜微观结构、表面形貌及浸润

性能的影响 [J]. 长春大学学报, 2020, 30:32-36.

AN T, JU J N. Effect of sputtering power on microstructure, morphology and wettability properties of  $ZrN_x$  films [J]. Journal of Changchun University, 2020, 30:32-36.

- [7] 高洁,姚威振,杨少延,等.磁控溅射ZrN薄膜的生长机理及光 学性能[J].人工晶体学报,2021,50:831-837.
  GAO J, YAO W Z, YANG S Y, et al. Growth mechanism and optical properties of ZrN films by magnetron sputtering[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2021, 50:831-837.
- [8] 杨晨,张钩,孙宇菲,等. ZrN系硬质膜的研究进程与展望[J]. 材料保护,2019,52(10):134-139.
  YANG C, ZHANG J, SUN Y F, et al. Research progress and prospect of multi component ZrN-based hard films[J]. Materials Protection, 2019, 52(10):134-139.
- [9] 王力.TiAlN/Mo<sub>2</sub>N纳米多层膜的微观组织结构及摩擦磨损性 能研究[D].西安:西安理工大学,2018.
   WANG L. Microsructure and properties of TiAlN/Mo<sub>2</sub>N nanaomultilayer films[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018.
- [10] 王丽君,文广,李明昆,等.TiAIN/CrN多层膜的组织结构及 耐蚀性机理[J].表面技术,2020,49:268-274.
  WANG L J, WEN G, LI M K, et al. Microstructure and corrosion resistance mechanism of TiAIN/CrN multilayer coatings[J]. Surface Technology, 2020, 49:268-274.
  [11] 齐金磊.富氮Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基薄膜的强韧化、抗氧化以及耐腐蚀行为研
- [12] 张体波.物理气相沉积 TiAlN/TiN 纳米多层膜的应用研究

[D]. 上海:上海应用技术学院,2015.

ZHANG T B. Application research on physical vapor deposition TiAlN/TiN nano-multilayer films[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2015.

- [13] 单永光,刘晓凤,贺洪波,等.光学薄膜中结瘤缺陷研究进展
  [J].强激光与粒子束,2011,23:1421-1429.
  SHAN Y G, LIU X F, HE H B, et al. Research progress of nodular defect in optical coatings[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23:1421-1429.
- [14] WANG L P, QI J L, CAO Y Q, et al. N-rich Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanolayersdependent superhard effect and fracture behavior in TiAlN/Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanomultilayer films[J]. Ceramic International, 2020, 46: 19111-19120.
- [15] 杜苏轩.TaC基薄膜的微观结构、力学性能和摩擦学行为的研究[D].长春:吉林大学,2018.
  DUSX.Investigation on the microstructure, mechanical properties and tribological behavior for TaC-based films[D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [16] 谢添乐,磁控溅射自组装 CuW 固溶体纳米多层膜研究[D].长 沙:湖南大学,2021.
  XIE T L. Study on self-assembled CuW solid solution nanomultilayers prepared by magnetron sputtering [D]. Changsha: Hunan University, 2021.

收稿日期:2022-11-08;修订日期:2023-08-03

**通讯作者:**李仲博(1985—),男,工程师,硕士,研究方向为化学工程材 料、钛铝合金涂层,联系地址:北京市81信箱15分箱(100095),E-mail: lizhongbo217@163.com

(本文责编:王 晶)

引用格式:苏超群,邓龙辉,刘若愚,等.碳化硅陶瓷基复合材料表面环境障涂层结合强度[J].材料工程,2024,52(2):198-206. SU Chaoqun, DENG Longhui, LIU Ruoyu, et al. Bonding strength of environmental barrier coatings on surface of SiC-based ceramic matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):198-206.

# 碳化硅陶瓷基复合材料表面环境障 涂层结合强度

Bonding strength of environmental barrier coatings on surface of SiC-based ceramic matrix composites

> 苏超群<sup>1</sup>,邓龙辉<sup>2</sup>,刘若愚<sup>1</sup>,蒋佳宁<sup>2</sup>,云海涛<sup>1</sup>,李 归<sup>2</sup>,苗小锋<sup>1</sup>, 陈文博<sup>2\*</sup>,易出山<sup>1</sup>,刘 俐<sup>2</sup>,董淑娟<sup>2</sup>,曹学强<sup>2\*</sup> (1中国航发南方工业有限公司,湖南 株洲 412002;2 武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室,武汉 430070) SU Chaoqun<sup>1</sup>,DENG Longhui<sup>2</sup>,LIU Ruoyu<sup>1</sup>,JIANG Jianing<sup>2</sup>, YUN Haitao<sup>1</sup>,LI Gui<sup>2</sup>,MIAO Xiaofeng<sup>1</sup>,CHEN Wenbo<sup>2\*</sup>, YI Chushan<sup>1</sup>,LIU Li<sup>2</sup>,DONG Shujuan<sup>2</sup>,CAO Xueqiang<sup>2\*</sup> (1 AECC South Industry Co.,Ltd.,Zhuzhou 412002,Hunan,China; 2 State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology,Wuhan 430070,China)

摘要:SiC陶瓷基复合材料(SiC-based ceramic matrix composites,SiC-CMC)是发展高推重比航空发动机理想的高温结构 材料。为了防止发动机服役环境下燃气(富含H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>)对SiC-CMC的腐蚀,需要在其表面制备抗水氧腐蚀、抗燃气冲 刷和抗热冲击性能优异的环境障涂层(environmental barrier coatings,EBCs)。在评价EBCs性能的诸多因素中,其与 SiC-CMC基体之间的结合强度是一个重要技术指标,但结合强度的极限值一直未被探究清楚。本工作研究影响结合强 度的主要因素,包含SiC-CMC基体状态、单晶Si的拉伸强度极限,以及Si黏结层的制备工艺等,获得了制备最高结合强 度的有效途径。在EBCs与SiC-CMC组成的体系中,基体内部SiC纤维布之间的界面是结合强度最薄弱的部位,其次是 EBCs的Si层。整个体系的结合强度极限值是15 MPa,它是单晶Si在[400]晶向的拉伸强度极限。采用大气等离子喷涂 或者超音速火焰喷涂的Si黏结层结合强度相似,均低于同样工艺制备的莫来石或Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>涂层。

关键词:碳化硅;复合材料;环境障涂层;结合强度

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000823

中图分类号: TB321 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)02-0198-09

**Abstract**: SiC-based ceramic matrix composites (SiC-CMC) are an ideal material for aeroengines with high thrust/mass ratio. In order to prevent the corrosion of SiC-CMC by gas (rich in H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>) in the engine, it is necessary to prepare environmental barrier coatings (EBCs) with excellent water and oxygen corrosion resistance, gas erosion resistance and thermal shock resistance. Among many factors that evaluate the performance of EBCs, the bonding strength between EBCs and SiC-CMC matrix is an important indicator, but the limit value of the bonding strength has not been clearly explored. In this paper, main factors to control the bonding strength were studied in order to reach the highest value, including the SiC-CMC matrix state, the tensile strength limit of single crystal Si, and the preparation process of the Si bonding layer, *etc.* In the SiC-CMC/EBCs system, the interface between the SiC fiber cloth is the weakest part of the bonding strength, followed by the Si bonding layer. The bonding strength limit is 15 MPa, which is the tensile strength limit of single crystal Si in the [400] crystal direction. The bonding strength of

the Si layer using atmospheric plasma spraying (APS) or high velocity oxygen-fuel(HVOF) is similar, which is lower than that of mullite or  $Yb_2Si_2O_7$  layer sprayed by the same process.

Key words: SiC; composite; environmental barrier coatings; bonding strength

SiC陶瓷基复合材料(SiC-based ceramic matrix composites,SiC-CMC)在航空发动机高温结构材料领域有重大应用前景。航空发动机的推重比与涡轮前燃气温度有直接关系。美国F119发动机推重比为10,燃气温度为1700℃,叶片为单晶镍基高温合金且需热障涂层保护,装备于F-22和F-35战机。对于推重比12~15的发动机,采用层板冷却技术,可获得500~600℃的温降效果,但还有100~200℃温度缺口,可采用SiC-CMC来解决<sup>[1-5]</sup>。SiC-CMC密度小、耐高温,如果热端部件采用SiC-CMC,发动机整体质量可降低30%以上,燃气温度提升到1800℃,同时大幅降低冷却气用量,是替代高温合金的理想材料<sup>[6-10]</sup>。

SiC-CMC在高温干燥环境中,具有高强度、良好 稳定性;但在航空发动机服役环境下,稳定性急剧恶 化,导致裸基体无法直接使用。突破这一瓶颈的有效 途径是在SiC-CMC表面制备抗水氧腐蚀、抗燃气冲 刷和抗热冲击性能优异的环境障涂层(environmental barrier coatings, EBCs),SiC-CMC/EBCs作为一个整 体才能实现在发动机上的应用<sup>[11-16]</sup>。

EBCs与基体之间的结合强度,对于EBCs寿命起 关键作用,但相关研究报道较少,数据区别较大。Zhai 等<sup>[17]</sup>测试了化学气相渗透(chemical vapor infiltration, CVI)工艺制备的复合材料基体(CVI-CMC)的结合强 度为5.8 MPa,基体断裂发生在SiC纤维布之间的界 面。采用飞秒激光烧蚀的方法在基体表面加工1.5mm× 0.1 mm×0.5 mm的凹槽,结合强度提高5.5%、达到 6.2 MPa,断裂发生在EBCs/基体界面。Caren等<sup>[18]</sup>研 究表明,EBCs与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的结合强度仅 2 MPa,断裂发生在EBCs/基体界面;采用飞秒激光烧 蚀方法在基体表面加工出凹槽,EBCs结合强度提高 到12 MPa,断裂发生在基体表层。张乐等<sup>[19]</sup>报道,采 用真空等离子喷涂技术在SiC-CMC基体表面喷涂Si 层以及Si/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>层,Si层与基体之间的结合强度为 30.48 MPa, Si/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>双层与基体之间的结合强度 为26.23 MPa。罗志新等<sup>[20]</sup>,以SiC烧结体为基体,基 体表面粗糙度 R<sub>a</sub>≈3 μm,用大气等离子喷涂(atmospheric plasma spraying, APS)技术喷涂 Si 层, Si 层与 基体的结合强度为12.5~16 MPa,断裂主要发生在 Si/基体界面,Si层部分断裂。

EBCs与SiC-CMC基体的结合强度,不同文献报 道的数据相差很大。为了研究结合强度的极限值,本 工作收集前驱体浸渍裂解(precursors impregnation pyrolysis, PIP)制备的PIP-CMC<sup>[21]</sup>, CVI-CMC<sup>[22]</sup>和 反应熔渗法(melt infiltration, MI)制备的MI-CMC<sup>[23]</sup> 基体、SiC烧结体以及不同生长方向的单晶Si,在基 体表面采用APS技术制备EBCs,研究结合强度的影 响因素。

# 1 实验材料与方法

#### 1.1 原材料

本工作所用材料包括SiC-CMC基体(CVI, PIP,MI三种工艺制备)、SiC烧结体(中国科学院上海 硅酸盐研究所)、轴向分别是[400]和[111]晶向的单 晶Si圆片各1件(直径  $\phi$ 200 mm,纯度 99.9999%(质量 分数,下同),大连理工大学)。EBCs涂层材料:Si粉 由多晶硅破碎、筛分(粒度 0.30~0.85 mm,纯度 99.9%)所制得;其他材料如Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (LMA)都是由对应的组成氧化物在1400℃以上高温 固相合成,然后喷雾造粒,粒度 0.12~0.85 mm。

## 1.2 EBCs制备

为了降低机械加工对基体的损伤,用金刚石线切割机或金刚石慢速切割机将基体切割成长和宽10~ 15 mm、厚3~5 mm的方形试片,这些小试片将用于制备EBCs并测试结合强度。

在制备EBCs之前,SiC-CMC基体表面用平面磨 床抛光,上下两面平行度≪20 μm。基体经过喷砂后, 表面粗糙度 *R*<sub>a</sub>达到 3~5 μm,不能产生肉眼可见的凹 坑。将喷砂后的基体进行超声波清洗、酒精浸泡、 110 ℃烘干。

EBCs 制备采用 APS 方法:自动热喷涂系统,F4 喷枪,氩气流量为 35 L/min,H<sub>2</sub>气流量为 12 L/min,喷 枪功率为 42 kW(电流 600 A,电压 70 V),喷涂距离为 100 mm,喷枪移动速度为 800 mm/s。

#### 1.3 测试表征

样品的晶体结构采用X射线衍射仪表征(XRD, CuKα,λ=0.15405 nm),扫描速度8(°)/min。样品 的微观结构采用扫描电镜(SEM,EV010)观察。采 用维氏硬度计(HV1202)测试单晶硅不同晶面的硬 度,载荷200g,取最少五次测量结果的平均值作为 最终结果。

EBCs与SiC-CMC基体的结合强度都比较低。

为了降低结合强度测试过程中对拉棒本身质量对结 合强度的影响,对拉棒材质为高强铝合金(拉伸强度 400 MPa以上),对拉棒切削成哑铃形,每件对拉棒的 质量≪50g,测试原理见图1。测试设备为CMT5105 型微机控制电子万能试验机。对拉棒与样品之间的 黏结采用E7胶。为了降低E7胶向多孔材料内部渗 透,在胶的固化过程中,EBCs面朝下、基体朝上倒立 固定在样品架上。



图 1 SiC-CMC/EBCs结合强度测试原理 Fig. 1 Test principle of bonding strength of SiC-CMC/EBCs

# 2 结果与分析

### 2.1 涂层结构以及基体对结合强度的影响

目前,国际上研究和使用最多的EBCs,从SiC-CMC基体表面至涂层表层,大致可以分为如下三种: (1)SiC-CMC/Si/莫来石,SiC-CMC/Si/BSAS;(2)SiC-CMC/Si/莫来石/BSAS;(3)SiC-CMC/Si/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· *n*SiO<sub>2</sub>。这三种结构中,Si是通用的黏结层,差别是表 层材料不同(即莫来石、BSAS或Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·*n*SiO<sub>2</sub>)。图2 是EBCs的截面结构。在结合强度测试过程中,样品 的断裂发生在强度最薄弱的部位,可能出现的断裂部 位包括:SiC-CMC内部、Si层内部、SiC-CMC/Si层界 面、其他涂层内部或两者之间的界面。研究发现,其 他涂层内部或两者之间界面的结合强度都远超前三 者,在结合强度测试过程中不会发生断裂。因此,本 工作仅讨论前三者。



图 2 SiC-CMC表面 EBCs 的截面结构(红色箭头表示 拉伸载荷F的方向) Fig. 2 Section structure of EBCs on SiC-CMC surface (red arrow with F showing the load direction)

CMC 的骨架结构是纤维编织体,体积分数为 30%~40%。MI-CMC的纤维一般不编织而是分散 铺层。图3是纤维编织的三种典型模式。航空发动机 热端部件基本都是薄壁件,厚度一般为2~5 mm。因 此,航空发动机热端部件上最常用编织模式是纤维布 的简单叠层(即2D+缝合,如图3(a)所示),在z轴方 向用纤维束将纤维布缝合在一起,加强z方向的结合 强度。纤维的长度方向即x和y方向,CMC的强度都 很高,常温下的拉伸强度达到200 MPa以上。CMC强 度最弱的方向是纤维布叠层方向即图3(a)中的z方 向,也是CMC的厚度方向。z方向的纤维少、强度低。 如果z方向的缝合纤维在机械加工过程中被磨断, CMC 就容易分层。三维四向、三维五向、2.5D 和 3D 的纤维编织方式,能提高CMC在每个方向的拉伸强 度。但是,无论什么编织方式,表面纤维被磨损后都会 导致CMC表层结合强度显著下降。本工作收集了 PIP-CMC, CVI-CMC和MI-CMC基体, 测试了这三种 基体本身在厚度方向的拉伸强度(或称纤维布层间结合 强度),结果见表1,基体断裂部位的形貌见图4。大多数



图 3 SiC-CMC纤维的编织方式 (a)2D+缝合;(b)2.5D;(c)3D Fig. 3 Fiber weaving modes for SiC-CMC (a)2D+suture;(b)2.5D;(c)3D

Table 1Results of bonding strength tests					
Sample	Bonding strength/MPa	Location of fracture			
PIP-CMC	6.2	Substrate thickness direction, subsurface area $\approx$ 0.5 mm			
CVI-CMC	5.9	Substrate thickness direction, subsurface area $\approx$ 0.5 mm			
MI-CMC	7.8	Thickness direction of substrate, middle area			
Single crystal Si	[400]:15.0	Thickness direction of substrate, middle area			
	[0XY]:9.3				
	[111]:4.1				
PIP-CMC/EBCs	6.9	Substrate thickness direction, subsurface area $\approx$ 0.5 mm			
CVI-CMC/EBCs	5.8	Substrate thickness direction, subsurface area $\approx$ 0.5 mm			
SiC/EBCs	14.1	$\operatorname{SiC}/\operatorname{EBCs}$ interface, a small amount of Si layer adhered to the substrate			

表1 结合强度测试结果

CMC的层间结合强度在 5~8 MPa之间,低的只有 2 MPa,很少超过 8 MPa,与纤维长度方向的强度相差巨大。

图 4 为 SiC-CMC 结合强度测试。如图 4(a)所示, 经过结合强度测试后, PIP-CMC 和 CVI-CMC 基体沿 着纤维布叠层方向断裂, 断裂都发生在表层向下约 0.5 mm的部位, 基体断裂部位可以看到明显的长纤维 拔出现象, 断裂层的厚度约 0.5 mm, 而且有许多碎裂 纤维。图 3(a)为 SiC-CMC 纤维的编织方式, 每一层 纤维布的厚度约 0.5 mm。无论什么工艺制备的 SiC-CMC, 表面都很粗糙、凹凸不平, 表面需要经过机械磨 削才能满足发动机部件的尺寸和粗糙度需求。表面 经过磨削,必然会损伤纤维,因此结合强度也会下降。 在 PIP-CMC 和 CVI-CMC 基体的断裂层表面,可以看 到许多纤维碎屑,都是磨削造成的。图 4(b)是 CVI-CMC 样品在结合强度测试过程中的应力-应变曲线, 样品的结合强度达到 6.8 MPa;当应变达到 0.23 mm 时,拉伸应力达到层间结合强度的极限值,纤维布之 间开始分离并出现纤维拔出现象,但此时没有完全分 离,残余强度为 3 MPa 左右;当应变达到 0.30 mm 时, 纤维布之间完全分离。



图 4 SiC-CMC结合强度测试 (a)断裂面;(b)CVI-CMC基体的应力-应变曲线 Fig. 4 SiC-CMC bonding strength test (a)fracture surface;(b)stress-strain curve of CVI-CMC substrate

MI-CMC工艺制备的基体,没有纤维编织工序, 纤维铺层长度方向是发动机部件的长度方向或者拉 伸强度需求最大的方向。沿着纤维叠层方向拉伸断 裂后,断裂部位大致处于基体的中心,断裂面没有纤维 碎屑。MI-CMC基体致密度高,纤维的长度方向与表 面平行。因此,在磨抛过程中,表面纤维碎裂少,表面 和内部的强度相差不明显,断裂面没有纤维碎屑现象。

SiC-CMC纤维布之间的界面是SiC-CMC/EBCs体系中结合最薄弱的部位,目前的工艺很难使层间结合强度超过8 MPa。为了研究EBCs结合强度的极限,本工作采用SiC烧结体代替SiC-CMC基体。SiC

基体很致密,表观密度为3.13 g/cm<sup>3</sup>,达到理论密度的 97.5%。SiC-CMC表面喷砂后的粗糙度 R<sub>a</sub>=3.0 μm,APS 制备 EBCs,然后测试结合强度,达到14.1 MPa,基体完好,图5是断裂面外观。断裂主要发生在 SiC 基体与Si层的界面,基体表面还黏附了部分Si层, 即有部分断裂发生在Si层内部。从断裂面的形貌可以 得出,Si层的拉伸强度已接近14.1 MPa。

#### 2.2 单晶Si的拉伸强度

从图5的实验结果判断,APS制备的Si层拉伸强 度已接近14.1 MPa。为了获得Si层的拉伸强度极限, 本工作研究了单晶Si的拉伸强度。单晶Si的纯度达





到 99.9999% 以上,内部缺陷很少,其拉伸强度是 Si材料的极限。无论用什么方法制备 Si 层,都会有许多微孔和微裂纹,其拉伸强度不可能超过单晶 Si。

单晶 Si 的晶体结构与金刚石相同,属于面心立 方,包含四个 Si 正四面体。单晶 Si 是脆性材料,而且 有很强的各向异性,主要是由于单晶 Si 沿不同晶面和 晶向原子的排列密度不同,不同晶面之间的晶面间距 差异也造成了单晶 Si 性能的差异。单晶 Si 除了存在 各向异性以外,还存在对称性。相互平行的晶面,晶 体的排列密度相同,这些晶面是彼此等效的,例如 (100),(010),(001)等六种晶面完全等效,通常把这 些等效的晶面记作{100}晶面族。除此之外,最常见 的单晶 Si 晶面族还有{110}和{111}晶面族。图 6 为单 晶 Si 的三种主要晶面结构示意图<sup>[24]</sup>。



图 6 单晶 Si 的晶体结构(a 为晶胞尺寸)<sup>[24]</sup> Fig. 6 Crystal structure of single crystal Si(a is the cell dimension)<sup>[24]</sup>

单晶 Si 有三个重要的晶面即(100),(110)和(111)。图 7 为晶面(100),(110)和(111)的原子排 布和晶面间距示意图<sup>[24]</sup>。单晶 Si 在不同晶向的晶 面间距是:(100)晶面间距a,(110)晶面间距 $\sqrt{2}a$ ,(111)晶面间距 $\sqrt{3}a$ 。(400)与(100)同轴,有相同的 晶面间距。三种晶面各向异性的主要原因是晶面间 距差异。(100)及(110)晶面原子层分布规律为 AAA-AAA型,(111)晶面为ABAB-ABAB型;同时(111)晶面原子分布最不规律,存在双层排面(111), 且(111)晶面间距最大,晶面间结合最弱,因此单晶 Si容易沿(111)晶面发生解理。(100)晶面间距最小, (110)晶面间距居中。因此,在单晶Si的三个晶向 中,[100]晶向的拉伸强度最大,[111]最弱,[110] 居中。



Fig. 7 Bond density and interplanar spacing of Si single crystal<sup>[24]</sup>

本工作测试了两个单晶Si样品在不同晶向的拉伸强度,结果见表1,取样方式见图8。XRD(图9)分析表明,图8(a)中的x晶向是[400],与[100]平行;图8(b)中的x晶向是[111]。这两个单晶Si样品的晶面非常纯,没有检测到其他衍射峰。将图8(a)中的单晶Si沿三个相互垂直的方向切割出厚度5mm、长宽15mm的方片,两个垂直于[400]晶向的侧面晶向分别命

名为[0YZ]-1和[0YZ]-2。在 XRD测试中,(400)和 (111)晶面的衍射峰强度达到1.2×10<sup>6</sup>以上,但[0YZ]-1 和[0YZ]-2两个晶向的衍射峰强度非常弱,其中 [0YZ]-1在小角度区间出现两个衍射峰、强度仅在 5×10<sup>2</sup>以下,其强度与(400)和(111)晶面的衍射峰强 度相比可以忽略不计,在单晶 Si 的标准衍射图谱 (PDF No.27-1402)中没有对应的峰。



图 8 两个单晶 Si 样品的晶向(a)及取样方式(b) Fig. 8 Growth direction(a) of two Si single crystals and sampling(b)



图 9 单晶 Si(S-Si)和大气等离子喷涂 Si 涂层(APS-Si)的 XRD 图谱 Fig. 9 XRD patterns of Si single crystal (S-Si) and Si coating deposited by atmospheric plasma spraying (APS-Si)

单晶Si 三个晶向的拉伸强度分别是[400] = 15.0 MPa, [0YZ] = 9.3 MPa, [111] = 4.1 MPa, 断裂都发生在样品厚度方向的中间部位,其中[400]和[111] 断裂面的形貌见图10。单晶Si最重要的三个晶向中, (100)面间距最小, (110)面间距居中, (111)面间距最大,因此[100]晶向的拉伸强度最大, [110] 居中, [111]最弱。[400]与[100]是同轴的晶向。测试(400), (0YZ)和(111)晶面的维氏硬度HV<sub>0.2</sub>分别为10.4, 8.0 GPa和10.1 GPa, (400)晶面的硬度比(111)高一些,其中(400)和(111)晶面的硬度与文献[24] 相似。

APS方法制备的Si涂层,截面结构见图11,金相 法测试其孔隙率为11.5%。APS-Si属于多晶态,其 XRD见图9。Si的熔点为1410℃。在APS过程中,



图 10 单晶 Si 结合强度测试后的断裂面 Fig. 10 Fracture surface of Si single crystals after bonding strength tests

等离子火焰的温度高达 8000 °C, Si 粉进入等离子火 焰后被快速熔化,以 200~300 m/s 的速度撞击到基体 上并被快速冷却生成涂层,冷却速度达到 1×10<sup>6</sup> K/s 以上。由于 Si 的热导率较高,因此 Si 层的结晶度也 较高。 Si 熔滴在冷却过程中,优先生长的方向是生 长速度最快的晶向。在单晶 Si 中,[111]晶向的晶 面间距最大,生长活化能最低,生长最快;[400]晶向 的晶面间距最小,生长活化能最大,生长最慢。所 以,在 APS-Si 涂层的 XRD 衍射峰中,(111)衍射峰 的强度最大,(400)的强度最低,(220)的强度居中, 这三个峰的衍射强度之比是  $I_{(400)}:I_{(220)}:I_{(111)}=1:$ 10.2:16.7。 采用超音速火焰喷涂(high velocity oxygen-fuel, HVOF)方法制备Si层,其截面结构见图11,图像 法测试其孔隙率为3.4%,明显比APS-Si涂层致 密。HVOF的火焰温度为2300℃,火焰流速高达 6马赫,Si颗粒在火焰中停留时间很短,氧化程度 低。采用HVOF方法在PIP-CMC基体表面制备Si 层,用APS方法制备其他陶瓷层,测试样品的结合 强度为7.3 MPa,样品断裂也是发生在PIP-CMC基 体表面向内约0.5 mm的部位。尽管结合强度比 APS方法制备的涂层提高了1.4 MPa,但没有本质性 的差别,在结合强度测试误差范围内,因为CMC本身 的层间结合强度才是CMC/EBCs体系的决定因素。



图 11 APS(APS-Si)(a)和HVOF(HVOF-Si)(b)方法制备的Si涂层截面SEM图 Fig. 11 Cross-section SEM images of Si coatings made by APS (APS-Si)(a) and HVOF (HVOF-Si)(b)

Si粉、APS-Si和HVOF-Si涂层的XRD 谱图见图 12。这三个状态 Si 的 XRD 衍射峰强度比例是:(1) Si 粉,  $I_{(400)}$ :  $I_{(220)}$ :  $I_{(111)}$ =1:12.1:29.2; (2) HVOF-Si 层,  $I_{(400)}: I_{(220)}: I_{(111)} = 1: 10.5: 18.9; (3) \text{ APS-Si } \mathbb{B}, I_{(400)}:$ *I*<sub>(220)</sub>:*I*<sub>(111)</sub>=1:10.2:16.7。在HVOF-Si涂层的制备过 程中, PIP-CMC 基体温度为 200~300 ℃, HVOF 火焰 中Si熔滴冷却速度很快,在基体表面凝固形成涂层 时,生长活化能最低的(111)面优先生长。在APS-Si 涂层的制备过程中, PIP-CMC 基体温度为 500~ 700℃,APS火焰中的Si熔滴冷却速度慢一些,优先生 长的也是(111)面,但(400)晶面的相对强度高一些。 这一现象说明,在制备Si涂层时,基体温度高、熔滴冷 却速度慢有利于高强度晶面(400)的生长,例如低压 等离子喷涂(low pressure plasma spraying, LPPS)和等 离子喷涂-物理气相沉积(plasma spraying-physical vapor deposition, PS-PVD)。但是,无论采用什么方法



图 12 Si粉(P-Si), APS-Si和HVOF-Si涂层的 XRD 图谱 Fig. 12 XRD patterns of Si powder (P-Si), APS-Si and HVOF-Si

制备 Si 层,结合强度最弱的晶面(111)都优先生长,结 合强度最强的晶面(400)都是次要组成。

通过研究单晶Si在不同晶向的拉伸强度以及Si 涂层制备方法对晶向生长的影响可得Si涂层的拉伸 强度极限值是15.0 MPa,不可能超过单晶Si的晶 向[400]。

采用 APS 方法在 SiC 烧结体表面(粗糙度  $R_a$ =8  $\mu$ m)制备莫来石或 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>涂层,样品的结合强度都在 20 MPa 以上,涂层脱落发生在基体与涂层之间的界面,说明莫来石或 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>涂层本身的拉伸强度超过 20 MPa。因此,如图 2 中的 EBCs 所示,其他层是SiC-CMC/EBCs体系中结合强度最大的部位。

# 3 结论

(1)CMC基体 SiC 纤维布叠层之间的层间结合强度,是影响 SiC-CMC/EBCs体系结合强度测试结果的一个主要因素。在目前的制备工艺条件下,SiC 纤维 布叠层之间的结合强度在 8 MPa 以内。如果改善制备工艺,比如纤维的编织方式和 SiC 基质的烧结方式等,提高基体在z轴方向的结合强度,整个体系的结合强度也能随之提高。

(2)SiC-CMC/EBCs体系结合强度的另一个决定 性因素是Si层的拉伸强度。目前,国际上通用的黏结 层材料都是Si,其熔点为1410℃,最高使用温度 1350℃,是目前性能最好的黏结层材料。但是,受晶 体生长选择性的影响,强度最弱的晶面(111)优先生

[10] UTKIN A V, MATVIENKO A A, TITOV A T, et al. Mul-

长、强度最大的晶面(400)生长缓慢,无论采用什么方法制备涂层,很难获得纯(400)晶面,结合强度难以突破15.0 MPa。

(3)通过SiC-CMC基体制备方法改进,层间结合 强度有望大幅提高;或者采用其他氧化物材料作为黏 结层,体系的结合强度也有可能大幅提升。

#### 参考文献

- [1] 焦健,陈明伟.新一代发动机高温材料——陶瓷基复合材料的制备、性能及应用[J].航空制造技术,2014(7):61-69.
  JIAO J, CHEN M W. New generation of high-temperature material for engine-preparation, property and application of ceramic matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014 (7): 62-69.
- [2] 刘巧沐,黄顺洲,何爱杰.碳化硅陶瓷基复合材料在航空发动机 上的应用需求及挑战[J].材料工程,2019,47(2):1-10.
   LIU Q M, HUANG S Z, HE A J. Application requirements and challenges of CMC-SiC composites on aero-engine[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(2):1-10.
- [3] ROODE M V, PRICE J R, KIMMEL J, et al. Ceramic matrix composite combustor liners: a summary of field evaluations [J].
   Journal of Engineering of Gas Turbines & Power, 2007, 129 (1): 21-30.
- [4] MEI H, CHENG L F, LUAN X G, et al. Simulated environments testing system for advanced ceramic matrix composites [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2006, 3 (3): 252-257.
- [5] STEIBEL J. Ceramic matrix composites taking flight at GE aviation[J]. American Ceramic Society Bulletin, 2019,98(3): 30-33.
- [6] 马晓康,殷小玮,范晓孟,等.碳化硅陶瓷基复合材料的自愈合及结构吸波一体化研究进展[J].航空材料学报,2018,38(5):
   1-9.

MA X K, YIN X W, FAN X M, et al. Progress on self-healing and structure-wave absorbing integration of silicon carbide ceramic matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38 (5): 1-9.

- [7] SUN K, YU J, ZHANG C, et al. *In-situ* growth carbon nanotube reinforced SiC-CMC composite [J]. Materials Letter, 2011, 66: 92-95.
- [8] 杨瑞,陈易诚,邓杨芳,等.高温热暴露对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷基 复合材料性能影响[J].航空材料学报,2023,43(2):1-8. YANG R, CHEN Y C, DENG Y F, et al. Effect of high temperature thermal exposure on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2023,43 (2):1-8.
- [9] IVEKOVIĆ A, NOVAK S, DRAŽIĆ G, et al. Current status and prospects of SiC-CMC for fusion structural applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33: 1577-1589.

- tiple zirconia interphase for SiC-CMC<sub>f</sub> composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: 2724-2729.
  [11] 刘巧沐,黄顺洲,何爱杰.碳化硅陶瓷基复合材料环境障涂层
- 研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(10): 1-8. LIU Q M, HUANG S Z, HE A J. Research progress in environmental barrier coatings of SiC ceramic matrix composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(10): 1-8.
- [12] LEE K N, ZHU D M, LIMA R S. Perspectives on environmental barrier coatings (EBCs) manufactured *via* air plasma spray (APS) on ceramic matrix composites (CMCs): a tutorial paper
   [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2021, 30: 40-58.
- [13] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 1705-1715.
- [14] JACQUES S, JOUANNY I, LEDAIN O, et al. Nanoscale multilayered and porous carbide interphases prepared by pressurepulsed reactive chemical vapor deposition for ceramic matrix composites[J]. Applied Surface Science, 2013, 275: 102-109.
- [15] VALENZA F, CASALEGNO V, GAMBARO S. Surface engineering of SiC-CMC composites by selective thermal removal
   [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2017, 14 (3): 287-294.
- [16] RICHARDS B T, YOUNG K A, de FRANCQUEVILLE F. Response of ytterbium disilicate-silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor[J]. Acta Materialia, 2016, 106: 1-14.
- [17] ZHAIZY, WANGWJ, MEIXS, et al. Effect of the surface microstructure ablated by femtosecond laser on the bonding strength of EBCs for SiC/SiC composites[J]. Optics Communications, 2018, 424: 137-144.
- [18] CAREN G, DANIEL E M, OLIVIER G, et al. YAlO<sub>3</sub>—a novel environmental barrier coating for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ceramic matrix composites [J]. Coatings, 2019, 9(10): 609.
- [19] 张乐,张艺馨,牛亚然,等.SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料表面Si/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 双层涂层结合强度分析[J].表面技术,2022,51(3):199-207.
  ZHANG L, ZHANG Y X, NIU Y R, et al. Bonding strength of Si/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> duplex coatings on SiC<sub>f</sub>/SiC composites [J]. Surface Technology, 2022, 51(3):199-207.
- [20] 罗志新,王浩宇,张佳平,等. 喷涂工艺对SiC 基片上制备的Si 粘结层组织及性能的影响[J]. 热喷涂技术,2021,13(4):7-13.
  LUO Z X, WANG H Y, ZHANG J P, et al. Effect of spraying parameters on the microstructure and properties of Si bond coat on SiC substrate[J]. Thermal Spray Technology, 2021, 13(4): 7-13.
- [21] 赵爽. PIP工艺制备 SiC/SiC 复合材料的结构、性能与辐照行为研究[D]. 长沙:国防科学技术大学,2013.
   ZHAO S. Microstructure, performance and irradiation behavior

16-21.

of PIP-SiC/SiC composites[D]. Changsha: National University of Defense Science and Technology, 2013.

- [22] YANG Z, ZHOU W C, FA L, et al. Effects of dip-coated BN interphase on mechanical properties of SiC<sub>f</sub>/SiC composites prepared by CVI process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1400-1406.
- [23] 胡建宝,杨金山,张翔宇,等.高致密反应烧结SiC<sub>f</sub>/SiC复合材料的微观结构与性能[J].航空制造技术,2018,61(14): 16-21.
  HUJB, YANGJS, ZHANGXY, et al. Microstructure and properties of melt-infiltrated SiC<sub>f</sub>/SiC ceramic matrix composite
  [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018, 61 (14):
- [24] 程健,牛玉宝,王景贺,等.单晶硅表层机械力学特性的各向异

性分析[J]. 哈尔滨工业大学学报,2019,51(7):16-23.

CHENG J, NIU Y B, WANG J H, et al. Analysis of anisotropic mechanical properties of monocrystalline silicon callow [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2019, 51(7): 16-23.

**基金项目**:国家自然科学基金"叶企孙"科学基金重点支持项目(U2241238) 收稿日期:2022-10-09;修订日期:2023-10-25

通讯作者:陈文博(1991—),男,讲师,博士,研究方向为环境障涂层,联系地址:湖北省武汉市洪山区珞狮路122号武汉理工大学(430070),E-mail:wchen@whut.edu.cn;曹学强(1964—),男,教授,博士,研究方向为环境障涂层,联系地址:湖北省武汉市洪山区珞狮路122号武汉理工大学(430070),E-mail:xcao@whut.edu.cn

(本文责编:高 磊)

**引用格式:**沈明禄,赵连红,何卫平,等.起落架用高速火焰喷涂WC涂层覆盖高强钢海水环境腐蚀与开裂行为[J].材料工程,2024, 52(2):207-217.

SHEN Minglu, ZHAO Lianhong, HE Weiping, et al. Corrosion and cracking behavior of high strength steel covered with high-velocity oxygen-fuel spraying WC coating in marine environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 207-217.

# 起落架用高速火焰喷涂WC涂层覆盖 高强钢海水环境腐蚀与开裂行为

Corrosion and cracking behavior of high strength steel covered with high-velocity oxygen-fuel spraying WC coating in marine environment

> 沈明禄<sup>1</sup>,赵连红<sup>2</sup>,何卫平<sup>2</sup>,崔中雨<sup>1\*</sup>,崔洪芝<sup>1</sup> (1中国海洋大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266400; 2中国特种飞行器研究所 结构腐蚀防护与控制航空科技 重点实验室,湖北 荆门 448001) SHEN Minglu<sup>1</sup>,ZHAO Lianhong<sup>2</sup>,HE Weiping<sup>2</sup>, CUI Zhongyu<sup>1\*</sup>,CUI Hongzhi<sup>1</sup> (1 School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China,Qingdao 266400,Shandong,China;2 Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Structure Corrosion Prevention and Control,China Special Aircraft Research Institute,

> > Jingmen 448001, Hubei, China)

摘要:为探究水陆两栖飞机用起落架材料海洋环境适应性及其失效机制。通过在热轧 300M 高强钢表面制备高速火焰喷 涂WC涂层,使用电化学测试、盐雾实验、拉伸实验、疲劳实验,并通过 SEM,EDS,XRD 以及 CLSM 表征,开展其在人工 海水环境中的腐蚀行为研究。研究结果表明,在 pH 值为 8.2 的人工海水环境中,WC 涂层发生明显的钝化,具有较好的 耐蚀性,这与在碱性环境下涂层中的 Co发生钝化有关。长周期电化学阻抗结果表明,浸泡 28 天后,涂层耐蚀性上升,这 与表面黏结剂形成的氧化物有关。与 300M 基材相比,喷涂后的材料抗拉强度略微升高,这与涂层内部的残余应力释放 有关,其在人工海水中的开裂主要受阳极溶解过程控制。随着预腐蚀时间的增加,材料的疲劳寿命发生明显降低,在预腐蚀过程中,环境中的腐蚀性介质进入涂层内部,增加了缺陷的数量,使得涂层提前发生失效,导致材料断裂敏感性增 加。WC 涂层有较好的耐蚀性,拉伸过程中残余应力的释放使材料的抗拉强度略微升高,经过预腐蚀后涂层提前发生失效,使得材料疲劳寿命降低。

关键词:WC涂层;海水腐蚀;疲劳寿命;断裂机制;失效;残余应力
doi:10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000052
中图分类号:TG174.442 文献标识码:A 文章编号:1001-4381(2024)02-0207-11

**Abstract**: In order to explore the adaptability and failure mechanism of landing gear materials for amphibious aircraft in the marine environment. By preparing a high-speed flame sprayed WC coating on the surface of hot-rolled 300M high-strength steel, the corrosion behavior of the coating in an artificial seawater environment was studied using electrochemical testing, salt spray testing, tensile testing, fatigue testing, and characterization by SEM, EDS, XRD, and CLSM. The research results indicate that the WC coating undergoes significant passivation and exhibits good corrosion resistance in an artificial seawater environment with pH value 8.2, which is related to the passivation of Co in the coating under alkaline conditions. The long-term electrochemical impedance results indicate that the corrosion resistance of the coating increases after soaking for 28 days, which is related to the oxide formed by the surface binder. Compared with the

300 M substrate, the tensile strength of the sprayed material slightly increases, which is related to the residual stress releasing inside the coating. Its cracking in artificial seawater is mainly controlled by the anodic dissolution process. As the pre corrosion time increases, the fatigue life of the material significantly decreases. The corrosive medium from the environment enters the interior of the coating during the pre corrosion process, which increases the number of defects, causes premature failure of the coating, and leads to an increase in material fracture sensitivity. WC coatings have good corrosion resistance, and the release of residual stress during the tensile process slightly increases the tensile strength of the material. The coating fails prematurely after pre corrosion, which results in a reduced fatigue life of the material. **Key words**: WC coating; marine corrosion; fatigue life; fracture mechanism; failure; residual stress

超高强钢因其具有良好的疲劳性能、耐磨性能以 及较低的裂纹扩展速率和优异的加工性能,常常作为 起落架用材料<sup>[1]</sup>。300M钢是强度水平较高且被广泛 应用的一种超高强钢,因起落架在服役过程中经常性 暴露在复杂多变的腐蚀环境下,所以提升300M超高 强钢表面的耐蚀性尤为重要。改善超高强钢表面耐 蚀性往往通过在表面制备耐蚀涂层的方式进行,对水 陆两栖飞机而言,涂层的服役环境更为复杂,包括海 水浸泡环境以及海洋大气环境,这时其腐蚀与疲劳行 为也会发生明显改变。

WC涂层因其具备优异的性能,常常作为起落架 涂层材料的首选。但在应用过程中,WC涂层的腐蚀 行为与黏结剂的成分和制备工艺有关。WC涂层可以 采用各种表面处理工艺进行制备,包括激光熔覆[2]、热 喷涂<sup>[3]</sup>、冷喷涂<sup>[4]</sup>和超音速火焰喷涂<sup>[5]</sup>等。Zhang等<sup>[6]</sup> 通过激光熔覆技术制备了不同类型的WC复合涂层, 证明无论添加何种类型WC,涂层的硬度、耐磨性、耐 腐蚀性和抗热震性都有显著提高,特别是在熔覆层的 显微硬度方面。Liu等<sup>[7]</sup>通过热喷涂的方式制备了 WC/Ni涂层,大幅度提高了材料在静态海水中的硬度 和耐腐蚀性以及干滑动时的耐磨性。不同的喷涂方 式,会导致涂层脱碳的程度不同,造成涂层的耐蚀性 和耐磨性降低,脱碳程度越低,性能越好。本工作选 用高速火焰喷涂,能够在一定程度上避免材料发生脱 碳,对材料的性能有着很大的提升。WC作为硬质相 具备较好的热硬性和耐磨性,但因其纯硬质相,无法 制备出致密度较高的涂层。在生产过程中,常加入 CoCr 黏结剂,来提高涂层的强度和韧性。Chivavibul 等<sup>[8]</sup>证明随着Co含量的增加会降低涂层的孔隙率,但 也同时降低涂层的硬度,这主要是因为WC和W2C相 的减少。Lekatou等<sup>[9]</sup>研究了Co含量对涂层性能的影 响,证明降低WC-Co涂层中的Co含量或者增加W在 粘结相中的溶解量,都可以提高涂层的耐蚀性。Picas 等<sup>[10]</sup>研究了WC涂层在酸性氯化物中的腐蚀行为,证 明Co黏结剂对涂层的耐蚀性有重要的影响。魏修宇 等<sup>[11]</sup>在WC-Co合金中加入了Co,Ni成分进一步提升

了在中性溶液中的耐腐蚀性能。王振强等<sup>[12]</sup>通过长时间盐雾腐蚀实验证明WC-10Co4Cr涂层耐蚀性要高于WC-17Co,Cr的加入有助于涂层表面形成更耐蚀的氧化膜。Liu等<sup>[13]</sup>研究了在SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>环境中不同黏结剂成分对耐蚀性的影响,WC-17Co整体耐蚀性要低于WC-CoCr涂层,主要原因为,前者表面形成CoO和WO<sub>3</sub>氧化膜,在腐蚀过程中起到保护涂层的作用,而WC-CoCr涂层形成的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜对腐蚀有更强的阻挡作用。

考虑到飞机起落架的实际应用情况,在应用中伴随着疲劳-腐蚀的交变行为。Ibrahim等<sup>[14]</sup>研究发现WC-17Co涂层的疲劳寿命要高于镀硬铬和基体,这种较高的疲劳寿命源于WC涂层的高弹性模量和涂层在压缩过程中产生的压缩残余应力。Costa等<sup>[15]</sup>研究了在钛合金基体上热喷涂WC-CoCr涂层的疲劳强度,结果表明,涂层会降低基体材料的疲劳寿命,主要是因为涂层内部产生了许多微裂纹,这会诱发疲劳裂纹在穿透基材之前从涂层/基材界面形核和扩展。对于较厚的脆性涂层,因有较强的界面强度和脆性的基体会更促进基体的开裂<sup>[16]</sup>。

上述国内外研究表明WC涂层在不同环境中有较好的耐蚀性,但缺少海水全浸环境下涂层的腐蚀情况,在工程应用中,缺乏对涂层应力腐蚀和疲劳性能的探究。本工作通过高速火焰喷涂技术在300M表面制备了WC-10Co4Cr涂层,基于极化曲线、长周期阻抗测试、盐雾实验探究了涂层的耐蚀性,基于慢应变速率拉伸实验及疲劳实验研究了WC-10Co4Cr涂层环境敏感断裂行为,为其在水陆两栖飞机上的应用奠定基础。

# 1 实验材料和方法

#### 1.1 实验材料

本工作采用 300M 钢作为基材,将基材表面清理 干净后进行喷砂处理,WC-10Co4Cr粉末化学成分如 表1所示,粉为粒径约为 22~44 µm。采用高速火焰喷 涂技术,使用JP-5000火焰喷涂系统,氧气流量52 m<sup>3</sup>/h, 煤油流量为22.5 L/h,喷涂距离为290 mm,送粉速度 为70 g/min,在钢表面制备了100~150 μm的WC涂 层,使用磨抛机将涂层打磨至较为平整,厚度约为 80 μm。电化学测试采用非破坏性装置,使用底部暴 露表面积为1 cm<sup>2</sup>的垂直圆柱形容器。样品固定在容 器的底部,用螺栓和垫圈加固。实验溶液为人工海水溶 液(artifical sea water, ASW),化学组成如表2。基于 ASTM D1141标准,采用氢氧化钠溶液调节人工海水溶 液的pH值为8.2。

表1 WC-10Co4Cr的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of the WC-10Co4Cr powder (mass fraction/%)

Carbon	Cobalt	Chromium	Iron	Tungsten
3.0-6.0	8.2-11.5	3.0-5.0	≪0.1	Bal

表2 人工海水溶液的化学成分(g·L<sup>-1</sup>)

Table 2 Chemical compositions of solution used in ASW (g•L<sup>-1</sup>)

NaCl	$MgCl_2$	$\mathrm{Na}_2\mathrm{SO}_4$	$CaCl_2$	KCl	$NaHCO_3$	KBr
24.53	5.20	4.09	1.16	0.695	0.201	0.101

# 1.2 测试与表征方法

(1)在 Autolab PGSTAT 302N 工作站上,以饱和 甘汞电极为参比电极、铂电极为对电极、涂层材料为 工作电极的三电极体系进行了电化学测试。以 0.5 mV/s的扫描速率,在-1.0~2 V<sub>SCE</sub>(当阳极极化电流 密度达到 2 mA/cm<sup>2</sup>时停止)范围内进行极化曲线测 试,在 20 mV 扰动电位下,在 10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz 的频率范围 内,在开路电位下稳定 1800 s 后进行电化学阻抗谱测 试(EIS)。在人工海水溶液中连续浸泡 0,0.25,0.5, 1,2,4,7,14,28 d,进行长周期 EIS 测试。在 EIS 测试 后,基于等效电路模型,使用 ZSimpWin 软件对采集的 数据进行拟合。所有的电化学测量都在 30 ℃下进行, 并重复至少 3次以检查重复性。

(2)按照 GB/T 10125—2012 盐雾实验标准进行 实验,材料侧面采用石蜡密封,防止发生缝隙腐蚀。

(3)按照 GJB 1997A—2018 第7节实验程序开展 金属材料轴向疲劳实验,在 ASW(pH=8.2)环境中进 行,对试件进行预腐蚀 3,7,14,28 d,然后进行疲劳实 验。试件加载载荷为 26 kN,应力比为 R=0.6,加载 频率为 f=10 Hz,载荷波形为正弦波,加载方式为轴向 横幅实验载荷。样品失效后,用除锈液(100 mL HCl, 100 mL 去离子水和 0.3 g六亚甲基四胺)对断口进行 除锈处理。用蒸馏水冲洗,然后进行吹干,并用扫描 电子显微镜观察腐蚀形貌。

(4)慢应变速率拉伸(SSRT)实验用拉伸试件尺 寸标准为GB/T 15970,用砂纸将试件的标距截面沿 拉伸方向打磨,然后用丙酮脱脂,在空气中干燥,通过 WDML-30 kN材料试验系统以0.0018 mm/min 的拉 伸速率进行实验,应变速率为 $10^{-6}$  s<sup>-1</sup>,为了研究涂层 和基体的SCC敏感性,计算了伸长率损失( $I_{b}$ )和面缩 率损失( $I_{\phi}$ ):

$$I_{\delta} = \left(1 - \frac{\delta_{\rm s}}{\delta_{\rm o}}\right) \times 100\% \tag{1}$$

$$I_{\psi} = \left(1 - \frac{\psi_{\rm s}}{\psi_{\rm o}}\right) \times 100\% \tag{2}$$

式中:ô。和ô。分别是材料在空气和溶液中的延伸率;ψ。 和ψ。分别是材料在空气和溶液中的面缩率。在上述除 锈溶液中去除腐蚀产物后,将试件的断口切开进行形 貌观察,用扫描电子显微镜观察试件的侧表面和断口 形貌。

(5)为研究涂层的界面形貌和厚度,将样品依次研磨,然后进行抛光。采用ZESSI场扫描电子显微镜GeminiSEM300观察了试件的表面形貌。采用激光共聚焦扫描显微镜(CLSM,KEYENCE VK-X250)观察表面三维形貌。分别用X射线能谱仪(EDS)和X射线衍射仪(XRD,Bruker d8)分析了腐蚀产物的化学成分和物相组成。采用MDI Jade 6软件对数据进行统计分析。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 WC涂层表面形貌

WC涂层原始表面形貌如图1所示,WC表面相对 较为平整,表面粗糙度约为R<sub>a</sub>=0.3 μm。从SEM 图 片中也可以看出涂层经过打磨后在局部有孔洞出现, 这可能与在喷涂过程由于温度较高发生脱碳有关,对 孔洞处进行EDS分析,如图1(d)。可以看到WC颗粒 分布在Co,Cr黏结剂周围,Co,Cr能够为涂层提供更 好的附着力。O元素在分析区域存在,这可能是Co, Cr在空气形成氧化膜所致。同时在表面处观察到有 小的裂纹存在,这可能与喷涂过程中产生的残余应力 有关,这是因为涂层和基材之间的热膨胀系数不同以 及涂层沉积过程中产生的结构不均匀造成的<sup>[17]</sup>。涂 层中所存在的残余应力,也会使得涂层的脆性大幅度 增加,导致了涂层在加载初期甚至加载前出现分层的 现象<sup>[18]</sup>。

WC涂层的截面微观形貌如图2所示,涂层厚度 约为80μm,在涂层处可以清晰地看出有明暗分布的 两种相,根据EDS分析结果,明相为WC,暗相为CoCr





黏结剂,黏结剂在WC相周围呈不均匀分布。XRD图 表明涂层中存在一部分W<sub>2</sub>C相(图3),该相是由于 WC在熔融Co, Cr黏结剂中的氧化,分布于WC与 Co,Cr黏结剂的界面上<sup>[19]</sup>,涂层与基体结合较为致密, 微裂纹和孔洞较少,这可能与涂层中颗粒的收缩和应 力的释放效应有直接关系<sup>[20]</sup>。涂层表面有少量O元 素的存在,这是由于在空气中Co,Cr黏结剂发生轻微 氧化,在涂层表面又形成了一层保护膜(图2(a))。由 图 2(b)可以观察到, O与Cr, Co元素分布相类似, 在 暗相区W元素含量较少。WC颗粒镶嵌在黏结剂周 围,黏结剂的加入使得涂层更为致密,减少了涂层中 微孔隙的产生。对图2(b)中元素进行分析,元素含量 如表所示,涂层中主要元素为W,Co,Cr,C,O。

图3为原始涂层、经过浸泡后涂层表面的 XRD 图 谱。三种状态下的涂层成分表明,涂层主要由WC硬 质相组成,在喷涂过程中发生脱碳生成W2C,如式 (3)。28 d 浸泡后 XRD 主要峰发生左移, 晶格常数变 大,可能是掺入了比主体原子半径大的杂质原子。经 过长周期浸泡阻抗测试,腐蚀反应过程被抑制,这可 能是表面生成其他的氧化物,如Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CoO等减少了

腐蚀的活性位点,抑制了腐蚀反应的快速进行。XRD 结果证明了表面Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的存在,随着腐蚀的不断进行, CoO产物的不稳定性导致溶解脱落,其余氧化物由于 低于 XRD 的检测极限,所以在谱图中并未表示。经过 28 d实验后涂层表面没有红锈产生,这表明WC-CoCr 涂层在28d浸泡中具有良好的保护作用。

$$WC \rightarrow W_2C + C \tag{3}$$

# 2.2 WC涂层的电化学行为

WC涂层在ASW中的动电位极化曲线如图4所 示。WC涂层在人工海水中发生钝化,这与涂层中的 Co有关,Co在酸性和中性溶液中活性溶解,而在碱性 溶液中表现出钝化行为[21]。在极化过程中,涂层中的 Co形成了一层钝化膜,在钝化区具有良好的耐蚀性。 随着电流密度的增加,钝化膜发生分解,表现为W的 溶解,在电位位于(700~1000 mV)时,随着电位正移, 电流在一个较小的范围发生变化,涂层发生伪钝化行 为。此时可能与表面W的氧化有关,W可以直接氧化 为WO<sub>3</sub><sup>[9]</sup>。在电位正于1000 mV时,电流密度迅速增 加,如式(4)。此时主要发生的反应为WC相的溶解。

 $WC + 5H_2O \rightarrow WO_3^{2-} + CO_2 + 10H^+ + 10e^-$  (4)



图 2 WC涂层原始截面形貌及能谱分析 (a)原始截面;(b)局部放大 Fig. 2 Cross-sectional morphologies and EDS analysis of the WC coating (a)original section;(b)local magnification



图 3 WC 原始涂层及浸泡 14 d 和 28 d 后的 X 射线衍射测试结果 Fig. 3 XRD test results of the bare WC coating and the coatings after immersion in ASW for 14 and 28 days



图4 WC涂层在T=30℃,pH=8.2的人工海水中的动电位极化曲线 Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of WC coating in artificial seawater at T=30℃,pH=8.2

### 2.3 涂层浸泡过程中的长周期阻抗

图 5 为 WC 涂层经过长周期浸泡不同时间后的

Nyquist和Bode图,其拟合电路及结果分别如图6和表 3所示,其中 $R_s$ , $R_c$ 和 $R_e$ ,分别代表溶液电阻、涂层电阻 和电荷转移电阻, $Q_1$ , $Q_2$ 代表涂层电容和双电层电容。 随着浸泡时间的延长,容抗弧先减小后增大,其耐蚀 性也随之发生变化,这可能与材料表面状态有关。在 2 d和4 d的浸泡后,出现Warburg阻抗特征,这可能归 因于涂层间的微裂纹限制了活化区和腐蚀性溶液之 间的离子传质和腐蚀产物在涂层缺陷中的局部积 累<sup>[22]</sup>。通常使用Warburg来表示体系中的半无限扩散 过程<sup>[23-24]</sup>,涂层在浸泡2 d和4 d后存在扩散控制机制。 在 14 d 后的测试中,阻抗弧明显变大,这可能是因为 表面 CoCr 黏结剂被氧化形成 CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,W 也有可 能被氧化为WO<sub>3</sub><sup>[25]</sup>,在涂层表面形成一层致密的氧化 膜,对涂层和基体起到保护作用,如式(5)~(6)。

$$Co + 4H_2O \rightarrow CoO + 2H_3O^+ + 2H^+$$
 (5)

$$2Cr + 2H_2O + O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 2H^+$$
(6)

#### 2.4 盐雾实验

为了研究 WC 涂层在盐雾环镜中的耐蚀性,涂层 经盐雾实验不同周期后的表面形貌如图7所示。经过 盐雾实验后,表面形成大面积的脱落层,脱落部分使 用白虚线框标出,28 d 的盐雾实验实验后,涂层表面出 现裂纹。图7(a-1),(a-2)的表面均有氧化物颗粒的存 在,这是因为Co,Cr黏结剂先于WC发生腐蚀,生成的 Co,Cr氧化物,被腐蚀后的黏结剂周围WC失去支撑, 发生局部脱落。微裂纹的出现可能在WC脱落部分以









Fig. 6 Equivalent circuits for EIS data (a)-(b), and selection strategy of the models for the EIS spectra at different immersion periods(c)

及孔洞周围,应力较为集中,导致裂纹的产生,裂纹的 扩展可能通过剥落边界和黏结剂和碳化物之间结合 界面处较为薄弱的点进行。在去除腐蚀产物后的形 貌可以更为直观的观察到表面存在的脱落部分、裂 纹、孔洞等腐蚀缺陷,如图7(b-1),(b-2)。在表面未 发现红锈出现,说明此时 WC 涂层在 28 d 的盐雾试验 后对基体有较好的保护作用。

### 2.5 SSRT实验

为了研究 300M涂层和基体在人工海水中的应力 腐蚀开裂(SCC)行为,进行了 SSRT 实验并计算其 SCC敏感性指标,其结果如图 8 所示。可以看出,表面 涂层化处理能够在一定程度上提高材料的屈服强度和 抗拉强度,这与在拉伸过程中涂层内部的残余应力释 放有关。300M基体及覆盖WC涂层的材料由其伸长 率损失得到的 SCC敏感性相对较低,而面缩率损失得 到的 SCC敏感性相对较高。同时,涂层覆盖后的300M 钢其应力腐蚀开裂敏感性略高于300M基体。WC涂层 在拉伸过程中,涂层保持完整的情况下,对基体起到一 定的保护作用,随着涂层开始发生脱落,腐蚀性介质进 入涂层和基体之间的缝隙中,与基体之间形成微电偶腐 蚀,加速腐蚀。表面涂层处理增加了材料的敏感性,这 与涂层破裂后与基体形成大阴极小阳极的结构有关。

Material	Time/d	$R_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$Q_1/$ $(\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^n)$	$n_1$	$R_{\rm C}/$ $(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$Q_2/$ $(\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^n)$	$n_2$	$R_{\rm ct}/$ ( $\Omega \cdot {\rm cm}^2$ )	W/ $(\Omega \cdot \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-0.5})$
300M	0	11.21	$6.43 \times 10^{-5}$	0.86	16790	$3.53 \times 10^{-4}$	0.33	26230	
	0.25	14.73	$1.15 \times 10^{-4}$	0.87	7363	$3.27 \times 10^{-3}$	0.81	11560	
	0.5	10.27	$2.35 \times 10^{-4}$	0.81	2359	$4.38 \times 10^{-3}$	0.91	8374	
	1	12.06	$2.95 \times 10^{-4}$	0.78	1965	$4.24 \times 10^{-3}$	0.89	6919	
	2	13.85	$3.09 \times 10^{-4}$	0.76	1136				0.00149
	4	10.66	$2.53 \times 10^{-4}$	0.79	1154				0.00118
	7	12.57	$1.95 \times 10^{-4}$	0.80	5987	9.40 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.72	11160	
	14	10.30	$1.42 \times 10^{-4}$	0.83	18170	4.17 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.73	25940	
	28	12.41	$1.24 \times 10^{-4}$	0.84	37760	$5.99 \times 10^{-4}$	0.92	19990	

Table 3 Fitted electrochemical parameters for EIS of 300M coating steel at different immersion times

300M涂层钢在空气和海水中拉伸后断口和侧面 形貌如图9所示。断口表面存在长而深的裂纹,并且 在裂纹周边还有短而浅的二次裂纹存在。在人工海 水中出现的二次裂纹要明显多于空气中,并且出现形状,大小都不相同的韧窝以及准解理平面。图9(c-2)形貌表现为撕裂棱和微孔聚合的韧窝。准解离的形


图 7 盐雾环境下实验 14 d 和 28 d 后试样的 SEM 形貌 (a)未除锈;(b)除锈;(1)14 d;(2)28 d SEM mombalagies after 14 and 28 days of averagiments in self array angi

Fig. 7 SEM morphologies after 14 and 28 days of experiments in salt spray environments (a)unremoved rust;(b)removed rust;(1)14 d;(2)28 d





Fig. 8 Stress-strain curves and SCC susceptibilities of coating and substrate in air and ASW (a)stress-strain curves;(b)SCC susceptibilities

成过程是首先在不同部位同时产生许多解离小裂纹, 然后这种解离小裂纹不断长大,最后以塑性变形的方 式撕裂剩余部分。在空气拉伸后的侧面形貌中可以 看出表面WC涂层大部分脱落。在涂层存在处,周围 有大量裂纹存在,涂层和基体的结合力减弱,导致涂 层脱落。靠近断口的表面处出现大量二次裂纹和人 字形裂纹。如图9(d-1),(d-2)在人工海水中产生的 二次裂纹要比空拉中形成的二次裂纹要多。这些裂 纹与载荷方向呈现一定的固定角度,可能是因为在涂 层/基体界面处存在一个膜致拉应力,在应力腐蚀过 程中,涂层与基体界面处存在的膜致应力为最大值, 膜致应力与外加载荷导致应力腐蚀裂纹前端发生位 错,当发射位错达到临界状态时导致应力腐蚀裂纹的 形核与扩展。在拉应力的作用下,应力腐蚀裂纹的扩 展沿着拉应力的方向进行,在扩展过程中,基体中的 缺陷会导致裂纹发生扩展,导致与载荷方向呈现一定 角度裂纹的形成。侧面的涂层大量脱落,比在空气中 脱落的要严重,说明在人工海水环境中影响涂层与基 体的结合。在表面形貌出现腐蚀坑,如图9(d-2),在 涂层脱落后,丧失了对基体的保护作用。局部出现点 蚀,在拉应力的作用下,使得点蚀坑内应力集中,促进 了裂纹的萌生。





合金钢在海水环境下的应力腐蚀开裂过程中,其 主要的机制有阳极溶解和氢脆两种机制。在本工作 中,由伸长率损失和面缩率损失得到的SCC敏感性可 以判断SCC发生的控制过程。伸长率损失指标主要 反映材料的位错与变形行为,其受氢的影响比较明 显<sup>[26]</sup>。相反,面缩率损失主要反映材料中的缺陷或裂 纹,它主要反映断裂过程的裂纹扩展阶段<sup>[27]</sup>。本文 中,由伸长率损失得到的SCC敏感性较低说明氢的作 用较小,而阳极溶解可以产生表面缺陷,控制着SCC 劣化过程。

#### 2.6 疲劳断裂行为

为了研究涂层材料经过预腐蚀后的疲劳性能,对 涂层材料进行了疲劳实验。300M涂层钢疲劳寿命和 疲劳修正次数与预腐蚀时间的关系如图10所示。预 腐蚀3d后,疲劳寿命下降了20%左右,预腐蚀28d 后,疲劳寿命下降了60%。在预腐蚀14d后,疲劳寿 命上升,产生该现象的原因可能是由于涂层残余应力 的释放和腐蚀的影响竞争作用的结果。在腐蚀初期, 由于腐蚀过程并未导致涂层发生较大的变化,因此主 要体现为腐蚀的影响,即腐蚀导致疲劳寿命降低。当 腐蚀进行14d后,腐蚀导致涂层残余应力释放较为明 显,疲劳寿命呈现上升趋势。当预腐蚀28d后,由于 腐蚀较为严重,残余应力释放产生的疲劳寿命上升被 预腐蚀产物的缺陷效应所掩盖,疲劳寿命进一步降 低。但此时的结果可以发现,疲劳寿命降低的速度相 较于初期明显变缓,这表明此阶段内涂层残余应力的 释放依然起到作用。在疲劳载荷的作用下,涂层发生 破裂,WC与基体之间形成微电偶腐蚀,WC为阴极, 基体作为阳极,加速了基体的腐蚀,导致腐蚀寿命的 大幅度下降。



(a)疲劳寿命;(b)疲劳修正次数

Fig. 10 Relationship between fatigue life, fatigue correction times and pre-corrosion time of 300M coating steel (a) fatigue life; (b) fatigue correction times

经过预腐蚀3d和28d后300M涂层钢的疲劳 断口和侧面形貌如图11所示。在人工海水预腐蚀 3d后,可以看到基体与涂层之间发生脱离,产生空 隙。涂层原始表面也因为WC的脱碳行为,产生了 孔洞,在对涂层进行磨光处理的时候,引起表面残 余压应力和涂层表面应力集中的降低[28],使得表面 出现一些微裂纹,涂层的粗糙度和最大外加应力导 致疲劳裂纹先从涂层表面开始形核,然后扩展到基体 中。在图 11(a-2),(a-3)中,可以看到,断口表面,存 在二次裂纹和腐蚀坑,腐蚀坑的出现源于基体发生 阳极溶解,形成微电偶腐蚀。在预腐蚀28d后,涂 层发生脱落,导致涂层、基体界面分离,从而引起疲 劳强度的降低。可以看到长的裂纹总是出现在涂 层和基体发生脱黏处。在断裂区,裂纹尖端是相对 于裂纹壁阳极的位置,因此在裂纹尖端发生了铁溶 解的阳极反应,在裂纹壁发生了氢还原的阴极反 应,阳极溶解的Fe<sup>2+</sup>不容易扩散到裂纹外,因此Cl<sup>-</sup> 渗透到裂缝中,随着 Cl<sup>-</sup>浓度的增加, FeCl<sub>2</sub>不断发 生水解,导致了高的H+浓度和较低的pH值,加快 了腐蚀的速度。

在侧面形貌中,可以看到,侧面的裂纹主要起源 于试件边缘处,因为试件边缘处为自然应力集中的区 域<sup>[29]</sup>。在交变应力的作用下,应力集中的区域首先发 生断裂。如图11(b-4),涂层在表面产生裂纹后,在较高应力的作用下,发生脱落,导致部分基体暴露在腐蚀性介质中,从而在基体表面产生更多的腐蚀坑。在除锈前宏观形貌中,可以观察到表面红锈的产生,说明在涂层发生脱落后,发生了Fe的溶解及其产物的生成。

#### 3 结论

(1)300M表面制备高速火焰喷涂WC涂层后,在 人工海水中浸泡28d后,涂层依然具有优异的耐蚀 性,这与表面形成的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CoO等氧化物有关。28d 的盐雾实验表明,涂层依然对基体有较好的保护 作用。

(2)拉伸实验后,涂层试样的抗拉强度要稍高于 基体试样,这与涂层内部残余应力的释放有关。涂层 覆盖的300M钢SCC敏感性要略高于基体材料,且面 缩率得到的SCC敏感性高于伸长率得到的SCC敏感 性,这表明涂层SCC受阳极溶解过程控制。

(3)经过预腐蚀后的疲劳试样,疲劳寿命大幅度 下降,这与预腐蚀过程中,涂层表面受到腐蚀性离子 破坏有关,导致涂层试样在疲劳实验中过早断裂。



图 11 300M 涂层钢经不同时间人工海水浸泡后的疲劳断口和侧面形貌 (a)3d 预腐蚀;(b)28d 预腐蚀;(1)~(3)断口形貌;(4)侧面形貌

Fig. 11 Fatigue fracture morphologies and side morphology of 300M coated steel after different pre-corrosion time (a)3 d pre-corrosion; (b)28 d pre-corrosion; (1)-(3) fracture morphologies; (4) side morphologies

#### 参考文献

[1] 赵连红,王浩伟,沈明禄,等.起落架用 30CrMnSiNi2A 钢表面 Cd-Ti镀层在海水和盐雾环境中的腐蚀行为研究[J].表面技术, 2022,51(5):214-222.

ZHAO L H, WANG H W, SHEN M L, et al. Corrosion behavior of Cd-Ti coating on landing gear surface of 30CrMnSiNi2A Steel in seawater and salt spray[J]. Surface Technology, 2022, 51 (5): 214-222.  [2] 张航,路媛媛,王涛,等.激光熔覆WC/H13-Inconel625复合材料的冲击韧性与磨损性能[J].材料工程,2019,47(4): 127-134.

ZHANG H, LU Y Y, WANG T, et al. Impact toughness and wear property of WC/H13-Inconel625 composites by laser cladding [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47 (4) : 127-134.

[3] CHO J E, HWANG S Y, KIM K Y. Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(8): 2653-2662.

- [4] 王洪涛,陈枭,纪岗昌,等.冷喷涂WC-Co涂层的组织结构和 性能研究[J].材料工程,2013(10):29-35.
  WANG H T, CHEN X, JI G C, et al. Microstructure and performance of cold sprayed WC-Co coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(10):29-35.
- [5] 杨伟华,吴玉萍,洪晟,等.超音速火焰喷涂WC-10Co-4Cr涂层的微观组织与摩擦磨损性能[J].材料工程,2018,46(5): 120-125.

YANG W H, WU Y P, HONG S, et al. Microstructure, friction and wear properties of HVOF sprayed WC-10Co-4Cr coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(5): 120-125.

- [6] ZHANG P X, PANG Y B, YU M W. Effects of WC particle types on the microstructures and properties of WC-reinforced Ni60 composite coatings produced by laser cladding[J]. Metals, 2019, 9(5): 583.
- [7] LIU E, ZHANG Y X, WANG X, et al. Tribocorrosion behaviors of thermal spraying WC/Ni60 coated 316L stainless steel in artificial seawater [J]. Industrial Lubrication and Tribology, 2019, 71(6): 741-748.
- [8] CHIVAVIBUL P, WATANABE M, KURODA S, et al. Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(3): 509-521.
- [9] LEKATOU A, REGOUTAS E, KARANTZALIS A E. Corrosion behaviour of cermet-based coatings with a bond coat in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Corrosion Science, 2008, 50(12): 3389-3400.
- [10] PICAS J A, PUNSET M, RUPEREZ E, et al. Corrosion mechanism of HVOF thermal sprayed WC-CoCr coatings in acidic chloride media [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 371: 378-388.
- [11] 魏修宇,金鹏,夏艳萍,等.WC-Co-(Ni)-(Cr)硬质合金在中 性溶液中的腐蚀行为[J].稀有金属材料与工程,2020,49(1): 313-319.
   WEIXY,JINP,XIAYP, et al. Corrosion Behavior of WC-

Co-(Ni)-(Cr) Cemented Carbide in Neutral Solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(1): 313-319.

- [12] 王振强,杨勇,王铀,等.三种热喷涂WC-CoCr涂层的组织及腐蚀行为[J]. 热处理技术与装备,2009,30(6):23-28.
  WANG Z Q, YANG Y, WANG Y, et al. Microstructures and corrosion behaviors for three kinds of thermal sprayed WC-CoCr coatings[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2009, 30(6): 23-28.
- LIU Y, WANG X M, CEN S B, et al. Corrosion behavior of thermal-sprayed WC cermet coatings in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> environment[J]. Rare Metals, 2014, 33(3): 318-323.
- IBRAHIM A, BERNDT C C. Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 456(1/2): 114-119.
- [15] COSTA M Y P, VENDITTI M L R, VOORWALD H J C, et al. Effect of WC-10Co-4Cr coating on the Ti-6Al-4V alloy fatigue strength[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 507(1/2): 29-36.
- [16] GUO T, QIAO L J, PANG X L, et al. Brittle film-induced cracking of ductile substrates [J]. Acta Materialia, 2015, 99: 273-280.

- [17] UEMATSU Y, KAKIUCHI T, TERATANI T, et al. Improvement of corrosion fatigue strength of magnesium alloy by multilayer diamond-like carbon coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(8/9): 2778-2784.
- [18] ARIAS D F, GOMEZ A, SOUZA R M, et al. Residual stress gradient of Cr and CrN thin films [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 204: 269-276.
- [19] WANG Q, LI L X, YANG G B, et al. Influence of heat treatment on the microstructure and performance of high-velocity oxyfuel sprayed WC-12Co coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(19/20): 4000-4010.
- [20] MARCANO Z, LESAGE J, CHICOT D, et al. Microstructure and adhesion of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr vacuum plasma sprayed coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(18): 4406-4410.
- [21] HOCHSTRASSER-KURZ S, MUELLER Y, LATKOCZY C, et al. Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy[J]. Corrosion Science, 2007, 49(4): 2002-2020.
- [22] VERDIAN M M, RAEISSI K, SALEHI M. Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2010, 52 (3): 1052-1059.
- [23] LIU C, BI Q, LEYLAND A, et al. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling[J]. Corrosion Science, 2003, 45(6): 1257-1273.
- [24] AHN S H, CHOI Y S, KIM J G, et al. A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150(2/3): 319-326.
- [25] LILLARD R S, KANNER G S, BUTT D P. The nature of oxide films on tungsten in acidic and alkaline solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(8): 2718.
- [26] HARDIE D, CHARLES E, LOPEZ A J C S. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels [J]. 2006, 48(12): 4378-4385.
- [27] TIAN H, CUI Z, MA H, et al. Corrosion evolution and stress corrosion cracking behavior of a low carbon bainite steel in the marine environments: effect of the marine zones [J]. 2022, 206: 110490.
- [28] DU D X, LIU D X, ZHANG X H, et al. Effects of WC-17Co coating combined with shot peening treatment on fatigue behaviors of TC21 titanium alloy[J]. Materials, 2016, 9(11): 865.
- [29] KOVARIK O, SIEGL J, PROCHAZKA Z. Fatigue behavior of bodies with thermally sprayed metallic and ceramic deposits [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(4): 525-532.

**基金项目:**国家自然基金联合基金重点项目(U2106216);国家自然科 学基金项目(51971121)

收稿日期:2023-01-31;修订日期:2023-05-05

通讯作者:崔中雨(1987—),男,副教授,博士,研究方向为海洋环境腐 蚀与应力腐蚀开裂,联系地址:山东省青岛市西海岸新区中国海洋大学 材料科学与工程学院(266400),E-mail: cuizhongyu@ouc.edu.cn

引用格式:隆小芹,哈万•阿仁,王展等.ZnO:Na纳米晶室温表面光电压气敏机理的研究[J].材料工程,2024,52(02):218-226. LONG Xiaoqin, HAVAN Aren, WANG Zhan, et al.Gas sensing mechanism of ZnO: Na nanocrystalsat room temperature using surface photovoltage spectroscopy[J].Journal of Materials Engineering,2024,52(02):218-226.

## ZnO:Na纳米晶室温表面光电压气 敏机理的研究

Gas sensing mechanism of ZnO: Na nanocrystals at room temperature using surface photovoltage spectroscopy

> 隆小芹<sup>1</sup>,哈万•阿仁<sup>1</sup>,王 展<sup>1</sup>,梁玉卿<sup>1</sup>,平特伍沙<sup>1</sup>, 王子强<sup>1</sup>,孙翼飞<sup>1</sup>,余 飞<sup>1\*</sup>,袁 欢<sup>1,2</sup> (1西南民族大学 电子信息学院,成都 610041; 2电子科技大学 光电科学与工程学院,成都 610054) LONG Xiaoqin<sup>1</sup>,HAVAN Aren<sup>1</sup>,WANG Zhan<sup>1</sup>, LIANG Yuqing<sup>1</sup>,PINGTE Wusha<sup>1</sup>,WANG Ziqiang<sup>1</sup>, SUN Yifei<sup>1</sup>,YU Fei<sup>1\*</sup>,YUAN Huan<sup>1,2</sup> (1 School of Electronic Information,Southwest Minzu University, Chengdu 610041,China; 2 School of Optoelectronic Science and Engineering,University of Electronic Science and Technology of China,Chengdu 610054, China)

摘要:采用简单溶胶凝胶法在溅射有 Au/Ti 叉指电极的 PET 柔性基底上制备出不同 Na 掺杂浓度的 ZnO 纳米晶。通过 对样品的微结构和光学性质表征,探究光辅助室温 NO<sub>2</sub>气敏机理与表面光电压之间的联系。X 射线衍射(XRD)结果显 示所有样品均为六方纤锌矿结构, Na 的掺杂并没有出现 Na 及其氧化物的衍射峰。室温气敏测试结果显示 Na 掺杂 ZnO 纳米晶具有优良的室温气敏性能,能够检测到 0.94 mg/m<sup>3</sup>浓度的 NO<sub>2</sub>,相对于纯 ZnO 纳米晶体气敏响应明显提高。表面 光电压谱(SPV)和紫外可见分光光度计(UV-Vis)实验结果表明掺杂 ZnO 样品的室温气敏性可能与其表面缺陷含量和 缺陷能级有关。Na 掺杂能够显著增强光生电荷的分离,同时也引入了更多的氧空位(V<sub>0</sub>)和活性位点,促进了 NO<sub>2</sub>气体与 表面吸附电离氧缺陷的反应。另外光学带隙的蓝移和新产生的缺陷能级也进一步提高了对 NO<sub>2</sub>气体的灵敏度。

关键词:ZnO;掺杂;表面光电压谱;气敏;叉指电极

**doi:** 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2022. 000167

**中图分类号:**O643.3;TB34 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-4381(2024)02-0218-09

Abstract: ZnO nanocrystals with different Na doping concentrations were prepared on PET flexible substrates sputtered with Au/Ti interdigital electrodes by a simple sol gel method. The relationship between the photoassisted room temperature NO<sub>2</sub> gas sensing mechanism and surface photovoltage was explored by characterizing the microstructure and optical properties of the sample. The X-ray diffraction (XRD) results show that all samples have the hexagonal wurtzite structure, and Na doping does not exhibit diffraction peaks of Na and its oxides. The room temperature gas sensitivity test results show that Na doped ZnO nanocrystals have excellent room temperature gas sensitivity performance, and 0. 94 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> is detected, which significantly improves the gas sensitivity response compared to pure ZnO nanocrystals. The experimental results of surface photovoltage spectroscopy (SPV) and ultraviolet visible spectrophotometer (UV-vis) indicate that the room temperature gas sensitivity of doped ZnO samples may be related to their surface defect content and defect energy levels. Na doping can significantly enhance the separation of photo generated charges, while also introducing more oxygen defects (Vo) and active sites to promote the reaction between NO<sub>2</sub> gas and surface adsorbed ionized oxygen defects. In addition, the blue shift of the optical bandgap and the newly generated defect energy levels further enhance the sensitivity of NO<sub>2</sub> gas. **Key words**:ZnO;doping;surface photovoltage spectroscopy;gas sensing;interdigital electrode

ZnO是一种典型的宽禁带半导体<sup>[1-2]</sup>,具有制备简 单、易掺杂及复合、稳定的化学性质、经济环保等优 势,使其在光电二极管、红外探测、抗病毒抑菌、数据 存储器件以及光催化剂等领域得到了广泛的应用[3-9]。 近些年随着工业的发展,空气污染已成为亟待解决的 问题。ZnO基室温气敏传感器的研究也得到越来越 多的关注,其气敏性能与敏感材料表面活性、形貌结 构、比表面积等有重要的关系。为提高ZnO敏感材料 在室温条件下的气敏性能,研究人员尝试用掺杂贵金属 元素(Au,Ag,Pt)<sup>[4-5]</sup>、普通金属(Al,In,Cu,Fe,Sn)<sup>[10-11]</sup>, 稀土元素(Tb,La,Er,Ce)<sup>[12-13]</sup>或者利用与其他半导体 复合[14-15]等方法来降低工作温度、增强传感器的灵敏 度,也尝试使用紫外灯<sup>[2,15]</sup>照射激发电子等其他方法 来提高其气敏性能。常永勤课题组<sup>[16]</sup>采用化学气相 沉积方法制备出直径约为150~400 nm 四足状 ZnO: Sn 晶须,对 81.6 mg/m<sup>3</sup>乙醇具有良好的室温气敏选 择性。Kaiser等<sup>[17]</sup>基于敏感材料为金颗粒复合氧化锌 纳米线的化学场效应晶体管电阻式气体传感器,成功 地检测到  $1.4 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^3$ 的 H<sub>2</sub>S 气体。Zhang 等<sup>[18]</sup>利 用水热法制备不同含量的Ce掺杂ZnO多孔纳米片, 苯胺气敏实验发现1%(原子分数)Ce掺杂的ZnO传 感器表现出最好的气敏响应, CeO<sub>2</sub>/ZnO异质结以及 ZnO二维多孔结构都有助于增强气敏传感性能。 Brahm 等<sup>[19]</sup>通过化学气相沉积方法制备了Cu掺杂的 ZnO纳米线,并成功沉积在(100)si衬底上。实验发现 Cu掺杂浓度可以导致n型ZnO结构转变为p型,同时 对目标气体丙酮检测过程中可以看到纯 ZnO 和 n 型 ZnO/Cu纳米线在室温下没有响应。然而p型ZnO/ Cu传感器表现出对丙酮气体很好的线性响应,特别是 当Cu掺杂浓度为1.1%(原子分数)时响应达到最大  $(2.4 \text{ mg/m}^3)_{\circ}$ 

掺杂元素进入 ZnO 晶格后会导致 ZnO 的导带和 价带之间形成浅或深的缺陷能级,该能级充当价带中 的电子跃迁过程中的跳板。从元素周期表来看,I 族 元素由于其替代 Zn 易形成浅受主能级的明显优势备 受关注。Li元素掺杂由于其离子半径相对于 Zn 离子 半径小,易形成间隙缺陷,使得掺杂后的 ZnO 呈高阻 态<sup>[20]</sup>,因此研究人员把目光放在同一主族的 Na元素。 Na<sup>+</sup>半径(0.102 nm)与 Zn<sup>2+</sup> 的半径(0.074 nm)相近, 低浓度掺杂不会导致 ZnO 较大的晶格畸变。Saaedi 和 Yousefi<sup>[21]</sup>通过低温溶液法自组装 ZnO:Na纳米花,敏 感材料拥有超大的比表面积,在紫外光照射下检测到 丙酮气体极限为0.47 mg/m<sup>3</sup>。同时 ZnO: Na 气体传 感器对236.7 mg/m<sup>3</sup>丙酮气体具有快速响应时间(≈ 18 s)和恢复时间(≈63 s)。Saaedi等<sup>[21]</sup>制备的Na掺 杂ZnO纳米棒传感器在280℃条件下对236.7 mg/m<sup>3</sup> 乙醇气体的气敏响应值达到了37.8,响应时间和恢复 时间分别是56 s和25 s。Basyooni等<sup>[22]</sup>利用溶胶凝胶 法制备了纯ZnO和Na掺杂量为2.5%(质量分数)的 ZnO:2.5%Na样品,实验发现纯ZnO传感器检测到的 CO2最低浓度为6.7×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s,而ZnO:2.5%Na传 感器提高了检测极限约为3.3×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s。两种传感 器都置于浓度为8.3×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s的CO<sub>2</sub>中,在室温条 件下纯ZnO传感器的响应时间和恢复时间分别是179 s和122 s。ZnO: 2.5%Na传感器响应时间和恢复时 间分别是~283 s和~472 s,但是目标气体响应却提高 了 82 倍。但是论文中只有两个样品,数量较少, 2.5%Na掺杂量是否为最优的选择并没有深入讨论。 同样是利用溶胶凝胶法合成 Na-ZnO(Na 的质量分数 为1%)纳米粒子,Chandra等<sup>[23]</sup>利用滴涂法将敏感材料 涂覆在氧化铝基传感器上,实验测得乙醇气体浓度范 围1700~6802 mg/m<sup>3</sup>,传感器灵敏度线性升高。在乙 醇气体 6802 mg/m<sup>3</sup>浓度下具有快速响应(~20 s)和恢 复时间(≈50 s)。目前, Na掺杂ZnO室温气敏机理的 分析目前还不是很完善。本工作采用简单的溶胶凝 胶方法制备出Na掺杂ZnO纳米晶,发现Na掺杂在室 温条件下对 NO2表现出明显的气敏增强特性。同时 对样品微观形貌和晶体缺陷进行了表征,结合表面光 电压特性探讨了室温气敏增强机理。

#### 1 实验材料与方法

#### 1.1 样品制备及气敏器件制备

试剂包括二水合乙酸锌、二水乙酸钠,乙二醇,无 水乙醇,所有试剂纯度均为分析纯。将称量不同摩尔 比的钠源和锌源溶于无水乙醇中,然后添加稳定剂乙 二醇2mL,在60℃水浴搅拌2h,直至形成无色透明的 溶胶。搅拌完成后取出转子,在室温下静置48h形成 凝胶。随后凝胶倒入方舟,恒温干燥箱中干燥24h后 研磨至细粉末状。所得的样品放于马弗炉中,时间设 置为2h,温度设置为800℃。所制备的样品分别标记 为 ZNA-0, ZNA-1, ZNA-2, ZNA-5, ZNA-8, 对应于 Na<sup>+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的摩尔比为0,1:99,2:98,5:95,8:92。

在 Au/Ti 叉指电极的 PET 柔性衬底(10 mm× 10 mm)表面旋涂 Zn<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>O 纳米晶的乙醇悬浮液以 制备传感器器件(图1)。由于柔性衬底无法直接旋 涂,因此先把衬底粘贴在玻璃(25 mm×25 mm,帆船 牌)上进行旋涂。具体制备过程如下:已制备成功的 ZnO:Na纳米晶,分散在无水乙醇中进行超声震荡1h 形成3.0 mg/mL的悬浮液,利用KW-4L匀胶机进行旋 涂(低速:500 r/min,6 s;高速:3000 r/min,20 s)。把悬 浮液涂覆在清洗干净后的叉指电极上,涂层厚度可通 过改变旋涂次数来调节。最后,将涂有膜的器件置于 干燥箱80℃下干燥8h,得到相应的气敏传感器。



图 1 PET 柔性衬底传感器件 Fig. 1 PET flexible substrate-based gas sensor

#### 1.2 样品表征

采用X射线衍射仪(XRD, DX-2000 40 kV)、扫 描电子显微镜(SEM, JSM-7500F)、透射电子显微镜 (TEM, FEI TALOS F200)。紫外可见光谱仪(UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 750)对制备样品的微观结 构、形貌和吸光特性进行表征。采用荧光光谱仪(PL, PekinElmer FL-8500)对样品在 325 nm 的激发波长下 的发光光谱进行缺陷分析。由吉林大学帮助搭建和 组装的基于锁相放大器的稳态表面光电压(SPV),针 对样品的光生电荷的分离进行表征。本课题组自行 搭建室温气敏测试系统对样品进行气敏性能测试,已 在之前文献报道<sup>[15]</sup>。室温下对比测试了传感器对 0.94~3.8 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub>的响应-恢复特性,载气为干燥 空气,NO<sub>2</sub>通入时间为 180 s,干燥空气解吸附时间为 180 s,流量器的总流速控制在  $3.3 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s。目标 气体 NO<sub>2</sub>的浓度由质量流量控制器单元控制,并且所 有样品气体都是干燥的。传感器的实时电阻由 Keithley 2700数据器采集,UV-LED(365 nm, 3 W)。 元件的气敏响应度为*S*,定义为:

$$S = [R_{g} - R_{a}]/R_{a} \times 100\%$$
 (1)

式中:*R*<sub>a</sub>和*R*<sub>g</sub>分别为传感器在干燥空气和目标气体中的电阻。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 样品的微结构分析

ZnO:Na纳米晶的X射线衍射图(图2)显示了薄膜的物相性质。图2(a)为不同Na掺杂浓度的ZnO样



图 2 不同 Na 掺杂浓度 ZnO:Na样品的 XRD 和 XPS 图谱 (a) XRD 图谱;(b) XRD 衍射峰小角偏移图谱;(c) Na1s XPS 光谱 Fig. 2 XRD and XPS patterns of ZnO:Na samples with different Na doping concentrations (a) XRD patterns;(b) small angle offset of XRD patterns;(c) XPS patterns of Na1s

品的 XRD 图谱。明显观察到六方纤锌矿结构的 ZnO 特征峰(PDF NO. 36-1451),图谱上并没有观察到有 关 Na 及其氧化物的衍射峰。随着掺杂量增大到 5% (摩尔分数),XRD 的衍射峰强也随之增加,即 Na 的 掺入有利于纳米材料的结晶度提高。但 ZNA-8样品 的(002)峰强较 ZNA-5样品有所降低,表明当掺杂量 过高时,纳米晶生长受到抑制且结晶度受到影响。由 图 2(b)可知,Na 掺杂 ZnO 样品的衍射峰相比于纯 ZnO 出现了蓝移,即小角偏移。这可以说明 Na离子 成功掺杂进入氧化锌晶格中,这与图 2(c)的实验结果 一致。在掺杂浓度较低时,Na 以替位掺杂为主,导致 了晶格膨胀(如表 1 所示),这些晶体缺陷将影响样品 的光学特性和气敏特性。

#### 3.2 样品的形貌表征

图 3 为不同 Na 掺杂浓度的 ZnO 纳米晶样品的 SEM 形貌及样品 ZNA-5的 TEM 图。图中纳米晶颗粒 呈球状或者棒状,团簇现象明显。随着 Na 掺杂浓度的

#### 表1 根据XRD图谱计算得到的样品结构常数

Table 1 Estimate of structure parameters of

samples from XRD patterns

Sample	2θ/(°)	d/nm	a/nm	c/nm	D/nm
ZNA-0	31.97	0.2796	0.3114	0.5116	38.52
ZNA-1	31.95	0.2811	0.3122	0.5129	39.77
ZNA-2	31.92	0.2811	0.3135	0.5136	39.92
ZNA-5	31.91	0.2814	0.3159	0.5155	42.42
ZNA-8	31.96	0.2820	0.3222	0.5155	42.32

提高,颗粒尺寸没有太大的变化趋势,同时颗粒大小分 布更加均匀,团簇现象有所改善。根据XRD图谱和 Scherrer公式,实验制备的ZnO纳米晶的尺寸范围为 38~43 nm。但是从SEM和TEM图像,可以明显看出 ZnO纳米晶粒度颗粒尺寸远远大于理论计算值,表明实 验所制备的是多晶ZnO纳米晶。高分辨率TEM图中可 以观察到清晰的六方纤锌矿结构(101)<sub>zso</sub>的晶格条纹 (0.248 nm),表明Zn<sub>0.95</sub>Na<sub>0.05</sub>O纳米晶具有高结晶质量。



图 3 制备样品的 SEM 图和 TEM 图 (a)ZNA-0样品的 SEM 图;(b)ZNA-1样品的 SEM 图;(c)ZNA-5样品的 SEM 图;(d)~(f)ZNA-5样品的 TEM 图 Fig. 3 SEM and TEM images of prepared samples (a)SEM image of ZNA-0;(b)SEM image of ZNA-1;(c)SEM image of ZNA-5;(d)-(f)TEM images of ZNA-5

#### 2.3 样品的室温气敏实验

采用自行搭建的气敏测试系统研究了 Na 掺杂 ZnO 和纯ZnO 样品在室温条件下对不同浓度的 NO<sub>2</sub>气 体的气敏响应情况如图 4 所示。图 4 可以很明显看到 制备的气体传感器在室温条件下能够检测出 0.94 mg/m<sup>3</sup> 的NO<sub>2</sub>气体,阻值变化非常明显。与纯ZnO 传感器相比,待测气体浓度相同的情况下Na掺杂ZnO 传感器电阻变化明显增大,而且Na掺杂浓度越大的气体传感器电阻变化越明显。同时待测气体NO<sub>2</sub>浓度越高,气敏响应值越大。



图 4 室温条件下不同 Na 掺杂浓度 ZnO 气体传感器的 NO<sub>2</sub>敏感特性 (a)无光照条件下传感器的动态电阻曲线;(b)光照下传感器的动态响应曲线;(c)光照下传感器的响应-浓度关系曲线 Fig. 4 Sensitivity characteristics of ZnO gas sensors with different Na doping concentrations to NO<sub>2</sub> at room temperature (a)dynamic resistance curves of sensors without light irradiation;(b)dynamic response curves of sensors under light illumination; (c)response-concentration curves of sensors under light illumination

#### 2.4 样品的光学性能分析

由 XRD 结果可知制备的 ZnO: Na 晶气敏材料中 由于 Na 的掺杂晶格中存在一定的缺陷,这些缺陷会在 ZnO 的禁带内产生施主能级或者受主能级,导致电子 跃迁途径更加多样化,进而影响 ZnO 基气敏材料的导 电特性,弄清楚缺陷信息将有利于理清室温气敏传感 材料电荷转移机理。

为了进一步分析ZnO:Na纳米晶室温气敏性能产 生差异的原因,采用光致发光光谱仪在室温条件下对 3个样品进行表征分析。如图5所示,所有样品都观察 到 390 nm 附近的紫外光发射峰,420 nm 附近和 460 nm 附近的蓝光发射双峰以及较强的520 nm 附近 的绿光发射峰。另外,强度较弱的585 nm 左右的黄光 峰和615 nm 附近橙光峰也被观察到。一般认为ZnO 的紫外发光峰是自由激子复合导致的<sup>[15]</sup>,ZNA-5样品 的紫外发射峰峰强最大,这可能是由于Na离子的掺杂 而导致的晶格畸变,这进一步说明大量Na离子的掺杂 增大ZnO 晶格缺陷浓度,与之前的XRD结果符合。 Na掺杂ZnO纳米晶中,掺杂元素Na作为受主杂质,以 Na<sup>+</sup>的形式存在于ZnO 晶格中,会对ZnO 的本征光学 带隙*E*。产生影响。掺杂样品随着 Na掺杂量的增加, 锌填隙(Zn<sub>i</sub>)缺陷浓度增强,蓝光双峰强度特别是425 nm 处的蓝光峰也呈增强的趋势,进而推测 425 nm 处 的蓝光峰与Zn;有关。根据全势线性多重轨道方法<sup>[24]</sup> 计算得到Zn;到价带顶的能级差为2.90 eV,这与实验 观察到 425 nm 蓝光发光峰(2.91 eV) 很接近。浙江大 学叶志镇等<sup>[25]</sup>认为在纳米氧化锌制备过程中,Zn与O 的原子个数比小于1,样品易形成氧空位(V<sub>a</sub>)。同时 Fu等<sup>[26]</sup>发现V。缺陷能级在带隙中可能形成两个施主 能级,一个是位于导带下0.3~0.5 eV处的浅施主能 级,另一个是导带下1.3~1.6 eV处的深施主能级。 由此可知,460 nm 蓝光峰可能来自 V。这个浅施主能级 到氧填隙(O<sub>i</sub>)的复合(2.47~2.67 eV)。另外绿光峰 的发光机制复杂到目前还没有一致的结论:中科大的 林碧霞等<sup>[27]</sup>分析认为PL中强的绿光发光中心是由于 导带底部电子跃迁到氧反位替代锌形成的缺陷能级, 但是该缺陷的形成能较大。西南交通大学的周祚万 课题组<sup>[28]</sup>讨论了绿光的发光强度与掺杂浓度的关系, 发光机理是由于电子从V。到锌空位(Vzn)的跃迁。观 察 PL 光谱可以发现 520 nm 左右的绿光峰的能量为 2.39 eV。所有样品都在空气环境下退火,随着金属 元素掺杂浓度的增大,金属离子键合能力开始减弱,

Kohan 课题组<sup>[29]</sup>计算表明 V<sub>zn</sub>缺陷浓度增大,导致了绿 光峰发光强度加强。所以绿光发射也可能与 V<sub>zn</sub>缺陷 有关,根据全势线性多重轨道方法得到 V<sub>zn</sub><sup>[30]</sup>,V<sub>o</sub><sup>[31]</sup>跃 迁产生绿光的可能性也是存在的。徐彭寿等<sup>[32]</sup>分析 认为绿发光峰可能和缔合缺陷能级电子跃迁有关, V<sub>zn</sub>/V<sub>o</sub>缔合缺陷深施主能级和 V<sub>zn</sub>浅施主能级至 Zn<sub>i</sub>浅 受主能级的电子跃迁都可能产生绿光峰。在气敏实 验中发现 Na掺杂 ZnO样品与纯 ZnO 样品相比具有明 显的室温气敏增强性能,这可能与 Na 掺杂 ZnO 纳米 结构中存在高的缺陷含量有关。



图 5 不同 Na 掺杂浓度的 ZnO 样品的光致发光谱 Fig. 5 PL spectra of the prepared ZnO samples with different Na doping concentrations

图 6 为不同浓度的钠掺杂氧化锌纳米晶的紫外-可见吸收特性,所有的样品都显示出强的紫外光吸 收,其中 390 nm 处的单吸收边对应 ZnO 纳米晶的带 间跃迁<sup>[33]</sup>。金属元素的掺杂可能导致 ZnO 功函值降 低,费米能级更靠近导带<sup>[34]</sup>,发射带边蓝移。相比于 纯氧化锌,Na掺杂氧化锌纳米晶表现出不同强度的可 见光吸收带,这表明钠掺杂明显增加了氧化锌结构的 缺陷<sup>[35]</sup>,这与之前的 XRD 和 PL 光谱得到的结论 一致。



为了进一步讨论Na的掺杂对氧化锌纳米晶的影

图 6 不同 Na 掺杂浓度的 ZnO 样品的 UV-Vis 吸收光谱 Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of the prepared ZnO samples with different Na doping concentrations

响,利用紫外-可见吸收图谱数据和Tauc关系式可以 计算ZnO:Na光学带隙。

$$\left(\frac{Ahv}{K}\right)^{r} = hv - E_{g} \tag{2}$$

式中:A是吸光度;h是普朗克常数;v为波长频率;K 为任意正数;E<sub>g</sub>为禁带宽度,r取值为2。从图6插图的 Tauc曲线图可以看出,随着 Na掺杂浓度的增加,带隙 从 3.23 eV略微减小到 3.16 eV。需要指出的是,相 同 UV-Vis光照条件下 Na离子的引入影响了光学带 隙,进而有利于室温气敏响应。然而,尽管可见紫外 吸收光谱在带隙分析中起着重要作用,但仍需要进一 步探讨钠掺杂对 ZnO 光照激发后表面载流子的影 响,特别是近表面空间电荷区光生电荷的传输和分离 特性。因此对 ZnO:Na纳米晶的 SPV 进行进一步的 测试。

深入探究 ZnO: Na体系中表面光生电荷的分离和 传输特性,这有利于更深层次地了解紫外波长对Na掺 杂 ZnO 纳米晶光气敏性质的影响。SPV 根据光电效 应产生,紫外光照射到样品表面就会产生电子空穴 对,导致表面电荷重新分布并产生自建电场,从而表 面光电压产生<sup>[36-37]</sup>。图7为不同Na掺杂浓度ZnO样 品的 SPV 图谱。从图中可以看到,所有样品的 SPV 谱在响应范围内均为正响应,也就是说在表面电场作 用下所有样品具有向上的带弯,光生空穴向表面迁 移。钠掺杂后,ZnO:Na的表面光电压在紫外波段 (300~400 nm)响应大幅度增强,这是由于本征O2p到 Zn3d电子跃迁所致。在大于400 nm可见光区域,可 以观察到Na掺杂后样品响应范围扩大,同时响应强度 明显增强,其中ZNA-5具有最强的表面光电压信号。 这意味着 Na离子的存在有助于延长光生载流子寿命 和电子-空穴对在空间的分离,光激发下有更多的空穴 迁移至样品表面。另外可以预见的是在ZnO:Na纳米 晶内部可能存在一个特殊的光生电荷传输路径,即杂



图 7 不同 Na 掺杂浓度的 ZnO 样品的表面光电压图谱 Fig. 7 SPV spectra of ZnO samples with different Na doping concentrations

质能级。由于Na离子的大量引入导致了更多晶格缺陷(V。和Vzn),载流子浓度增大,表面态能级更加丰富,这也与光致发光谱的结论相符。在可见光激发下,光生电荷能够较容易地从ZnO价带跃迁至杂质能级中,从而使得在可见光区出现了强的光电压响应带。因而,有理由相信高气敏响应的气敏材料伴随着高的光生电荷效率。

#### 2.5 表面光伏气敏机理分析

ZnO基气敏材料利用半导体材料的表面与空气 中的氧接触,O2可以很容易俘获ZnO导带的电子,在 工作条件低于150℃下易形成O<sub>2</sub>,高于150℃状态下 形成O<sub>2</sub><sup>2-</sup>或者O<sup>2-</sup>。被俘获的电子来源缺陷的施主位 点,电子从导带中被转移出来并被捕获在表面,导致 空间电荷层的形成。负表面电荷的存在导致能带向 上弯曲,其在表面处产生势垒。由于实验中ZnO敏感 膜由大量的小晶粒组成,它们之间存在晶界势垒。因 此利用空间电荷层和晶界势垒模型可以很好地解释 气敏响应。ZnO是n型半导体,待测气体为氧化性气 体 NO<sub>2</sub>,相比于 O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>具有更高的电子亲和力, 更容 易俘获导带的电子,大量的氧分子吸附位点被侵占, 势垒高度进一步增大。电子穿过势垒受阻增加了敏 感材料的电阻,进而ZnO基气敏元件电阻升高。当通 入干燥空气时,干燥空气的电子亲和力低于O2时,光 生空穴与表面吸附的O2反应并将捕获的电子释放回 ZnO纳米晶体中进行复合。同时,势垒高度减小,因 此更多的电子可以穿透晶界,传感器的电阻减小。因 此,ZnO:Na传感器气敏响应均随着待测气体浓度增 加而增大。

在室温气敏实验中已经观察到Na的掺杂将有助 于气敏响应,XRD结果显示Na<sup>+</sup>已经掺杂到ZnO六 方纤锌矿晶格中。当Na<sup>+</sup>取代Zn<sup>2+</sup>位置打破了原有 的缺陷平衡状态,引入了更多晶格缺陷进而增加了表 面活性位点。由于Na元素的掺入,氧化锌材料的光 吸收扩展到可见区,SPV结果表明可见光激发产生 的光生电子会移向颗粒内部,而留下空穴在表面。 Na<sup>+</sup>的大量掺杂会使更多的氧气捕获氧化锌导带中 的电子。在光辐照条件下,氧负离子的数量会促进光 生电子空穴对的分离,迁移至表面的空穴与氧负离子 结合使其活化,促使NO<sub>2</sub>气体分子在ZnO:Na纳米晶 表面的吸附脱附过程加快,提高了气敏传感器的气敏 响应性能。这些过程可用Kröger-Vink方程<sup>[22]</sup>描述为:

$$Na \rightarrow Na'_{Zn} + V_0^*$$
 (3)

$$NO_{2(abs)} + V_0^* \Leftrightarrow NO_2^* + V_0^x$$
(4)

$$V_{o}^{*} \Leftrightarrow V_{o}^{**} + e' \tag{5}$$

式中:O为氧;V为空位;X表示电中性空位;\*表示正 电荷; e'是指负电荷。Basyooni等<sup>[22]</sup>认为Na的掺杂引 入了更多晶格缺陷如电子给体缺陷V。,电子被亲和力 更强的目标气体 NO<sub>2</sub>俘获,光照下延长了光生载流子 寿命和电子-空穴对在空间的分离。这和 SPV 观察到 Na<sup>+</sup>掺杂浓度越高光电压强度越强的结论是一致的。 但是过高的Na<sup>+</sup>以间隙方式分散在ZnO晶体内部,会 引起严重的晶格畸变,使ZnO结构中的应力增加,晶 体生长受到抑制,结晶度下降,同样也会影响目标气 体的气敏响应。另一方面,Na离子的引入导致ZnO的 光学带隙蓝移,在相同强度紫外光的照射下,载流子 的浓度增加。在这个过程中,新产生的杂质能级捕获 电荷增加载流子寿命。随着表面 NO2 气体覆盖率的 增加直接促进了气体与表面吸附氧负离子的反应。 因此,在室温条件下用紫外光照射Na掺杂ZnO有助 于提高传感器的NO2气体灵敏度。

#### 3 结论

(1)Na掺杂ZnO样品的XRD衍射峰比纯ZnO出现了蓝移,说明Na成功掺杂进入氧化锌晶格中,并且PL谱的结果表明Na掺杂使得ZnO样品的缺陷浓度明显增加。

(2)UV-Vis吸收光谱揭示,随着 Na 掺杂浓度增加禁带宽度有变窄的趋势,样品 ZNA-5表现出最强的 光吸收能力。SPV光谱显示 Na 的掺杂可以有效扩大 光响应范围,同时可见光区域的响应大幅度增强。载 流子浓度增大,表面态能级更加丰富,进而增强了光 气敏活性。

(3)气敏测试结果显示,ZNA-5纳米晶在室温条 件下对NO<sub>2</sub>气体显示出良好的气敏响应,能够检测到 浓度为0.94 mg/m<sup>3</sup>的NO<sub>2</sub>气体。

#### 参考文献

- [1] MARYENKO D, KAWAMURA M, ERNST A, et al. Inter play of spinorbit coupling and coulomb interaction in ZnO based electron system[J]. Nature Communications, 2021, 12: 3180.
- [2] ZHENG X K, FAN H Q, WANG H, et al. ZnO-SnO<sub>2</sub> nanoheterostructures with high-energy facets for high selective and sensitive chlorine gas sensor[J]. Ceramics International, 2020, 46: 27499-27507.
- [3] ZHANG Z H, CHEN X Y, KANG J C, et al. The active sites of Cu-ZnO catalysts for water gas shift and CO hydrogenation reactions[J]. Nature Communications, 2021, 12: 4331.
- [4] TIAN H L, FAN H Q, MA J W, et al. Pt-decorated zinc oxide nanorod arrays with graphitic carbon nitridenanosheets for highly efficient dualfunctional gas sensing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018,341: 102-111.

- [5] GREENBERG B L, ROBINSON Z L, AYINO Y, et al. Metalinsulator transition in a semiconductor nanocrystal network [J]. Science Advances, 2019, 5: 1462.
- [6] SELIM F A, WEBER M H, SOLODOVNIKOV D, et al. Nature of native defects in ZnO[J]. Physical Review Letters, 2007, 99: 085502.
- [7] 王儒杰,余锡孟,王芳芳,等.竹炭基铈掺杂氧化锌制备及催化 降解亚甲基蓝[J].复合材料学报,2021(6):1890-1904.
  WANG R J, YU X M, WANG F F, et al. Preparation of carbon supported cerium doped zinc oxide composite material and its photocatalytic properties study in degradation of methylene blue dye [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021(6):1890-1904.
- [8] ZHANG W, GUAN H, ZHONG T, et al. Wearable battery free perspiration analyzing sites based on sweat flowing on ZnO nanoarrays[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12: 105.
- [9] LIU S, LI M Y, ZHANG J, et al. Self-assembled Al nanostructure/ZnO quantum dot heterostructures for high responsiveity and fast UV photodetector[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12: 114.
- [10] ZHANG J, YANG C, LI S J, et al. Preparation of Al<sup>3+</sup>-doped ZnO micro-nanospheres for highly sensitive CO gas sensors [J]. Applied Physics A, 2021, 127: 176.
- [11] RAMGIR N S, GOYAL C P, GOYAL D, et al. NO<sub>2</sub> sensor based on Al modified ZnO nanowires [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 134: 106027.
- KUMAR R, AL-DOSSARY O, KUMAR G, et al. Zinc oxide nanostructures for NO<sub>2</sub> gas-sensor applications: a review [J]. Nano-Micro Letters, 2015, 7(2): 97-120.
- [13] ZHANG Y, WANG C, ZHAO L J, et al. Microwave-assisted synthesis of La/ZnO hollow spheres for trace level H<sub>2</sub>S detection
   [J]. Sensors and Actuators B, 2021, 334: 129514.
- [14] TIAN J L, FAN H Q, MA J W, et al. Noble metal-free modified electrode of exfoliated graphitic carbon nitride/ZnO nanosheets for highly efficient hydrogen peroxide sensing [J]. Electrochimica Acta, 2017, 247: 787-794.
- [15] YUAN H, XU M, DONG C G, et al. Mechanistic in-sights into magnetic and gas sensing properties of (F, Na) -codoped ZnO nanocrystals by room-temperature photoluminescence [J]. Applied Surface Science, 2019, 496: 143511.
- [16] 邢兰俊,常永勤,邵长景,等. Sn掺杂ZnO薄膜的室温气敏性 能及其气敏机理[J].物理学报.2016,65(9):097302.
  XING L J, CHANG Y Q, SHAO C J, et al. Room temperature gas sensing property and sensing mechanism of Sn-doped ZnO thin film[J]. Acta Physica Sinica, 2016,65(9):097302.
- [17] KAISER A, CEJAERICK T, LIU Y J, et al. H<sub>2</sub>S sensing for breath analysis with Au functionalized ZnO nanowires [J]. Nanotechnology, 2021, 32: 205505.
- [18] ZHANG Y H, PENG M X, YUE L J, et al. A roomtemperature aniline sensor based on Ce doped ZnO porous nanosheets with abundant oxygen vacancies[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 885: 160988.
- [19] BRAHM S, YEH Y W, HUANG J L, et al. Cu-doped p-type ZnO nanostructures as unique acetone sensor at room temperature (25 °C)[J]. Applied Surface Science, 2021, 564: 150351.
- [20] JAISUTTI R, LEE M, KIM J, et al. Ultrasensitive room-

temperature operable gas sensors using p-type Na:ZnO nanoflowers for diabetes detection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10):8796-8804.

- [21] SAAEDI A, YOUSEFI R. Improvement of gas-sensing performance of ZnO nanorods by group- I elements doping [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122: 224505.
- [22] BASYOONI M A, SHABAN M, El S A M. Enhanced gas sensing properties of spincoated Na-doped ZnO nanostructured films[J]. Scientific Reports, 2017, 7:41716.
- [23] CHANDRA L, SAHU P K, DWIVEDI R, et al. Synthesis of Na doped ZnO nano-particles for detection of reducing gases [C]//Computer and Electronics Engineering (UPCON), 2016 IEEE Uttar Pradesh Section International Conference on Electrical. Varanasi, India: IEEE, 2016: 102-105.
- [24] 徐彭寿,孙玉明,施朝淑,等. ZnO及其缺陷的电子结构[J].
   中国科学, 2001, 31(4): 358-365.
   XU P S, SUN Y M, SHI C S, et al. The electronic structure of ZnO and its defects[J]. Science in China, 2001, 31(4): 358-365.
- [25] 叶志镇,陈汉鸿,刘榕,等.直流磁控溅射ZnO薄膜的结构和 室温PL谱[J].半导体学报,2001,22(8):1015-1018.
  YEZZ, CHENHH, LIUR, et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Semiconductors, 2001, 22(8): 1015-1018.
- [26] FU Z X, GUO C X, LIN B X, et al. Cathodoluminescence of ZnO Films[J]. Chinese Physics Letters, 1998, 15: 457.
- [27] 林碧霞,傅竹西,贾云波,等.非掺杂ZnO薄膜中紫外与绿色 发光中心[J].物理学报,2001,50(11):2208-2211.
  LIN B X, FU Z X, JIA Y B, et al. Ultraviolet and green luminescence centers in undoped zinc oxide films[J]. Acta Physica Sinica, 2001,50(11): 2208-2211.
- [28] 王凯,周祚万,刘国梅,等. Fe掺杂T-ZnO的结构和绿光发光 性质研究[J].功能材料,2006,37(6):867-869.
  WANGK,ZHOUZW,LIUGM, et al. Structural and green luminescent properties of Fe-doped T-ZnO[J], Journal of Functional Materials, 2006, 37(6): 867-869.
- [29] KOHAN A F, CEDER G, MORGAN D. First-principlesstudy of native point defects in ZnO[J]. Physical Review B, 2000, 61 (22): 15019-15027.
- [30] OHASHI N, EBISAWA N, SEKIGUCHI T, et al. Yellowishwhite luminescence in codoped zinc oxide [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86: 091902.
- [31] DIJKEN A, MEULENKAMP E A, VANMAEKELBERGH D, et al. The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission [J]. Journal of Luminescence, 2000, 90: 123-128.
- [32] 徐彭寿,孙玉明,施朝淑,等. ZnO及其缺陷电子结构对光谱特性的影响[J]. 红外与毫米波学报,2002,21(增刊1):91-96.
  XU P S, SUN Y M, SHI C S, et al. Effects of the electronic structure of ZnO and its defects on the spectral properties [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2002, 21(Suppl 1):91-96.
- [33] INAMDAR D Y, PATHAK A K, DUBENKO I, et al. Room temperature ferromagnetism and photoluminescence of Fe doped ZnO nanocrystals [J]. The Journal of Physical Chemistry C,

2011, 115(48): 23671-23676.

- [34] GUO H L, ZHU Q, WU X L, et al. Oxygen deficient ZnO<sub>1-x</sub> nanosheets with high visible light photocatalytic activity [J]. Nanoscale, 2015, 7(16): 7216-7223.
- [35] 赵鹏,张晋腾,林艳红. Mg-ZnO复合物的紫外光催化效率及 协同作用研究[J]. 高等学校化学学报. 2020, 41(3): 538-547.
   ZHAO P, ZHANG J T, LIN Y H. Excellent ultraviolet photocatalytic efficiency of Mg<sup>2+</sup> doped ZnO and analysis on its synergetic effect [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2020, 41(3): 538-547.
- [36] LI Y Y, WU Q N, XIE T F, et al. Interface engineering Zscheme Ti-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanode for highly efficient photo electro-chemical water splitting[J]. Applied Catalysis B, 2021, 290: 120058.
- [37] JIANG J J, MU Z, XING H M, et al. Insights into the synergetic effect for enhanced UV/visible-light activated photodegradation activity via Cu-ZnO photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2019, 478: 1037-1045.

基金项目:国家自然科学基金项目(61901401);中国博士后科学基金资 助项目(2020M673172);西南民族大学中央高校基本科研业务费专项 资金项目(2020NYB02)

收稿日期:2022-03-07;修订日期:2023-04-26

通讯作者:余飞(1981—),男,副教授,博士,主要从事氧化物功能材料研究,联系地址:四川省成都市一环路南四段16号西南民族大学电子信息学院(610041),E-mail:yuanh@uestc.edu.cn

(本文责编:刘丹阳)

**引用格式:**刘耀威,黄坤,张博君,等.PVDF基超滤膜的制备及其切削液废水分离性能[J]. 材料工程,2024,52(2):227-234. LIU Yaowei,HUANG Kun,ZHANG Bojun, et al. Preparation of PVDF-based ultrafiltration membranes and its wastewater separationproperties of cutting fluid[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(2):227-234.

# PVDF基超滤膜的制备及其切削液 废水分离性能

Preparation of PVDF-based ultrafiltration membranes and its wastewater separation properties of cutting fluid

> 刘耀威,黄 坤,张博君,付维贵\*,杜润红,赵义平 (天津工业大学 材料科学与工程学院 省部共建分离膜与 膜过程国家重点实验室,天津 300387) LIU Yaowei,HUANG Kun,ZHANG Bojun, FU Weigui\*,DU Runhong,ZHAO Yiping (State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes,School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

摘要:切削液废水含有大量乳化油,如未经处理直接排放,会造成环境污染、水生态系统破坏等。为了实现水包油乳化废水的高效分离、降低膜污染,以成膜性好、力学性能稳定、耐化学性能佳的聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜为基膜,将胱胺的氨基引入到膜表面,再与甲基丙烯酸的羧基发生酰胺化反应,然后通过自由基聚合反应形成环状聚合物功能层,从而得到亲水性好、通量大且油水分离率高的PVDF基复合膜。通过红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)、水接触角等测试对改性前后的膜样品的物化性能进行表征;采用自制错流过滤装置测试正己烷油水混合乳液、切削液废水的分离效果。研究结果表明,原膜(M0)的水接触角(WCA)为91.95°,改性后的膜M1,M2和M3的WCA分别降低至65.78°,51.08°,71.70°,说明改性膜的亲水性提高。M0与M1,M2和M3在正己烷油水乳液分离中各自的渗透通量分别为37.34,58.40,81.57,44.55 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>;对切削液废水分离的渗透通量分别是7.41,11.96,24.36,10.80 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>。原膜和改性膜在分离高浓度的切削液废水时,渗透通量都有所下降,但改性膜的渗透通量明显高于原膜水渗透通量,其中M2改性膜的分离通量最佳,说明改性膜的亲水性和抗污染性最佳,有望用于工业含油废水处理。

关键词:聚偏氟乙烯;胱胺;甲基丙烯酸;油水分离;切削液废水

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.001079

中图分类号: TQ31 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)02-0227-08

**Abstract**: Cutting fluid wastewater contains a large amount of emulsified oil. If it is discharged directly without treatment, it will cause environmental pollution and water ecosystem destruction. In order to efficiently separate oil-in-water emulsion wastewater and reduce membrane fouling, polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membrane with good membrane-forming property, stable mechanical properties and good chemical resistance was used as the support, the amino group of cysteamine was introduced to the membrane surface, and then amidated with the carboxyl group of methacrylic acid, and followed by forming a cyclic polymer functional layer through a free radical polymerization reaction, thus PVDF-based composite membrane with good hydrophilicity, large flux and high oil-water separation rate was obtained. The physical and chemical properties of the modified films were characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and water contact angle. The separation effect of n-hexane-in-water emulsion and cutting fluid wastewater was tested by self-made cross-flow filtration device. The results show that the water contact angle (WCA) of the original membrane (M0) is 91.95°, while the

WCA of the modified membrane M1, M2 and M3 decrease to 65.78°, 51.08° and 71.70°, respectively, indicating that the hydrophilicity of the modified membrane is improved. The permeation fluxes of M0, M1, M2 and M3 for n-hexane-in-water emulsion are 37.34, 58.40, 81.57, 44.55  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ , respectively. The water fluxes for cutting fluid and wastewater separation are 7.41, 11.96, 24.36, 10.80  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ , respectively. The fluxes of the original membrane and the modified membrane in separating high concentration cutting fluid wastewater decrease, but the permeation flux of the modified membrane is obviously higher than that of the original membrane, and the permeation flux of M2 modified membrane is the best, which indicates that the modified membrane has the best hydrophilicity and anti-pollution ability, and is expected to be used in the treatment of industrial oily wastewater.

**Key words**: polyvinylidene fluoride; cystamine; methylacrylic acid; oil-in-water separation; cutting fluid wastewater

金属切削、打磨和加工等过程中常使用切削液, 其主要包括油、表面活性剂和各种添加剂,目的是降 低金属加工过程中的温度,防止加工过程中因温度过 高对金属造成损害[1]。除此之外,切削液还可以充当 润滑剂的角色。然而,切削液连续使用会发生变质, 最后变成含有大量乳化油、金属屑、有机物等的切削 液废水,其需氧量(COD)、总有机碳(TOC)和油浓度 都很高,即具有乳化程度高、化学性质稳定、可降解性 差等特点[2-3]。切削液废水若未经处理直接排放至自 然水体,会在水面形成油膜,导致水体缺氧,从而造成 环境污染及水生态系统破坏等[4]。传统的处理含油废 水的方法主要有物理法、化学法和超滤法,其中,混 凝、气浮、重力分离等传统物理处理方法对于浮油和 分散油有一定处理效果,但对表面活性剂稳定的乳化 油体系处理效果较差<sup>[5]</sup>。膜分离技术的是根据选择透 过性膜两侧的压力不同对两种或多种混合组分的气 体或液体进行分离、分级、富集或提纯的方法<sup>[6]</sup>。该技 术具有分离效率高、成本低、无二次污染等优点[7-8]。 然而,膜分离系统在运行的过程中往往会受到很多因 素的限制,主要有材料的制备成本、膜的寿命及其更 换成本<sup>[9]</sup>。聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)等疏水 性有机膜机械强度好,但液相分离过程中膜表面或膜 孔内容易吸附污染物并堵塞膜孔,因而造成膜污染使 得膜的通量下降,寿命降低<sup>[10-12]</sup>。赵改<sup>[12]</sup>采用PES超 滤膜为基膜,通过溶胶-凝胶法在其表面负载凝胶浓度 为5%(质量分数,下同)的TiO2凝胶(干膜固含量为 1.6%)时,亲水性最好;操作压力为0.4 MPa时,复合 膜对切削液废水的渗透通量为68.8 L/m<sup>2</sup>·h;连续过 滤4h后,通量下降一半。余芳等<sup>[13]</sup>研究发现膜表面 的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层可以在紫外光照射下,实现由超疏水到超 亲水特性的转变,进而使膜具有油水分离和抗菌性 能。付维贵等[14]将自由基聚合法制备的物理交联凝 胶微球通过真空抽滤法负载到羟基化的 PVDF 膜表 面,显著增加了膜表面的亲水性和比表面积,从而提

高膜的抗油水乳液污染性能。

本工作以成膜性好、力学性能稳定、耐化学性能 佳的 PVDF 膜为基膜,采用表面接枝亲水性胺类乙烯 基单体、与羧基发生酰胺化后再聚合的方法对基膜表 面进行亲水性改性,以期得到亲水性好、通量大旦油 水分离率高的 PVDF 基中空纤维复合膜<sup>[15]</sup>。即在弱 碱性环境下,首先将胱胺一端的氨基基团接入到 PVDF 膜表面;再以 NHS-EDC 为催化剂, 胱胺的另一 端氨基进一步与甲基丙烯酸(MAA)的羧基通过酰胺 化反应形成酰胺键;然后在紫外光引发剂-二苯甲酮 (BP)或者化学引发剂-过硫酸铵(KPA)的作用下,将 接到膜表面的烯烃单体通过自由基聚合在膜表面形 成亲水性环状聚合物活性层,以期提高复合膜的亲水 性和抗污染性。通过扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR) 等方法对改性前后的膜样品进行结构表征;采用实验 室自制错流过滤装置测试水包油型正己烷油水乳液、 乳化切削液废水的分离效果。

#### 1 实验材料与方法

#### 1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜实验室自制(平 均孔径0.15 μm); 胱胺、N-羟基硫代琥珀酰亚胺 (NHS)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸 盐(EDC)、二苯甲酮(BP)、过硫酸铵(APS)和十二烷 基硫酸钠(SDS)购自上海麦克林生化科技有限公司; 甲基丙烯酸(MAA)购自天津市光复科技发展有限公 司;硫酸亚铁胺((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)购自天津市 北方天医化学试剂厂;无水乙醇、甲醇和正己烷购自 天津科风船化学试剂科技有限公司;氢氧化钠购自天 津市科密欧化学试剂有限公司。上述药品和试剂均 为分析纯。切削液废水取自山东某公司。

#### 1.2 PVDF超滤膜的亲水改性

膜改性原理如图1所示,先用去离子水清洗



Fig. 1 Diagram of grafting principle on PVDF surface

PVDF中空纤维膜(直径2mm,长度5cm),然后用环 氧树脂封端,室温干燥24h,命名为M0。

(1)膜的氨基化改性

将干燥后的膜丝浸泡在 50 mL浓度为 1.7 mol/L 的胱胺溶液中(pH=11),在 60 ℃下搅拌 1.5 h,取出两 组膜丝用去离子水和乙醇洗净,保存于去离子水中待 做酰胺化反应和聚合反应;最后一组继续浸泡于胱胺 溶液中至 48 h,命名为M3,待作对比分析。

(2) 膜表面的酰胺化

将 胱 胺 改 性 1.5 h 后 的 膜 丝 放 入 90 mL 浓 度 为 0.05 mol/L 的 NHS 和 0.05 mol/L 的 EDC 的 混 合 溶 液 中,再加入 10 mL 浓 度 为 8.5 mol/L 的 甲 基 丙 烯 酸 (MAA)溶液,然 后 放 置 在 摇床 中 反 应 24 h 后 取 出,用 去离子水冲洗干净待作聚合反应。

(3)紫外光接枝聚合

配置 BP浓度为 0.4 mol/L 的甲醇溶液,将步骤 (2)反应后的膜放在 BP溶液中浸泡 1.5 h,取出后室温 自然晾干;0.05 g硫酸亚铁胺溶于 50 mL 去离子水中, 装入自封袋中,通入氮气除氧 30 min;然后把膜密封于 自封袋,在紫外光下正反两面各照射 20 min 后取出, 用乙醇和去离子水洗净,干燥后保存,命名为 M1。

(4)化学引发聚合

将浓度为 0.4 mol/L 的过硫酸铵水溶液通氮气 30 min,将步骤(2)反应后的膜浸泡在该溶液中,在 60 ℃水浴锅中搅拌 2 h 后取出,用乙醇与去离子水洗 净,干燥后保存,命名为 M2。

#### 1.3 材料表征

采用Nicolet Summit型傅里叶变换红外光谱仪测 定膜表面的化学组成。采用S-4800型扫描电子显微 镜在10kV条件下,观察PVDF膜改性前后的表面及 断面形貌。测试前,样品需要用液氮淬断,真空干燥 后用导电胶固定在样品台上,然后对样品进行喷金处 理。采用DSA1000型接触角测试仪测定膜表面的水 接触角。将 PVDF 原膜和改性后的膜固定在玻璃板 上并标记好顺序,将 2 µL的水滴滴在膜的表面,测定 其接触角和水渗透的时间。通过比较原膜和改性膜 的接触角大小,判断改性膜的亲水性强弱。采用 Zetasizer nano ZS90型动态光散射仪测量油水乳液平均粒 径及粒径分布。

#### 1.4 膜的分离性能测试

采用实验室自制的错流过滤膜分离装置,如图2 所示,对改性前后的PVDF中空纤维膜进行渗透通量 的测试。通过对膜渗透通量的变化,判断改性后的膜 的性能是否达到要求。将5 cm长的PVDF中空纤维 膜原膜,放置在料液池,对膜进行固定。先通入去离 子水,在0.2 MPa的压力下预压0.5h,然后在0.1 MPa 的压力下稳压 20 min,每5 min测一组数据,最后求取 渗透通量,按照式(1)计算。



图 2 纯水或油水分离错流过滤装置图 Fig. 2 Schematic of cross-flow filtration system for pure water or oil-in-water emulsions

$$J = \frac{V}{A \times t} \tag{1}$$

式中:J为油水乳液或切削液的渗透通量, $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ; V为体积,L;A为膜的有效面积, $m^{2}$ ;t为时间, $h_{\circ}$ 。

采用 TOC-L 型总有机碳总氮分析仪测量原料液 和渗透液中的总有机碳浓度,通过式(2)计算膜对油 水乳液的截留率。

$$R = \left(1 - \frac{C_{\rm p}}{C_{\rm f}}\right) \times 100\% \tag{2}$$

式中:R为油水乳液的截留率,%;C<sub>f</sub>和C<sub>p</sub>分别为原料 液和渗透液中的总有机碳浓度,g/L。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 膜表面的化学组成

本次实验中把膜分为四组,分别是 PVDF 原膜 (M0)、接枝胺基并酰胺化后聚合的膜(M1和M2)和 仅接枝了胺基的膜(M3)。M1,M2的不同在于分别采 用 BP(二苯甲酮)紫外光引发剂和 APS(过硫酸铵)化 学引发剂进行聚合。采用 ATR-FTIR 红外仪对原膜 和改性后的膜的表面化学元素组成进行检测,以此来 判断出 PVDF 膜是否改性成功。

膜改性前后的红外谱图如图3所示。C—H键在 1405 cm<sup>-1</sup>处的伸缩振动使得原膜M0在这个范围内 出现明显的特征峰。红外谱图中的1650 cm<sup>-1</sup>附近出 现的吸收峰是由于C=O的伸缩振动引起的。而M1, M2在这附近出现了明显的特征峰,由此可以推断出 膜表面出现了酰胺键,即接枝成功。M3在3300 cm<sup>-1</sup> 附近出现较宽的特征峰,而3300 cm<sup>-1</sup>附近出现的吸收 峰主要由于N—H引起。这说明M3表面胺基相对于 M0有所增加,从而推断出改性膜制备成功。



图 3 原膜(M0)和改性膜(M1,M2和M3)的红外谱图 Fig. 3 FTIR spectra of original membrane (M0) and modified membranes (M1, M2 and M3)

#### 2.2 膜的形貌分析

图 4 是原膜(M0)和改性膜(M1,M2和M3)的表 面形貌电镜图。可以看出,M0表面略有起伏,但总体 较为平坦。紫外光引发聚合得到的M1膜的表面粗糙 度明显增加,说明膜表面接枝上了亲水性基团,这也 有利于膜表面亲水性的提高。M3与M2的表面形貌 相似,粗糙度都较M0有所增加,但M3的表面起伏更



图 4 原膜(a)和改性膜 M1(b),M2(c),M3(d)的表面 SEM 图 Fig. 4 Surface SEM images of original membrane (a) and modified membranes M1(b),M2(c),M3(d)

为均匀和致密,所以可以推测化学引发聚合得到的 M2膜的亲水性比M1好。氨基改性膜M3的表面相比 M0膜出现了很多的小颗粒,由于M3膜只进行了胺基 接枝,并未形成聚合物改性层。上述对电镜图的分 析,表明改性膜均已改性成功。

通过表面形貌可以判断出 M2 膜的改性效果较

好,因此将M2膜用液氮淬断,干燥后喷金,在扫描电镜下观察膜的断面形貌。如图5所示,可以看出膜的中间层较致密,指状孔较短,说明膜孔隙率较低、韧性较强。此外,能明显看到厚度约为15μm的功能层,这有利于降低膜表面孔径和提高油水乳液的截留率。



图 5 原膜(a)和改性膜 M2(b)的断面 SEM 图 Fig. 5 Cross-section SEM images of original membrane(a) and modified membranes M2(b)

#### 2.3 油水分离效果

首先配置正己烷油水乳液,将1000 mL去离子水 和100 mg SDS 加入到烧杯中,在25℃,1000 r/min转 速下搅拌至均匀;再加入1000 mg 正己烷,持续搅拌 10 h。停止搅拌后静置2h,观察到油水乳液无明显分 层现象,证明所配乳液较稳定。测量油水乳液粒径分 布,如图6所示,静置2h后的油水乳液中油滴的粒径 分布在100 nm 与400 nm 之间,平均粒径为160 nm; 所配油水乳液静置2周后,粒径分布无明显变化,平 均粒径增至218 nm,可能是由少量的小油滴聚集造 成的。

利用实验室自制的错流过滤装置分离油水乳液。 首先,用去离子水清洗管道。随后在0.2 MPa下,用 去离子水预压30 min;随后在分离过程中,每隔5 min 进行一次测试,计算相同时间间隔的渗透通量,求得 平均值进行对比。如图7所示,M0,M1,M2,M3的水 接触角分别为91.95°,65.78°,51.08°,71.70°。在测试 膜接触角的过程中,原膜M0表现出明显的疏水性,将 2 μL水滴滴在膜表面,水滴几乎不渗入,跟膜的孔隙





率较低有关。而水滴在只接枝了胺基的M3膜的表面 则略微渗入,表明膜M3亲水性较M0略有提高。而接 枝了氨基并与羧基形成酰胺键后再聚合的M1和M2 的水接触角明显下降,尤其是由过硫酸铵做化学引发 剂的改性膜M2。改性膜的水接触角比原膜的低, 这也表明改性后的膜的亲水性增加。此外,M0的汕 水分离渗透通量为37.34 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,而改性膜M1,



M2和M3的油水分离渗透通量分别为58.40,81.57 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>和44.55 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,均比原膜M0的油水分 离渗透通量有明显提升,其中M2的渗透通量最大。 综合原膜(M0)和改性膜(M1,M2,M3)的正己烷油水 分离通量和水接触角来看,改性后的膜的水接触角降 低,亲水性提高,从而导致改性膜的正己烷油水分离 渗透通量升高。

膜分离油水乳液的渗透通量、截留率和渗透液的 总有机碳(TOC)浓度如表1所示。膜分离领域追求高 通量和高截留率,但这通常很难同时满足。通常膜的 通量高,对污染物的截留率会降低,渗透液中的TOC 浓度也会增高。表中M2的渗透液中TOC值仅为 8.34 mg/L,渗透通量和截留率分别高达81.57 L· m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>和99%以上,表明其分离效果最佳。

表1	膜的正己烷乳液渗透通量与截留率
Table 1	Permeation flux and retention of membranes

for n-hexane-in-water emulsions

	Flux/(I•	Permeate TOC		
Sample	-2, 1 = 1	concentration /	Retention / %	
	m •n )	$(mg \cdot L^{-1})$		
M0	37.34	19.46	97.81	
M1	58.40	13.99	98.42	
M2	81.57	8.34	99.06	
M3	44.55	17.34	98.04	

#### 2.4 切削液分离效果

测定企业加工产生的切削液废水为弱碱性。原 膜(M0)和改性膜(M1,M2,M3)分别对切削液废水 进行分离过滤,并计算不同膜的渗透通量以及截留 率。通过对比原膜与3个改性膜的分离性能,判断该 膜的改性方法是否有利于工业生产中对切削液废 水的处理。切削液废水分离的装置与前文正己烷油 水乳液的分离装置一致,由于切削液废水成分复杂 并含有乳化剂,且含油量较高,分离测试前需要超声 分散 30 min。

膜改性前后对切削液废水的分离通量如图8所 示, M0的切削液废水的渗透通量仅为7.41 L·m<sup>-2</sup>·  $h^{-1}$ ,这是由于一方面原膜的中间层指状孔较少、膜 的密度较大、孔隙率较小;另一方面切削液废水浓度 高达26000 mg/L,且黏度大造成的。M1,M2,M3的 水通量为11.96,24.36,10.80 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,明显优于 原膜的水通量,其中采用化学引发剂(APS)改性的 膜(M2)的通量最大,约为原膜的3.3倍。可能是由 于APS引发效率高,聚合成环的构象多,从而使表 面功能改性层均匀且致密、并使亲水性明显提高导 致的。继续使用切削液废水作为污染模型,研究 原膜(M0)和改性膜(M2)经2h连续过滤性能的 渗透通量。随时间的增加,原膜的渗透通量下降 较快。在持续2h后,M0的渗透通量从最开始的 16.16 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>降低到 2.13 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,下降了约 86.82%。而M2的渗透通量从28.85 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>降低 到 6.36 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,下降了约 77.95%。除此以外, M2 膜的纯水通量始终高于 M0,表明改性膜 M2 在 长时间过滤过程中相比原膜 M0 具有良好的亲水性 和抗污染性。



图 9 是改性膜 M2 分离切削液废水前后的光学显 微镜图片及相应的实物照片。通过原液和渗透液的 实物图对比,肉眼可见渗透液比原切削液废水清澈透 明,再通过光学显微镜图片对比发现原液中包含很多 平均粒径 5~10 µm 左右的大油滴和少部分纳米级的 油滴,该结果与油滴粒径分布结果一致;而渗透液的 光学显微镜中几乎看不到小油滴,这可能是由于几十 纳米的油滴渗透造成的。



图 9 切削液废水分离前(a)、后(b)的光学显微镜照片和实物图(c) Fig. 9 Optical microscope graphics of cutting fluid wastewater before (a) and after (b) separation, and their photographs(c)

#### 3 结论

(1)原膜(M0)的初始水接触角(WCA)为91.95°,
经紫外光引发聚合改性膜(M1)、化学引发聚合改性膜
(M2)和胱胺接枝改性膜(M3)的WCA分别降低至65.78°,51.08°,71.70°,因此亲水改性效果最佳的是接触角最小的M2膜。

(2)M0,M1,M2和M3的正己烷油水乳液渗透通 量分别为37.34,58.40,81.57,44.55L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,其中 M2渗透液中TOC值仅为8.34 mg/L,M0,M1,M2和 M3在正己烷油水乳液分离中的截留率分别为97.81%, 98.42%,99.06%,98.04%。可见改性膜的油水乳液 渗透通量比原膜的油水乳液渗透通量上升很多,且截 留率也有所提高。这是由于膜的亲水性能显著提高 所致。

(3) 在对切削液废水持续 2 h 的过滤测试中, 原膜 M0 的渗透通量从最开始的 16.16 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>降至 2.13 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,下降了约 86.82%。M2 的渗透通量 从 28.85 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>降至 6.36 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,下降了约 77.95%。此外, M2 的纯水通量一直高于 M0,表明改 性膜 M2 具有较好的抗污染性能。

#### 参考文献

- DEBNATH S, REDDY M M, YI Q S. Environmental friendly cutting fluids and cooling techniques in machining: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 83:33-47.
- [2] KATNA R, SINGH K, AGRAWAL N, et al. Green manufacturing-performance of a biodegradable cutting fluid [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2017, 32 (13) : 1522-1527.
- [3] 张涛,阮金锴,程巍. 切削液废水处理技术研究进展[J]. 环境工 程学报,2020,14(9):2362-2377.
   ZHANG T, RUAN J K, CHENG W. Progresses in the treatment processes and techniques for cutting fluid wastewater [J].

Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14 (9): 2362-2377.

- [4] MA W, SHUANG F. The plastic flow stability of chip materials in metal cutting process [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 105 (52): 1933-1948.
- [5] CRINI G, LICHTFOUSE E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment [J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 42(2): 145-155.
- [6] LIANG B, HE X, HOU J, et al. Membrane separation in organic liquid: technologies, achievements, and opportunities [J]. Advanced Materials, 2018, 31(45): 1806090.
- [7] CHEN L, CHEN J, LI H, et al. Applying basic research on a dialkylphosphoric acid based task-specific ionic liquid for the solvent extraction and membrane separation of yttrium[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 207(22): 179-186.
- [8] MOREIRA V R, LEBRON Y A R, COUTO C F, et al. Process development for textile wastewater treatment towards zero liquid discharge: integrating membrane separation process and advanced oxidation techniques [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 157(3): 537-546.
- [9] 赵昕,任宝娜,胡苗苗,等. 特殊浸润性纳米纤维膜材料在油水 分离中的研究进展[J]. 材料工程,2021,49(10):43-54.
  ZHAO X, REN B N, HU M M, et al. Research progress in special wettable nanofibrous membranes for oil/water separation [J].
  Journal of Materials Engineering, 2021, 49(10):43-54.
- [10] ELGARAHY A M, AKHDHAR A, ELWKEEL K Z. Microplastics prevalence, interactions, and remediation in the aquatic environment: a critical review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106224.
- [11] SHI H, HE Y, PAN Y, et al. A modified mussel-inspired method to fabricate TiO<sub>2</sub> decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 506: 60-70.
- [12] 赵改. PES/TiO2杂化超滤膜的制备及在切削废水处理中的应 用[D]. 天津:河北工业大学,2017.

ZHAO G. Preparation of PES/TiO<sub>2</sub> hybrid ultrafiltration membrane and its application in treatment of cutting wastewater [D]. Tianjin:Hebei University of Technology,2017.

- [13] 余芳,胡晓婧,唐其金,等.具有可逆润湿性Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>涂层在抗菌和 油水分离中的应用[J].材料工程,2021,49(9):167-174.
  YUF,HUXJ,TANGQJ, et al. Antibacterial and oil-water separation application s of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating with reversible wettability
  [J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(9): 167-174.
- [14] 付维贵,李国霞,翟高伟,等.凝胶微球改性PVDF超滤膜的制备 及其耐油污染性能[J].天津工业大学学报,2020,39(5):22-29.
  FUWG,LIGX,ZHAIGW, et al. Preparation of PVDF ultrafiltration membrane modified by gel microspheres and its oil fouling resistance[J]. Journal of Tiangong University, 2020, 39

(5): 22-29.

[15] MA Z, LU X, WU C, et al. Functional surface modification of PVDF membrane for chemical pulse cleaning [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 524(15): 389-399.

基金项目:国家重点研发计划资助政府间国际科技创新合作重点专项 (2017YFE0114200)

收稿日期:2022-12-21;修订日期:2023-05-12

通讯作者:付维贵(1980—),女,副教授,博士,研究方向为功能膜材料, 联系地址:天津市西青区宾水西道399号天津工业大学材料科学与工 程学院(300387),E-mail:tjfwg@hotmail.com

(本文责编:解 宏)

**引用格式:**喻鹏祥,孟扬,史晨,等.抗芯吸涤纶织物/聚氯乙烯柔性复合材料的制备及其湿热老化行为[J].材料工程,2024,52(2): 235-244.

YU Pengxiang, MENG Yang, SHI Chen, et al. Preparation of anti-wicking polyester fabric/polyvinyl chloride flexible composites and its hygrothermal aging behavior[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2):235-244.

## 抗芯吸涤纶织物/聚氯乙烯柔性复合 材料的制备及其湿热老化行为

Preparation of anti-wicking polyester fabric/ polyvinyl chloride flexible composites and its hygrothermal aging behavior

> 喻鹏祥<sup>1</sup>,孟 扬<sup>1</sup>,史 晨<sup>1,2</sup>,苏娟娟<sup>1,2</sup>,韩 建<sup>1,2\*</sup>,叶华亦<sup>3</sup> (1浙江理工大学 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院),杭州 310018; 2浙江理工大学 浙江省产业用纺织材料制备技术研究重点实验室, 杭州 310018;3浙江锦达新材料股份有限公司,浙江 海宁 314419) YU Pengxiang<sup>1</sup>,MENG Yang<sup>1</sup>,SHI Chen<sup>1,2</sup>, SU Juanjuan<sup>1,2</sup>,HAN Jian<sup>1,2\*</sup>,YE Huayi<sup>3</sup> (1 College of Textile Science and Engineering(International Institute of Silk),Zhejiang Sci-Tech University,Hangzhou 310018,China; 2 Zhejiang Provincial Key Laboratory of Industrial Textile Material Preparation Technology Research,Zhejiang Sci-Tech University,Hangzhou 310018,China; 3 Zhejiang Jinda New Materials Co.,Ltd., Haining 314419,Zhejiang,China)

摘要:涤纶织物/聚氯乙烯(PET/PVC)柔性复合材料具有质轻、高强及良好的可加工性能,被广泛应用于体育休闲、广告印刷等户外产品。然而,在高温、高湿等极端环境中,PET/PVC极易因吸水而造成自身力学性能的下降。采用含氟丙烯酸酯嵌段共聚物对PET织物进行改性,然后通过涂覆法得到抗芯吸PET织物增强PVC树脂基柔性复合材料(F-PET/PVC),进而探究其耐湿热老化机理。结果表明:当抗芯吸剂浓度为20g/L时,PET织物的水接触角从0°增大至114.5°,F-PET/PVC的芯吸高度降低了约94.29%,且剥离性能降幅较小,约为15.87%。此外,湿热老化测试表明F-PET/PVC的耐湿热老化性能优于PET/PVC,其界面剥离强度和拉伸强度损失率分别由7.41%和3.61%下降为3.08%和0.48%,有望为环境用织物增强树脂基复合材料的耐久性设计提供参考。

关键词:抗芯吸;PET/PVC;界面剥离;湿热老化

**doi:** 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2022. 000976

**中图分类号:** TQ342.2; TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0235-10

**Abstract**: Polyester fabric/polyvinyl chloride (PET/PVC) flexible composites were widely used in outdoor products such as sports and leisure, advertising and printing due to its light weight, high strength and good processability. However, under extreme weather conditions such as high temperature and high humidity for a long time, it was very easy to decrease the mechanical properties due to water absorption. Therefore, PET fabric was modified by fluorine-containing block copolymer, and then the wicking resistant PET fabric reinforced PVC resin matrix flexible composites (F-PET/PVC) were obtained by roll coating, then, the mechanism of hygrothermal aging was further explored. The results show that the water contact angle of PET fabric increases from 0° to 114.5°, the wicking height of F-PET/PVC decreases by about 94.29%, and the peeling performance decreases by about 15.87%, when the concentration of anti-wicking agent reaches 20 g/L. In addition, the hygrothermal aging test shows that the hygrothermal aging

材料工程

resistance of F-PET/PVC is better than that of PET/PVC, and the interfacial peeling strength and tensile strength loss rate is decreased from 7.41% and 3.61% to 3.08% and 0.48%, respectively. It is expected to provide a reference for the durability design of environmental fabric-reinforced resin matrix composites. **Key words**:anti-wicking;PET/PVC;interface stripping;hygrothermal aging

近年来,纤维增强树脂基复合材料被广泛应用于 建筑、体育休闲、航空航天、汽车等领域<sup>[1-3]</sup>,由于其优异 的物理性能和力学性能,引起了研究者的普遍关注<sup>[4-5]</sup>。 其中,涤纶(PET)织物作为一种结构增强体,具有优异 的力学性能和尺寸稳定性,常作为骨架材料与聚氯乙 烯(PVC)复合,进而得到具有"三明治"结构的PET织 物增强 PVC树脂基柔性复合材料(PET/PVC),广泛 应用于篷盖布、泳池布、灯箱广告布等户外产品<sup>[6-7]</sup>。然 而,在使用过程中,PET织物由于纤维毛细作用,极易吸 水,从而使PET/PVC不可避免地会受到湿热环境的影 响,导致其力学性能发生变化,这极大地缩短了复合材 料的使用寿命<sup>[8]</sup>。因此,开发具有良好耐湿热老化性能 的PET/PVC柔性复合材料,并明确其作用机制是保证 纤维增强树脂基复合材料耐久性设计的前提之一。

通过对纤维织物进行表面改性是提高复合材料 耐湿热老化性能的重要途经之一。常见的表面改性 方法主要有酸碱溶液改性、硅烷偶联剂改性和无机粒 子改性等方法<sup>[9-11]</sup>。Kushwaha等<sup>[12]</sup>使用NaOH预浸 渍处理竹纤维,分别制得竹纤维增强环氧复合材料 (BPIE)和竹纤维增强不饱和聚酯(UPE)复合材料 (BPIP),探讨了复合材料的吸水行为,发现经碱预浸 渍处理后,复合材料界面得到改善,饱和吸水率相较 未处理样品显著降低;肖迎红等[13]通过在玻璃纤维表 面涂覆偶联剂,使得纤维-树脂基体间界面黏结性能得 到改善,进一步提高了复合材料在湿热环境中的力学 性能;Yang等<sup>[14]</sup>通过纳米SiO<sub>2</sub>对玻纤表面进行改性制 得玻纤增强聚合环化对苯二甲酸丁二醇酯复合材料 (GF/pCBT),纤维与基体间的界面结合强度得到显 著提高,纤维表面的纳米填料阻碍了pCBT分子链和 水分子在湿热条件下沿界面区域扩散到聚合物中的 热运动,进而提高了复合材料在湿热条件下的抗老化 性能。然而,上述方法虽能够改善复合材料耐湿热老 化性能,但存在方法繁琐、能耗大、效率低等缺点。

目前,表面涂覆法改性织物是一种可以连续化生 产的涂层方法之一,按施加位置分类,主要有两种方 式,一种是在PET纤维上油过程,另一种是在织物后 整理的过程[15-16]。相比于前者,后者具有工艺简单、成 本低的优势,能够在PET织物表面形成一层致密的薄 膜。因此,为改善PET/PVC柔性复合材料的湿热老 化性能,采用一种新型的含氟嵌段共聚物型(C6)整理 剂作为后整理涂层,其主要成分是全氟丙烯酸酯嵌段 共聚物。相比于传统的C8含氟整理剂,含氟嵌段共聚 物型(C6)整理剂对人体危害性小,且不含典型的含氟 化学物质如全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸 (PFOA)<sup>[17]</sup>。此外,C6整理剂还能通过向织物表面引 入低表面能的C-F基团,降低纤维表面张力,使纤维 难以被水分子润湿,进而解决织物的吸水问题,而且 其自身具有较强的可设计性,能够通过活性嵌段基团 优化复合材料界面性能。在理论上,采用含氟丙烯酸 酯嵌段共聚物对PET织物进行抗芯吸整理,改善 PET/PVC柔性复合材料的耐湿热老化性能是可行 的。然而,到目前为止,关于抗芯吸改性PET/PVC柔 性复合材料湿热老化性能的研究还鲜有报道。

因此,本工作首先采用C6含氟丙烯酸酯嵌段共聚 物对涤纶织物进行浸轧整理,探讨了C6含氟丙烯酸酯 嵌段共聚物浓度对PET织物表面形貌及抗芯吸性能 的影响,通过辊涂法将PVC浆料涂覆到改性PET织 物表面,研究了抗芯吸整理对PET/PVC力学性能及 湿热老化性能的影响,为环境用织物增强树脂基复合 材料的耐久性设计提供参考。

#### 1 实验材料及方法

#### 1.1 实验材料

高强涤纶基布,浙江锦达新材料股份有限公司; 具体规格见表1。

			Table 1	Fabric s	specification	parameters				
Linear density of $varn(D/f)$			Fabric count/ Areal		Areal	Thickness/	Fiber diameter/µm		Weaving shrinkage/ %	
	• •	Fabric weave	(threads/1	10 cm)	density/	mm		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Warp	Weft		Warp	Weft	$(g \cdot m^{-2})$	111111	Warp	Weft	Warp	Weft
2000/384	2600/384	Plain weave	80	65	366	0.51	23.6	26.2	4.76	0.99

表1 织物规格参数

C6含氟丙烯酸嵌段共聚物,日本大金工业株式 会社;聚氯乙烯糊树脂(CPM-31),中盐吉兰泰高分 子材料有限公司;邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),埃克 森美孚公司;钡锌稳定剂,浙江锦达新材料股份有限 公司。

#### 1.2 实验方法

(1)抗芯吸整理液的制备

分别用去离子水将抗芯吸剂稀释为5,10,15,20, 25,30g/L浓度的整理液,搅拌均匀后备用。

(2)抗芯吸改性PET(F-PET)织物的制备 将 PET 织物浸渍于上述整理液中,保持 20 s 后,

经过轧车,使整理液完全浸润织物后,将织物依次置 于80℃烘箱中预烘3min,170℃烘箱中烘焙2min,最 终得到抗芯吸剂改性PET织物,记为F-PET-x(x为 抗芯吸整理液浓度)织物。

#### (3)F-PET/PVC的制备

将质量比为100:60:3的聚氯乙烯糊树脂、邻苯二 甲酸二异壬酯和钡锌稳定剂混合均匀,得到PVC浆料,然后,采用涂覆机将PVC浆料辊涂到F-PET织物 上,经140℃烘箱预烘3min后,180℃塑化成型,最终 得到抗芯吸改性PET织物增强PVC柔性复合材料, 记为F-PET/PVC-*x*,制备流程如图1所示。



图 1 F-PET/PVC 的制备流程图 Fig. 1 Preparation flow chart of F-PET/PVC

#### 1.3 测试及表征

采用Nicolet is50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR) 分析抗芯吸剂的化学结构;采用Ultra 55型场发射扫描 电子显微镜(SEM)观察织物表面形貌,并通过X射线能 谱(EDS)对织物表面元素含量进行测定;采用JY-PHb 型接触角测定仪测量织物水接触角;参考FZ/T 60039—2013和GB/T 3923.1—2013标准,采用Instron 3369型万能试验机对复合材料剥离强度及拉伸强 度进行测试。芯吸测试参照FZ/T 01071—2008,将 300 mm×25 mm的样条一端浸入10 g/L亚甲基蓝溶液中, 分别记录0.5h内织物芯吸高度的变化和2h后复合材料 的芯吸高度值,芯吸测试装置如图2所示。复合材料吸水 性能参照标准ASTM D5229进行,将尺寸为40 mm× 40 mm×0.7 mm的样品干燥至恒重,然后浸入70℃的蒸 馏水中,使用式(1)计算不同时间下样品的吸水率 $M_i$ :

$$M_{t} = \frac{W_{t} - W_{0}}{W_{0}} \times 100\%$$
 (1)

式中:W<sub>0</sub>为样品初始质量;W<sub>i</sub>是经时间t后样品质量。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 抗芯吸剂红外表征分析

抗芯吸整理液的主要成分是全氟丙烯酸酯嵌段



Fig. 2 Device schematic of wicking test

共聚物,图3为其红外光谱图。由图可知:3436 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收宽峰为交联单体中的—OH伸缩振动峰; 2920 cm<sup>-1</sup>附近吸收峰为—CH<sub>3</sub>伸缩振动峰;2855 cm<sup>-1</sup> 附近为—CH<sub>2</sub>的伸缩振动峰;1735 cm<sup>-1</sup>处的峰为C=O 特征吸收峰;1640 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为C=C伸缩振动 峰<sup>[18]</sup>;1470 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为C—H的弯曲振动峰; 1243 cm<sup>-1</sup>附近为C—O特征吸收峰;此外,全氟丙烯 酸酯嵌段共聚物在1207 cm<sup>-1</sup>附近出现了C—F伸缩 振动峰<sup>[19]</sup>。

#### 2.2 抗芯吸改性前后织物纤维表面形貌及元素分析

对抗芯吸改性前后的织物纤维表面微观形貌及



元素含量进行测试分析,结果如图4所示。未改性 PET织物纤维表面较为光滑;而经抗芯吸改性后的 PET织物纤维表面出现了一层较为连续的薄膜,说明 含氟丙烯酸酯嵌段共聚物能够均匀地分布纤维表面。 此外,从图4(h)中的氟元素含量可以明显看出,随着 抗芯吸整理液浓度的增加,织物表面的氟元素占比逐 渐增大,说明含氟丙烯酸酯嵌段共聚物成功黏附在织 物表面,且黏附量呈线性增加。

#### 2.3 抗芯吸改性前后织物表面润湿性分析

水滴在织物表面的扩散程度是衡量织物润湿性能的重要依据。因此,为探讨抗芯吸整理液浓度对 PET织物润湿性能的影响,首先对扩散行为进行了测试,结果如图5所示。从图中可以看出,PET织物极易 被水分子快速润湿,同时,由于纤维芯吸作用的影响, 最终使水滴呈现出十字形。当整理液浓度增加到5g/L 时,水滴的最终扩散形貌仍为十字形,但从图5(a)~ (g)中可以明显看出,水滴的中心扩散能力减弱,这可 能是因为纤维表面含有少量的氟元素,使得纤维间的 接触面积减少而导致的;随着整理液浓度的进一步增 加,当浓度达到10g/L以上时,水滴在F-PET织物表 面保持为稳定的球体,未出现润湿现象,这说明F-PET 纤维表面已基本覆盖含氟丙烯酸酯嵌段共聚物。

此外,为进一步探讨抗芯吸整理液浓度对织物表 面润湿性能的影响,对F-PET织物的静态水接触角进 行了测试,结果如图6所示。从图中可以看出,PET织 物的水接触角为0°,水滴能够瞬间渗入织物内部;而随 着抗芯吸整理液浓度的增大,F-PET织物的水接触角 呈现先增加后趋于平缓的趋势。当浓度为0~10g/L 时,PET织物的水接触角快速上升,最高达到112.5°, 当浓度为20g/L时,织物表面水接触角达到114.5°, 浓度继续增大,水接触角变化较小。这主要是因为经 含氟丙烯酸酯嵌段共聚物整理后,织物表面引入的全 氟烷基赋予了PET织物较低的表面张力,其远小于水 的表面张力。

#### 2.4 抗芯吸改性对织物芯吸性能的影响

织物的芯吸性能是指液态水通过纤维间的毛细 作用,使水分子克服重力作用沿着纱线垂直向上传递 的能力。通过使用不同浓度抗芯吸剂对 PET 织物进 行整理,测试了抗芯吸改性前后PET织物的芯吸高度, 结果如图7(a)所示,从图中可以看出,F-PET织物由于 氟碳基团的引入,水分子难以浸润纤维,芯吸路径受 阻。图7(b),(c)分别为经纬向织物芯吸高度随时间变 化的曲线,在抗芯吸剂浓度相同的条件下,经纬向织物 的芯吸高度均表现出先上升后趋于平缓的趋势。此 外,随着浓度的增加,织物的芯吸速率逐渐减缓,当浓 度为30g/L时,织物芯吸作用能够在短时间内达到平 衡。其中,F-PET织物纬向芯吸高度均高于经向,主要 原因在于一方面织物经纬纱织造缩率的差异,在经纬 密相近的情况下,经向缩率大于纬向缩率,这就导致了 织物中经纱屈曲大于纬纱(图8(a)),水分沿经纱方向 所走路径增大,芯吸过程较缓;另一方面在于经纬纱中 纤维直径的不同,纬纱单纤直径略大于经纱(图8(b)), 这使得纤维间形成的毛细管更粗且内径更大[20],根据 Washburn方程<sup>[21]</sup>,水在较粗毛细管的动态垂直芯吸过 程中的传递更为通畅,速度更快,图8(c)为PET织物 经纬纱的芯吸高度,结果表明,纬纱的芯吸高度约为 143 mm,高于经纱的芯吸高度。同时,随着抗芯吸剂 浓度的升高,芯吸高度明显下降,芯吸速率显著降低, 当浓度为30g/L时,织物已基本无芯吸作用。

## 2.5 抗芯吸改性对 PET/PVC 柔性复合材料剥离性 能的影响

根据复合材料界面理论,F-PET织物水接触角的 增大,使得织物表面极性逐渐下降,最终导致其与 PVC基体的相容性变差,宏观上表现为复合材料剥离 性能的减弱[22]。因此,为了获得耐剥离的抗芯吸 PET/PVC柔性复合材料,需要进一步探究抗芯吸整 理液对F-PET/PVC柔性复合材料剥离性能的影响。 如图 9(a) 所示, F-PET/PVC 柔性复合材料的界面黏 结牢度通过剥离强度表征。从图中可以看出,F-PET/PVC柔性复合材料的剥离过程较为平缓,这说 明含氟丙烯酸酯嵌段共聚物能够均匀包覆在 PET 纤 维表面,使得F-PET/PVC复合材料界面结合点分布 均匀,剥离强度离散性较小。图9(b)为抗芯吸剂浓度 对 F-PET/PVC 复合材料剥离强度和芯吸高度的影 响。由图可知,随着抗芯吸剂浓度的增加,复合材料 的芯吸高度明显降低,剥离强度也逐渐减小。当抗芯 吸剂浓度为0g/L时,PET织物芯吸作用较强,PVC 浆料更容易浸润织物,使得PET织物与PVC树脂间 结合紧密,界面范德华力较大<sup>[23]</sup>,最终使得剥离强度



(a)PET;(b)F-PET-5;(c)F-PET-10;(d)F-PET-15;(e)F-PET-20;(f)F-PET-25;(g)F-PET-30;(h)氟元素含量
 Fig. 4 Surface morphology and fluorine content of fabric fibers before and after modified by anti-wicking agent
 (a)PET;(b)F-PET-5;(c)F-PET-10;(d)F-PET-15;(e)F-PET-20;(f)F-PET-25;(g)F-PET-30;(h)fluorine content of F-PET



图 5 抗芯吸改性前后织物水平扩散数码图

(a)PET;(b)F-PET-5;(c)F-PET-10;(d)F-PET-15;(e)F-PET-20;(f)F-PET-25;(g)F-PET-30
Fig. 5 Horizontal diffusion digital map of fabrics before and after modified by anti-wicking agent
(a)PET;(b)F-PET-5;(c)F-PET-10;(d)F-PET-15;(e)F-PET-20;(f)F-PET-25;(g)F-PET-30





Fig. 7 Wicking properties of PET fabric before and after modification

(a) fabric wicking height; (b) warp wicking height-time curves of the fabric; (c) weft wicking height-time curves of the fabric



图8 织物经纬纱参数

(a)经/纬纱屈曲程度;(b)经/纬纱直径;(c)织物经/纬纱线芯吸高度

Fig. 8 Parameters of fabric warp and weft yarns

(a)warp/weft yarns buckling degree; (b)warp/weft yarns diameter; (c)warp/weft yarns wicking height of the fabric

图 10(a)和 10(b)分别为 PET/PVC 和 F-PET/ PVC-20柔性复合材料经剥离破坏后织物表面的微观 形貌。从图中也可以发现,PET 织物内部由于 PVC 浆料的浸润,使得纤维间和表面均出现了 PVC 树 脂,表明纤维与树脂间的结合较好;而经抗芯吸改性 (20 g/L)后,F-PET 织物内部的 PVC 树脂明显减少, 从而使得织物与树脂间的界面结合力减弱,导致剥离 强度下降。

#### 2.6 抗芯吸改性对 PET/PVC 湿热老化性能的影响

在湿热环境下,水分子很容易通过纤维和树脂基体扩散到复合材料中,扩散示意图如图11(a)所示,因此,在得到抗芯吸F-PET/PVC柔性复合材料的基础上,进一步探究湿热老化对其力学性能的影响具有十分重要的意义。为探究其吸水规律,将样品置于70℃



#### 图 9 F-PET/PVC复合材料的剥离及芯吸性能 (a)复合材料剥离曲线;(b)复合材料剥离强度与芯吸高度关系

#### Fig. 9 Stripping and wicking properties of F-PET/PVC composites

(a)peeling curves of composites; (b)relationship between peeling strength and wicking height of composites



图 10 复合材料剥离后织物表面形貌 (a)PET/PVC;(b)F-PET/PVC-20 Fig. 10 Fabric surface morphology after composites peeling test (a)PET/PVC;(b)F-PET/PVC-20





(a)吸水扩散示意图;(b)复合材料吸水曲线;(c)老化后复合材料力学强度损失率

Fig. 11 Water absorption and mechanical strength loss rate of composites

(a) water absorption diffusion diagram of composites; (b) water absorption curve of composites;

(c)mechanical strength loss rate of composites after aging

去离子水中进行湿热老化加速实验,并实时追踪样品 吸水量随时间的变化。图11(b)为不同时间下复合材 料的吸水曲线。从图中可以明显看出,PET/PVC柔性 复合材料湿热老化过程主要分为两个阶段,第一阶段是 老化初期水分子迅速沿着复合材料界面进入织物内 部,这一阶段主要发生在0~12 h。12 h吸水率约为 (9.5±0.3)%。第二阶段为12~168 h,复合材料吸水 率随时间的增加逐渐进入平稳阶段,老化时间达到168h时,吸水率基本稳定在(11.0±0.3)%左右。其中,F-PET/PVC-20柔性复合材料在第一阶段的吸水率相比于PET/PVC低了约0.7%,这主要是因为含氟丙烯酸酯嵌段共聚物在一定程度上阻止了部分水分子的进入。

图 11(c) 为湿热老化 168 h 后 PET/PVC 和 F-PET/PVC-20的力学性能损失率。从图中可以看出, 湿热老化后,PET/PVC和F-PET/PVC的剥离性能 和拉伸性能均出现了不同程度的下降。其中,湿热老 化后,PET/PVC的剥离强度和拉伸强度损失率分别 为7.41%和3.61%,这主要是因为随着水分子向复合 材料内部渗透,产生水增塑现象<sup>[24]</sup>,使得PVC树脂溶 胀,PVC分子链间的相互作用力减弱,并与PET纤维 分离,导致复合材料内聚力和界面黏结性能降低。而 值得注意地是,湿热老化后F-PET/PVC的强度损失 率却明显低于 PET/PVC, 其剥离强度和拉伸强度损 失率仅为3.08%和0.48%, 这可能是因为抗芯吸剂的 主要成分是含氟丙烯酸酯类共聚物, 其结构式中含有 较多的活性官能团(如C=C和—OH等), 在湿热环境 中, PVC树脂中的 C—Cl键很容易断裂而形成自由 基, 进而与抗芯吸剂中的活性官能团发生交联反应 (图 12), 最终导致 F-PET/PVC 的力学强度损失率 减小<sup>[25-26]</sup>。



图 12 湿热环境下复合材料界面作用机理图 Fig. 12 Interface mechanism diagram of composites under hygrothermal environment

为进一步分析 F-PET/PVC 的湿热老化机制,使 用四氢呋喃(THF)将复合材料中未交联的 PVC 树脂 溶解,然后对改性前后 PET 织物表面形貌进行观察 (图 13(a)~(d))。经 THF 溶解后,PET 和 F-PET 表 面较为光滑,表明PVC树脂被完全溶解;而经过湿热 老化实验后,F-PET表面变得较为粗糙,同时,对溶解 后的PET织物进行红外测试(图13(e)),发现位于 1712 cm<sup>-1</sup>附近PVC增塑剂(C=O)的红外特征峰变



图 13 复合材料经 THF 处理后的织物表面形貌及红外光谱

(a)PET/PVC老化前;(b)F-PET/PVC-20老化前;(c)PET/PVC老化后;(d)F-PET/PVC-20老化后;(e)THF处理后织物红外光谱 Fig. 13 Surface morphology and FTIR of the composite fabric after THF treatment

(a)PET/PVC before aging; (b)F-PET/PVC-20 before aging; (c)PET/PVC after aging; (d)F-PET/PVC-20 after aging; (e)FTIR of fabrics after THF treatment

243

强。综上所述,抗芯吸剂在一定程度上能够提升 PET/PVC的耐湿热老化性能。

#### 3 结论

(1)PET 织物经抗芯吸改性后,表面水接触角逐 渐增大,疏水性得到明显改善,润湿性能明显降低。 当抗芯吸剂浓度为20g/L时,织物表面水接触角达到 114.5°,经纬向芯吸高度的差异主要归因于织物经纬 纱线屈曲程度和单纤直径的不同。

(2)随着抗芯吸剂浓度的增加,复合材料剥离强 度逐渐下降,因此,为得到耐剥离性能较好的抗芯吸 PET/PVC,优选抗芯吸剂浓度为20g/L。结果表明, 得到的F-PET/PVC芯吸高度较PET/PVC降低了 94.29%,剥离强度下降约15.87%,降幅较小。

(3) 在湿热老化环境中,F-PET/PVC和PET/ PVC均呈现出两段式老化曲线。与PET/PVC相比, F-PET/PVC在老化过程中的吸水率较低。其中,第 一阶段的吸水率约为9.5%,第二阶段的吸水率最终 能达到11.0%。此外,湿热老化后,由于F-PET与 PVC间的交联作用,使得F-PET/PVC的剥离强度和 拉伸强度损失率明显低于PET/PVC,分别由7.41% 和3.61%下降为3.08%和0.48%,在一定程度上改 善了PET/PVC的耐湿热老化性能。

#### 参考文献

- [1] HUANG F, YUAN Y, JIANG Z, et al. Microstructures and properties of glass fiber reinforced PTFE composite substrates with laminated construction [J]. Materials Research Express, 2019, 6 (7):075305.
- [2] 李军,刘燕峰,倪洪江,等. 航空发动机用树脂基复合材料应用进展与发展趋势[J]. 材料工程,2022,50(6):49-60.
   LI J,LIU Y F,NI H J, et al. Application progress and development trend of resin matrix composites for aero engine[J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(6):49-60.
- [3] 陈一哲,赵越,王辉. 汽车领域纤维复合材料构件轻量化设计与 工艺研究进展[J]. 材料工程,2020,48(12):36-43.
   CHEN Y Z, ZHAO Y, WANG H. Research progress on lightweight design and technology of fiber reinforced plastics components in automobile industry[J]. Journal of Materials Engineering, 2020,48(12):36-43.
- [4] HUANG J K, YOUNG W B. The mechanical, hygral, and interfacial strength of continuous bamboo fiber reinforced epoxy composites[J]. Composites Part B, 2019, 166:272-283.
- [5] 吴瑞,李岩,于涛.不同种类纤维增强复合材料湿热老化性能对 比[J].复合材料学报,2022,39(9):4406-4419.
   WUR,LIY,YUT. Comparative study on the hygrothermal durability of different fiber reinforced composites [J]. Acta Materiae

Compositae Sinica, 2022, 39(9):4406-4419.

- [6] ASADI H, UHLEMANN J, STRANGHOENER N, et al. Tensile strength deterioration of PVC coated PET woven fabrics under single and multiplied artificial weathering impacts and cyclic loading [J]. Construction and Building Materials, 2022, 342:127843.
- [7] AMBROZIAK A, KŁOSOWSKI P. Mechanical properties for preliminary design of structures made from PVC coated fabric [J]. Construction and Building Materials, 2014, 50:74-81.
- [8] 普丹丹,周涵,普庆. 织物改性处理对涤纶织物/PVC复合材料吸水性能及热性能的影响[J]. 丝绸,2022,59(3):28-32.
  PU D D, ZHOU H, PU Q. Influences of fabric modification treatment on water absorption and thermal properties of polyester fabric/PVC composites[J]. Journal of Silk,2022,59(3):28-32.
- [9] WANG Y, ZHU W, WAN B, et al. Hygrothermal ageing behavior and mechanism of carbon nanofibers modified flax fiber-reinforced epoxy laminates[J]. Composites Part A, 2021, 140:106142.
- [10] 解英,吴宏武.表面处理方法对植物纤维增强高分子基复合材料性能的影响评述[J].化工进展,2010,29(7):1256-1262.
   XIE Y,WU H W. Influence of surface treatment on properties of vegetable fiber reinforced polymer composite[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2010,29(7):1256-1262.
- [11] 齐鹏飞.类"水泥-沙子"的APEI-GO多尺度结构对碳纤维复材 界面耐高温性能/耐湿热行为的影响机制研究[D].北京:北京 化工大学,2020.

QI P F. Study on the effect of "stone-and-cement" nanostructured APEI-GO interphase on the interfacial performance at elevated temperature and the hydrothermal behavior of carbon fiber composite [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.

- [12] KUSHWAHA P K, KUMAR R. Influence of pre-impregnation treatment on bamboo reinforced epoxy/UPE resin composites[J]. Open Journal of Composite Materials, 2012, 2(4):139-141.
- [13] 肖迎红,汪信,陆路德,等.玻纤增强热塑性聚酯复合材料湿热 老化研究[J].工程塑料应用,2001(9):35-37.
  XIAOYH,WANGX,LULD,et al. Study on the hygrothermal ageing of glass fiber reinforced thermoplastic polyester composite
  [J]. Engineering Plastics Application,2001(9):35-37.
- [14] YANG B, ZHANG J, ZHOU L, et al. Effect of fiber surface modification on the lifetime of glass fiber reinforced polymerized cyclic butylene terephthalate composites in hygrothermal conditions[J]. Materials & Design, 2015, 85:14-23.
- [15] 沈伟.抗芯吸涤纶工业长丝的研制[J].石油化工技术经济, 2007(5):36-38.
   SHEN W. Preparation of anti-wicking polyester filament [J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2007(5):36-38.
- [16] 徐长亚,叶雪康,陈连星,等.现代建筑用PVC 膜结构复合材料 工艺研究[J]. 产业用纺织品,2008(6):37-39.
  XU C Y,YE X K, CHEN L X, et al. The discussion about modern structural use PVC membrane structure compound material craft[J]. Technical Textiles,2008(6):37-39.
- [17] 顾浩,韩杰,杨皓,等.防水整理剂的发展与应用现状[J].纺织导报,2019(4):20-26.
   GUH,HANJ,YANGH,et al. Development and application sta-

tus of water-proof agent[J]. China Textile Leader, 2019(4):20-26.

- [18] 郭娇,贺江平,张少伟.有机氟防水剂的合成与应用[J].印染助剂,2013,30(5):34-38.
  GUO J, HE J P, ZHANG S W. Synthesis and application of organic fluorine water proofing agent[J]. Textile Auxiliaries, 2013, 30(5):34-38.
- [19] 周少锋,张瑛,闫瑾,等.环氧/氟碳复合涂层的制备及其耐磨、防腐性能[J].武汉大学学报(理学版),2022,68(2):209-220.
  ZHOU S F, ZHANG Y, YAN J, et al. Preparation of epoxy/fluorocarbon composite coating and its wear-resisting and anti-corrosion performance[J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition),2022,68(2):209-220.
- [20] 王丽莉.结构参数对丙纶纱线及织物芯吸性能影响的研究[D].
   天津:天津工业大学,2017.
   WANG L L. Study on the influence of structural parameters on the wicking properties of polypropylene yarns and fabric [D].
   Tianjin:Tiangong University,2017.
- [21] 范菲,齐宏进. 织物孔径特性与织物结构及芯吸性能的关系
  [J]. 纺织学报,2007,28(7):38-41.
  FAN F, QI H J. Relationship between capillary properties and configurations and wicking capability of fabric[J]. Journal of Textile Research,2007,28(7):38-41.
- [22] PU D, LIU F, DONG Y, et al. Interfacial adhesion and mechanical properties of PET fabric/PVC composites enhanced by SiO<sub>2</sub>/ tributyl citrate hybrid sizing[J]. Nanomaterials, 2018,8(11):898.

- [23] 普丹丹,张富豪.涤纶织物/PVC复合材料的动态机械性能及其 在界面评价中的应用[J]. 丝绸,2021,58(10):18-22.
  PU D D,ZHANG F H. Dynamic mechanical properties of polyester fabric/PVC composites and their applications in interface evaluation[J]. Journal of Silk,2021,58(10):18-22.
- [24] HAMMICHE D, BOUKERROU A, DJIDJELLI H, et al. Hydrothermal ageing of alfa fiber reinforced polyvinyl chloride composites[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47: 293-300.
- [25] 滕谋勇,张文东,姜传飞,等. 硅烷交联 PVC 的制备及性能[J]. 塑料助剂,2008(6):34-38.
  TENG M Y, ZHANG W D, JIANG C F, et al. Preparation of cross-linking PVC and its performance [J]. Plastics Additives, 2008(6):34-38.
  [26] 邓天翔,许利娜,李守海,等. PVC 接枝改性及交联改性方法研
- 第二人類, 四利期, 子引海, 子引海, 子子VC接收以住及又获良住方法研究进展[J]. 中国塑料, 2022, 36(5):140-148.
  DENG T X, XU L N, LI S H, et al. Research progress in grafting and crosslinking modification of PVC[J]. China Plastics, 2022, 36 (5):140-148.

收稿日期:2022-11-16;修订日期:2023-04-16

通讯作者:韩建(1963—),男,教授,博士,主要从事高性能产业用纺织 材料、纺织复合材料方面的研究,联系地址:浙江省杭州市钱塘区浙江 理工大学纺织科学与工程学院(310018),E-mail:jianhan88@sina.cn

(本文责编:解 宏)

# 2023年度表彰名单

## 《材料工程》2022年高被引论文

序号	论	文作者	论文名称	年卷期
1	谢博尧 张纪梅 朱海彬 张丽萍	郝帅帅 毕明刚	层状双氢氧化物析氧催化剂的研究进展	2020,48(1):1-9
2	党阿磊 方成林 李铁虎 李 昊	赵曌赵廷凯	新型二维纳米材料 MXene 的制备及在储能领域 的应用进展	2020,48(4):1-14
3	王 霞 王 辉 周雯洁	侯丽蒋欢	超疏水防腐蚀涂层的研究进展	2020,48(6):73-81
4	冯志海 师建军 梁 馨 匡松连	孔 磊 罗丽娟	航天飞行器热防护系统低密度烧蚀防热材料研究 进展	2020,48(8):14-24
5	包建文 钟翔屿 李伟东 石峰晖 常海峰	张代军 彭公秋 李 晔 姚 锋	国产高强中模碳纤维及其增强高韧性树脂基复合 材料研究进展	2020,48(8):33-48
6	肇 研 刘寒松		连续纤维增强高性能热塑性树脂基复合材料的制 备与应用	2020,48(8):49-61
7	陈利焦伟	王心淼 刘俊岭	三维机织复合材料力学性能研究进展	2020,48(8):62-72
8	段晓鸽 江海涛 李 萧	米振莉 王丽丽	轧制方式对 6016 铝合金薄板组织和塑性各向异 性的影响	2020,48(8):134-141
9	刘 雨 陈张伟		陶瓷光固化 3D 打印技术研究进展	2020,48(9):1-12
10	马绪强 苏正涛		民用航空发动机树脂基复合材料应用进展	2020,48(10):48-59
11	陈一哲赵越	王辉	汽车领域纤维复合材料构件轻量化设计与工艺研 究进展	2020,48(12):36-43
12	刘 园 崔 岩 杨 越	郭开金 曹雷刚	高导热金刚石 / 铝复合材料的研究进展	2020,48(12):44-52
13	陈广兴 张勇伟 李红英 赵明纯	许晓嫦 徐 琛	循环热处理对 1Cr-0.5Mo 钢碳化物演变和冲击韧 性的影响	2020,48(12):135-140
14	张舒研 高洋洋 王立忠	张志彬 梁秀兵	高熵非晶合金耐腐蚀性能研究进展	2021,49(1):44-54
15	滕凌虹 曹伟伟	朱波秦溶蔓	纤维增强热塑性树脂预浸料的制备工艺及研究 进展	2021,49(2):42-53
16	孙大翔 董 宇	叶凌英 唐建国	形变热处理工艺对 2519A 铝合金动态变形行为的 影响	2021,49(2):79-87
17	高玉魁		负泊松比超材料和结构	2021,49(5):38-47
18	李 波 李圣鑫 熊光耀 沈明学	张执南 张 坚	热氧老化作用对丁腈橡胶力学性能和摩擦学行为 的影响	2021,49(5):114-121
// +-+ \/\	〒4日\\ // 於広		曹腊梅 陈礼清 陈张伟 程江波 淡振华 郭跃峰	○ 韩远飞 胡茂良 黄 英 □ 云言招 任维彬 万 至

《材料工程》《航空材料学报》 2023 年优秀审稿专家

> 《材料工程》《航空材料学报》2023年编辑部特别奖 马青松 熊华平 熊需海 杨 凯 张学军 祝国梁

宋仁国 汪长征 王成国 王 迪 王继刚 王小健 徐樑华 杨文超 伊 浩

#### 选评办法

① 2022 年度核心高被引论文(2020~2021 年度发表论文)依据中国科学技术信息研究所 2023 年度发布的论文引用数据。

衣海龙 张宝艳 郑士建

- ② 优秀审稿专家根据审稿专家在 2023 年度为《材料工程》《航空材料学报》审稿的数量和质量综合选评。
- ③ 编辑部特别奖授予热心协助编辑部工作和期刊影响力提升的专家学者。

### 《材料工程》编辑委员会

名 誉	主	任	陈祥宝					
主		任	杨晖					
副	Ē	任	李园春	陈 刚	吴文生			
顾 问	委	员	(以姓氏笔	画为序)				
			才鸿年	王玉忠	尹泽勇	邢丽英	向 巧	刘大响
			刘正东	刘忠范	孙晋良	杜善义	李 卫	冷劲松
			张平祥	张立同	张联盟	陈 光	周 廉	单忠德
			赵振业	黄伯云	韩杰才	潘复生	薛其坤	魏炳波
委		员	(以姓氏笔	画为序)				
			马朝利	卢一平	朱怡超	刘兴江	刘雪峰	李 红
			李 垚	李海涛	张少平	张代军	张国庆	张宝艳
			张政军	张新全	陈张伟	郑玉峰	赵志国	祝世哲
			姚俊臣	骆宇时	徐友良	徐樑华	郭广平	黄 旭
			黄清江	曹文斌	梁秀兵	董世运	熊华平	
主		编	戴圣龙					
副	Ē	编	李兴无	陆峰				
执行副	间主	编	王俊丽	赵淼				
编辑音	羽 成	员	解 宏	寇凤梅	王 晶	齐书涵	高 磊	徐永祥
			辛玉婷	曹茂生	张宝玲			

材料工程

(月刊) (1956年创刊) 2024年2月 第52卷 第2期

#### JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING

( Mor	thly)	(Since 1956)
Vol. 52	No. 2	February 2024

主	管	中国航空发动机集团有限公司	Competent Authority: Aero Engine Corporation of
主	办	中国航发北京航空材料研究院	China
编辑出	岀版	《材料工程》编辑部	Sponsor: AECC Beijing Institute of Aeronautical
主	编	戴圣龙	Materials
发	行	《材料工程》编辑部	Editor & Publisher: Journal of Materials Engineering
₩ +批	ŧŀ	北京 81 信箱 44 分箱(100095)	Editor-in-Chief:DAI Shenglong
一	╨		Address: P. O. Box 81-44, Beijing 100095, China
电	话	010 - 62496276	Tel:+8610-62496276
传	真	010 - 62496289	Fax:+8610-62496289
电子信	盲箱	matereng@biam. ac. cn	E-mail:matereng@biam.ac.cn
XX	址	http://jme. biam. ac. cn	Website:http://jme.biam.ac.cn
印	刷	北京科信印刷有限公司	Printery: Beijing Kexin Printing Co., Ltd.