

1956年创刊

EI 收录期刊

中文核心期刊

ISSN 1001-4381

CODEN CAGOEW

材料工程

3 2024

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING

第52卷 | Vol.52



ISSN 1001-4381

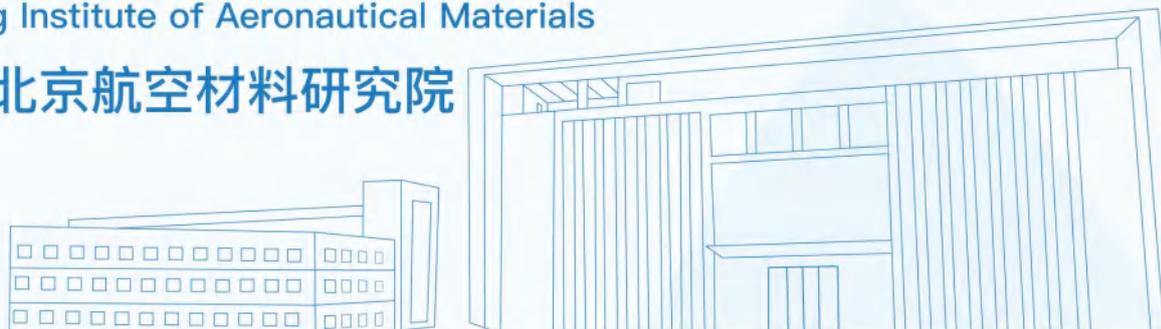


中国航发北京航空材料研究院 主办

AECC BIAM

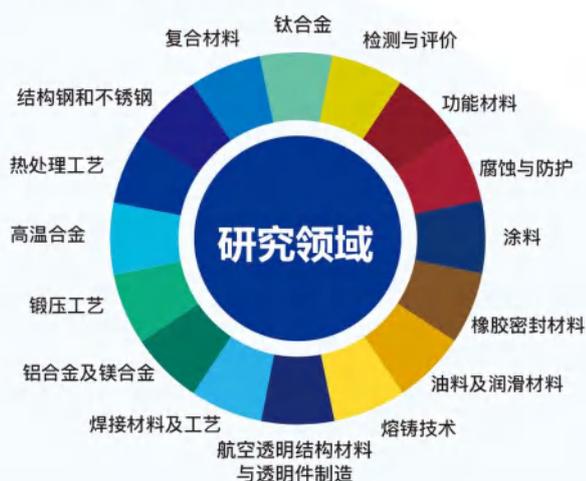
AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials

中国航发北京航空材料研究院



中国航发北京航空材料研究院(中国航发航材院)成立于1956年,是我国“一五”计划156个重点建设项目之一,是我国大型的材料工程研究中心,是全额拨款中央科研事业单位。

中国航发航材院是国内面向航空,从事航空先进材料应用基础研究、材料研制与应用技术研究、关键件研制交付以及型号应用的综合性科研机构,是我国国防科技工业领域高水平材料研究发展中心,是国家科技创新体系和国防科技创新体系的重要组成部分。



经过60多年的发展,中国航发航材院已形成涉及17个领域近70个专业,覆盖金属材料、非金属材料、复合材料和前沿新材料、智能制造、材料性能检测、表征与评价,以及提供标准化、失效分析和材料数据库等行业服务的综合性科研机构,拥有9个国家级和14个省部级重点实验室和中心、4条国家级生产示范线、6个海外联合研究中心、7个行业服务平台和多家控股公司,培养产生了4位院士。中国航发航材院致力于为客户提供从材料设计、选材、制造到检测、维修的一体化材料解决方案。

AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials (AECC BIAM) was founded in 1956, is one of 156 key construction projects during “the First Five-year Plan” in China. AECC BIAM is one of the largest materials and engineering research center, and is a central scientific and technical research institution fully funded by the State.

AECC BIAM is a comprehensive scientific research institution in China, facing aviation, engaged in application fundamental research of aeronautical advanced materials, development and application technology research of materials, development and delivery of key components and the application in aircrafts. It is a high level materials research and development center serving science and technology industry of national defense, and is the important component of national science technology innovation system and national defense science and technology innovation system.

After more than 60 years of development, AECC BIAM now grows into a comprehensive scientific research institution, which covers 17 fields with nearly 70 majors, including metallic materials, non-metallic materials, composites and other frontier materials, intelligent manufacturing, material properties inspection, characterization and evaluation, and can provide professional services such as standardization, failure analysis and materials database. AECC BIAM owns 9 national level and 14 provincial and ministerial level laboratories and centers, 4 national production demonstration lines, 6 overseas joint research centers, 7 industry service platforms, several holding companies, and has trained 4 academicians. AECC BIAM is dedicated to providing customers with an integrated material solution from materials design, selection and manufacturing to inspection and maintenance.

2024 年第 52 卷第 3 期 (总第 490 期)

目 次

综 述

先驱体转化法制备含异质元素碳化硅纤维的研究进展

..... 吴 爽, 苟燕子, 王永寿, 宋曲之, 徐娜娜, 韩 成, 王应德 (1)

取向硅钢常化及其对二次再结晶影响的研究进展 杨伟阳, 黎先浩, 于海彬, 庞炜光, 罗海文 (12)

MCrAlY 金属黏结层高温失效行为研究进展

..... 刘佳琪, 王超会, 林 蔚, 由 园, 程伟东, 董美伶, 王 铀, 王宇航, 朱忠宇, 刘金泉 (22)

研究论文

激光增材制造高温合金原位增强钛合金复合材料的组织与力学性能

..... 朱幼宇, 任德春, 雷 波, 姜沐池, 杨兴远, 刘 意, 蔡雨升, 吉海滨, 雷家峰 (33)

碳基复合材料双极板真空浸渍制备工艺 詹梓泽, 郑俊生, 樊润林, 姚东梅, 陈 静, 明平文 (44)

Er₂SiO₅ 纳米粉体的并流共沉淀法合成 佟永乐, 王雅雷, 刘 蓉, 刘怀菲, 武囡囡, 程慧聪 (52)

激光选区熔化 TC4 合金的高周疲劳行为 武亮亮, 许瑞达, 焦泽辉, 于慧臣 (61)

Inconel718 合金激光熔覆 Co/TiN 复合涂层摩擦学及氧化行为

..... 庄宿国, 贺泊铭, 刘秀波, 张飞志, 张诗怡, 刘志远 (71)

PBAT 含量对 PLA 基可降解共混切片及复合熔喷非织造布性能的影响

..... 和玉光, 郝思嘉, 田俊鹏, 杨 程 (82)

聚碳酸酯挤压形变力学行为有限元模拟

..... 王博伦, 王 韬, 霍钟祺, 孙琦伟, 李茂源, 张 云, 陈宇宏, 颜 悦 (90)

球磨时间对 Ti-13Nb-5Sn 牙科合金耐蚀与耐磨性能的影响

..... 颀芳霞, 陆东兴, 黄家兵, 张文成, 孙琪超, 何雪明 (100)

超疏水还原氧化石墨烯/聚氨酯复合海绵的制备及其传感性能

..... 张双红, 刘 娇, 欧子敬, 刘 恋, 孔 纲, 朱建康, 李 爽 (109)

Ta 含量对 ZrTiNbAl 系合金钝化膜形成机制和耐腐蚀性的影响

..... 李淑雯, 张 洋, 马亚玺, 戴鹏飞, 张中武 (117)

热处理对 Mg-12Y-1Al 合金组织及性能的影响

..... 聂敬敬, 潘 玥, 袁 杏, 夏先朝, 孙京丽, 李扬欣, 应 韬, 肖 旅 (129)

2319 铝合金电弧增材制造归一化评价 吕飞阅, 王磊磊, 窦志威, 刘圣心, 杜铭箴, 高川云, 占小红 (137)

ER5356 焊丝用于 7075 铝合金 MIG 焊接头热处理性能 王晨阳, 刘 骁, 李小平, 朱 彬 (149)

冷轧压下率对高强无取向电工钢变形组织和磁性能的影响

..... 吴 硕, 贾 涓, 宋新莉, 程朝阳, 吴 隽, 刘 静 (158)

螯合剂辅助法制备镁合金表面 Mg-Al LDHs 膜及其耐蚀性 王乘风, 杜小青, 陈东初, 魏红阳, 王梅丰 (166)

表面涂覆提升氧化铝材料的冲压机械强度 陈志强, 罗玉宏, 梁竞华, 刘梦然, 王 青, 董啸天 (176)

Fe 对 Ni-Mn-Ga 合金微丝形状记忆效应的影响 刘艳芬, 李 爽, 郎子锐, 马梓轩, 刘晓华 (182)

碳布用于锂离子电池三维一体化柔性正极的可行性研究 闫时建, 郭 锦, 同 阳, 今西诚之 (192)

封面照片: 激光选区熔化 TC4 合金的高周疲劳行为(见武亮亮等论文, 第 67 页图 9)

责任编辑 解 宏

CONTENTS

REVIEW

- Research progress in preparation of polymer-derived SiC fibers containing hetero elements
.....WU Shuang, GOU Yanzi, WANG Yongshou, SONG Quzhi, XU Nana, HAN Cheng, WANG Yingde (1)
- Research progress in normalizing of grain-oriented silicon steel and effect on secondary recrystallization
..... YANG Weiyang, LI Xianhao, YU Haibin, PANG Weiguang, LUO Haiwen (12)
- Research progress in high-temperature failure behavior of MCrAlY metal bond-coat
.....LIU Jiaqi, WANG Chaohui, LIN Wei, YOU Yuan, CHENG Weidong, DONG Meiling,
WANG You, WANG Yuhang, ZHU Zhongyu, LIU Jinquan (22)

RESEARCH ARTICLE

- Microstructure and mechanical properties of superalloy *in-situ* reinforced titanium alloy composites by laser additive manufacturingZHU Youyu, REN Dechun, LEI Bo, JIANG Muchi, YANG Xingyuan, LIU Yi, CAI Yusheng, JI Haibin, LEI Jiafeng (33)
- Preparation process of graphite-based composite bipolar plate by vacuum impregnation
.....ZHAN Zize, ZHENG Junsheng, FAN Runlin, YAO Dongmei, CHEN Jing, MING Pingwen (44)
- Synthesis of Er₂SiO₅ nano powders by cocurrent coprecipitation
.....TONG Yongle, WANG Yalei, LIU Rong, LIU Huaifei, WU Nannan, CHENG Huicong (52)
- High cycle fatigue behavior of selective laser melting TC4 alloy
.....WU Liangliang, XU Ruida, JIAO Zehui, YU Huichen (61)
- Tribological and oxidation behaviors of TiN/Co composite coatings on Inconel718 alloy by laser cladding
.....ZHUANG Suguo, HE Boming, LIU Xiubo, ZHANG Feizhi, ZHANG Shiyi, LIU Zhiyuan (71)
- Effect of PBAT content on performance of PLA based degradable blend slice and composite meltblown nonwovensHE Yuguang, HAO Sijia, TIAN Junpeng, YANG Cheng (82)
- Finite element simulation on mechanical behavior of press-induced deformation of polycarbonate
.....WANG Bolun, WANG Tao, HUO Zhongqi, SUN Qiwei, LI Maoyuan, ZHANG Yun, CHEN Yuhong, YAN Yue (90)
- Effect of ball milling time on corrosion and wear resistance of Ti-13Nb-5Sn dental alloys
.....XIE Fangxia, LU Dongxing, HUANG Jiabing, ZHANG Wencheng, SUN Qichao, HE Xueming (100)
- Preparation and sensing performance of superhydrophobic reduced graphene oxide/polyurethane composite spongeZHANG Shuanghong, LIU Jiao, OU Zijing, LIU Lian, KONG Gang, ZHU Jiankang, LI Shuang (109)
- Effect of Ta content on formation mechanism of passivation film and corrosion resistance in ZrTiNbAl-system alloyLI Shuwen, ZHANG Yang, MA Yaxi, DAI Pengfei, ZHANG Zhongwu (117)
- Effect of heat treatment on microstructure and properties of Mg-12Y-1Al alloy
.....NIE Jingjing, PAN Yue, YUAN Xing, XIA Xianchao, SUN Jingli, LI Yangxin, YING Tao, XIAO Lyu (129)
- Normalized evaluation for wire arc additive manufacturing of 2319 aluminum alloy
.....LYU Feiyue, WANG Leilei, DOU Zhiwei, LIU Shengxin, DU Mingzhen, GAO Chuanyun, ZHAN Xiaohong (137)
- Heat treatment performance of ER5356 welding wire for MIG welding joint of 7075 aluminum alloy
.....WANG Chenyang, LIU Xiao, LI Xiaoping, ZHU Bin (149)
- Effect of cold rolling reduction rate on deformation microstructure and magnetic properties of high strength non-oriented electrical steelWU Shuo, JIA Juan, SONG Xinli, CHENG Zhaoyang, WU Jun, LIU Jing (158)
- Corrosion resistance of Mg-Al LDHs film on magnesium alloy surface by chelating agent-assisted method
.....WANG Chengfeng, DU Xiaoqing, CHEN Dongchu, WEI Hongyang, WANG Meifeng (166)
- Impulse mechanical strength improvement of alumina by surface coating
.....CHEN Zhiqiang, LUO Yuhong, LIANG Jinghua, LIU Mengran, WANG Qing, DONG Xiaotian (176)
- Influence of Fe on shape memory effect of Ni-Mn-Ga alloy microwire
.....LIU Yanfen, LI Shuang, LANG Zirui, MA Zixuan, LIU Xiaohua (182)
- Feasibility study of carbon cloth for 3D integrated flexible cathode of lithium-ion battery
.....YAN Shijian, GUO Jin, TONG Yang, IMANISHI Nobuyuki (192)

引用格式: 吴爽, 苟燕子, 王永寿, 等. 先驱体转化法制备含异质元素碳化硅纤维的研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 1-11.
WU Shuang, GOU Yanzi, WANG Yongshou, et al. Research progress in preparation of polymer-derived SiC fibers containing hetero elements[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 1-11.

先驱体转化法制备含异质元素碳化硅纤维的研究进展

Research progress in preparation of polymer-derived SiC fibers containing hetero elements

吴爽, 苟燕子*, 王永寿, 宋曲之, 徐娜娜, 韩成, 王应德*
(国防科技大学空天科学学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

WU Shuang, GOU Yanzi*, WANG Yongshou, SONG Quzhi,
XU Nana, HAN Cheng, WANG Yingde*

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites
Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National
University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 连续 SiC 纤维及其复合材料以其优异的耐高温、抗氧化以及机械性能在航空航天以及核领域有着广泛的应用前景。先驱体转化法已成为制备连续 SiC 纤维最重要的方法。特定异质元素的引入可以有效改善 SiC 纤维的性能。本文结合我们团队近 40 年在先驱体转化法制备高性能 SiC 纤维领域的相关工作, 首先综述了异质元素的引入方式, 主要包括物理共混和化学改性; 从提高先驱体的陶瓷产率、促进纤维烧结致密化, 提高 SiC 纤维的耐高温性能以及拓展 SiC 纤维的功能化应用等方面阐述了异质元素的作用和机理; 然后分别介绍了国内外含 Ti、Al、Zr、Fe、B 以及难熔金属 (Hf、Ta、Nb) 等含异质元素 SiC 纤维的组成、结构与性能以及发展现状, 最后对陶瓷先驱体体系构建、异质元素种类含量与纤维性能构效关系研究、以及纤维工程化应用等研究方向进行了展望。

关键词: 先驱体转化法; 碳化硅纤维; 异质元素; 作用机理

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000128

中图分类号: TQ343.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0001-11

Abstract: Continuous SiC fibers reinforced SiC ceramic matrix composites have wide applications in the aerospace and nuclear fields owing to their excellent high-temperature resistance, good oxidation resistance and mechanical properties. The precursor-derived method has been the most important method for preparing continuous SiC fibers. The introduction of specific hetero elements could effectively improve properties of SiC fibers. Based on the research work on precursor-derived SiC fibers of high performance carried out by our group in the past forty years, this review firstly summarizes the addition methods of hetero elements, mainly including physical blending or chemical modification methods; The role and mechanism of hetero elements have been elucidated from several aspects: increasing the ceramic yield of the precursor, facilitating densification during sintering of the precursor-derived SiC fibers, improving high-temperature resistance of the final SiC fibers, and generating functions of SiC fibers; The composition, microstructure, properties, and developmental status of SiC fibers containing hetero elements, such as Ti, Al, Zr, Fe, B, as well as refractory metals (Hf, Ta, Nb), have been introduced. Furthermore, future research in the development of precursor systems, quantitative study of the relationship between the types and contents of hetero elements and properties of derived fibers, as well as engineering applications of the precursor-derived SiC fibers, has been prospected.

Key words: precursor-derived method; SiC fiber; hetero element; mechanism

先驱体转化法是以有机聚合物为先驱体,利用其可溶或可熔等特性成型后,在一定的气氛和压力下热解无机化处理后获得目标陶瓷产物的方法^[1-2]。先驱体转化法主要优势包括^[3-7]:先驱体转化制备陶瓷材料的温度较低;利用有机物易于纯化的特点可制得纯度较高的陶瓷材料;通过合成具有不同元素组成的先驱体可制得多元复相陶瓷;易于制得纤维、薄膜等低维陶瓷材料。1975年,Yajima等^[8]以聚碳硅烷(polycarbosilane,PCS)为先驱体成功制备出SiC纤维,使得工业化生产SiC纤维成为可能。随后,SiC纤维及其复合材料以其耐高温、抗氧化、耐腐蚀和抗辐照等一系列优异的性能成为航空航天以及核领域的关键材料^[9-13]。但是随着国防工业的不断发展,对于SiC纤维也提出了更高性能的要求。

虽然SiC晶体的耐温性能可达2600℃以上,但是以PCS为先驱体制备的第一代SiC纤维实际使用温度只有1200℃左右,主要原因在于SiC纤维不是由纯 β -SiC相组成,而是具有较高的杂质氧含量(10%(质量分数,下同)以上)和碳含量(C/Si原子比约为1.3)^[14-15]。通过改进工艺,利用电子束辐照交联来降低氧含量以及通过加氢烧成来除去多余碳,获得以日本Hi-Nicalon S型号

为代表的近化学计量比的第三代SiC纤维,但此种方式成本较高,而且当热处理温度大于1500℃时,仍然无法避免高温下纤维中 β -SiC晶粒长大粗化带来的纤维力学性能下降,因此无法满足更高温度服役环境的使用要求^[15-17]。40多年以来,各国研究者在改进Yajima法的基础上,开始以物理或者化学掺杂的方式将异质元素引入PCS先驱体中以获得性能更为优异的SiC纤维。先驱体转化法制备含异质元素的SiC纤维已然成为当今高性能SiC陶瓷材料研究的主要方向之一,本文对于异质元素在先驱体转化法制备SiC纤维过程中的作用进行了总结,同时介绍了国内外含异质元素SiC纤维的发展现状,并对SiC纤维未来的发展方向进行了展望。

1 异质元素的引入方式

根据异质元素引入到SiC纤维先驱体的方式,可分为物理共混和化学改性。将含有异质元素的先驱体进行熔融纺丝、不熔化处理、高温烧成(包括预烧和终烧)等工艺处理,制备出含异质元素的SiC纤维,如图1所示。值得注意的是,也可以通过气固反应将异质元素引入SiC纤维中。

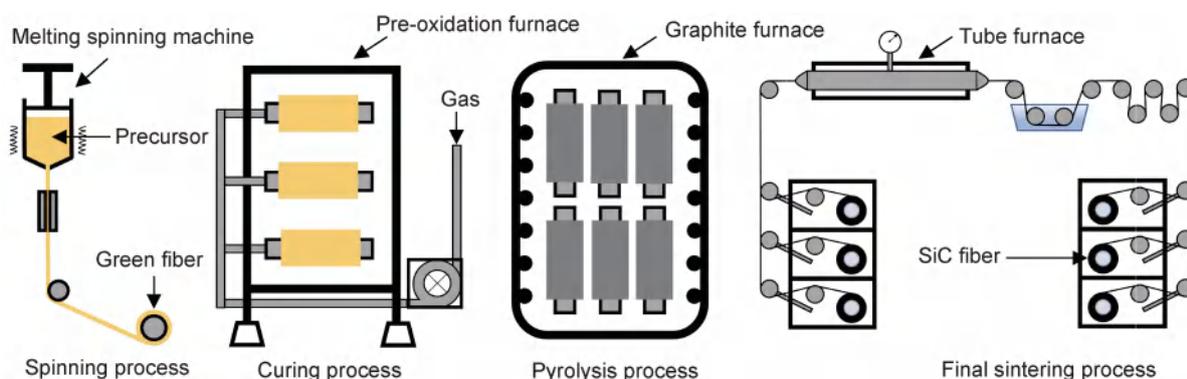


图1 先驱体转化法制备SiC纤维的工艺流程

Fig. 1 Process of fabricating precursor-derived SiC fiber

1.1 物理共混

物理共混一般是通过超声分散的方式将微纳尺寸的金属单质均匀分散在PCS中,再通过一系列热处理工艺得到掺杂金属元素的SiC纤维。该方法操作简单,成分可调控。王军研究团队^[18-22]制备了直接掺杂Fe,Co,Ni,Ti等金属纳米颗粒的SiC纤维,具有较好的力学性能,电阻率可调控。但同时,由于纳米金属活性较高、容易团聚,金属纳米颗粒的体积分数越高越难分散,且熔融纺丝时容易在原纤维表面和内部造成损伤和缺陷,从而导致SiC纤维强度下降。此外,金属微粒的引入也会造成纺丝困难,纺出原纤维直径较

粗,进而降低SiC纤维强度。目前,该方法多应用于块体陶瓷先驱体的制备。

1.2 化学改性

化学改性是指通过含有异质元素的化合物与PCS等先驱体之间发生化学反应,通过对Si-C聚合物进行化学修饰引入金属元素,从而获得含有目标异质元素的陶瓷先驱体,进而制备出含有异质元素的SiC纤维。相比于物理共混,化学改性可有效避免物理共混法中异质元素难分散、易团聚等缺点,使异质元素在先驱体中实现原子级分散,有利于制备细直径的陶瓷纤维。化学改性法是制备含异质元素SiC先驱体较

为成熟的方法,也是目前唯一能实现连续 SiC 基复相陶瓷纤维制备的方法。但是在化学改性的过程中,可能存在副反应,同时化学改性改变了先驱体的分子结构,可能会导致纺丝性能下降。

1.3 气固反应法

与直接在前驱体中掺杂异质元素的路线不同,气固反应一般是在纤维不熔化或者烧成阶段,通过气体的扩散或与纤维直接反应,将异质元素引入到纤维中。该方法也被应用于 SiC 纤维的制备,例如,利用活性碳纤维为碳源、SiO 为硅源进行反应就能得到 SiC 纤维,但是制备出的 SiC 纤维质量较差^[23-24]。目前,这种方式较多应用于 SiCN 等透波纤维的制备^[25-26]。对于 SiC 纤维,通过含 B, N 气体的引入,可在纤维表面形成涂层达到调控纤维电阻率的作用^[27-29]。

2 异质元素的作用

2.1 改善先驱体的性能

在 PCS 转化为 SiC 纤维的过程中,会发生一系列复杂的物理化学变化,包括分子重排、分子间的交联、C—H 及 C—C 键的断裂等,氢气、甲烷等小分子气体逸出,最终留下陶瓷产物^[30]。减少逸出气体的质量或提高聚合物先驱体中金属异质元素的含量是提高陶瓷产率的两种途径。当金属异质元素引入先驱体后,往往也会增加先驱体分子的交联结构,而且高温有机-无机转变过程中会形成金属碳化物存在于陶瓷产物里,从而有效提高先驱体的陶瓷产率。利用低软化点聚碳硅烷(low-softening-point polycarbosilane, LPCS)和乙酰丙酮铝($\text{Al}(\text{AcAc})_3$)反应后得到的含金属铝元素的聚铝碳硅烷(polyaluminocarbosilane, PACS)先驱体,其陶瓷产率相比于原料 LPCS 有较大提高,且铝元素含量可控可调,有利于 SiC 纤维的制备^[31],不同 Al 含量的 PACS 在 N_2 中的热重曲线如图 2 所示。

2.2 有助烧结致密化

在无机化过程中,气体的逸出会在纤维中留下孔洞、裂纹等缺陷,导致纤维力学性能较差。而且,当热处理温度超过 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,还会使 SiC_xO_y 无定形相发生分解^[15-16,27]:



释放出的 SiO 和 CO 气体同样会使纤维变得疏松多孔。Ti, Zr, Al, B 等异质元素作为烧结助剂被引入 SiC 纤维中,可有效愈合 SiC 陶瓷纤维在高温下产生的孔洞等缺陷,从而提高 SiC 纤维的致密化程度。例如,

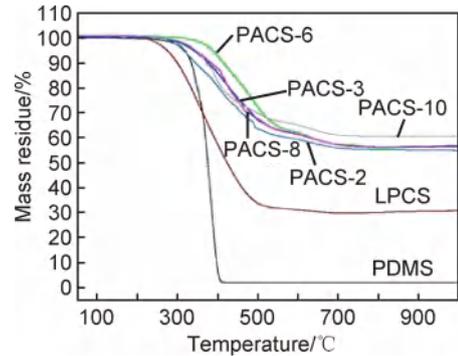


图 2 不同 Al 含量 PACS 在 N_2 中的热重曲线^[31]

Fig. 2 Thermogravimetric curves of the PACS precursors with different Al content under N_2 ^[31]

$1700\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 SiAlCO 纤维后在其晶界处可以看到明显 Al 元素的富集^[32]。在更高温度下, Al 元素向晶内扩散,以取代 Si 元素的形式固溶于 SiC 晶粒中^[33],从而达到致密化 SiC 纤维的目的。也有研究发现 B 元素在晶界处的富集,可以降低晶界能,有效促进纤维的致密化^[28,34]。另外,在纤维中添加均匀分布的 Fe 纳米颗粒,富铁颗粒在高温下具有高流动性,逐渐移动到 SiC 纤维表面并加速无定形 SiC_xO_y 相分解,从而促进 SiC 晶粒致密化生长^[35]。

2.3 改善纤维的耐温性

高耐温性是 SiC 纤维的一个重要特性,通过对 SiC 纤维的组成以及高温热处理结构演变分析,认为在高温下 SiC 纤维发生强度降低主要有两个原因^[15,36-38]:一是高温下无定形 SiC_xO_y 相的分解反应,如式(1),二是 β -SiC 晶粒的长大。这两个现象在高温处理过程中是同时发生的。因此,提高纤维的耐温性势必需要除去纤维中的无定形 SiC_xO_y 相以及抑制 β -SiC 高温下的析晶长大。对于前者,研究者通过减少氧的引入以减少 SiC_xO_y 相,再进一步除去多余碳,获得近化学计量比的 SiC 纤维,其惰性气氛中的耐温性可达 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ^[27]。但超过这一温度,热驱动力仍会使纤维晶粒长大,出现析晶现象,纤维强度降低。因此,研究者利用无定形相的分解除去多余 C, O, 利用前期引入的 Ti, Zr, Al, B 等异质元素促使 β -SiC 晶粒致密化, SiC 纤维的耐温性能提高到 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。图 3 为不同 SiC 纤维在氩气气氛中热处理后的强度变化,可以明显看到 Al 元素的引入有效提高 SiC 纤维的耐温性^[28,37,39-44]。此外,纤维中异质元素的引入不仅有助烧结致密,还能抑制 SiC 晶粒在高温下的生长。如 Ti, Zr, B 还可以在晶界处通过形成 TiB_2 , ZrB_2 等异质相,避免 SiC 晶粒在高温生长过程中的异常长大,从而提高 SiC 纤维的耐温性,如图 4 所示^[34,45]。

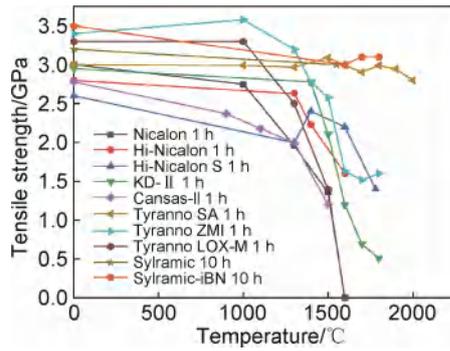


图3 不同SiC纤维在氩气气氛中的耐温性能^[28,37,39-44]

Fig. 3 Retained tensile strength of different SiC fibers after annealing under argon^[28,37,39-44]

2.4 拓展纤维的功能性

金属异质元素的引入可以在SiC纤维内部形成导电相,还会与Si反应生成金属化合物,使纤维中具有较多的游离碳,通过调控引入的金属元素含量,使得纤维的电阻率在 $10^{-1} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ 之间,可使SiC纤维具有一定的磁损耗,提高纤维的吸波性能^[18]。Gou等^[29]和Long等^[46]通过在氩气等不同气氛下制备了不同电阻率的纤维,通过控制N元素的引入量,进而达到调

控纤维电阻率的目的。

3 含异质元素SiC纤维的研究现状

自Yajima教授以PCS先驱体制备出SiC纤维之后,日本碳公司(Nippon Carbon)率先获得该技术专利权,发展了三代连续SiC纤维,日本宇部兴产公司(Ube)在先驱体中引入少量的Ti,Zr,Al等异质元素,制备出含有异质金属元素的SiC纤维^[15,47-48]。美国道康宁公司(Dow Corning)也发展出含Ti和B的高性能SiC纤维^[28]。在国内国防科技大学从20世纪80年代率先开始先驱体转化法制备SiC纤维的技术攻关,经过几十年的努力,建成了从先驱体合成到纤维烧成的完整实验线,生产的KD-II,KD-S,KD-SA等纤维达到国际同类产品水平。此外,厦门大学、苏州赛力菲、宁波众兴新材、福建立亚新材等科研机构和企业对SiC纤维的性能研究和工业化生产等方面亦做出了大量工作。表1^[15,27-28,41,49]是几种典型的含异质元素的SiC纤维的基本组成和性能,部分纤维已经实现商业化应用。

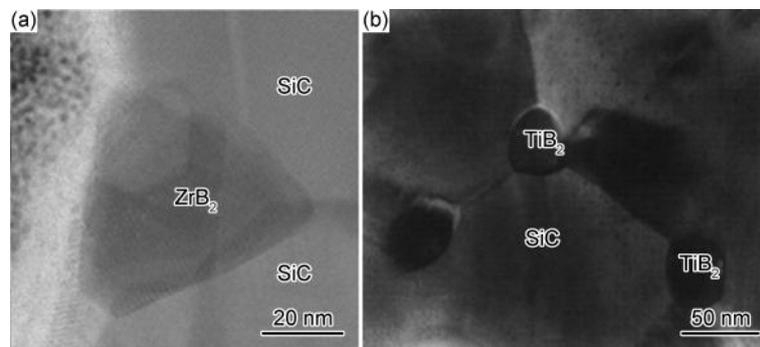


图4 SiC-ZrB₂纤维^[34](a)和Sylramic纤维^[45](b)的结构

Fig. 4 Microstructures of SiC-ZrB₂^[34](a) and Sylramic^[45](b) fibers

表1 几种典型的含异质元素连续SiC纤维的组成和性能^[15,27-28,41,49]

Table 1 Composition and properties of several typical continuous SiC fibers containing hetero-element^[15,27-28,41,49]

Fiber	Mass fraction/%								Crystalline size/nm	Tensile strength/GPa	Young's modulus/GPa	Diameter/ μm
	Si	C	O	N	Ti	Zr	Al	B				
Tyranno LOX-M	55.4	32.4	10.2	—	2	—	—	—	≈ 1	3.3	187	11
Tyranno ZMI	56.6	34.8	7.6	—	—	1	—	—	≈ 2	3.4	200	11
Tyranno SA3	68	32	—	—	—	—	0.6	—	≈ 200	2.9	375	7.5
KD-SA	67.8	30.5	0.35	—	—	—	<1	—	≈ 200	2.5	>350	10
Sylramic	67	29	0.8	0.4	2.1	—	—	2.3	≈ 100	3.2	400	10
Sylramic-iBN	65.09	28.80	0.41	1.47	2.14	—	—	2.06	≈ 100	3.5	400	10

3.1 含Ti纤维

在SiC纤维中引入Ti元素,既可以抑制SiC纤维

在高温下的晶粒长大,也可以改善纤维的吸波性能。

Ube公司以聚钛碳硅烷(PTCS)为先驱体推出的第一

代 SiC 纤维——Tyranno Lox-M 纤维。Tyranno Lox-M 采用空气交联, 具有较多的氧含量 (12.4%), 纤维平均晶粒尺寸为 1.7 nm^[50]。Tyranno Lox-E 采用电子束辐照, 氧含量降到 5%, 晶粒尺寸约为 5 nm^[51]。Tyranno Lox-M 和 Tyranno Lox-E 均具有良好的吸波特性和。但 Tyranno Lox-E 纤维由于生产成本较高, 并未实现商业化。宋永才等^[52-53]使用二苯基硅二醇 (Ph₂Si(OH)₂) 与钛酸四丁酯 (Ti(OBu)₄) 反应制备了一种有机硅钛氧烷, 然后将其和 PCS 进行反应制备了具有良好纺丝性与稳定性的 PTCS 先驱体, 制备含钛 SiC 纤维, 其中烧成温度为 1200 °C 时, 含钛 SiC 纤维性能达到最高值。王亦菲等^[54]直接采用 Ti(OBu)₄ 和低分子量聚硅烷 (LPS) 制备出不同含钛量的 PTCS, 制备出力学性能较好、电阻率为 10~10³ Ω·cm 的 Si-Ti-C-O 纤维。目前更多集中在先驱体的研究。

3.2 含 Zr 纤维

出于与含 Ti 纤维同样的思路, 同时考虑到 Zr 的配位数比 Ti 更高, Zr—O 键比 Ti—O 键更稳定, Ube 公司采用 Zr 元素代替 Ti 引入到 PCS 中, 合成了先驱体聚锆碳硅烷 (polyzirconocarbosilane, PZCS), 制备出含 Zr 的 SiC 纤维^[27,55]。由于 Tyranno ZM 和 Tyranno ZE 纤维是含 Zr 纤维的两种代表型纤维。其中 Tyranno ZM

纤维采用空气不熔化并实现了商业化生产, 氧含量约为 10%, 而 Tyranno ZE 纤维则采用电子束辐照不熔化, 氧含量约为 7.8%, 但没有商业化^[55-56]。两种纤维展现出比 Tyranno LoxM 纤维更好的耐高温性。

3.3 含 Al 纤维

在 SiC 纤维的发展过程中, 近化学计量比的 SiC 纤维表现出更好的耐高温性, 除了减少氧的引入, 另一个思路是通过无定形相的分解来除去多余的氧和碳, 但是势必也会留下疏松多孔的结构。由于 Al 是 SiC 粉末常见的烧结助剂, 因此 Al 元素被引入到 SiC 纤维中以实现 SiC 纤维的高温烧结致密化。Ube 公司用 Al (AcAc)₃ 与 PCS 反应得到了聚铝碳硅烷先驱体, 在高温下利用 SiC_xO_y 相分解和碳热还原反应除去多余的氧和碳, 得到耐高温性达到 2000 °C 的 Tyranno SA 纤维^[57], 其制备过程中的结构演变如图 5 所示^[58]。目前, Tyranno SA 纤维已发展出 Tyranno SA1, Tyranno SA3 和 Tyranno SA4 三个牌号^[59-60]。Tyranno SA1 纤维在芯部仍有 14% 的自由碳, Tyranno SA3 在组成上更接近于近化学计量比^[59]。相比于 Tyranno SA3 纤维, Tyranno SA4 纤维芯部具有更细的晶粒和更少的碳含量, 与更高的强度 (3.08 GPa) 和杨氏模量 (399 GPa) 以及更好的可编织性^[60]。

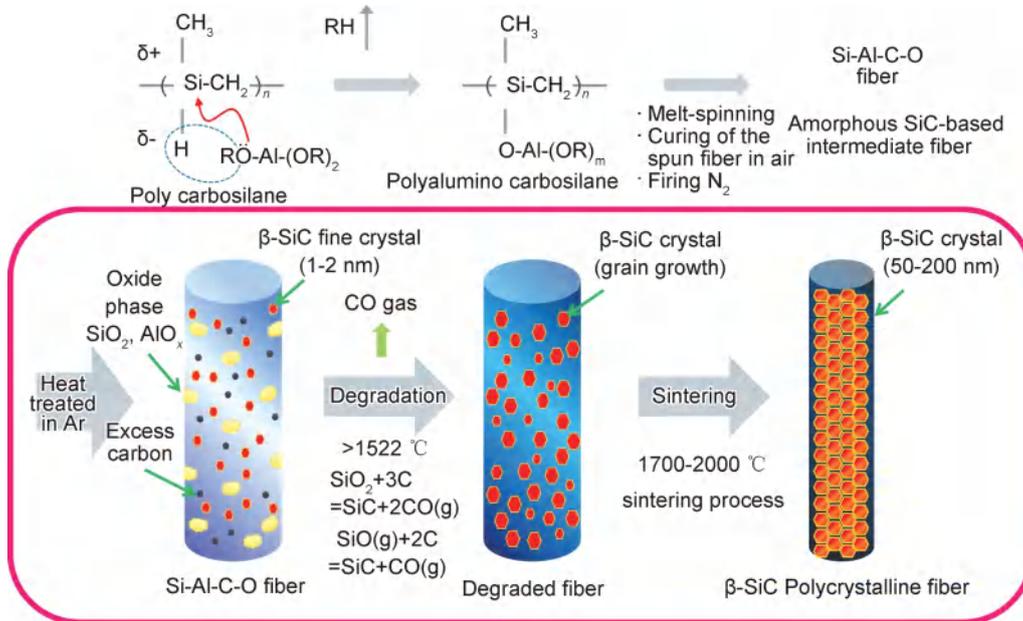


图 5 Tyranno SA 纤维的基本制备过程^[58]

Fig. 5 Fabrication process of Tyranno SA fiber^[58]

国内袁钦在余煜玺、郑春满、赵大方等^[61-65]团队研究的基础上, 采用三步工艺, 制备出晶粒彼此间结合较紧密的 SiC 纤维, 晶粒尺寸约 500 nm。但该纤维因不熔化过程引入的氧未能完全脱除残余碳, 纤维 C/Si 比为

1.28, 未实现近化学计量比的组成, 高温烧结致密化也没有实现。Gou 等^[41]以 PACS 为先驱体, 严格控制氧的引入, 突破了高温烧结致密化关键技术, 实现了高结晶近化学计量比 SiC 纤维 (命名为 KD-SA 纤维) 的制备,

晶粒尺寸在 200 nm 左右,如图 6 所示,达到 Tyranno SA 纤维同等水平。苟燕子研究团队等^[66-67]在此基础上对于

KD-SA 纤维的烧结过程致密化机理和耐温性进行了深入研究,为进一步改善 SiC 纤维的性能奠定基础。

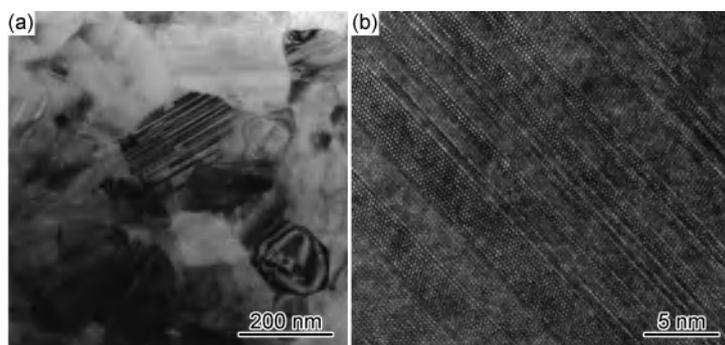


图 6 KD-SA 型 SiC 纤维的 TEM (a) 和 HRTEM (b) 照片^[41]

Fig. 6 TEM (a) and HRTEM (b) images of KD-SA fibers^[41]

3.4 含 Ti/B 纤维

基于烧结助剂的介绍制备高结晶 SiC 纤维的创新思维, Dow Corning 公司拓展了 Tyranno Lox-M 的制备方式,以 PTCS 为先驱体制备得到 C/Si 原子比为 1.01 的 Sylramic 纤维,纤维表现出优异的耐温性和抗蠕变性^[45,68-69]。目前这种纤维由 COI 陶瓷公司生产。美国国家航空航天局(NASA) Glenn 研究中心针对 Sylramic 纤维富 B 特性,将其在 N₂ 中高温处理后,在表面形成一层 BN 涂层,制得 Sylramic-iBN 纤维^[70],该纤

维的高温抗蠕变性能得到了进一步提升。在 Sylramic 纤维表面可见明显的 B₄C 和 TiB₂ 颗粒, Sylramic-iBN 纤维表面则由更加细小均匀的晶粒组成,如图 7 所示^[71]。NASA 在 2005 年^[72]进一步改进 Sylramic-iBN 的处理工艺,成功制备出 Super Sylramic-iBN 纤维,此纤维比 Sylramic-iBN 具有更高的热稳定性、抗蠕变性和高热导率。国内苟燕子研究团队^[73]采用类似的工艺初步制备出 Si-C-Ti-B 纤维,强度在 1.9 GPa 左右。

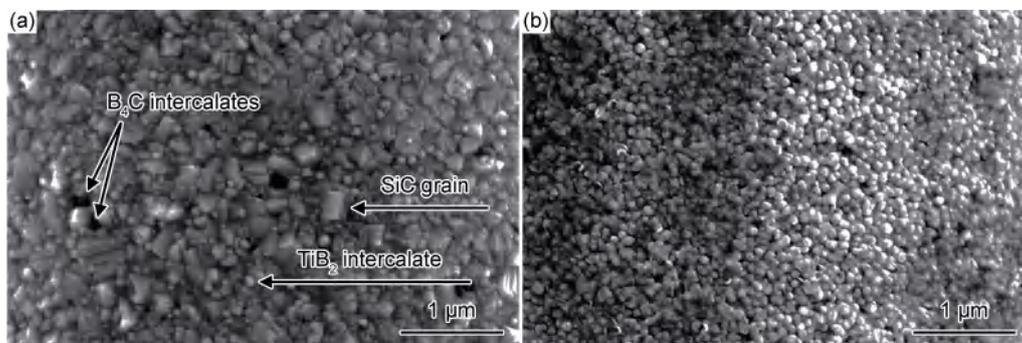


图 7 Sylramic (a) 和 Sylramic-iBN (b) 纤维表面的 SEM 图^[71]

Fig. 7 SEM images of the surface of the Sylramic (a) and Sylramic-iBN (b) fibers^[71]

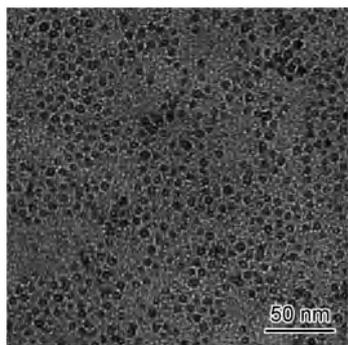
3.5 含 Fe 纤维

含磁性纳米金属的 SiC 纤维主要应用于结构吸波材料,王军等^[19]采用超声分散法将 Fe 纳米金属颗粒均匀分散于 PCS 中,所制备的 SiC 纤维电阻率可调控,但随着纳米金属粉的掺杂,金属纳米颗粒的体积分数越高, SiC 纤维强度越低。陈志彦等^[74]采用聚二甲基硅烷 (polydimethylsilane, PDMS) 和二茂铁合成聚铁碳硅烷 (polyferrocarbosilane, PFCS),突破了吸波纤维连续化生产的瓶颈,制得连续含 Fe 的 SiC 吸波纤维。Chen 等^[75]则采用不同的路径,以五羰基铁 (Fe(CO)₅) 为

铁源,克服了将 Fe 纳米颗粒在先驱体中团聚的问题,有效改善 Fe 在先驱体中的分散性,如图 8 所示,制备出含纳米 Fe 的细直径 SiC 纤维。Li 等^[76]对于含铁 SiC 纤维在高温下纤维结构演变规律进行了原位观察,进一步揭示了纤维中晶粒异常长大的机制。

3.6 含难熔金属的其他纤维

单相 SiC 陶瓷虽然具备优异的耐高温性能,但是其服役温度超过 2000 °C 时由于 Si 元素的逸出而导致纤维性能下降^[77]。困难熔金属 M (M=Zr, Hf, Ta, Nb 等) 碳化物、氮化物等具有较高的熔点,故难熔金属掺

图 8 干燥铁溶胶的 TEM 图^[75]Fig. 8 TEM micrograph of dried iron containing colloid^[75]

杂有望进一步提高 SiC 纤维的耐温性^[14]。前期,曹淑伟和牛加新等^[78-83]采用常压高温裂解法合成了含异质元素 M (Zr, Nb, Ta, Nb, Mo, Re) 的 PMCS 陶瓷先驱体,均具有良好的纺丝性能,制备出 Si-M-C-O 非晶纤维,耐高温抗氧化性能优于 Nicalon 纤维。虽然这些含难熔金属的碳化硅纤维表现出较为优异的性能,但是都属于第一代纤维,组成与结构仍需进一步优化,但后续并未见更多相关报道。近年来,研究人员开始着重研制含难熔金属的单源先驱体,用以制备含有目标异质元素的陶瓷先驱体。Tian 等^[84-85]以二氯二茂锆 (Cp_2ZrCl_2)、金属钠 (Na)、二氯二甲基硅烷 ($SiMe_2Cl_2$) 作为原料,在钠的脱氯作用下,通过催化重排聚合反应一步合成了 PZCS,制备出 ZrC-SiC 复相纤维。在此基础上,Zhang 等^[39]在纤维制备过程中的不熔化处理阶段采用辐照交联与化学气氛交联相结合的方法,制备出了 SiC-ZrB₂ 复相纤维,该纤维具有良好的抗蠕变和抗氧化性能。

3.7 含异质元素 SiC 微纳纤维

通过熔融纺丝制备的连续 SiC 纤维直径仍较粗 ($>5 \mu m$),主要应用于结构承载,而 SiC 纳米材料由于其纳米尺寸以及量子限域效应,在催化、传感、光致发光、储氢方面有着更为广泛的应用^[86-90]。Wang 等^[91]将先驱体转化法与静电纺丝相结合,以 PCS 为先驱体纺制出 SiC 微纳纤维,作为陶瓷纤维毡可应用于高温隔热领域。但是,以单一 PCS 先驱体纺制出的 SiC 微纳膜纤维强度不高,柔性较差,而异质元素的引入使得制备的 SiC 微纳纤维尺寸和形貌更易调控^[92-94]。同时,贵金属 Pd, Pt 等元素可以改变材料表面的费米能,并可直接和气体反应进行电子交换,将其引入 SiC 微纳纤维中,可以有效改变 SiC 纤维的电导特性,通过选择性表面吸附和促进表面化学反应,提高 SiC 微纳纤维对目标气体的选择性^[95-96]。此外,在 SiC 纤维负载 SnO₂ 等^[97]其他分级结构,也可以改善纤维的光催化活性。异质元素的引入极大扩展了先驱体转化法制备

微纳 SiC 纤维在传感、催化等能源方面的应用。

4 结束语

本文针对异质元素的引入方式、作用以及国内外含异质元素 SiC 纤维的发展现状进行了综述。Ti, Al, Zr, Fe, B 以及难熔金属 Hf, Ta 等异质元素的引入,在提高陶瓷产率、促进纤维致密、提高 SiC 纤维耐温性、改善 SiC 纤维的吸波性能等方面具有重要作用。异质元素的引入虽然在一定程度上可改善 SiC 纤维的综合性能。但是在含异质元素 SiC 纤维的研究中,仍存在以下问题:(1)目前含异质元素 SiC 纤维制备所使用的先驱体,仍主要局限于异质元素对聚碳硅烷等常规先驱体的化学改性进行制备,较为单一;(2)对于很多异质元素在纤维中的作用机理的研究仍不够深入,在异质元素的选择和先驱体的设计上,仍存在盲目性;(3)目前很多研究都停留在实验室阶段,未实现生产应用。

对于含异质元素 SiC 纤维的研究进行展望,可以从以下几个方面展开:(1)从分子设计出发,设计更多的含异质元素的 SiC 陶瓷先驱体体系,并在此基础上进行低成本先驱体的开发;(2)随着现代电镜显微技术、计算机处理技术等技术的发展,应对异质元素的作用机理和规律进行更加深入的研究,将异质元素的种类及含量与纤维的性能进行定量化联系,建立相关数据库,为异质元素的选择以及先驱体设计提供理论指导,使得含异质元素先驱体的选择与设计更加简单;(3)研究应考虑到实际应用需求,加强应用基础研究和工程化技术研究,在此基础上可将先驱体转化法与其他工艺相结合,制备更多结构功能一体的 SiC 纤维材料。

参考文献

- [1] 楚增勇,王军,宋永才,等.连续陶瓷纤维制备技术的研究进展[J].高科技纤维与应用,2004,29(2):39-45.
CHU Z Y, WANG J, SONG Y C, et al. Advances in processing techniques of continuous ceramic fibers[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2004, 29(2): 39-45.
- [2] 邵长伟,王小宙,王兵,等.陶瓷先驱体聚合物——聚碳硅烷[M].北京:科学出版社,2020.
SHAO C W, WANG X Z, WANG B, et al. Advanced preceramic polymers-polycarbosilanes[M]. Beijing: Science Press, 2020.
- [3] KOUSAALYA A B, ZENG X Y, KARAKAYA M, et al. Polymer-derived silicon oxycarbide ceramics as promising next-generation sustainable thermoelectrics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(3): 2236-2241.
- [4] REN Z, MUJIB S B, SINGH G. High-temperature properties

- and applications of Si-based polymer-derived ceramics: a review [J]. *Materials*, 2021, 14(3): 614.
- [5] YAO R Q, ZHENG Y N, LIAO L, et al. Surface oxidation behavior in air and O₂-H₂O-Ar atmospheres of continuous freestanding SiC films derived from polycarbosilane [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(17): 20974-20983.
- [6] ZHOU Y, LU K. Polymer-derived high-temperature nonoxide materials: a review [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(9): 2200967.
- [7] 王浩, 王金龙, 苟燕子. 先驱体转化法制备高性能碳化硼陶瓷材料研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2017, 32(8): 785-791.
WANG H, WANG J L, GOU Y Z. Progress of advanced boron carbide ceramic materials prepared by precursor derived method [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(8): 785-791.
- [8] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength [J]. *Chemistry Letter*, 1975, 4(9): 931-934.
- [9] WANG P R, LIU F Q, WANG H, et al. A review of third generation SiC fibers and SiC_f/SiC composites [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(12): 2743-2750.
- [10] 王珊人, 苟燕子, 王浩. 第三代 SiC 纤维及其在核能领域的应用现状 [J]. *无机材料学报*, 2020, 35(5): 525-531.
WANG P R, GOU Y Z, WANG H. Third generation SiC fibers for nuclear applications [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(5): 525-531.
- [11] 赵文青, 齐哲, 吕晓旭, 等. 界面层对 CVI-mini SiC_f/SiC 复合材料力学性能的影响 [J]. *材料工程*, 2021, 49(7): 71-77.
ZHAO W Q, QI Z, LYU X X, et al. Effects of interphases on mechanical properties of CVI-mini SiC_f/SiC composites [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(7): 71-77.
- [12] AN Q L, CHEN J, MING W W, et al. Machining of SiC ceramic matrix composites: a review [J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2021, 34(4): 540-567.
- [13] 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.
- [14] 高强, 韩成, 王小宙, 等. 难熔金属聚合物的合成及其转化制备超高温陶瓷 [J]. *航空制造技术*, 2022, 65(11): 76-86.
GAO Q, HAN C, WANG X Z, et al. Recent advance in refractory metal polymer-derived ultra-high temperature ceramics [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2022, 65(11): 76-86.
- [15] ICHIKAWA H. Polymer-derived ceramic fibers [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2016, 46(1): 335-356.
- [16] CHEN Y H, CHEN Z K, ZHANG R Q, et al. Structural evolution and mechanical properties of Cansas-III SiC fibers after thermal treatment up to 1700 °C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(10): 5036-5045.
- [17] SHA J J, HINOKI T, KOHYAMA A. Microstructural characterization and fracture properties of SiC-based fibers annealed at elevated temperatures [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(13): 5046-5056.
- [18] 陈政伟, 范晓孟, 黄小萧, 等. 高温吸波陶瓷材料研究进展 [J]. *现代技术陶瓷*, 2020, 41(1/2): 1-98.
CHEN Z W, FAN X M, HUANG X X, et al. Research progress and prospect on high-temperature wave-absorbing ceramic materials [J]. *Advanced Ceramics*, 2020, 41(1/2): 1-98.
- [19] 王军, 宋永才, 冯春祥. 掺混型碳化硅纤维微波吸收剂的制备 [J]. *宇航材料工艺*, 1997(4): 61-64.
WANG J, SONG Y C, FENG C X. Preparation of a mixed silicon carbide fiber for microwave absorbent [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 1997(4): 61-64.
- [20] 王军, 宋永才, 冯春祥. 具有微波吸收功能的掺混型碳化硅纤维的研制 [J]. *功能材料*, 1997, 28(6): 619-622.
WANG J, SONG Y C, FENG C X. Preparation of mixed silicon carbide fiber with function of absorbing microwave [J]. *Journal of Functional Materials*, 1997, 28(6): 619-622.
- [21] 王军, 宋永才, 冯春祥. 掺混型碳化硅纤维及其微波吸收特性 [J]. *材料工程*, 1998(5): 41-43.
WANG J, SONG Y C, FENG C X. The mixed silicon carbide fiber and its microwave absorbing properties [J]. *Journal of Materials Engineering*, 1998(5): 41-43.
- [22] 王军, 宋永才, 冯春祥. 含钛碳化硅纤维的制备及其微波吸收特性 [J]. *材料研究学报*, 1998, 12(4): 419-422.
WANG J, SONG Y C, FENG C X. Preparation of SiC fibers containing Ti and its microwave-absorbing properties [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1998, 12(4): 419-422.
- [23] RYU Z Y, ZHENG J T, WANG M Z, et al. Preparation and characterization of silicon carbide fibers from activated carbon fibers [J]. *Carbon*, 2002, 40(5): 715-720.
- [24] FROLOVA M G, TITOV D D, LYSENKOV A S, et al. Properties of silicon carbide fibers obtained by silicification of carbon fabric with SiO vapours [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 18101-18105.
- [25] LONG X, SHAO C W, WANG J, et al. High-temperature microstructural evolution of SiCN fibers derived from polycarbosilane with different C/N ratios [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(3): 622-629.
- [26] ZHANG J, FAN J P, ZHANG J Y, et al. Developing and preparing interfacial coatings for high tensile strength silicon nitride fiber reinforced silica matrix composites [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(5): 5297-5303.
- [27] BUNSELL A, PIANT A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(3): 823-839.
- [28] BHATT R T, SOLA' F, EVANS L J, et al. Microstructural, strength, and creep characterization of Sylramic™, Sylramic™-iBN and super Sylramic™-iBN SiC fibers [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(9): 4697-4709.
- [29] GOU Y, WANG H, JIAN K, et al. Preparation and characterization of SiC fibers with diverse electrical resistivity through pyrolysis under reactive atmospheres [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(2): 517-522.
- [30] 李厚朴, 张立同, 成来飞, 等. 先驱体转化法制备碳化硅陶瓷产率研究评述 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(4): 20-23.
LI H B, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Review on ceramic yield of silicon carbide fabricated by polymer impregnation and py-

- rolysis[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2007, 23(4): 20-23.
- [31] GOU Y, WANG H, JIAN K, et al. Facile synthesis of melt-spinnable polyaluminocarbosilane using low-softening-point polycarbosilane for Si-C-Al-O fibers[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(17): 8240-8249.
- [32] USUKAWA R, ISHIKAWA T. Effect of Al contained in polymer-derived SiC crystals on creating stable crystal grain boundaries[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2021, 18(1): 6-11.
- [33] ZHANG Y, WU C L, WANG Y D, et al. A detailed study of the microstructure and thermal stability of typical SiC fibers[J]. *Materials Characterization*, 2018, 146: 91-100.
- [34] ZHANG H, GE M, ZHANG H, et al. Oxidation resistance and thermal stability of the SiC-ZrB₂ composite ceramic fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(4): 1633-1640.
- [35] SU X H, LUO Z S, XIANG C Y, et al. A development mechanism of graded microstructures in iron-containing SiC fibers revealed by electron microscopy[J]. *Materials characterization*, 2020, 162: 110177.
- [36] CAO S, WANG J, WANG H. Formation mechanism of large SiC grains on SiC fiber surfaces during heat treatment[J]. *CrytEngComm*, 2016, 18: 3674-3682.
- [37] CAO S, WANG J, WANG H. Effect of heat treatment on the microstructure and tensile strength of KD-II SiC fibers[J]. *Materials science and engineering: A*, 2016, 673: 55-62.
- [38] CHEN X Y, WU J J, DITTA A, et al. Effects of temperature and atmosphere on microstructural evolution and mechanical properties of KD-II SiC fibers[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 24424-24434.
- [39] FLORES O, BORDIA R K, NESTLER D, et al. Ceramic fibers based on SiC and SiCN systems: current research, development, and commercial status[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2014, 16(6): 621-636.
- [40] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(2): 155-170.
- [41] GOU Y Z, JIAN K, WANG H, et al. Fabrication of nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers with excellent high-temperature stability up to 1900 °C[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(5): 2050-2059.
- [42] CHEN X H, SUN Z G, NIU X M, et al. Evolution of the structure and mechanical performance of Cansas-II SiC fibres after thermal treatment[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(19): 27217-27229.
- [43] SHA J J, NOZAWA, T, PARK J S, et al. Effect of heat treatment on the tensile strength and creep resistance of advanced SiC fibers[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 29(329/333): 592-596.
- [44] JONES R E, PETRAK D R, RABE J, et al. SYLRAMIC (TM) SiC fibers for CMC reinforcement[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 283/287: 556-559.
- [45] LIPOWITZ L. Structure and properties of Sylramic silicon carbide fiber-a polycarbosilane, stoichiometric β -SiC composition[J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1997, 18(3): 147-157.
- [46] LONG X, SHAO C W, WANG J. Continuous SiCN fibers with interfacial SiC_xN_y phase as structural materials for electromagnetic absorbing applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(25): 22885-22894.
- [47] ISHIKAWA T. Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature[J]. *Composites Science and Technology*, 1994, 51(2): 135-144.
- [48] ISHIKAWA T, USUKAWA R. Development of precursor ceramics using organic silicon polymer[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(5): 2062-2073.
- [49] SUZUKI K, KUMAGAWA K, KAMIYAMA T, et al. Characterization of the medium-range structure of Si-Al-C-O, Si-Zr-C-O and Si-Al-C Tyranno fibers by small angle X-ray scattering[J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(5): 949-953.
- [50] HOCHET N, BERGER M H, BUNSELL A R. Microstructural evolution of the latest generation of small-diameter SiC-based fibres tested at high temperatures[J]. *Journal of Microscopy*, 1997, 185(2): 243-258.
- [51] CHOLLON G, ALDACOURROU B, CAPES L, et al. Thermal behaviour of a polytitanocarbosilane-derived fibre with a low oxygen content: the Tyranno Lox-E fibre[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(4): 901-911.
- [52] 宋永才, 陆逸, 冯春祥. 含 Ti 的 SiC 纤维的先驱体的合成[J]. *材料科学进展*, 1990, 4(5): 436-440.
- SONG Y C, LU Y, FENG C X. Synthesis of precursors of SiC fibers containing Ti[J]. *Materials Science Progress*, 1990, 4(5): 436-440.
- [53] 宋永才. 高含钛量碳化硅纤维的研制[J]. *国防科技大学学报*, 1989, 11(2): 101-106.
- SONG Y C. Development of SiC fiber with high molar ratio of Ti/Si[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 1989, 11(2): 101-106.
- [54] 王亦菲, 冯春祥, 宋永才. 电阻率可调的含钛碳化硅纤维的制备与性能研究[J]. *宇航材料工艺*, 1999, 29(1): 28-31.
- WANG Y F, FENG C X, SONG Y C. Preparation and property of Si-Ti-C-O fibers with adjustable electric resistivity[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 1999, 29(1): 28-31.
- [55] KUMAGAWA K, YAMAOKA H, SHIBUYA M, et al. Fabrication and mechanical properties of Si-M-C-(O) Tyranno fibers[J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2000, 21(4): 291-298.
- [56] YAMAOKA H, ISHIKAWA T, KUMAGAWA K. Excellent heat resistance of Si-Zr-C-O fibre[J]. *Journal of Materials Science*. 1999, 34(6): 1333-1339.
- [57] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200 °C[J]. *Nature*, 1998, 391: 773-775.
- [58] ODA H, ISHIKAWA T. Microstructure and mechanical proper-

- ties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14(6): 1031-1040.
- [59] ISHIKAWA T. *Advances in inorganic fibers* [M]. Berlin: Springer, 2005.
- [60] BRAUN J, SAUDER C. Mechanical behavior of SiC/SiC composites reinforced with new Tyranno SA4 fibers: effect of interphase thickness and comparison with Tyranno SA3 and Hi-Nicalon S reinforced composites [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 558: 153367.
- [61] 袁钦, 宋永才. SiC_xO_y相分解方式对SiCO(Al)纤维烧结致密化的影响[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(12): 1320-1326.
YUAN Q, SONG Y C. Effect of SiC_xO_y decomposition on densification of SiCO(Al) fibers during sintering process [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(12): 1320-1326.
- [62] 袁钦. 第三代连续SiC纤维制备过程基础研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2016.
YUAN Q. Basic research on preparation of the third generation continuous SiC fiber [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2016.
- [63] 余煜玺. 含铝碳化硅纤维的连续化制备与研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2005.
YU Y X. Preparation and investigation of continuous aluminum-containing silicon carbide fibers [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2016.
- [64] 郑春满, 李效东, 王浩, 等. 耐超高温连续SiC纤维制备过程中纤维结构和取向演变[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(9): 1771-1775.
ZHENG C M, LI X D, WANG H, et al. Evolutions of structure and tropism of fibers during preparation of polymer-derived high-temperature resistant continuous SiC fibers [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, 28(9): 1771-1775.
- [65] 赵大方. SA型碳化硅纤维的连续化技术研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2008.
ZHAO D F. Research on continuous preparation of SA type SiC fiber [J]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008.
- [66] WANG P, GOU Y, WANG H, et al. Revealing the formation mechanism of the skin-core structure in nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(6): 2295-2305.
- [67] 吴爽, 苟燕子, 王永寿, 等. 高温热处理对国产KD-SA型SiC纤维组成结构与力学性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2023, 38(5): 569-576.
WU S, GOU Y Z, WANG Y S, et al. Effect of heat treatment on composition, microstructure and mechanical properties of domestic KD-SA SiC fibers [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(5): 569-576.
- [68] LIPOWITZ J, RABE J A, ORR L D, et al. Polymer derived, stoichiometric SiC fibers [J]. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 1994, 350: 99-104.
- [69] LIPOWITZ J, RABE J A, NGYUEN K T, et al. Structure and properties of polymer-derived stoichiometric SiC fiber [J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1995, 16(4): 55-62.
- [70] YUN H M, DICARLO J A, BHATT R T, et al. Processing and structural advantages of the Sylramic-iBN SiC fiber for SiC/SiC Components [J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2003, 24(4): 247-253.
- [71] MCFARLAND B, OPILA E J. Silicon carbide fiber oxidation behavior in the presence of boron nitride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(12): 5534-5551.
- [72] YUN H M, DICARLO J A, CHEN Y L, et al. Thermo-mechanical properties of super Sylramic SiC fibers [J]. *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites*, 2005, 26(2): 59-66.
- [73] ZHANG Q Y, CHEN T X, KANG W F, et al. Synthesis of polytitanocarbosilane and preparation of Si-C-Ti-B fibers [J]. *Processes*, 2023, 11(4): 1189.
- [74] 陈志彦, 王军, 李效东. 连续SiC(Fe)吸波纤维组成结构表征 [J]. *武汉理工大学学报*, 2010, 32(19): 15-18.
CHEN Z Y, WANG J, LI X D. Characterization of continuous Fe-containing silicon carbide radar-wave absorbing fibers [D]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, 32(19): 15-18.
- [75] CHEN X J, SU Z M, ZHANG L, et al. Iron nanoparticle-containing silicon carbide fibers prepared by pyrolysis of Fe(CO)₅-doped polycarbosilane fibers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(1): 89-95.
- [76] LI Y W, NIE H B, XUE S K, et al. Abnormal grain growth in iron-containing SiC fibers [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(4): 2306-2311.
- [77] ZHANG Y, CHEN J H, YAN D X, et al. Conversion of silicon carbide fibers to continuous graphene fibers by vacuum annealing [J]. *Carbon*, 2021, 182: 435-444.
- [78] 曹淑伟, 谢征芳, 王军, 等. 先驱体转化法制备含锆SiC纤维及其组成 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(1): 62-67.
CAO S W, XIE Z F, WANG J, et al. Composition and structure of Si-Zr-C-O fibers by polymer-derived method [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(1): 62-67.
- [79] 曹淑伟, 谢征芳, 王军, 等. Si-Zr-C-O纤维的耐高温抗氧化性能研究 [J]. *化学学报*, 2010, 68(5): 418-424.
CAO S W, XIE Z F, WANG J, et al. High-temperature resistance and oxidation resistance performance of Si-Zr-C-O fibers [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(5): 418-424.
- [80] 曹淑伟. 含锆、钽、铪SiC陶瓷先驱体的合成及纤维制备研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2007.
CAO S W. Synthesis of SiC precursors containing zirconium, tantalum and hafnium to prepare the SiC fibers [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2007.
- [81] 牛加新, 谢征芳, 薛金根, 等. 聚钽碳硅烷陶瓷先驱体的制备与表征 [J]. *有机硅材料*, 2008, 22(4): 203-207.
NIU J X, XIE Z F, XUE J G, et al. Synthesis and characterization of polytantalocarbosilane precursor [J]. *Silicone Material*, 2008, 22(4): 203-207.
- [82] 牛加新, 谢征芳, 薛金根, 等. SiC(Nb)陶瓷纤维先驱体聚钽碳硅烷的合成与表征 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(2): 171-175.

- NIU J X, XIE Z F, XUE J G, et al. Synthesis and characterization of polyniobiumcarbosilane to SiC (Nb) ceramic fibers [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(2): 171-175.
- [83] 牛加新. Si-C-M(Nb, Mo, Re)陶瓷先驱体的合成与陶瓷纤维制备研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2008.
- NIU J X. Synthesis of niobium, molybdenum, or rhenium-containing SiC precursors and fibers [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008.
- [84] TIAN Y, GE M, ZHANG W, et al. Metallocene catalytic insertion polymerization of 1-silene to polycarbosilanes [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 16274-16279.
- [85] TIAN Y, ZHANG W, GE M, et al. Polymerization of methylsilylenes into polymethylsilanes or polycarbosilanes after dichlorination of dichloromethylsilanes [J]. RSC Advances, 2016, 6(25): 21048-21055.
- [86] SHI Y, WANG L, WU M M, et al. Order-of-magnitude increase in rate of methane dry reforming over Ni/CeO₂-SiC catalysts by microwave catalysis [J]. Applied Catalysis B, 2023, 337: 122927.
- [87] WU C, FANG X D, KANG Q, et al. Exploring the nonlinear piezoresistive effect of 4H-SiC and developing MEMS pressure sensors for extreme environments [J]. Microsystems & Nanoengineering, 2023, 9(1): 1-18.
- [88] YANG Y, GONG P, MA W, et al. Effects of substitution of group-V atoms for carbon or silicon atoms on optical properties of silicon carbide nanotubes [J]. Chinese Physics B, 2021, 30(6): 67803.
- [89] GU L, WANG Y, FANG Y, et al. Performance characteristics of supercapacitor electrodes made of silicon carbide nanowires grown on carbon fabric [J]. Journal of Power Sources, 2013, 243: 648-653.
- [90] DARVISH G M, DALIRANDEH Z, KHORASANI M. Lithium absorption on single-walled boron nitride, aluminum nitride, silicon carbide and carbon nanotubes: a first-principles study [J]. The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 90: 27-34.
- [91] WANG Y D, HAN C, ZHENG D C, et al. Large-scale, flexible and high-temperature resistant ZrO₂/SiC ultrafine fibers with a radial gradient composition [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2:9607-9612.
- [92] WU N, WANG B, WANG Y D. Enhanced mechanical properties of amorphous SiOC nanofibrous membrane through *in situ* embedding nanoparticles [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(10): 4763-4772.
- [93] ZHANG X S, WANG B, WU N, et al. Flexible and thermal-stable SiZrOC nanofiber membranes with low thermal conductivity at high-temperature [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(5): 1877-1885.
- [94] LIU H Y, WU N, ZHANG X S, et al. Gradient ZrO₂ nanocrystals strengthening electrospun SiC fibers [J]. Composites Communications, 2022, 35: 101324.
- [95] 吴楠. 基于先驱体转化法的纳米SiC纤维设计、制备及气敏性能[D]. 长沙: 国防科技大学, 2018.
- WU N. Design, fabrication and gas sensing properties of SiC nanofibers by the polymer derived ceramic route [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2018.
- [96] WU N, WANG B, HAN C, et al. Pt-decorated hierarchical SiC nanofibers constructed by intertwined SiC nanorods for high-temperature ammonia gas sensing [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(24): 7299-7307.
- [97] WANG Y D, WANG B, LEI Y P, et al. Vertical SnO₂ nanosheet@SiC nanofibers with hierarchical architecture for high-performance gas sensors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(2): 295-304.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金(51772327);湖南省自然科学基金面上项目(2022JJ30662);科工局稳定支持科研项目(WDZC20205500504, WDZC20215250507)
- 收稿日期:**2023-02-28; **修订日期:**2023-04-28
- 通讯作者:**苟燕子(1984—),女,副研究员,博士,研究方向为陶瓷先驱体及陶瓷纤维,联系地址:湖南省长沙市开福区德雅路109号国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室(410073),E-mail: y.gou2012@hotmail.com;王应德(1964—),男,教授,博士,研究方向为陶瓷先驱体及陶瓷纤维,联系地址:湖南省长沙市开福区德雅路109号国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室(410073),E-mail: wangyingde@nudt.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

引用格式: 杨伟阳, 黎先浩, 于海彬, 等. 取向硅钢常化及其对二次再结晶影响的研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 12-21.
YANG Weiyang, LI Xianhao, YU Haibin, et al. Research progress in normalizing of grain-oriented silicon steel and effect on secondary recrystallization[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 12-21.

取向硅钢常化及其对二次再结晶影响的研究进展

Research progress in normalizing of grain-oriented silicon steel and effect on secondary recrystallization

杨伟阳¹, 黎先浩², 于海彬², 庞炜光², 罗海文^{1*}

(1 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;

2 首钢智新迁安电磁材料有限公司, 河北 唐山 064404)

YANG Weiyang¹, LI Xianhao², YU Haibin²,

PANG Weiguang², LUO Haiwen^{1*}

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of

Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Shougang

Zhixin Qian's Electromagnetic Materials Co., Ltd.,

Tangshan 064404, Hebei, China)

摘要:取向硅钢是重要的铁芯材料,而常化是目前生产高磁感取向硅钢不可或缺的工业生产工序,它可以调整热轧板的组织、织构和抑制剂析出从而改善硅钢磁性能。本文综述了取向硅钢热轧与常化组织的遗传性规律与常化过程中抑制剂的演变规律,重点讨论了常化对初次再结晶和二次再结晶组织与织构的影响规律,指出常化组织中细小 γ -晶粒群有利于二次再结晶,而大的变形 α -晶粒与 λ -晶粒不利于二次再结晶。最后针对低温加热渗氮型高磁感取向硅钢推荐了能最优化磁性能的三段式常化工艺及其参数。而如何在保证获得同等织构组分与抑制剂含量的基础上进一步简化工艺以及常化工艺在薄板坯连铸连轧和薄带连铸生产取向硅钢中的合理应用将是未来常化发展的重点方向。

关键词:取向硅钢;常化;组织与织构;抑制剂

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000921

中图分类号: TG142.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0012-10

Abstract: The grain-oriented silicon steel is an important iron core material, and normalization is an indispensable industrial production process for the production of high magnetic induction grain-oriented silicon steel at present. It can adjust the structure, texture and inhibitor precipitation of hot-rolled band to improve the magnetic properties of silicon steel. The inheritance from hot rolled microstructures to normalized ones of grain-oriented silicon steel and the evolution law of inhibitor during the process of normalizing were summarized, and the influence of normalizing on the microstructure and texture of primary recrystallization and secondary recrystallization was mainly discussed. It is pointed out that the fine γ -oriented grain colonies formed during normalizing favour the final secondary recrystallization whilst the coarse and deformed α -/ λ -oriented grains disfavour it. Finally, a three-stage normalization process and its parameters for optimizing magnetic properties of low-temperature heating nitriding type high magnetic induction grain-oriented silicon steel were recommended. The key research direction of normalizing in the future is to further simplify process on the basis of ensuring the same texture and inhibitor content, and rational application of normalizing process in the grain-oriented silicon steel produced by thin slab casting and rolling and strip casting.

Key words: grain-oriented silicon steel; normalizing; microstructure and texture; inhibitor

取向硅钢主要用于制造各类变压器的铁芯,是电子、电力、军事工业中不可或缺的软磁性材料^[1-2]。自 1934 年 Goss^[3]发明普通取向硅钢(conventional grain-oriented silicon steel, CGO)以来,其经历了长足的发展,1968 年新日铁以 AlN+MnS 为抑制剂配合一次大压下率冷轧法首次生产出高磁感取向硅钢(high magnetic induction grain-oriented silicon steel, HGO),1989 年新日铁又以 AlN 为抑制剂结合后期渗氮开发出低温 Hi-B 钢^[4],成功将板坯加热温度降低至 1150~1250 °C,这也是目前生产 Hi-B 钢的主流方法。取向硅钢优异的磁性能来源于二次再结晶形成锋锐的 Goss($\{011\}\langle 001\rangle$)织构^[5-6],为了获得完善的二次再结晶组织和锋锐的 Goss 织构,通常需要满足三个条件:其一是织构条件,在高温退火前需要具备适量 Goss 晶粒,并且 Goss 晶粒周围应具有足够多的 $\{111\}\langle 112\rangle$ 晶粒^[7-8];其二是抑制剂条件,在高温退火初期要具备足够强的抑制能力,这样才能抑制晶粒的正常长大,而使得 Goss 晶粒发生异常长大^[9-10];其三是组织条件,尺寸合适的初次再结晶晶粒才能发生完善的二次再结晶^[11]。高磁感取向硅钢的生产流程为:热轧、常化、冷轧、脱碳及渗氮、高温退火,其中热轧和冷轧的目的是减薄厚度、获得必需的组织与织构,并且在热轧板 1/4 层厚处得到后续所必需的 Goss 晶粒核心^[12];脱碳工序将 C 含量脱至 30×10^{-6} 以下使得硅钢在高温退火时为单相铁素体组织,并在钢板表层得到几个微米的氧化层以在后续形成硅酸镁底层^[13];渗氮工序将 N 原子渗入钢带中得到 (Al, Si)N 抑制剂以增强抑制能力^[9];高温退火的目的则是为了发生二次再结晶以获得强 Goss 织构。常化是 Hi-B 钢生产的重要环节,可以通过常化来调整热轧板的组织、织构和抑制剂析出分布从而改善硅钢磁性能^[14-17]。工业生产和实验室研究都表明经过常化处理之后 Goss 织构更锋锐,磁性能更优异^[15]。

为了进一步发掘常化提高磁性能的潜力、开发出更高牌号取向硅钢,需要厘清常化对热轧板组织的继承性及其对后续工序组织演变的影响。本文从对常化工序作用的传统认知和最新研究结果出发,综述了常化工序对取向硅钢组织、织构、抑制剂析出以及对二次再结晶的影响规律。

1 关于常化工序作用的传统认知

通过取向硅钢的研究与生产经验可以总结出常化工序的重要作用有:(1)常化后晶粒尺寸增大、再结晶分数增加,软化组织,为冷轧做组织准备^[18-19];(2)常化前后织构无明显变化,只是织构强度略有变化^[20];

(3)调整抑制剂尺寸及分布,冷却时通过 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变析出大量 AlN^[21-22];(4)表面发生脱碳,无“碳化物”等轴晶区扩大^[23];(5)常化后形成硬的马氏体、贝氏体等组织,冷轧后储存能更高,再结晶时形核位置增多^[4,24]。以往对于常化的研究主要集中在常化对热轧板组织及织构的继承性以及常化过程中抑制剂的演变规律方面,以下简要介绍关于对常化的传统认知。

1.1 热轧与常化板组织及其继承性

图 1(a)为 0.05%C-3.25%Si(质量分数,下同)低温加热高磁感取向硅钢热轧板金相组织,热轧之后沿板厚方向存在显著的组织与织构不均匀性:表层为无“碳化物”的等轴晶层,中心层为变形长条组织,次表层为表层到中心层的过渡区域,并且次表层到中心层存在沿轧向线性分布的“碳化物”层,如图 1(a), (b)所示;此外,热轧板在“碳化物”附近存在细小等轴铁素体晶粒,如图 1(c)所示,这是由于热轧时铁素体较原奥氏体相比为软相,受到更多应变配分,在热轧时发生了动态再结晶^[25]。Giri 等^[26]的研究结果指出热轧板中 95% 的 Goss 晶粒来源于该细小动态再结晶晶粒,可见热轧板中细小等轴晶粒至关重要。热轧时表面所受剪切力大,表层及次表层主要为 Goss、黄铜($\{110\}\langle 112\rangle$)及铜型($\{112\}\langle 111\rangle$)等剪切织构,中心层则主要为 $\{001\}\langle 110\rangle\sim\{112\}\langle 110\rangle$ 的上 α -线织构^[19,27]。通常认为热轧板这种厚度方向上的组织与织构的不均匀性是二次再结晶顺利进行的前提条件^[12]。图 1(d)为图 1(a)中热轧板经两段式常化后水冷所得常化板金相组织,常化继承了热轧板的组织与织构不均匀性^[28],常化后表层再结晶区域扩大,次表层到中心层位置发生了部分再结晶或回复,但组织上整体来说与热轧板相似。常化后一般不改变织构类型,只是织构强度稍有变化。对于不同常化冷却速度,常化板中沿轧向线性分布的“碳化物”层会形成不同的组织。常化后以高冷速通过相变温度时该层为马氏体或贝氏体,以低冷速通过相变温度时该层为珠光体、晶界碳化物^[29],图 1(a)中热轧板经两段式常化空冷所得珠光体组织如图 1(e)所示,而经同样常化工艺但水冷后得到马氏体组织,如图 1(f)所示。Barisoni 等^[24]将 0.045%C-2.9%Si-0.025%Al-0.008%N-0.1%Mn-0.03%S 取向硅钢热轧板在 1150 °C 保温 60 s,然后以 20 °C/s 冷速冷却至 800~850 °C 淬火后也形成约 8% 的马氏体。马氏体为硬相,冷轧后形变储存能更高,脱碳退火后 $\{110\}$ 组分更强。他们指出为了获得合适的初次再结晶织构,冷轧前获得诸如马氏体这种硬相是必要的,但马氏体/贝氏体等硬相在其中的作用仍需进一步研究。

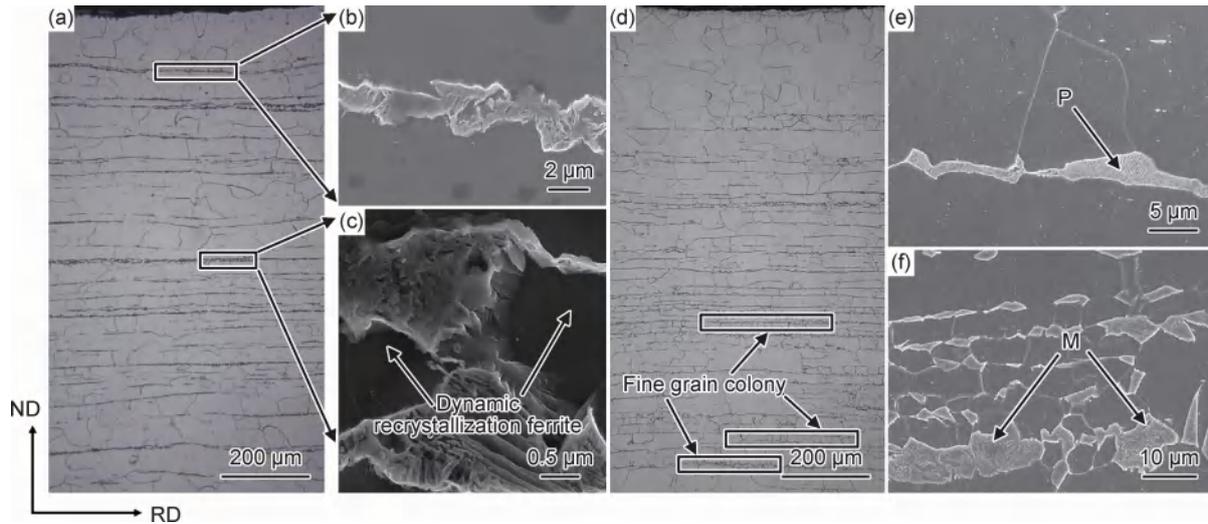


图1 高磁感取向硅钢热轧板(a)~(c)和常化板(d)~(f)组织

(a)热轧板金相组织;(b)“碳化物”层SEM图;(c)动态再结晶铁素体;(d)常化板金相组织;(e)珠光体;(f)马氏体

Fig. 1 Microstructures of hot-rolled band (a)-(c) and normalized band (d)-(f) in high magnetic induction grain-oriented silicon steel

(a)optical microstructures of hot-rolled band;(b)SEM images on layer of carbide;(c)fine dynamically recrystallized ferrite;
(d)optical microstructures of normalized band;(e)pearlite;(f)martensite

1.2 常化过程中抑制剂的演变规律

常化的另一个重要作用就是析出更多抑制剂粒子,这些抑制剂在高温退火初期时抑制晶粒正常长大,后期逐渐失去抑制能力,促使 Goss 晶粒发生异常长大。在 Hi-B 钢中多采用以 AlN 为主抑制剂, MnS, Nb(C, N) 以及 Sn, Mo 等晶界偏析元素为辅助抑制剂。含 3% Si 取向硅钢在常化温度范围内存在 10%~20% 的奥氏体^[30], 而常化能够使得 AlN 大量析出的机理在于:常化加热及高温保温过程中将抑制剂形成元素固溶,在常化冷却过程中会发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变,由于 N

在 γ 相中的溶解度比在 α 相中溶解度高一个数量级,所以常化冷却时通过 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变可以析出大量 AlN^[22]。Sakai 等^[31]研究了 AlN 在 Hi-B 钢中的析出行为,可将 Hi-B 钢中 AlN 分为三类:10~20 nm 的 A 类针状 AlN、20~50 nm 的 B 类不规则块状 AlN 和 100~300 nm 的 C 类聚集状 AlN,其中 B 类 AlN 被认为是能够有效抑制初次晶粒长大的抑制剂。表 1^[31-32]列出了三类 AlN 的尺寸及形态、析出温度和析出时间。热轧板中主要为 A 类和 C 类 AlN,在常化升温 and 保温过程中, A 类和 B 类 AlN 能够固溶,并在冷却阶段析出大量 B 类 AlN。

表 1 高磁感取向硅钢中三类 AlN 的析出行为^[31-32]

Table 1 Precipitation behavior of three types AlN in high magnetic induction grain-oriented silicon steel^[31-32]

Type of precipitation	Size and shape	Precipitation temperature	Precipitation time
A type	10-20 nm, needle-like	500-700 °C	During hot rolling and decarbonization annealing
B type	20-50 nm, plate-like	Above 690 °C	During the $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transformation which occurs continuously on cooling after normalizing
C type	100-300 nm, larger agglomerate plate-like	Above 690 °C	During normalizing and decarbonization annealing

蒙肇斌等^[33]在 0.076C% -3.18%Si-0.026%Al-0.0065%N-0.085%Mn-0.028%S 高磁感取向硅钢常化过程中不同时期取样淬入冰盐水中,采用 TEM 详细观察研究了不同常化时期氮化物的存在状态。热轧板中氮化物存在形式为细小的 AlN, Si₃N₄ 及少量细小氮化铁,常化升温至 950~1000 °C 时细小氮化物有聚集长大趋势,继续升温至 1120 °C 时各种氮化物开始

溶解,经第一段常化保温后上述氮化物已完全溶解。冷却至第二段保温温度(920~960 °C)时 AlN 伴随着 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变析出,但在这个过程中并不能析出所有 AlN,随后的冷却过程也是至关重要的。常化沸水淬火后析出了细小弥散的 AlN,形状多为长方形和三角形,尺寸为 20~50 nm,但同时也有少量 Si₃N₄ 与 AlN 析出,尺寸在 10 nm 左右。Si₃N₄ 在高温下不稳定,高温退火初

期就会分解从而失去抑制能力^[34]。如果常化冷速过快,如淬入冷水中,AlN 可能来不及析出或析出不完全。

但是这些传统的认知仅停留在常化过程中组织、织构及抑制剂析出情况等如何变化,关于常化是如何影响后续初次再结晶和二次再结晶的机制还尚未明确。随着近期研究的深入,对常化后组织与织构的演变过程也愈发清晰,尤其是常化是如何影响初次再结晶和二次再结晶的机制更为深入。

2 常化工序作用的近期研究结果

2.1 常化对组织的影响

如前文所述,常化后沿板厚方向仍存在显著的组织不均匀性,Li 等^[21]指出位于表层的常化组织越均匀、而沿板厚方向的组织越不均匀将会对后续形成位向准确的 Goss 晶粒越有利。其中采用 1120 °C 保温 3 min 后炉冷至 920~960 °C 保温 3 min 且最后在沸水中淬火的二段式常化工艺最优,二次再结晶后磁性能最佳。常化温度不同会显著影响常化板厚度方向的组织分布。如 Fukagawa 等^[35]将 0.0023% C-2.35% Si-0.0124% Al-0.0042% N-1.68% Mn-0.05% S 超低碳取向硅钢分别加热至 600~700 °C 保温 1 h 进行一段式常化,在不同常化温度下沿板厚方向形成了不同的组织结构:600 °C 和 625 °C 常化后表层与中心都为变形组织;650 °C 和 675 °C 常化后表层为再结晶组织,而中心层为变形晶粒;700 °C 常化后表层和中心层都为再结晶组织且中心晶粒尺寸粗大。他们指出常化后这种组织不均匀性对初次和二次再结晶织构有决定性作用,原因如下:(1)不同温度常化后常化板表层及中心层织构含量相当;(2)细小变形晶粒经冷轧退火后更易形成 γ -晶粒,粗大晶粒经冷轧退火后更易形成 Goss 晶粒。600 °C 和 625 °C 常化后初次退火板中表面 Goss 取向强度低且包含较多 $\{112\}\langle 110\rangle$ 晶粒,该取向与 $\{111\}\langle 112\rangle$ 具有绕 $\langle 110\rangle$ 轴转动 35° 的特殊位向关系, $\{112\}\langle 110\rangle$ 与 Goss 晶粒形成竞争关系,二次再结晶后形成 Goss 织构和 $\{112\}\langle 110\rangle$ 织构。700 °C 常化后初次退火板中心 $\{111\}\langle 112\rangle$ 织构强度低且继承了常化板的粗晶粒组织,表面的 Goss 晶粒难以往里生长,因此未能发生二次再结晶。650 °C 和 675 °C 常化后初次退火板中织构含量和晶粒大小合适,Goss 晶粒能够往里生长从而发生异常长大。可见能够发生良好二次再结晶的常化板应具备的组织条件为:表层为再结晶晶粒,中心为变形晶粒,但不可过于粗大。Xu 等^[16]将 3.25% Si 高磁感取向硅钢采用高温段 1100 °C 保温 90 s 后冷却至 900 °C 保温 180 s 的两段式常化策略,常

化后常化板表层为粗大再结晶晶粒,而中心层则为细小的变形晶粒,这种常化板组织将有利于增强 Goss 二次再结晶织构。

常化后在次表层至中心层之间存在着大量细小且平行于轧向的等轴晶粒群,见图 1(d)。Wang 等^[14]对常化板中细小等轴晶粒的起源进行了研究,所用常化工艺为升温至 1090~1110 °C 保温 40 s 后冷却至 900 °C 保温 120 s 的二段式常化工艺,发现常化后细小等轴晶粒群具有相似的取向,并且常化第一段温度对细小晶粒群取向有影响。1090 °C 与 1100 °C 常化后主要形成了 γ -晶粒群,而 1110 °C 常化后主要形成了 λ -晶粒群。此外,随着常化第一段温度提高,细小晶粒群的面积分数降低,但其平均尺寸增加。对于这种细小晶粒群的来源,通常都认为这是由于 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变产生的,但他们通过 Thermo-Calc 计算及热膨胀仪分析认为大量细小晶粒不是由于 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变产生,并通过高温共聚焦显微镜和 TEM 观察,得出常化板中细小晶粒来源于变形晶粒的亚晶粗化。但这一解释显然存在诸多可疑之处,有待商榷:(1)热轧板中沿轧向线性分布的大量富碳区域在加热过程中必然会发生奥氏体相变;(2)大量研究都表明常化冷却时通过 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变析出了大量 AlN^[21-22],而 Wang 等^[14]却否定了这一观点,这与常理相悖。

经常化处理晶粒尺寸增加,冷轧板中剪切带增多,未常化样品脱碳退火时易在晶界处形核,而常化样品脱碳退火时易在剪切带和晶界处形核。剪切带的增多一方面使得形核位点增加,另一方面再结晶晶粒生长速度快,使得脱碳退火时再结晶速率明显提高。此外,Goss 晶粒易在剪切带处形核^[36-37],所以常化板经冷轧退火后 Goss 强度要高于热轧板经冷轧退火^[15]。

综上所述:常化板沿厚度方向存在组织不均匀性对二次再结晶是有利的,常化后对组织进行调整,不同厚度层形成的组织与织构不同,经冷轧与初次再结晶退火后仍然形成不同的组织与织构。尤其是常化后形成了细小 γ -晶粒群将有利于二次再结晶形成位向准确的 Goss 晶粒。

2.2 常化对织构的影响

常化后不改变织构类型,只会改变织构强度,但常化对后续工序织构的影响是显著的。Shin 等^[38]将 0.031% C-3.09% Si-0.03% Al-0.007% N-0.1% Mn-0.007% S 取向硅钢进行加热至 1000 °C 保温 5 min 和 100 min 的一段式常化,结果指出冷轧后经 100 min 常化处理的样品较 5 min 常化处理样品的 $\{112\}\langle 110\rangle$ 织构强度更高,沿板厚方向分布更为均匀。事实上,冷轧板中存在 $\{112\}\langle 110\rangle$ 和 $\{111\}\langle 112\rangle$ 晶粒是十分重

要的,一方面 Goss 晶粒易在变形 $\{112\}\langle 110\rangle$ 及 $\{111\}\langle 112\rangle$ 晶粒剪切带处形核^[36-37],这使得二次再结晶时具备更多的 Goss 核心。另一方面, $\{111\}\langle 112\rangle$ 和 $\{112\}\langle 110\rangle$ 具备绕 $\langle 110\rangle$ TD 旋转 35° 的关系^[35],初次再结晶时部分 $\{112\}\langle 110\rangle$ 变形晶粒会转变为 $\{111\}\langle 112\rangle$ 再结晶晶粒,在二次再结晶时促使 Goss 晶粒异常长大。何承绪等^[39]采用 $0.055\% \sim 0.060\% \text{C} - 3.15\% \sim 3.20\% \text{Si}$ 取向硅钢探究了有无常化处理对薄取向硅钢织构的影响,常化工艺为 1100°C 保温 $120 \sim 180 \text{ s}$ 后冷却至 900°C 保温 $80 \sim 120 \text{ s}$ 的两段式常化工艺。热轧及常化板均以 α -线织构为主且常化板较热轧板而言织构更为散漫。脱碳退火后未经常化处理样品 $\{111\}\langle 112\rangle$, $\{411\}\langle 148\rangle$ 强度要高于常化样品,但经常化处理后脱碳板中 Goss 强度增加。 α -线织构上取向多为冷轧亚稳定/稳定取向,热轧板中 α -线织构强度高,冷轧后 α -线织构强度也高。而 $\{411\}\langle 148\rangle$ 晶粒易在变形 α -晶粒晶界处形核^[40-41],所以冷轧退火后未经常化处理较常化处理得到更强的 $\{411\}\langle 148\rangle$ 织构。常化板较热轧板晶粒尺寸增加了 1 倍,小晶粒经冷轧退火后易形成 γ -线织构,而不利于剪切带的形成。所以冷轧退火后常化样品较未经常化处理 Goss 强度有所增加,而 $\{111\}\langle 112\rangle$ 强度降低。

Nakashima 等^[42]采用含 Sn 和不含 Sn 两种钢研究了常化冷速对初次再结晶以及二次再结晶织构的影响。在无 Sn 钢中,常化后空冷以及沸水淬火样品最终都能得到完善的二次再结晶组织,而常化后冷水淬火样品最终未发生二次再结晶。究其原因在于初次再结晶后 $\{110\}$ 与 $\{111\}$ 极密度乘积小, Goss 晶核与易被其吞噬晶粒接触概率低。而在含 Sn 钢中,常化后以上述三种冷却方式冷却最终均能发生完善的二次再结晶,原因在于初次晶粒尺寸小,脱碳板中 $\{110\}$ 与 $\{111\}$ 极密度乘积大。Sn 为界面活性元素,易在界面处偏析,增强抑制能力,减小初次再结晶晶粒尺寸^[43]。可以认为含 Sn 钢脱碳板中 $\{110\}$ 与 $\{111\}$ 极密度乘积大的原因可能在于: Sn 在晶界处偏聚使得晶界能降低,变形晶粒的晶界是 γ -线织构的形核位点, Sn 的偏聚将会导致 γ -线织构核心减少,从而造成再结晶后 γ -线织构减弱。而 Goss 晶粒常在剪切带处形核,其核心数量不会因 Sn 的加入而受到影响,最终导致 Goss 组分含量增加^[44]。在二者的综合作用下,脱碳板中 $\{110\}$ 与 $\{111\}$ 极密度乘积增大。

总的来说,常化可以对热轧织构组分进行微调,通常情况下经常化处理后织构会变得更为散漫。在冷轧时织构存在一定的遗传性^[45],初次再结晶时不同取向的晶粒有对应的易形核位点(即取向形核),因此

常化后即使细微的织构变化也可能在冷轧、初次再结晶后被放大,即常化工序影响了后续工序的织构演变直至 Goss 二次晶粒的形成。

2.3 常化对抑制剂析出的影响

常化后冷却方式对抑制剂尺寸及数量密度至关重要,如 Li 等^[21]将 $0.036\% \text{C} - 3.15\% \text{Si} - 0.022\% \text{Al} - 0.0087\% \text{N} - 0.21\% \text{Mn} - 0.007\% \text{S}$ 取向硅钢在 1120°C 保温 3 min 的一段式常化后进行空冷、沸水淬火、冷水淬火等不同的方式冷却,以及冷却至 $920 \sim 960^\circ\text{C}$ 保温 3 min 再沸水淬火的二段式常化,对抑制剂析出情况进行了分析。一段式常化后沸水淬火较空冷抑制剂数量有所减少,但尺寸有所增加,抑制剂类型主要为 AlN。常化后淬入冷水中由于冷速过快,许多抑制剂来不及析出,导致抑制剂数量显著减少。二段式常化沸水冷却后析出的 AlN 细小弥散,大部分尺寸为 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 。Ling 等^[22]采用二段式常化,常化后采用冷水淬火、沸水淬火和空冷至相变温度下再沸水淬火的常化工艺,结果表明常化后空冷至相变温度下,然后沸水淬火获得了更多纳米级 AlN。

第一段和第二段保温温度对于抑制剂析出也会产生重要影响。如 Ko 等^[46]对 $3\% \text{Si}$ 取向硅钢采用三段式常化,其中第一段常化保温温度为 1000°C 和 1100°C ,脱碳退火时 1000°C 常化样品初次再结晶晶粒尺寸明显高于 1100°C 常化样品。可见在 1100°C 常化条件下析出了更多抑制剂,抑制能力更强。Liu 等^[17]采用 $0.049\% \text{C} - 3.104\% \text{Si} - 0.027\% \text{Al} - 0.007\% \text{N} - 0.08\% \text{Mn} - 0.006\% \text{S}$ 取向硅钢研究了二段式常化中第二段常化温度对抑制剂析出的影响,所用常化工艺为 1120°C 保温 4 min ,空冷至 $920, 950, 980^\circ\text{C}$ 保温 3 min 然后空冷。结果指出随着第二段常化温度增加,常化板中抑制剂数量密度降低,平均尺寸增大。第二段常化温度不同,抑制剂形成元素的扩散速度不同,高温下抑制剂形成元素扩散快、抑制剂易粗化,所以平均尺寸增大。并且第二段常化温度越低,第一段常化和第二段常化的温度梯度越大,抑制剂的形核位置增加,所以抑制剂的数量密度增加。

取向硅钢中抑制剂形核与长大的热力学计算对设计合理的常化工艺具有一定的指导意义。孟利等^[47]采用热力学和动力学理论计算了 $0.059\% \text{C} - 0.1\% \text{Mn} - 0.024\% \text{Al} - 0.0076\% \text{N}$ 取向硅钢中 MnS 沉淀析出的动力学行为,计算结果表明在该合金成分下 MnS 的析出以位错形核为主,主要在铁素体中析出,并且 MnS 的有效析出温度为 $850 \sim 1100^\circ\text{C}$,常化时间控制在 5 min 较为合适。王海军等^[48]计算了 $0.031\% \text{Al} - 0.011\% \text{N}$ 高磁感取向硅钢 AlN 在铁素体

中的析出动力学, AlN 以位错形核、均匀形核和晶界形核三种形核方式下最快析出温度分别为 1000, 920 °C 和 1020 °C, 当温度低于 1020 °C 时 AlN 在铁素体中以位错形核为主。刘磊等^[49]计算了 0.072% C-3% Si-0.026% Al-0.072% N-0.079% Mn-0.0065% S 取向硅钢中 AlN 在奥氏体中的析出动力学, 结果表明 AlN 在奥氏体中不同形核机制下临界形核尺寸相同且随温度增加而增大, AlN 在奥氏体中的形核机制主要为晶界形核。

为了最大程度地通过常化过程发生的相变以产生更多细小的抑制剂粒子, 取向硅钢常化工艺有从一段式常化转变为三段式的趋势。如鞍钢专利 CN111440931A^[50]所采用的三段式常化, 在传统二段式常化快冷过程中增加缓冷平台, 使得在 720~780 °C 停留时间长, B 类 AlN 析出时间延长、析出数量增加, 进而能够提高产品最终磁性能。传统二段式常化后快冷所得 B 类 AlN 数量密度为 $31.65 \times 10^5 \text{ mm}^{-2}$, 增加缓冷段后 B 类 AlN 数量密度为 $48.87 \times 10^5 \text{ mm}^{-2}$, 较传统二段式常化提高了 35%。又如中国专利 CN110551885A^[51], 第二段常化后以 10~15 °C/s 冷速冷却至 700~800 °C, 在常化炉内完成 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变, 防止快冷中造成的 20 nm 以下无效 AlN 析出。同时出炉温度低, 可以改善常化后的脆性和板形。

因此, 从抑制剂的角度来看, 应根据钢的成分和形成最大奥氏体体积分数的温度来制定常化的固溶温度^[52], 以保证抑制剂的有效固溶并可在冷却时通过相变析出细小、均匀的抑制剂, 因此常化在固溶后须冷却至 900~950 °C 区间发生相变。另外, 常化后的冷却方式对抑制剂析出也至关重要, 沸水淬火是获得细小弥散抑制剂的有效手段。如在上述第二段保温后, 再进一步缓冷至 750~800 °C 后沸水水淬, 效果最好。

在传统取向硅钢生产路线中, MnS 主要在热轧时析出, 而 AlN 主要在常化时通过相变析出。双辊薄带连铸是一项极具潜力的短流程生产工艺, 薄带连铸取向硅钢具有快速凝固和热轧压下率小的特点, 其抑制剂析出规律与传统取向硅钢截然不同。薄带连铸取向硅钢由于快速凝固, 大量抑制剂形成元素来不及析出, 铸坯中只有少量 MnS 和 AlN 复合析出相。热轧时析出大量 10~30 nm 的细小 AlN, 在常化时 AlN 长大至 20~50 nm, 形成弥散的有效抑制剂^[53]。

3 常化组织对二次再结晶的影响及理想的常化工艺

根据常化研究的最新研究结果, 总结了常化对后

续组织演变直至二次再结晶的影响, 并推荐了理想的常化工艺。常化组织对二次再结晶的有利影响包括: (1) 常化后晶粒尺寸的增加使得冷轧后剪切带数量增加, 一方面剪切带数目的增多使得脱碳退火时形核位点增加、初次再结晶动力学加快。另一方面 Goss 晶粒易在 $\{111\}\langle 112\rangle$, $\{111\}\langle 110\rangle$ 以及 $\{112\}\langle 110\rangle$ 剪切带处形核^[36-37], 脱碳退火后 Goss 组分强度增加。对于一次大压下率冷轧法生产 Hi-B 钢来说, 脱碳板中 Goss 组分的增加有利于二次再结晶的发生; (2) 常化后形成不同取向的细小晶粒群, 若常化后细小晶粒群为 γ -晶粒群(图 2(a-1)), γ -线织构为冷轧稳定织构, 在冷轧之后能尽可能保留下来, 形成变形 γ -晶粒(图 2(a-2))。 γ -晶粒易在变形 γ -晶晶晶界处形核(图 2(a-3)), 并且变形 γ -晶粒形变储存能高^[37], γ -晶粒形核数量多(图 2(a-4)), 脱碳退火后初次再结晶组织中形成 γ -再结晶晶粒群(图 2(a-5))。二次再结晶初期 γ -晶粒群相较于散漫的 γ -晶粒不易被其他取向晶粒吞噬而得以保留下来, 二次再结晶后期被 Goss 晶粒吞噬(图 2(a-6), (a-7)), 促进 Goss 晶粒异常长大^[14, 54]。

但同时, 常化也可能对二次再结晶造成如下不利影响: (1) 常化后若形成粗大的 λ -晶粒(图 2(b-1)), 经一次大压下率冷轧后, 会形成粗大的带有微量变形亚结构的 λ -晶粒(图 2(b-2))。 λ -晶粒变形储存能低, 在脱碳退火初期难以发生再结晶(图 2(b-3)), 在后期通过发生“连续再结晶”形成大量 λ -晶粒(图 2(b-4))^[55], 脱碳退火后会形成 λ -晶粒群(图 2(b-5))。在高温退火时, Goss 晶粒难以吞噬 λ -晶粒, 阻碍二次再结晶的发生, 晶粒发生正常长大(图 2(b-6), (b-7))。对此, 采用二次中等压下率+中间退火的方法可能会消除常化板中粗大 λ -晶粒的不利影响^[54]。(2) 常化板中心处上 α -线织构相较于热轧板来说更散漫, 上 α -线织构为冷轧稳定/亚稳定取向, 在冷轧后能够保留下来。若常化板中 α -晶粒过于粗大(图 2(c-1)), 冷轧后将形成粗大的 α -变形晶粒(图 2(c-2))。初次再结晶时 $\{411\}\langle 148\rangle$ 晶粒易在 α -变形晶晶晶界处形核(图 2(c-3))^[40-41], $\{411\}\langle 148\rangle$ 能快速吞噬 α -变形晶粒(图 2(c-4)), 而在脱碳板中形成过于粗大 $\{411\}\langle 148\rangle$ 的晶粒(图 2(c-5))。二次再结晶时 Goss 晶粒难以将其吞噬, 形成“岛状晶”(图 2(c-6), (c-7))^[16, 56], “岛状晶”的残留会导致磁性下降。为了消除上述这些可能的不利影响, 应在常化高温段短时保温, 而低温段长时间保温, 以能够得到中心层细小的变形晶粒。这种常化策略使得中心变形 α -晶粒细小, 而晶界比例高, 从而能够提高脱碳板中 γ -晶粒比例, 限制 $\{411\}\langle 148\rangle$ 晶粒过分长大。同时使得初次再结晶后板厚方向晶粒尺

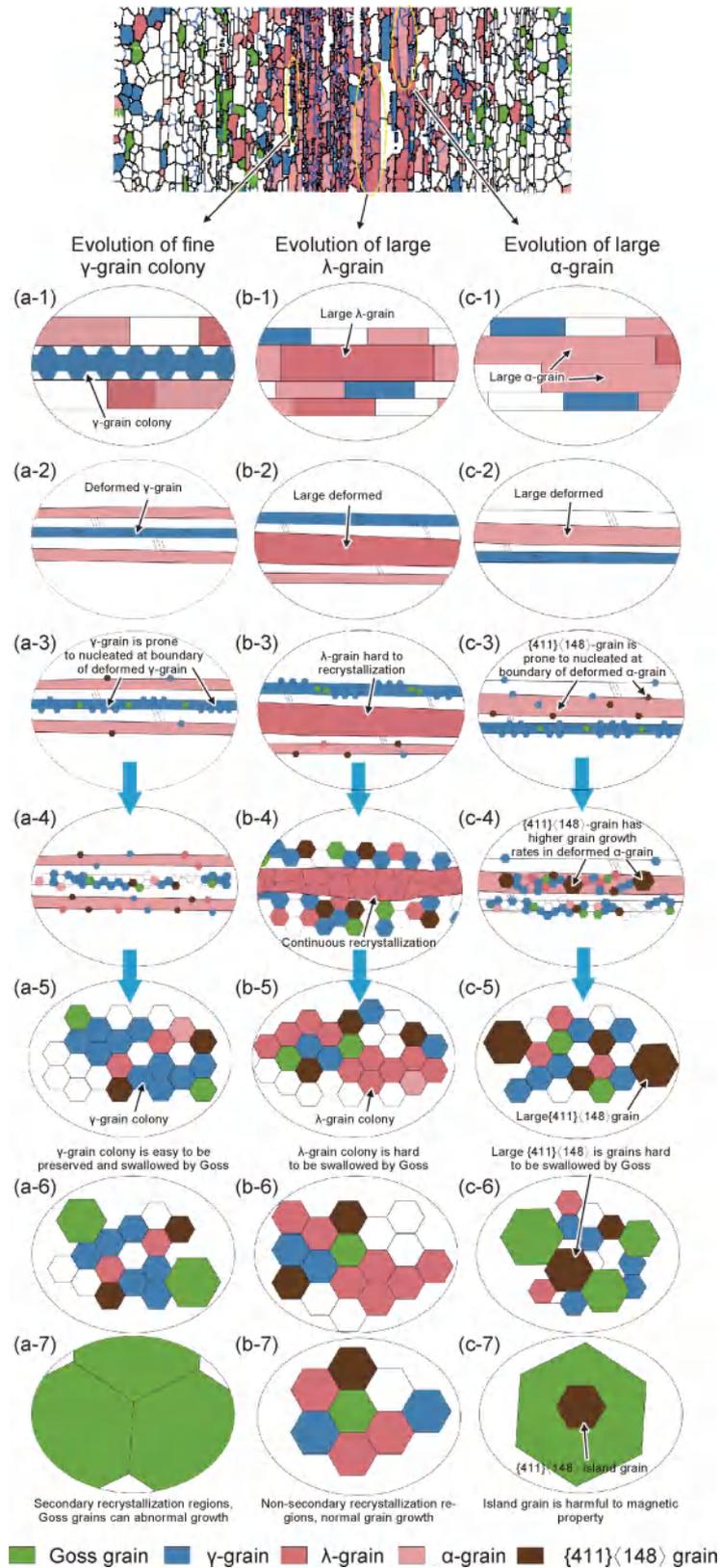


图2 常化后组织演变示意图

(a) 细小 γ -晶粒群的演变过程; (b) 粗大 λ -晶粒的演变过程; (c) 粗大 α -晶粒的演变过程;
 (1) 常化板; (2) 冷轧板; (3)~(5) 初次再结晶过程; (6), (7) 二次再结晶过程

Fig. 2 Schematic diagram of microstructure evolution after normalizing

(a) evolution of fine γ -grain colony; (b) evolution of large λ -grain; (c) evolution of large α -grain;

(1) normalized band; (2) cold-rolled band; (3)-(5) during primary recrystallization; (6), (7) during secondary recrystallization

寸和不同织构成分的晶粒尺寸更为均匀,在二次再结晶时可以抑制“岛状晶”的产生,提高 Goss 晶粒异常长大速率^[16]。

综上所述,针对成分范围为 0.04%~0.08%C-2.8%~3.3%Si-0.020%~0.030%Al-0.007%~0.010%N-0.05%~0.15%Mn-0.005%~0.020%S 并以 AlN 为主抑制剂的低温加热渗氮型高磁感取向硅钢,可以认为理想的常化工艺应为:以快速加热升温至 1120℃短时保温 40~60 s,后以 30℃/s 左右冷速冷却至 920~950℃保温 120~180 s,然后以 10~30℃/s 冷却至 750~800℃,最后采用喷水冷却方式冷却(相当于淬在 100℃水中)。此工艺快速加热升温可避免抑制剂在加热过程中的粗化,而使其在高温段短时保温时能够充分固溶。高温段短时保温使得表层和次表层高储存能区域发生再结晶,此时中心层只发生回复或部分再结晶,低温段长时间保温使得表面再结晶晶粒充分生长、中心晶粒储存能充分释放,由此可以获得表面粗晶粒和中心不会过于粗大的变形晶粒,所以可以改善常化板沿板厚方向的组织不均匀性。并且低温段保温温度选择 920~950℃有利于 AlN 的析出。此外,增加的缓冷段和沸水淬火冷却均能促进 AlN 进一步弥散析出。该常化工艺适用于低温加热渗氮型高磁感取向硅钢,在高硅钢和薄带连铸取向硅钢中是否可行需进一步验证。

4 结束语

常化是高磁感取向硅钢(Hi-B 钢)生产的重要环节,本文既简要介绍了关于常化工序作用的传统认知,也着重介绍了近期常化是如何影响初次再结晶和二次再结晶组织与织构的研究结果。理想的常化组织应是表面粗晶和中心层为细小变形晶粒,这有利于发生完善的 Goss 二次再结晶织构。尤其是常化板中细小 γ -晶粒群有利于二次再结晶,而大的变形 α -晶粒与 λ -晶粒不利于二次再结晶。为避免形成不利的常化组织提出了相应的工艺改进措施,并推荐了能优化低温加热渗氮型 Hi-B 钢磁性能的三段式常化工艺:快速加热升温至 1120℃高温段短时保温 40~60 s,低温段(920~950℃)长时间保温 120~180 s,之后进行缓冷至 750~800℃后沸水淬火。该常化工艺不仅能显著提升常化板抑制剂的抑制能力,还能在厚度方向获得不均匀组织,有利于发生完善的二次再结晶。

目前对常化工艺系统的研究还较少,各工艺参数对组织、织构及抑制剂析出的影响积累还不够,掌握各工艺参数对组织的影响对于常化工艺的优化将起

到指导作用。另外,常化工艺中仍有许多细节还有待研究,如常化板中细小晶粒群的来源以及细小晶粒群对后续组织的影响;常化板中诸如马氏体、贝氏体中硬相对冷轧后组织与织构的影响规律;常化板表面无“碳化物”等轴晶粒对冷轧组织与织构的影响规律等。常化工艺的未来发展方向有以下方面:(1)在保证获得同等织构组分与抑制剂含量的基础上进一步简化工艺,以起到提高生产效率和节能减排的作用;(2)薄板坯连铸连轧和薄带连铸生产取向硅钢是未来取向硅钢发展的重要方向,需要明确常化工艺在上述两种生产流程中的作用并制定出合理的常化工艺。

参考文献

- [1] XIA Z, KANG Y, WANG Q. Developments in the production of grain-oriented electrical steel[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(23): 3229-3233.
- [2] DORNER D, ZAEFFERER S, LAHN L, et al. Overview of microstructure and microtexture development in grain-oriented silicon steel[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 304(2): 183-186.
- [3] GOSS N P. Electrical sheet and method and apparatus for its manufacture and test:US19330684111[P]. 1934-07-03.
- [4] 何忠治, 赵宇, 罗海文. 电工钢[M]. 北京:冶金工业出版社, 2012:409-412.
HE Z Z, ZHAO Y, LUO H W. Electrical steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012:409-412.
- [5] KUBOTA T, FUJIKURA M, USHIGAMI Y. Recent progress and future trend on grain-oriented silicon steel[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 215: 69-73.
- [6] GUNTHER K, ABBRUZZESE G, FORTUNATI S, et al. Recent technology developments in the production of grain-oriented electrical steel[J]. *Steel Research International*, 2005, 76(6): 413-421.
- [7] LEE S, KO H S, HAN K, et al. Role of subsurface Goss-oriented grains in abnormal grain growth in Fe-3%Si steel[J]. *Materials Characterization*, 2021, 180: 111381.
- [8] NA J, PARK S, KO H S, et al. Novel process for the formation of Goss grains by concentrated shear strain on surface in inhibitor-free silicon steel[J]. *Metals and Materials International*, 2023, 29: 821-832.
- [9] LIAO C C, HOU C K. Effect of nitriding time on secondary recrystallization behaviors and magnetic properties of grain-oriented electrical steel[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, 322(4): 434-442.
- [10] WANG Y, ZHU C Y, LI G Q, et al. Effect of decarburisation and nitriding on the carbon content, precipitates, microstructure and texture of Nb-bearing grain-oriented silicon steel[J]. *Materials at High Temperatures*, 2020, 37(3): 155-164.
- [11] SILVEIRA C C, LANDGRAF F J G, DA COSTA PAOLINELLI S. Effect of primary grain size and nitrogen content on the

- magnetic properties of a grain-oriented electrical steel obtained by Steckel Mill[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 503:166629.
- [12] MATSUO M, SAKAI T, SUGA Y. Origin and development of through-the-thickness variations of texture in the processing of grain-oriented silicon steel [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1986, 17(8):1313-1322.
- [13] 严国春, 何承绪, 孟利, 等. 取向硅钢表面氧化层的结构及其对渗氮的影响[J]. *材料工程*, 2015, 43(12):89-94.
YAN G C, HE C X, MENG L, et al. Structure of surface oxide layer and effect on nitriding of grain-oriented silicon steel [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(12):89-94.
- [14] WANG X, LUO L, LI W. Origin of fine equiaxed grains in industrial low-temperature grain-oriented silicon steel normalized sheet and their influence on magnetic properties [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, 552:169210.
- [15] GIRI S K, KUNDU S, PRAKASH A, et al. Defining the role of hot band annealing in high-permeability grain-oriented (GO) electrical steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2022, 53(5):1873-1888.
- [16] XU Z, SHA Y, HE Z, et al. Complete Goss secondary recrystallization by control of the grain size and texture of primary recrystallization in grain-oriented silicon steel [J]. *Materials*, 2021, 14(18):5383.
- [17] LIU Y, ZHU C, JIA J, et al. Effect of normalizing annealing temperature on precipitates and texture of Nb-Cr-bearing decarburized grain-oriented silicon steels [J]. *Metals*, 2019, 9(4):457.
- [18] 毛卫民, 杨平. 电工钢的材料学原理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2013:365-367.
MAO W M, YANG P. *Material science principles of electrical steel* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2013:365-367.
- [19] HOU R G, ZHU C Y, LI G Q, et al. Effect of niobium on precipitates and texture evolution of Fe-3%Si grain-oriented electrical steel annealed hot band [J]. *ISIJ International*, 2017, 57(12):2245-2254.
- [20] 段阳会, 冯运莉, 孟冉冉, 等. Fe-3%Si-0.09%Nb取向硅钢热轧和常化过程组织及结构的演变 [J]. *热加工工艺*, 2020, 49(12):138-142.
DUAN Y H, FENG Y L, MENG R R, et al. Evolution of microstructure and texture in hot rolling and normalization process of Fe-3%Si-0.09%Nb grain-oriented silicon steel [J]. *Hot Working Technology*, 2020, 49(12):138-142.
- [21] LI H, FENG Y L, SONG M, et al. Effect of normalizing cooling process on microstructure and precipitates in low-temperature silicon steel [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(3):770-776.
- [22] LING C, XIANG L, QIU S T, et al. Effects of normalizing annealing on grain-oriented silicon steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2014, 21(7):690-694.
- [23] 王若平, 黎世德, 方泽民, 等. 低温热轧高磁感取向硅钢板常化组织及析出相研究 [J]. *金属热处理*, 2009, 34(6):9-14.
WANG R P, LI S D, FANG Z M, et al. Microstructure and precipitate of low-temperature hot rolled HGO silicon steel plate by normalizing [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2009, 34(6):9-14.
- [24] BARISONI M, BARTERI M, BITTI R R. Effect of a second phase on the primary and secondary recrystallization texture of grain oriented Si-Fe sheets [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1975, 11(5):1361-1363.
- [25] GIRI S K, DURGAPRASAD A, THOOL K, et al. High-temperature flow behaviour of grain-oriented and non-grain-oriented electrical steel [J]. *Materials Science and Technology*, 2019, 35(9):1-12.
- [26] GIRI S K, DURGAPRASAD A, MEHTANI H, et al. Origin of Goss (110) <001> grains in hot-worked grain-oriented steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2020, 51(10):5268-5284.
- [27] WANG Y, FANG F, LU X, et al. A comparative study of microstructure and texture evolution in Cu-bearing and Nb-bearing grain oriented silicon steels [J]. *Steel Research International*, 2017, 88(3):1600181.
- [28] WANG Y, LI G, ZHU C, et al. Role of Nb-bearing inhibitors in grain-oriented silicon steel manufactured by low-temperature slab reheating process [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2021, 48(10):1169-1178.
- [29] TSAI M C, HWANG Y S. The quenching effects of hot band annealing on grain-oriented electrical steel [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, 322(18):2690-2695.
- [30] FU B, WANG H J, YAN J X, et al. Effects of temperature and alloying elements on γ phase fraction of grain-oriented silicon steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2016, 23(6):573-579.
- [31] SAKAI T, SHIOZAKI M, TAKASHINA K. A study on AlN in high permeability grain-oriented silicon steel [J]. *Journal of Applied Physics*, 1979, 50(3):2369-2371.
- [32] 李建军, 岳尔斌, 项利, 等. 高磁感取向硅钢 (Hi-B) 中 AlN 抑制剂的固溶析出行为 [J]. *金属功能材料*, 2009, 16(5):55-58.
LI J J, YUE E B, XIANG L, et al. Behaviors of precipitation and solution of AlN inhibitor in high magnetic induction grain-oriented silicon steel [J]. *Metallic Functional Materials*, 2009, 16(5):55-58.
- [33] 蒙肇斌, 赵宇, 何忠治. 高磁感取向硅钢常化处理过程中氮化物的沉淀 [J]. *特殊钢*, 1999, 20(1):24-26.
MENG Z B, ZHAO Y, HE Z Z. Precipitation characteristic of nitride in high-induction grain-oriented silicon steel during normalizing [J]. *Special Steel*, 1999, 20(1):24-26.
- [34] MEKA S R, JUNG K S, BISCHOFF E, et al. Unusual precipitation of amorphous silicon nitride upon nitriding Fe-2at. % Si alloy [J]. *Philosophical Magazine*, 2012, 92(11):1435-1455.
- [35] FUKAGAWA T, YASHIKI H. Effect of hot-band annealing condition on secondary recrystallization in grain-oriented 2.3%Si-1.7%Mn steel [J]. *ISIJ International*, 2000, 40(4):402-408.
- [36] PARK J T, SZPUNAR J A. Evolution of recrystallization texture in nonoriented electrical steels [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(11):3037-3051.
- [37] DORNER D, ZAEFFERER S, RAABE D. Retention of the Goss orientation between microbands during cold rolling of an

- Fe3%Si single crystal [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(7): 2519-2530.
- [38] SHIN S M, BIROSCA S, CHANG S K, et al. Texture evolution in grain-oriented electrical steel during hot band annealing and cold rolling[J]. *Journal of Microscopy*, 2010, 230(3): 414-423.
- [39] 何承绪, 杨富尧, 严国春, 等. 常化处理对薄规格取向硅钢织构的影响[J]. *金属学报*, 2016, 52(9): 1063-1069.
- HE C X, YANG F Y, YAN G C, et al. Effect of normalizing on textures of thin-gauge grain-oriented silicon steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2016, 52(9): 1063-1069.
- [40] YASUDA M, MURAKAMI K, USHIODA K. Recrystallization behavior and formation of {411} <148> grain from alpha-fiber grains in heavily cold-rolled Fe-3%Si alloy [J]. *ISIJ International*, 2020, 60(11): 2558-2568.
- [41] HE C X, YANG F Y, MA G, et al. {411} <148> texture in thin-gauge grain-oriented silicon steel [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2016, 29(6): 554-560.
- [42] NAKASHIMA S, TAKASHIMA K, HARASE J. Effect of condition of hot-band annealing on secondary recrystallization of Sn added grain-oriented electrical steel[J]. *Tetsu to Hagane*, 1992, 78(9): 1495-1501.
- [43] SUEHIRO R, HAYAKAWA Y, TAKAMIYA T. Effect of Sn addition on evolution of primary recrystallization texture in 3%Si steel[J]. *ISIJ International*, 2019, 59(2): 351-358.
- [44] MAVRIKAKIS N, CALVILLO P R, SAIKALY W, et al. Segregation affecting the evolution of primary recrystallization textures in a ternary Fe-Si-Sn alloy[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 375: 012016.
- [45] FAN L F, JIA L Y, ZHU R, et al. Microstructure and texture evolution of medium temperature grain-oriented silicon steel produced by industrialization [J]. *Metallurgical Research & Technology*, 2019, 116(6): 604-610.
- [46] KO K J, PARK J T. Effect of hot band annealing on texture and grain size distribution of primary recrystallization in grain-oriented silicon steel [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1270: 012006.
- [47] 孟利, 汲家骏, 何承绪, 等. 取向硅钢中 MnS 粒子形核析出的动力学计算与分析[J]. *金属热处理*, 2015, 40(3): 11-15.
- MENG L, JI J J, HE C X, et al. Kinetics calculation and analysis of MnS particles nucleation precipitation in grain-oriented silicon steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2015, 40(3): 11-15.
- [48] 王海军, 付兵, 项利, 等. AlN 在 Hi-B 钢铁素体相中析出的形核机制[J]. *钢铁研究学报*, 2015, 27(10): 40-45.
- WANG H J, FU B, XIANG L, et al. Nucleation mechanism of precipitate of AlN in ferrite phase of Hi-B steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2015, 27(10): 40-45.
- [49] 刘磊, 乔家龙, 尹思博, 等. 取向硅钢奥氏体中 AlN 沉淀析出的动力学计算[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(2): 158-162.
- LIU L, QIAO J L, YIN S B, et al. Kinetics of precipitation for AlN in austenite of grain-oriented silicon steel[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(2): 158-162.
- [50] 李莉, 贾志伟, 蒋奇武, 等. 一种提高抑制剂析出量的高磁取向硅钢的生产方法: CN111440931A [P]. 2020-07-24.
- LI L, JIA Z W, JIANG Q W, et al. A production method of high magnetic induction oriented silicon steel for increasing the amount of inhibitor precipitation: CN111440931A [P]. 2020-07-24.
- [51] 张波. 一种新型高磁取向硅钢常化冷却的生产方法及产品: CN110551885A [P]. 2019-12-10.
- ZHANG B. A new production method and product for normalizing cooling of high magnetic orientation silicon steel: CN110551885A [P]. 2019-12-10.
- [52] 庞树芳, 游清雷, 罗理, 等. 低温 Hi-B 钢及能够增强先天 AlN 抑制能力的生产方法: CN113789476A [P]. 2021-12-14.
- PANG S F, YOU Q L, LUO L, et al. Low-temperature Hi-B steel and production method to enhance the inhibition ability of inherent AlN: CN113789476A [P]. 2021-12-14.
- [53] LIU H T, YAO S J, SUN Y, et al. Evolution of microstructure, texture and inhibitor along the processing route for grain-oriented electrical steels using strip casting[J]. *Materials Characterization*, 2015, 106: 273-282.
- [54] SONG H Y, WANG Y P, ESLING C, et al. The role of grain colony on secondary recrystallization in grain-oriented electrical steel: new insights from an original tracking experiment[J]. *Acta Materialia*, 2021, 206: 116611.
- [55] 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.
- [56] LIU G T, LIU Z Q, YANG P, et al. Correlation between primary and secondary recrystallization texture components in low-temperature reheated grain-oriented silicon steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2016, 23(11): 1234-1242.
-
- 基金项目:** 中央高校基本科研业务费项目 (FRF-TP-18-002C2)
收稿日期: 2022-11-01; **修订日期:** 2023-03-09
通讯作者: 罗海文 (1972—), 男, 教授, 博士, 主要从事先进钢铁材料的研发, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学冶金与生态工程学院 (100083), E-mail: luohaiwen@ustb.edu.cn

(本文责编: 寇凤梅)

引用格式: 刘佳琪, 王超会, 林蔚, 等. MCrAlY 金属黏结层高温失效行为研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 22-32.
LIU Jiaqi, WANG Chaohui, LIN Wei, et al. Research progress in high-temperature failure behavior of MCrAlY metal bond-coat[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 22-32.

MCrAlY 金属黏结层高温失效行为 研究进展

Research progress in high-temperature failure
behavior of MCrAlY metal bond-coat

刘佳琪^{1,2}, 王超会^{1,2*}, 林蔚^{1,2}, 由园^{1,2}, 程伟东^{1,2}, 董美伶^{1,2},
王铀³, 王宇航^{1,2}, 朱忠宇^{1,2}, 刘金泉^{1,2}

(1 齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;
2 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;
3 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

LIU Jiaqi^{1,2}, WANG Chaohui^{1,2*}, LIN Wei^{1,2}, YOU Yuan^{1,2},
CHENG Weidong^{1,2}, DONG Meiling^{1,2}, WANG You³,
WANG Yuhang^{1,2}, ZHU Zhongyu^{1,2}, LIU Jinquan^{1,2}

(1 College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University,
Qiqihar 161006, Heilongjiang, China; 2 Heilongjiang Provincial Key
Laboratory of Polymeric Composite Materials, Qiqihar 161006,
Heilongjiang, China; 3 College of Materials Science and
Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, China)

摘要: 随着航空发动机与燃气轮机涡轮进口温度的不断提高, MCrAlY ($M=$ Ni, Co 或 NiCo) 包覆型涂层因具有抗高温氧化以及高的热膨胀系数等优点, 成为广泛应用的热障涂层金属黏结层材料。然而, 高温服役环境下热障涂层中金属黏结层与陶瓷面层界面应力分布状态愈加复杂, 黏结层界面失效导致陶瓷面层的剥落, 限制了其在热防护涂层领域的发展。本文简述了黏结层的发展进程, 重点阐述高温相转变、热应力和生长应力增加以及 S 元素扩散等因素导致的黏结层界面的失效行为, 分析黏结层界面失效机理, 归纳总结了国内外针对金属黏结层界面失效的改进研究工作, 并在此基础上提出采用稀土及纳米颗粒协同强化 MCrAlY 材料, 为未来热障涂层体系的优化设计提供了研究方向。

关键词: 金属黏结层; MCrAlY; 失效机理; 改性研究

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000969

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0022-11

Abstract: The MCrAlY ($M=$ Ni, Co or NiCo) has become a widely used bond-coat material of thermal barrier coatings (TBCs) due to its advantages of high-temperature oxidation resistance and high thermal expansion coefficient, with the continuous increase in turbine inlet temperature of aero engines and gas turbines. However, the stress distribution at the interface between the bond and top coating in thermal barrier coatings becomes more complicated under a high-temperature service environment. The failure of the bond-coat leads to the spalling of the top coating, which limits the development of the thermal protection coating field. The development process of the bond-coat was briefly described. The failure behavior of the bond-coat interface due to high-temperature phase transition, increased thermal and growth stresses, and S-element diffusion was focused on, and the failure mechanism of the bond-coat interface was analyzed. The research on improving the bond-coat interface failure at home and abroad was summarized. The synergistic strengthening of MCrAlY by rare earth and nanoparticles is proposed, which

provides a research direction for the future optimization design of thermal bond-coat systems.

Key words: metal bond-coat; MCrAlY; failure mechanism; modified research

国家经济与军事水平的发展势必需要众多产业的进步来支撑,航空发动机与燃气轮机(简称“两机”)的设计与制造是衡量一个国家发展水平的标志,被列为我国“十三五规划纲要”100个重大工程项目之首。涡轮叶片作为两机的核心部件,服役时需要承受转子叶片自身的离心力、振动载荷,同时还要承受高推力下温度急剧升高产生的极端热应力、高温氧化失效以及熔盐腐蚀^[1]。在叶片表面涂覆热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)可提升涡轮叶片的性能,使两机能够在高于高温合金熔点(1300 °C)的温度下运行^[2],从而应对恶劣服役环境^[3-7]。TBCs体系由陶瓷面层(top-coat, TC)、金属黏结层(bond-coat, BC)以及高温合金基体(superalloy)组成。陶瓷层具有低热导率、高热稳定性、高应变容限等优点,是热障涂层面层的理想材料,目前广泛使用的陶瓷层有6%~8%(质量分数,下同)Y₂O₃稳定ZrO₂, La₂Zr₂O₇等^[8-10]。处于高温环境下的动力系统,通常会根据需求使用不同性质的材料组合^[11]。MCrAlY(M=Ni, Co或NiCo)涂层具有优异的抗高温氧化、抗热腐蚀、抗热疲劳性能、优良韧性且成分可随使用环境和不同基体材料进行调整等优点,为金属黏结层的首选材料^[3],也被广泛应用于发动机、涡轮机叶片等热端部

件的高温防护领域^[12]。高温服役环境下陶瓷面层与黏结层或氧化层的界面裂纹形核与扩展是热障涂层最常见的失效模式。因此,系统地归纳总结黏结层高温氧化与元素偏析等因素造成的热障涂层界面失效因素,对金属黏结层的成分改性具有重要意义。本文重点阐述金属黏结层界面的失效行为,系统分析黏结层界面失效机理,归纳总结国内外对金属黏结层界面失效的改进研究,讨论各种改性手段的内在机理,并在此基础上对金属黏结层的发展做出展望。

1 黏结层的发展进程

铂改性铝化物(Pt-Al)涂层为代表的扩散型涂层和 MCrAlY 合金为代表的包覆型涂层为典型的金属黏结层材料^[13-14]。热障涂层系统中,金属黏结层主要起到防止基体金属高温氧化,改善陶瓷层与基体间热膨胀系数不匹配造成的应力集中等问题。经典的热障涂层双层结构如图1所示,图中标出了各组分的部分功能性质。黏结层成分对于热生长氧化物(thermally grown oxide, TGO)的生长速率、完整度、成分组成及失效剥落行为等至关重要。

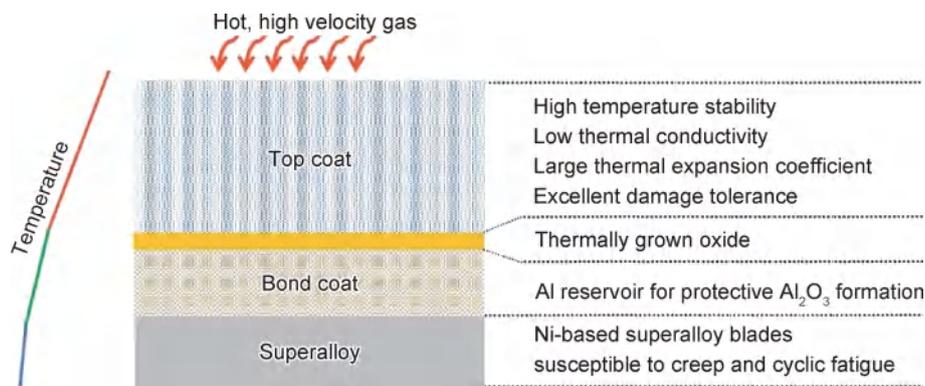


图1 TBCs经典双层结构

Fig. 1 Classic double-coating structures of TBCs

1.1 改性铝化物扩散型涂层

20世纪初期,制备铝化物涂层的常见方法包括热浸镀铝、料浆、包埋、气相以及化学气相沉积法渗铝等^[14-15]。各种方法制备的简单铝化物显示出优良的抗氧化性能,但由于其力学性能较差,涂层容易发生脆性开裂,元素互扩散导致涂层退化速率加快,因此限制了其在更高领域的应用。20世纪70年代出现了改性铝化物涂层,在C, Si, Co, Ti, Pd, Dy和Pt等众多元

素改性的铝化物涂层中^[16],Pt改性 β -NiAl涂层和Pt改性 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al涂层因优异的抗高温氧化与耐热腐蚀性能而备受关注^[17]。Pt的加入可以促进Al₂O₃的选择性氧化,形成更加致密的TGO层,并且可以抑制有害元素S在界面处偏析,从而提高氧化膜的结合强度。另外,Pt与Al的亲合力较强,使Al浓度保持在水水平状态,提升了涂层的抗高温氧化性能。Yang等^[18]分别制备了双相PtAl₂-分散(Ni,Pt)Al涂层(DP涂层)

和单相(Ni, Pt)Al涂层(SP涂层),并与未改性的NiAl涂层(UM涂层)进行了比较,结果表明,DP涂层比SP和UM涂层具有更好的耐热腐蚀性能,抗循环氧化性与SP涂层相当。

基于上述性能, Pt改性 β -NiAl涂层和Pt改性 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al涂层被应用于金属黏结层,但在服役过程中涂层内过高的Al含量会使内部产生严重的元素互扩散现象,导致二次反应区(secondary reaction zone, SRZ)与拓扑密堆相(topologically close-packed phase, TCP)的生成,破坏黏结层中相结构,造成基体高温力学性能退化。Yin等^[19]研究了PtAl涂层与第三代单晶高温合金在1000℃和1100℃下的微观组织演变和元素互扩散行为,结果发现,Al和Ni的相互扩散进一步促进二次反应区的生长以及从 β -NiAl向 γ' -Ni₃Al的相转变。另外, Pt改性Al化物黏结层制备方法较为复杂,制备机器和贵金属原料成本较高,服役温度不能超过1100℃,限制了其在热防护涂层领域的广泛应用。

1.2 MCrAlY 包覆型涂层

20世纪80年代, MCrAlY 包覆型涂层应运而生。MCrAlY 涂层具有优异的抗高温氧化性能,从而被应用于高温防护涂层领域。与铝化物扩散型涂层依靠与基体合金扩散形成涂层的方式不同, MCrAlY 包覆型涂层可独立沉积到各类基体合金上,并且可以根据不同类型的基体合金调整涂层成分与厚度。MCrAlY 涂层可以通过多种涂层技术制备,例如等离子喷涂(plasma spraying, PS)、超音速火焰喷涂(high velocity oxy-fuel, HVOF)^[20]、物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)以及电弧离子镀工艺等^[21]。

在MCrAlY合金涂层中, M代表的不同质量分数的Ni, Co, Fe和NiCo作为合金的主体,但研究发现,高温下陶瓷层中的ZrO₂单斜晶或立方晶会与CoO或Fe₂O₃等氧化物反应,降低热障涂层整体性能,因此CoCrAlY和FeCrAlY可以考虑单独作为高温防护涂层,而不适合应用在热障涂层的黏结层中,所以研究重心逐渐转移至NiCrAlY, NiCoCrAlY和CoNiCrAlY涂层。Ni, Co作为涂层的主体元素, Ni的抗氧化性能优于Co,而Co的抗热腐蚀性能更佳,将二者结合更有利于涂层的综合性能。当Co的含量在20%~26%时,涂层韧性最佳。图2清晰地展示了MCrAlY黏结层体系与抗氧化、抗热腐蚀性能的关系。Al作为生成TGO层的供给元素必不可少, Al₂O₃能有效阻止氧气向内扩散,是涂层抗氧化性的基础,但Al含量通常在8%~12%,高Al虽然有助于高温下氧化膜的生成,但会降低涂层的韧性,因此综合考虑涂层的性能,需要

在保证涂层抗氧化性能的前提下尽可能地降低Al含量。TGO层的形成速率与Al的活性以及在合金中的扩散性有关, Cr能够显著增加Al的活性并且提高扩散速率。Cr会在局部Al氧化消耗完毕后在黏结层上方生成Cr₂O₃,从而增加涂层的抗氧化性能与抗热腐蚀性能,并促进Al₂O₃的生成^[22]。但Al和Cr同为固溶强化元素,会降低涂层韧性,因此Cr含量也不可过高。微量元素Y的添加含量很低,通常低于1%, Y在MCrAlY中的溶解度有限,因此过量的Y将在晶界内转化为Y₂O₃。研究表明^[23-24], Y可以有效阻止S元素向界面处偏析,并且提高TGO与基体间的结合力,即“钉扎作用”。目前针对黏结层的改性主要是替换不同的活性元素和氧化物,如Ta, Si, Hf, Zr, Re及CeO₂等。Naumenko等^[25]提出“活性元素”(active element, RE)效应以代替“稀土元素”效应,不同元素和氧化物对黏结层的强化效果不同,对黏结层的改性还在进一步的探索与研究之中。

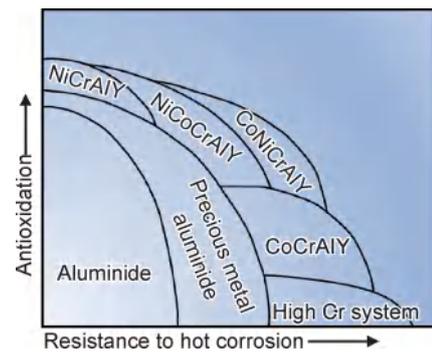


图2 MCrAlY黏结层体系与抗氧化、抗热腐蚀性能的关系
Fig. 2 Relationship between MCrAlY bond-coat system and antioxidation and hot corrosion resistance performance

2 黏结层失效导致的涂层失效

两机长期工作在高温与常温交替的环境中,温差过大导致整个TBCs体系内部的应力组成极为复杂。由于陶瓷层氧气透过率极高,在高温环境下氧气与黏结层的金属会发生选择性氧化,形成TGO。随着服役时间的增长, TGO会发生成分的转变及厚度的增加,相变应力、生长应力以及与两相界面热膨胀系数失配所产生的热应力会导致整个TBCs系统发生不可预测的疲劳失效破坏现象。基体中存在的S元素也会向黏结层表面偏析,破坏涂层结构。因此,研究热障涂层系统中TGO应力产生机理以及应力水平、TGO相转变、有害元素的偏析对于揭示涂层系统失效破坏行为具有重要意义。

2.1 TGO 内部应力

由于高温环境导致氧气透过陶瓷层与金属黏结层反应生成 TGO 层是不可避免的,因此研究 TGO 层的内部应力对于揭示热障涂层失效形式尤为重要。TGO 的内部应力可划分为两大类:(1)由陶瓷层与金属黏结层自身的热物理性能决定的热膨胀系数相差过大,而 TGO 层的热膨胀系数比两者小,导致在热载荷作用下产生极大的热应力,易在界面与层中缺陷处形成应力集中,促进微裂纹的产生;(2)氧化膜恒温生长产生的应力与氧化膜的表面形貌、成分结构和生长速率相关。两类 TGO 内部应力相互影响、共同作用,当应变能积累到极限值时,导致热障涂层整体剥落失效。

2.1.1 热应力失配

在 TBCs 服役过程中,外界的氧离子会透过多孔结构的陶瓷层与金属黏结层发生选择性氧化形成一层 TGO 层。TGO 的厚度通常为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$,在常用的黏结层体系中都含有 Al,这是因为,在氧化初期阶段 Al 可以与氧离子发生选择性氧化,生成致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与陶瓷层间有很好的物理相容性,可以使氧化层和陶瓷层在长时间高温服役的环境下保持热稳定,并且由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 致密的结构以及较低的氧透过程率,可以有效地降低氧气向黏结层以及金属基体的扩散速率,从而增加黏结层的抗氧化性能。

TGO 层的成分主要是金属氧化物,而金属氧化物的热膨胀系数通常小于相应金属的热膨胀系数,这导致在热循环载荷的过程中,由于各层间热膨胀系数的不匹配造成的 TGO 内部产生较大的热应力。TC (8YSZ) 由于自身热物理性能参数与金属的差异,热膨胀系数约为 $11\times 10^{-6}\ \text{m/K}$,而 BC 的热膨胀系数约为 $16\times 10^{-6}\sim 18\times 10^{-6}\ \text{m/K}$,即 TC 的热膨胀系数要小于 BC 的热膨胀系数,在热循环过程中 TC/BC 界面处会产生热失配应力。当系统进入高温环境生成 TGO 时,TGO 的热膨胀系数约为 $9.8\times 10^{-6}\ \text{m/K}$,小于 TC 层和 BC 层的热膨胀系数,较大的热膨胀系数差异会使 TGO 与黏结层间产生 $1000\ \text{MPa}$ 数量级的热应力,而 TGO 内部晶粒的取向差异导致热膨胀过程中不同晶粒的各向异性产生的热应力仅达到 $100\ \text{MPa}$ 数量级,相比之下,界面间热失配引起的应变能是热障涂层失效的主要驱动力,因此热膨胀系数失配产生的热应力应被作为一个研究重点。在高温与室温的循环过程中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 主要承受压应力。因 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 塑性较好,高温环境下所受的压应力可以通过弹塑性变形和蠕变释放,而在室温下承受的压应力约为 $1\sim 6\ \text{MPa}$,如果在热循环过程中 TGO 内部积累的热应力不能得

到释放或超过临界断裂韧度,就会发生氧化膜的开裂或剥落^[26]。假设涂层近似处于平衡双轴应力状态,则热失配应力 $\sigma_{\Delta T}$ 为:

$$\sigma_{\Delta T} = \Delta T \cdot \Delta \alpha \cdot E / (1 - \mu) \quad (1)$$

式中: ΔT 为冷却后温度与无应力参考温度之间的温差; $\Delta \alpha$ 为金属和陶瓷之间的热膨胀系数差; E 为陶瓷层的杨氏模量; μ 为泊松比^[27]。通过式(1)可以计算出特定温度下涂层失效的应力值 $\sigma_{\Delta T}$ 。Tomimatsu 等^[28]使用 CoNiCrAlY 黏结层制备 TBCs,对其进行热暴露实验,并使用光激发荧光光谱测量 $1100\ \text{°C}$ 下热暴露 $100\ \text{h}$ 后 TGO 与黏结层和陶瓷顶层界面处的应力。TGO 层中应力分布不均匀,靠近顶层的应力小于靠近黏结层的应力,证明 TGO 与黏结层之间的热失配更大。Traeger 等^[26]通过热力耦合冲击实验总结出 TBCs 服役寿命与金属黏结层表面温度的关系,如式(2)所示,进一步表达热应力对热障涂层系统失效的影响。

$$\lg N \propto 1/T_{\text{bond}} \quad (2)$$

式中: N 为热力耦合冲击次数; T_{bond} 为黏结层温度。

除了热膨胀系数不匹配导致 TGO 层与 YSZ 陶瓷层界面产生热应力外,还会因陶瓷顶层的隔热性能产生温度梯度热应力。杨晓军等^[29]通过有限元模拟对不同温度梯度下的热障涂层进行了研究,结果表明,热应力大小与温度梯度呈负相关,界面最大位移与温度梯度呈正相关。

2.1.2 TGO 生长应力

热障涂层系统的抗氧化性能是由黏结层成分以及热生长氧化层质量决定的,氧化层的厚度、微观形貌、物理性能是影响热障涂层服役寿命的关键因素。研究表明,涂层的失效剥落受 TGO 在热力耦合过程中生长的影响^[30]。TGO 层的生长规律遵循 Wagner 的金属高温氧化理论^[31-32],可表示为:

$$h = k_p \times t^{1/2} \quad (3)$$

式中: h 为氧化膜厚度; k_p 为氧化速率常数; t 为氧化时间。氧化动力学呈现抛物线规律,式(3)虽不复杂,但 k_p 参数的影响因素较多,所以通常会采用高温氧化实验的方式确定。如 Caliez 等^[33]在 $1100\ \text{°C}$ 下进行了多次高温氧化实验,测定的黏结层 k_p 为 $2.0\times 10^{-13}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 。TGO 生长规律呈现抛物线规律是由金属元素的外扩散与氧元素的内扩散决定的。

在 TGO 生长过程中产生的应力值实际上比热应力小很多($< 1\ \text{GPa}$),但由于该层很薄,导致能量密度高,激发了失效机制。TGO 的生长厚度存在一定的阈值,在经典双层热障涂层体系中,TGO 的临界厚度约

为 $6\sim 7\ \mu\text{m}$ ^[30,34], 如果继续生长, 会使涂层极易脱落进而导致 TBCs 失效。在冷热循环初期, 冷却过程会导致应力在界面凸起部位集中, 产生径向拉应力, 而在凹陷部位产生压应力。随着 TGO 层的产生以及不断生长, 表面变得粗糙不平, 导致 TGO 与黏结层界面处产生更多的沟壑、尖角等不平整的形貌, 使界面处受力不均。应力分布也会发生转变, 凸起部位受到压应力, 凹陷部位受到拉应力, 原本处于 TGO 顶部的微裂纹会扩散至 TGO 内部靠近黏结层一侧的位置, 裂纹不断扩展、相互连接, 形成网状裂纹, 导致界面分层。Nusier 等^[35]进行了多次热力耦合冲击实验, 结果表明, 随着实验次数的增加涂层厚度也在不断增大。当实验进行到 75 周次时, TGO 厚度已经达到 $10\ \mu\text{m}$, 能够明显观察到陶瓷层裂纹增多, 并且有扩展的趋势。

2.2 Al_2O_3 相转变失效分析

Al_2O_3 在自然界中存在四种物相, 只有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为稳定态, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相都为非稳定

态^[36]。图 3 为从 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相成核和生长过程示意图。可以看出, 在高温氧化初期, 金属黏结层与氧元素反应形成的 TGO 层的主要成分是 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 非稳定态的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会随着氧化时间的增加向稳定态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的密度为 $3.97\ \text{g}/\text{cm}^3$, 明显大于 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相密度, 所以这个过程会带来一定的体积收缩并产生拉应力^[37-38]。刘社宁^[39]通过实验发现, 氧化初期 TGO 层主要成分为非稳定态 Al_2O_3 , 实验进行 3 h 后形成部分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 72 h 后成分完全转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 证明 Al_2O_3 在氧化过程中的相转变。Rosler 等^[40]研究表明, 材料蠕变使 TGO 层承受压应力进而平衡相变产生的拉应力, 使应力相互补偿而保持低水平状态, 缓解涂层的应力集中。但这种压应力通常较小, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 至 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变导致的体积收缩会在 TGO 层形成不均匀孔隙, 在拉应力作用下孔隙周边开裂形成裂纹, 裂纹长大相互连通易使涂层失效。

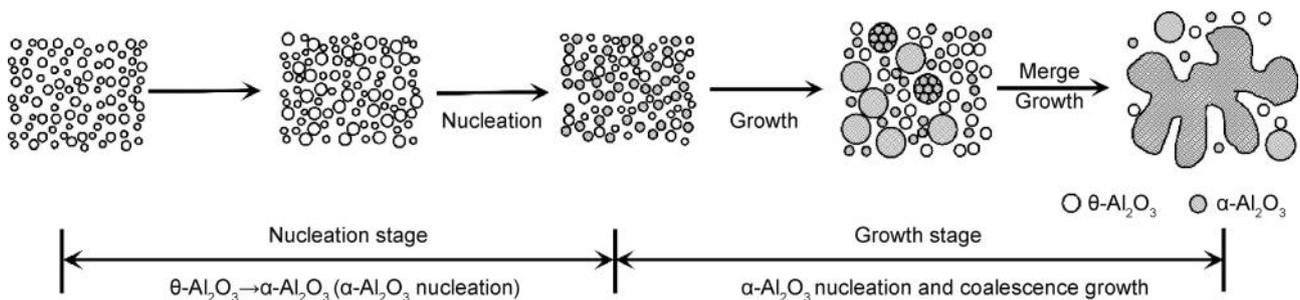


图 3 从 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相成核和生长过程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of nucleation and growth process from $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase

2.3 脆性相生成导致失效分析

TGO 层最理想的状态是生成连续且均匀的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜, 氧分压与涂层中 Al 的浓度是影响氧化膜生长的关键。在高温氧化的过程中 Al_2O_3 持续生长, 涂层中 Al 元素被大量消耗, 有害相 $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ 会在基体与黏结层发生互扩散的过程中在界面析出。这种有害相属于脆性的金属间化合物, 会削弱基体与黏结层之间的结合强度, 进一步消耗 Al 元素^[41], 导致靠近 TGO 层附近的界面开始出现贫 Al 区, 迫使 Ni, Co 和 Cr 等元素发生选择性氧化。这些元素会消耗 Al_2O_3 再次氧化生成尖晶石类氧化物 (spinel oxides), 如 $\text{Ni}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ 等。此类氧化物脆性大、抗氧化性差且结构疏松多孔, 在界面处大量析出将降低陶瓷层与黏结层之间的韧性, 其较快的生长速率造成 TGO 层体积增大, 引起界面处应力集中, 导致更多裂纹萌生^[42-43]。Zou 等^[41]采用大气等离子喷涂 (atmospheric plasma spraying, APS) 制备黏结层, 该方法制备金属

黏结层不可避免会与氧气反应, 导致黏结层出现裂纹、孔洞等缺陷, 使得氧气可以进入涂层内部与涂层发生反应形成内氧化, 不但消耗更多的 Al 元素, 还形成了尖晶石相破坏界面结构。Sohn 等^[44]在实验中发现, 热循环次数逐渐增加时, 在 TGO/MCrAlY 界面处会形成孔洞等缺陷, 在 TGO 层生成尖晶石类氧化物, 两者共同作用使涂层剥落失效。优化涂层制备工艺, 减少因脆性相析出造成界面失效仍然是热防护涂层领域的一个研究热点。

2.4 S 元素扩散导致失效分析

基体中通常含有一定量的 S, 在高温环境下 S 会以过饱和和蒸气压作为驱动力向黏结层表面扩散^[45], 在真空条件下这种驱动力将进一步加快 S 的扩散^[46]。此外, YSZ 陶瓷面层可以使 S^{2-} 在 YSZ 固溶体中形成稳定硫化物, 而 S^{2-} 的持续消耗会影响 S 通过 TGO 层中晶界迁移的热力学驱动力, 促进 S 在 TBCs 中更多向外扩散。S 在 Ni 基高温合金表面与 TGO/黏结层界面发生

成分偏析,是自由键饱和导致表面能或界面能降低以及溶解原子引起的晶格应力释放导致弹性能降低的结果^[47]。TGO/黏结层界面金属阳离子与氧化物阴离子结合形成离子键,且TGO与黏结层结合紧密,导致S原子难以在TGO/黏结层界面发生偏析。因此,S在均匀

完整的TGO/黏结层界面处偏析形成的可能是硫化物。在TGO/黏结层界面处的孔洞或突起等缺陷部位可能有S原子析出,这会减弱金属黏结层与TGO键的结合,导致界面结合强度下降^[48],有助于孔洞的形核和长大^[49]。图4为S在TBCs氧化过程中迁移机制示意图。

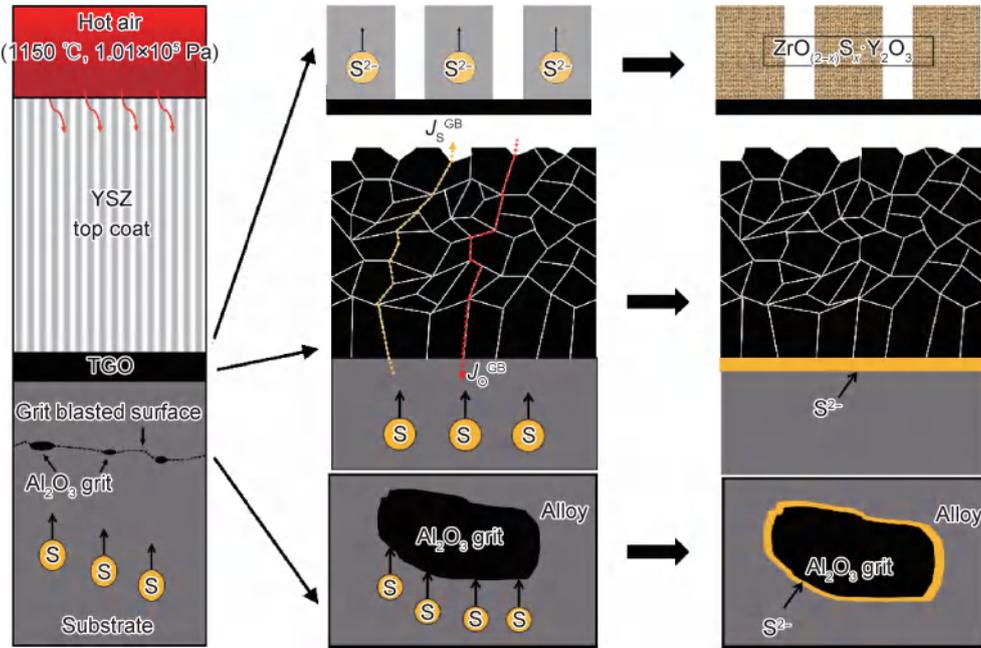


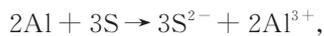
图4 氧化过程S在TBCs中的迁移示意图

Fig. 4 Schematic illustrations of migration of sulphur in TBCs during oxidation

考虑到Al₂O₃具有致密的微观结构,猜测S不太可能以原子形式向外扩散,而是形成了S²⁻。S²⁻可以像O²⁻和Al³⁺一样在高温氧化的过程中通过Al₂O₃晶界,因此必须在通过Al₂O₃前形成S²⁻。关于S²⁻的电离过程有两种机制猜测^[46]:(1)根据式(4),与O²⁻交换电子实现,这与电渣重熔(electroslag remelting, ESR)工艺过程机制非常相似^[50]; (2)根据式(5),与Al原子交换电子实现。这两种机制发生的反应从热力学角度分析都是可行的,并会生成Al₂S₃,这是一种具有弱离子共价S—Al键(0.36 J/m²)的硫化物^[51],其中ΔG是反应的吉布斯自由能。



$$\Delta G = -9.09 \times 10^4 \text{ J/mol}, 1150 \text{ }^\circ\text{C} (\text{CaO}) \quad (4)$$



$$\Delta G = -8.45 \times 10^5 \text{ J/mol}, 1150 \text{ }^\circ\text{C} \quad (5)$$

当S完成电离过程后,向外扩散的S²⁻和向内扩散的O²⁻都将通过Al₂O₃晶界,但方向相反。氧化过程在晶界扩散中主要以O²⁻向内扩散为主,而这将会阻塞扩散路径,从而抑制S²⁻向外扩散。此外,随着氧化时间的增加,Al₂O₃晶粒生长并产生更多氧化物,进一步阻止S²⁻穿过Al₂O₃层向外扩散,大量S²⁻留在Al₂O₃层

下方,并在TGO/黏结层界面处偏析。采用真空处理,可明显降低氧分压(2.1×10⁻⁵~2.1×10⁻⁴ Pa),抑制O²⁻向内扩散的速率,使更多的S²⁻向外扩散至YSZ陶瓷面层,减少S对TGO/黏结层界面的破坏。

Funkenbusch等^[52]证明,在高温氧化实验中基体内的S杂质会偏析至TGO/黏结层界面处,两相逐渐从界面处分离,最后导致涂层失效。Grabke等^[53]发现,S元素在界面缺陷处浓度较高。进一步研究后提出缺陷处的表面能会由于S元素的偏析而降低,使得缺陷不断长大,从而导致界面结合被弱化。目前降低S对界面韧性破坏的方式主要有两种:(1)降低基体内S的浓度,这种方法可以从根源上解决问题,但目前基体合金已经研究得十分充分,很难再实现科研突破;(2)通过添加Y,Zr,Hf,Ti等活性元素抑制S元素偏析,研究表明,活性元素可以与S更快结合反应生成硫化物,阻止S向界面扩散^[54-55]。

3 MCrAlY涂层的改性研究

为提高黏结层的抗氧化和抗热腐蚀性能,延长热障涂层整体寿命,科研人员开展了对涂层的改性研究

工作。针对黏结层的失效机制,提出多种改性方案。目前行之有效的金属黏结层改性方法包括真空热处理、预氧化处理、表面处理以及涂层成分改性等。

3.1 真空热处理

真空热处理(vacuum heat treatment, VHT)是近年来兴起的一种新型热处理技术。其结合了真空与热处理技术的优点,在优化工件内部组织结构与缺陷的同时避免工件氧化、脱碳、渗碳。VHT可以增加涂层间结合力,细化界面并使组分均匀分布,从而得到组织结构稳定的涂层。

温度与时间是决定真空热处理结果的重要因素。张啸等^[56]采用PS-PVD技术制备了金属黏结层,探究VHT温度和时间对黏结层与基体元素扩散行为的影响。发现基体一侧的富Al相会随着时间的延长逐渐增多,热处理8 h后产生的扩散区宽度超过20 μm ;同样,温度的提高也使扩散区增厚。结果表明,长时间、高温度的VHT会加剧黏结层与基体间元素的扩散行为。

金属黏结层与基体界面处的结合方式会影响涂层服役寿命,VHT可以在阻止涂层氧化的前提下使

APS制备的涂层与基体间发生元素互扩散,结合方式从机械结合转变为冶金结合,提高界面结合强度,防止涂层提前剥落。Meng等^[57]研究并讨论了VHT增强APS制备的CoNiCrAlY黏结层与基体间结合强度的机理,通过分析不同处理时间涂层中氧化膜的形态变化,证明涂层与基体间冶金结合的形成是提高涂层结合强度的关键。如图5所示,涂层制备过程中形成的氧化膜会在真空热处理时逐渐破裂,随后收缩成球状夹杂氧化物,经过VHT后涂层与基体形成冶金结合,结合强度明显提高。王博等^[58]采用HVOF与APS技术制备双层结构CoNiCrAlY黏结层,并对试样进行了VHT。结果表明,经过1050 $^{\circ}\text{C}$ 真空热处理3 h后双层金属黏结层表面粗糙度明显降低,并且VHT会促进两黏结层之间的扩散,提高界面结合,界面结合强度达39.42 MPa。Shen等^[59]采用电弧离子镀和电子束物理气相沉积(EB-PVD)技术分别制备NiCrAlYSi黏结层和YSZ陶瓷涂层,研究不同VHT工艺对NiCrAlYSi黏结层的影响,结果表明,经过870 $^{\circ}\text{C}$,10 h的VHT后,TBC表现出高的热循环寿命(平均约1134周次循环)。

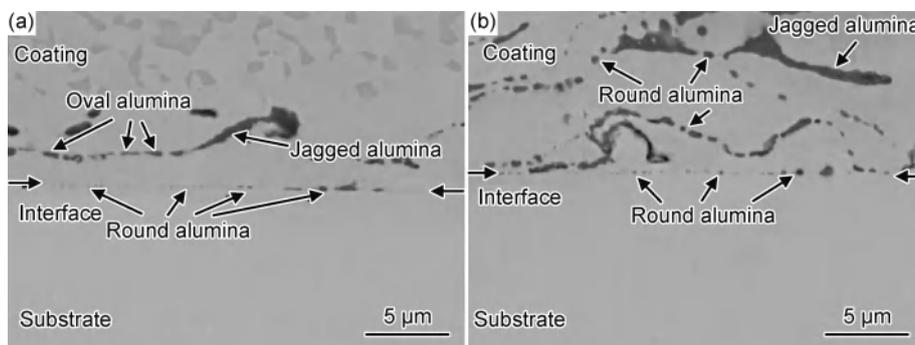


图5 热处理后CoNiCrAlY涂层的截面微观结构^[57]

(a)处理4 h;(b)处理10 h

Fig. 5 Cross-sectional microstructures of heat-treated CoNiCrAlY coatings^[57]

(a)4 h treatment;(b)10 h treatment

综上,真空热处理改变了传统喷涂涂层间的结合方式,由结合力较差的机械结合转变为更坚固的冶金结合,增强黏结层与基体结合力,减少界面以及涂层内部裂纹的产生,延长涂层服役寿命。经过处理后的涂层内部产生更多氧化物,涂层热膨胀系数降低,缓解了热膨胀系数不匹配导致的应力集中,进而阻止裂纹扩展,增强涂层综合性能。

3.2 预氧化处理

MCrAlY涂层经过预氧化处理后,表面生成一层氧化物膜,该氧化膜将涂层与气氛环境隔离开来,降低氧化速率,改善涂层抗高温氧化性能。Han等^[60]采

用不同工艺对HVOF方法制备的CoCrAlY涂层进行表面预氧化处理,并对不同预氧化涂层在1050 $^{\circ}\text{C}$ 下进行100 h等温氧化实验。结果表明,预氧化处理后TGO生长明显受到抑制,且等温氧化后尖晶石相明显减少。李亚娟等^[61]采用APS在镍基高温合金基体上制备了MCrAlY/8YSZ热障涂层,在1050 $^{\circ}\text{C}$, 10^{-2} Pa下对其进行预氧化,分析预氧化处理对热障涂层热冲击性能和涂层应力状态的影响。结果发现,预氧化处理提高了黏接层的致密度,涂层组织变得均质化,降低了黏结层由于凸起尖角产生复杂应力的概率,有效干预TGO的生长过程,降低TGO的生长速率。采用预

氧化处理在黏结层表面形成一层具有一定厚度、均匀、连续且致密的 α - Al_2O_3 膜,可以有效阻止氧气向黏结层内的扩散,防止复合氧化物生成,抑制 TGO 生长速率。

3.3 表面处理

3.3.1 表面晶粒细化处理

表面晶粒细化处理是通过激光束或者电子束等高能粒子束辐照涂层表面,从而达到细化涂层表面晶粒的目的。晶粒细化能够降低涂层表面缺陷数量,促进涂层表面的选择性氧化,进而改善涂层的抗高温氧化性能。Cai 等^[62]利用强脉冲电子束对 MCrAlY 进行表面晶粒细化处理。结果表明,细化后的涂层表面孔洞、缝隙等缺陷基本消失,产生位错、孪晶等,导致晶界体积分数增大,为金属元素提供短路通道,在氧化初期涂层表面快速形成单一致密的 Al_2O_3 层,提高了黏结层的抗氧化性能,如图 6 所示。

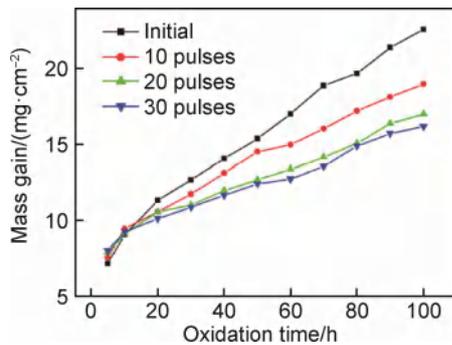


图 6 1050 °C 下不同强脉冲电子束处理的 APS-CoCrAlY 涂层的静态氧化动力学曲线^[62]

Fig. 6 Static oxidation kinetic curves of as-sprayed and HCPEB-treated APS-CoCrAlY coatings with different pulses at 1050 °C^[62]

3.3.2 表面喷丸处理

孔隙率、粗糙度、致密性是影响涂层性能的重要因素。喷丸处理是一种金属表面强化技术,具有成本低、效率高等优点^[63]。喷丸处理使用的球体颗粒不会嵌入金属表面,可以防止对涂层表面产生污染,并且球体与涂层的碰撞使表面引入高强度压应力,有效平滑粗糙表面^[64]。Liu 等^[9]采用喷丸技术对 NiCrAlYSi 黏结层进行表面处理,研究喷丸强化前后热障涂层的组织变化,并对两种热障涂层分别进行等温氧化和热冲击实验。结果表明,喷丸处理可以有效地减少黏结层表面凸起区域,使热障涂层形成致密有序的柱状结构。且经处理后的涂层抗氧化性能与热循环寿命均优于未处理涂层,证明喷丸处理是一种使热障涂层性能提升的有效手段。

3.4 MCrAlY 涂层成分改性

MCrAlY 包覆型涂层的优势不仅在于可独立沉积

到合金上,成分可调以及与各类合金灵活组合可以进一步扩大其应用范围。研究表明,将少量活性元素及其氧化物掺杂于涂层中可有效提升涂层抗氧化或抗高温腐蚀性能^[65]。金属黏结层中添加 Hf, Ta 等活性元素,可以使热扩散过程中大半径离子扩散至黏结层表面,并且与结构不致密的 θ - Al_2O_3 形成固溶体,从而抑制或减缓 θ - Al_2O_3 的形成,小半径离子 Cr^{3+} 等则更倾向固溶于 α - Al_2O_3 ,从而加速相转变。Burtin 等^[66]研究发现,热生长过程中其他粒子的物理扩散特性可以影响 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 的相转变。相变过程可以通过添加大半径金属离子 Zr^{4+} 和 Ca^{4+} 来减缓或抑制,相反,添加小半径 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 阳离子可以加速 α - Al_2O_3 相转变^[38, 67-68]。

稀土元素由于具有特殊的电子结构、氧亲和力、较高的化学稳定性和较大原子半径,具有改善合金微观结构和提升抗氧化性能的巨大潜力^[69],被广泛应用于 MCrAlY 金属黏结层的成分改性研究中。反应性元素(如 Ce, Y)对热喷涂工艺制备 MCrAlY 涂层的层状结构晶粒具有细化效果。反应性元素主要是表面活性元素,因此在使用热喷涂沉积 MCrAlY 涂层的过程中,可以降低固体颗粒与熔化或部分熔化颗粒之间的界面能量和表面张力,从而达到表面晶粒细化的效果^[70]。研究表明,纳米颗粒可增强 MCrAlY 涂层的强度、韧性、抗热性等性能^[71]。 CeO_2 , Al_2O_3 等纳米氧化物可在合金基体和 MCrAlY 涂层之间的界面附近形成一条扩散阻碍区,抑制涂层中的 Al, Cr 等合金元素向内扩散,提高涂层的抗氧化性能;抑制合金基体中的难熔元素向外扩散,提高合金基体/涂层界面的结合性,防止涂层出现过早脱落^[72]。Mahesh 等^[73]采用 HVOF 制备 NiCrAlY-CeO₂ 涂层,研究了 900 °C 下有无涂层沉积的高温合金的循环氧化动力学,结果表明, CeO_2 掺入 NiCrAlY 粉末有助于涂层在高温下形成黏附性氧化层。

4 结束语

自 20 世纪 80 年代以来, MCrAlY 包覆型热防护涂层的研究不断完善,本文通过对由于黏结层失效导致的陶瓷层剥落失效原因进行归纳总结,并基于黏结层失效机理对 MCrAlY 黏结层改性研究成果进行梳理,得出如下结论:(1)通过探讨 S 元素在 TBCs 中的扩散机制,整理归纳了 S 元素导致的涂层失效机理,添加 Y, Zr, Hf, Ti 等活性元素可以与 S 更快结合反应生成硫化物,阻止 S 向界面扩散,从而抑制 S 元素偏析。(2)通过真空热处理,使涂层与基体间发生元素互扩

散,改变黏结层与陶瓷面层的界面结合方式,提高界面结合强度。采用预氧化以及表面晶粒细化等处理,可在涂层表面生成一层氧化物膜或降低涂层表面缺陷数量,促进涂层表面的选择性氧化,进而改善涂层的抗高温氧化性能。(3)金属黏结层中添加 Hf, Ta 等活性元素,可以使热扩散过程中大半径离子扩散至黏结层表面,并且与结构不致密的 θ - Al_2O_3 形成固溶体,从而抑制或减缓 θ - Al_2O_3 的形成。稀土元素与纳米氧化物可通过细化涂层晶粒或抑制涂层中的 Al, Cr 等合金元素向内扩散,提高涂层的抗高温氧化性能。

未来,面对更加苛刻的服役环境,对热防护涂层的使用温度会提出更高的要求,金属黏结层的抗氧化、耐腐蚀等性能有待提高。一方面,应通过优化涂层制备工艺和真空热处理、表面处理等手段实现对涂层晶粒尺寸与孔隙率的调控,揭示涂层微观结构对性能的影响机制。另一方面,基于黏结层各项失效机理对涂层成分进行调控,设计不同含量稀土及纳米颗粒协同强化 MCrAlY 材料,综合考虑各元素的相互作用,从而提高涂层的综合性能。

参考文献

- [1] 韩世进,常城. 发动机高压涡轮叶片的氧化损伤分析[J]. 航空维修与工程,2022(3):26-28.
HAN S J, CHANG C. Oxidation damage analysis of high-pressure turbine blades of engine[J]. Aviation Maintenance & Engineering, 2022(3):26-28.
- [2] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H, et al. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566):280-284.
- [3] WU S, ZHAO Y, LI W, et al. Research progresses on ceramic materials of thermal barrier coatings on gas turbine[J]. Coatings, 2021, 11(1):79.
- [4] CAI H N. Understanding the failure mechanism of thermal barrier coatings considering the local bulge at the interface between YSZ ceramic and bond layer[J]. Materials, 2022, 15(1):275.
- [5] LIU D C, JING Y Z, CUI X F, et al. Study of toughening behavior of SiC whiskers on 8YSZ thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 455:129232.
- [6] 贾近,刘赛月,孟君晟,等. 面向高端装备零部件的稀土改性 MCrAlY 涂层[J]. 中国表面工程,2018,31(5):54-62.
JIA J, LIU S Y, MENG J S, et al. MCrAlY coating modified by rare earth for high-end equipment parts[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5):54-62.
- [7] CLARKE D R, OECHSNER M, PADTURE N P, et al. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines[J]. Materials Research Society, 2012, 37(10):891-902.
- [8] SHEN Z Y, LIU G X, ZHANG R J, et al. Thermal property and failure behavior of LaSmZrO thermal barrier coatings by EB-PVD[J]. Iscience, 2022, 25(4):104106.
- [9] LIU G X, SHEN Z Y, HUANG G H, et al. Effects of shot peening on microstructure, thermal performance, and failure mechanism of thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(6):4521-4531.
- [10] SHEN Z Y, LIU G X, HE L M, et al. Thermal property and failure behaviors of Gd doped LaZrCeO coatings with feathery microstructure[J]. npj Materials Degradation, 2022, 6(1):17.
- [11] POLLOCK T M, LIPKIN D M, HEMKER K J. Multifunctional coating interlayers for thermal-barrier systems[J]. MRS Bulletin, 2012, 37(10):923-931.
- [12] 余春堂. 热障涂层体系金属粘接层界面失效及改性机理研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2019.
YU C T. Research on BC/TC interfacial failure and modification mechanism of metallic bond coat for thermal barrier coatings[D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2019.
- [13] CAO G, OU T, JIANG H, et al. Microstructure investigations of Pt-modified γ' - $\text{Ni}_3\text{Al} + \gamma$ -Ni coatings on Ni-based superalloys[J]. Journal of Materials Research, 2010, 25(6):1191-1195.
- [14] VANDE P A, OQUAB D, PERE E, et al. Beneficial effect of Pt and of pre-oxidation on the oxidation behaviour of an NiCoCrAlYTa bond-coating for thermal barrier coating systems[J]. Oxidation of Metals, 2011, 75(5/6):247-279.
- [15] 鲍泽斌,蒋成洋,朱圣龙,等. 高温防护金属涂层的发展及活性元素效应[J]. 航空材料学报,2018,38(2):21-31.
BAO Z B, JIANG C Y, ZHU S L, et al. Development of high temperature protective metal coatings and effects of active elements[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(2):21-31.
- [16] WANG L, LI D, CHANG J, et al. Isothermal oxidation behavior of dysprosium/S-doped β -NiAl alloys at 1200 °C[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(3):229-233.
- [17] ZHOU L, MEHTA A, CHO K, et al. Composition-dependent interdiffusion coefficient, reduced elastic modulus and hardness in γ -, γ' - and β -phases in the Ni-Al system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 727:153-162.
- [18] YANG Y F, REN S X, REN P, et al. Hot corrosion and cyclic oxidation performance of a PtAl₂-dispersed (Ni, Pt) Al coating prepared by low-activity high-temperature aluminizing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 911:164978.
- [19] YIN B, NI J, DENG P, et al. Microstructure evolution and interdiffusion of PtAl coated a third generation single crystal superalloy during thermal exposure[J]. Vacuum, 2022, 203:111225.
- [20] RAJASEKARAN B, MAUER G, VASSEN R. Enhanced characteristics of HVOF-sprayed MCrAlY bond coats for TBC applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(6):1209-1216.
- [21] XU Z, YUAN K, ZHENG Z, et al. Diffusion modelling on the microstructure evolution in MCrAlY-superalloy system[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2021, 30(1/2):108-118.
- [22] HUNTZ A M. Influence of active elements on the oxidation mechanism of M-Cr-Al alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1987, 87:251-260.
- [23] HOU P Y. Impurity segregation at TGO/bondcoat interfaces and

- its effect on TGO adherence[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2009, 29(4): 277-285.
- [24] HOU P Y. Segregation phenomena at thermally grown Al_2O_3 /alloy interfaces[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38: 275-298.
- [25] NAUMENKO D, PINT B A, QUADAKKERS W J. Current thoughts on reactive element effects in alumina-forming systems: in memory of John Stringer[J]. *Oxidation of Metals*, 2016, 86(1/2): 1-43.
- [26] TRAEGER F, AHRENS M, VASSEN R, et al. A life time model for ceramic thermal barrier coatings[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 358(1/2): 255-265.
- [27] MILLER R A. Failure mechanisms of thermal barrier coatings exposed to elevated temperatures[J]. *Metallurgical and Protective Coatings*, 1982, 95(3): 265-273.
- [28] TOMIMATSU T, ZHU S, KAGAWA Y. Effect of thermal exposure on stress distribution in TGO layer of EB-PVD TBC[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(8): 2397-2405.
- [29] 杨晓军, 蔡忠佳. 温度梯度对热障涂层影响的模拟[J]. *机械设计与制造*, 2009(8): 201-202.
- YANG X J, CAI Z J. Numerical simulation of thermal barrier coating with thermal gradient[J]. *Machinery Design & Manufacture*, 2009(8): 201-202.
- [30] TOLPYGO V K, CLARKE D R, MURPHY K S, et al. Oxidation-induced failure of EB-PVD thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 146: 124-131.
- [31] MARTENA M, BOTTO D, FINO P, et al. Modelling of TBC system failure: stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2006, 13(3): 409-426.
- [32] FU Q, WAGNER T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces[J]. *Surface Science Reports*, 2007, 62(11): 431-498.
- [33] CALIEZ M, FEYEL F, KRUCH S, et al. Oxidation induced stress fields in an EB-PVD thermal barrier coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 157: 103-110.
- [34] VAEN R, GIESEN S, STVER D. Lifetime of plasma-sprayed thermal barrier coatings: comparison of numerical and experimental results[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, 18(5/6): 835-845.
- [35] NUSIER S Q, NEWAZ G M, CHAUDHURY Z A, et al. Experimental and analytical evaluation of damage processes in thermal barrier coatings[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, 37(18): 2495-2506.
- [36] TEIXEIRA V J, TECHNOLOGY C. Numerical analysis of the influence of coating porosity and substrate elastic properties on the residual stresses in high temperature graded coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 146: 79-84.
- [37] 韩玉君. 热喷涂热障涂层的界面化合物组成控制及其高温失效机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- HAN Y J. Research on the controlling of the compound composition at the interface of thermal barrier coatings deposited by thermal spraying process and its failure mechanism of high temperature[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013.
- [38] 邱琳. 热障涂层粘结层成分优化设计研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- QIU L. Studies on composition optimizing of bond in thermal barrier coatings[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [39] 刘社宁. 热障涂层 TGO 生长机制与涂层失效机制的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2008.
- LIU S N. Research on thermal barrier coatings TGO growth mechanism and coatings failure mechanism [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2008.
- [40] ROSLER J, BAKER M, VOLGMANN M J. Stress state and failure mechanisms of thermal barrier coatings: role of creep in thermally grown oxide[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(18): 3659-3670.
- [41] ZOU Z, JIA L, YANG L, et al. Role of internal oxidation on the failure of air plasma sprayed thermal barrier coatings with a double-layered bond coat[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 319: 370-377.
- [42] LEVINE S R, CAVES R M. Thermodynamics and kinetics of pack aluminide coating formation on IN-100[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1974, 121(8): 1051-1064.
- [43] CHEN W R, WU X, PATNAIK P C, et al. TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202: 2677-2683.
- [44] SOHN Y H, KIM J H, JORDAN E H, et al. Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. microstructural development and spallation mechanisms[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 146: 70-80.
- [45] RAU H, KUTTY T, GUEDESDECARVALHO J. High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1973, 5(2): 291-302.
- [46] BAI M W, JIANG H B, CHEN Y, et al. Migration of sulphur in thermal barrier coatings during heat treatment[J]. *Materials & Design*, 2016, 97: 364-371.
- [47] GHENO T, MONCEAU D, OQUAB D, et al. Characterization of sulfur distribution in Ni-based superalloy and thermal barrier coatings after high temperature oxidation: a SIMS analysis[J]. *Oxidation of Metals*, 2010, 73(1/2): 95-113.
- [48] MEIER G H, PETTIT F S, SMIALEK J L, et al. The effects of reactive element additions and sulfur removal on the adherence of alumina to Ni- and Fe-base alloys[J]. *Materials and Corrosion*, 1995, 46: 232-240.
- [49] 刘林涛, 张勇, 吕海兵, 等. EB-PVD 热障涂层粘结层/TGO 界面性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(增刊 1): 160-163.
- LIU L T, ZHANG Y, LV H B, et al. Research progress of interfacial properties between bond coating and TGO in EB-PVD TBCs[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(Suppl 1): 160-163.
- [50] HAMPSHIRE J M. The role of materials in the design and application of rolling contact bearings[J]. *Materials & Design*, 1986, 7(4): 192-197.
- [51] EVANS A G, CLARKE D R, LEVI C G. The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(7): 1405-1419.

- [52] FUNKENBUSCH A W, SMEGGIL J G, BORNSTEIN N S. Reactive element-sulfur interaction and oxide scale adherence[J]. Metallurgical Transactions, 1985, 16(6): 1164-1166.
- [53] GRABKE H J, WIEMER D, VIEFHAUS H. Segregation of sulfur during growth of oxide scales[J]. Applied Surface Science, 1991, 47(3): 243-250.
- [54] HOU P Y, TOLPYGO V K. Examination of the platinum effect on the oxidation behavior of nickel-aluminide coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4/7): 623-627.
- [55] MENDIS B G, LIVI K J, HEMKER K J. Observations of reactive element gettering of sulfur in thermally grown oxide peps[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(7): 589-592.
- [56] 张啸, 刘敏, 毛杰, 等. PS-PVD制备粘结层及其对热障涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 236-243.
- ZHANG X, LIU M, MAO J, et al. Preparation of bond coating by PS-PVD and effect on performance of thermal barrier coating[J]. Surface Technology, 2020, 49(6): 236-243.
- [57] MENG G H, ZHANG B Y, LIU H, et al. Vacuum heat treatment mechanisms promoting the adhesion strength of thermally sprayed metallic coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 344: 102-110.
- [58] 王博, 刘洋, 栾胜家, 等. CoNiCrAlY粘结层结构设计及其对热障涂层结合强度和抗热震性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 50(2): 263-271.
- WANG B, LIU Y, LUAN S J, et al. Microstructure design of CoNiCrAlY bonding coating and its influence on the bonding strength and thermal shock resistance of thermal barrier coatings[J]. Surface Technology, 2022, 50(2): 263-271.
- [59] SHEN Z Y, LIU G X, MU R D, et al. The effect of vacuum heat treatment on microstructure, Al diffusion and thermal cycling lifetime of yttria stabilized zirconia by EB-PVD[J]. Applied Surface Science Advances, 2021, 4: 100080.
- [60] HAN Y J, ZHU Z Y, ZHANG B S, et al. Effects of process parameters of vacuum pre-oxidation on the microstructural evolution of CoCrAlY coating deposited by HVOF[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 547-559.
- [61] 李亚娟, 董允, 王志平, 等. 预氧化处理对热障涂层热冲击性能及残余应力的影响[J]. 焊接学报, 2013, 34(1): 37-40.
- LI Y J, DONG Y, WANG Z P, et al. Effect of pre-oxidation treatment on thermal shock performance and residual stress of thermal barrier coatings[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(1): 37-40.
- [62] CAI J, YANG S Z, JI L, et al. Surface microstructure and high temperature oxidation resistance of thermal sprayed CoCrAlY coating irradiated by high current pulsed electron beam[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 217-225.
- [63] HESNAWI A, LI H, ZHOU Z, et al. Effect of surface condition during pre-oxidation treatment on isothermal oxidation behavior of MCrAlY bond coat prepared by EB-PVD[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(15): 6793-6796.
- [64] KARAOGLANI A C, DOLEKER K M, DEMIREL B, et al. Effect of shot peening on the oxidation behavior of thermal barrier coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 354: 314-322.
- [65] JING Y Z, CUI X F, LIU D C, et al. The effects of lattice distortion magnitude on the oxidation performance of laser-cladded NiCoCr-*M* (*M*=Al, Fe, Si) multi-principal element alloy coatings under high temperature exposure[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 33: 102305.
- [66] BURTIN P, BRUNELLE J P, PIJOLAT M, et al. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. II: kinetic model and interpretation[J]. Applied Catalysis, 1987, 34: 239-254.
- [67] ZHAO X, HASHIMOTO T, XIAO P. Effect of the top coat on the phase transformation of thermally grown oxide in thermal barrier coatings[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(11): 1051-1054.
- [68] 李美栓, 辛丽, 钱余海, 等. 氧化膜应力研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5): 300-305.
- LI M S, XIN L, QIAN Y H, et al. Research progress of oxide film stress[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(5): 300-305.
- [69] 王皓, 王全胜. MCrAlY材料成分改性研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 152-157.
- WANG H, WANG Q S. Research progress on modification in compositions of MCrAlY coatings[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 152-157.
- [70] GHADAM F, AGHDAM A, GHADAMI S. Microstructural characteristics and oxidation behavior of the modified MCrAlX coatings: a critical review[J]. Vacuum, 2021, 185: 109980.
- [71] GUL H, KILIC F, ASLAN S, et al. Characteristics of electro Co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings[J]. Wear, 2009, 267: 976-990.
- [72] LI W Z, LI Y Q, WANG Q M, et al. Oxidation of a NiCrAlYSi overlayer with or without a diffusion barrier deposited by one-step arc ion plating[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1753-1761.
- [73] MAHESH R A, JAYAGANTHAN R, PRAKASH S. A study on the oxidation behavior of HVOF sprayed NiCrAlY-0.4wt. % CeO₂ coatings on superalloys at elevated temperature[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119(3): 449-457.

基金项目: 国家科技重大专项(2017-VI-0020-0093); 齐齐哈尔大学研究生创新科研项目(YJSCX2022056); 黑龙江省重点研发计划指导类项目(GZ20210034); 黑龙江省省属本科高校基本科研业务费(135509102)

收稿日期: 2022-11-11; 修订日期: 2023-05-29

通讯作者: 王超会(1980—), 男, 教授, 博士, 研究方向为材料表面工程, 联系地址: 黑龙江省齐齐哈尔市建华区文化大街42号齐齐哈尔大学中校区材料科学与工程学院(161006), E-mail: wch800209@126.com

(本文责编: 王 晶)

引用格式:朱幼宇,任德春,雷波,等. 激光增材制造高温合金原位增强钛合金复合材料的组织与力学性能[J]. 材料工程, 2024, 52(3):33-43.

ZHU Youyu, REN Dechun, LEI Bo, et al. Microstructure and mechanical properties of superalloy *in-situ* reinforced titanium alloy composites by laser additive manufacturing[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3):33-43.

激光增材制造高温合金原位增强钛合金 复合材料的组织与力学性能

Microstructure and mechanical properties of
superalloy *in-situ* reinforced titanium alloy
composites by laser additive manufacturing

朱幼宇^{1,2},任德春^{2*},雷波²,姜沐池²,杨兴远²,刘意²,
蔡雨升²,吉海宾²,雷家峰²

(1 中国科学技术大学 材料科学与工程学院,沈阳 110016;

2 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心,沈阳 110016)

ZHU Youyu^{1,2},REN Dechun^{2*},LEI Bo²,JIANG Muchi²,
YANG Xingyuan²,LIU Yi²,CAI Yusheng²,
JI Haibin²,LEI Jiafeng²

(1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and
Technology of China, Shenyang 110016, China; 2 Shi-changxu Innovation
Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese
Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

摘要:采用激光选区熔化成形(selective laser melting, SLM)技术制备 TCGH(TC4+GH4169)复合材料,探究 TCGH 钛合金复合材料的最佳成形工艺参数,并研究沉积态试样和热处理试样的显微组织与力学性能。结果表明:TCGH 钛合金复合材料的最佳工艺参数为扫描速率 900 mm/s、激光功率 150 W,致密度达到 99.5% 以上。GH4169 粉末的添加改变了 TC4 钛合金材料的固态相变行为,沉积态组织呈现明显高温凝固特征,使得逐行扫描搭接和逐层扫描堆积成形特征变得明显,沿打印方向原始粗大柱状 β 晶粒尺寸明显减小,复合材料抗拉强度提升。与沉积态试样相比,950 °C 热处理后,试样显微组织转变为近等轴组织,同时随着热处理温度上升,第二相的回溶导致复合材料的固溶强化作用占主导地位,使得复合材料抗拉强度和塑性均得到提升。

关键词:激光选区熔化;TC4 复合材料;GH4169;热处理

doi: 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2023. 000378

中图分类号: TG146. 2⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0033-11

Abstract: TCGH(TC4+GH4169) composite material was prepared by selective laser melting (SLM). The optimum forming process parameters of TCGH composite material were investigated, and the microstructure and mechanical properties of as-deposited samples and heat-treated samples were studied. The results show that the optimum process parameters for fabrication of TCGH composite material are scanning speed of 900 mm/s with laser power of 150 W, and density higher than 99.5%. The addition of GH4169 powder changes the solid phase transformation behavior of TC4 titanium alloy material, and the as-deposited structure shows obvious high temperature solidification characteristics, which makes the forming characteristics of progressive scanning overlap and layer-by-layer scanning accumulation obvious. The original coarse columnar β grain size along the printing direction is significantly reduced, and the tensile strength of the composite is improved. Compared with the as-deposited sample, the microstructure of the heat-treated sample is transformed into a near-equiaxed structure. At the same time, with the increase of heat treatment temperature, the dissolution of the second phase leads to the dominant solid solution

strengthening effect of the composite material, which improves the tensile strength and plasticity of the composite material.

Key words: selective laser melting; TC4 composite material; GH4169; heat treatment

TC4钛合金由于具有优异的力学性能、耐腐蚀性和生物相容性等优点,在航空航天、机械和医疗等领域得到了较为广泛的应用。但随着该合金应用范围的拓展,尤其是高性能装备领域对其强度和耐温性等提出了更高的要求^[1-3]。为此,部分研究学者提出通过制备复合材料来提升合金性能的研究思路^[4-6]。

通常采用增加强化相可以获得高强度的钛合金复合材料,然而较低的塑性会导致材料在机械加工中容易出现开裂、黏结磨损^[7-8]等问题,导致工业中难以加工制造复杂形状和结构的复合材料零部件,这无疑限制了该类复合材料的应用范围。激光选区熔化成形(selective laser melting, SLM)技术是一种以激光为能量源,选择性熔化金属粉末,可以实现复杂结构和形状零部件的一体化近净成型的增材制造工艺^[9-12]。该技术超快速熔化和凝固的成形特点为调控粉末成分实现钛合金复合材料成形及微观组织调控提供了新的技术途径^[13]。Sui等^[14]研究了Ni元素添加对增材制造钛合金性能的影响,发现Ni元素能细化晶粒、诱导形成球状 α 相和扩大 β 相区。Zhang等^[15]通过增材制造实现了TC4+316L合金微米区域的相浓度调制,形成了 $\beta+\alpha'$ 双相结构,实现了变形诱导塑性形变效应,获得了新的合金设计思路。Xiong等^[16]通过增材制造技术制备了Ni元素含量为0.4%(质量分数,下同)的钛合金,避免了 Ti_2Ni 相的生成,实现了钛合金的晶粒细化和元素的微合金化作用。目前的相关研究主要集中在探究部分元素或增强相添加对增材制造钛合金复合材料组织与性能的影响,但是关于合金添加对打印过程、显微组织、热处理和力学性能等方面缺乏全面的研究。

GH4169高温合金和TC4钛合金是SLM技术中

两种最常见的合金,已成熟应用于商业化生产中。TC4成形态组织中存在较大的柱状晶粒,而GH4169粉末中含有较多钛合金 β 稳定元素如Ni, Cr, Fe等,这些元素是钛合金中的晶粒细化剂。本工作通过SLM成功制备了添加一定含量GH4169合金的TC4钛合金复合材料,系统探究了复合材料的最佳成形工艺参数,研究了沉积态试样和热处理试样的显微组织与力学性能,揭示了整体添加合金后对TC4钛合金组织与性能的影响,为新型钛合金复合材料的设计提供了新的思路。

1 实验材料与方法

实验采用体积比95:5的TC4钛合金和GH4169合金混合粉末,通过SLM制备得到TCGH(TC4+GH4169)复合材料试样。两种粉末及TCGH粉末的化学成分如表1所示。

表1 实验用粉末化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of experimental powder (mass fraction/%)

Powder	Ti	Al	V	Ni	Fe	Cr	Nb	Mo	Si
TC4	Bal	6	4	0.3	0.3				
GH4169	0.97			51.8	Bal	18.76	5.27	3.02	0.15
TCGH	Bal	5.44	3.70	6.96	2.56	2.57	0.69	0.42	0.03

TCGH粉末微观形貌如图1(a)所示,采用粒度粒形分析仪检测TCGH粉末粒度,结果如图1(b)所示,其 D_{10} , D_{50} 和 D_{90} 分别为24.94, 41.64 μm 和59.30 μm 。采用S210型SLM成形设备制备TCGH复合材料试样,优化成形参数如表2所示,成形策略为每层旋转

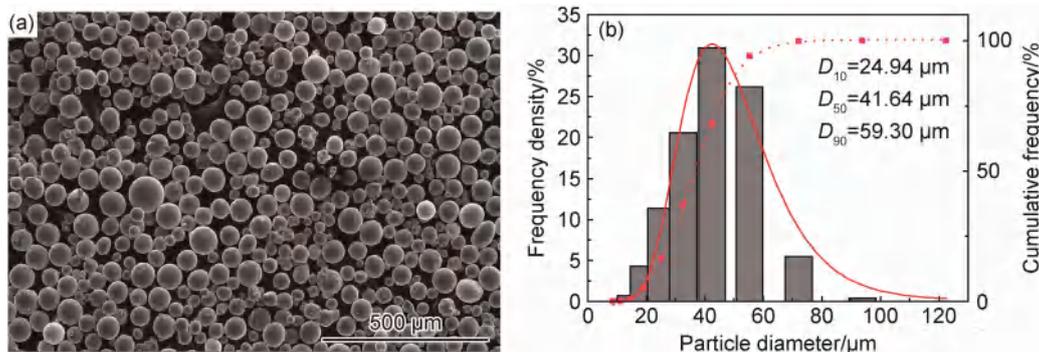


图1 TCGH粉末微观形貌(a)及粒径分布(b)

Fig. 1 Microscopic appearance(a) and particle size distribution(b) of TCGH powder

表 2 SLM 成形工艺参数

Table 2 Processing parameters of SLM

Parameter number	Laser power/W	Scan speed/(mm·s ⁻¹)	Layer thickness/mm	Hatch spacing/mm	Volume energy density/(J·mm ⁻³)
P1	70	1200	0.03	0.09	21.60
P2	100	900	0.03	0.09	41.15
P3	95	540	0.03	0.09	65.16

67°, 单层层厚 0.03 mm, 激光扫描间距 0.09 mm, 总成形层数为 600 层, 成形后试样宏观形貌如图 2 所示。

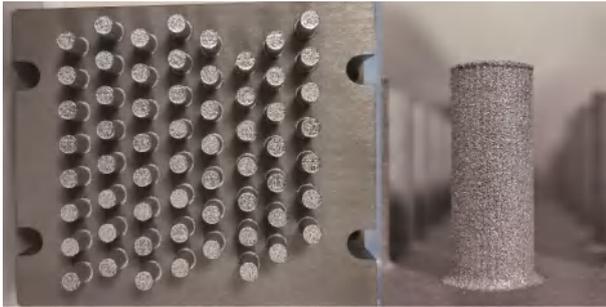


图 2 SLM 成形试样图

Fig. 2 Photo of samples fabricated by SLM

使用精密管式热处理炉对 SLM 成形 TCGH 复合材料进行热处理, 热处理制度分别为 800 °C×2 h/AC, 900 °C×2 h/AC, 950 °C×2 h/AC。试样机械研磨抛光后用 Kroll 试剂 (1 mL HF+3 mL HNO₃+50 mL

H₂O) 腐蚀。采用 Axiovert 200MAT 型光学金相显微镜 (OM) 观察样品缺陷分布和组织形貌。采用 Hitachi-70 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察高倍组织和合金粉末形貌, 利用配套的 EDS 对粉末和组织进行元素分析。采用 D8 Discover 型 X 射线衍射仪 (XRD) 检测相的组成, 步长为 0.017, 靶材为 Cu 靶。使用 Instron 5982 型万能试验机进行室温拉伸实验, 拉伸过程全程加引伸计, 拉伸速率 0.5 mm/min, 直至试样拉断。

2 结果与分析

2.1 粉末分布

TCGH 复合材料粉末的元素分布如图 3 所示, 可以看出, 粉末具有较好的球形度, 混合较为均匀, 由表 1 可知, 图 3 中富集 Ni, Cr 元素的粉末即为 GH4169 粉末, 其余的为 TC4 钛合金粉末, 满足 95:5 的 TC4 钛合金和 GH4169 合金粉末体积比。

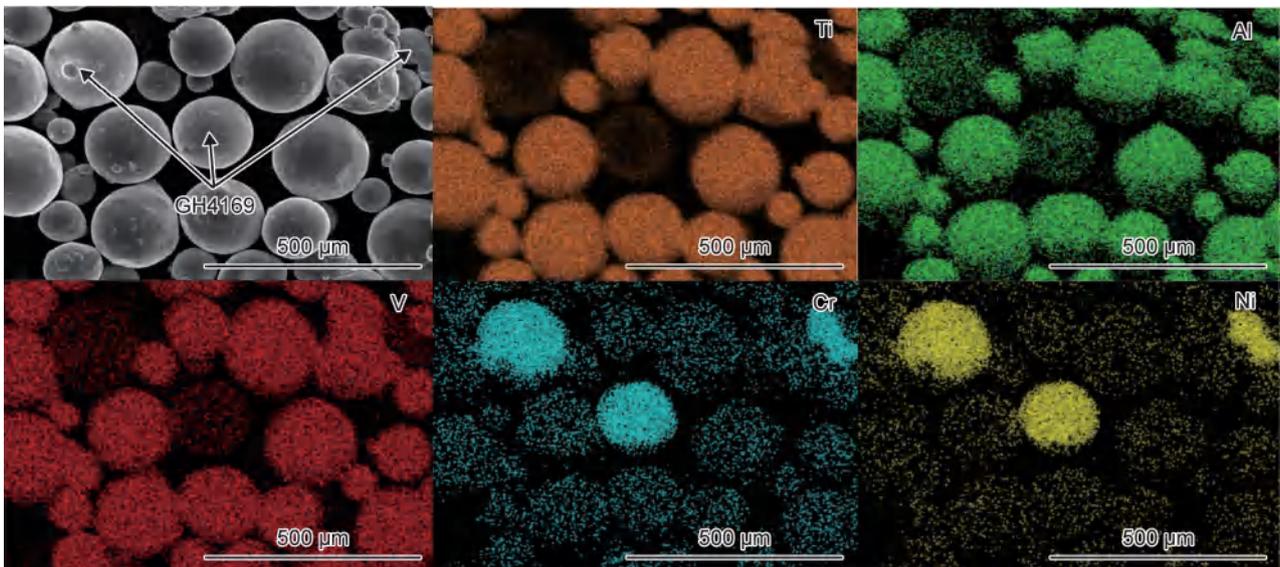


图 3 TCGH 复合材料粉末 SEM 形貌及 EDS 元素分布图

Fig. 3 SEM morphology and EDS element distribution mappings of TCGH powder

2.2 SLM 成形复合材料缺陷分布

2.2.1 复合材料内部缺陷分析

基于光学图像检测打印态复合材料缺陷占比, 原始金相图片 (图 4(a)) 通过 ImageJ 中 threshold 处理转

化为缺陷边界图像 (图 4(b)), 缺陷边界图像通过 ImageJ 中 analyze particles 操作可以测定平面中的总缺陷占比, 根据 Cavalieri 公式最终得到试样中缺陷占比^[17]。

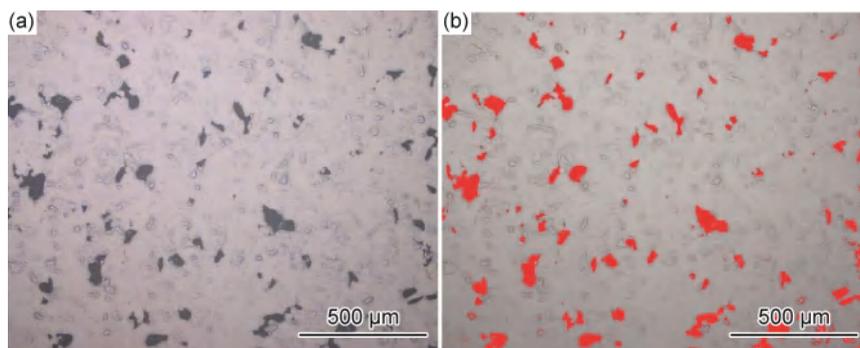


图4 光学图像处理 (a)处理前;(b)处理后
Fig. 4 Optical image processing (a)before;(b)after

图5为SLM成形TCGH复合材料试样缺陷形貌。采用表2中编号为P1参数对应的能量密度成形复合材料内部的缺陷如图5(a)所示,缺陷形貌为不规则形状,这是由于较小的激光功率和较高的扫描速率会导致单位时间与单位体积内可吸收的能量过低,因此粉末不能完全熔化,在未熔合区域之间出现孔隙^[18-19]。采用表2中编号为P3参数的能量密度成形试样内部

缺陷形貌主要呈现为规则球形(图5(c)),较大的激光功率和较低的扫描速率可使粉末能够充分熔化,熔池内部温度过高导致低熔点合金元素气化,超快速凝固过程气化的蒸汽来不及逃逸,因此在成形合金内部产生了球形的气孔缺陷^[20]。采用编号为P2的参数成形合金内部缺陷的形貌如图5(b)所示,缺陷数量和尺寸显著降低。



图5 不同参数下SLM成形TCGH复合材料缺陷形貌及缺陷占比
(a)P1;(b)P2;(c)P3

Fig. 5 Defect morphologies and proportions of as-SLMed TCGH composite materials with different parameters
(a)P1;(b)P2;(c)P3

对图5中各参数成形复合材料内部缺陷占比进行统计,图5(a)缺陷占比高达5.6%,且不规则形状缺陷尺寸较大,主要集中在100 μm以上。图5(c)缺陷占比也达到1%以上,球形缺陷的尺寸较小,主要集中在60 μm以下,图5(b)缺陷占比仅为0.5%,但仍然可以在样品的表面观察到明显的缺陷存在,从缺陷占比也可以显著看出,随着能量密度的增加,缺陷数量和占比都呈现出先减少后增加的规律。

2.2.2 激光功率对TCGH复合材料内部缺陷的影响

激光功率是影响成形复合材料内部缺陷的主导因素,为研究激光功率对SLM成形TCGH复合材料缺陷的影响规律,在编号为P2的参数基础上,固定扫描速率为900 mm/s,激光功率在70~160 W范围内变化,设计8组实验进一步调控TCGH复合材料的SLM成形参数。

图6为不同激光功率下成形复合材料的内部缺陷形貌。在较低的激光功率下,能量密度较小,试样内部还存在部分不规则形状缺陷,且此时试样表面连续部分呈现凹凸不平(图6(a),(b)),层与层之间结合力较弱;随着功率的增加,试样内部不规则缺陷数量逐渐减少且表面凹凸不平有所改善(图6(c),(d));激光功率增加至105~150 W,试样内部缺陷较少,且表面凹凸不平现象消失(图6(e),(f)),但少量缺陷仍然难以完全消除;激光功率达到155 W以上时,能量密度过高,偏离了最佳熔化条件,试样内部呈现较多的球形缺陷,缺陷数量也呈现增加的趋势,缺陷占比增大(图6(g),(h))。根据实验中缺陷数量、尺寸的变化规律,可以获得最佳成形工艺参数为扫描速率900 mm/s、激光功率150 W,采用该参数成形复合材料,内部缺陷

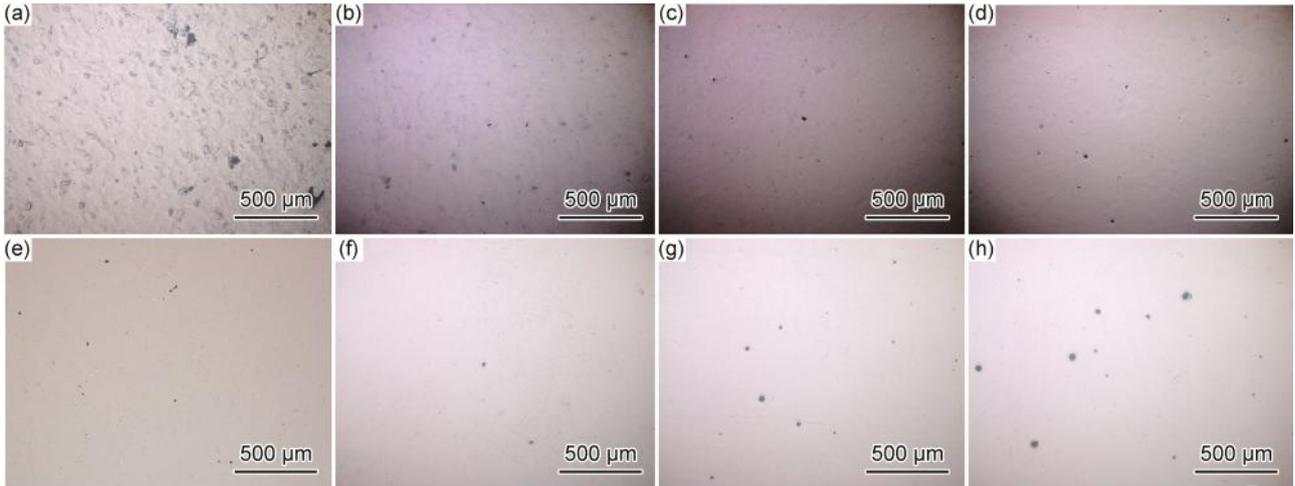


图 6 不同激光功率下试样缺陷分布

(a)70 W;(b)85 W;(c)90 W;(d)100 W;(e)105 W;(f)150 W;(g)155 W;(h)160 W

Fig. 6 Defect distribution of samples with different laser powers

(a)70 W;(b)85 W;(c)90 W;(d)100 W;(e)105 W;(f)150 W;(g)155 W;(h)160 W

尺寸、数量均最小,致密度达到99.5%以上。TCGH复合材料缺陷随激光功率变化规律为低功率到高功率由不规则形状缺陷转变为球形缺陷,缺陷占比先减后增。后续实验采用最佳成形参数制备TCGH复合材料。

2.3 TCGH 复合材料微观组织形貌

2.3.1 沉积态 TCGH 复合材料组织形貌

未添加 GH4169 粉末的 TC4 钛合金横截面显微组织如图 7(a-1)所示,组织呈现近等轴状 β 晶粒,其尺

寸约为 100 μm,晶粒内部分布着快速凝固形成的针状马氏体;纵截面显微组织如图 7(b-1)所示,可以看出,纵向组织是沿着成形方向的柱状 β 晶粒,在 SLM 成形过程中会产生沿高度方向的梯度温度场,导致合金熔化后沿着成形方向发生定向凝固,从而形成柱状 β 晶粒,在 β 晶粒内部分布着与成形方向成 45° 角的细针状马氏体,短轴一般不超过 5 μm,长轴长度限制在 β 晶粒内^[21-22]。

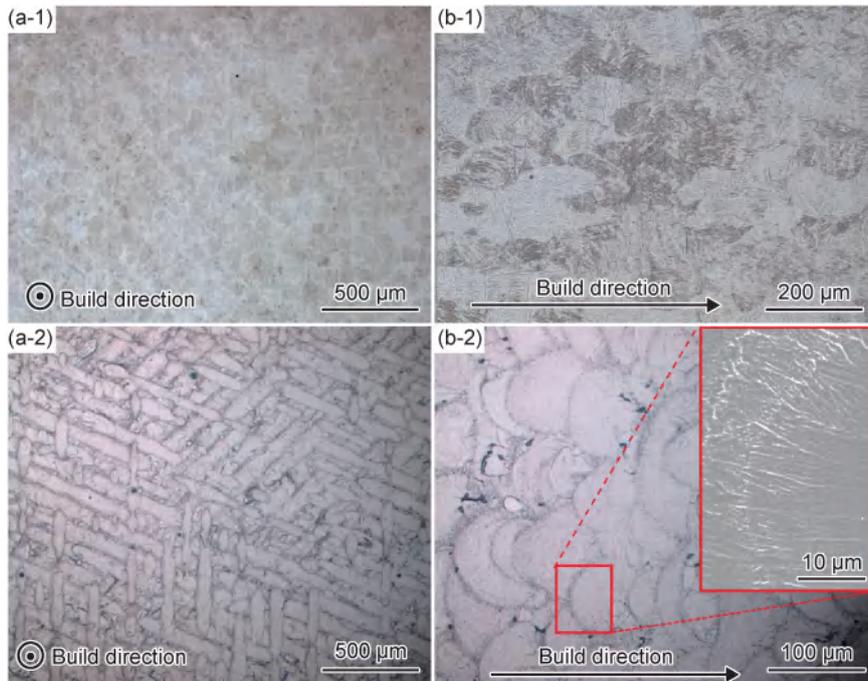


图 7 TC4 钛合金(1)及 TCGH 复合材料(2)金相显微组织

(a)横截面;(b)纵截面

Fig. 7 Metallographic microstructure of TC4 titanium alloy(1) and TCGH composite materials(2)

(a)cross-section;(b)longitudinal section

图7(a-2), (b-2)分别为沉积态TCGH复合材料横截面与纵截面显微组织。加入高温合金粉末后会形成TCGH复合材料的微观形貌与图7(a-1), (b-1)中TC4钛合金的微观形貌截然不同, β 柱状晶与针状马氏体相消失。沉积态TCGH复合材料横截面中可以看到交错分布的条带, 该条带为激光逐行扫描形成的熔池形貌, 熔池宽度尺寸在40~100 μm 之间, 激光扫描层间偏转一定角度后形成不同方向熔池相互搭接, 这与SLM过程中采用的扫描策略相关(每层旋转 67°)。如图7(b-2)所示, 试样纵截面呈现鱼鳞状熔池形貌, 熔池尺寸约为40~100 μm , 呈现出逐层扫描堆积的形貌, 同时, 熔池边缘可见沿边界生长的细长 β 晶粒, β 晶粒短轴约为1 μm , 长轴可能贯穿整个熔池(图7(b-2)中插图)。

相对于TC4钛合金, 添加GH4169合金粉末后, GH4169中多种 β 稳定元素使得TCGH复合材料 β 相

转变温度降低, 同时高温凝固特征变得明显, 可观察到逐行扫描搭接和逐层扫描堆积成形特征^[23]。微熔池中的温度梯度导致熔池中细长柱状晶粒的定向生长, 柱状晶的固-液界面由熔池底部向熔池中心推进, 细长柱状晶在凝固后的冷却过程中会导致过饱和元素从晶粒内部向晶粒表面扩散, 合金元素的聚集导致两柱状晶中出现白色析出相。溶质元素在熔池底部低温区凝固时的不均匀分布形成了微偏析, 导致TCGH复合材料横纵截面熔池界面更加清晰可见^[24-27]。

2.3.2 热处理态TCGH复合材料组织形貌

对SLM制备的复合材料试样进行热处理是为了消除合金中的微偏析、残余应力和非平衡组织等, 最终达到消除SLM技术导致的各向异性的目的^[28]。图8为成形TCGH复合材料热处理后的显微组织形貌。由图8可见, 热处理后快速凝固形成的熔池形貌

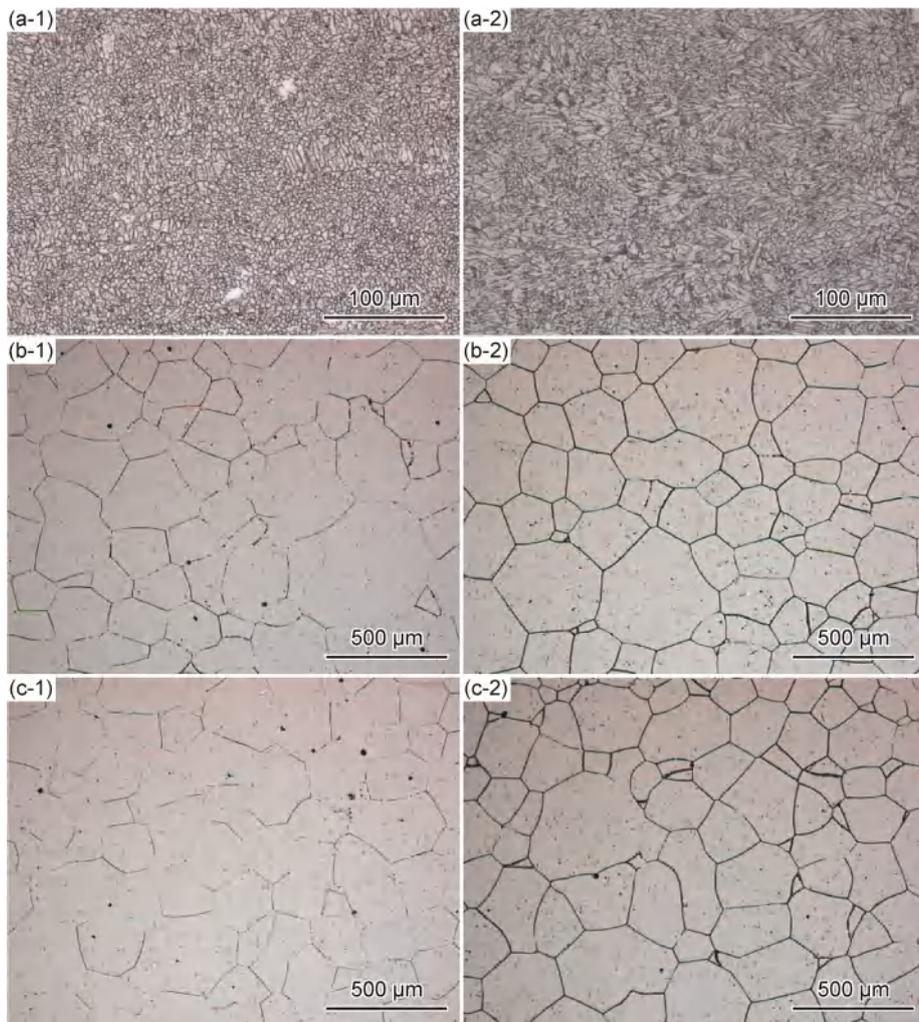


图8 不同温度热处理后TCGH复合材料横截面(1)与纵截面(2)的金相组织

(a)800 °C; (b)900 °C; (c)950 °C

Fig. 8 Metallographic microstructure of cross-section(1) and longitudinal section(2) of TCGH composite materials after heat treatment at different temperatures (a)800 °C; (b)900 °C; (c)950 °C

消失,内部组织转变为(近)等轴状组织。热处理温度对晶粒尺寸的影响较为显著,随着热处理温度的上升,复合材料内部的等轴晶粒尺寸逐渐增大,图8(a-1)为800℃热处理后的组织形貌,其内部等轴状晶粒尺寸为7μm左右,当温度升高到900℃以上时(图8(b-1)),等轴状晶粒尺寸可达300μm,晶粒尺寸增加到原来的30多倍。热处理晶粒尺寸的快速增大是由于高温热处理促使TCGH复合材料发生原子迁移,使得合金试样中元素发生扩散和均匀分配,热处理温度为晶粒长大提供驱动力,晶粒自发长大^[29]。同时温度升高至第二相溶解温度附近时,第二相粒子发生固溶,减弱了对晶界的钉扎作用,导致晶粒长大。

热处理后SLM成形TCGH复合材料横向的EBSD晶粒取向如图9所示,800,900,950℃热处理后平均晶粒尺寸约为7,167μm和220μm。在800℃热处理温度下,如图9(a)所示,晶粒部分为不规则形状,晶粒的取向方向在小范围内具有趋于一致的特征,(111),(110)取向的晶粒交错相间排布且晶粒较大,(001)取向不连续排列,晶粒较小。相对于熔池中心,熔池边缘凝固速率更高,导致体心立方β相钛合金的(001)面在熔池边缘处择优生长,因此熔池边缘的晶粒尺寸较小。随着温度升高,900,950℃热处理后的等轴晶粒显著长大,这与图8(b-1),(c-1)结果相吻合。

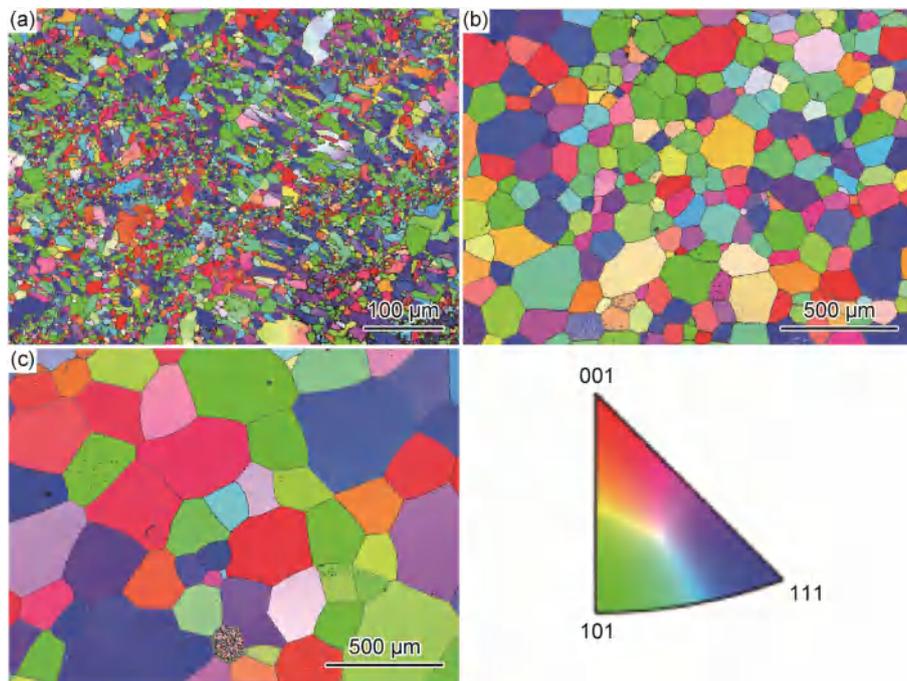


图9 热处理后SLM成形TCGH复合材料横向EBSD晶粒取向图

(a)800℃;(b)900℃;(c)950℃

Fig. 9 Transverse EBSD grain orientation maps of TCGH composite materials formed by SLM after heat treatment

(a)800℃;(b)900℃;(c)950℃

TCGH复合材料经过800℃热处理后,从横截面组织可见在晶界上析出了不连续的椭圆形第二相粒子(图10(a-1)),而纵截面的组织部分仍呈现细小的柱状晶特征,晶界上同样分布着不连续的第二相粒子(图10(a-2)),该析出相的占比约为15%。经过900℃热处理后的TCGH复合材料内部组织完全等轴化(图8和图9),晶界上的不连续析出相明显减少,其形状由椭圆转变为不规则(图10(b-1),(b-2)),占比约为3%,析出相含量降低也是图8中高温下TCGH复合材料晶粒尺寸快速增大的原因。

900℃热处理后TCGH复合材料晶界析出相的

EDS元素分析如图11所示,可以看出,晶界处析出相富含Ni元素,这是由于Ni在β-Ti基体中扩散速率较高,且Ni元素在β-Ti中的固溶度较低,导致热处理过程中Ni元素在晶界处富集。

2.4 TCGH复合材料热处理拉伸性能

图12(a)为沉积态与热处理态TC4钛合金和TCGH复合材料抗拉强度柱状图。与TC4相比,添加GH4169合金粉末后,沉积态TCGH复合材料的抗拉强度得到提升,不同热处理温度下,复合材料强度均高于TC4钛合金。热处理温度为950℃时,TC4强度为1026MPa,TCGH强度为1279MPa,两者强度相差

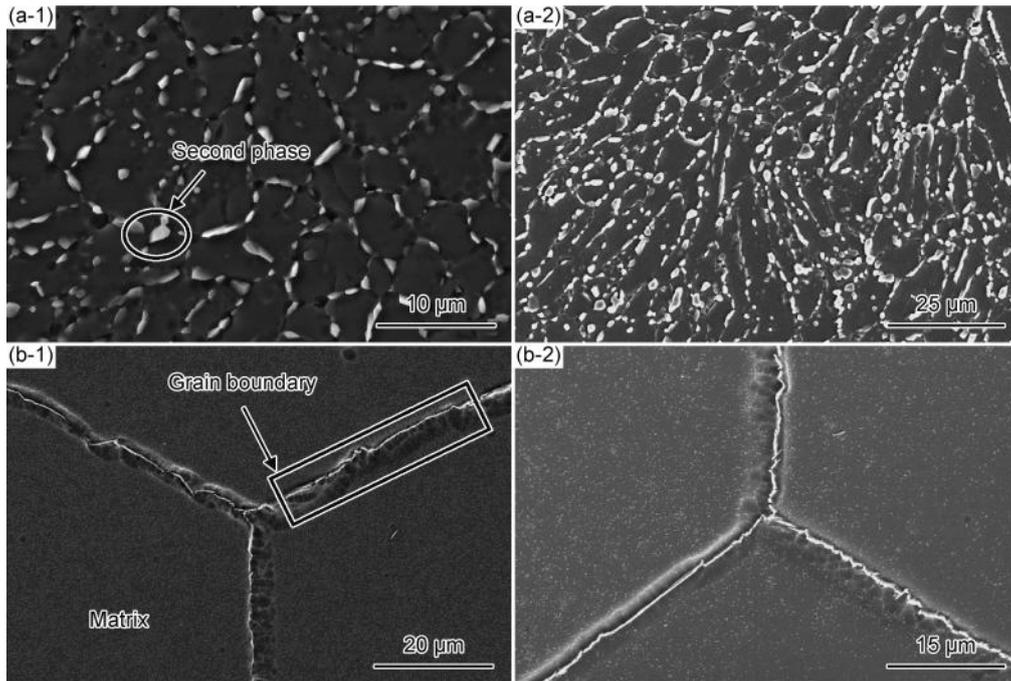


图10 不同温度热处理后TCGH复合材料横截面(1)与纵截面(2)SEM图

(a)800 °C;(b)900 °C

Fig. 10 SEM images of cross-section(1) and longitudinal section(2) of TCGH composite materials after heat treatment at different temperatures

(a)800 °C;(b)900 °C

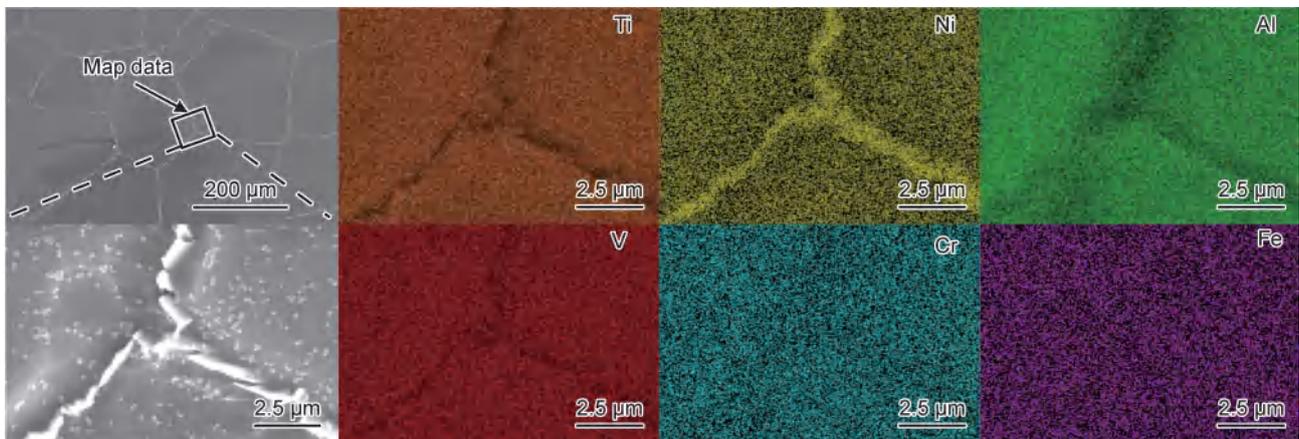


图11 900 °C热处理后TCGH复合材料SEM图及EDS元素分析

Fig. 11 SEM images and EDS elemental analysis of TCGH composite materials after heat treatment at 900 °C

253 MPa。不同温度热处理后TCGH复合材料的室温拉伸性能如图12(b)所示。900 °C及以下进行热处理时,复合材料强度相差不大,当热处理温度升高到950 °C时,复合材料的抗拉强度提升至1279 MPa,同时塑性也得到提升。固溶强化和晶界第二相强化(图9和图10)是TCGH复合材料的两种主要强化方式,较低的热处理温度下,占强化主导地位的是第二相强化,此时强度虽高,但塑性较低;而提升热处理温度,第二相回溶,复合材料中固溶强化效果占主导地位,因此950 °C热处理后合金的强度提升。同时

如图8和图9所示,950 °C热处理后TCGH复合材料的显微组织变得粗大且等轴化,组织的变化使得其塑性提升。

2.5 TCGH复合材料热处理拉伸形貌

图13为复合材料断口的形貌分析,图13(a)为沉积态TCGH复合材料拉伸断口形貌,断口处未出现明显颈缩现象,断口形貌表现出明显的解理断裂特征。图13(b)为经过800 °C热处理后的TCGH复合材料拉伸断口形貌,断口表现为脆性断裂,第二相粒子不能完全固溶进入基体使得合金发生脆断。图13(c),(d)

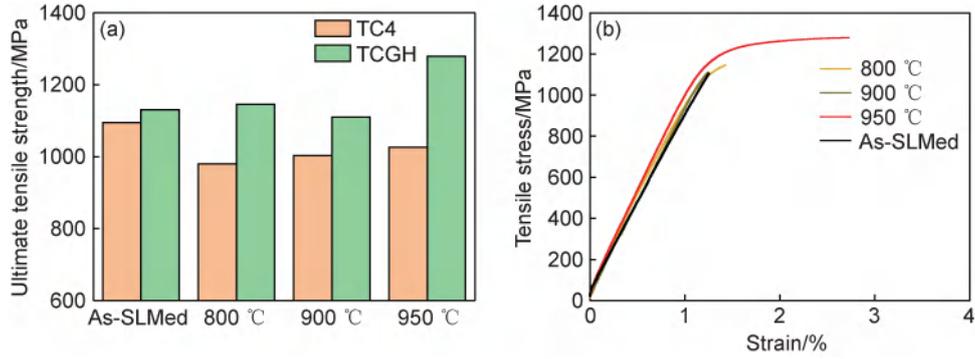


图 12 TC4 钛合金和 TCGH 复合材料热处理后力学性能(a)以及不同温度热处理后 TCGH 复合材料的应力-应变曲线(b)
 Fig. 12 Mechanical properties of TC4 titanium alloy and TCGH composite materials after heat treatment(a) and stress-strain curves of TCGH composite materials after heat treatment at different temperatures(b)

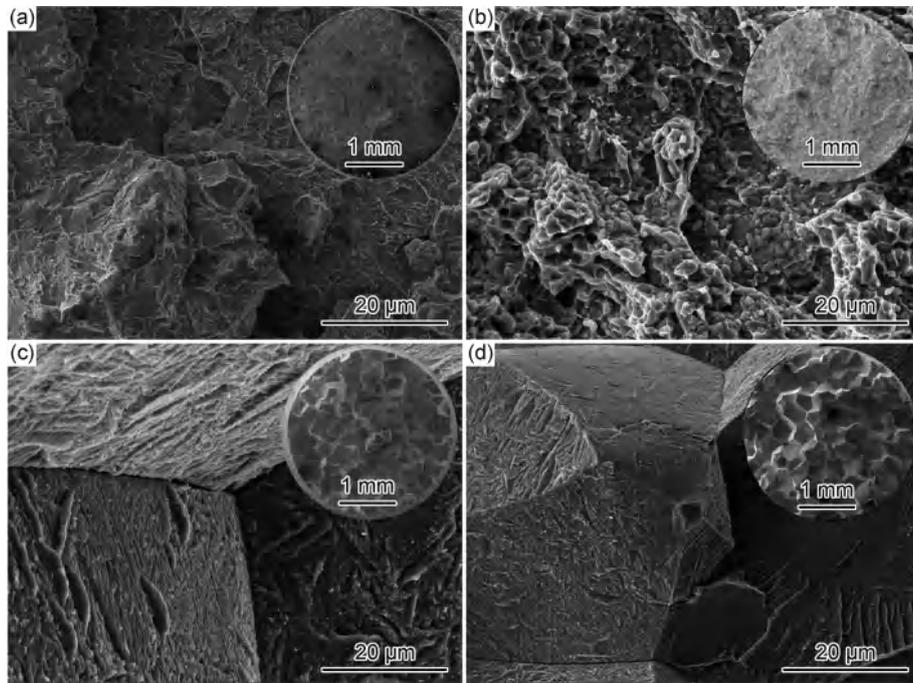


图 13 TCGH 复合材料沉积态和热处理后的拉伸断口形貌
 (a)沉积态;(b)800 °C;(c)900 °C;(d)950 °C
 Fig. 13 Tensile fracture morphologies of as-SLMed and heat treated TCGH composite materials
 (a)as-SLMed;(b)800 °C;(c)900 °C;(d)950 °C

分别为 900 °C 和 950 °C 热处理后 TCGH 复合材料拉伸断口形貌,断口表现出沿晶断裂和解理断裂混合形貌,断口晶面上分布有少量第二相粒子(图 10)。

3 结论

(1) SLM 成形 TCGH 复合材料中缺陷类型主要包括两类:一类是激光能量密度低产生的不规则孔洞;另一类是激光能量密度高产生的球形缺陷。激光功率为 150 W、扫描速率为 900 mm/s 时,成形复合材料内部缺陷尺寸与数量最少,复合材料致密度可达

99.5% 以上。

(2) 添加 GH4169 粉末颗粒后,沉积态组织呈现高温凝固特征且变得明显,可观察到逐行扫描搭接和逐层扫描堆积成形特征,复合材料抗拉强度得到提升。

(3) 与沉积态试样相比,热处理试样显微组织转变为近等轴组织,使得合金塑性提升。同时随着热处理温度上升,第二相回溶导致复合材料的固溶强化作用占主导地位,复合材料抗拉强度也得到提升。

参考文献

[1] 赵永庆. 国内外钛合金研究的发展现状及趋势[J]. 中国材料进展, 2010, 29(5): 1-8.

- ZHAO Y Q. Current situation and development trend of titanium alloys[J]. *Materials China*, 2010, 29(5): 1-8.
- [2] 彭艳萍, 曾凡昌, 王俊杰, 等. 国外航空钛合金的发展应用及其特点分析[J]. *材料工程*, 1997(10): 3-6.
- PENG Y P, ZENG F C, WANG J J, et al. Development, application and feature of titanium alloys in foreign aviation industry[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1997(10): 3-6.
- [3] 蔡建明, 弭光宝, 高帆, 等. 航空发动机用先进高温钛合金材料技术研究与发展[J]. *材料工程*, 2016, 44(8): 1-10.
- CAI J M, MI G B, GAO F, et al. Research and development of some advanced high temperature titanium alloys for aero-engine[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(8): 1-10.
- [4] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 等. 航空用钛合金研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(2): 280-292.
- JIN H X, WEI K X, LI J M, et al. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. *The Chinese Journal of Non-ferrous Metals*, 2015, 25(2): 280-292.
- [5] 陈航, 弭光宝, 李培杰, 等. 氧化石墨烯对600℃高温钛合金微观组织和力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2019, 47(9): 38-45.
- CHEN H, MI G B, LI P J, et al. Effects of graphene oxide on microstructure and mechanical properties of 600℃ high temperature titanium alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(9): 38-45.
- [6] 耿林, 孟庆武, 郭立新. 钛合金表面上两种镍基合金粉的激光熔覆研究[J]. *材料工程*, 2005(12): 45-47.
- GENG L, MENG Q W, GUO L X. Study of laser cladding two Ni-base alloy powders on titanium alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2005(12): 45-47.
- [7] 张鸿滨, 赵文硕, 郭致远, 等. 车削和铣削加工表面塑性变形对TC4试件疲劳性能的影响[J]. *表面技术*, 2023, 52(2): 35-42.
- ZHANG H B, ZHAO W S, GUO Z Y, et al. Effects of turned and milled surface plastic deformation on fatigue properties of TC4 specimens[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(2): 35-42.
- [8] 王晓琴. 钛合金Ti6Al4V高效切削刀具摩擦磨损特性及刀具寿命研究[D]. 济南: 山东大学, 2009.
- WANG X Q. Study on tribological behavior and tool life in Ti6Al4V high performance machining[D]. Jinan: Shandong University, 2009.
- [9] THIJS L, VERHAEGHE F, CRAEGHS T, et al. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(9): 3303-3312.
- [10] 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.
- [11] THIJS L, KEMPEN K, KRUTH J P, et al. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(5): 1809-1819.
- [12] 姜沐池, 任德春, 赵晓曦, 等. 激光扫描速度对Ti-Ni形状记忆合金组织和性能影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(4): 1455-1463.
- JIANG M C, REN D C, ZHAO X Y, et al. Effects of laser additive manufacturing parameters on microstructure and properties of Ti-Ni shape memory alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2023, 52(4): 1455-1463.
- [13] VRANCKEN B, THIJS L, KRUTH J P, et al. Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting [J]. *Acta Materialia*, 2014, 68: 150-158.
- [14] SUI S, CHEW Y, WENG F, et al. Study of the intrinsic mechanisms of nickel additive for grain refinement and strength enhancement of laser aided additively manufactured Ti-6Al-4V [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2022, 4(3): 035102.
- [15] ZHANG T, HUANG Z, YANG T, et al. *In situ* design of advanced titanium alloy with concentration modulations by additive manufacturing [J]. *Science*, 2021, 374(6566): 478-482.
- [16] XIONG Z, PANG X, LIU S, et al. Hierarchical refinement of nickel-microalloyed titanium during additive manufacturing [J]. *Scripta Materialia*, 2021, 195: 113727.
- [17] MANDARIM-DE-LACERDA C A. Stereological tools in biomedical research [J]. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 2003, 75(4): 469-486.
- [18] ZHANG B, LI Y, BAI Q. Defect formation mechanisms in selective laser melting: a review [J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2017, 30(3): 515-527.
- [19] GUNENTHIRAM V, PEYRE P, SCHNEIDER M, et al. Experimental analysis of spatter generation and melt-pool behavior during the powder bed laser beam melting process [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 251: 376-386.
- [20] CHEN L Y, HUANG J C, LIN C H, et al. Anisotropic response of Ti-6Al-4V alloy fabricated by 3D printing selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 682: 389-395.
- [21] OLAKANMI E O, COCHRANE R F, DALGARNO K W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: processing, microstructure, and properties [J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 74: 401-477.
- [22] ZHAO Z Y, LI L, BAI P K, et al. The heat treatment influence on the microstructure and hardness of TC4 titanium alloy manufactured *via* selective laser melting [J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1318.
- [23] 林鑫, 黄卫东. 高性能金属构件的激光增材制造 [J]. *中国科学: 信息科学*, 2015, 45(9): 1111-1126.
- LIN X, HUANG W D. Laser additive manufacturing of high-performance metal components [J]. *Scientia Sinica (Information)*, 2015, 45(9): 1111-1126.
- [24] 李玉海, 左柏强, 蔡雨升, 等. 低高温双重热处理对激光选区熔化TC4钛合金断裂韧性影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(5): 1864-1872.
- LI Y H, ZUO B Q, CAI Y S, et al. Effect of low and high double heat treatment on fracture toughness of TC4 titanium alloy fabricated by selective laser melting [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(5): 1864-1872.
- [25] 任德春, 张慧博, 赵晓东, 等. 打印参数对电子束增材制造Ti-Ni合金性能的影响 [J]. *金属学报*, 2020, 56(8): 1103-1112.
- REN D C, ZHANG H B, ZHAO X D, et al. Influence of manufacturing parameters on the properties of electron beam melted Ti-

- Ni alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(8): 1103-1112.
- [26] REN D, LI S, WANG H, et al. Fatigue behavior of Ti-6Al-4V cellular structures fabricated by additive manufacturing technique [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(2): 285-294.
- [27] 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.
- [28] VILARO T, COLIN C, BARTOUT J D. As-fabricated and heat-treated microstructures of the Ti-6Al-4V alloy processed by selective laser melting [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, 42(10): 3190-3199.
- [29] 付立铭, 单爱党, 王巍. 低碳 Nb 微合金钢中 Nb 溶质拖曳和析出相 NbC 钉扎对再结晶晶粒长大的影响[J]. *金属学报*, 2010, 46(7): 832-837.
- FU L M, SHAN A D, WANG W. Effect of Nb solute drag and NbC precipitate pinning on the recrystallization grain growth in low carbon Nb-microalloyed steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(7): 832-837.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(52205431);中国科学院交叉团队项目(JCTD-2020-10)
- 收稿日期:**2023-06-06;**修订日期:**2023-12-14
- 通讯作者:**任德春(1991—),男,副研究员,博士,主要从事 Ti-Ni 基形状记忆合金和增材制造钛合金相关研究,联系地址:辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心轻质高强材料研究部(110016),E-mail:dcren14s@imr.ac.cn
- (本文责编:寇凤梅)

引用格式: 詹梓泽, 郑俊生, 樊润林, 等. 碳基复合材料双极板真空浸渍制备工艺[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 44-51.
ZHAN Zize, ZHENG Junsheng, FAN Runlin, et al. Preparation process of graphite-based composite bipolar plate by vacuum impregnation[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 44-51.

碳基复合材料双极板真空浸渍 制备工艺

Preparation process of graphite-based
composite bipolar plate by
vacuum impregnation

詹梓泽^{1,2}, 郑俊生^{1,2*}, 樊润林^{1,2}, 姚东梅^{1,2}, 陈 静^{1,2}, 明平文^{1,2}

(1 同济大学 新能源汽车工程中心, 上海 201804;

2 同济大学 汽车学院, 上海 201804)

ZHAN Zize^{1,2}, ZHENG Junsheng^{1,2*}, FAN Runlin^{1,2},

YAO Dongmei^{1,2}, CHEN Jing^{1,2}, MING Pingwen^{1,2}

(1 Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji

University, Shanghai 201804, China; 2 School of

Automotive Studies, Tongji University,

Shanghai 201804, China)

摘要: 采用真空浸渍树脂的方法制备燃料电池复合材料双极板, 研究真空浸渍过程环氧树脂稀释剂的添加量、温度以及石墨的孔隙结构对浸渍树脂量的影响, 并考察制备的燃料电池双极板的导电性能、抗弯强度以及气密性能。结果表明: 环氧树脂稀释剂含量的增加和温度的提高可以降低树脂黏度, 进而提高树脂的浸渍上限, 使树脂能够浸渍填充到更微小的孔隙中, 同时仍然存在一些孔隙无法填充浸透, 在膨胀石墨板中 0.1 μm 以下的孔隙难以被完全渗进, 导致树脂无法完全填满膨胀石墨的整个孔隙。采用真空浸渍法浸渍环氧树脂/稀释剂体系的适宜温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, 稀释剂乙二醇二缩水甘油醚最优添加比例为 15% (质量分数), 所获得的双极板 EGP-H 平面电导率为 340.12 S/cm, 抗弯强度为 41.52 MPa, 氦气渗透率为 $5.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词: 燃料电池; 双极板; 真空浸渍; 膨胀石墨

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000276

中图分类号: TM911.48 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0044-08

Abstract: The vacuum impregnation resin method was used to prepare composite bipolar plates in fuel cell in this study. The effects of the content of epoxy resin diluent added, temperature and pore structure of graphite on the impregnation content during the vacuum impregnation process were studied. The electrical conductivity, flexural strength and airtightness of the prepared fuel cell bipolar plates were investigated. The results show that increasing the content of diluent and temperature can reduce viscosity and increase the upper limit of resin impregnation, enabling the resin to impregnate and fill into smaller pores, while there are still some pores that cannot be filled and saturated, such as the pores below 0.1 μm are difficult to fully penetrate in the expanded graphite plate, resulting in the resin being unable to completely fill the entire pores of the expanded graphite. The optimal temperature for impregnating the epoxy resin/diluent system by vacuum impregnation is 50 $^{\circ}\text{C}$, and the optimal addition ratio of diluent ethylene glycol diglycidyl ether is 15% (mass fraction). The obtained bipolar plate has excellent electrical conductivity of 340.12 S/cm, flexural strength of 41.52 MPa, and helium permeability of $5.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Key words: fuel cell; bipolar plate; vacuum impregnation; expanded graphite

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cells, PEMFC) 具有功率密度高、工作温度低和反应产物无污染的优势, 是一种非常具有发展前景的电化学能量转换系统^[1-2]。双极板是 PEMFC 的一个关键部件, 在燃料电池中起着膜电极结构支撑、分隔氢气和氧气、收集电流、传导热量、排出反应生成的水以及防止气体和冷却液泄漏等诸多重要作用^[3-5]。目前, 双极板需要占整个 PEMFC 堆质量的 40%~80% 和整个电堆成本的 30%~50%^[6-8], 而通过优化双极板的性能将有望提高约 20% 的电堆功率密度, 达到 6~9 kW/L^[9]。因此, 通过双极板工艺和材料的改进优化, 对提升 PEMFC 的性能具有重大的意义。

双极板的电导率、机械强度以及耐腐蚀性能主要由材料决定, 而反应气体扩散和由此产生的液态水输送能力则是由双极板的流场结构控制。石墨和金属常被用作双极板材料, 但石墨的机械强度和金属耐腐蚀性能较差^[10-12]; 金属双极板有着优异的机械稳定性、导电和导热性能, 且其气体密封性好, 铝^[13]、不锈钢^[14-17]、钛^[5]和镍合金^[18]等材料被开发并应用于 PEMFC 的双极板中。然而, 金属双极板存在腐蚀问题, 其表面需要进一步的保护涂层工艺, 增加了其成本, 限制了其应用^[19]。

石墨和树脂基复合材料既可以提高耐腐蚀性, 也可以提高导电性, 被广泛用于 PEMFC 双极板。膨胀石墨由于其高导热性、低密度、低成本和良好的化学稳定性而被认为是良好的基底材料, 热固性树脂如环氧树脂^[20-21]、酚醛树脂^[22]和乙烯基酯树脂^[23]等常用于制造复合材料双极板。

热压成型是一种常见的制造复合双极板的方法, 此外, 也有研究者研究了真空浸渍树脂的方法制造复合双极板。Li 等^[24]研究了真空树脂浸渍和热压相结合的方法, 以酚醛树脂填充膨胀石墨, 制得的石墨树脂复合双极板组装的燃料电池性能优于石墨双极板。Wang 等^[25]探究了不同成型压力和浸渍压力的耦合处理对于复合双极板成型性能的影响, 结果表明通过低浸渍和高成型压力下制得的复合双极板具有最大热导率、抗弯强度和最小的界面接触电阻。

膨胀石墨具有多孔疏松的特点, 经过压制成型的纯膨胀石墨板存在强度及气密性不足的问题, 无法在燃料电池苛刻的工作条件下运行, 通过浸渍树脂的方法能够提升其强度与气密性。为了保证石墨板的高导电性, 即在不破坏石墨板导电网络的前提下, 尽可能提高成型复合石墨板的气密性和机械强度, 本研究采用了先将膨胀石墨压制成型后再进行

树脂真空浸渍的工艺。通过研究浸渍树脂性质和石墨孔隙结构对真空浸渍过程的影响, 提高树脂在石墨板中的浸渍量, 优化浸渍条件, 通过对浸渍过程的调控, 达到优化复合双极板的力学和电学性能的目的, 从而有望进一步提高 PEMFC 的功率性能和耐久性。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本研究中使用的材料可分为两部分: 导电填料和树脂化合物。其中导电填料为膨胀石墨 (expanded graphite, EG), 粉末纯度为 99%。树脂化合物包括环氧树脂 (epoxy resin, EP)、固化剂和活性稀释剂。环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂 6002, 在室温下黏度约为 1600 mPa·s, 固化剂为异佛尔酮二胺。将环氧树脂 6002 与固化剂以 100:30 的比例混合制备树脂溶液。所使用的环氧树脂稀释剂为乙二醇二缩水甘油醚, 将环氧树脂稀释剂按照一定比例加入制备完成的树脂溶液中, 制成 5% (质量分数, 下同), 10%, 15% 的混合树脂浸渍液, 为方便标记, 命名为 EP-0 (纯环氧树脂), EP-5, EP-10, EP-15。

1.2 实验方法

1.2.1 石墨板制备

以 EG 粉末制备膨胀石墨板。将石墨粉末填充到模具中, 并在一定压力下压缩 30 s, 在压制过程中执行两个减压步骤以消除模具中的空气, 保证石墨板的表面平整度, 然后从模具中取出石墨板。为了研究不同孔隙结构对树脂浸渍的影响, 在制造过程中使用了三种不同的成型压力, 将其分别命名为 EGP-L, EGP-M, EGP-H。在 AutoPore V 9620 型压汞仪上测得其孔隙率及孔径结构分布情况。制得的膨胀石墨板在浸渍前需要先对其进行酸化处理, 以去除膨胀石墨中可能残留的金属离子, 避免极板中的金属离子溢出对燃料电池的膜电极结构造成破坏。具体步骤为: 用去离子水配制浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 然后将膨胀石墨板置于 H_2SO_4 溶液中浸泡 5 min, 再用去离子水将膨胀石墨板清洗干净、烘干, 重复上述清洗工艺三次, 将清洗后的膨胀石墨板充分干燥, 静置待用。

1.2.2 真空浸渍树脂

将预处理后的膨胀石墨板密封于真空浸渍容器中, 对容器进行抽真空处理, 保持容器真空压强为 0.09 MPa 并维持一段时间确保容器不漏气, 在保持真空的条件下将树脂浸渍液注入真空浸渍容器中并保

证石墨板完全浸入树脂中,随后保持真空浸渍状态,在浸渍过程中,为避免环氧树脂因温度过高进入凝胶状态而固化,将浸渍温度控制在60℃以下。浸渍完成后取出石墨板,清理表面的残余树脂,转入恒温箱中进行固化,固化完成后取出。

1.2.3 复合双极板的性能表征

使用场发射电子扫描显微镜(SEM, GeminiSEM 300)表征复合双极板的微观结构。使用电阻测试仪 FT-541SJB-341 表征复合双极板平面电导率(plane electrical conductivity, IP)和接触电阻(interfacial contact resistance, ICR)进行评估,每块板制成面积为50 mm×50 mm的试样。用 Instrument 3365型万能试验机表征复合双极板的弯曲强度,通过参考双极板特性测试方法(GB/T 20042.6—2011)以及不透性石墨材料抗弯强度试验方法(GB/T13465.2—1992),采用三点弯曲法对复合板进行抗弯强度测试。使用 A100 氦质谱检漏仪表征复合双极板的透气性,其示意图如图1所示,极板在上腔室和下腔室之间加压以形成密封的环境,并且通过真空泵将下腔室抽真空后,在上腔室充入氦气至压力为0.3 MPa,然后关闭真空泵,氦气质谱仪继续抽空至5 Pa,测量氦气流速,并在流速稳定时记录测量值,根据式(1)计算复合双极板的氦气渗透率 $Q(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ 。

$$Q = \frac{Q_1 \cdot p}{S \cdot p_0} \quad (1)$$

式中: Q_1 为氦气流速, $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; p 为氦气质谱仪中的气体压力,Pa; p_0 为室温下的大气压力,Pa; S 为复合双极板的有效渗透面积, cm^2 。

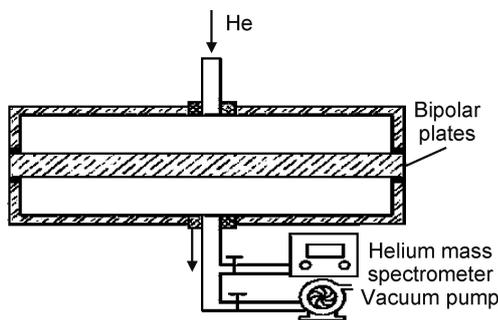


图1 氦检测仪检漏示意图

Fig. 1 Schematic diagram of helium detector leak detection

2 结果与分析

2.1 聚合物性质对树脂浸渍量的影响

在复合材料的浸渍过程中,为了获得性能优异的

复合材料,提高复合材料的机械强度以及气密性,需要尽量提高树脂的填充量。树脂在浸渍膨胀石墨板的过程中需要克服黏性阻力和孔隙中气体压缩阻力^[26],因而较高的黏度下树脂难以充分通过浸渍进入小尺寸的孔隙中,无法实现对基体材料的完全填充,进而降低了树脂的浸渍填充量。为此,本研究从黏度出发,研究了浸渍液中稀释剂含量、浸渍温度以及基体材料的孔隙结构对浸渍量的影响。

2.1.1 稀释剂含量对浸渍量的影响

为了降低树脂黏度,提高其流动性,将环氧树脂稀释剂按不同比例含量添加到树脂中。图2是不同树脂体系下膨胀石墨板EGP-L浸渍量的变化曲线。在25℃下,环氧树脂的黏度较高,流动性较差,加入稀释剂可以显著降低树脂的黏度,增强其流动性。图2中的数据表明,当加入的稀释剂含量为5%,10%,15%时,树脂溶液的黏度较纯树脂的黏度分别下降了49.77%,59.51%,74.71%,而此时树脂溶液在膨胀石墨板中的浸渍量随着稀释剂含量的提高而逐步提高,在稀释剂添加量为5%,10%,15%时,树脂的浸渍量分别为27.34%,30.06%,30.59%,相较于纯树脂体系下9.16%的浸渍量有了显著的提升。

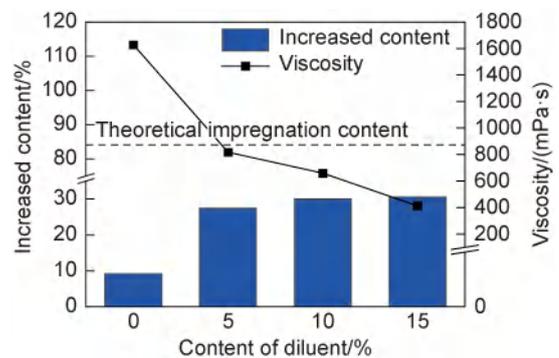


图2 稀释剂含量对膨胀石墨板浸渍量的影响

Fig. 2 Effect of diluent on impregnation content of expanded graphite plate

树脂在膨胀石墨板中的浸渍量存在上限,当树脂填满膨胀石墨板的全部孔隙时,树脂在膨胀石墨板中达到理论最大浸渍量,式(2)为树脂的理论最大浸渍量计算公式,膨胀石墨板EGP-L的理论最大浸渍量 w_T 为84.1%。当稀释剂添加量大于10%时,石墨板的浸渍量并没有显著的提升,且仍未达到石墨板的理论最大浸渍量。树脂在浸渍膨胀石墨板的过程中需要克服黏性阻力和孔隙中气体压缩阻力,尽管通过真空处理减少了气体阻力的影响,而高黏度的树脂流动性差,流动速度低,较高的黏度下树脂难以充分通过浸渍进入膨胀石墨板的孔隙中,从而无法实现对基体

材料的完全填充,导致浸渍效率低,降低了树脂的浸渍填充量。

$$w_T = \frac{\rho_R}{\rho_E} \cdot P \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_R 为环氧树脂密度, g/cm^3 ; ρ_E 为膨胀石墨板的密度, g/cm^3 ; P 为膨胀石墨板的孔隙率,%。

2.1.2 温度对浸渍量的影响

温度是影响环氧树脂流动性的另一重要因素。图 3(a)为不同温度下树脂体系的黏度变化曲线,随着温度的升高,树脂的黏度也随之降低,温度的上升使得液体的表面张力减小,树脂与石墨间的浸润性增强,树脂在膨胀石墨板(EGP-L)的浸渍量也随之逐步上升。随着温度的升高,树脂黏度进一步减小,在温

度为 45 °C 以上时,树脂黏度保持在 200 mPa·s 以下。图 3(b)为不同温度下膨胀石墨板的浸渍曲线,45 °C 下 EP-15 体系的浸渍量与 50 °C 下 EP-5, EP-10, EP-15 体系的浸渍量保持一致,而通过降低黏度和升高温度的方式,树脂渗透进膨胀石墨中的量也不再增加,即在此时膨胀石墨板的浸渍量已经达到了该体系下的饱和。因此,为保证石墨板中树脂的浸渍量,该环氧树脂体系下的适宜浸渍温度为 50 °C,稀释剂添加量为 5% 以上,在该条件下膨胀石墨板的浸渍量可达到 65%。而此时膨胀石墨板的理论最大浸渍量仍要大于实际浸渍量,这说明在膨胀石墨板中可能存有部分孔隙未被填充,为此,进一步分析了不同孔隙结构因素对于浸渍的影响。

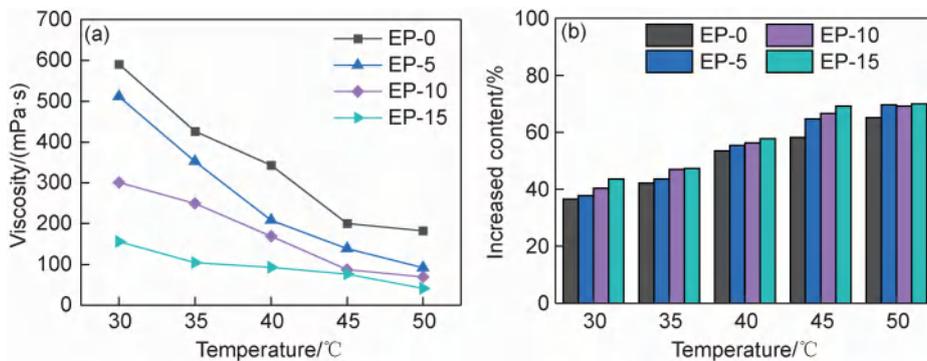


图 3 温度对不同树脂体系黏度(a)和对膨胀石墨板浸渍量的影响(b)

Fig. 3 Effect of temperature on viscosity of different resin systems(a) and on impregnation content of expanded graphite plate(b)

2.1.3 孔隙结构对浸渍量的影响

图 4 为膨胀石墨板微观形貌结构的 SEM 图,随着密度的增大,膨胀石墨板也表现出更加致密的层状结构。表 1 为压汞法测得的膨胀石墨板的孔隙结构特征,随着膨胀石墨板密度的增加,平均

孔径也随之减小。从图 5(a)的孔径分布图中可以看到,膨胀石墨板中存在有 100 μm 以上的大孔,更多的是 10 μm 以下的小孔和微孔,占比达 80% 以上,且随着密度的增加,孔径的分布范围也在降低。

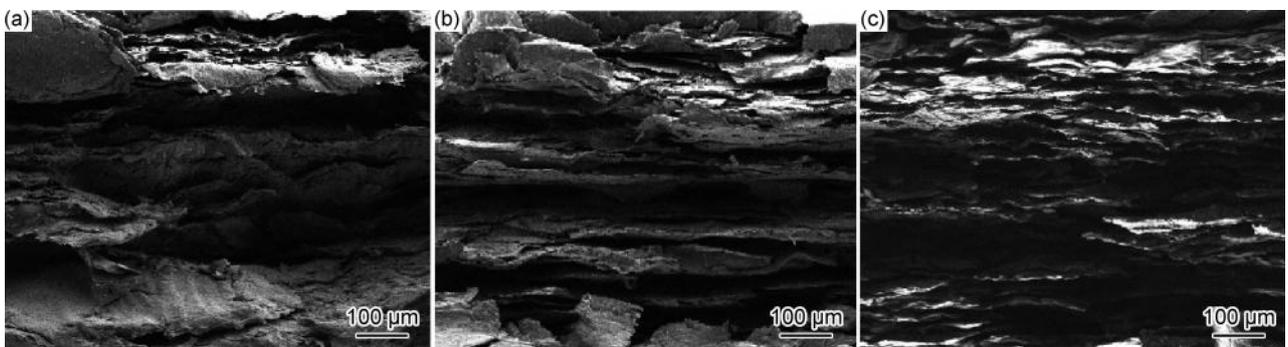


图 4 膨胀石墨板的 SEM 形貌 (a)EGP-L;(b)EGP-M;(c)EGP-H

Fig. 4 SEM morphology of expanded graphite plates (a)EGP-L;(b)EGP-M;(c)EGP-H

表 2 是在 50 °C 下 EGP-15 体系在不同膨胀石墨板中的浸渍量。随着膨胀石墨板密度的增加,树脂在石墨板中的实际浸渍量以及理论浸渍量减少,这是由于

石墨板的孔隙率随着密度的增加而降低,树脂的填充空间随之降低。图 5(b)的累积孔径占比图通过图 5(a)积分得到,在图中作出浸渍率(即树脂的实际浸渍

表1 不同密度下的膨胀石墨板孔隙结构

Table 1 Pore structure of expanded graphite plate at different densities

Sample	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosity/%	Average pore diameter/nm
EGP-L	0.6958	58.52	106.78
EGP-M	0.9015	52.83	82.21
EGP-H	1.2816	39.19	46.28

表2 50℃下EP-15体系在不同膨胀石墨板中的浸渍量

Table 2 Impregnation content of EP-15 in different types of expanded graphite plates at 50℃

Sample	Actual impregnation content/%	Theoretical impregnation content/%	Impregnation ratio/%
EGP-L	65.34	84.10	77.69
EGP-M	40.27	58.60	68.73
EGP-H	13.68	30.58	44.72

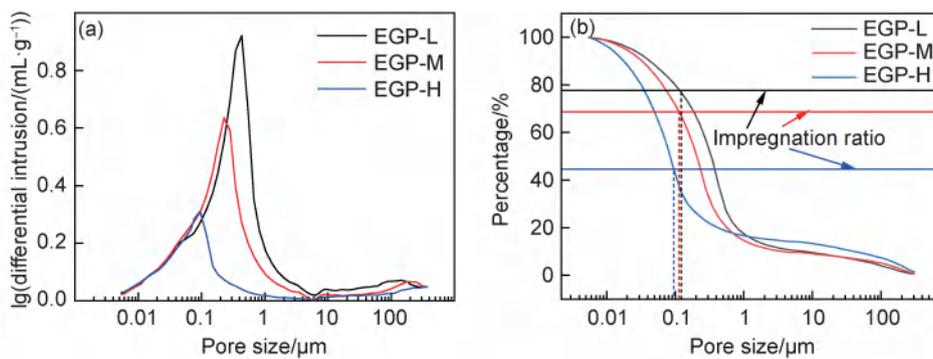


图5 膨胀石墨板的孔径分布

(a)孔径分布;(b)孔径累积占比

Fig. 5 Pore size distribution of expanded graphite plate

(a)pore size distribution;(b)cumulative aperture ratio

由以上分析得知,真空浸渍可以实现树脂对材料的均匀渗透和覆盖,但是并不能保证树脂能够完全浸入所有孔隙中。由于材料的孔隙结构和形状各不相同,部分微小孔隙受到树脂流动的限制,使得树脂不能完全填充其中,树脂的实际浸渍量达不到理论浸渍量。本研究着重于聚合物性质对树脂浸渍量的影响,在实际真空浸渍工艺中,浸渍时间、浸渍压力对其浸渍量也存在一定的影响,通过增加浸渍压力,可以改善流体进入小孔的能力,从而可能进一步实现石墨中浸渍量的提升。

2.2 复合双极板的性能表征

2.2.1 微观形貌表征

图6为浸渍后的复合双极板EGP-H的SEM图及EDS谱图,复合材料依旧保持了膨胀石墨的层状结

量和理论浸渍量的比值)的对应基准线,可以看出,环氧树脂浸渍液对于 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下的孔隙并不具有较好的填充效果,这也说明了树脂无法完全进入石墨孔隙中。由于在树脂浸渍膨胀石墨孔隙的过程中,树脂在大孔中的流动速度较快,因此,树脂浸渍液中的分子会优先将大孔填满。小孔隙会限制高黏度流体进入,因为流体分子需要通过相对较小的空间,而在分子之间存在相互排斥的作用力。当流体流经小孔时,由于流体的黏性特性,流体分子在穿过小孔时必须克服边界层的黏性阻力,这会导致流体分子在小孔内的速度较慢,并且会在小孔周围形成静止层,阻碍流体进入小孔。而在低速流动情况下,边界层的厚度相对较大,对流体流动的影响较大,特别是在小孔中。因此,对于膨胀石墨板来说,该浸渍体系无法将孔隙完全填充,存在有 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下的孔隙无法被完全填充。

构,树脂的浸渍过程可以改变材料层间和层内的结构形式,而对于材料中石墨连续相影响不大。且在EDS图中,固化后的环氧树脂均匀地分布在了石墨片层中的孔隙中。在该浸渍工艺下,复合石墨板能够保持膨胀石墨的层间结构,且固化的环氧树脂作为增强相镶嵌在石墨片层中。

2.2.2 复合双极板的导电性能

图7为浸渍后的复合双极板的导电性能,随着膨胀石墨板密度增加,复合材料导电性有所上升,且能够保持 $250\ \text{S}/\text{cm}$ 以上的面内电导率,EGP-H的面内电导率达到了 $340.12\ \text{S}/\text{cm}$ 。膨胀石墨板在浸渍过程中树脂填充了孔隙却没有改变石墨的导电网络,高的面内电导率主要归因于复合双极板中保留了良好的石墨网络。树脂的加入会阻碍电子的传输,膨胀石墨

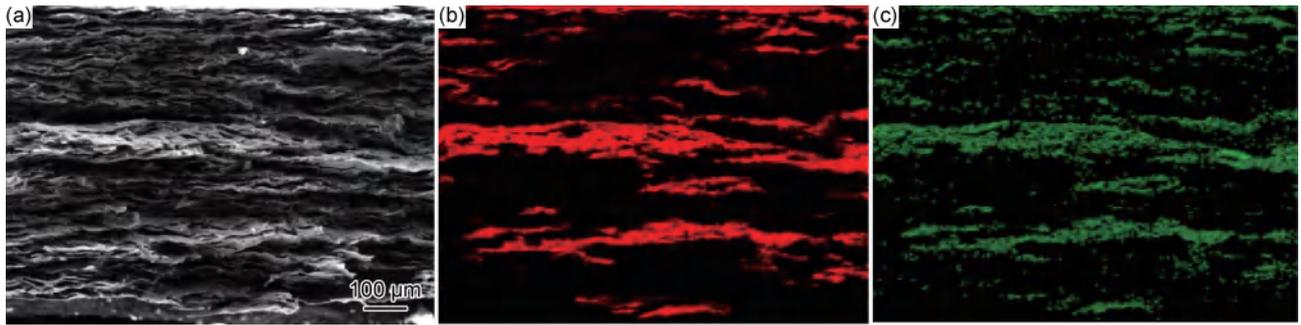


图 6 复合双极板的 SEM 形貌及其 EDS 图谱

(a)SEM 形貌;(b)C 元素分布;(c)O 元素分布

Fig. 6 SEM morphology and corresponding EDS spectra of composite bipolar plates

(a)SEM morphology;(b)C element distribution;(c)O element distribution

板的密度越低,孔隙率越高,树脂填充量越多,障碍效应越明显,电阻率越高。PEMFC 电压在很大程度上受到双极板和气体扩散层之间的界面接触电阻引起的欧姆损耗的影响。对于真空浸渍法制备的复合双极板而言,其界面接触电阻均保持在 $1.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右,树脂的引入不会改变材料的界面接触电阻,复合双极板能保持较好的导电性能。

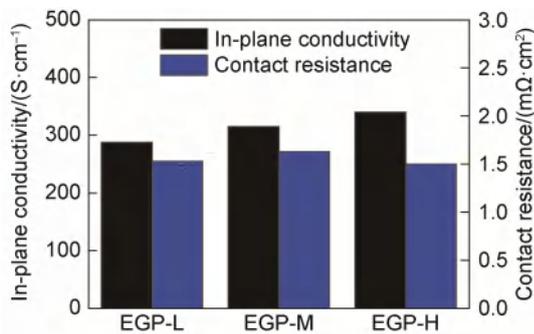


图 7 复合双极板的导电特性

Fig. 7 Electrical property of composite bipolar plate

2.2.3 复合双极板的气密性和强度

双极板需要保持燃料电池堆的组件不发生气体泄漏和变形失效。图 8 为浸渍后的复合双极板的气密性与抗弯强度。浸渍后的复合双极板的强度较原始的膨胀石墨板有了大幅度的改善,EGP-H 的抗弯强度达到了 41.52 MPa 。随着原始膨胀石墨板密度的增大,树脂在膨胀石墨板中的浸渍量会下降,但浸渍树脂后的复合石墨板抗弯强度反而有所上升。这是由于在高成型压力下保留良好的层状石墨结构,固化后的环氧树脂填充在孔隙中,密度越大,其结构越致密,石墨的连续网络起到了有效的载荷传递的作用^[27],这有助于提升复合材料的强度。

复合双极板的气密性测试是以氦气作为测试气体进行的,EGP-H 的氦气渗透率降低到了 $5.4 \times$

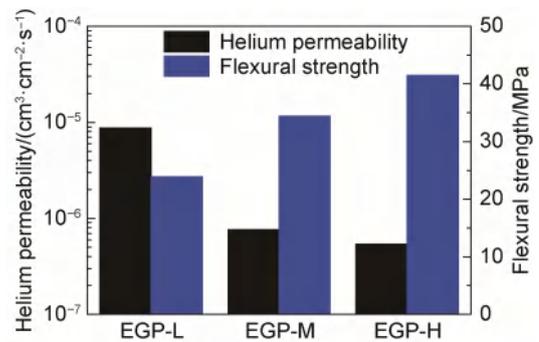


图 8 复合双极板的气密性与抗弯强度

Fig. 8 Gas permeability and flexural strength of composite bipolar plate

$10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 满足美国能源部 (department of energy, DOE) 的气密性要求。气体渗透性随着密度的提升而降低,归因于高密度下的膨胀石墨基体结构的致密性更高,且在经树脂真空浸渍后能够很好地填充石墨板中的孔隙。尽管树脂无法完全浸入小孔中,但由于树脂与石墨间良好的浸润性,树脂在石墨表面润湿后沿着孔隙表面浸入部分树脂,形成封闭孔的作用,使得复合双极板能够有较好的气密性特性。

3 结论

(1) 采用真空浸渍树脂的方法制备了环氧树脂/膨胀石墨复合双极板。这种方法在浸渍树脂前后不会破坏膨胀石墨板原有的导电结构,制备出的复合石墨板具有良好的电导性,同时强度也有所上升,达到了导电性和强度的平衡。

(2) 降低黏度和提高温度可以提高树脂的浸渍上限。树脂黏度的降低可以使树脂能够浸渍填充到更微小的孔隙中,但黏度的降低并无法完全消除影响,仍然存在着一一些孔隙无法填充浸透,具体表现为 $0.1 \mu\text{m}$ 以下的孔隙难以被完全渗进,导致树脂无法完全填

充满膨胀石墨的整个孔隙。

(3)采用真空浸渍法浸渍环氧树脂/稀释剂体系的适宜温度为50℃,稀释剂乙二醇二缩水甘油醚最优添加比例为15%,且随着原始膨胀石墨板密度的增加,复合材料的导电性和抗弯强度有所上升,气体密封性能更优。制备的复合双极板EGP-H具有最优的性能,达到340.12 S/cm的面内电导率,抗弯强度为41.52 MPa,其氦气渗透率为 $5.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] QIU D, PENG L, YI P, et al. Review on proton exchange membrane fuel cell stack assembly: quality evaluation, assembly method, contact behavior and process design[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 152: 111660.
- [2] 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.
- [3] 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.
DU Z Z, WANG J, WANG J, et al. Research progress of key materials in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(12): 35-50.
- [4] WANG Y, DIAZ R F D, CHEN S K, et al. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review[J]. *Materials Today*, 2020, 32: 178-203.
- [5] SONG Y X, ZHANG C Z, 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.
- [6] AWIN Y, DUKHAN N. Experimental performance assessment of metal-foam flow fields for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Applied Energy*, 2019, 252: 113458.
- [7] 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.
LI W, LI Z X, LIU L T, et al. Recent progress of porous metal filed in bipolar plate[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(5): 31-40.
- [8] TSAI B T, TSENG C J, LIU Z S, et al. Effects of flow field design on the performance of a PEM fuel cell with metal foam as the flow distributor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 13060-13066.
- [9] ALEGRE C, ALVAREZ-MANUEL L, MUSTATA R, et al. Assessment of the durability of low-cost Al bipolar plates for high temperature PEM fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 44(25): 12748-12759.
- [10] DHAKATE S R, SHARMA S, BORAH M, et al. Expanded graphite-based electrically conductive composites as bipolar plate for PEM fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(23): 7146-7152.
- [11] 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 hydrophobic properties of CrN and CrNiN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environment[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(10): 33-40.
- [12] ANTUNES A R, OLIVEIRA L C M, ETT G, et al. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(8): 3632-3647.
- [13] WANG L, TAO Y K, ZHANG Z, et al. Molybdenum carbide coated 316L stainless steel for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(10): 4940-4950.
- [14] PENG L F, YI P Y, LAI X M. Design and manufacturing of stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(36): 21127-21153.
- [15] YI P Y, PENG L F, FENG L Z, et al. Performance of a proton exchange membrane fuel cell stack using conductive amorphous carbon-coated 304 stainless steel bipolar plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(20): 7061-7066.
- [16] GAO P P, XIE Z Y, WU X B, et al. Development of Ti bipolar plates with carbon/PTFE/TiN composites coating for PEMFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20947-20958.
- [17] LV J L, LIANG T X, WANG C. The effects of molybdenum and reduced graphene oxide on corrosion resistance of amorphous nickel-phosphorus as bipolar plates in PEMFC environment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(23): 9738-9745.
- [18] JIAO K, XUAN J, DU Q, et al. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Nature*, 2021, 595: 361-369.
- [19] HOU K, YI P Y, PENG L F, et al. Niobium doped amorphous carbon film on metallic bipolar plates for PEMFCs: first principle calculation, microstructure and performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(5): 3144-3156.
- [20] DU C, MING P W, HOU M, et al. Preparation and properties of thin epoxy/compressed expanded graphite composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 794-800.
- [21] DU L, JANA C S. Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(2): 734-741.
- [22] 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.
- [23] LIAO S H, HSIAO M C, YEN C Y, et al. Novel functionalized carbon nanotubes as cross-links reinforced vinyl ester/nano-composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel

- cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(23): 7808-7817.
- [24] LI W W, JING A, WANG S B, et al. Experimental investigation of expanded graphite/phenolic resin composite bipolar plate [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(36): 16240-16246.
- [25] WANG X L, QU Z G, YANG H T, et al. Collective enhancements on thermal-electrical and mechanical properties of graphite-based composite bipolar plates through the coupled manipulations of molding and impregnation pressures [J]. *Membranes*, 2022, 12(2): 222.
- [26] 樊凯, 卢雪峰, 吕凯明, 等. C/C 复合材料孔隙结构的研究进展 [J]. *材料导报*, 2019, 33(13): 2184-2190.
- FAN K, LU X F, LYU K M, et al. Advances in research on pore structure of C/C composites [J]. *Materials Reports*, 2019, 33(13): 2184-2190.
- [27] WANG X L, QU Z G, REN G F, et al. Prolonged yield platform in bioinspired three dimensional carbon materials derived from crack deflection [J]. *Materials Letters*, 2020, 270: 127759.
-
- 基金项目:** 国家科技部重点研发计划 (2020YFB1505904)
收稿日期: 2023-04-18; **修订日期:** 2024-01-26
通讯作者: 郑俊生 (1979—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为燃料电池和车用新能源技术, 联系地址: 上海市嘉定区曹安公路 4800 号同济大学 (201804), E-mail: jszheng@tongji.edu.cn
- (本文责编: 高 磊)

引用格式: 佟永乐, 王雅雷, 刘蓉, 等. Er_2SiO_5 纳米粉体的并流共沉淀法合成[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 52-60.
TONG Yongle, WANG Yalei, LIU Rong, et al. Synthesis of Er_2SiO_5 nano powders by cocurrent coprecipitation[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 52-60.

Er_2SiO_5 纳米粉体的并流共沉淀法合成

Synthesis of Er_2SiO_5 nano powders by cocurrent coprecipitation

佟永乐¹, 王雅雷^{1*}, 刘蓉¹, 刘怀非^{2*}, 武囡囡¹, 程慧聪¹

(1 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2 中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004)

TONG Yongle¹, WANG Yalei^{1*}, LIU Rong¹, LIU Huaifei^{2*},

WU Nannan¹, CHENG Huicong¹

(1 State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South

University, Changsha 410083, China; 2 School of Materials

Science and Engineering, Central South University of

Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

摘要: 以 Er_2O_3 和正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, 采用并流共沉淀法合成了纳米 Er_2SiO_5 粉体。研究了前驱体 Si/Er 摩尔比、煅烧温度以及反应体系 pH 值对 Er_2SiO_5 物相组成和显微结构的影响, 并探讨了 Er_2SiO_5 粉体的合成机理。结果表明: 前驱体 Er/Si 摩尔比为 20:12, 煅烧温度为 1300 °C 时, Er_2SiO_5 粉体由 X2- Er_2SiO_5 纯相组成, 具有近球形形貌特征。低 Er/Si 摩尔比可降低 Er_2SiO_5 的结晶温度并促进 X2- Er_2SiO_5 的生成, 反应体系 pH 值的升高则对 $\{\text{Si}-\text{O}-\text{Er}\}$ 结构的生成具有一定的促进作用。 Er_2SiO_5 前驱体是以 $\{\text{Si}-\text{O}-\text{Er}\}$ 网络结构形式存在的, 煅烧过程中通过分解和结构重组逐步生成 Er_2SiO_5 , Er_2O_3 杂质相的生成是高 Er/Si 摩尔比前驱体 $\{\text{Si}-\text{O}-\text{Er}\}$ 网络结构中的 Er^{3+} 在 Er_2SiO_5 结晶过程中的析出造成的。

关键词: Er_2SiO_5 粉体; 并流共沉淀法; Er/Si 摩尔比; 合成机理

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000556

中图分类号: TQ174; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0052-09

Abstract: The nano-sized Er_2SiO_5 powders were prepared by cocurrent coprecipitation method using Er_2O_3 and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as raw materials. The effects of precursor Si/Er molar ratio, calcination temperature, and pH value of reaction system on Er_2SiO_5 phase composition and microstructure were investigated, and the synthesis mechanism of Er_2SiO_5 powders was discussed. Results show that pure Er_2SiO_5 powders with nearly spherical morphology can be obtained from the precursor with Er/Si molar ratio of 20:12 after being calcined at temperatures at 1300 °C. Low Er/Si molar ratio can reduce the crystallization temperature of Er_2SiO_5 and promote the formation of X2- Er_2SiO_5 . The increase of pH value in the reaction system has a certain promotion effect on the formation of $\{\text{Si}-\text{O}-\text{Er}\}$ structure. During the synthesis process, a $\{\text{Si}-\text{O}-\text{Er}\}$ network structure is formed in the Er_2SiO_5 precursor. The $\{\text{Si}-\text{O}-\text{Er}\}$ network will transform to Er_2SiO_5 through decomposition and structural reorganization during the calcination process. The Er_2O_3 impurity is caused by the precipitation of Er^{3+} of the $\{\text{Si}-\text{O}-\text{Er}\}$ network structure in the precursor with high Er/Si molar ratio during the crystallization process of Er_2SiO_5 .

Key words: Er_2SiO_5 powder; cocurrent coprecipitation method; Er/Si molar ratio; synthesis mechanism

随着燃气涡轮发动机进口温度不断提高, 愈加恶劣的服役环境对发动机热端材料性能提出了更高的

要求。硅基陶瓷材料具有低密度、高模量、高热导、耐高温、抗烧蚀等特性, 降低结构质量的同时可有效提

升发动机热工作效率,已成为高推重比航空发动机热端部件首选材料^[1-2]。然而,在航空发动机高温服役环境下,硅基陶瓷材料会与氧气、水蒸气等氧化气氛发生反应,且易受腐蚀性熔融盐 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) 侵蚀,造成材料性能及表面稳定性的急剧恶化^[3-6]。而在硅基陶瓷表面涂覆环境障涂层 (environmental barrier coatings, EBCs) 可减缓水氧与熔盐对基体材料的腐蚀,提高硅基陶瓷的服役寿命与服役温度^[7-10]。

稀土硅酸盐材料具有较高的熔点、较低的热导率以及与硅基陶瓷基体相近的热膨胀系数,是目前环境障涂层面层的热点材料^[11-15]。稀土硅酸盐包括稀土单硅酸盐和稀土焦硅酸盐两类。其中,稀土单硅酸盐主要包含有两种单斜结构^[16-19],其结构类型与稀土原子半径相关。当原子半径较大时 (RE=La~Gd), RE₂SiO₅ 晶体结构属于 *P21/c* 空间群,具有 X1-RE₂SiO₅ 结构;而当原子半径较小时 (RE=Dy~Lu), 稳态的 RE₂SiO₅ 晶体结构属于 *C2/c* 空间群,表现为 X2-RE₂SiO₅ 结构。通常而言, X2-RE₂SiO₅ 具有良好高温相稳定性和低热导率,且与硅基陶瓷材料热膨胀系数相近,更适用于 EBCs 材料。Er₂SiO₅ 熔点高于 1800 °C,其热膨胀系数为 (5~7) × 10⁻⁶ °C⁻¹,在环境障涂层中具有更好的热匹配性,非常适合作为新型 EBCs 涂层面层材料。Zhong 等^[20]依据 RE—O 和 Si—O 键长预测了稀土单硅酸盐的耐水氧腐蚀和耐 CMAS 腐蚀性能。其中, Er₂SiO₅ 的 Er—O 键长为 0.220~0.229 nm, Si—O 键长为 0.163~0.166 nm,理论上具有优异的耐水氧与 CMAS 腐蚀性能。Wang 等^[21]研究了不同稀土硅酸盐的抗水氧腐蚀能力,研究发现:相对于 X1-Gd₂SiO₅ 和 X2-Yb₂SiO₅ 材料, X2-Er₂SiO₅ 表现出更为优异的耐水氧腐蚀性能。朱林程^[22]通过对 Er₂SiO₅ 涂层的 CMAS 腐蚀性能研究发现,在 1300 °C 腐蚀 48 h 条件下,涂层腐蚀深度仅为 20 μm,具有良好的抗 CMAS 腐蚀性能。另外,相关研究发现: Er₂SiO₅ 陶瓷块体在水蒸气腐蚀环境中的失重速率为 0.00353 mg/(cm²h)^[23], CMAS 腐蚀条件下的反应层生成速率仅为 7.1 μm/h^[24]。因此, Er₂SiO₅ 在作为环境障涂层面层材料方面具有良好的应用潜力。

稀土硅酸盐材料的制备方法对材料纯度、粒度、形貌以及涂层整体综合性能均具有重要影响^[25]。目前, Er₂SiO₅ 粉体多采用固相法合成。范金娟^[26]通过将 Er₂O₃ 与 SiO₂ 粉体混合球磨,在 1600 °C 高温煅烧 12 h 得到了 Er₂SiO₅ 粉体; Al Nasiri 等^[23]同样以 Er₂O₃ 和 SiO₂ 粉体为原料,球磨混合 24 h 后在 1580 °C 煅烧 12 h

合成了 Er₂SiO₅ 粉体。固相法制备稀土硅酸盐粉体工艺相对成熟,但制备过程中易引入杂质,粉体成分均匀性较差,且颗粒较大。Lamichhane^[27]采用固相法制备 Y₂Si₂O₇ 粉体的过程中发现,无论是在 SiO₂ 还是 Y₂O₃ 过量的条件下,所合成粉体中始终存在 Y_{4.67}(SiO₄)₃O 杂质。此外,稀土氧化物熔点普遍较高,固相法制备稀土硅酸盐粉体时一般需在高温下 (1500~1700 °C) 长时间煅烧,能耗和成本较高^[28-29]。并流化学共沉淀法可实现原料分子与原子级的混合,其稳定的 pH 反应环境使得所合成粉体粒径小且成分均匀^[30-32],并可在低温下合成。本课题组已采用该方法成功合成了 Yb₂SiO₅, Gd₂SiO₅ 和 Yb₂Si₂O₇, 获得了粒径、成分均匀的稀土硅酸盐粉体材料。

本工作采用并流化学共沉淀法合成 Er₂SiO₅ 粉体材料,系统研究了 Er/Si 摩尔比、煅烧温度、反应体系 pH 值等关键工艺参数对 Er₂SiO₅ 粉体材料物相组成和晶体结构的影响,并探讨了 Er₂SiO₅ 粉体材料的合成机理。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

氧化钪 (Er₂O₃, 99.99%, 质量分数, 下同), 湖南稀土金属材料研究院有限责任公司; 正硅酸乙酯 (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, SiO₂ 含量 ≥ 28.0%), 西陇化工股份有限公司; 无水乙醇 (C₂H₅OH, ≥ 99.7%), 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 氨水 (NH₃·H₂O, 25%~28%), 广东省化学试剂工程技术研究中心; 盐酸 (HCl, 36%~38%), 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 粉体合成

Er₂SiO₅ 粉体材料采用并流化学沉淀法合成^[30,32-34]。首先,称取一定量的 Er₂O₃ 粉末溶于稀释的盐酸溶液中,添加去离子水调节 Er³⁺ 浓度为 1 mol/L, 得到 Er³⁺ 溶液; 根据实验设计 Er/Si 摩尔比量取一定体积的 TEOS, 按照 TEOS: 无水乙醇: 去离子水体积比 1:2:4 混合、搅拌得到 TEOS 水解液。将 Er³⁺ 溶液与 TEOS 水解液充分混合, 得到混合盐溶液, 同时将等体积的氨水与去离子水混合, 配制得到沉淀剂溶液。

量取适量去离子水置于烧杯中作为反应母液, 通过滴加沉淀剂溶液调节 pH 值至设定值并持续搅拌, 将混合盐溶液与沉淀剂溶液采用并流方式同时滴入反应母液中, 实现 Er³⁺ 与 TEOS 水解产物的共沉淀。共沉淀过程中, 混合盐溶液的流速保持不变, 反应体

系 pH 值通过调节沉淀剂溶液滴加速率控制在设定范围内;共沉淀结束后,持续搅拌 30 min 以确保反应完全,得到 Er_2SiO_5 前驱体悬浊液。静置陈化 24 h 后去除上清液,依次采用去离子水和无水乙醇对前驱体悬浮液进行反复洗涤去除 Cl^- 与 NH_4^+ ;将中性悬浊液进行抽滤处理,得到凝胶态前驱体,干燥后得到前驱体初始粉末。采用氧化锆磨球、以无水乙醇作为球磨介质,利用行星式球磨机对前驱体粉末进行球磨细化,干燥后得到 Er_2SiO_5 前驱体粉末。其中,球磨机转速为 200 r/min,球磨时间为 2 h。最后,前驱体粉末置入箱式高温炉中,在空气气氛中进行煅烧得到 Er_2SiO_5 粉体材料。本工作 Er_2SiO_5 粉体材料的主要合成工艺参数如表 1 所示。

表 1 Er_2SiO_5 粉体合成工艺参数

Table 1 Synthesis parameters of Er_2SiO_5 powders

Er/Si molar ratio	pH value	Calcination temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Holding time/h
20:9	10	1100-1300	10
20:10	10	1100-1300	10
20:11	8-11	1100-1300	10
20:12	8-11	800-1300	10

1.3 测试与表征

采用 STA449C 型同步热分析仪对 Er_2SiO_5 前驱体进行 TG-DSC 分析,测试范围为室温~1100 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,空气气氛。采用 Advance-D8 型 X 射线衍射仪 (40 kV, 40 mA, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 分析 Er_2SiO_5 粉体的物相组成和晶体结构, XRD 扫描速率为 5 ($^{\circ}$)/min,扫描范围为 $2\theta = 10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 。采用 iS 50 傅里叶变换红外光谱仪分析 Er_2SiO_5 前驱体及其煅烧产物中成键模式,扫描范围为 400~4000 cm^{-1} 。采用 K-Alpha 1063 型 X 射线光电子能谱分析 Er_2SiO_5 前驱体内部元素化学键的结合状态及结合能。采用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜观察 Er_2SiO_5 粉体的颗粒形貌和尺寸。采用 Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜观察 Er_2SiO_5 粉体的微观形貌和显微结构,并利用其配备的能量色散光谱仪分析 Er_2SiO_5 粉体表面的元素分布。

2 结果与分析

2.1 Er_2SiO_5 前驱体的热响应特征

图 1 为不同 Er/Si 摩尔比合成 Er_2SiO_5 前驱体的 TG-DSC 曲线图。可以看到,不同 Er/Si 摩尔比合成 Er_2SiO_5 前驱体的失重及吸放热行为极为相似,说明在

20:(9~12) 范围内,Er/Si 摩尔比对前驱体的热响应特征没有明显影响。在室温~200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, Er_2SiO_5 前驱体约 8% 的失重主要源于前驱体粉末表面吸附水分子与乙醇分子的受热挥发,同时在 DSC 曲线中出现明显的吸热峰^[35]。在 200~500 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,前驱体的失重约为 7%,DSC 曲线中则出现了一个较宽的放热峰,此现象是前驱体中烷氧基团与碳氢基团的反应挥发造成的^[36]。而在 500~900 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,前驱体的整体失重仅为 2% 左右,无明显质量损失,仅存在少量残余碳氢基团的燃烧^[37]。值得关注的是,1000~1100 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, Er_2SiO_5 前驱体表现出明显的失重行为,且其 DSC 曲线中均发现了强烈的放热峰。根据相关研究可知^[36],此温度范围内无定形态的 Er_2SiO_5 前驱体发生了向 Er_2SiO_5 晶体的转化。另外,由图 1 可以看到,当 Er/Si 摩尔比为 20:9, 20:10, 20:11 和 20:12 时, Er_2SiO_5 前驱体的晶化温度分别为 1039.2, 1021.6, 1017.6 $^{\circ}\text{C}$ 和 1006.3 $^{\circ}\text{C}$,说明在 20:(9~12) 范围内,Er/Si 摩尔比对前驱体的晶化温度具有明显影响,Er/Si 摩尔比的增加可导致 Er_2SiO_5 的结晶温度的升高,而富 Si 环境则有利于促进 Er_2SiO_5 晶体的形成。尽管如此,本工作采用并流共沉淀法合成 Er_2SiO_5 粉体材料的温度仅为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 左右,明显低于固相法合成温度^[17]。

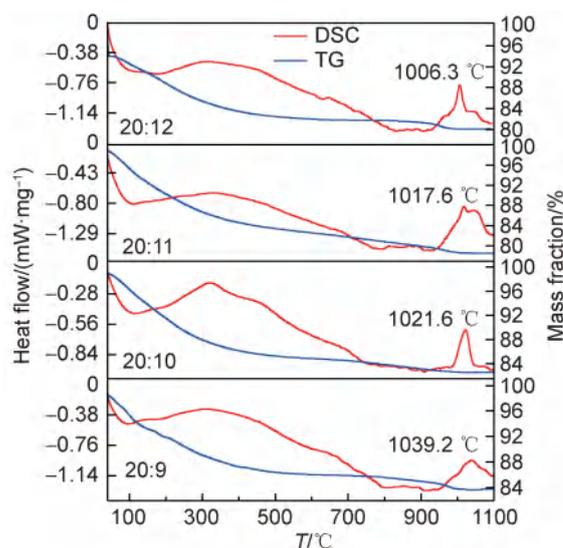


图 1 不同 Er/Si 摩尔比合成 Er_2SiO_5 前驱体的 TG-DSC 曲线
Fig. 1 TG-DSC curves of Er_2SiO_5 precursors synthesized with various Er/Si ratios

2.2 Er/Si 摩尔比对 Er_2SiO_5 粉体物相组成的影响

图 2 所示为不同 Er/Si 摩尔比合成 Er_2SiO_5 前驱体 1100 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 10 h 产物的 XRD 图谱。可以看到,四种前驱体煅烧产物的 XRD 图谱中均可发现明显的

Er₂SiO₅ 衍射峰,说明无定型态前驱体已完成向 Er₂SiO₅ 晶体的转化。然而,不同 Er/Si 摩尔比条件下,所合成粉体的物相组成则表现出明显的差异。当 Er/Si 摩尔比为 20:9 时,XRD 图谱中存在 X1-Er₂SiO₅ 和尖锐的 Er₂O₃ 特征衍射峰,分别对应 JCPDS 图卡 No. 52-1809 和 No. 63-0897。当 Er/Si 摩尔比为 20:10 和 20:11 时,所对应 XRD 图谱中除存在 X1-Er₂SiO₅ 和 Er₂O₃ 的特征衍射峰外,还出现了明显的 X2-Er₂SiO₅ 特征衍射峰(JCPDS 图卡 No. 40-0384)。另外,Er₂O₃ 特征衍射峰强度逐渐减弱,说明其含量明显下降。当 Er/Si 摩尔比为 20:12 时,XRD 图谱中 Er₂O₃ 特征衍射峰完全消失,合成粉体由单一的 Er₂SiO₅ 组成,但仍存在 X1-Er₂SiO₅ 与 X2-Er₂SiO₅ 两种晶体结构相,且 X2-Er₂SiO₅ 相含量明显偏高。综上表明:前驱体 Er/Si 摩尔比对合成 Er₂SiO₅ 粉体材料的物相组成和晶体结构均有明显影响。当 Er/Si 摩尔比为 20:(9~11) 时,Er₂SiO₅ 粉体材料由 Er₂SiO₅ 和 Er₂O₃ 相组成;而当 Er/Si 摩尔比为 20:12 时,Er₂SiO₅ 粉体材料则由单一的 Er₂SiO₅ 相组成。在 20:(9~12) 范围内,随着 Er/Si 摩尔比的降低,Er₂O₃ 相的含量逐渐降低并消失;同时,X2-Er₂SiO₅ 相含量则表现出逐步增加的趋势,前驱体内部富 Si 环境对 X2-Er₂SiO₅ 相的生成具有明显的促进作用。

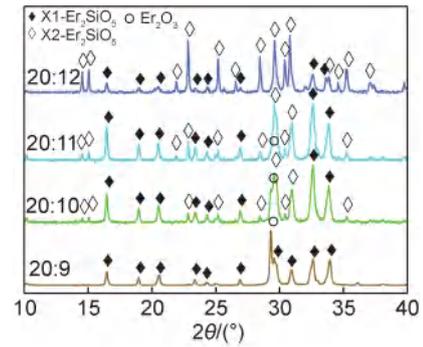


图 2 不同 Er/Si 摩尔比 Er₂SiO₅ 前驱体 1100 °C 煅烧 10 h 产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Er₂SiO₅ precursors with various Er/Si molar ratios after calcination at 1100 °C for 10 h

2.3 煅烧温度对 Er₂SiO₅ 粉体物相组成的影响

图 3 所示为不同 Er/Si 摩尔比合成 Er₂SiO₅ 前驱体 1100~1300 °C 煅烧 10 h 产物的 XRD 图谱。可以看到,前驱体煅烧产物 XRD 图谱中均发现明显的 Er₂SiO₅ 衍射峰,说明前驱体在该温度范围内煅烧均能转化成 Er₂SiO₅,但煅烧温度对 Er₂SiO₅ 的晶体结构形式存在明显影响。煅烧温度为 1100 °C 时,合成粉体 XRD 图谱中均存在 X1-Er₂SiO₅ 衍射峰,当煅烧温度提升至 1200 °C 和 1300 °C 时,X1-Er₂SiO₅ 衍射峰则完全消失,Er₂SiO₅ 粉体则以 X2-Er₂SiO₅ 单相形式存在,说明低温相结构 Er₂SiO₅ 已完全转变为高温相,1100~1200 °C 的

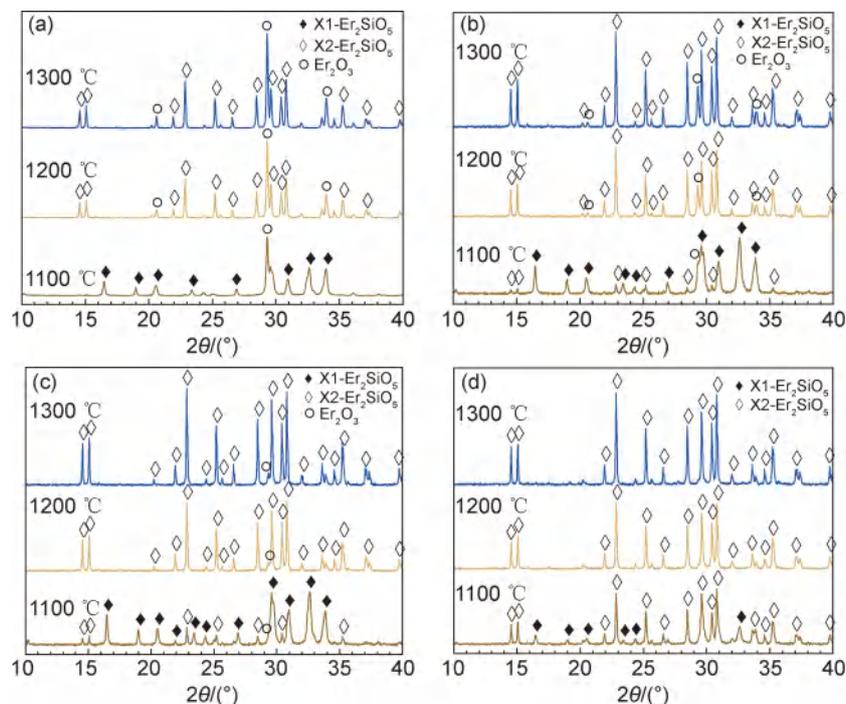


图 3 不同 Er/Si 摩尔比 Er₂SiO₅ 前驱体 1100~1300 °C 煅烧产物的 XRD 图谱

(a) 20:9; (b) 20:10; (c) 20:11; (d) 20:12

Fig. 3 XRD patterns of Er₂SiO₅ precursors with various Er/Si molar ratios after calcination at 1100-1300 °C

(a) 20:9; (b) 20:10; (c) 20:11; (d) 20:12

转变温度区间与相关文献报道的 1190 °C 基本一致^[34]。另外, X2-Er₂SiO₅ 衍射峰强度随煅烧温度升高而增加、峰形也更加尖锐, 煅烧温度的提高有助于高结晶度 X2-Er₂SiO₅ 的生成。此外, 在 Er/Si 摩尔比为 20:(9~11) 范围内, 合成粉体内均含有明显的 Er₂O₃ 相, 且其衍射峰相对强度未发生明显变化, 始终以稳定相的形式存在(见图 3(a)~(c)), 煅烧温度的升高除促使 X1-Er₂SiO₅ 向 X2-Er₂SiO₅ 转换以及提高 Er₂SiO₅ 结晶度外, 并不会对合成粉体的物相组成产生明显影响。由图 3(d) 可以看到, 当 Er/Si 摩尔比为 20:12 时, 1100 °C 煅烧产物由 X1-Er₂SiO₅ 和 X2-Er₂SiO₅ 组成, 1200 °C 和 1300 °C 煅烧产物则由单一的 X2-Er₂SiO₅ 组成, 合成的物相组成为单一的 Er₂SiO₅ 粉体。

2.4 反应体系 pH 值对 Er₂SiO₅ 粉体物相组成的影响

并流共沉淀法合成 Er₂SiO₅ 前驱体过程中, 反应体系 pH 值是关键工艺因素之一, 本工作利用 Er(OH)₃ 的溶度积^[38], 计算并设计了 Er₂SiO₅ 前驱体合成的反应体系 pH 值区间, 如式(1)~(4)所示。

$$A_n B_m = nA^{m+} + mB^{n-} \quad (1)$$

$$K_{sp}(\text{Er}(\text{OH})_3) = \frac{c(\text{Er}^{3+})}{c} \times \frac{c(\text{OH}^-)^3}{c} \quad (2)$$

$$c(\text{OH}^-) = \left[\frac{K_{sp}(\text{Er}(\text{OH})_3)}{c(\text{Er}^{3+})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

$$\text{pH} = 14 + \lg(c(\text{OH}^-)) \quad (4)$$

式中: c 代表溶解平衡时的物质浓度; K_{sp} 代表难溶物的溶度积, 根据稀土氢氧化物稳定性表可知, Er(OH)₃ 的溶度积为 1.3×10^{-22} 。当溶液中 Er³⁺ 浓度为 10^{-6} mol/L 时, 通常可认为 Er³⁺ 已经沉淀完全^[39], 据此可计算得出此时反应体系 pH 值为 8.69。图 4 所示为不同反应体系 pH 值条件下合成 Er₂SiO₅ 粉体的 XRD 图谱。可以看到, 在 Er/Si 摩尔比为 20:11 条件下, 合成的 Er₂SiO₅ 粉体均由 X2-Er₂SiO₅ 和 Er₂O₃ 组成; 而当 Er/Si 摩尔比为 20:12 时, 所合成的 Er₂SiO₅ 粉体则均由单一的 X2-Er₂SiO₅ 组成。另外, 由图 4(a) 可以看到, 在 pH=8~11 范围内, 随着反应体系 pH 值的升高, Er₂SiO₅ 粉体 XRD 图谱中的 Er₂O₃ 衍射峰的相对强度明显降低, 反应体系 pH 值的升高对提升 Er₂SiO₅ 结晶度、降低 Er₂O₃ 杂质含量具有一定的促进作用。在 Er₂SiO₅ 前驱体的合成过程中, 反应体系 pH 值的增加可使 TEOS 的缩聚反应更加充分, 而缩聚脱氢生成的硅氧基团可提供高浓度的负电位点, 促使 Er³⁺ 附着量的增加, 进而形成富 Er³⁺ 的 [Si—O—Er] 网络结构, 有效降低游离 Er³⁺ 在煅烧过程中生成的 Er₂O₃ 杂质含量。另外, 随着反应体系 pH 值的升高, 沉淀中的 OH⁻ 浓度呈指数增大, Si 原子的活性增加也会促使 Er³⁺ 充分嵌入至 [Si—O—Si] 形成 [Si—O—Er] 网络结构。

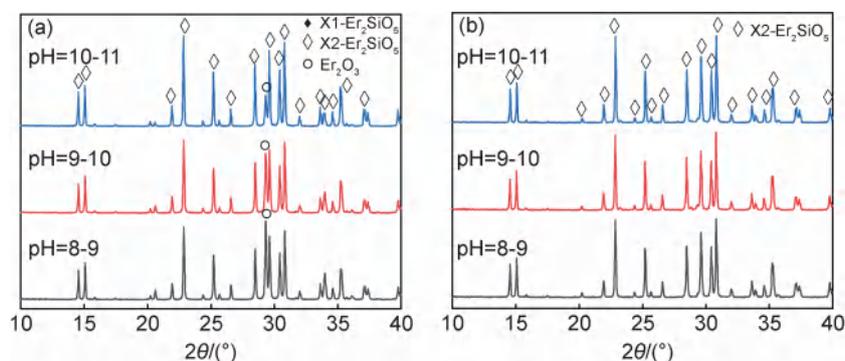


图4 不同反应体系 pH 值条件下合成 Er₂SiO₅ 粉体的 XRD 图谱 (a)20:11;(b)20:12

Fig. 4 XRD patterns of synthesized Er₂SiO₅ powders under various pH values of the reaction system (a)20:11;(b)20:12

2.5 Er₂SiO₅ 粉体的微观形貌

图 5 所示为 Er/Si 摩尔比为 20:12 时合成前驱体 1300 °C 煅烧 10 h 制备 Er₂SiO₅ 粉体的微观形貌。由图 5(a) 可以看到, 并流共沉淀法合成的 Er₂SiO₅ 粉体呈近球形形貌特征, 一次颗粒尺寸分布在 200~800 nm 范围内, 且 Er₂SiO₅ 粉体颗粒之间存在明显的团聚现象。纳米级 Er₂SiO₅ 粉体颗粒表面具有较高的表面能, 颗粒之间通过相互靠拢降低系统自由焓可造成团聚, 粉体颗粒间的烧结是产生团聚的另一个主要原因。图 5(b) 所示为单个 Er₂SiO₅ 颗粒的透射电镜形貌图与元素

分布。可以看到, 该近球形纳米 Er₂SiO₅ 颗粒表面仅含 Er, Si, O 元素, 且各元素分布较为均匀。图 5(c) 所示为 Er₂SiO₅ 粉体的高分辨图片。可以看到, Er₂SiO₅ 晶体内部晶格条纹清晰, 无明显缺陷, 其晶面间距为 0.30 nm, 与 X2-Er₂SiO₅ 标准 PDF 卡片 (JCPDS 图卡 No. 40-0384) 中 (013) 晶面的晶面间距是一致的。

2.6 Er₂SiO₅ 粉体的合成机制

图 6 所示为 Er/Si 摩尔比 20:12 合成前驱体 800~1000 °C 煅烧产物的 XRD 图谱。可以看到, 当煅烧温度为 800 °C 时, 煅烧产物表现出明显的无定形态特征,

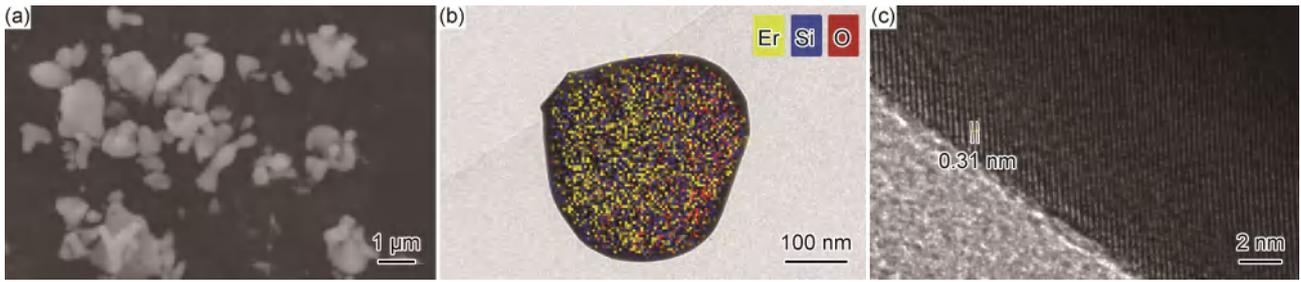


图 5 Er₂SiO₅ 粉体的微观形貌

(a)扫描电镜图;(b)透射电镜图;(c)高分辨图

Fig. 5 Morphologies of as-synthesized Er₂SiO₅ powders

(a)SEM image;(b)TEM image;(c)HRTEM image

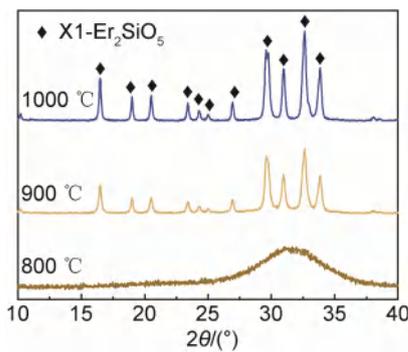


图 6 Er₂SiO₅ 前驱体 800~1000 °C 煅烧 10 h 合成粉体的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of Er₂SiO₅ precursors after calcination at 800-1000 °C for 10 h

说明前驱体尚未完成向晶体的转化。而当煅烧温度提升至 900 °C 和 1000 °C 时,产物 XRD 图谱中则出现了明显的 X1-Er₂SiO₅ 衍射峰,且无明显杂质相出现。另外,在 800~1000 °C 温度范围内,煅烧产物 XRD 图谱中均未见 Er₂O₃ 的特征峰,这说明并流共沉淀法合成 X1-Er₂SiO₅ 晶体生成机制不同于固相法,并非通过 Er₂O₃ 中间产物与 SiO₂ 反应生成 Er₂SiO₅,而是由无定型 Er₂SiO₅ 前驱体逐步转化而成的。

图 7(a) 所示为 Er₂SiO₅ 前驱体及 Er₂O₃, Er(OH)₃ 中 Er4d 的 XPS 图谱。可以看到,Er₂O₃ 和 Er(OH)₃ 的

Er4d 特征峰分别位于 168.28 eV 和 168.88 eV,而 Er₂SiO₅ 前驱体 Er4d 特征峰则位于 168.98 eV,三种物质 Er4d 特征峰的峰位明显不同。由图 7(b) 可以看到, SiO₂, Si(OH)₄ 和 Er₂SiO₅ 前驱体 Si2p 特征峰为分别位于 102.86, 103.31 eV 和 101.65 eV,同样存在明显差异。对于 Er₂O₃ 和 SiO₂ 而言, Er4d 和 Si2p 特征峰分别对应于氧化物中 Er—O 键和 Si—O 键的结合状态,而在 Er(OH)₃ 和 Si(OH)₄ 中则分别对应于 Er—OH 键和 Si—OH 键,金属离子配位环境的变化是导致 Er4d 和 Si2p 特征峰偏移的原因。对比分析 Er₂SiO₅ 前驱体、Er(OH)₃ 和 Si(OH)₄ 的 Er4d 和 Si2p 特征峰可知,非晶态 Er₂SiO₅ 前驱体的结构 Er(OH)₃ 和 Si(OH)₄ 明显不同的, Er₂SiO₅ 前驱体中不存在与 Er(OH)₃ 内部一致的 Er—OH 键形式,也不同于 Si(OH)₄ 网络结构中的 Si—OH 结合模式。相关研究表明:并流共沉淀方法合成 Yb₂SiO₅ 前驱体是以 [Si—O—Yb] 网络骨架形式存在的^[33]。因此可以推断,在 Er₂SiO₅ 前驱体的合成过程中, Er 离子同样可通过占据 Si 位点而嵌入至 [Si—O—Si] 网络骨架,形成包含 [Si—O—Er] 结构单元的网络结构, Er₂SiO₅ 前驱体 Er4d 和 Si2p 特征峰相对 Er(OH)₃ 和 Si(OH)₄ 特征峰的偏移是 Er—O 和 Si—O 配位环境变化造成的。

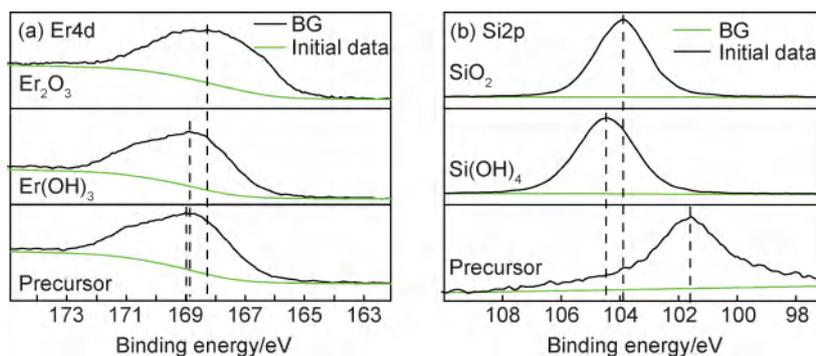


图 7 Er₂SiO₅ 粉体的 XPS 图谱 (a)Er4d;(b)Si2p

Fig. 7 XPS spectra of Er₂SiO₅ powders (a)Er4d;(b)Si2p

图8所示为 Er_2SiO_5 前驱体及合成粉体的傅里叶红外光谱图。可以看到,在前驱体的FTIR图谱中,2700~3800 cm^{-1} 范围存在一个宽泛且较强的吸收峰,主要是由前驱体中乙醇分子、水分子以及硅醇基中O—H键的伸缩振动引起的^[40-41],1633 cm^{-1} 处吸收峰对应残留乙醇与分子水中O—H键的弯曲振动模式,而1519 cm^{-1} 与1403 cm^{-1} 处吸收峰则分别对应烷氧基中—CH₃和乙醇分子中—CH₂的弯曲振动^[42]。此外,依据相关研究可以推断:987 cm^{-1} 处的吸收峰可对应Si—O—Er键不对称伸缩振动的TO模式^[33],688 cm^{-1} 处吸收峰对应Er—OH键的弯曲振动^[40],而804 cm^{-1} 和450 cm^{-1} 附近的吸收峰则分别对应Si—O—Si对称伸缩振动与弯曲振动模式^[43-44]。其中,相对于TEOS水解缩聚产物而言^[33], Er_2SiO_5 前驱体中Si—O—Si对称伸缩与弯曲振动明显减弱,说明前驱体中部分Si—O—Si链中的 Si^{4+} 被 Er^{3+} 原位取代,形成了由Si—O—Si和Si—O—Er组成的无定形 $[\text{Si—O—Yb}]$ 网络结构。由 Er_2SiO_5 粉体的FTIR图谱可见,2700~3800 cm^{-1} 范围未发现明显吸收峰,主要与煅烧过程中前驱体内部乙醇、水分子及硅醇基团挥发或分解有关。另外, Er_2SiO_5 粉体FTIR图谱的吸收峰主要集中于400~600 cm^{-1} 和800~1000 cm^{-1} 范围内。其中,990 cm^{-1} 处的吸收峰对应Er—O—Er链中Er—O键的伸缩振动^[37],879 cm^{-1} 和460 cm^{-1} 处吸收峰对应于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中Si—O键的对称伸缩振动与低频弯曲振动^[36,45],而586 cm^{-1} 和539 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应 $[\text{ErO}_x]$ ($x=6,7$)多面体中Er—O键的弯曲振动与伸缩振动^[46]。在前驱体向 Er_2SiO_5 晶体的转化过程中,Si—O—Si及Si—O—Er键逐渐被打破,前驱体内部经历了一系列断键和成键过程,并通过结构重组形成了具有单斜结构的 Er_2SiO_5 晶体。

并流共沉淀法制备 Er_2SiO_5 粉体的原理与固相法明显不同,前驱体的合成以及向 Er_2SiO_5 的转化经历了

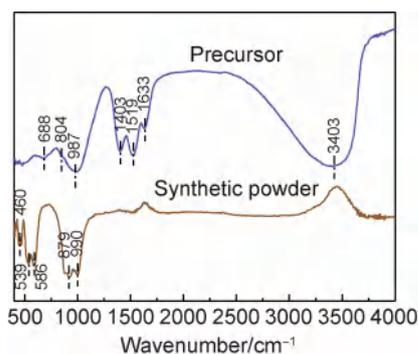


图8 Er_2SiO_5 前驱体及合成粉体的傅里叶红外光谱图
Fig. 8 FTIR of Er_2SiO_5 precursor and synthetic powder

一个复杂的物理和化学过程。首先, Er_2O_3 通过与HCl的化学反应直接得到 ErCl_3 溶液,Er离子在溶液中是独立存在的;而TEOS在乙醇水溶液中则会发生水解缩聚反应,形成富含—C₂H₅和—OH基团的 $[\text{Si—O—Si}]$ 网络,且在混合过程中,具有酸性特征的 Er^{3+} 溶液会加速TEOS的水解,并可促使 Er^{3+} 吸附在缩聚形成的 $[\text{Si—O—Si}]$ 负电网络周围。而在沉淀过程中,碱性母液进一步加速TEOS的缩聚,促使 $[\text{Si—O—Si}]$ 网络结构进一步发生交联;同时 Er^{3+} 则会原位取代 $[\text{Si—O—Si}]$ 网络中的部分Si生成 $[\text{Si—O—Er}]$ 网络结构,如公式(5)所示,最终形成由 $[\text{Si—O—Er}]$ 构成的非晶态 Er_2SiO_5 前驱体。



在煅烧过程中,无定型 Er_2SiO_5 前驱体中 $[\text{Si—O—Er}]$ 结构逐渐破坏,形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体、 $[\text{ErO}_x]$ 多面体等结构单元,并通过结构重组生成X1- Er_2SiO_5 ,而后则随着煅烧温度的升高进一步转变为X2- Er_2SiO_5 结构,如公式(6)~(7)所示。当前驱体中Er/Si比高于 Er_2SiO_5 的化学计量比时, Er^{3+} 将会在 $[\text{Si—O—Er}]$ 网络结构向 Er_2SiO_5 晶体转化过程中逐渐析出,并与环境中的氧发生反应,生成 Er_2O_3 杂质相。



3 结论

(1)采用并流共沉淀法合成了 Er_2SiO_5 粉体,Er/Si摩尔比下降可降低 Er_2SiO_5 的结晶温度,且促进X2- Er_2SiO_5 的生成;煅烧温度的升高有助于获得纯X2- Er_2SiO_5 粉体,提高晶体结晶度,但对粉体物相组成没有明显影响;反应体系pH值的提高则可加速 $[\text{Si—O—Er}]$ 结构的生成。

(2)当前驱体Er/Si摩尔比为20:12,煅烧温度为1300℃时,所合成 Er_2SiO_5 粉体由单一的X2- Er_2SiO_5 组成,具有纳米尺度的一次颗粒内部成分分布均匀,存在一定的团聚现象。

(3) Er_2SiO_5 前驱体是由 $[\text{Si—O—Er}]$ 网络结构组成的, $[\text{Si—O—Er}]$ 网络结构在煅烧过程中生成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{ErO}_x]$ 多面体等结构单元,通过结构重组生成X1- Er_2SiO_5 ,并最终转变成X2- Er_2SiO_5 。

参考文献

- [1] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J]. Nature Materials, 2016, 15(8): 804.

- [2] RICHARDS B T, ZHAO H, WADLEY H N. Structure, composition, and defect control during plasma spray deposition of ytterbium silicate coatings[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(24): 7939-7957.
- [3] LEE K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. *J Eng Gas Turbines Power*, 2000, 122(4): 632-636.
- [4] OPILA E J, FOX D S, JACOBSON N S. Mass spectrometric identification of Si—O—H (g) species from the reaction of silica with water vapor at atmospheric pressure[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(4): 1009-1012.
- [5] OPILA E J, HANN Jr R E. Paralineer oxidation of CVD SiC in water vapor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(1): 197-205.
- [6] TRESSLER R, MEISER M, YONUSHONIS T. Molten salt corrosion of SiC and Si₃N₄ ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1976, 59(5/6): 278-279.
- [7] 陈玉峰,洪长青,胡成龙,等. 空天飞行器用热防护陶瓷材料[J]. *现代技术陶瓷*, 2017, 38(5): 311-390.
CHEN Y F, HONG C Q, HU C L, et al. Ceramic-based thermal protection materials for aerospace vehicles[J]. *Advanced Ceramics*, 2017, 38(5): 311-390.
- [8] CLARKE D R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163: 67-74.
- [9] ZHONG X, NIU Y R, LI H, et al. Thermal shock resistance of tri-layer Yb₂SiO₅/Yb₂Si₂O₇/Si coating for SiC and SiC-matrix composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(10): 4743-4752.
- [10] XIAO J, LIU Q M, LI J C, et al. Microstructure and high-temperature oxidation behavior of plasma-sprayed Si/Yb₂SiO₅ environmental barrier coatings[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2019, 32(8): 1994-1999.
- [11] XU Y, HU X X, XU F F, et al. Rare earth silicate environmental barrier coatings: present status and prospective[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 5847-5855.
- [12] FERNÁNDEZ-CARRIÓN A J, ALLIX M, BECERRO A I. Thermal expansion of rare-earth pyrosilicates[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(7): 2298-2305.
- [13] AL NASIRI N, PATRA N, HORLAIT D, et al. Thermal properties of rare-earth monosilicates for EBC on Si-based ceramic composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(2): 589-596.
- [14] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, et al. Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE₂SiO₅ (RE= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(1): 189-202.
- [15] LI Y R, LUO Y X, TIAN Z L, et al. Theoretical exploration of the abnormal trend in lattice thermal conductivity for monosilicates RE₂SiO₅ (RE= Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu)[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(10): 3539-3546.
- [16] BONDAR I. Rare-earth silicates [J]. *Ceramics International*, 1982, 8(3): 83-89.
- [17] LU M H, XIANG H M, FENG Z H, et al. Mechanical and thermal properties of Yb₂SiO₅: a promising material for T/EBCs applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(4): 1404-1411.
- [18] 田志林,王京阳. 稀土硅酸盐陶瓷材料研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2018, 39(5): 295-320.
TIAN Z L, WANG J Y. Research progress of rare earth silicate ceramics[J]. *Advanced Ceramics*, 2018, 39(5): 295-320.
- [19] FELSCHE J: The crystal chemistry of the rare-earth silicates [M] //Rare Earths. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1973: 99-197.
- [20] ZHONG X, WANG Y W, LIU P P, et al. Effects of microstructure on corrosion behaviors for RE₂SiO₅ (RE=Gd, Y, Er) environmental barrier coatings against calcium-magnesium-alumino-silicate melts [J]. *Corrosion Science*, 2022, 199: 110174.
- [21] WANG Y W, NIU Y R, ZHONG X, et al. Water vapor corrosion behaviors of plasma sprayed RE₂SiO₅ (RE= Gd, Y, Er) coatings[J]. *Corrosion Science*, 2020, 167: 108529.
- [22] 朱林程. C_f/SiC 表面 Si/(Er₂SiO₅, Er₂Si₂O₇)/热障涂层的 CMAS 热腐蚀行为研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2019.
ZHU L C. CMAS Hot Corrosion behavior of Si/(Er₂SiO₅, Er₂Si₂O₇) thermal barrier coatings on C_f/SiC surface [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2019.
- [23] AL NASIRI N, PATRA N, JAYASEELAN D D, et al. Water vapour corrosion of rare earth monosilicates for environmental barrier coating application [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(10): 7393-7400.
- [24] TIAN Z L, ZHANG J, ZHENG L Y, et al. General trend on the phase stability and corrosion resistance of rare earth monosilicates to molten calcium-magnesium-aluminosilicate at 1300 °C [J]. *Corrosion Science*, 2019, 148: 281-292.
- [25] 朱涛. 物相组成对稀土硅酸盐环境障涂层结构与性能影响研究[D]. 上海:中国科学院大学, 2018.
ZHU T. Influence of phase composition on microstructure and properties of rare earth silicate environment barrier coatings [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [26] 范金娟. Er₂SiO₅ 环境障涂层的损伤演化与失效机制[D]. 北京:北京理工大学, 2017.
FAN J J. Damage evolution and failure mechanism of Er₂SiO₅ environmental barrier coatings [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.
- [27] LAMICHHANE S. EBCs 用硅酸钇陶瓷的合成和表征及 CMAS 热腐蚀行为[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2019.
LAMICHHANE S. Synthesis and characterization and CMAS hot corrosion behavior of yttrium disilicates ceramics for environmental barrier coatings applications [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [28] KHAN Z S, ZOU B L, HUANG W Z, et al. Synthesis and characterization of Yb and Er based monosilicate powders and durability of plasma sprayed Yb₂SiO₅ coatings on C/C-SiC compos-

- ites[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, 177(2): 184-189.
- [29] WANG S B, LU Y R, CHEN Y X. Synthesis of single-phase β - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and properties of its sintered bulk [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(6): 1140-1147.
- [30] WU N N, WANG Y L, LIU R T, et al. Preparation and synthesis mechanism of ytterbium monosilicate nano-powders by a co-current coprecipitation method [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 15003-15012.
- [31] LI A X, WANG Y L, XIONG X, et al. Microstructure and synthesis mechanism of dysprosia-stabilized zirconia nanocrystals *via* chemical coprecipitation [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13331-13341.
- [32] 程慧聪,王雅雷,李阿欣,等. 并流共沉淀法合成 Dy_2O_3 - ZrO_2 纳米粉体[J]. *材料工程*, 2022, 50(6): 97-106.
- CHEN H C, WANG Y L, LI A X, et al. Synthesis of Dy_2O_3 - ZrO_2 nano powders by cocurrent coprecipitation [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(6): 97-106.
- [33] WU N N, WANG Y L, LIU R T, et al. Structural evolution and synthesis mechanism of ytterbium disilicate powders prepared by cocurrent chemical coprecipitation method [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(8): 11545-11554.
- [34] 刘蓉,王雅雷,武囡囡,等. Gd_2SiO_5 纳米粉体的并流化学共沉淀法合成[J]. *航空材料学报*, 2021, 41(2): 89-97.
- LIU R, WANG Y L, WU N N, et al. Synthesis of Gd_2SiO_5 nano-powders by cocurrent chemical co-precipitation method [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(2): 89-97.
- [35] NOWOK J, KAY J, KULAS R. Thermal expansion and high-temperature phase transformation of the yttrium silicate Y_2SiO_5 [J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(8): 2251-2255.
- [36] WEN H M, DONG S M, HE P, et al. Sol-gel synthesis and characterization of ytterbium silicate powders [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(12): 4043-4046.
- [37] ZHAO C, WANG F, SUN Y J, et al. Synthesis and characterization of β - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ powders [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(5): 5805-5811.
- [38] VRINAT M, HAMON D, BREYSSSE M, et al. Zirconia-and alumina-supported molybdenum-based catalysts: a comparative study in hydrodesulfurization and hydrogenation reactions [J]. *Catalysis Today*, 1994, 20(2): 273-282.
- [39] 韩晓霞,倪刚. 无机及分析化学[M]. 武汉:武汉大学出版社, 2021.
- HAN X X, NI G. *Inorganic and Analytical Chemistry*[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2021.
- [40] WANG X F, ANDREWS L. Infrared spectra and density functional calculations for $\text{M}(\text{OH})_{2,3}$ and HOMO molecules and $\text{M}(\text{OH})_2^+$ cations ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}$) [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(12): 4157-4168.
- [41] ALMEIDA R, MARQUES A. Characterization of sol-gel materials by infrared spectroscopy [M]//*Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. NY:Springer, 2016: 65-89.
- [42] LIU Z, TOCI G, PIRRI A, et al. Fabrication, microstructures, and optical properties of Yb: Lu_2O_3 laser ceramics from coprecipitated nano-powders [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(6): 674-682.
- [43] STOLEN R, KRAUSE J, KURKJIAN C. Raman scattering and far infrared absorption in neutron compacted silica [J]. *Discussions of the Faraday Society*, 1970, 50: 103-107.
- [44] TÉLLEZ L, RUBIO J, RUBIO F, et al. FT-IR study of the hydrolysis and polymerization of tetraethyl orthosilicate and polydimethyl siloxane in the presence of tetrabutyl orthotitanate [J]. *Spectroscopy Letters*, 2004, 37(1): 11-31.
- [45] YOSHINO H, KAMIYA K, NASU H. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO_2 gels in the early stage of conversion to glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, 126(1/2): 68-78.
- [46] FERNÁNDEZ-CARRIÓN A, ALBA M, ESCUDERO A, et al. Solid solubility of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in β -, γ -and δ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(7): 1882-1889.
-
- 基金项目:**国家科技重大专项(2017-VI-0020-0092);湖南省教育厅科学研究项目(19C1913)
- 收稿日期:**2022-07-12;**修订日期:**2022-12-05
- 通讯作者:**王雅雷(1982—),男,副研究员,博士,主要从事高性能碳基复合材料、粉末冶金材料的研究,联系地址:湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号中南大学粉末冶金国家重点实验室(410083),E-mail: yaleipm@csu.edu.cn;刘怀菲(1983—),女,讲师,博士,主要从事高温热防护涂层材料的研究,联系地址:湖南省长沙市天心区韶山南路498号中南林业科技大学材料科学与工程学院(410004),E-mail: huaifei001@126.com
- (本文责编:解 宏)

引用格式: 武亮亮, 许瑞达, 焦泽辉, 等. 激光选区熔化 TC4 合金的高周疲劳行为[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 61-70.
WU Liangliang, XU Ruida, JIAO Zehui, et al. High cycle fatigue behavior of selective laser melting TC4 alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 61-70.

激光选区熔化 TC4 合金的高周疲劳行为

High cycle fatigue behavior of selective laser melting TC4 alloy

武亮亮^{1,2,3}, 许瑞达^{1,2,3}, 焦泽辉^{1,2,3*}, 于慧臣^{1,2,3*}

(1 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 航空材料检测与评价北京市重点实验室, 北京 100095; 3 中国航空发动机集团材料检测与评价重点实验室, 北京 100095)

WU Liangliang^{1,2,3}, XU Ruida^{1,2,3}, JIAO Zehui^{1,2,3*}, YU Huichen^{1,2,3*}

(1 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2 Beijing Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation, Beijing 100095, China; 3 Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation, Aero Engine Corporation of China, Beijing 100095, China)

摘要: 开展激光选区熔化(selective laser melting, SLM)TC4 合金高周疲劳行为实验研究, 对比分析两种取样方向(水平、垂直)、两种温度(室温、400 °C)条件下合金的疲劳性能差异, 探索了通过热等静压(hot isostatic pressing, HIP)方式提升合金疲劳性能的可行性。结果表明: 退火热处理后, 合金疲劳性能存在显著的各向异性, 垂直方向试样疲劳性能高于水平试样; 相较于室温, 400 °C 条件下合金的疲劳寿命降低, 但仍存在各向异性; 热等静压后, 合金的疲劳寿命呈现出一定程度的提升, 疲劳性能各向异性趋势减弱。断口分析显示, SLM TC4 合金裂纹主要起源于表面与亚表面缺陷处, 以气孔为主, 统计分析表明, 垂直试样的源区缺陷尺寸要低于水平试样, 这是导致合金水平试样疲劳性能降低的主要原因; 热等静压后, 合金水平和垂直试样裂纹均萌生于表面滑移处, 此时合金的孔隙率显著降低, 已无明显缺陷, 而缺陷数量的减少是合金疲劳性能提升的主要原因。

关键词: 激光选区熔化; TC4 合金; 高周疲劳; 各向异性; 缺陷; 热等静压

doi: 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2023. 000614

中图分类号: TG146. 2+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0061-10

Abstract: An experimental study on high cycle fatigue behavior of selective laser melting (SLM) TC4 alloy was carried out. The fatigue properties of the alloy under two sampling directions (horizontal and vertical) and two temperatures (room temperature and 400 °C) were compared and analyzed. Also the feasibility of improving the fatigue properties of the alloy by hot isostatic pressing (HIP) was explored. The results show that the fatigue properties of the alloy after annealing are significantly anisotropic, and the fatigue properties of the vertical samples are higher than that of the horizontal ones. Compared with room temperature, the fatigue life of the alloy at 400 °C is reduced, but the anisotropy still exists. After hot isostatic pressing, the fatigue life of the alloy presents a certain degree of improvement, and the anisotropy of fatigue properties decreases. The fracture analysis shows that the cracks of SLM TC4 alloy mainly originate from surface and subsurface defects which are mainly pores. The statistical analysis shows that the source defect size of vertical samples is lower than that of horizontal samples, which is the main reason for the decrease of fatigue properties of horizontal samples. After hot isostatic pressing, cracks in both horizontal and vertical samples of the alloy are generated at the surface slip, and the porosity of the alloy is

significantly reduced without obvious defects, and the decrease in the number of defects is the main reason for the improvement of fatigue properties of the alloy.

Key words: selective laser melting; TC4 alloy; high cycle fatigue; anisotropy; defect; hot isostatic pressing

增材制造 (additive manufacturing, AM) 技术具有工艺简单、成本低、柔性高等特点, 可实现零部件的无模快速成型, 尤其适用于新产品开发、单件小批量制造^[1-2]。激光选区熔化 (selective laser melting, SLM) 技术是一种典型的增材制造技术, 其特点是成形精度高, 表面质量好, 可实现中小型复杂构件直接精密成形^[3-4]。TC4 合金是一种常见 $\alpha+\beta$ 型钛合金, 具有低密度、比强度高、耐腐蚀性能好、耐高温等优良的综合性能, 是航空发动机风扇与压气机低温段工作的叶片、盘、机匣等零件的主要材料之一, 其长时间服役温度可达 400 °C^[5-8]。

航空发动机构件在整个服役期内要经历大量交变载荷作用, 疲劳破坏是其服役失效的主要模式。国内外研究表明, 增材制造 TC4 合金疲劳性能要低于传统制造合金, 并且其疲劳性能受微观组织、取样方向、缺陷等多种因素的影响^[9-13]。Leuders 等^[10]认为微观组织对 SLM TC4 合金的疲劳寿命存在影响, 通过退火处理调整微观组织后, 材料的疲劳寿命增加。Chastand 等^[11]研究结果显示缺陷是造成 SLM TC4 合金疲劳性能降低的主要原因, 缺陷的形状、大小、位置导致疲劳寿命的分散。对于疲劳性能的各向异性而言, Nicoletto 等^[12]认为由于加载方向与缺陷长轴方向的相对位置影响, 垂直方向试样的疲劳寿命更短。而 Chang 等^[13]研究发现由于水平方向试样更易在 β 晶界处开裂, 导致材料疲劳寿命更短。通过工艺参数优化^[3,14-15]以及合适的热处理制度等^[11,16-18]可以减少缺陷数量, 提升增材制造 TC4 合金的疲劳性能。对于航空发动机构件而言, 高周疲劳应力-寿命 ($S-N$) 曲线是进行“安全-寿命”设计的基础, 因此研究增材制造 TC4 合金疲劳行为, 探明缺陷、取向等对合金疲劳性能的影响规律, 掌握合金在服役温度下的疲劳性能是构件寿命评估的重要依据, 对推进增材制造 TC4 合金工程化应用具有重要意义。

本工作开展 SLM TC4 合金室温和 400 °C 条件下高周疲劳行为研究, 对比两种取样方向 (垂直、水平)

条件下合金的疲劳寿命差异, 结合断口观察与统计分析, 分析缺陷、微观结构及取样方向对合金疲劳寿命的影响规律; 对比热等静压 (hot isostatic pressing, HIP) 与退火后合金疲劳寿命差异, 结合断口观察等探明导致差异的原因, 并分析合金的疲劳断裂模式。

1 实验材料与方法

实验所用材料为利用 SLM 工艺制备的 TC4 钛合金, 其粉末形貌如图 1 所示, 可见粉末形貌为球形, 粒径范围 20~60 μm , 其化学成分见表 1。激光选区熔化工艺所使用的设备型号为 BLT-S300, 工艺参数如表 2 所示, 整体制造过程在氩气保护下完成, 舱室温度为 35 °C。

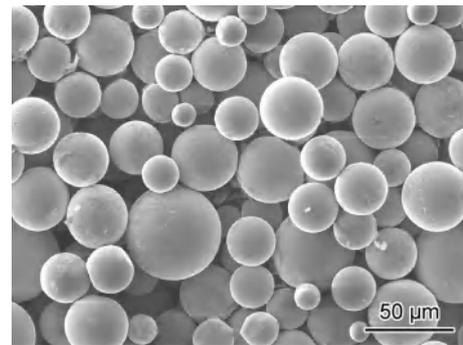


图1 SLM制备TC4钛合金试样的粉末形貌
Fig. 1 Powder morphology of TC4 titanium alloy samples prepared by SLM

本工作采用垂直和水平两个方向进行 SLM TC4 合金毛坯打印, 长轴方向平行于打印方向的试样定义为垂直方向, 长轴方向垂直于打印方向的试样定义为水平方向, 如图 2 所示。毛坯打印完成后, 分别采用两种工艺进行后处理。一种为退火热处理工艺: 800 °C, 真空保温 2 h, 氩气环境下冷却; 另一种为热等静压处理工艺: 920 °C, 保温 3 h, 压力 150 MPa, 氩气环境下冷却。

表1 TC4合金粉末标准与实测化学成分(质量分数/%)

Table 1 Normal and actual chemical compositions of TC4 alloy powder (mass fraction/%)

Chemical composition	Al	V	Fe	O	C	N	H	Y	Si	Ti
Normal	5.6-6.5	3.4-4.5	≤0.25	0.08-0.13	≤0.05	≤0.03	≤0.0125	≤0.005	≤0.1	Bal
Actual	6.29	3.99	0.2	0.12	0.009	0.02	0.002	<0.005	0.031	Bal

表 2 SLM 工艺参数

Table 2 SLM process parameters

Laser power/W	Thickness/ μm	Scanning speed/ $(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	Scan spacing/mm
380	60	1250	0.12

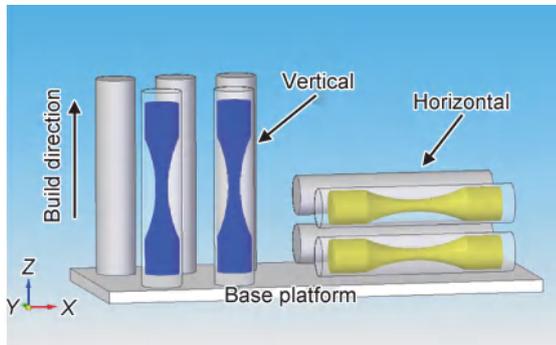


图 2 柱状毛坯示意图

Fig. 2 Schematic diagram of cylindrical blanks

将热处理后的 SLM TC4 合金表面进行打磨抛光, 并利用腐蚀液 (1 mL HF+2 mL HNO₃+25 mL H₂O, 15 s) 对其表面进行腐蚀, 利用光学显微镜观察其组织形貌。将柱状毛坯通过机械加工成沙漏型光滑圆棒疲劳试样, 试样表面工作段进行纵向抛光, 试样形状和尺寸如图 3 所示, 并利用高分辨率 X 射线成像系统对试样中间工作段进行三维扫描, 确定合金的孔隙率及缺陷空间分布, 设备最高分辨率 5 μm 。高周

疲劳实验在高频疲劳试验机上进行, 实验温度分别为室温和 400 $^{\circ}\text{C}$, 采用应力加载控制, 波形为正弦波, 应力比 $R=0.1$, 频率为 100~120 Hz, 实验依照 HB 20449—2018 进行。对于循环加载至 10^7 周次仍不发生断裂的试样, 停止实验。实验结束后, 利用扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 对试样断口进行观察, 分析其断裂机理。

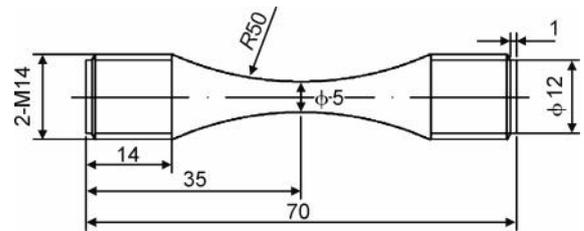


图 3 试样形状及尺寸

Fig. 3 Shape and dimensions of samples

2 结果与分析

2.1 微观结构

SLM TC4 合金组织形貌如图 4 所示, 结果显示, SLM TC4 合金在退火热处理与热等静压后宏观形貌相似, 垂直方向为沿打印方向伸长的 β 柱状晶结构 (图 4(a)), 水平方向为等轴形貌 (图 4(b)), 柱状晶和等轴结构由 α 片层结构与 $\alpha+\beta$ 网篮组织组成。退火后 α 板

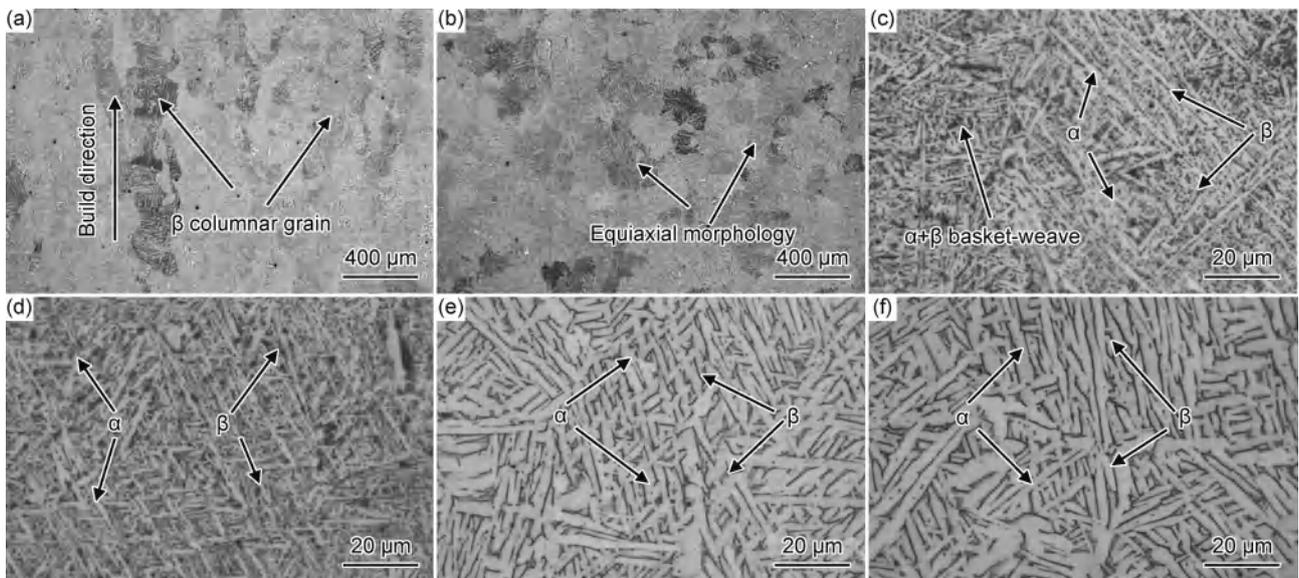


图 4 SLM TC4 合金组织形貌

(a)垂直面宏观形貌;(b)水平面宏观形貌;(c)退火热处理垂直面微观形貌;(d)退火热处理水平面微观形貌;
(e)热等静压垂直面微观形貌;(f)热等静压水平面微观形貌

Fig. 4 Morphologies of the SLM TC4 alloy (a)macroscopic morphology of vertical plane;(b)macroscopic morphology of horizontal plane;
(c)microscopic morphology of vertical plane after annealing;(d)microscopic morphology of horizontal plane after annealing;
(e)microscopic morphology of vertical plane after HIP;(f)microscopic morphology of horizontal plane after HIP

条呈细针状结构,如图4(c),(d)所示。热等静压后, α 板条结构发生粗化,尖端锐化,宽度增加,如图4(e),(f)所示。

2.2 孔隙率与缺陷分布

利用Phoenix v|tome|x m型高分辨率X射线设备对试样工作段进行三维扫描,确定SLM TC4合金不同热处理后的孔隙率与缺陷空间分布(图5)。退火热

处理后SLM TC4合金孔隙率为0.004%,存在较多的孔隙类缺陷,如图5(a)所示,缺陷位置分布随机,无固定规律。将缺陷进行放大观察,可见典型缺陷的三维立体形貌,其形式主要为椭球形(图5(c))与近球形气孔(图5(d))。热等静压后扫描结果如图5(b)所示,从结果来看,并未观察到有缺陷存在(此设备分辨率为 $5\mu\text{m}$)。

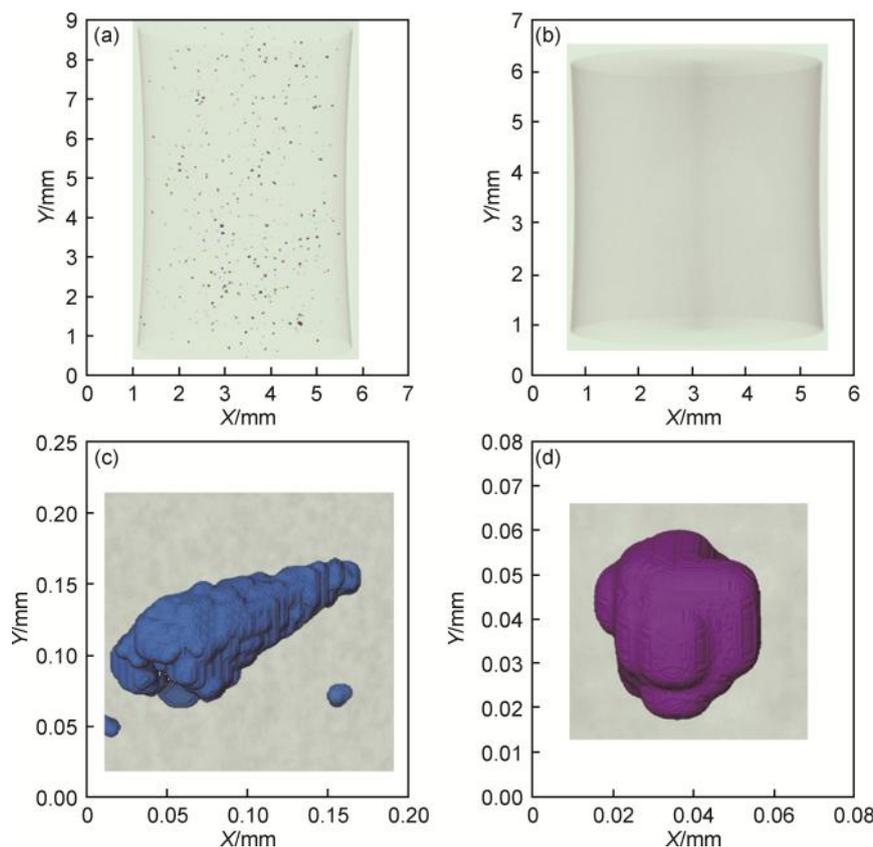


图5 SLM TC4合金缺陷空间分布与缺陷特征

(a)退火热处理;(b)热等静压;(c)椭球形缺陷;(d)近球形缺陷

Fig. 5 Defect spatial distribution and defect characteristics of SLM TC4 alloy

(a)after annealing;(b)after HIP;(c)elliptical defect;(d)near-spherical defect

2.3 高周疲劳实验结果

不同条件下SLM TC4合金高周疲劳实验结果如图6所示(图中箭头代表实验时 1×10^7 周次未发生断裂的数据点,后面数字代表相应的应力水平下不断点的个数),为了对不同实验条件下的结果进行分析,本实验采用如下三参数幂函数方程(式(1))进行数据拟合,获取合金的疲劳S-N曲线。

$$(\sigma_{\max} - \sigma_f)^m \cdot N_f = C \quad (1)$$

式中: σ_{\max} 为最大应力; σ_f 为疲劳极限; m 和 C 为材料常数; N_f 为疲劳寿命。

相应的对数表达式为:

$$\lg N_f = B_1 + B_2 \cdot \lg(\sigma_{\max} - B_3) \quad (2)$$

式中:材料参数 $B_1 = \lg C$; $B_2 = -m$; $B_3 = \sigma_f$ 。曲线方程参数值见表3。

退火热处理后,室温条件下SLM TC4合金存在疲劳性能各向异性(图6(a)),表现为垂直方向的疲劳寿命要高于水平方向,在低应力区,这一差异较为明显,随着应力的升高,各向异性差异呈逐渐缩小趋势。同时,从图中还可以看出,合金的疲劳寿命数据具有分散性大的特点,且分散性程度与应力水平有一定关系。在高应力区,疲劳寿命分散性较小,在低应力区,疲劳寿命分散性相对较大,尤其在疲劳极限应力水平附近,断裂试样与未断裂试样的寿命差异可达数百万循环周次。

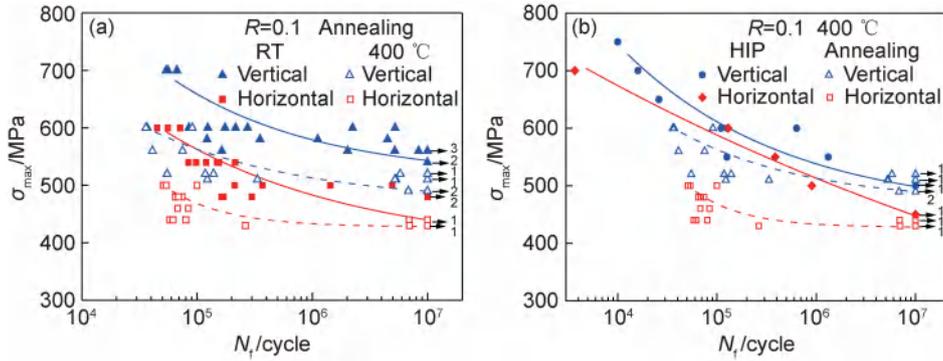


图 6 不同条件下 SLM TC4 合金高周疲劳 S-N 曲线

(a) 退火热处理条件下室温与 400 °C 疲劳数据对比; (b) 400 °C 下退火热处理与热等静压疲劳数据对比

Fig. 6 High cycle fatigue S-N curves of SLM TC4 alloy under different conditions

(a) comparison of fatigue data between room temperature and 400 °C under annealing heat treatment conditions;

(b) comparison of fatigue data between annealing heat treatment and HIP at 400 °C

表 3 SLM TC4 合金高周疲劳 S-N 曲线方程系数值

Table 3 High cycle fatigue S-N curve equation coefficient values of SLM TC4 alloy

Temperature	R	Heat treatment process	Direction	B_1	B_2	B_3	Correlation coefficient
RT	0.1	Annealing	Vertical	11.30	-2.92	513.13	0.58
			Horizontal	13.58	-3.83	386.87	0.46
400 °C	0.1	Annealing	Vertical	10.90	-2.99	469.68	0.57
			Horizontal	6.88	-1.17	427.56	0.45
400 °C	0.1	HIP	Vertical	13.26	-3.75	451.83	0.85
			Horizontal	51.75	-16.80	0	0.98

400 °C 条件下(图 6(a)), 实验结果同样表现出疲劳性能各向异性及寿命分散性大的特点, 以上实验结果与室温条件下一致。比较室温和 400 °C 的疲劳实验结果, 在坐标轴中室温条件下的疲劳数据均落在 400 °C 条件上方, 拟合结果显示, 室温条件垂直试样疲劳极限(1×10^7 周次)为 543 MPa, 水平试样疲劳极限(1×10^7 周次)为 439 MPa, 400 °C 条件下垂直试样疲劳极限(1×10^7 周次)为 489 MPa, 水平试样疲劳极限(1×10^7 周次)为 428 MPa, 对比二者结果, 表明合金的疲劳 S-N 曲线在趋势上基本符合温度越高, 疲劳强度越低的一般规律, 同时, SLM TC4 合金的疲劳性能分散性并未随温度的升高而有所改善。

对比 400 °C 条件下退火与热等静压处理后 SLM TC4 合金的疲劳性能(图 6(b)), 拟合结果显示, 对于热等静压试样, 垂直试样疲劳极限(1×10^7 周次)为 498 MPa, 较退火热处理试样提高了 9 MPa, 水平试样疲劳极限(1×10^7 周次)为 447 MPa, 较退火热处理试样提高了 19 MPa。实验结果显示, 相比于退火热处理后合金疲劳性能显著的各向异性特点, 热等静压处理后合金疲劳性能各向异性的趋势减弱。这说明在增材制造工艺后施加热等静压工艺, 能够有效降低材料

疲劳性能各向异性, 并提高合金的高周疲劳性能。

2.4 断口分析

分别对退火与热等静压处理后试样断口进行观察分析。对于退火热处理试样, 发现 3 种疲劳裂纹源特征: (1) 表面与亚表面的制造缺陷; (2) 表面滑移; (3) 内部的制造缺陷, 其中, 第 1 种疲劳起始特征最为常见, 占断裂试样的近 85%。以 400 °C, $R=0.1$, 水平方向试样($\sigma_{max}=480$ MPa, $N_f=7.4 \times 10^5$ 周次)断口为例进行说明, 如图 7 所示。图 7(a) 所示断口宏观形貌可分为 3 个区: 疲劳源区(I 区)、裂纹扩展区(II 区)、瞬断区(III 区), 裂纹源为单一裂纹源, 裂纹扩展区较为平坦, 可见多条放射棱线, 瞬断区粗糙不平。图 7(b) 显示为裂纹源区放大形貌, 裂纹起源于表面椭圆形气孔, 由于缺陷处容易产生应力集中, 使局部应力增大, 因此, 裂纹易从缺陷处起裂。图 7(c) 为裂纹扩展区形貌, 可见明显的疲劳条带, 此时裂纹扩展进入稳定阶段。图 7(d) 为瞬断区形貌, 可见大小深浅不一的韧窝形貌, 此阶段为韧性断裂。

对不同实验条件下, 同一应力水平寿命差异较大的试样断口源区缺陷特征进行分析, 研究缺陷尺寸、位置等因素对寿命分散性的影响。以垂直方向试样

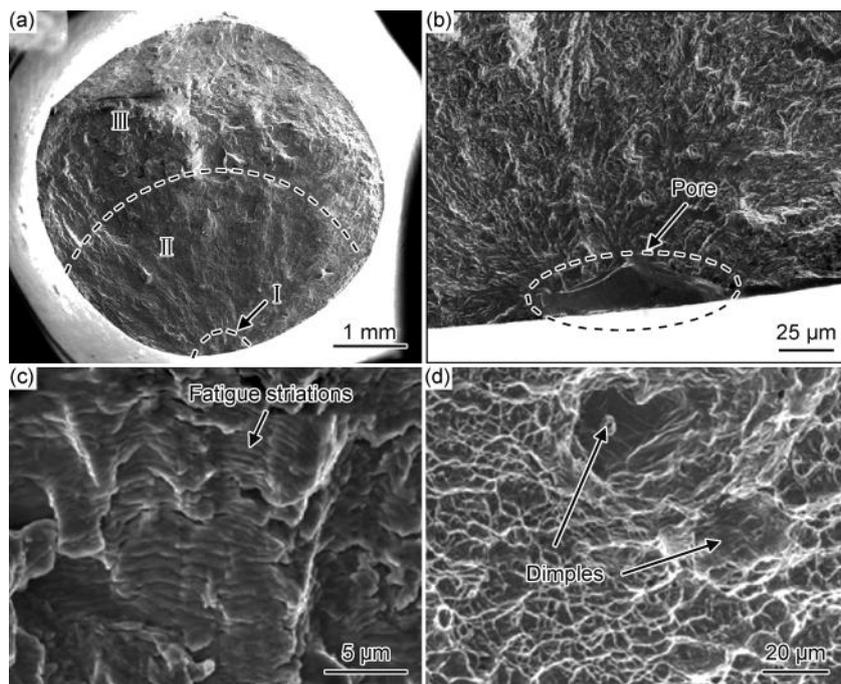


图7 SLM TC4合金退火热处理水平试样断口形貌(400 °C, $\sigma_{\max}=480$ MPa, $N_f=7.4 \times 10^5$ 周次)

(a)宏观形貌;(b)裂纹萌生区;(c)稳定扩展区;(d)瞬断区

Fig. 7 Fracture surface morphologies of samples in horizontal direction of SLM TC4 alloy after annealing(400 °C, $\sigma_{\max}=480$ MPa, $N_f=7.4 \times 10^5$ cycles)

(a)macroscopic morphology;(b)crack nucleation region;(c)stable crack growth region;(d)transient fracture region

断口为例进行说明(图8)。图8(a)和图8(b)所示为同一实验条件(室温, $\sigma_{\max}=560$ MPa)下两根不同试样断口的源区形貌,其中图8(a)显示1[#]试样疲劳源为表面气孔缺陷,形状近似球形,疲劳寿命 N_f 为 5.2×10^6 周次,2[#]试样断口(图8(b))显示,试样从内部气孔缺陷处起裂,缺陷形状为近球形,疲劳寿命 N_f 为 8.36×10^6 周次。对比二者疲劳寿命,2[#]试样疲劳寿命约为1[#]试样的1.6倍,从1[#]与2[#]试样的疲劳源缺陷对比来看,二者形貌相似,大小基本相同,不同的疲劳寿命差异主要是由疲劳缺陷的位置差异而导致,受应力梯度分布影响,表面与近表面的缺陷处具有更大的应力集中,使得合金疲劳萌生寿命降低,最终导致更低的疲劳寿命。

图8(c)和图8(d)所示为同一实验条件(室温, $\sigma_{\max}=580$ MPa)下,3[#]和4[#]两根不同试样断口的源区形貌,两根试样均从表面缺陷处起裂,其中3[#]试样源区缺陷形状近似椭圆形,疲劳寿命 N_f 为 1.11×10^6 周次,4[#]试样源区缺陷形状为半球形,疲劳寿命 N_f 为 4.5×10^6 周次。对比二者疲劳寿命,4[#]试样疲劳寿命约是3[#]试样的4倍,对比3[#]与4[#]试样的疲劳源缺陷,3[#]试样缺陷更大,且形状更加不规则,更大的缺陷形状会导致更大的应力集中,同时,不规则的形状由于在曲率变化处半径较小,同样可以导致更高的应力集中,二者共同作用使得合金疲劳萌生寿命降低,导致3[#]试样疲劳寿

命更低。通过上述分析可知,合金的疲劳寿命分散性主要是由疲劳源区缺陷形状、大小和位置不同而造成的,离试样表面距离越近,尺寸越大、形状越不规则的缺陷对合金的疲劳寿命越不利。

为进一步研究合金疲劳寿命各向异性的原因,根据Murakami等^[19]的等效面积法对缺陷进行等效处理,如图9所示,利用半椭圆将缺陷进行全包围,使缺陷与半椭圆形包围线内接,计算半椭圆形包围线所包含的面积,视为缺陷处的等效面积 A_{eq} 。假设缺陷处形成半圆形裂纹,将其定义为等效初始裂纹,则裂纹面积 A 等于源区缺陷处的等效面积 A_{eq} ,等效初始缺陷尺寸 a_{ini} 为:

$$a_{ini} = \sqrt{A_{eq}/\pi} \quad (3)$$

按照上述处理方法对所有退火热处理试样疲劳断口扫描电镜照片中获得的缺陷进行分析统计,分别得到垂直和水平方向试样的等效初始裂纹分布直方图,如图10所示,横轴坐标为等效初始裂纹长度 a_{ini} ,纵轴坐标为该区间内对应长度的等效初始裂纹的频率,图中的实线是根据对数概率密度函数拟合得到的分布曲线,发现其分布服从对数正态分布,其中水平试样等效初始裂纹尺寸主体在30~70 μm区间(图10(a)),中位数为41 μm,垂直试样的等效初始裂纹尺寸主体在20~50 μm区间内分布(图10(b)),中位数为

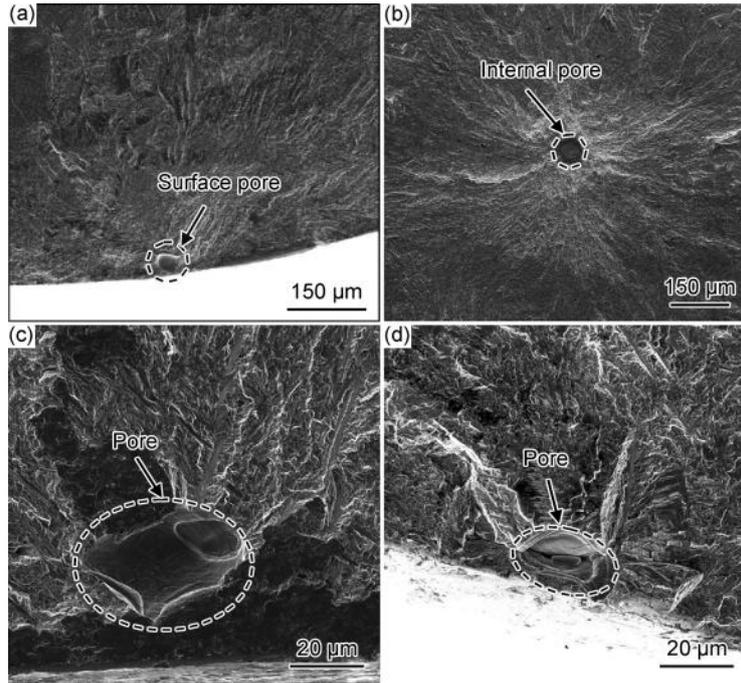


图 8 退火热处理垂直试样疲劳断口源区形貌(室温, $R=0.1$)

(a)1[#]: $\sigma_{max}=560$ MPa, $N_f=5.2 \times 10^6$ 周次; (b)2[#]: $\sigma_{max}=560$ MPa, $N_f=8.36 \times 10^6$ 周次;
 (c)3[#]: $\sigma_{max}=580$ MPa, $N_f=1.11 \times 10^6$ 周次; (d)4[#]: $\sigma_{max}=580$ MPa, $N_f=4.5 \times 10^6$ 周次

Fig. 8 Crack nucleation region morphologies of fatigue fracture of samples in vertical direction after annealing (RT, $R=0.1$)

(a)1[#]: $\sigma_{max}=560$ MPa, $N_f=5.2 \times 10^6$ cycles; (b)2[#]: $\sigma_{max}=560$ MPa, $N_f=8.36 \times 10^6$ cycles;
 (c)3[#]: $\sigma_{max}=580$ MPa, $N_f=1.11 \times 10^6$ cycles; (d)4[#]: $\sigma_{max}=580$ MPa, $N_f=4.5 \times 10^6$ cycles

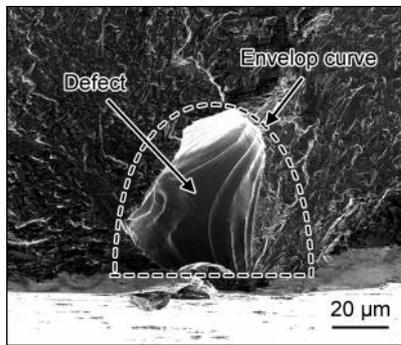


图 9 缺陷等效方法示意图

Fig. 9 Schematic representation of defect-equivalent method

28 μm 。根据上述统计结果,可以发现,相对于垂直方向试样而言,水平方向试样缺陷尺寸更大,较大尺寸的缺陷占比更多,导致水平方向试样比垂直方向试样的疲劳寿命更低,使得合金疲劳性能产生各向异性。

图 11 和图 12 分别为热等静压试样断口宏观形貌与裂纹萌生区形貌。图 11(a)为垂直试样(400°C , $\sigma_{max}=550$ MPa, $N_f=1.26 \times 10^5$ 周次)断口宏观形貌,可分为 3 个区:疲劳源区(I 区)、裂纹扩展区(II 区)、瞬断区(III 区),裂纹萌生于试样表面,裂纹扩展区较为平坦,可见多条放射棱线,瞬断区粗糙不平。图 12(a)显示为裂纹源区放大形貌,裂纹起源于表面滑移处,可见

多处解理平面,平面形貌与 α 板条形貌类似,分析原因可能是随着塑性滑移的发生, α 片层结构连接处相对较弱,裂纹从弱连接处萌生起裂,因此显示出片层状小平面。II 区与 III 区形貌为疲劳条带与韧窝形貌(图 12(c), (d)),为韧性断裂。水平方向试样(400°C , $\sigma_{max}=500$ MPa, $N_f=9.02 \times 10^5$ 周次)形貌如图 11(b)所示,试样从表面滑移处起裂(图 12(b)),源区显示小平面形貌。热等静压后,垂直试样与水平试样断口形貌相似,均从亚表面晶体小平面处起裂,断口形貌相似,滑移处开裂表明试样受缺陷影响较小,相对退火热处理而言,其疲劳性能各向异性趋势减弱。Chang 等^[13]认为由于 SLM TC4 合金 β 柱状晶界处的开裂导致水平试样更低的疲劳性能,而垂直试样层间开裂造成疲劳寿命的较大分散。本实验中,经过热等静压后,水平和垂直方向的试样均观察到明显的光滑小平面,推测为晶粒间或 α/β 层间开裂,疲劳测试结果并未观察到明显的各向异性行为。

疲劳寿命包括裂纹萌生寿命和扩展寿命。一方面, Yu 等^[17]认为,裂纹萌生区的应力强度因子范围 (ΔK_{ini}) 是控制初始微裂纹萌生和扩展行为的主要因素,可表示为:

$$\Delta K_{ini} = F_w \Delta \sigma \sqrt{\pi \sqrt{\text{area}}} \quad (4)$$

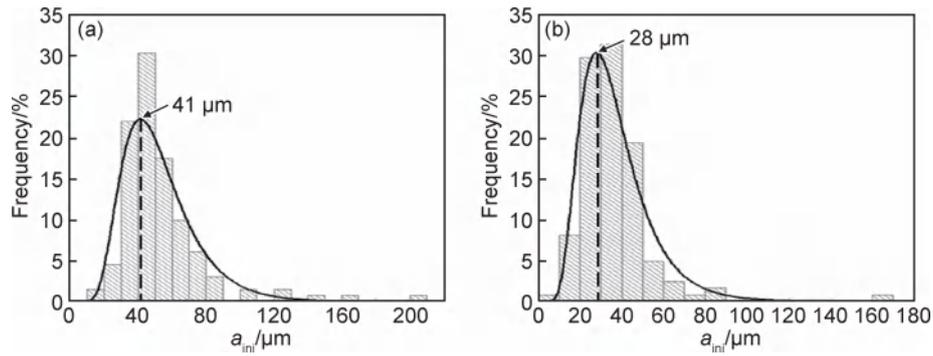


图10 退火热处理试样的等效初始裂纹尺寸对数正态分布直方图和概率密度曲线

(a)水平方向;(b)垂直方向

Fig. 10 Lognormal distribution histogram and probability density curve of equivalent initial crack size of samples after annealing

(a)horizontal direction;(b)vertical direction

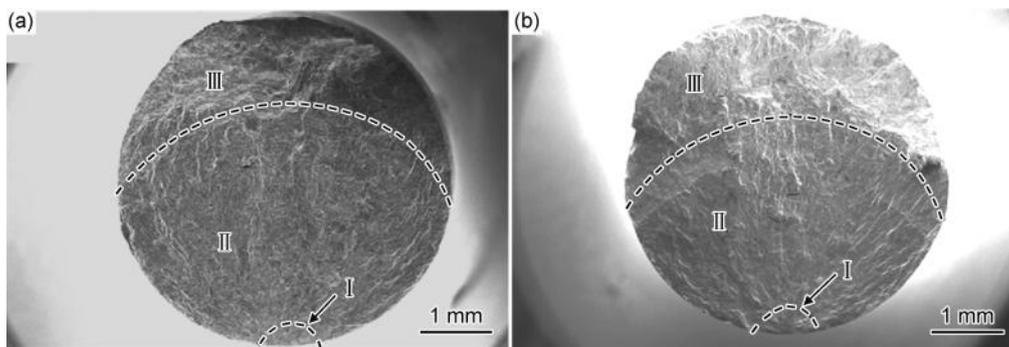


图11 SLM TC4合金热等静压试样断口宏观形貌

(a)垂直方向($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma_{\max}=550\text{ MPa}$, $N_f=1.26\times 10^5$ 周次);(b)水平方向($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma_{\max}=500\text{ MPa}$, $N_f=9.02\times 10^5$ 周次)

Fig. 11 Fracture surface macroscopic morphologies of SLM TC4 alloy samples after HIP

(a)vertical direction($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma_{\max}=550\text{ MPa}$, $N_f=1.26\times 10^5$ cycles);(b)horizontal direction($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma_{\max}=500\text{ MPa}$, $N_f=9.02\times 10^5$ cycles)

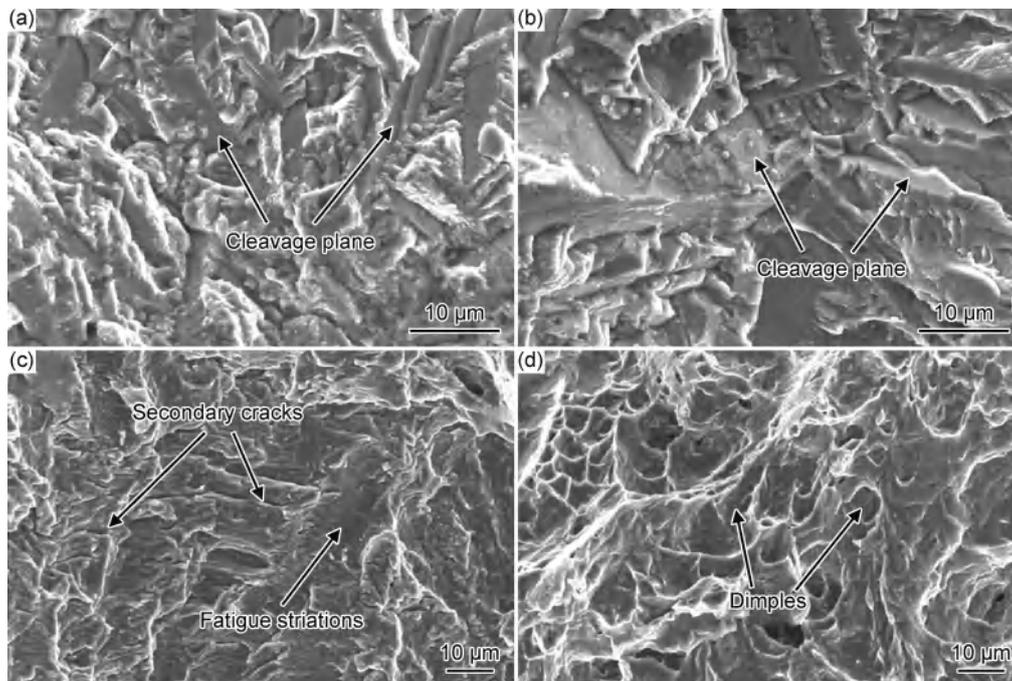


图12 SLM TC4合金热等静压试样断口裂纹萌生区形貌

(a)垂直方向;(b)水平方向;(c)稳定扩展区;(d)瞬断区

Fig. 12 Fracture surface morphologies of crack nucleation region of SLM TC4 alloy samples after HIP

(a)vertical direction;(b)horizontal direction;(c)stable crack growth region;(d)transient fracture region

式中: F_w 为形状系数; $\Delta\sigma$ 为应力范围; $\sqrt{\text{area}}$ 为等效面积。只有当 ΔK_{ini} 高于门槛值 ΔK_{th} 时,裂纹才能够扩展。根据 2.2 节中高分辨率 X 射线扫描结果与断口观察分析,退火试样疲劳裂纹均萌生于表面或亚表面气孔,源区气孔使得等效面积显著增大,进一步提高了 ΔK_{ini} ,致使裂纹萌生寿命显著降低。热等静压试样从亚表面的晶体小平面起裂, ΔK_{ini} 较小,裂纹萌生寿命较长^[11,20]。

另一方面,热等静压后,粗化 α 板条有助于提高疲劳裂纹扩展的门槛值与扩展抗力^[10],在同等应力水平条件下,热等静压试样裂纹扩展寿命更长。综合上述分析,SLM TC4 合金热等静压后试样裂纹扩展寿命增加,同时,试样的裂纹萌生寿命降低,因此,热等静压后合金的疲劳性能高于退火热处理合金。

3 结论

(1)热等静压与退火热处理后,SLM TC4 合金组织宏观形貌相似,垂直方向为柱状晶,水平方向为等轴晶结构,相较于退火热处理,热等静压处理后合金微观结构 α 板条尺寸增加,孔隙率降低。

(2)退火热处理后,室温和 400 °C 下,受缺陷尺寸影响,疲劳寿命分散性较大且存在各向异性,垂直方向疲劳寿命更高,各向异性主要受缺陷尺寸影响,水平方向缺陷尺寸更大。

(3)增材制造工艺后实施热等静压,可以提升合金的疲劳性能并弱化各向异性,孔隙率的降低与 α 板条粗化是其疲劳性能提升的主要原因;与退火热处理试样相比,热等静压试样的疲劳裂纹均萌生于亚表面解理小平面,而非气孔缺陷处。

参考文献

- [1] 卢秉恒,李涤尘. 增材制造(3D 打印)技术发展[J]. 机械制造与自动化, 2013, 42(4): 1-4.
LU B H, LI D C. Development of the additive manufacturing (3D printing) technology[J]. Machine Building & Automation, 2013, 42(4): 1-4.
- [2] 田宗军,顾冬冬,沈理达,等. 激光增材制造技术在航空航天领域的应用与发展[J]. 航空制造技术, 2015(11): 38-42.
TIAN Z J, GU D D, SHEN L D, et al. Application and development of laser additive manufacturing technology in aeronautics and astronautics [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015 (11): 38-42.
- [3] LIU S, SHIN Y C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: a review[J]. Materials & Design, 2019, 164: 107552.
- [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): 32-55.
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): 32-55.
- [5] 曹春晓. 航空用钛合金的发展概况[J]. 航空科学技术, 2005 (4): 3-6.
CAO C X. General development situation of titanium alloy for aviation[J]. Aeronautical Science & Technology, 2005(4): 3-6.
- [6] 朱知寿. 我国航空用钛合金技术研究现状及发展[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 44-50.
ZHU Z S. Recent research and development of titanium alloys for aviation application in China[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(4): 44-50.
- [7] 赵永庆,葛鹏,辛社伟. 近五年钛合金材料研发进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(7/8): 527-534.
ZHAO Y Q, GE P, XIN S W. Progresses of R & D on Ti-alloy materials in recent 5 years[J]. Materials China, 2020, 39(7/8): 527-534.
- [8] 蔡建明,弭光宝,高帆,等. 航空发动机用先进高温钛合金材料技术研究与发展[J]. 材料工程, 2016, 44(8): 1-10.
CAI J M, MI G B, GAO F, et al. Research and development of some advanced high temperature titanium alloys for aero-engine [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(8): 1-10.
- [9] SUN W B, MA Y E, AI X P, et al. Effects of the building direction on fatigue crack growth behavior of Ti-6Al-4V manufactured by selective laser melting[J]. Procedia Structural Integrity, 2018, 13: 1020-1025.
- [10] LEUDERS S, THÖNE M, RIEMER A, et al. On the mechanical behaviour of titanium alloy TiAl6V4 manufactured by selective laser melting: fatigue resistance and crack growth performance[J]. International Journal of Fatigue, 2013, 48: 300-307.
- [11] CHASTAND V, QUAEGBEUR P, MAIA W, et al. Comparative study of fatigue properties of Ti-6Al-4V specimens built by electron beam melting (EBM) and selective laser melting (SLM)[J]. Materials Characterization, 2018, 143: 76-81.
- [12] NICOLETTO G. Anisotropic high cycle fatigue behavior of Ti-6Al-4V obtained by powder bed laser fusion [J]. International Journal of Fatigue, 2017, 94: 255-262.
- [13] CHANG K, LIANG E, HUANG W, et al. Microstructural feature and mechanical property in different building directions of additive manufactured Ti6Al4V alloy[J]. Materials Letters, 2020, 267: 127516.
- [14] VAN HOOREWEDER B, MOENS D, BOONEN R, et al. Analysis of fracture toughness and crack propagation of Ti6Al4V produced by selective laser melting [J]. Advanced Engineering Materials, 2012, 14(1/2): 92-97.
- [15] GONG H, RAFI K, GU H, et al. Influence of defects on mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by selective laser melting and electron beam melting[J]. Materials & Design, 2015, 86: 545-554.
- [16] HRABE N, GNÄUPEL-HEROLD T, QUINN T. Fatigue properties of a titanium alloy (Ti-6Al-4V) fabricated via electron beam melting (EBM): effects of internal defects and residual stress[J]. International Journal of Fatigue, 2017, 94: 202-210.

- [17] YU H, LI F, WANG Z, et al. Fatigue performances of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy: influence of surface finishing, hot isostatic pressing and heat treatments[J]. *International Journal of Fatigue*, 2019, 120: 175-183.
- [18] KASPEROVICH G, HAUSMANN J. Improvement of fatigue resistance and ductility of TiAl6V4 processed by selective laser melting[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 220: 202-214.
- [19] MURAKAMI Y, KODAMA S, KONUMA S. Quantitative evaluation of effects of non-metallic inclusions on fatigue strength of high strength steels. I : basic fatigue mechanism and evaluation of correlation between the fatigue fracture stress and the size and location of non-metallic inclusions[J]. *International Journal of Fatigue*, 1989, 11(5): 291-298.
- [20] WALKER K F, LIU Q, BRANDT M. Evaluation of fatigue crack propagation behaviour in Ti-6Al-4V manufactured by selective laser melting [J]. *International Journal of Fatigue*, 2017, 104: 302-308.
-
- 基金项目:**国家重点研发计划(2017YFB0702004);中国航发科技创新平台基金项目(CXPT-2018-42);财政部稳定支持基础研究计划基金项目(KZ0C190727)
- 收稿日期:**2023-09-12;**修订日期:**2023-12-14
- 通讯作者:**于慧臣(1964—),男,研究员,博士,研究方向为材料的疲劳与断裂,联系地址:北京市81信箱23分箱(100095),E-mail:yhcyu@126.com;焦泽辉(1986—),男,高级工程师,研究方向为材料的疲劳与断裂,联系地址:北京市81信箱23分箱(100095),E-mail:jiaozehui@163.com
- (本文责编:寇凤梅)

引用格式:庄宿国,贺泊铭,刘秀波,等. Inconel718 合金激光熔覆 Co/TiN 复合涂层摩擦学及氧化行为[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 71-81.

ZHUANG Suguo, HE Boming, LIU Xiubo, et al. Tribological and oxidation behaviors of TiN/Co composite coatings on Inconel718 alloy by laser cladding[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 71-81.

Inconel718 合金激光熔覆 Co/TiN 复合涂层摩擦学及氧化行为

Tribological and oxidation behaviors of TiN/Co composite coatings on Inconel718 alloy by laser cladding

庄宿国¹, 贺泊铭², 刘秀波^{2*}, 张飞志², 张诗怡², 刘志远²

(1 西北工业大学 机电学院, 西安 710072; 2 中南林业科技大学 材料表界面科学与技术湖南省重点实验室, 长沙 410004)

ZHUANG Suguo¹, HE Boming², LIU Xiubo^{2*}, ZHANG Feizhi², ZHANG Shiyi², LIU Zhiyuan²

(1 College of Mechanical and Electrical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2 Hunan Province Key Laboratory of Materials Surface/Interface Science & Technology, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China)

摘要:为了研究拓展 Inconel718 合金在高温环境下的应用,使用激光熔覆在其表面制备 Co/TiN 复合涂层,并结合 XRD、SEM 和 EDS 等分析方法,探究其在室温和 600 °C 下的摩擦学行为及 800 °C 下的抗氧化性能。结果表明:制备的涂层硬度相对基体有所提高,约为基体的 1.3~1.4 倍。另外,涂层中的物相主要为固溶体及金属间化合物。对涂层的摩擦学性能进行测试,当 TiN 添加量为 4% (质量分数,下同)时,涂层的减摩性能最好;而添加量为 6% 时,涂层的耐磨性最好,磨损率最大可降低 90.02%。此外,氧化实验表明:Co/TiN 复合涂层具有一定的抗氧化性能,氧化速率为 8.7634 mg²·cm⁻⁴·h⁻¹,与基体相差不大。由此说明该复合涂层在保留基体抗氧化性的同时,能够大幅降低高温下的磨损率,且磨损率随着 TiN 的增加而减小。通过磨损机理分析可知,在 600 °C 下各涂层均发生氧化磨损,其表面氧化膜的产生一定程度上也有助于降低磨损率。

关键词: Inconel718; 激光熔覆; 复合涂层; 摩擦学行为; 抗氧化性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000636

中图分类号: TG146.6; TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0071-11

Abstract: In order to study and expand the application of Inconel718 alloy in high temperature environment, Co/TiN composite coating was prepared on its surface by laser cladding. Meanwhile, the tribological behavior of the coatings at room temperature (RT) and 600 °C, and the oxidation resistance at 800 °C were investigated by XRD, SEM and EDS analysis, etc. The results show that the hardness of the composite coatings is 1.3-1.4 times higher than that of the substrate. The tribological properties of the coating are tested. When the TiN content is 4% (mass fraction, the same below), the anti-friction properties of the coating are the best. When 6% TiN added, the wear resistance of the coating is the best, and the wear rate can be reduced by 90.02%. In addition, the oxidation experiment shows that the Co/TiN composite coating has a certain oxidation resistance, and the oxidation rate is 8.7634 mg²·cm⁻⁴·h⁻¹, which is not much different from the substrate. It shows that the composite coating can significantly reduce the wear rate at high temperature while retaining the oxidation resistance of the substrate, and the wear rate decreases with the increase of TiN. The wear mechanism analysis shows that the oxidation wear occurs on all coatings at 600 °C, and the oxide film on the surface of the coatings also can reduce the wear rate at some extent.

Key words: Inconel718; laser cladding; composite coating composite coating; tribological behavior; oxidation resistance

Inconel718是一种新型沉淀强化镍-铬-铁基高温合金,目前在工业领域应用较为广泛^[1],其在650~1000℃范围内拥有良好的抗拉强度等力学性能。经过多年的研究及实际应用,发现这类镍基高温合金适用于制造发动机的叶片、涡轮盘等重要热端运动零部件。但长期在高温、高压等恶劣环境服役,这些零部件经常会因磨损、疲劳等原因失效^[2],从而影响工件使用寿命,导致成本增加,因此,提高Inconel718合金在极端工况下的耐磨减摩性能具有重要意义。

激光熔覆技术通常是指在激光束的作用下,将材料熔覆在基材表面,以此制备出具有特定性能的涂层。目前广泛应用于各种工业领域,以改善基材表面耐摩擦磨损、抗蠕变、抗氧化性等特性。Feng等^[3]的研究表明,与电焊弧技术相比,采用激光熔覆制备的Inconel625涂层具有更细小的微观结构,并能够减轻Mo和Nb的偏析。Yu等^[4]使用激光熔覆技术制备NiAl涂层,并研究其在宽温域下的摩擦学性能。结果表明:在1000℃高温下磨损表面形成了由NiO、Ni₂O₃等相组成的釉层,可以作为固体润滑剂和抗磨材料,从而改善NiAl涂层在高温下的摩擦学性能。

纯Co粉末是一种高硬度的金属粉末,目前有不少研究用Co制备复合涂层,以提高不锈钢表面的摩擦学性能。Jin等^[5]使用TC4合金作为基体,在其表面熔覆Co/Ti₃SiC₂复合涂层。实验表明:在相同条件下各涂层的摩擦因数较基体均有所减低。梁伟印等^[6]通过激光熔覆技术在YG8硬质合金表面制备WC/TiC/Co涂层,结果表明:涂层硬度值在1700~1800HV_{0.5}之间,均高于YG8硬质合金,且耐磨性也比YG8合金提高了90.67%。

氮化物涂层是最早开发使用的硬质涂层,具有涂层结合力好、抗磨损性能好、硬度较高等许多优异的性能。其中TiN是最常用的氮化物,硬度在2000HV左右,具有高强度、高硬度、耐高温等特点^[7]。李志远

等^[8]采用激光熔覆技术在Co基合金中加入TiN,结果表明:TiN可提高复合涂层的耐磨性,当添加5%(质量分数,下同)TiN时,TiN/Co基复合涂层性能最好。王永林等^[9]以YG6合金为基体制备TiN涂层,以载荷和转速为自变量测试涂层的摩擦磨损特性,结果表明:TiN涂层的摩擦因数较基体降低了4%~21%。

近年来也有关于Inconel718表面制备涂层提高其抗氧化性能的研究。Zhang等^[10]在Inconel718表面制备了不同质量配比的Stellite3-Ti₃SiC₂复合涂层,结果表明:涂层的显微硬度普遍达到基体的1.8~2.5倍,其中Stellite3-10%Ti₃SiC₂涂层具有最好的抗氧化性。

经过文献调研可知,以往对Inconel718合金表面制备涂层的研究,主要集中于提高强度、改善耐磨性等方面,很少兼顾其抗氧化性能的研究。而由于Co粉具有较好的流动性和润湿性,能够在基体表面制备出平整且致密的涂层,因此本实验拟采用纯Co作为涂层的黏结相,并且以耐磨性较好的TiN作为增强相,制备Co/TiN复合涂层,探究其在室温和600℃下的摩擦学性能及800℃下的抗氧化行为,为提高镍基高温合金Inconel718在高温下应用能力提供一种新的思路。

1 实验材料与方法

实验所用基体为镍基高温合金Inconel718,其主要化学成分见表1。在实验准备阶段,首先将试样尺寸加工为40 mm×20 mm×8 mm,并对其预熔覆涂层的表面进行抛光处理(设备:MPD-2W金相磨抛机)。涂层的粉末体系按质量配比,分别设置为Co(N1),Co-4%TiN(N2),Co-6%TiN(N3),用电子天平进行称量,然后对粉末进行混合和干燥。Co、TiN以及两者混合后的粉末形貌如图1所示。从图1中可见,钴粉的形状多为圆形,而氮化钛的颗粒呈不规则状。混合后两种颗粒分布均匀,无明显团聚现象。

表1 Inconel718主要化学成分(质量分数/%)

Table 1 Main chemical components of Inconel718(mass fraction/%)

Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	Co	C	Mn	Si	S	Cu	Al	Ti
Bal	18.99	19	3.07	5.15	<0.1	0.03	<0.35	<0.35	0.009	0.1	0.52	0.96

由于同步送粉法具有粉末加热均匀和激光吸收能力强等优点,因此,激光熔覆实验采用此种方式制备复合涂层,实验设备选用YLS-3000型光纤激光器(工艺参数见表2)。在实验结束后对样品进行磨抛处

理,准备下一步实验分析。

使用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, Smartlab SE)对复合涂层的物相进行表征。将涂层样品沿横截面切成2 mm厚的薄片,用树脂制成金相试

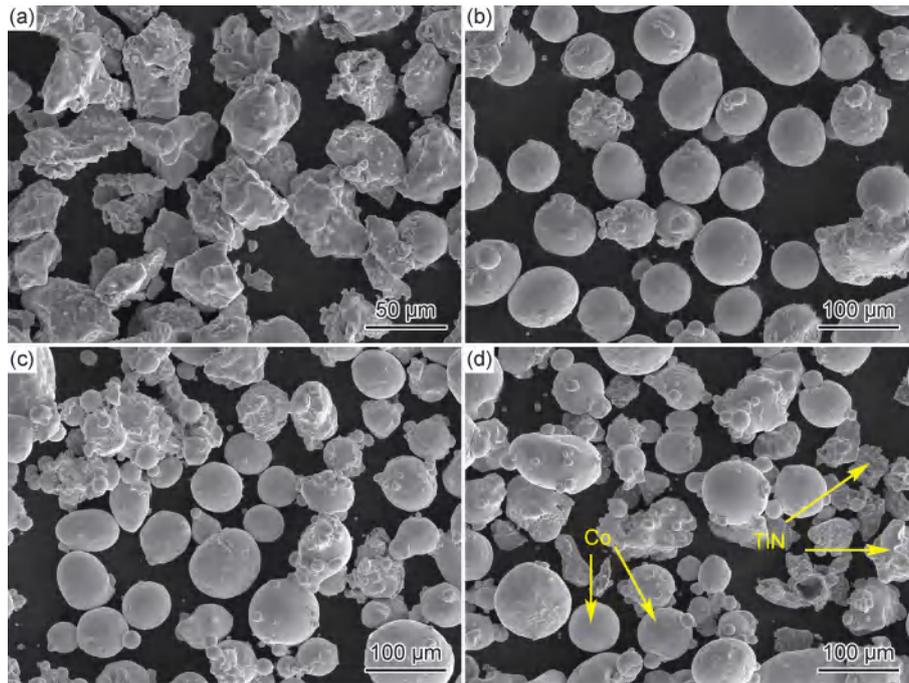


图 1 粉末形貌 (a)TiN;(b)Co;(c)Co-4%TiN;(d)Co-6%TiN
Fig. 1 Powder morphology (a)TiN;(b)Co;(c)Co-4%TiN;(d)Co-6%TiN

表 2 激光熔覆工艺参数

Table 2 Laser cladding process parameters

Beam diameter/mm	Laser power/W	Scanning speed/(mm·s ⁻¹)	Overlapping ratio/%	Powder feed rate/(g·min ⁻¹)
1.8	900	4	50	14.5

表 3 摩擦磨损参数

Table 3 Friction and wear parameters

Load/N	Temperature/°C	Wear time/min	Rotation radius/mm	Line velocity/(m·min ⁻¹)
4.9	25,600	30	3	10.17

样,进行打磨和抛光,直至镜面无痕,随后将试样用王水(V_{HCl}:V_{HNO₃}=3:1)腐蚀约 60 s。使用能谱仪(EDS, 牛津 Xplore 30. Aztec one)对涂层中元素分布情况进行表征,并用扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA 4)观察涂层不同区域的显微组织。

使用维氏显微硬度计(HX-1000TM/LCD)沿着涂层横截面深度方向测量显微硬度,得到多组数据并取平均值,其中载荷设置为 4.9 N,压力持续时间 15 s。使用摩擦磨损试验机(HT-1000)进行摩擦学实验,摩擦磨损参数见表 3。使用直径为 5 mm、硬度为 1700HV 的 Si₃N₄ 陶瓷球作为对磨球,实验温度分别为室温(25 °C)和 600 °C。最后使用 MT-500 型探针式磨痕测量仪,并利用公式(1)计算得到磨损率。

$$WR = \frac{V}{D \cdot F} \quad (1)$$

式中:WR 为磨损率,mm³/(N·m);V 为磨损中损失的体积,mm³;D 为滑动距离,m;F 为施加的载荷,N。

为了探究涂层的高温抗氧化性,使用管式炉

OTF-1200x 在 800 °C 下对样品进行高温氧化实验。先把样品切成尺寸为 5 mm×5 mm×8 mm 的小块,进行抛光清洁,然后装入实验炉,温度设置为 800 °C,加热速率为 10 °C/min。在实验的恒温氧化过程中,分别在 1,4,7,10,20,30,40 h 和 50 h 时用电子秤记录样品的质重变化。在氧化实验结束后,对样品进行 XRD, SEM 和 EDS 分析。

2 结果与讨论

2.1 物相与显微组织分析

三种涂层的 XRD 结果如图 2 所示,从图中可见,N1 涂层存在 γ-Co 和 (Fe,Ni) 固溶体,另外还有金属间化合物 FeNi₃ 和 Cr₃Ni₂。随着 TiN 的添加,N2,N3 复合涂层中检测出了弱 TiN 衍射峰,以及金属间化合物 Co₂Ti。根据参考文献[11]可知,Co 存在同素异构转变现象,即在 417 °C 以下会转变为 α-Co 相,但由于激光熔覆冷却速度较快,γ-Co 相来不及转变,从而大部分被保留下来。另外熔覆过程中,各种金属元素在熔池中

结合形成各种金属化合物,如 FeNi_3 , Co_2Ti 等。而(Fe,Ni)固溶体的形成是由于基体中Fe,Ni元素向涂层中扩散,其大部分在快速冷却过程以固溶的形式存在。

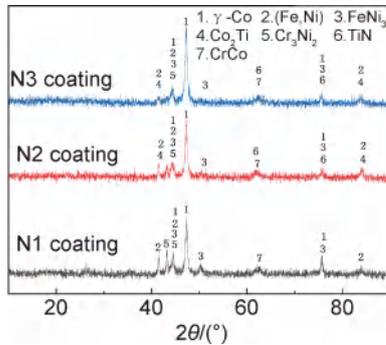


图2 3种复合涂层的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of three composite coatings

由于涂层中可能存在相的衍射峰晶面间距接近,并且激光熔覆的快速凝固在熔池中产生非平衡效应,可能会导致晶格变形^[12],所以XRD也不能准确地识别所有相。因此在分析涂层中物相时需结合EDS等方法进行比较和分析。

因3种复合涂层的显微结构类似,所以选择TiN含量最多的N3涂层进行分析。N3涂层不同区域的SEM图像如图3所示。涂层的整体形貌如图3(a)所示,从图中可见,涂层的厚度约为1.12 mm,表面平整,

存在少量气孔。从EDS面扫结果可见,涂层中元素分布较为均匀,并且还观察到Fe,Ni,Cr等基体元素的存在,由此说明在激光熔覆过程中,基体中的元素会向涂层中扩散。

涂层的上、中、下各部分显微结构分别如图3(b)~(d)所示。由凝固理论可知^[13],微观组织的演化由 G/V 决定,其中 G 为温度梯度, V 为凝固速度。观察到上部区域组织细小致密,如图3(b)所示。这是由于上部区域熔池温度梯度 G 较小,而且受到保护气的冷却作用,冷却速度和凝固结晶速度较快,因此组织更为细小均匀。另外,TiN由于密度小在熔池凝固过程中容易上浮,也会阻碍枝晶生长,导致大量胞状晶的形成。涂层中部区域出现组织细小的等轴晶,呈网状或椭圆状形,同时周围分布着少量硬质颗粒组织,如图3(c)所示;在涂层底部的结合区 G/V 的值达到最大,此时组织以柱状晶体为主,如图3(d)所示。对涂层的中部区域进行EDS分析,结果见表4。其中A中Ti,N元素的原子分数分别为57.30%和25.62%,结合XRD推测该点可能是未熔化的TiN颗粒。灰白色晶界B点Ni和Fe元素的原子分数分别为12.73%和4.81%,推测此处存在 FeNi_3 。另外,发现灰色区域C处Co元素含量较高,此处应该主要为 $\gamma\text{-Co}$,并且Cr和Ni元素的原子分数分别为5.71%和12.82%,可能还存在 Cr_3Ni_2 等金属间化合物。

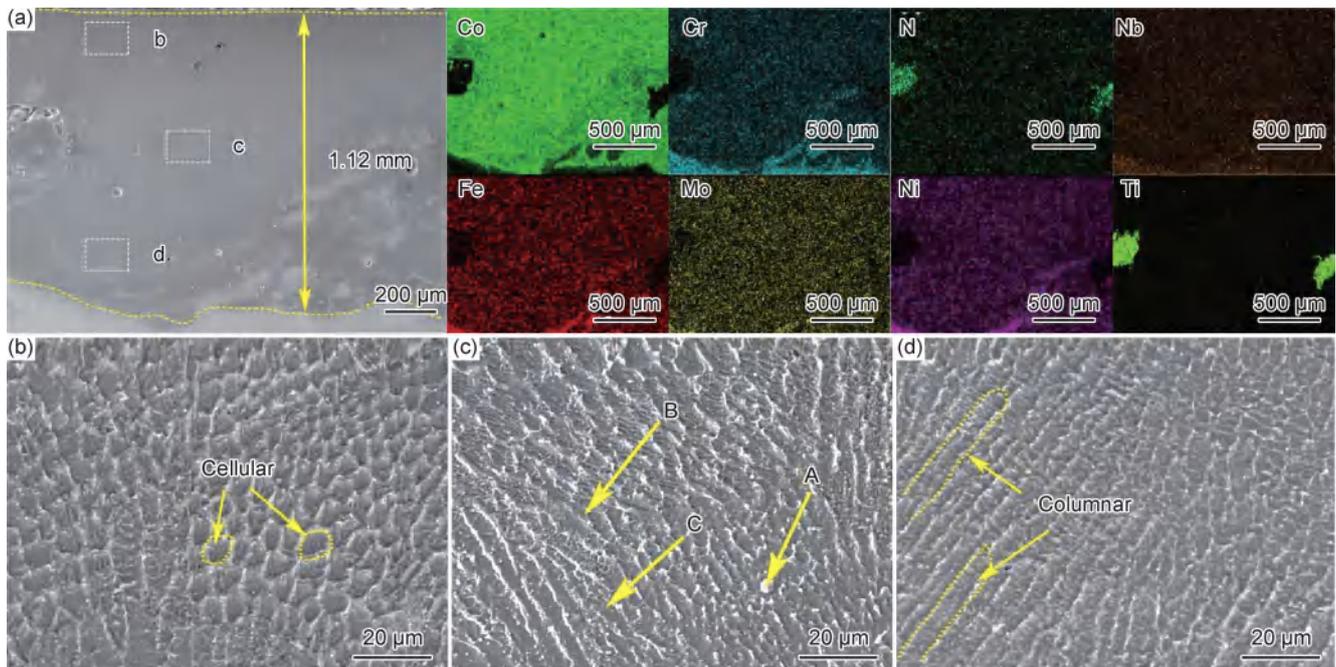


图3 N3涂层各区域SEM形貌

(a)整体形貌及EDS面扫结果;(b)上部;(c)中部;(d)下部

Fig. 3 SEM morphology of N3 coating

(a)overall morphology and EDS mapping results;(b)upper area;(c)middle region;(d)bottom area

表 4 N3 涂层中部区域典型组织的 EDS 结果(原子分数/%)

Table 4 EDS results in the middle region of N3 coating (atom fraction/%)

Typical area	Co	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	N
A	7.10	1.32	1.00	0.37	7.12	0.16	57.30	25.62
B	71.49	12.73	5.54	4.81	3.48	0.82	1.13	
C	75.46	12.82	5.71	5.08	0.34	0.42	0.17	

2.2 显微硬度分析

基体和 3 种涂层的平均显微硬度如图 4 所示,从图中可见,基体涂层、N1~N3 涂层的平均显微硬度分别为 279.3HV_{0.5},300.4HV_{0.5},370HV_{0.5}和 399.3HV_{0.5},HAZ(heat affected zone)为热影响区,指在激光熔覆作用下基体结构和性能变化显著的区域。涂层的硬度较基体均有不同程度的提高,其中添加纯 Co 的 N1 涂层硬度仅比基体提高了 7.5%,但是在添加 TiN 后,N2 和 N3 涂层的硬度提高到基体的 1.3~1.4 倍,并且涂层硬度随着 TiN 添加量的增加而提高。具体可归因于以下几个方面:首先,熔池中的强对流效应使金属间化合物均匀分布,产生弥散强化;其次,激光熔覆的快速凝固使得 Fe,Co 等合金元素无法在熔池中充分反应,从而在熔覆层中形成过饱和固溶体,引起晶格畸变,形成固溶强化^[14]。同时硬质相 TiN 本身硬度较高,因此提高其添加量能够有效地增强涂层的硬度;并且其与 γ -Co 固溶体具有相同的 FCC 结构,这一特点有利于 γ -Co 在 TiN 粒子表面进行非均匀形核,从而强化涂层的组织性能^[15]。因此,TiN 添加量最大的 N3 涂层显微硬度最高。

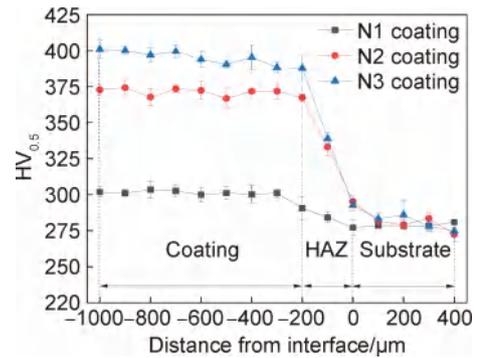


图 4 基体与涂层的显微硬度

Fig. 4 Microhardness of substrate and composite coatings

2.3 摩擦学性能

基体和涂层在室温和 600 °C 下的摩擦因数曲线如图 5 所示。从图中可知曲线在磨损初期波动较大,可能是碎屑剥落和表面组织分层导致摩擦因数不稳定^[16]。随着磨损时间的增加,曲线的波动变小,摩擦因数逐渐稳定。在 15~30 min 内各样品的平均摩擦因数如图 6 所示。室温下 Inconel718 与 3 种涂层(N1~N3)的平均摩擦因数分别为 0.71,0.69,0.65,0.68。其中 N2 涂层的摩擦因数最低,即拥有最好的减摩性能。在 600 °C 下涂层的平均摩擦因数分别为 0.55,0.47 和 0.58,均低于基体(0.82)。结合图 6 可知,在两种温度条件下,N2 涂层的摩擦因数均为最低,比基体降低 8.45% 和 42.68%,由此证明在钴粉中添加 4% TiN 时涂层的减摩性能最好。但继续添加 TiN 至 6% 后,涂层的摩擦因数反而提高,可能由于涂层中硬质相颗粒增加,在磨损过程中裸露在涂层表面,使接触面变得粗糙,从而导致摩擦因数提高。

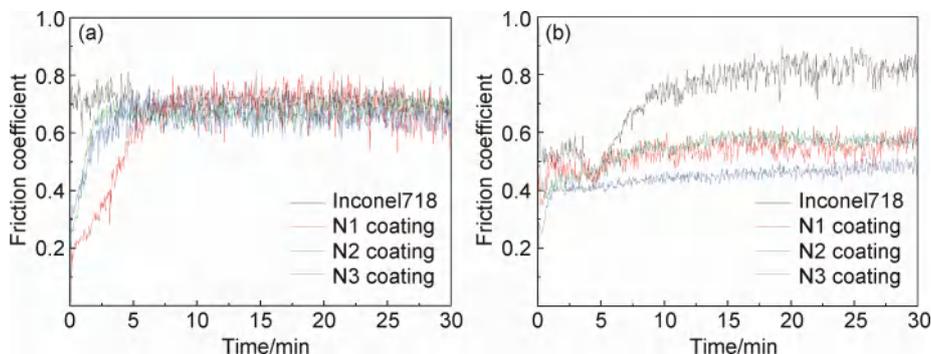


图 5 Inconel718 和涂层的摩擦因数 (a)室温;(b)600 °C

Fig. 5 Coefficient friction of Inconel718 and coatings (a)RT;(b)600 °C

基体和 3 种涂层在室温和 600 °C 下的磨损率如图 7 所示,在室温下的磨损率分别为 8.39×10^{-5} , 5.55×10^{-5} , 1.80×10^{-5} , $1.36 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。从图中可见,N3 涂层的磨损率最低,比基体降低了 83.79%。

600 °C 时基体和各涂层的磨损率为 9.42×10^{-5} , 8.19×10^{-5} , 1.49×10^{-5} , $0.94 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。由此说明随着 TiN 含量的增加,复合涂层的耐磨性逐渐增强,其中添加 6% TiN 时,涂层具有最好的耐磨性。

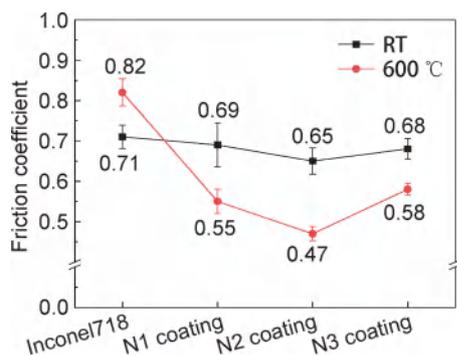


图6 基体和Co/TiN复合涂层在室温和600 °C下的平均摩擦因数

Fig. 6 Average coefficient of friction of substrate and Co/TiN composite coatings at RT and 600 °C

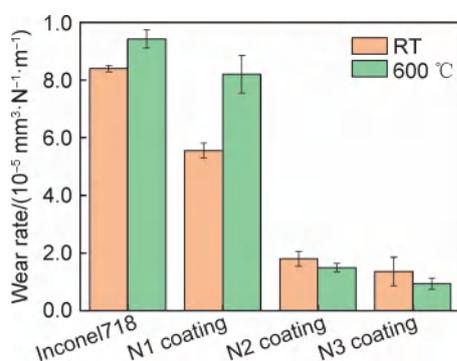


图7 Inconel718基体与三种涂层在室温和600 °C下的磨损率

Fig. 7 Wear rates of Inconel718 substrate and three kinds of coatings at RT and 600 °C

结合上文显微硬度分析,硬质相TiN可以通过提高涂层硬度来减轻表面的磨损,并且高熔点的TiN质点可作为非均匀形核的核心,产生弥散强化,从而改善涂层的组织性能。

2.4 磨损机理分析

2.4.1 室温下磨损机理分析

基体和各涂层的磨痕形貌如图8所示,从图中可见,基体的磨痕最宽,图8(b-1)和(c-1)分别为基体磨痕表面部分区域磨屑形貌,其表面主要发生塑性变形,另外还有磨粒划出的犁沟,磨屑主要为粉末状和块状。推测基体磨损过程:由于硬度较低,基体在摩擦过程中与氮化硅陶瓷球接触时容易发生塑性变形,导致其表面材料发生剥落,并在之后的磨损过程中成为颗粒状磨屑,使表面受到摩擦,形成磨粒磨损。另外结合表5中EDS结果推测磨屑中存在 Cr_2O_3 ,NiO等金属氧化物。说明在实验过程中,基体表面可能生成较薄的氧化膜,在应力的作用下,氧化膜很容易从表面脱落,混入磨屑^[17]。总之基体表面除了严重的塑性变形外,还存在微氧化及磨粒磨损。

由图8(a-1)~(a-4)室温下基体与涂层的磨损形

貌可知,3种涂层的磨痕明显比基体轻,结合显微硬度及EDS分析,Co和TiN等硬质相的添加能够有效地提高复合涂层的硬度,从而使磨损中微切削和塑性变形受到抑制,减少了表面的磨损^[18]。由图8(a-2),(b-2)可知,N1涂层磨损表面存在较轻的塑性变形和少许层片状剥落。推测涂层表面在摩擦力的作用下形成微裂纹,使表层受到挤压甚至断裂脱落,从图8(c-2)中可见磨屑呈粉末状和少量块状。从图8(a-3),(c-3)中可见,N2涂层的磨损表面出现了凹坑,结合磨屑的EDS结果可知,O含量较高,表明可能存在氧化膜脱落,并且随着摩擦过程的进行,表面会生成新的薄氧化膜,这样循环往复,会不断发生黏着-剥落-再黏着的现象,从而造成黏着磨损。从图8(a-4)和(b-4)中可见,N3涂层表面出现材料磨损和变形。磨屑中O元素的原子分数为20.3%,另外,Co的原子分数为67.3%,远高于其他金属元素的含量,推测N3涂层表面可能发生了微氧化磨损,磨屑中的氧化物主要为CoO。综上所述,N3涂层存在塑性变形、微氧化磨损。整体来看,3种复合涂层的磨损均小于基体。

2.4.2 600 °C下磨损机理分析

基体在600 °C下的磨损形貌如图9(a-1),(b-1)所示,观察到基体表面出现较为严重的塑性变形,并且存在一些犁沟和凹坑。说明基体在升温过程中硬度降低,从而使 Si_3N_4 陶瓷球对基体的磨损更严重,并且在磨损表面造成凹坑。结合表6中EDS分析,磨屑中O元素原子分数为66%,另外,还存在其他Cr(5.2%)、Ni(14.1%)和Fe(8.2%)等元素,推测产生的白色磨屑为 Cr_2O_3 ,NiO和 Fe_2O_3 等金属氧化物。查阅文献可知,不同类型的金属氧化膜具有不同的生长速度和膨胀速率,一般用PBR值(Pilling-Bedworth ratio)来评价金属氧化膜的膨胀程度^[19]。只有当 $1 < \text{PBR} < 2$ 时,氧化膜易被钝化,能够形成良好的保护作用。研究发现, Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的PBR值分别为2.14和2.07,NiO的PBR值为1.65,所以 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 形成的氧化膜较疏松,容易发生剥落,但NiO能较好附着于基体表面,阻止材料进一步被氧化^[20]。

从图9(a-2)~(c-2)中可见,N1涂层表面磨损比基体轻。推测原因应该是钴的高硬度提高了涂层的耐磨性,从而减轻了磨损。从磨损表面放大图9(b-2)观察到,涂层的表面出现了白色磨屑,结合EDS分析,O和Co元素的原子分数分别为25%和63.1%,推测磨屑中主要存在CoO等物相,即N1涂层主要为轻微的氧化及磨粒磨损。观察到N2涂层的表面有层片状剥落现象,并且表面出现少量裂纹,磨屑为粉末状颗粒和少量块状,如图9(a-3)~(c-3)所示。N3涂层的

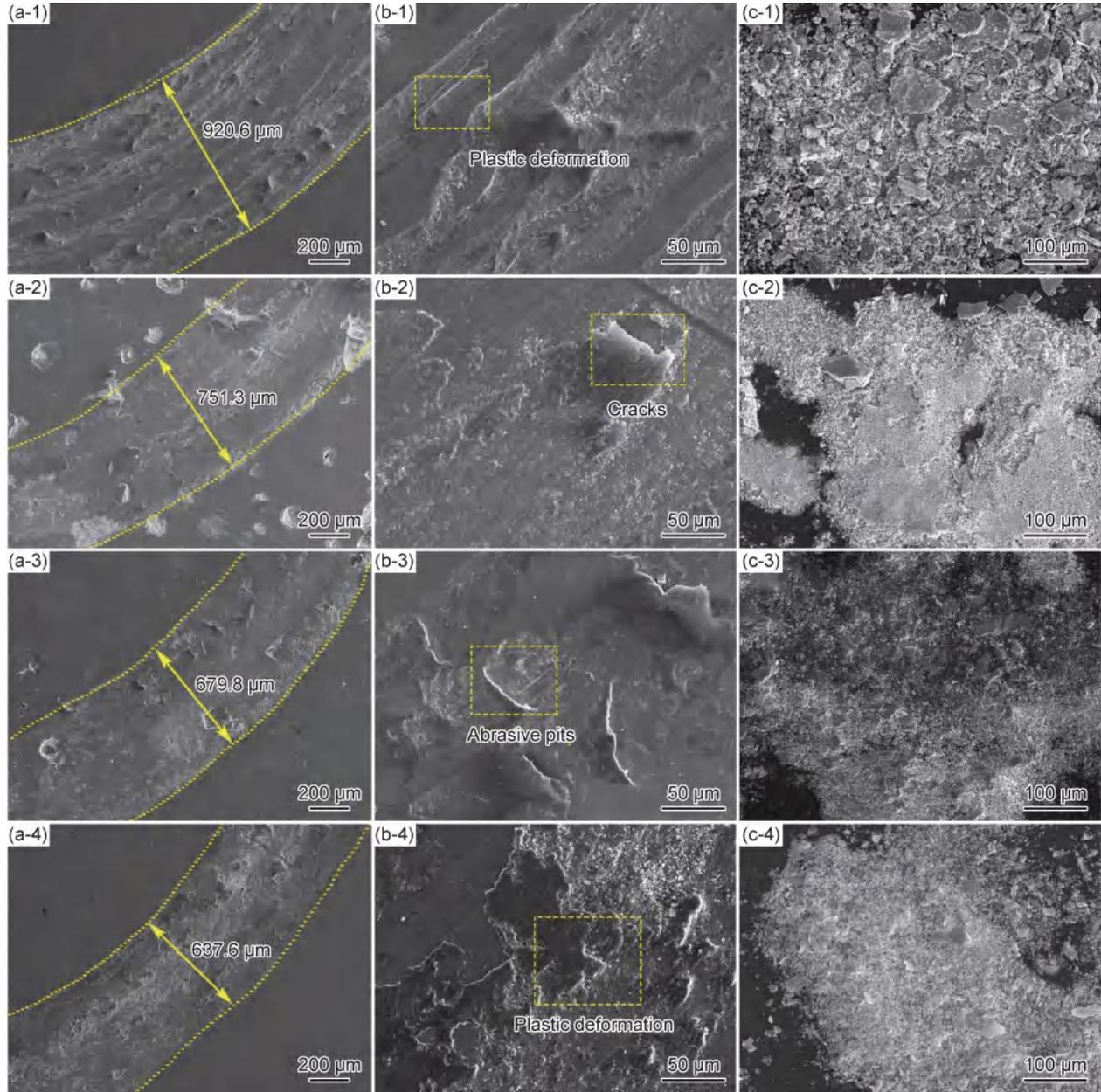


图 8 室温下的磨损形貌

(a) 磨损轮廓; (b) 磨损形貌; (c) 磨屑; (1) Inconel718; (2) N1; (3) N2; (4) N3

Fig. 8 Wear morphology at room temperature

(a) wear scar; (b) wear morphology; (c) wear debris; (1) Inconel718; (2) N1; (3) N2; (4) N3

表 5 室温下磨屑 EDS 分析(原子分数/%)

Table 5 EDS analysis of wear debris at room temperature (atom fraction/%)

Composite coating	Co	Ti	Ni	O	Cr	Fe	Nb	Mo
Inconel718			49.9	7.7	19.5	17.3	3.4	2.3
N1 coating	74.4		6.6	13.6	2.0	2.4	0.4	0.5
N2 coating	73.1	0.3	4.5	18.2	1.5	1.8	0.4	0.3
N3 coating	67.3	0.1	6.7	20.3	2.2	2.4	0.5	0.4

表面磨损形貌如图 9(a-4)~(b-4) 所示, 观察到其表面出现明显的犁沟以及塑性变形, 推测磨损面在与 Si₃N₄

对磨球接触的过程中, 在接触点发生应力集中, 产生微裂纹, 并在应力作用下裂纹发生扩展, 使表面物质剥落^[21]。从图 9(c-4) 中可见磨屑主要为粉末状。与室温时的 EDS 结果对比可知, 600 °C 下涂层和基体磨屑中的氧含量均高于室温, 说明 600 °C 下样品更容易发生氧化磨损, 并且氧化膜容易脱落形成磨屑。同时结合磨损率结论和磨损形貌可知, 基体和 N1 涂层在 600 °C 下的磨损比室温时更严重, 并且磨痕较为明显, 但 N2 和 N3 涂层在 600 °C 下的磨损要低于室温, 说明纯 Co 涂层只能相对减轻基体的磨损, 而添加 TiN 可以进一步提高涂层在 600 °C 条件下的耐磨性。

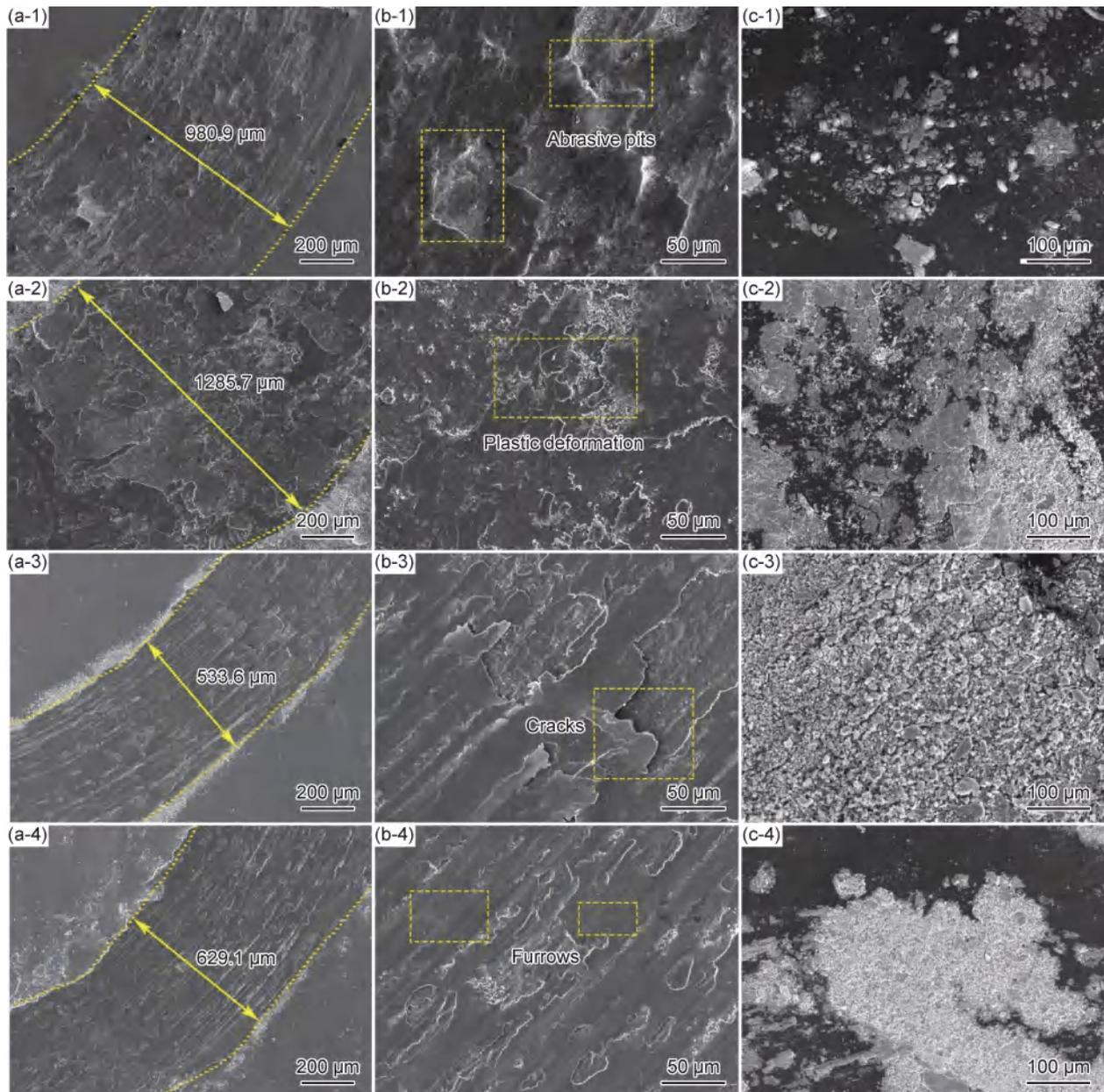


图9 600 °C下的磨损形貌

(a) 磨损轮廓; (b) 磨损形貌; (c) 磨屑; (1) Inconel718; (2) N1; (3) N2; (4) N3

Fig. 9 Wear morphology at 600 °C

(a) wear scar; (b) wear morphology; (c) wear debris; (1) Inconel718; (2) N1; (3) N2; (4) N3

表6 600 °C下磨屑EDS分析(原子分数/%)

Table 6 EDS analysis of wear debris at 600 °C
(atom fraction/%)

Composite coating	Co	Ti	Ni	O	Cr	Fe	Nb	Mo
Inconel718	0.2		14.1	66.0	5.2	8.2	1.6	4.8
N1 coating	63.1		5.4	25.0	2.9	2.7	0.4	0.5
N2 coating	70.7	0.1	4.5	20.7	1.5	2.1	0.3	0.2
N3 coating	65.8	0.1	7.3	20.6	2.6	2.7	0.5	0.4

2.5 抗氧化机理分析

由于 Inconel718 合金常用于高温环境, 并且磨损

机理表明, 材料表面在高温摩擦磨损实验中更容易发生氧化磨损, 因此有必要探究涂层在高温下的氧化机理。在前文的摩擦学实验中, N3 涂层在所设计涂层中具有最优的耐磨性, 所以对其进行 800 °C 下 50 h 的恒温氧化实验研究, 并用基体作为对照。50 h 后二者的单位面积增重质量 (Δm) 分别为 56.55 mg/cm² 和 66.16 mg/cm²。按照质量增重绘制出氧化动力学曲线如图 10 所示, 观察到曲线为抛物线。文献表明, 氧化动力学曲线规律符合抛物线的特性, 说明该材料具有抗氧化性^[22]。

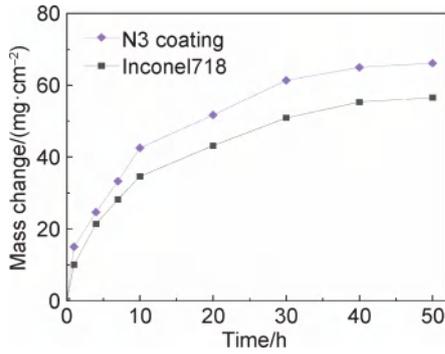


图 10 Inconel718 和 N3 涂层在 800 °C 下氧化 50 h 的氧化动力学曲线
Fig. 10 Oxidation kinetics curves of Inconel718 and N3 coating at 800 °C for 50 h

由 Cui^[23]氧化理论可得氧化速率常数计算公式(2):

$$\Delta m^2 = K_p \cdot t \quad (2)$$

式中: Δm 为单位面积增重; t 为氧化时间; K_p 为氧化速率常数, 其值越小表示材料的抗氧化能力越强。基材和涂层在 800 °C 下的氧化速率 (K_p) 及平方相关系数 (R^2) 见表 7。其中 R^2 越接近 1, 实验数据与拟合曲线的拟合精度越好。从表中可见, N3 涂层的氧化速率 ($8.7634 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$) 略高于基体的, 但与基体相差不大。

表 7 基体和涂层在 800 °C 下的氧化速率和平方相关系数

Table 7 Oxidation rate and squared correlation coefficient of substrate and coatings at 800 °C

Specimen	$K_p/(\text{mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1})$	R^2
Inconel718	7.6835	0.9688
N3	8.7634	0.9632

基体和 N3 涂层氧化表面的 XRD 图谱如图 11 所示。分析 XRD 图谱可知, 基体表面主要为 Cr, Fe 和 Ni 的氧化物, 包括 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 金属氧化物及 NiCr_2O_4 尖晶石结构氧化物。其中尖晶石结构氧化物是 Cr_2O_3 与 Ni 的氧化物发生固相反应生成的, 其结构致密, 有

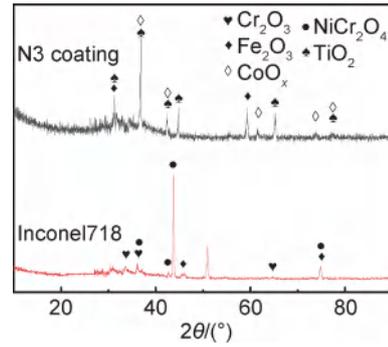
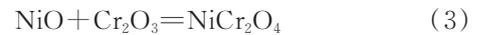


图 11 Inconel718 和 N3 涂层氧化表面 XRD 分析结果
Fig. 11 XRD analysis results of oxidized surfaces of Inconel718 and N3 coating

助于提高抗氧化性^[24-25], 反应式为:



N3 涂层的氧化表面主要是 Co 和 Ti 的氧化物, 包括 CoO_x , TiO_2 , 另外, 还检测到 Fe 的氧化物 Fe_2O_3 。

基体和 N3 涂层的氧化层表面形貌如图 12 所示。从图 12(a) 中可见基体的氧化表面主要为灰色块状颗粒, 并且出现少量的空洞和凹坑。结合表 8 中 EDS 分析, 灰白色块状物质 A 中 Cr 的原子分数为 37.82%, O 原子分数为 59.89%, 推测此处存在 Cr_2O_3 。C 点是凹坑结构, Fe 和 Ni 的原子分数分别为 2.53% 和 7.26%, 结合 XRD 推测可能含有少量 Fe_2O_3 和 NiCr_2O_4 。与基体不同, N3 涂层的氧化表面为灰白色网状结构, 并且部分区域存在明显的裂纹。推测可能是基体与氧化物之间热膨胀系数 (Inconel718: $(13.0\sim14.2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; Cr_2O_3 : $(7.2\sim7.8) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; TiO_2 : $(8.5\sim9.0) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; CoO : $(12.5\sim13.7) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; Fe_2O_3 : $(11.3\sim11.8) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 的差异导致出现了裂纹^[26]。而且试样在实验中经历了从 800 °C 到室温的几次冷热循环, 当超过临界应力时, 表面也会出现裂纹^[27]。EDS 显示 N3 涂层中 Co 含量远大于其他金属。例如 D 点, 除了 Co (46.61%) 外, 其他金属元素如 Cr (0.06%), Fe (0.80%), Ni (0.37%) 等含量较少, 因此

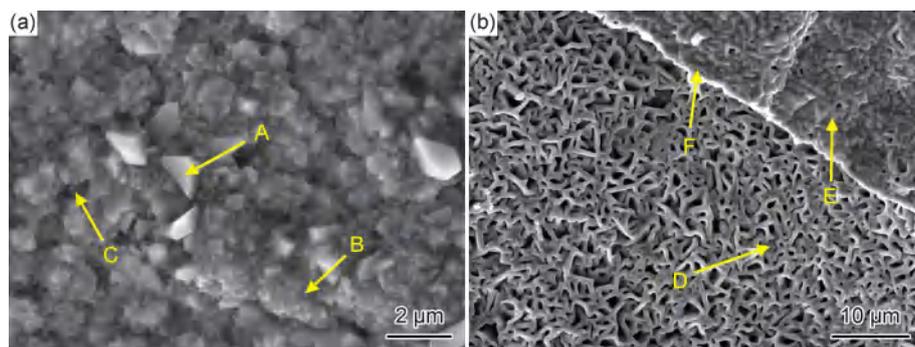


图 12 氧化表面形貌 (a)Inconel718; (b)N3 涂层

Fig. 12 Oxidized surface morphology (a)Inconel718; (b)N3 coating

表8 基体和涂层典型氧化形貌EDS结果(原子分数/%)

Table 8 EDS results of typical oxidation morphology of coatings(atom fraction/%)

Specimens	Points	O	Cr	Fe	Ni	Co	Ti
Inconel718	A	59.89	37.82	0.82	1.47		
	B	57.40	38.49	1.10	3.00		
	C	58.80	31.41	2.53	7.26		
N3	D	52.16	0.06	0.80	0.37	46.61	
	E	60.24	1.11	0.44	1.42	36.74	0.03
	F	61.66	0.13	0.75	0.86	36.59	0.02

主要存在 CoO_x 。另外,点E处还有Ti元素(0.03%),推测该处还含有 TiO_2 。上述主要的反应式如式(4)~(7)所示:



3 结论

(1)复合涂层中的主要物相包括固溶体 $\gamma\text{-Co}$ 和(Fe, Ni),以及熔池中合金元素间形成的 FeNi_3 和 Cr_3Ni_2 ,另外N2和N3涂层还存在 Cr_2Ti 和TiN。涂层硬度相对基体也有所提高,达到基体(262.7HV_{0.5})的1.3~1.4倍。

(2)N2涂层的减摩效果较好,而N3涂层拥有最好的耐磨性能,说明Co/TiN复合涂层能够有效改善基体的摩擦学性能。并且随着TiN含量的增加,涂层的磨损越轻,耐磨性越好。由分析磨损机理可知,600℃下涂层表面生成了氧化膜,一定程度上有助于降低表面磨损。

(3)800℃下N3涂层具有抗氧化性,氧化速率常数为 $8.7634\text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$,与基体的相差不大,证明该复合涂层在具有一定抗氧化性的同时,能够大幅降低基体在高温下的磨损率,提高摩擦学性能,延长零部件的使用寿命,从而降低了成本,使Inconel718合金在高温极端工况下的应用更为广泛。

参考文献

- [1] GHORBANPOUR S, DESHMUKH K, SAHU S, et al. Additive manufacturing of functionally graded Inconel718: effect of heat treatment and building orientation on microstructure and fatigue behavior[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2022, 306: 117573.
- [2] 刘红利,刘晓红,吉利,等. 高温氧化处理前后Inconel718高温合金摩擦学性能的探究[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(3): 274-282.
- [3] LIU H L, LIU X H, JI L, et al. Wide temperature range tribological property of Inconel718 high-temperature alloy[J]. Tribology, 2018, 38(3): 274-282.
- [4] FENG K, CHEN Y, DENG P S, et al. Improved high-temperature hardness and wear resistance of Inconel625 coatings fabricated by laser cladding[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 243: 82-91.
- [5] YU Y J, ZHOU J S, REN S F, et al. Tribological properties of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings at elevated temperatures[J]. Tribology International, 2016, 104: 321-327.
- [6] JIN G, CAI Z B, GUAN Y J, et al. High temperature wear performance of laser-clad FeNiCoAlCu high-entropy alloy coating[J]. Applied Surface Science, 2018, 445: 113-122.
- [7] 梁伟印,梁国星,董黎君,等. YG8硬质合金表面激光熔覆WC/TiC/Co涂层的组织及性能[J]. 金属热处理, 2021, 46(12): 168-174.
- [8] LIANG W Y, LIANG G X, DONG L J, et al. Microstructure and properties of laser clad WC/TiC/Co coating on YG8 cemented carbide surface[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(12): 168-174.
- [9] MAYRHOFER P H, STOIBER M. Thermal stability of superhard Ti-B-N coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 6148-6153.
- [10] 李志远,赵伟毅,聂登攀,等. TiN对Co基合金激光熔覆层组织与性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(7): 1657-1660.
- [11] LI Z Y, ZHAO W Y, NIE D P, et al. Effect of TiN on microstructure and properties Co-based alloy coating by laser cladding[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 22(7): 1657-1660.
- [12] 王永林. TiN涂层摩擦磨损性能及机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [13] WANG Y L. The research on the friction and wear properties of TiN coating and its mechanism[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
- [14] ZHANG S Y, LIU X B, ZHU Y, et al. Stellite3-Ti₃SiC₂-Cu composite coatings on IN718 by laser cladding towards improved wear and oxidation resistance[J]. Surface Coating Technology, 2022, 446: 128766.
- [15] LI X, ZHANG C H, ZHANG S, et al. Manufacturing of Ti₃SiC₂ lubricated Co-based alloy coatings using laser cladding technology[J]. Opt Laser Technol, 2019, 114: 209-215.
- [16] LIN D, QUAN X M. Effect of surface microtexturing on the tribological properties of TiB-TiC/Co-based coatings by laser cladding[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2023, 23: 1406-1415.
- [17] ARABI J R A, SHAMANLAN M, JABERZADEH M. Enhancement of wear resistance of ductile iron surface alloyed by stellite6[J]. Materials & Design, 2011, 32(4): 2028-2033.
- [18] 秦阳,闫华,高秋实,等. TC4表面激光熔覆原位合成Ti₃SiC₂/Ni基涂层的组织与耐磨性能[J]. 有色金属工程, 2019, 9(4): 34-40.
- [19] QIN Y, YAN H, GAO Q S, et al. Microstructure and wear resistance of *in-situ* synthesized Ti₃SiC₂/Ni-based coating by laser cladding on Titanium alloy[J]. Nonferrous Metals Engineering,

- 2019,9(4):34-40.
- [15] 黄本生,高钰泉,陈鹏,等. 高频感应熔覆 TiN/Co 涂层组织及性能研究[J]. 材料导报,2018,32(13): 2272-2277.
HUANG B S, GAO Y X, CHEN P, et al. Microstructural and mechanical properties of Co-based coating by high-frequency induction cladding [J]. Materials Report, 2018, 32 (13) : 2272-2277.
- [16] YU T, CHEN J, WEN Y M, et al. High temperature phase stability and wear behavior of laser clad Ta reinforced NiCrBSi coating[J]. Applied Surface Science,2021,547:149171.
- [17] DANG W T, REN S F, ZHOU J S, et al. Influence of Cu on the mechanical and tribological properties of Ti_3SiC_2 [J]. Ceramics International,2016,42(8):9972-9980.
- [18] JORDANOVOVÁ V, LOSERTO VÁ M, ŠTENČEK M, et al. Microstructure and properties of nanostructured coating on Ti6Al4V[J]. Materials, 2020,13(3):708.
- [19] 刘一帆. 304 不锈钢激光熔覆 FeCoCrNi 系高熵合金涂层的组织及性能[D]. 长沙:中南林业科技大学,2022.
LIU Y F. The Microstructure and performance of FeCoCrNi high-entropy alloy coatings on SUS304 by laser cladding [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2022.
- [20] LI J N, CHEN C Z, WANG D G, Surface modification of Titanium alloy with laser cladding RE oxides reinforced Ti_3Al -matrix composites[J]. Composites Part B, 2012,43(3):1207-1212.
- [21] 祝杨,庄宿国,刘秀波,等. Ti6Al4V 合金激光熔覆 Ti_3SiC_2 增强 Ni60 复合涂层组织与摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2021, 41 (3):414-422.
ZHU Y, ZUANG S G, LIU X B, et al. Microstructure and tribological properties of Ti_3SiC_2 enhanced Ni60 composite coatings on Ti_6Al_4V alloy by laser cladding[J]. Tribology, 2021, 41(3): 414-422.
- [22] 李青宇,李涤尘,张航,等. 激光熔覆沉积成形 NbMoTaTi 难熔高熵合金的组织与强度研究[J]. 航空制造技术,2018,61(10): 61-67.
LI Q Y, LI D C, ZHANG H, et al. Study on structure and strength of NbMoTaTi refractory high entropy alloy fabricated by laser cladding deposition[J]. Aeronautical Manufacturing Technology,2018,61(10):61-67.
- [23] CUI Y, SHEN J Q, SUNUSI M M, et al. Wear resistance of Fe-CoCrNiMnAl_x high-entropy alloy coatings at high temperature [J]. Applied Surface Science,2020,512:145736.
- [24] ZHANG X D, JIE X H, ZHANG L Y, et al. Improving the high-temperature oxidation resistance of H13 steel by laser cladding with a WC/Co-Cr alloy coating [J]. AntiCorros Methods Mater,2016,63(3):171-176.
- [25] SIDHU B S, PRAKASH S. High-temperature oxidation behavior of NiCrAlY bond coats and stellite-6 plasma-sprayed coatings [J]. Oxid Met,2005,63(3):241-259.
- [26] KEMDEHOUNDIA M, DINHUT J F, GROSSEAU J L, et al. High temperature oxidation of Ni70Cr30 alloy: determination of oxidation kinetics and stress evolution in chromia layers by raman spectroscopy[J]. Mater Sci Eng A, 2006,435:666-671.
- [27] 何珊珊. 不锈钢表面激光熔覆 Co 基金属复合涂层的组织及性能的研究[D]. 上海:上海工程技术大学,2019.
HE S S. Microstructure and properties of Co-based alloy composite coating on stainless steel surface by laser cladding[D]. Shanghai: Shanghai University of Engineering Science,2019.
- 基金项目:**国家自然科学基金(52075559,12202507);湖南省重点研发计划项目(2022GK2030)。
收稿日期:2023-09-25;**修订日期:**2023-12-10
通讯作者:刘秀波(1968—),男,教授,博士,主要研究方向为材料表面工程与摩擦学、激光加工,联系地址:湖南省长沙市韶山南路498号中南林业科技大学材料表界面科学与技术湖南省重点实验室(410004),Email: liuxiubosz@163.com

(本文责编:张宝玲)

引用格式: 和玉光, 郝思嘉, 田俊鹏, 等. PBAT 含量对 PLA 基可降解共混切片及复合熔喷非织造布性能的影响[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 82-89.

HE Yuguang, HAO Sijia, TIAN Junpeng, et al. Effect of PBAT content on performance of PLA based degradable blend slice and composite meltblown nonwovens[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 82-89.

PBAT 含量对 PLA 基可降解共混切片及复合熔喷非织造布性能的影响

Effect of PBAT content on performance of PLA based degradable blend slice and composite meltblown nonwovens

和玉光¹, 郝思嘉^{1,2}, 田俊鹏², 杨程^{1,2*}

(1 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095;

2 北京石墨烯技术研究院有限公司, 北京 100094)

HE Yuguang¹, HAO Sijia^{1,2}, TIAN Junpeng², YANG Cheng^{1,2*}

(1 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095,

China; 2 Beijing Institute of Graphene Technology,

Beijing 100094, China)

摘要:以聚乳酸(PLA)为基体, 聚己二酸-对苯二甲酸-丁二酯(PBAT)为增韧剂, 聚乙二醇(PEG)为增塑增容剂, 利用双螺杆造粒机, 通过熔融共混的方法制备了不同 PBAT 含量的 PLA/PBAT/PEG 共混切片, 并对共混切片的熔融指数、热稳定性、脆断截面的微观形貌进行了分析, 结果表明: PEG 对 PLA/PBAT 复合基体增塑增容效果良好, 使得 PBAT 可均匀分散在 PLA 基体中, 呈现出典型的“海岛”结构, 提高了 PLA 基体的韧性。利用往复式熔喷机, 制备了 PLA/PBAT/PEG 复合熔喷非织造布。通过同步热分析仪、扫描电镜、电子万能试验机研究了 PBAT 含量对复合熔喷非织造布的热性能、微观结构和力学性能的影响。拉伸测试结果表明, 适量的 PBAT 与 PEG 可以对 PLA 基复合熔喷非织造布起到协同增强增韧的作用, 其中 PLA-3 (PBAT 在 PLA/PBAT 复合基体中的质量分数为 3%) 复合熔喷非织造布与同工艺纯 PLA 熔喷非织造布相比, 横向断裂强度提高 48.8%, 纵向断裂强度提高 28.7%, 横纵向断裂伸长率均提高一倍以上。

关键词: PLA; PBAT; 熔喷非织造布; 增强增韧

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.001080

中图分类号: TS171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0082-08

Abstract: Taking polylactic acid (PLA) as matrix, poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) as toughening agent and polyethylene glycol (PEG) as plasticizer and compatibilizer, PLA/PBAT/PEG blends with different PBAT contents were prepared by melt-blending method using twin-screw granulator, and the melt index, thermal stability and brittle fracture section morphology of the blended slices were analyzed. The results show that PEG has a good plasticizing and capacitating effect on PLA/PBAT composite matrix, which makes PBAT uniformly dispersed in PLA matrix, showing a typical "island" structure and improving the toughness of PLA matrix. The PLA/PBAT/PEG composite meltblown nonwovens were fabricated by a reciprocating meltblown machine. The effects of PBAT content on the thermal properties, microstructure and mechanical properties of composite meltblown nonwovens were investigated by synchronous thermal analyzer, scanning electron microscopy and electronic universal testing machine. The tensile test results show that proper amount of PBAT and PEG can play a synergistic role in strengthening and toughening PLA-based composite meltblown nonwovens. Compared with pure PLA meltblown nonwovens fabricated by identical process, the PLA-3 (mass fraction of PBAT in PLA/PBAT composite matrix is 3%) meltblown nonwovens displays a 48.8% increment in transverse breaking strength and a 28.7% reinforcement in longitudinal breaking strength, meanwhile the transverse and

longitudinal breaking elongation shows an improvement higher than two-fold.

Key words: PLA; PBAT; meltblown nonwoven; reinforcing and toughening

熔喷非织造布(简称熔喷布)是通过螺杆挤出机将高分子聚合物切片熔融,再经高温热气流牵伸形成纤维,最后经过纤维自黏合作用在接收网帘上形成的纤维网,可广泛应用于个人防护、生物医疗、环境净化等领域^[1-2]。但传统熔喷布多采用聚丙烯(PP)等不可降解高分子材料加工而成,丢弃后会给自然环境带来严重且持久的“白色污染”问题^[3-4]。因此开发可降解熔喷布具有重要应用价值。

聚乳酸(PLA)是目前被广泛研究的一种生物基聚酯材料,PLA 制品在使用后,可经堆肥降解成易被植物吸收利用的 CO₂ 和 H₂O 等小分子。因其来源绿色,同时还具有生物降解性,而被称为“双绿色”高分子材料^[5-6]。PLA 还具有良好的力学强度、易加工特性和生物相容性,被认为是制备可降解熔喷布的理想材料之一^[7]。Müller 等^[8]最早阐述了开发可降解熔喷布的优点,认为 PLA 具有替代 PP 制备熔喷布的潜力。渠叶红等^[9]通过优化熔喷工艺参数研制出过滤性能良好的 PLA 熔喷布。但研究发现 PLA 熔喷布普遍存在纤维质脆和纤维间黏结性不好等问题,导致了 PLA 熔喷布力学性能不佳,这在一定程度上限制了它的工业推广应用^[10-11]。近年来,研究人员在增强增韧 PLA 纤维方面开展了大量研究。李旭明等^[12]采用聚酰胺(PA)作为增韧剂,提高了 PLA/PA 共混纤维的拉伸性能。同一课题组还以 PP 作为增韧剂,制备了取向度、断裂强度和断裂伸长率均得到有效提高的 PLA/PP 共混纤维^[13]。于斌课题组以高流动性热塑性聚氨酯(TPU)作为 PLA 的增韧材料,结果表明,PLA 与 TPU 为不相容体系,但 TPU 在一定含量范围内,PLA/TPU 共混切片具有良好的熔喷加工性,PLA/TPU 复合熔喷布与纯 PLA 熔喷布相比,表现出更高的强度和拉伸韧性^[14]。还有研究人员利用聚对苯二甲酸乙二醇酯^[15]、丙烯酸弹性体^[16]、聚酰胺 11^[17]等材料开展了改性 PLA 制备复合纤维的研究。以上研究均表明,采用高分子聚合物与 PLA 共混来增强增韧 PLA 纤维是一种可行的途径。但上述增韧剂都属于难降解或不可生物降解材料,最终制得的复合纤维属于部分可降解材料,没有从根本上解决环境污染问题。

聚己二酸-对苯二甲酸-丁二酯(PBAT)是一种柔性聚酯材料,具有较高的热稳定性,是增韧 PLA 比较理想的可降解材料^[18-19]。目前,PBAT 增韧 PLA 的研究大多集中在成膜和模塑等方面^[20-22],用来制备 PLA/PBAT 共混纤维和熔喷布的研究还比较少,这

是因为制备纤维材料对共混基体的相容性具有更高的要求。研究表明,可以通过添加聚合物增塑增容剂来降低共混体系中的界面张力,提高基体相容性,减少纤维粗化率^[23]。聚乙二醇(PEG)是一种无毒且生物相容性良好的增塑增容剂,在化妆品、制药和食品加工等行业应用广泛。有研究表明适量的 PEG 可以提高 PLA/PBAT 基体的相容性,起到增强增韧的效果^[24]。根据“相似相溶”原则,PEG 和 PLA 具有相近的溶度参数,理论上两者具有良好相容性,但也受到 PEG 添加量和分子量的影响^[25]。董玉佳等^[26]研究了不同分子量的 PEG 对 PLA 基体性能的影响,证实 PEG-2000 与 PLA 基体相容性良好,并可以提高 PLA 分子链的运动能力,使 PLA 在熔喷过程中更易于纤维化。李冲等^[27]研究了 PEG 作为增容剂对 PLA/PBAT 复合材料的影响,结果表明 PEG 提高了基体相容性,与纯 PLA 相比,PLA/PBAT 共混物的拉伸强度和断裂伸长率均得到提高。

本工作选用可降解材料 PBAT 作为增韧剂。为了提高 PLA/PBAT 复合材料的可纺性,结合本课题组前期研究,同时考虑到小分子量增塑剂迁移会降低制品稳定性以及过量增塑剂会降低制品最高使用温度,选择添加适当含量且分子量为 2000 的 PEG 作为增塑增容剂。通过熔融共混的方法制备了不同 PBAT 含量的 PLA/PBAT/PEG 混合切片,分析对比了 PBAT 含量对 PLA 基体性能的影响,利用往复式熔喷机成功制备出可完全生物降解同时力学性能良好的 PLA/PBAT/PEG 复合熔喷布。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

PLA,牌号为 6252D,美国 Natureworks 公司;PBAT,牌号为 C1200,德国 BASF 公司;PEG(AR),分子量为 2000,无锡市亚泰联合化工有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 PLA/PBAT/PEG 共混切片的制备

PLA 和 PBAT 切片在 80 °C 下干燥 4 h,然后将 PLA, PBAT 和 PEG 按不同质量比(100/0/3, 99/1/3, 97/3/3, 95/5/3, 93/7/3, 90/10/3)在高速搅拌机中混合均匀,用双螺杆挤出机挤出造粒,螺杆温区在 120~180 °C 之间,制得 PLA/PBAT/PEG 共混切片,分别记为 PLA-0, PLA-1, PLA-3, PLA-5, PLA-7 和 PLA-10。

作为对比,在相同工艺下对纯PLA切片进行挤出造粒。

1.2.2 PLA/PBAT/PEG熔喷布的制备

利用往复接收式熔喷机对上述PLA切片以及PLA/PBAT/PEG共混切片进行熔喷实验,熔喷工艺温区为180~250℃。通过调节熔体流量,制备出相同面密度的PLA/PBAT/PEG复合熔喷布。

1.3 性能测试

1.3.1 熔融指数测试

参照GB/T 3682—2018《塑料 热塑性塑料熔体质量流动速率(MFR)和熔体体积流动速率(MVR)的测定》,结合实际熔喷工艺,使用熔体流动速率仪测试切片MFR值。测试温度为225℃,负载为2.16 kg。

1.3.2 SEM测试

利用扫描电子显微镜观察切片脆断后的断口形貌和熔喷布纤维表观形貌,并采用Nano Measurer软件对断口分散相粒径和纤维直径进行统计。

1.3.3 热性能测试

利用同步热分析仪进行PLA/PBAT/PEG共混切片的热重和复合熔喷布DSC测试。升温速率为10℃/min,N₂流速为40 mL/min,热重测试温度范围为25~600℃,DSC测试温度范围为25~225℃。分析DSC测试结果得到玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_c)、熔融温度(T_m)。

按式(1)计算样品的结晶度 α ^[26,28]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m(st)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为样品的熔融热焓; ΔH_c 为样品的冷结晶焓; $\Delta H_m(st)$ 为PLA完全结晶时的熔融热焓,其值为93.7 J/g; ω 为共混材料中PLA的质量分数。

1.3.4 断裂强力和断裂伸长率的测定

熔喷布的拉伸性能按照GB/T 24218.3—2010《纺织品 非织造布试验方法 第3部分:断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》规定的方法采用电子万能试验机进行测试。测试条件:环境温度25℃,试样尺寸为5 cm×28 cm,有效测试面积5 cm×20 cm,拉伸速度为100 mm/min。

2 结果与分析

2.1 PLA/PBAT/PEG共混切片的热性能分析

研究表明较高的MFR值有利于产生更细更均匀的纤维^[29]。根据本研究的熔喷工艺温度,测试了各种切片在225℃下的MFR值,结果如图1所示。PLA的MFR值为97.5 g/10 min,由于PLA主链上含有手性碳原子和极性酯基,酯基上的活泼氧原子易与相邻分

子链的氢原子形成氢键,含有的甲基侧基使分子链的截面变大,同时还存在空间位阻效应,这些因素都不同程度地阻碍了PLA分子链段的运动,导致熔体黏度较大^[30-32]。作为增韧剂的PBAT具有较长的分子链段,主链上含有大量单键,单键内旋转导致PBAT分子链呈蜷曲构象,增加了分子链间的缠结,所以PBAT熔体的流动性也较差,MFR值只有16.3 g/10 min。因此利用PBAT增韧PLA基体同时不降低共混切片的可纺性,需要添加合适的增塑剂来提高基体流动性^[33]。由测试数据可知,PLA-0切片的MFR值为196.8 g/10 min,与纯PLA切片相比,提高了101.8%,证明PEG对PLA基体起到了良好的增塑作用。这是因为PEG的加入可以削弱PLA分子链之间的作用力,提高PLA分子链段的运动能力^[27]。随着PBAT含量的增加,共混切片的MFR值逐渐减小,这是因为PBAT分子链与PLA分子链之间会逐渐形成相互缠结的三维网络结构,束缚了分子链的运动,使得熔体黏度逐渐增大。通过测试切片MFR值,可以了解不同含量增韧剂和一定量增塑剂对PLA基体的共同影响,对制定合适的熔喷工艺以提高复合熔喷布的性能具有指导作用。

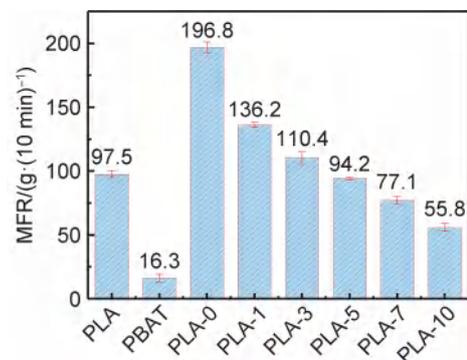


图1 PLA/PBAT/PEG共混切片的熔体质量流动速率

Fig. 1 MFR of PLA/PBAT/PEG blends

PLA/PBAT/PEG共混切片的热重分析结果如图2所示。纯PLA切片在323℃开始出现明显的热失重,而PBAT和PEG在339℃左右才开始出现明显热失重,PBAT和PEG对应的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ 和 $T_{95\%}$ (表示质量损失5%,50%,95%时对应的温度)均高于纯PLA切片的相应热失重温度,说明PBAT和PEG比纯PLA切片有更好的热稳定性。另外,PLA/PBAT/PEG共混切片与纯PLA切片相比, $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 所对应的温度基本相等,随着PBAT含量的增加,共混切片 $T_{95\%}$ 有明显的增大趋势,这说明在共混切片中PLA基体先出现热分解失重,然后PBAT和PEG才逐渐开始分解。PLA/PBAT/PEG共混切片与纯PLA切片初

始热失重温度基本相等并且均高于熔喷工艺所选温度,因此可以在相同熔喷温度参数下进行熔喷实验,对保持熔喷工艺一致性具有重要作用。

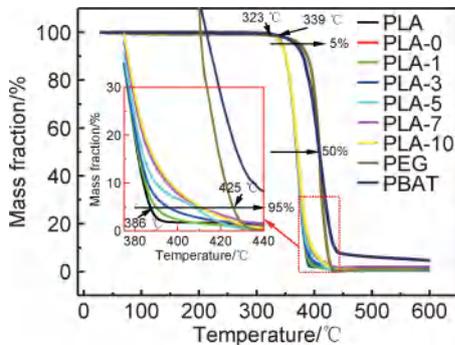


图 2 PLA/PBAT/PEG 共混切片的热失重曲线

Fig. 2 Thermogravimetric curves of PLA/PBAT/PEG blends

2.2 PLA/PBAT/PEG 共混切片的断面形貌分析

通过 SEM 图像对 PLA/PBAT/PEG 共混切片的脆断截面分析,研究了 PBAT 相在 PLA 基体中的分散情况以及两相的相容性,如图 3 所示。图 3(a)显示纯 PLA 切片断面比较平滑,其在受外力作用发生断裂时表现出典型的脆性断裂,这是由 PLA 分子链刚性较大

导致的^[26]。图 3(b)显示 PLA-0 共混切片断面光滑,也属于典型的脆性断裂,未出现相分离现象,这说明 PLA 与 PEG 有良好的相容性。从图 3(c),(d)可以看到,PLA-1 切片断面相对比较平滑,同时出现一些分布均匀的丝状“斑点”,PLA-3 切片断面粗糙度逐渐增加。图 3(e)~(g)表明,随着 PBAT 含量的增加,共混切片断面形成典型的“海岛”结构,PBAT 分散相平均粒径尺寸 d_{av} 也明显增大,由 PLA-5 切片中的 $0.23 \mu\text{m}$ 增加到 PLA-10 切片中的 $0.50 \mu\text{m}$,PLA-10 切片断面还出现明显的相分离,形成了大量空穴,同时断面褶皱也明显增加,断面开始出现韧性断裂特征^[34-35]。有研究表明 PBAT 作为增韧剂,能否起到良好的增韧效果,取决于 PBAT 与 PLA 基体的结合强度以及 PBAT 在 PLA 基体中的分散程度^[36]。通过 SEM 图像分析可知,PEG 与 PLA 基体相容性良好,适量的 PBAT 可以在 PLA 基体中均匀分散,在熔喷成纤过程中 PBAT 相可能起到异相成核的作用,使得 PLA 基共混纤维的韧性提高,以增加纤维间的结合强度。另外 PEG 与 PLA 和 PBAT 相之间存在大量氢键,一定程度上可以提高两相界面结合强度。但当 PBAT 含量过高时,PBAT 分散相粒径变大,会与 PLA 基体出现相分离,两相相容性变差。

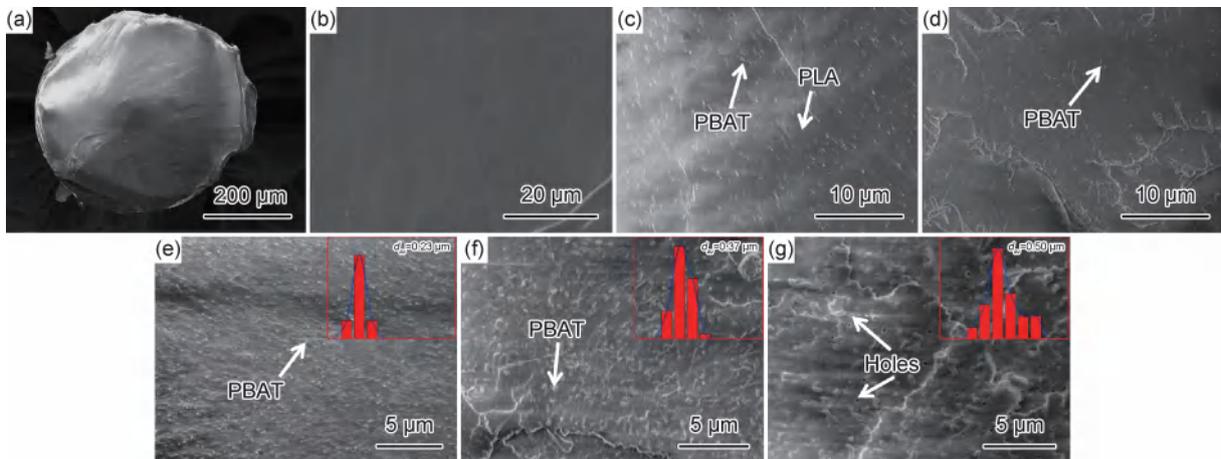


图 3 PLA/PBAT/PEG 共混切片的断面 SEM 图像

(a)PLA;(b)PLA-0;(c)PLA-1;(d)PLA-3;(e)PLA-5;(f)PLA-7;(g)PLA-10

Fig. 3 Cross-sectional SEM images of PLA/PBAT/PEG blends

(a)PLA;(b)PLA-0;(c)PLA-1;(d)PLA-3;(e)PLA-5;(f)PLA-7;(g)PLA-10

2.3 PLA/PBAT/PEG 复合熔喷布的热性能分析

图 4 为 PLA/PBAT/PEG 复合熔喷布的 DSC 曲线,表 1 列举了 PLA/PBAT/PEG 复合熔喷布的热性能参数。通过数据分析可以发现,纯 PLA 熔喷布的 T_g 为 62.4°C , T_c 为 108.7°C , T_m 为 159.8°C 。PLA-0 熔喷布与纯 PLA 熔喷布相比, T_g 和 T_c 显著降低,证明添加 PEG 后,削弱了 PLA 分子链间的相互作用力,提高了 PLA 链段运动能力。PLA-1 熔喷布与 PLA-0 熔喷布

相比, T_c 明显减小,而 PLA-3 熔喷布与 PLA-1 熔喷布相比, T_g , T_c 和 T_m 都进一步降低,说明体系相容性进一步提高。这可能是经过高温熔融共混,部分 PEG, PBAT 与 PLA 之间发生新的酯化反应和酯交换反应,提高了部分链段的柔顺性,增加了分子链的自由体积,从而降低了复合材料的 T_c 和 T_m ^[37]。但随着 PBAT 含量的增加,PBAT 分子链与 PLA 分子链间的缠结程度加大,分子链段运动被束缚,使得 PLA-5 熔喷布和

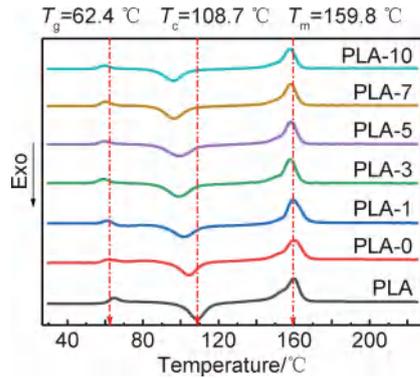


图4 PLA/PBAT/PEG复合熔喷布的DSC曲线
Fig. 4 DSC curves of PLA/PBAT/PEG composite meltblown nonwovens

表1 PLA/PBAT/PEG复合熔喷布的热性能参数

Table 1 Thermal performance of PLA/PBAT/PEG composite meltblown nonwovens

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\alpha/\%$
PLA	62.4	108.7	159.8	27.11	28.75	1.64	1.75
PLA-0	59.3	104.8	159.3	24.10	28.11	4.01	4.41
PLA-1	59.3	101.8	159.2	23.52	26.34	2.82	3.13
PLA-3	56.6	98.9	158.0	22.11	23.68	1.57	1.78
PLA-5	57.2	99.2	158.4	19.38	21.38	2.00	2.31
PLA-7	57.6	96.6	158.2	15.56	19.05	3.49	4.13
PLA-10	56.7	96.1	157.8	14.60	18.89	4.29	5.24

2.4 PLA/PBAT/PEG复合熔喷布的微观形貌及纤维直径分布

图5给出了PLA/PBAT/PEG复合熔喷布的微观形貌及纤维直径分布。可以看到,PLA/PBAT/PEG复合熔喷布具有纤维相互缠结而形成的三维网状多孔结构。由图5(h)可知,纯PBAT熔喷布中的纤维更粗,更容易粘连在一起。这是因为PBAT较低的MFR值产生了更粗的纤维,较低的熔融温度和较宽的熔程,使得PBAT纤维在熔喷过程中更容易发生粘连和缠结。由图5(a)可知,纯PLA熔喷布中纤维分布均匀,但纤维平均直径较大,同时纤维间的黏合性较差。图5(b)中的PLA-0熔喷纤维与其他复合熔喷纤维相比,纤维平均直径较小且分布均匀,这得益于PLA-0熔体具有较高的MFR值,利于成纤。图5(c),5(d)显示,PLA-1熔喷布和PLA-3熔喷布中的纤维平均直径略有增加,从局部放大图像可以看到PLA-3熔喷纤维搭接处融合程度显著增强,这得益于共混纤维表面的PBAT相提高了纤维间的黏合性。随着PBAT含量的增加,PLA-5熔喷布中开始出现粗大纤维和细小纤维,如图5(e)所示,说明纤维开始出现分化,这可能是纤维在热风牵伸过程中出现界面脱粘,发生微观相分离导致的。图5(f)表明PLA-7熔喷布

PLA-7熔喷布的 T_g 和 T_c 略有增加。PLA-10熔喷布的 T_g , T_c , T_m 降低,可能是因为随着PBAT含量的增多,熔体黏度增大,在螺杆剪切力和热风牵伸共同作用下,PBAT出现部分热裂解,产生PBA柔性链段,提高了局部共混链段的运动能力。纯PLA熔喷布和复合熔喷布的结晶度都较低,是由于PLA分子链主链结构对称性和规整性较低,而熔喷过程又属于快速降温过程,所以在热力学和动力学两方面都不利于PLA基体结晶。通过对纯PLA熔喷布和复合熔喷布的DSC数据分析,表明PEG对PLA基体起到良好的增塑效果,适量PBAT和PEG可以协同提高PLA分子链段的运动能力。

中出现纤维团聚形成“熔滴”,这与熔喷过程中纤维抖动会加剧分化纤维间的团聚有关^[38-39]。图5(g)中PLA-10熔喷布开始出现纤维断头,这是PBAT相与PLA基体相分离程度加大导致的结果^[20,40],因为在热风高速牵伸过程中,PLA与PBAT出现相分离,因两相之间表面张力的差异,导致在气流扰动作用下,在熔体表面产生挤压和凸起,导致大量共混纤维出现断裂^[41]。

2.5 PLA/PBAT/PEG复合熔喷布的拉伸性能分析

图6为PLA/PBAT/PEG复合熔喷布的拉伸性能测试数据,包括横向(成布方向)和纵向(垂直于成布方向)的断裂强力与断裂伸长率。熔喷布的横纵向断裂强力主要受纤维强度和纤维间结合强度两方面影响,并表现出各向异性^[42]。由图6(a),(b)可知,PLA-0熔喷布与纯PLA熔喷布对比,横纵向断裂强力均显著提高,但横纵向断裂伸长率均减小,这主要与纤维平均直径较小且缠结紧密有关,此外,结合复合熔喷布DSC数据可知,PEG的添加提高了PLA分子链段的运动能力,因此在熔喷冷却过程中PLA分子链排列趋于紧密,从而提高了PLA基体的结晶度,也提高了PLA共混纤维的强度,但也使得共混纤维变脆。而随着PBAT含量的增加,PLA/PBAT/PEG复合熔喷布

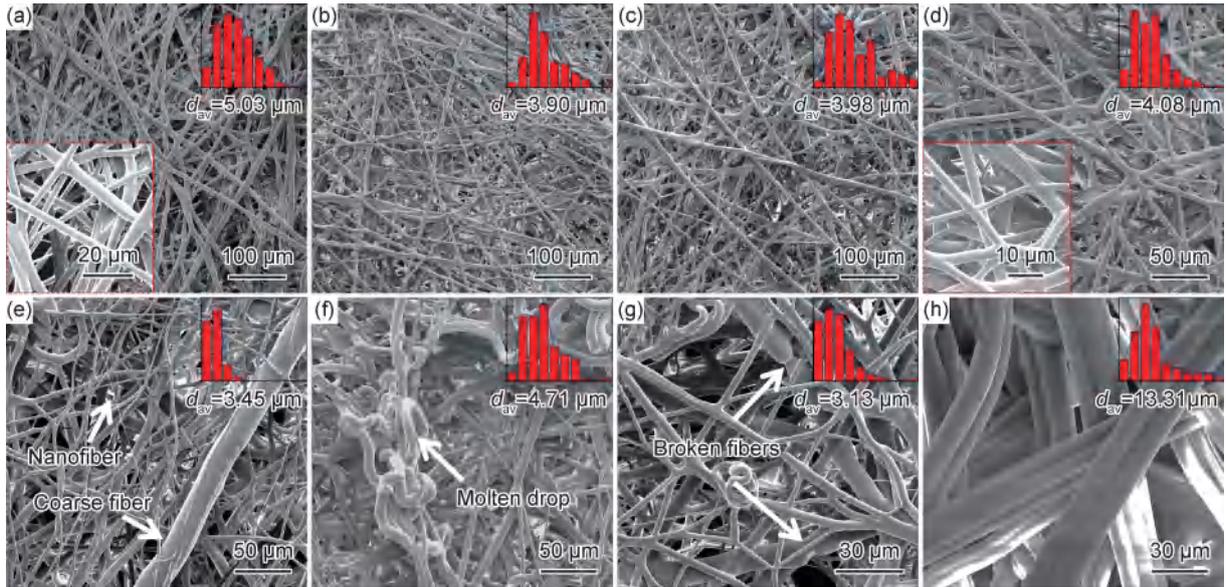


图 5 PLA/PBAT/PEG 复合熔喷布的表现形貌及纤维直径分布

(a)PLA;(b)PLA-0;(c)PLA-1;(d)PLA-3;(e)PLA-5;(f)PLA-7;(g)PLA-10;(h)PBAT

Fig. 5 Surface morphologies and fiber diameter distributions of PLA/PBAT/PEG composite meltblown nonwovens

(a)PLA;(b)PLA-0;(c)PLA-1;(d)PLA-3;(e)PLA-5;(f)PLA-7;(g)PLA-10;(h)PBAT

的横纵向断裂强力均呈现先增加后减小的趋势,这是添加 PBAT 会降低共混纤维的强度、提高纤维的韧性、增加纤维间的结合强度共同作用的结果。在 PBAT 含量较低时,共混纤维强度下降较小而纤维间结合强度提高,此时横纵向断裂强力逐渐增加。其中,PLA-3 熔喷布与纯 PLA 熔喷布相比,横向断裂强力提高 48.8%,纵向断裂强力提高 28.7%。由于 PLA-5 熔喷布中纤维开始出现分化,细小纤维和粗大纤维显著增多,而粗大纤维在纤维方向上有利于提高熔喷布纵向断裂强力,所以 PLA-5 熔喷布与 PLA-3 熔

喷布相比,出现横向断裂强力减小,纵向断裂强力增大的现象。综合对比横纵向断裂强力,PLA-3 熔喷布比 PLA-5 熔喷布更具有实际应用价值。而 PBAT 含量较高时,纤维强度下降明显,同时复合熔喷布内部开始出现缺陷,PLA-7 熔喷布中的“熔滴”和 PLA-10 熔喷布中的纤维断头,都会使熔喷布在拉伸过程中形成应力集中,所以横纵向断裂强力都出现下降。随着 PBAT 含量的增加,复合熔喷布横纵向断裂伸长率均呈现逐渐递增的趋势,这是 PBAT 提高了共混纤维间黏合强度的结果。

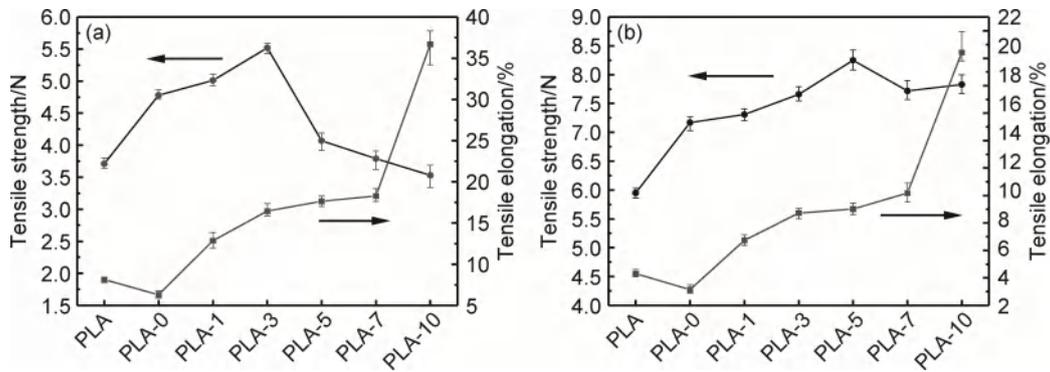


图 6 PLA/PBAT/PEG 复合熔喷布的拉伸性能 (a)横向;(b)纵向

Fig. 6 Tensile properties of PLA and multiple composite meltblown nonwovens (a)transverse;(b)longitudinal

3 结论

(1)PEG 对 PLA 基体可以起到良好的增塑效果,并可以提高 PBAT 与 PLA 基体的相容性,从而提高

PLA/PBAT/PEG 共混切片的可纺性。

(2)通过添加适量 PBAT 增加 PLA 基体的韧性,同时利用 PBAT 良好的自黏合特性来提高共混纤维间的结合强度,这有利于解决 PLA 基熔喷布因纤维质

脆且纤维间黏合性较差导致拉伸强度低和容易脱粘的问题。

(3) 适量 PBAT 和一定量 PEG 可以对 PLA 基复合熔喷布起到协同增强增韧的效果。PLA-3 复合熔喷布与纯 PLA 熔喷布相比, 横向断裂强力提高 48.8%, 纵向断裂强力提高 28.7%, 横纵向断裂伸长率均提高一倍以上。

参考文献

- [1] 杨佩琴. 聚乳酸纺熔非织造布的开发及应用前景[J]. 纺织导报, 2021(11):76-78.
YANG P Q. Development and application prospects of polylactic acid spunmelt nonwovens[J]. China Textile Leader, 2021(11):76-78.
- [2] 朱斐超, 张宇静, 张强, 等. 聚乳酸基生物可降解熔喷非织造材料的研究进展与展望[J]. 纺织学报, 2022, 43(1):49-57.
ZHU F C, ZHANG Y J, ZHANG Q, et al. Research progress and prospect on biodegradable polylactic acid-based melt-blown nonwovens[J]. Journal of Textile Research, 2022, 43(1):49-57.
- [3] DENG W, SUN Y J, YAO X X, et al. Masks for COVID-19[J]. Advanced Science, 2022, 9(3):2102189.
- [4] 陈海明, 董侠, 赵莹, 等. 废弃一次性医用口罩的回收利用与化学升级再造[J]. 高分子学报, 2020, 51(12):1295-1306.
CHEN H M, DONG X, ZHAO Y, et al. Recycling and chemical upcycling of waste disposable medical masks [J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(12):1295-1306.
- [5] BALLA E, DANIILIDIS V, KARLIOTI G, et al. Poly (lactic acid) : a versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties-from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications[J]. Polymers, 2021, 13(11):1822.
- [6] ZHANG C T, SUN J X, LV S, et al. Poly(lactic acid)/artificially cultured diatom frustules nanofibrous membranes with fast and controllable degradation rates for air filtration[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5:1221-1232.
- [7] LIU Y, CHENG B W, CHENG G X, et al. Development and filtration performance of polylactic acid meltblowns [J]. Textile Research Journal, 2015, 80(9):771-779.
- [8] MÜLLER D H, KROBJIŁOWSKI A. Meltblown fabrics from biodegradable polymers [J]. International Nonwovens Journal, 2001, 10(1):11-13.
- [9] 渠叶红, 柯勤飞, 靳向煜, 等. 熔喷聚乳酸非织造材料工艺与过滤性能研究[J]. 产业用纺织品, 2005, 23(5):19-22.
QU Y H, KE Q F, JIN X Y, et al. Study on the meltblown PLA nonwoven process and filtration property [J]. Technical Textiles, 2005, 23(5):19-22.
- [10] 魏泽昌, 蔡晨阳, 王兴, 等. 生物可降解高分子增韧聚乳酸的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(5):34-42.
WEI Z C, CAI C Y, WANG X, et al. Research progress on toughening polylactic acid by renewable and biodegradable polymers [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(5):34-42.
- [11] 程可为, 刘亚, 于雯, 等. 新型熔喷非织造材料研究进展[J]. 纺织导报, 2021(12):61-66.
CHEN K W, LIU Y, YU W, et al. Research progress of new meltblown nonwovens [J]. China Textile Leader, 2021(12):61-66.
- [12] 李旭明, 孙西超, 师利芬. 增强增韧聚乳酸纤维的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2017, 38(4):12-16.
LI X M, SUN X C, SHI L F. Preparation and properties of reinforcing and toughened polylactic acid fiber [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(4):12-16.
- [13] 李晓川, 瞿芊芊, 李旭明. 熔融纺聚乳酸/聚丙烯纤维的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2019, 40(3):8-12.
LI X C, QU Q Q, LI X M. Preparation and properties of polylactic acid /polypropylene blend fiber by melt spinning [J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(3):8-12.
- [14] RAHMAN M O, 朱斐超, 杨潇东, 等. 热塑性聚氨酯增韧聚乳酸及其熔喷非织造材料研究[J]. 丝绸, 2021, 58(10):28-35.
RAHMAN M O, ZHU F C, YANG X D, et al. Study on toughened polylactic acid and its meltblown nonwovens by thermoplastic polyurethane [J]. Journal of Silk, 2021, 58(10):28-35.
- [15] MAYOUF I, GUESSOUM M, RAHEM Z, et al. Structural, thermo-mechanical and morphological properties of composites made with poly (lactic acid) and poly (ethylene terephthalate) fibers without compatibilizer [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2022, 36(22):2381-2403.
- [16] LI H, ZHANG H, HU J J, et al. Facile preparation of hydrophobic PLA/PBE micro-nanofiber fabrics via the melt-blown process for high-efficacy oil/water separation [J]. Polymers, 2022, 14(9):1667.
- [17] ZHU F C, YU B, SU J J, et al. Study on PLA/PA11 bio-based toughening melt-blown nonwovens [J]. AUTEX Research Journal, 2020, 20(1):24-31.
- [18] 余洁, 韩建, 朱斐超, 等. 可全生物降解 PLA/PBAT/PHBV 共混材料的结构与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(8):1608-1614.
YU J, HAN J, ZHU F C, et al. Structures and properties of fully biodegradable PLA/PBAT/PHBV blends [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(8):1608-1614.
- [19] 王鑫, 石敏, 余晓磊, 等. 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混改性聚乳酸(PLA)高性能全生物降解复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(6):1897-1909.
WANG X, SHI M, YU X L, et al. High performance and fully biodegradable poly (lactic acid) (PLA) composites modified by poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) : a review [J]. Materials Reports, 2019, 33(6):1897-1909.
- [20] SIGNORI F, COLTELLI M B, BRONCO S. Thermal degradation of poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(1):74-82.
- [21] GIGANTE V, CANESI I, CINELLI P, et al. Rubber toughening of polylactic acid (PLA) with poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) : mechanical properties, fracture mechanics and analysis of ductile-to-brittle behavior while varying temperature and test speed [J]. European Polymer Journal, 2019, 115:

- 125-137.
- [22] SU S, DUHME M, KOPITZKY R. Uncompatibilized PBAT/PLA blends: manufacturability, miscibility and properties [J]. *Materials*, 2020, 13(21):4897.
- [23] BANERJI A, JIN K, MAHANTHAPPA M K, et al. Porous fibers templated by melt blowing co-continuous immiscible polymer blends[J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10:1196-1203.
- [24] 朱兴吉, 顾书英, 任杰, 等. PEG 对 PLA/Ecoflex 复合材料性能的影响[J]. *塑料工业*, 2007, 35(7):19-21.
ZHU X J, GU S Y, REN J, et al. Effect of PEG on property of poly(lactic acid)/Ecoflex blend [J]. *China Plastics Industry*, 2007, 35(7):19-21.
- [25] 郭建伟. PLA/PEG 复合材料性能及增塑机理的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2021.
GUO J W. Studies on properties and plasticization mechanism of PLA/PEG composites [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [26] 董玉佳, 刘高慧, 陈谢宇, 等. PEG 增韧聚乳酸熔喷非织造材料的制备与性能[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2022, 35(1):14-23.
DONG Y J, LIU G H, CHEN X Y, et al. Study on the preparation and properties of polyethylene glycol toughened polylactic acid melt-blown nonwovens[J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2022, 35(1):14-23.
- [27] 李冲, 何子伟, 吴颖岚, 等. 增容剂改性 PLA/PBAT 共混物的制备及性能研究[J]. *塑料工业*, 2018, 46(1):24-28.
LI C, HE Z W, WU Y L, et al. Preparation and properties of PLA/PBAT blends modified with compatibilizer[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(1):24-28.
- [28] CARBONELL-VERDU A, GARIA-GARCIA D, DOMINICI F, et al. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 91:248-259.
- [29] CHEN T, WANG X H, HUANG X B. Effects of Processing parameters on the fiber diameter of melt blown nonwoven fabrics [J]. *Textile Research Journal*, 2005, 75(1):76-80.
- [30] SAEIDLOU S, HUNEAULT M A, LI H B, et al. Poly(lactic acid) crystallization [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(12):1657-1677.
- [31] CHIENG B W, IBRAHIM N A, YUNUS W M Z W, et al. Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: effects of graphene nanoplatelets [J]. *Polymers*, 2014, 6(1):93-104.
- [32] ZHAO X P, HU H, WANG X, et al. Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review[J]. *RSC Advances*, 2020, 10:13316-13368.
- [33] LI R Y, WU L B, LI B G. Poly(L-lactide)/PEG-mb-PBAT blends with highly improved toughness and balanced performance [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 100:178-186.
- [34] 顾书英, 詹辉, 任杰. 聚乳酸/PBAT 共混物的制备及其性能研究[J]. *中国塑料*, 2006, 20(10):39-42.
GU S Y, ZHAN H, REN J. Preparation and properties of poly(lactic acid)/PBAT blend [J]. *China Plastics*, 2006, 20(10):39-42.
- [35] 颜颖达, 赵珊, 阳范文, 等. PLA/PBAT 共混体系的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(11):36-41.
YAN Y D, ZHAO S, YANG F W, et al. Preparation and properties of PLA/PBAT blends [J]. *Engineering Plastics application*, 2019, 47(11):36-41.
- [36] 邬昊杰, 赵佳旭, 吴智华. PBAT 及增容剂含量对 PLA/PBAT 共混物结构和性能的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2015, 32(2):5-9.
WU H J, ZHAO J X, WU Z H. Effects of contents of PBAT and compatibilizer on microstructure and properties of PLA/PBAT blends [J]. *China Synthetic Resin And Plastics*, 2015, 32(2):5-9.
- [37] 渠叶红, 柯勤飞. 熔喷聚乳酸非织造材料的研究进展[J]. *产业用纺织品*, 2003, 21(12):1-5.
QU Y H, KE Q F. The investigation progress on melt-blown polylactic acid nonwovens [J]. *Technical Textiles*, 2003, 21(12):1-5.
- [38] DENG N P, HE H S, YAN J, et al. One-step melt-blowing of multi-scale micro/nano fabric membrane for advanced air-filtration [J]. *Polymer*, 2019, 165:174-179.
- [39] JIA J J, XIE S, ZHANG C D. Airflow, fiber dynamic whipping, and final fiber diameter in flush sharp-die melt blowing with different air-slot widths [J]. *ACS Omega*, 2021, 6:30012-30018.
- [40] SOLTANI I, MACOSKO C W. Influence of rheology and surface properties on morphology of nanofibers derived from islands-in-the-sea meltblown nonwovens [J]. *Polymer*, 2018, 145:21-30.
- [41] HAN W, BHAT G S, WANG X. Investigation of nanofiber breakup in the melt-blowing process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(11):3150-3156.
- [42] FENG J Y. Preparation and properties of poly(lactic acid) fiber melt blown non-woven disordered mats [J]. *Materials Letters*, 2017, 189:180-183.

基金项目:中国航发北京航空材料研究院基金项目(KJGR210328)

收稿日期:2022-12-23;修订日期:2023-06-15

通讯作者:杨程(1978—),女,研究员,博士,主要从事功能复合材料研究,联系地址:北京市81信箱72分箱(100095),E-mail:chengyang_78@126.com

(本文责编:解宏)

引用格式: 王博伦, 王韬, 霍钟祺, 等. 聚碳酸酯挤压形变力学行为有限元模拟[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 90-99.
WANG Bolun, WANG Tao, HUO Zhongqi, et al. Finite element simulation on mechanical behavior of press-induced deformation of polycarbonate[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 90-99.

聚碳酸酯挤压形变力学行为 有限元模拟

Finite element simulation on mechanical
behavior of press-induced deformation
of polycarbonate

王博伦^{1,2}, 王 韬^{1,2*}, 霍钟祺^{1,2}, 孙琦伟^{1,2}, 李茂源³,
张 云³, 陈宇宏^{1,2}, 颜 悦^{1,2*}

(1 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 北京市先进
运载系统结构透明件工程技术研究中心, 北京 100095;
3 华中科技大学 材料成形与模具技术国家
重点实验室, 武汉 430074)

WANG Bolun^{1,2}, WANG Tao^{1,2*}, HUO Zhongqi^{1,2}, SUN Qiwei^{1,2},
LI Maoyuan³, ZHANG Yun³, CHEN Yuhong^{1,2}, YAN Yue^{1,2*}
(1 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095,
China; 2 Beijing Engineering Research Center of Advanced Structural
Transparencies for the Modern Traffic System, Beijing 100095, China;
3 State Key Laboratory of Material Processing and Die &
Mold Technology, Huazhong University of Science and
Technology, Wuhan 430074, China)

摘要: 采用有限元方法研究了聚碳酸酯在中应变率下挤压形变的力学行为。基于 DSGZ 本构模型, 开展聚碳酸酯圆柱单轴压缩形变有限元模拟, 对比模拟与实验结果, 计算模型预测准确度, 分析材料压缩形变后的多物理场分布, 验证模型对压缩力学响应预测的有效性。模拟聚碳酸酯平板在侧向受限挤压模式下的固态形变, 获得了制件的力学演变规律。结果显示, 单轴压缩模拟与实验应力-应变曲线吻合度高, DSGZ 模型可较为准确地预测压缩弹-塑性形变过程中的应力-应变关系。在圆柱单轴压缩形变与平板挤压形变模拟中, 材料整体变形均匀, 应力响应温度变化比响应应变率变化更敏感。模拟结果有效地反映了聚碳酸酯挤压形变力学特性, 可成为聚碳酸酯挤压形变工程实现的重要依据, 为材料强化及其在飞机座舱透明件中的应用提供有力支持。

关键词: 聚碳酸酯; 挤压形变; 本构模型; 有限元

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000646

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0090-10

Abstract: Mechanical behavior of press-induced deformation of polycarbonate at intermediate strain rates was studied by finite element method. Based on DSGZ constitutive model, polycarbonate cylindrical uniaxial compression finite element simulation was carried out. Effectiveness of the model for prediction of compressive mechanical response was verified by contrast of simulated and experimental results, calculation of prediction accuracy of model, and analyzation of multi-physics distribution in material after compressive deformation. Mechanical evolution rule of polycarbonate plates was obtained by simulation of the solid-state deformation in lateral restricted mode. The results show that simulated stress-strain curves is in good agreement with that acquired from experiment in the process of uniaxial compressive deformation, and stress-strain relationship in compressive elastic-plastic deformation can accurately

predicted by DSGZ model relatively. The overall deformation of material was uniform, and the sensitivity of stress response to temperature is higher than that of strain rate in cylindrical uniaxial compressive deformation and press-induced deformed simulation. Mechanical behavior of press-induced deformation of polycarbonate was reflected by simulated results, which can be an important basis for engineering realization of press-induced deformation of polycarbonate, and provide strong support for material strengthening and its application in aircraft cockpit transparencies.

Key words: polycarbonate; press-induced deformation; constitutive model; finite element

随着航空材料技术的发展,聚碳酸酯(polycarbonate, PC)因其轻质、高韧性等优点,加之良好的力学与光学性能,成为飞机座舱透明件的重要选材之一^[1-2]。在飞机结构中,座舱透明件的边缘需要与金属骨架相连接以保证整件的坚固稳定,因为材料匹配性和后期机械加工等潜在影响,该边缘连接区域成为透明件整体结构的薄弱位置^[3],这种边缘区域的“软弱”现象可能演变为失效破坏,增大飞行事故风险,是透明件服役中不容忽视的问题。因此,需要对强度低于航空有机玻璃、加工应力敏感的聚碳酸酯透明件在边缘区域进行补强处理,提高材料的拉伸、冲击等力学性能,以适应服役过程中动态/准静态承载的要求,保证飞行安全。

聚合物自增强是一种低成本、高效率,且对透明件边缘补强适用性好的力学强化手段,该方法的原理在于:利用聚碳酸酯自身易受外力作用而使分子链显著取向的结构及性能特点,对固态聚碳酸酯在一定应变率下进行挤压,使其产生塑性形变,进而引起分子链的有序取向,有效提升材料力学性能。Bouaksa 等^[4]针对聚碳酸酯等通道角挤压过程进行了实验与模拟研究,2D-WAXS 表征结果显示产生大形变的材料内部存在一定程度的分子链取向。本课题组^[5]开展了聚碳酸酯挤压形变的力学强化效果研究,结果显示形变后材料取向度明显增大,拉伸屈服强度、缺口冲击强度等力学性能显著提高。

事实上,基于自增强的有效性,认识聚碳酸酯受挤压产生大形变时的力学特性,可为聚碳酸酯形变实验的工艺选用,实现材料力学强化的目标提供重要理论支撑。近年以来,关于聚碳酸酯的形变力学行为受到广泛关注,研究者们基于不同角度提出了一些较为完善的本构模型,例如 Wang 等^[6]在不可逆热力学和连续损伤力学(CDM)的基础上,提出了一种基于损伤的黏弹-塑性本构模型,并将模型应用于到有限元分析中,在低于 0.2 s^{-1} 的应变率下模拟了聚碳酸酯单轴压缩大变形过程,观察到模型可在一定应变率和温度范围内描述材料的损伤演变;Miehe 等^[7]提出了一个基于塑性度量理论的无定形聚合物本构模型,发现在温度 $23\sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 以及应变率低于 0.1 s^{-1} 的范围内,该模型

可准确描述聚碳酸酯的压缩与拉伸大变形力学响应。值得注意的是,用以表征黏弹-塑性变形行为的 DSGZ 模型^[8]因可描述聚碳酸酯在多个温度与应变率下发生形变时的非线性弹性、屈服、应变软化以及应变硬化过程而受到关注, Dar 等^[9]验证了 DSGZ 模型适用于表征聚碳酸酯在高应变率不同温度下的压缩力学行为,李玉梅^[10]使用改进的 DSGZ 模型预测聚碳酸酯的低温和中温拉伸实验,结果表明实验曲线和模型曲线的一致性较好。

因此,为认识材料大形变力学行为,并进一步模拟聚碳酸酯受挤压后弹-塑性形变过程,推动聚合物自增强在聚碳酸酯透明件力学强化中的应用,本工作关注目前研究较少且与应用需求相符合的中应变率形变(由于低应变率下慢速、低效,高应变率下易造成材料破坏,中应变率代表有应用价值、且容易实现的形变速度范围),首先基于聚碳酸酯中应变率压缩实验结果,选择 DSGZ 本构模型,依据材料的应变率和温度响应进行数值拟合,再以 DSGZ 为材料属性的输入条件,在 ABAQUS 有限元软件中模拟单轴压缩变形过程,分析多物理场特征,验证模型的预测效果;第二,利用有限元模拟进一步研究聚碳酸酯平板制件的挤压形变,模拟受限挤压后材料沿一维长度方向产生固态流动的弹-塑性形变过程,预测制件不同时刻的变形状态,分析形变过程中应力、应变随温度与应变率的变化规律,为材料大形变的工程实现提供理论支持。

1 实验材料与方法

1.1 单轴压缩实验

实验原材料为 TEIJIN 公司的聚碳酸酯,牌号 L1250,密度为 1200 kg/m^3 (ASTM D792),熔融指数为 8.7 g/10 min (ASTM D1238, $300 \text{ }^\circ\text{C}/11.76 \text{ N}$)。首先对粒料进行干燥除湿处理,然后在 KraussMaffei 公司的 CX130-750 注射成型机上制备尺寸为 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的圆柱形压缩试样,采用 INSTRON VHS 160 高速液压伺服实验机完成中应变率条件下聚碳酸酯的单轴压缩实验。

1.2 本构模型参数计算

DSGZ模型是由Duan等^[8]在Johnson-Cook模型、G'Sell-Jonas模型、Matsuoka模型和Brooks模型的基础上提出的用于描述无定形聚合物变形过程的唯象本构模型,模型表达式如(1)~(5)所示。模型中含有8个材料参数: $K, C_1, C_2, C_3, C_4, a, m, \alpha$,这些参数无实际物理意义,均需通过1.1节中所述单轴压缩实验得出的应力-应变曲线确定。其中, T 为温度, ϵ 为应变, $\dot{\epsilon}$ 为应变率, $f(\epsilon)$ 反映材料发生大变形时的应变硬化过程, $g(\dot{\epsilon}, T)$ 是 $h(\dot{\epsilon}, T)$ 的无量纲形式, $j(\dot{\epsilon}, T)$ 为形变前期应力-应变的函数关系。

$$\sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}, T) = K \left\{ f(\epsilon) + [i(\dot{\epsilon}, T) - f(\epsilon)] \exp[j(\dot{\epsilon}, T)\epsilon] \right\} h(\dot{\epsilon}, T) \quad (1)$$

$$f(\epsilon) = [\exp(-C_1\epsilon) + \epsilon^{C_2}] [1 - \exp(-\alpha\epsilon)] \quad (2)$$

$$h(\dot{\epsilon}, T) = \dot{\epsilon}^m \exp(a/T) \quad (3)$$

$$i(\dot{\epsilon}, T) = \frac{\epsilon \exp \left[1 - \left(\frac{\epsilon}{C_3 h(\dot{\epsilon}, T)} \right) \right]}{C_3 h(\dot{\epsilon}, T)} \quad (4)$$

$$j(\dot{\epsilon}, T) = \ln g(\dot{\epsilon}, T) - C_4 \quad (5)$$

为了计算模型中各参数,首先将聚碳酸酯发生大变形时的模型近似处理:

$$\sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}, T) = K [\exp(-C_1\epsilon) + \epsilon^{C_2}] h(\dot{\epsilon}, T) \quad (6)$$

选择两条相同温度、不同应变率($\dot{\epsilon}_1, \dot{\epsilon}_2$)下的压缩应力-应变曲线,在同一大应变的位置分别选择点(ϵ_0, σ_1)和点(ϵ_0, σ_2),代入式(6)后对应力作比值,可得:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{K [\exp(-C_1\epsilon_0) + \epsilon_0^{C_2}] \dot{\epsilon}_1^m \exp(a/T)}{K [\exp(-C_1\epsilon_0) + \epsilon_0^{C_2}] \dot{\epsilon}_2^m \exp(a/T)} = \frac{\dot{\epsilon}_1^m}{\dot{\epsilon}_2^m} \quad (7)$$

简化后得:

$$m = \frac{\ln \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)}{\ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2} \right)} \quad (8)$$

选择两条相同应变率、不同温度(T_1, T_2)下的压缩应力-应变曲线,在同一大应变的位置分别选择点(ϵ_0, σ_1)和点(ϵ_0, σ_2),代入式(6)后对应力作比值,可得:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{K [\exp(-C_1\epsilon_0) + \epsilon_0^{C_2}] \dot{\epsilon}^m \exp(a/T_1)}{K [\exp(-C_1\epsilon_0) + \epsilon_0^{C_2}] \dot{\epsilon}^m \exp(a/T_2)} = \frac{\exp(a/T_1)}{\exp(a/T_2)} \quad (9)$$

简化后得:

$$a = \frac{\ln \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (10)$$

为了计算 C_3 的值,选用压缩实验中一条应力-应变曲线,读出屈服应力所对应的应变 ϵ_b ,可以求得:

$$C_3 = \frac{\epsilon_b}{h(\dot{\epsilon}, T)} = \frac{\epsilon_b}{\dot{\epsilon}^m \exp(a/T)} \quad (11)$$

最后,在获得参数 m, a 和 C_3 的基础上,根据压缩应力-应变实验数据进行粒子群优化算法(particle swarm optimization, PSO)拟合,得到 K, C_1, C_2, C_4 和 α 。依据上述参数求解方法,聚碳酸酯压缩过程的DSGZ模型参数拟合结果如表1所示。

表1 DSGZ模型拟合参数值

Table 1 Fitted parameter values of DSGZ model

Parameter	Value
C_1	5.52
C_2	0.687
m	0.0312
a	543
K	16.44
C_3	3.477
C_4	34.23
α	33.01

1.3 有限元建模

1.3.1 本构模型算法实现

ABAQUS/Explicit是ABAQUS软件中的显式分析模块,需要的时间增量步很小,可对短时间发生的动力学事件给予准确解答^[11-12],因此,本工作采用这一模块完成有限元模拟的求解过程。结合DSGZ唯象模型以及Dunne等^[13]阐述的材料形变算法基础理论,使用一种唯象模型应力-应变更新算法^[14-15],在此基础上,利用用户自定义子程序功能,编写唯象模型的子程序,实现ABAQUS对压缩过程中应力、应变的迭代计算,完成仿真模拟。

1.3.2 挤压形变模型构建

运行ABAQUS/Explicit,针对单轴压缩与平板受限挤压两种过程,分别创建一个底面直径20 mm、高30 mm的可变形圆柱体以及一个长100 mm、宽60 mm、高15 mm的可变形立方体。在材料属性中设定聚碳酸酯的密度为1200 kg/m³,泊松比为0.417,并将表1中DSGZ本构模型各参数输入用户材料界面列表之中。为实现圆柱在厚度方向的单轴压缩形变,在载荷模块中对其上表面施加恒定加载速度,下表面设

置为完全固定;为实现平板在挤压形变时,制件因侧面受限而仅在一维长度方向发生变形伸长的效果,在自定义坐标(X, Y, Z 轴分别位于立方体的宽度、高度、长度方向)的基础上,对平板模型边界的约束条件设置如下:立方体的上表面设置 Y 轴负方向的恒定加载速度,下表面在 Y 轴方向固定,两个 $100\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的侧面在 X 轴方向固定。两模型的网格划分方式均选用三维八节点减缩积分单元(C3D8R),近似全局尺寸

为 2,圆柱与平板的划分网格单元总数分别为 1740, 720,如图 1 所示。最后,将针对 DSGZ 模型所编写好的 UMAT 子程序代码(.FOR)文件载入 ABAQUS 中,排除流程设置中的错误,运行程序以完成有限元模拟。挤压形变温度与应变率设定如下:单轴压缩温度选用 0, 25, 50, 70 $^{\circ}\text{C}$,应变率选用 0.05, 0.5, 5, 50 s^{-1} ;平板受限挤压温度选用 20, 50, 90, 120, 150, 160 $^{\circ}\text{C}$,应变率选用 0.007, 0.03, 0.3, 0.7, 1.3 s^{-1} 。

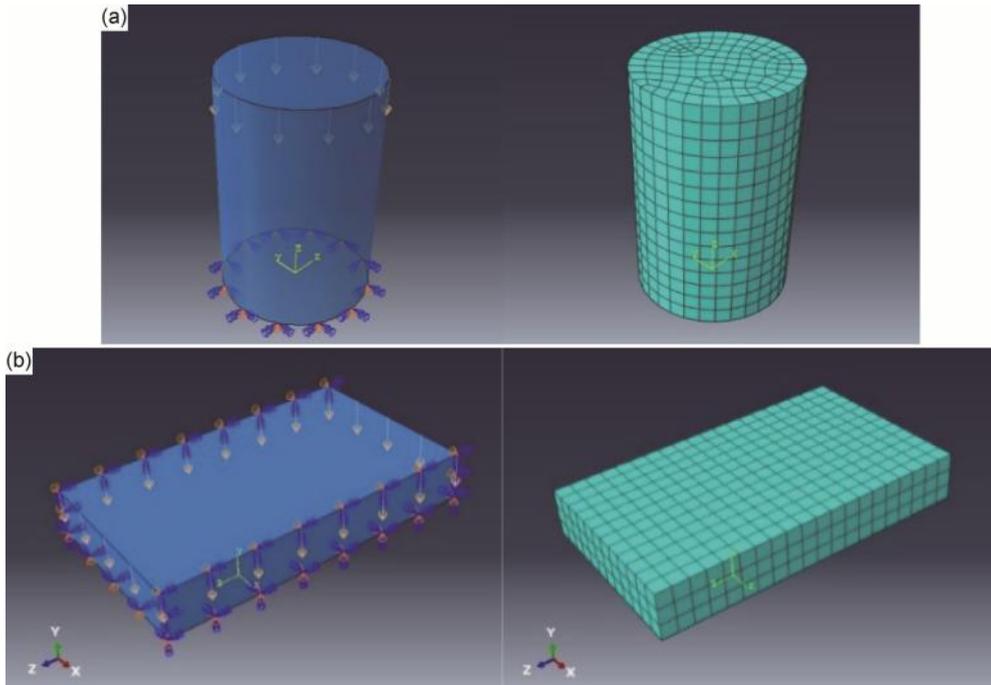


图 1 圆柱模型(a)和平板模型(b)的约束条件与网格划分示意图

Fig. 1 Schematic diagram of constraint conditions and meshing of cylindrical (a) and plate model(b)

2 结果与分析

2.1 单轴压缩形变模拟

通过中应变率下不同温度的有限元仿真,获得了一系列聚碳酸酯单轴压缩形变的力学模拟结果,图 2 显示单轴压缩后的模拟试样已发生显著变形,模拟试样与实验试样的尺寸基本相符,受网格精度影响,二者轮廓形状略有差别。

为了获知模拟结果的有效性,提取并整理了聚碳酸酯在温度从 0~70 $^{\circ}\text{C}$,应变率从 0.05~50 s^{-1} 下的单轴压缩应力-应变曲线的实验与模拟结果,如图 3 所示。可以看到,DSGZ 本构模型可有效描述聚碳酸酯的大变形压缩力学特征对温度和应变率的相关性,并可完整模拟变形全过程,即弹性形变、屈服、应变软化以及应变硬化的应力-应变关系。对比图 3(a)~(d),可以发现 0 $^{\circ}\text{C}$ 和 25 $^{\circ}\text{C}$ 下模拟与实验结果的曲线重合度较高,而 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 下模型对压缩屈服强度

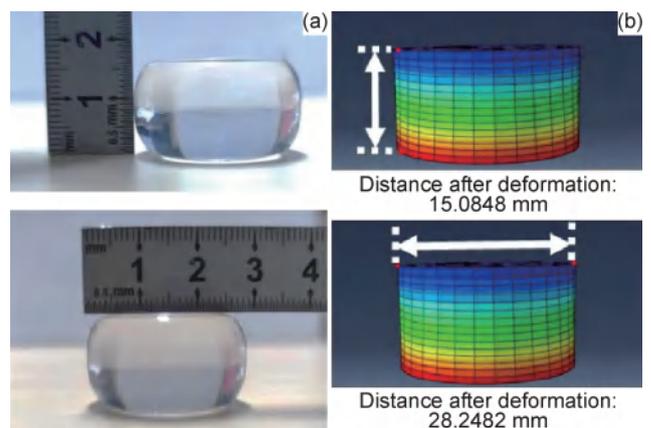


图 2 单轴压缩后的实验试样(a)与模拟试样(b)

Fig. 2 Experimental sample(a) and simulated sample(b) after uniaxial compression

与应变软化部分的模拟精度有所下降。总体来看,模型对聚碳酸酯中应变率压缩大变形的模拟效果较好。

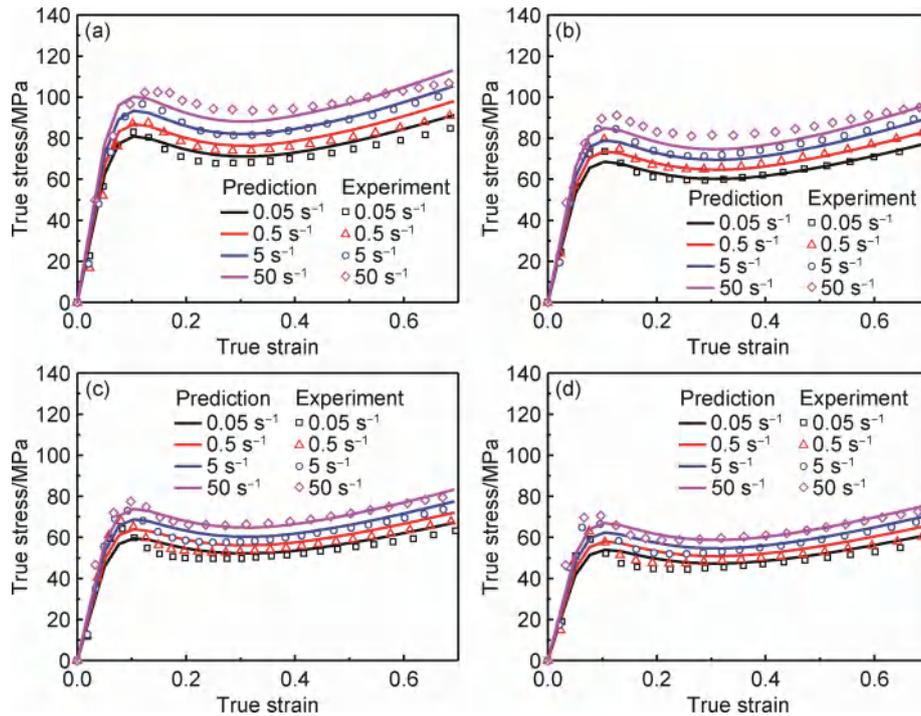


图3 不同温度下各应变率单轴压缩应力-应变曲线模拟与实验值

(a) 0 °C; (b) 25 °C; (c) 50 °C; (d) 70 °C

Fig. 3 Experimental and simulated true stress-strain curves of PC compressed in various strain rates

(a) 0 °C; (b) 25 °C; (c) 50 °C; (d) 70 °C

为进一步分析DSGZ本构模型在有限元模拟中预测压缩力学行为的准确性, 本工作选用统计学方法以量化聚碳酸酯单轴压缩完整弹-塑性形变过程的模拟精度, 利用公式(12), (13)分别对相关系数 R 与均方根误差 R_1 进行计算^[16]:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (12)$$

$$R_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{n}} \quad (13)$$

式中: X_i 和 Y_i 分别表示实验值和预测值; \bar{X} 和 \bar{Y} 分别为各实验值与各预测值的平均数; n 为数据总个数。相关系数代表两组数据的相关程度, 而均方根误差反映两组数据的离散程度, 因此, R 值越高或 R_1 值越低时, 实验与预测值的相关程度越大。表2中列举了不同温度下, 中应变率单轴压缩形变有限元模拟与实验值的 R 与 R_1 值, 可以看出, 16组相关系数 R 均在0.96以上, 其中, 0 °C和25 °C的 R 值超过0.98, 略高于50 °C和70 °C下的结果, 对应于图3中模拟与实验曲线较高的重合度, 表明理论计算与实验数据的高度相关。同时, 除了0 °C, 0.5 s⁻¹组以外, 其他组的 R_1 值均小于5,

表明了模拟结果的准确性较高。综合比较各组结果, DSGZ本构模型对聚碳酸酯单轴压缩形变力学行为有较高的预测精度, 其中25 °C, 0.05 s⁻¹和25 °C, 0.5 s⁻¹下的预测效果最佳。

表2 聚碳酸酯单轴压缩模拟精度统计

Table 2 Simulation accuracy of PC uniaxial compression

Temperature/°C	Strain rate/s ⁻¹	R	R_1
0	0.05	0.9945	3.6717
	0.5	0.9869	5.1229
	5	0.9892	3.9155
	50	0.9822	4.7455
25	0.05	0.9908	2.2691
	0.5	0.9947	2.1780
	5	0.9954	3.0849
	50	0.9938	4.8858
50	0.05	0.9757	3.6424
	0.5	0.9791	3.8034
	5	0.9872	3.0772
	50	0.9898	2.7922
70	0.05	0.9614	3.9774
	0.5	0.9669	4.3459
	5	0.9757	3.4532
	50	0.9725	3.8732

基于模型的准确性,本工作进一步关注了聚碳酸酯在单轴压缩过程中不同时刻的形变状态。图 4 显示了聚碳酸酯在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.05 s^{-1} 下单轴压缩时,圆柱各区域形变量随时间的变化。由于模拟设定总压缩行程为 15 mm ,总压缩时间为 10 s ,因此图 4(c) 中可见受压

缩的顶面最终在厚度方向产生 15 mm 位移,而底面位移接近于零,形变量从顶面到底面逐渐减小,同时,图 4(b) 反映压缩过程中圆柱形变沿厚度方向的梯度变化均匀,表明整个制件经历了完全、充分的单轴压缩。

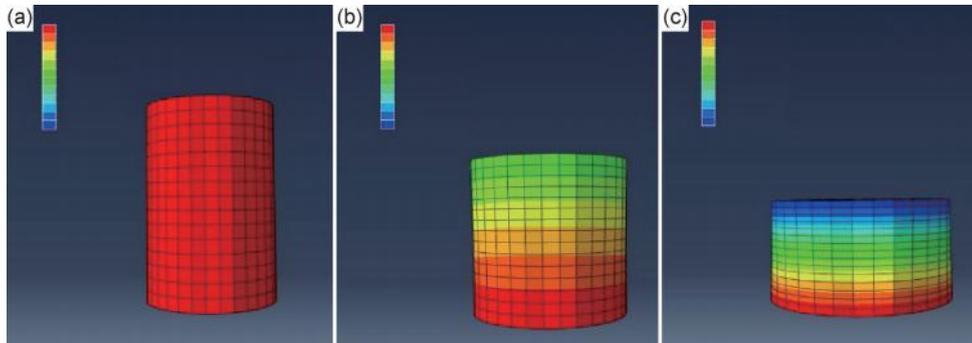


图 4 不同时刻圆柱单轴压缩厚度方向变形量分布图

(a) 0 s; (b) 5.01 s; (c) 10 s

Fig. 4 Distribution diagram of deformation degree of cylinder in thickness direction under uniaxial compression at different moments

(a) 0 s; (b) 5.01 s; (c) 10 s

在观察材料形变的基础上,本工作提取了 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.05 s^{-1} 下聚碳酸酯单轴压缩应变随时间的变化结果,如图 5 所示。由图可见,虽然在 3 s 与 10 s 时,制件受压缩顶面附近区域的应变值略小于其他区域,即压

缩过程中圆柱在水平方向出现了一定程度的扭转与滑移,各时间圆柱不同区域的应变大小一致程度较高,DSGZ 模型可以较好地反映材料单轴压缩时的弹-塑性形变过程。

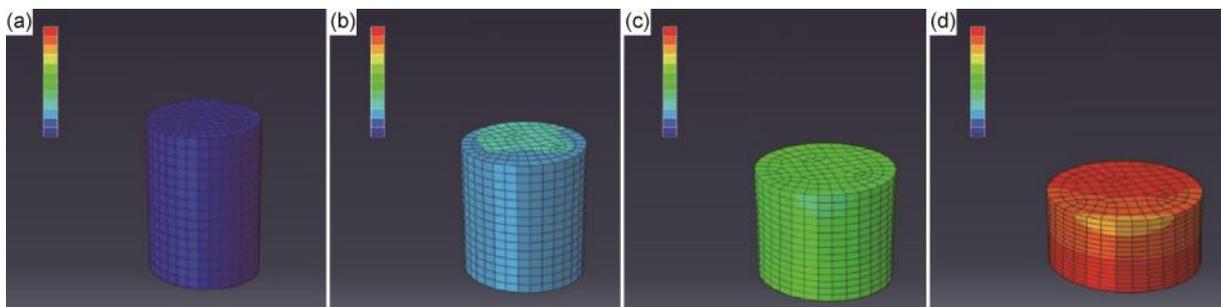


图 5 不同时刻单轴压缩圆柱的应变分布图 (a) 0 s; (b) 3 s; (c) 6 s; (d) 10 s

Fig. 5 Strain distribution diagram of cylinder under uniaxial compression at different moments (a) 0 s; (b) 3 s; (c) 6 s; (d) 10 s

聚碳酸酯单轴压缩时,自身力学行为对温度及应变率的敏感性也是本工作关注的一项重要内容。整理图 3 中应变率为 0.5 s^{-1} 时,不同温度下圆柱单轴压缩应力-应变模拟曲线如图 6 所示,可以看出,随着温度升高,材料的弹性模量降低,屈服强度以及后屈服阶段的压缩应力均显著下降。图 6(a) 中屈服强度从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 86.9 MPa 降至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 58 MPa ,降幅达到 33.2% 。随着温度升高,应力下降幅度有所减小,模拟过程有效反映了实验中所体现的单轴压缩温度敏感性。图 6(b) 展示了圆柱在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 各应变率下模拟单轴压缩时的应力-应变曲线,可以看出,在同一温度下,

应变率从 50 s^{-1} 下降至 0.05 s^{-1} 时,材料弹性模量、屈服强度以及屈服点后的应力均有降低,屈服强度从 84.9 MPa 降至 68.6 MPa ,降幅 19.2% 。对比图 6(a), (b) 可见,模拟结果充分展现了聚碳酸酯单轴压缩响应温度比应变率更敏感的这一特点。

2.2 平板受限挤压形变模拟

基于聚碳酸酯圆柱试样单轴压缩模拟结果,利用准确度较好的 DSGZ 模型模拟平板受限挤压形变,重点关注平板多物理场的分布与变化规律。

首先,图 7 展示了 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.03 s^{-1} 下挤压形变后,平板各个区域在自身厚度与长度方向上的形变量分

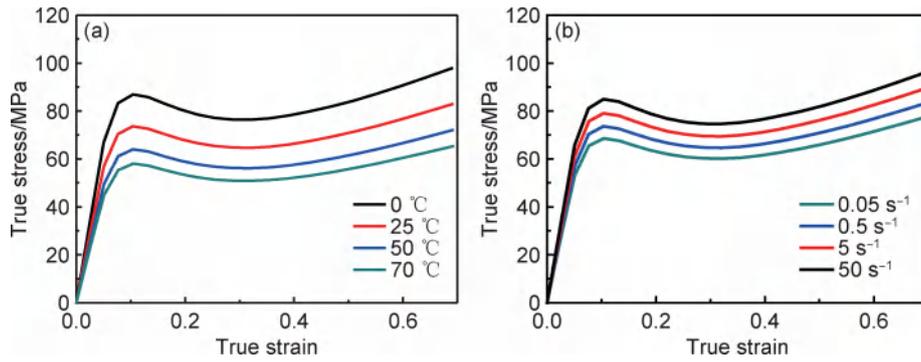


图6 0.5 s⁻¹(a)与 25 °C(b)下的单轴压缩应力-应变模拟曲线

Fig. 6 Simulated stress-strain curves of cylinder under uniaxial compression at 0.5 s⁻¹(a) and 25 °C(b)

布。模拟中设定完整挤压行程为 5 mm,因此在图 7 (a)中,受到挤压后的顶面 Y_1 最终在厚度方向上发生 5 mm 的位移,同时底面 Y_2 的位移接近于零,形变量从 Y_1 到 Y_2 逐渐减小。图 7(b)中,平板长度方向的中点 Z_0 在该方向上的形变量基本为零,而平板的

两端 Z_1 和 Z_2 均已产生约 22.6 mm 的形变,且形变量从 Z_1 到 Z_0 、 Z_2 到 Z_0 均逐渐减小,有效体现了聚碳酸酯平板在宽度受限的状态下受到单轴挤压后,以中心位置为基准,沿一维长度方向向两端扩展的流动方式。

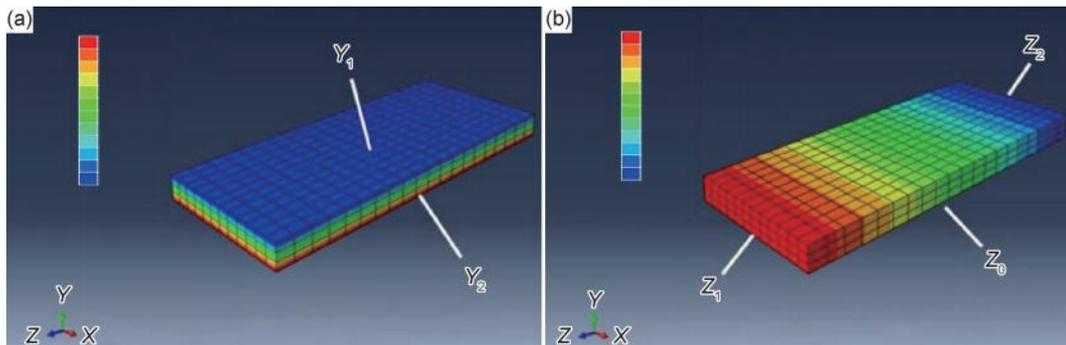


图7 挤压形变后平板形变量分布图 (a)厚度方向;(b)长度方向

Fig. 7 Distribution diagrams of deformation degree in plates after press-induced deformation (a)thickness direction;(b)length direction

进一步观察图 8 所示平板在 90 °C,0.03 s⁻¹下挤压形变过程中不同时刻的弹、塑性总应变分布,可以

明显看出,尽管平板与圆柱均经历从弹性到塑性形变的多个阶段,但在侧边受限的情况下,顶面受到挤压

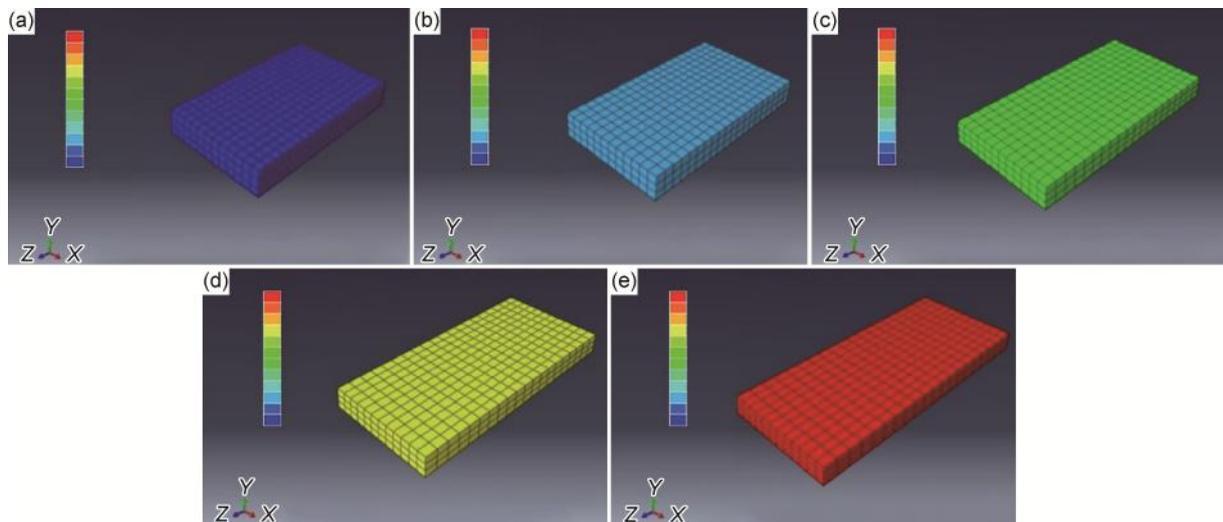


图8 挤压形变不同时刻平板的应变分布图 (a)0 s;(b)2.56 s;(c)5.03 s;(d)7.55 s;(e)10 s

Fig. 8 Strain distribution diagrams of plates at different moments of press-induced deformation (a)0 s;(b)2.56 s;(c)5.03 s;(d)7.55 s;(e)10 s

后的平板各位置所产生的应变大小的一致性较圆柱更好,未出现局部偏差较大的塑性变形区域,印证了DSGZ模型的可靠性。宏观来看,相比单轴压缩试样,较大体积的聚碳酸酯制件在承受外力后也可产生均匀的大变形。

基于宏观现象,本工作着眼于局部区域,考察平板发生大变形后不同位置的力学状态随时间变化的差异,在模型中心截面上选取了7个特征单元,以分析 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.03 s^{-1} 下形变过程中制件不同位置的应力与应变,如图9所示。其中1~5号特征单元位于平板长度方向,6号、3号、7号特征单元位于厚度方向。提取7个特征单元的力学数据,绘制出图10所示各特征单元的应变-时间曲线与应力-应变曲线。从图10(a),(b)中可以明显看到,各个特征单元的应变与时间均近似于线性关系,制件应变随时间延长匀速增加。1~5号特征单元的应变-时间曲线十分贴近,6号、3号和7号特征单元的曲线同样表现为高度重合。可以认为,

挤压形变过程中,平板在长度方向与厚度方向上的不同区域应变的变化规律具有一致性。同时,图10(c),(d)中分别显示的1~5号以及6号、3号和7号特征单元的应力-应变曲线,均可完整体现聚碳酸酯的弹-塑性形变特征,且各曲线基本重合,有力证明了整个制件变形的充分与均匀。

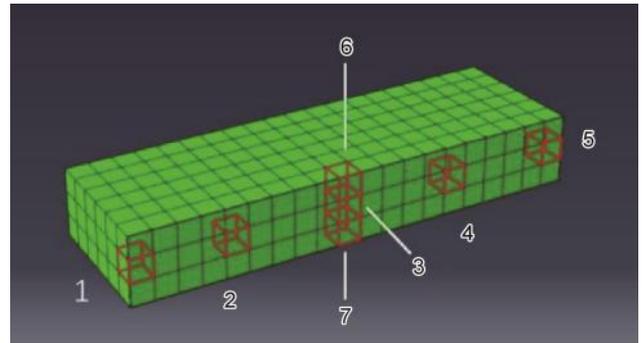


图9 平板特征单元位置示意图

Fig. 9 Schematic diagram of characteristic unit positions in a plate

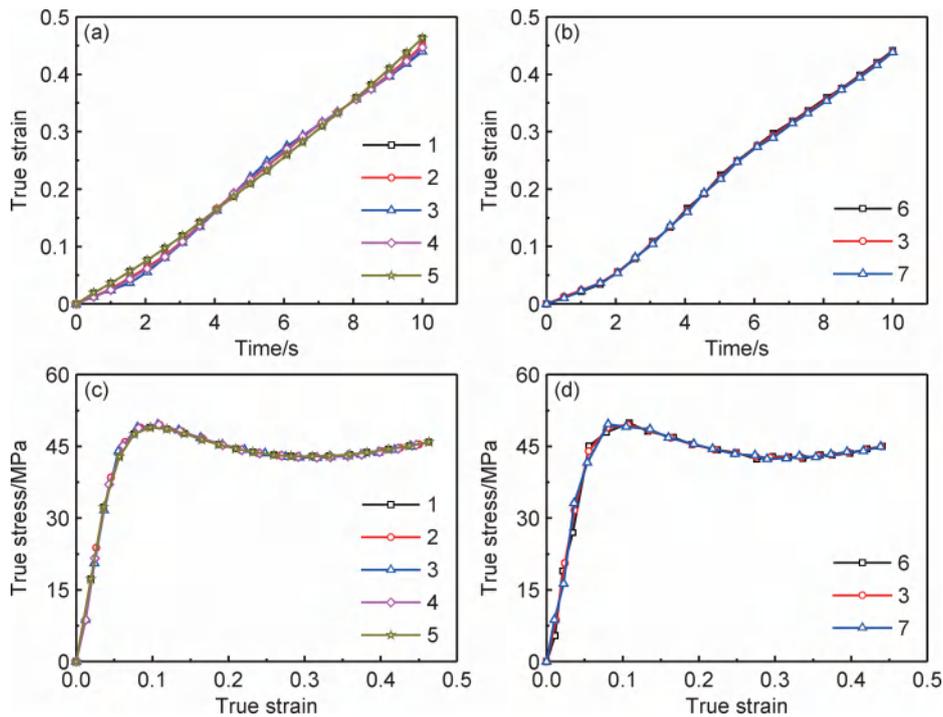


图10 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.03 s^{-1} 形变时平板特征点的应变-时间曲线(a),(b)与应力-应变曲线(c),(d)

Fig. 10 Strain-time curves(a),(b) and stress-strain curves(c),(d) of the characteristic points in plates deformed at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 0.03 s^{-1}

聚碳酸酯平板的挤压形变力学行为同样表现出温度与应变率敏感性。从图11(a)所示应变率 0.3 s^{-1} 下,各温度挤压形变的制件应力-应变曲线模拟值可以看出,各曲线均完整反馈弹-塑性变形特征,弹性模量、屈服强度随温度升高而显著降低,屈服强度从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 73.4 MPa 降至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 41.6 MPa ,降幅达到

43.3% 。随着温度升高,屈服强度的下降逐步减缓, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的曲线几乎重合。由此可见,与前文所述圆柱相近,模拟过程有效反映了聚碳酸酯平板挤压形变的温度敏感性。图11(b)展示了平板在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,各应变率下模拟挤压形变时的应力-应变曲线。不难看出,同一温度下,应变率在 $0.007\sim 1.3\text{ s}^{-1}$ 范围中变

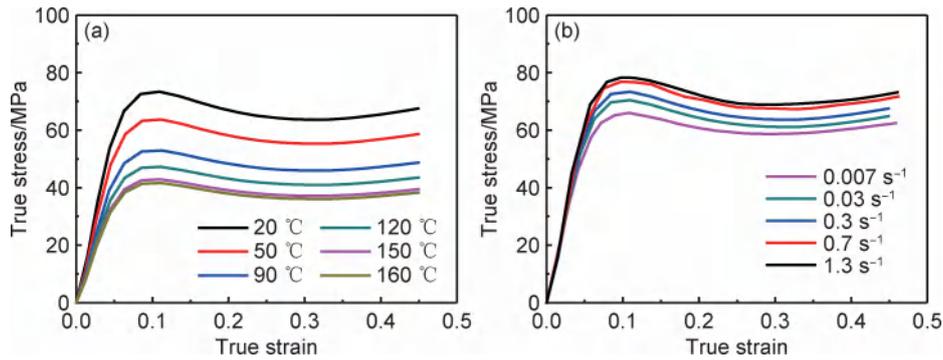


图 11 0.3 s^{-1} (a)与 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)下的平板应力-应变模拟曲线

Fig. 11 Simulated stress-strain curves of plates at 0.3 s^{-1} (a) and $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)

化时,材料弹性模量与屈服强度变化幅度较小,随着形变速度降低,屈服强度仅从最高 78.3 MPa 降至最低 66 MPa ,降幅 15.7% ,这一结果同样与圆柱单轴压缩模拟的率相关性一致。因此,聚碳酸酯平板挤压形变模拟体现了材料响应温度变化比形变速度变化更敏感的这一特征,可为较大尺寸制件大形变力学行为提供理论预测。

3 结论

(1)基于DSGZ唯象本构模型,对聚碳酸酯中应变率单轴压缩形变过程进行了有限元模拟,模拟与实验应力-应变曲线吻合度高。量化计算结果进一步表明,DSGZ模型对聚碳酸酯压缩弹-塑性形变力学行为有较高的预测精度,可成为聚碳酸酯挤压形变有限元模拟中材料属性的有效输入。

(2)基于模型预测的准确性,分析聚碳酸酯圆柱单轴压缩形变过程的多物理场分布,圆柱形变沿厚度方向的梯度变化均匀,不同区域应变大小一致度较高,圆柱整体经历了完全、充分的单轴压缩。相比应变率变化,温度变化使材料力学行为出现更为敏感响应。

(3)聚碳酸酯平板受限挤压形变模拟结果显示,不同时刻平板制件各位置应变一致,整体变形均匀,应力响应温度变化比响应形变速度变化更为敏感。

参考文献

- [1] YU P, YAO X, HAN Q, et al. A visco-elastoplastic constitutive model for large deformation response of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures[J]. *Polymer*, 2014, 55(25): 6577-6593.
- [2] MEKALINA I V, YAKOVLEV N O, KHARITONOV G M, et al. Prospects for using different types of transparencies in the manufacture of aircraft canopies (review)[J]. *Glass and Ceramics*, 2018, 74(9/10):1-5.
- [3] 黄宝臣,杨旭. 风挡和座舱盖透明件边缘连接设计[J]. *飞机设计*, 2014(4):37-41.
HUANG B C, YANG X. Design of the edge joints for wind shield and canopy transparency[J]. *Aircraft Design*, 2014(4): 37-41.
- [4] BOUAKSA F, RODAS C O, ZAIRI F, et al. Molecular chain orientation in polycarbonate during equal channel angular extrusion: experiments and simulations[J]. *Computational Materials Science*, 2014, 85:244-252.
- [5] WANG B, WANG T, GE Y, et al. Mechanical behavior and molecular orientation of polycarbonate plates prepared by press-induced deformation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(13):50125.
- [6] WANG J, XU Y, ZHANG W, et al. A damage-based elastic-viscoplastic constitutive model for amorphous glassy polycarbonate polymers[J]. *Materials & Design*, 2016, 97:519-531.
- [7] MIEHE C, DIEZ J M, GÖKTEPE S, et al. Coupled thermoviscoplasticity of glassy polymers in the logarithmic strain space based on the free volume theory[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2011, 48(13):1799-1817.
- [8] DUAN Y, SAIGAL A, GREIF R, et al. A uniform phenomenological constitutive model for glassy and semicrystalline polymers [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2001, 41(8):1322-1328.
- [9] DAR U A, ZHANG W, XU Y, et al. Thermal and strain rate sensitive compressive behavior of polycarbonate polymer-experimental and constitutive analysis[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(8):1-10.
- [10] 李玉梅. 聚碳酸酯板材本构方程建立的实验及数值模拟研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2009.
LI Y M. Experimental and numerical simulation research on establishing constitutive equation of polycarbonate sheet [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [11] LEI Y, TIAN X, QI F, et al. Vertical track irregularity influence on the wheel high-frequency vibration in wheel-rail system [J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2016, 2016:5082319.
- [12] 齐威. ABAQUS 6.14 超级学习手册[M]. 北京:人民邮电出版社, 2016.
QI W. ABAQUS 6.14 super study manual[M]. Beijing: Posts &

- Telecom Press, 2016.
- [13] DUNNE F, PETRINIC N. Introduction to computational plasticity[M]. London: Oxford University Press on Demand, 2005.
- [14] WANG H, ZHOU H, HUANG Z, et al. Experimental investigation and modeling of the mechanical behavior of PC/ABS during monotonic and cyclic loading [J]. *Polymer Testing*, 2016, 50: 216-223.
- [15] WANG H, ZHOU H, HUANG Z, et al. Constitutive modeling of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures [J]. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2017, 21 (1) : 97-117.
- [16] 马斌, 梁强, 李平. 基于修正 Johnson-Cook 模型的 HNi56-3 镍黄铜合金高温流变行为研究[J]. *锻压技术*, 2020, 45(11): 205-214.
- MA B, LIANG Q, LI P. Research on high-temperature rheological behavior for HNi56-3 nickel brass alloy based on modified Johnson-Cook model [J]. *Forging & Stamping Technology*, 2020, 45(11): 205-214.
-
- 收稿日期:** 2022-08-10; **修订日期:** 2023-09-15
- 通讯作者:** 颜悦(1966—), 男, 研究员, 博士, 主要从事航空透明件制造及表面功能化研究, 联系地址: 北京 81 信箱 83 分箱(100095), E-mail: yue.yan@biam.ac.cn; 王韬(1984—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事航空透明件的成型研究, 联系地址: 北京 81 信箱 83 分箱(100095), E-mail: tao8.wang@biam.ac.cn
- (本文责编: 解 宏)

引用格式: 颀芳霞, 陆东兴, 黄家兵, 等. 球磨时间对 Ti-13Nb-5Sn 牙科合金耐蚀与耐磨性能的影响[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 100-108.

XIE Fangxia, LU Dongxing, HUANG Jiabing, et al. Effect of ball milling time on corrosion and wear resistance of Ti-13Nb-5Sn dental alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 100-108.

球磨时间对 Ti-13Nb-5Sn 牙科合金 耐蚀与耐磨性能的影响

Effect of ball milling time on corrosion and wear
resistance of Ti-13Nb-5Sn dental alloys

颀芳霞^{1,2*}, 陆东兴¹, 黄家兵¹, 张文成¹, 孙琪超¹, 何雪明^{1,2}

(1 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2 江苏省食品先进
制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

XIE Fangxia^{1,2*}, LU Dongxing¹, HUANG Jiabing¹,
ZHANG Wencheng¹, SUN Qichao¹, HE Xueming^{1,2}

(1 School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122,
Jiangsu, China; 2 Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing
Equipment and Technology, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

摘要: 采用粉末冶金法制备了 Ti-13Nb-5Sn 牙科合金, 研究了不同球磨时间(3, 12, 24, 48 h)对粉末特性、材料微观结构、电化学腐蚀和摩擦学行为的影响规律。结果表明: 随着球磨时间从 3 h 增加至 48 h, 粉末形貌由大块状逐渐变成细小颗粒, 部分 Nb 和 Sn 原子扩散到 Ti 晶格中, 形成了一定体积的 Ti(Nb) 和 Ti(NbSn) 固溶体; 等轴 α -Ti 减少转变为柱状的晶界 α -Ti, 网篮组织转变为魏氏组织; 动电位极化曲线显示, 合金在人工唾液(AS)和模拟体液(SBF)中的腐蚀电位(E_{corr})和极化电阻(R_p)呈上升趋势, 腐蚀电流密度(I_{corr})呈下降趋势, α -Ti 减少, β -Ti 增多, 使得合金耐腐蚀性能提升; 合金的硬度升高, 而摩擦因数、磨痕深度和磨损率逐渐降低, 细化粉末在烧结中会产生更多的晶界, 使得合金的耐磨性能提升。机械合金化结合模压烧结制备的 Ti-13Nb-5Sn 合金显示了良好的耐蚀与耐磨性能, 在牙科领域具有潜在的应用前景。

关键词: 钛合金; 机械合金化; 微观组织; 耐腐蚀性; 耐磨性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000449

中图分类号: TG115.5+8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0100-09

Abstract: Ti-13Nb-5Sn dental alloy was prepared by powder metallurgy method. The effects of ball milling time (3, 12, 24 h and 48 h) on powder performances, material microstructure, electrochemical corrosion and tribological behavior were investigated. The results show that with the increase of ball milling time from 3 h to 48 h, the powder morphology gradually changes from bulky to fine particles, and a part of Nb and Sn atoms diffuse into Ti lattice to form a certain volume of Ti(Nb) and Ti(NbSn) solid solutions. Moreover, equiaxed α -Ti decreases and shifts into columnar grain boundary α -Ti, and the basket structure changes to Widmandelsteiner structure. The potentiodynamic polarization curves show that the corrosion potential (E_{corr}) and polarization resistance (R_p) of the alloy display an upward trend, the corrosion current density (I_{corr}) reveals a downward trend in artificial saliva (AS) and simulated body fluid (SBF). The corrosion resistance of the alloy is improved because of reduction of α -Ti and increase of β -Ti. The hardness of the alloy increases, while the friction coefficient, wear depth and wear rate gradually decrease. More grain boundaries generate in sintering of the fine powder, resulting in the wear resistance of the alloy intensifying. The Ti-13Nb-5Sn alloy prepared by mechanical alloying combined with molding and sintering shows good corrosion and wear resistances, and has a great potential in the dental field.

Key words: titanium alloy; mechanical alloying; microstructure; corrosion resistance; wear resistance

人们的健康观念随着时代发展在不断提高,其中对于口腔的保护意识也在逐渐增强。口腔是一个复杂的环境,微生物代谢产物、唾液的缓冲作用等会导致牙科合金发生电化学腐蚀,引起不良生物学反应对口腔产生损害^[1-2]。牙科合金在口腔环境中工作时,经历长期摩擦磨损,会引起合金变形、尺寸变化等问题,从而造成合金某点应力集中或者松动等现象,导致局部炎症^[3-4]。钛及钛合金具有无异味、导热率低、不易刺激牙神经等优点,已经被广泛用于制作冠桥、种植体基台、义齿支架等临床应用^[5-6]。Ti-6Al-4V(TC4)具有高比强度、耐蚀耐磨性高、生物相容性好等特点,是最早应用于牙科领域的钛合金^[7-8]。但是,TC4合金在植入人体后所释放的铝离子和钒离子具有生理毒性,会引起炎症、疼痛等不良反应^[9-11]。

近年来,Ti-Nb合金因其具有良好的生物学效应而受到广泛关注^[12-14]。Nb是 β 稳定元素,与 β -Ti具有相同的晶格类型,能够降低 β -Ti的转变温度,对钛合金有固溶强化作用,不仅可以提高钛合金的强度,而且可以提高钛合金的耐蚀性^[15]。王东等^[16]研究了Nb含量对Ti-Zr合金耐蚀性能的影响,发现适当的Nb含量可以提高其耐蚀性。Sn作为常用的中性元素,常和其他元素同时加入,起补充作用,添加Sn可改善钛合金耐磨性能及生物相容性^[17]。Yang等^[18]通过粉末冶金方法成功制备了Ti-10Nb- x Sn合金,证实添加Sn有利于提升合金耐磨性。由此可见,选择生物相容性良好的合金元素Nb和Sn,设计新型牙科合金,有望提高合金的耐蚀和耐磨性能。高能球磨不仅可以细化晶粒得到超细组织,还可以克服因为原始粉末的相对密度不同或互不相溶体系而产生的诸多问题,如成分偏析、组织不均匀等^[19-21]。王涛等^[22]以机械合金化结合放电等离子烧结成功制备出超细晶Ti-8Mo-3Fe合金,其显微组织由 β 相及少量 α 相组成,硬度值远高于同成分微米晶粒合金以及铸态纯Ti,TC4合金,极大地提高了合金的耐磨性能。

本研究以Ti,Nb,Sn粉末为原料,采用高能球磨和模压烧结工艺制备了新型Ti-Nb-Sn牙科合金,并研究了球磨时间对粉末特性、材料的微观组织、耐蚀和耐磨性能的影响。

1 实验材料与方法

本实验以Ti(纯度为99.9%,质量分数,下同,500目)、Nb(纯度为99.9%,400目)和Sn(纯度为99.9%,400目)元素金属粉为原料,根据Ti-13Nb-5Sn的名义成分分别称取Ti,Nb和Sn粉末。首先采用行星式球

磨机(QM-3SP4)分别进行3,12,24,48 h的高能球磨,球料比为10:1,转速为400 r/min。将球磨后的粉末装入模具中,施加600 MPa轴向压力进行压制,保压时间10 min,脱模后得到压坯。最后将压坯置入管式炉中,在流动氩气保护下进行1500 °C烧结,随炉冷却得到样品块体。本实验合金样品均在不同球磨时间、相同烧结工艺下制备。

对球磨后的粉末采用X射线衍射仪(XRD, Bruker-D8)进行物相分析,采用扫描电镜(SEM, ZEISS sigma HD)结合EDS能谱观察微观形貌,采用金相显微镜(MM,LEICA DM2700 M)观察合金的微观结构。腐蚀行为测试使用电化学工作站(CHI660 E)在人工唾液(AS)与模拟体液(SBF)中进行,温度为 (37 ± 0.5) °C。将合金块体切割为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的试样,一面接铜导线后采用环氧树脂冷镶密封,一面暴露在电解质中,试样经2000#砂纸打磨抛光后,依次用丙酮、酒精和去离子水超声清洗后烘干。测试采用三电极体系,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片电极(Pt)为辅助电极,试样为工作电极,工作面积为 1 cm^2 。AS配方为NaCl(0.4 g/L)、KCl(0.4 g/L)、CaCl₂·2H₂O(0.795 g/L)、NaH₂PO₄·2H₂O(0.78 g/L)、Na₂S·2H₂O(0.005 g/L)、尿素(1 g/L),加蒸馏水至1 L。SBF配方为NaCl(8.035 g/L)、NaHCO₃(0.355 g/L)、KCl(0.225 g/L)、K₂HPO₄·3H₂O(0.231 g/L)、MgCl₂·6H₂O(0.311 g/L)、1 mol/L HCl(39 ml/L)、CaCl₂(0.292 g/L)、NaSO₄(0.072 g/L),最后用三羟甲基氨基甲烷(Tris)和1 mol/L HCl调整pH值至7.40。极化曲线扫描速率为0.5 mV/s,扫描范围为-1.0~2.0 V(vs SCE)。试样测试前在溶液中浸泡60 min以稳定电位,所有的电化学测试至少重复3次,以保证数据的可靠性。使用维氏硬度测试仪(JVS-1000ZCM-XY型)在1.96 N的载荷和15 s的停留时间下测量合金硬度,每个成分测试5个样品,取平均值。将合金块体切割为 $\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的试样,打磨、抛光后清洗、干燥。采用摩擦磨损试验机(MFT-5000型)进行耐磨性测试,采用球-平面接触,往复滑动方式,对磨材料选用 $\phi 10\text{ mm}$ 的ZrO₂球,实验载荷5 N,滑动频率为1 Hz,滑动时间为20 min。采用白光干涉仪(MFP-D型)观察磨痕的3D形貌,并测量磨痕深度和计算磨损率。磨损率 W_s 按照式(1)计算:

$$W_s = \frac{V}{FL} \quad (1)$$

式中: V 为磨损体积; F 为实验载荷; L 为滑动距离。

2 结果与分析

2.1 粉末特性

图1为不同球磨时间的Ti-13Nb-5Sn粉末SEM图。球磨混合3 h后(图1(a)),粉末为大块状,粒径为46 μm 左右;当球磨时间增加至12 h(图1(b)),粉末逐渐转变为薄片状;随着球磨时间增加到24 h(图1(c)),粉末转变为小块状和小碎片的混合体;球磨48 h后(图1(d)),从混合体转变为细小颗粒,粒径约为6 μm 。

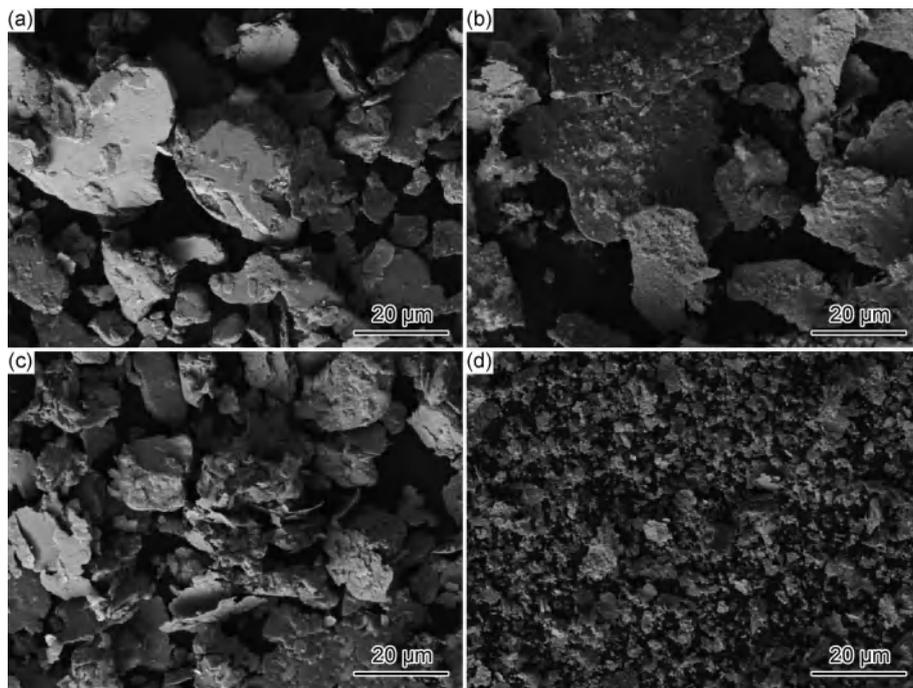


图1 Ti-13Nb-5Sn粉末不同球磨时间的SEM图

(a)3 h;(b)12 h;(c)24 h;(d)48 h

Fig.1 SEM images of Ti-13Nb-5Sn powder at different milling time

(a)3 h;(b)12 h;(c)24 h;(d)48 h

为了研究混合粉末中各元素分布情况,对48 h混合粉末进行了EDS能谱分析,如图2所示。Ti含量最高,其粉末粒径较大;Nb粉分布较为均匀,存在局部富集。结合粉末XRD图谱(图3),球磨时间延长到48 h后, α -Ti衍射峰仍然存在,说明不能完全生成Ti(Nb)置换固溶体,可能是因为球磨过程中的高应力和高能量,导致部分Nb固溶于Ti;Sn粉被充分破碎,分布均匀,附着于Ti粉表面或固溶于Ti。经过48 h的球磨,Ti,Nb和Sn元素被充分地混合在一起。

不同球磨时间下Ti-13Nb-5Sn粉末的XRD图谱,如图3所示。球磨3 h后,可以观察到单质Ti,Nb和Sn粉末对应的衍射峰,说明原料粉末之间在球磨作用下只存在相互摩擦,而原子之间还未发生扩散;随着球磨时间不断增加, β -Ti的衍射峰逐渐变高, α -Ti的

球磨前期(3~12 h),由于Ti,Nb和Sn是塑性粉末,其在磨球撞击作用下会发生强烈塑性变形,粉末相互焊合在一起导致粒径增大且呈薄片状;球磨中期(12~24 h),随着球磨时间继续增加,混合粉末反复发生冷焊和破碎断裂,大块的薄片状粉末被破碎为小片且在冷焊的作用下,团聚为小块状粉末;球磨后期(24~48 h),在磨球的强烈碰撞作用下,粉末内部缺陷密度增加且裂纹不断地产生和扩展,导致粉末尺寸减小,使得小块状和小碎片转变为细小颗粒。

衍射峰逐渐降低,且 $(110)_{\beta\text{-Ti}}$ 的衍射峰逐渐向低角度偏移,其衍射角从球磨3 h的 38.479° 减小到48 h的 38.401° ,晶格常数也逐渐增大,从0.33063 nm增大到0.33134 nm;在球磨24 h后, $(110)_{\beta\text{-Ti}}$ 的衍射峰超过 $(101)_{\alpha\text{-Ti}}$ 的衍射峰;球磨时间继续增加,Sn的衍射峰逐渐降低,直到48 h时,基本上消失。Nb是 β 稳定元素,在 β -Ti中无限互溶,经过反复的挤压、冷焊及粉碎后,Nb扩散于Ti晶格中形成Ti(Nb)置换固溶体,导致 β -Ti的衍射峰逐渐高于 α -Ti的衍射峰^[20]。结合48 h的能谱(图2),Sn元素分布均匀,但是未检测到其衍射峰,因为Sn是各组分元素中含量最少的,其在固溶体中的扩散较慢,直到球磨48 h,其充分扩散到Ti和Nb的晶格中,产生了Ti(NbSn)固溶体^[21],Nb原子半径(0.208 nm)大于Ti原子半径(0.2 nm),使得 $(110)_{\beta\text{-Ti}}$

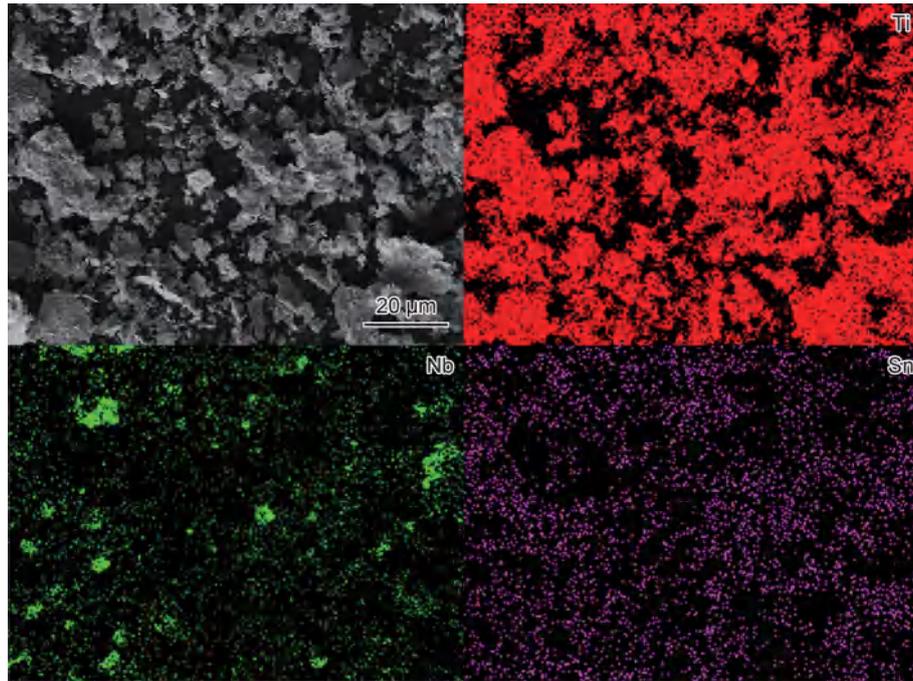


图 2 Ti-13Nb-5Sn 粉末球磨 48 h 的 SEM 形貌及 EDS 能谱图

Fig. 2 SEM image and EDS spectra of Ti-13Nb-5Sn powder after ball milling for 48 h

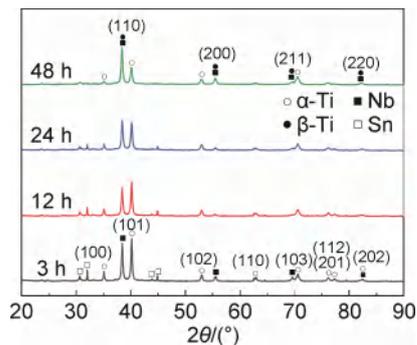


图 3 Ti-13Nb-5Sn 粉末不同球磨时间的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Ti-13Nb-5Sn powders at different milling time

的衍射峰左移且晶格常数增大。

2.2 微观结构

采用金相显微镜研究球磨时间对 Ti-13Nb-5Sn 合金材料微观结构的影响,如图 4 所示。球磨 3 h(图 4(a)),合金由大面积的近球形 α -Ti 与小部分棒状 α -Ti 组成等轴组织;球磨 12 h(图 4(b)),等轴 α -Ti 转变为柱状的晶界 α -Ti,围绕在 β -Ti 晶粒周围,并且出现了少量的网篮组织;经过 24 h 球磨后(图 4(c)),网篮组织逐渐减少,且出现了少量的魏氏组织;球磨时间为 48 h(图 4(d)),出现了大量的魏氏组织。结果表明,在 1500 °C 的烧结温度下,随着球磨时间不断增加, Ti, Nb, Sn 烧结完全,且组织逐渐分布均匀。各元素粉末短时间球磨后,主要以单质元素粉末存在,且粉末混合不均匀; Nb 元素因扩散速率小、分布不均匀,经后续

的压制、烧结和冷却后,低 Nb 或者无 Nb 区域保留了大量的 α -Ti。随球磨时间增加,元素粉末因充分混合变得均匀化,且逐渐实现了合金化,形成了 Ti(NbSn) 固溶体,粉末粒径明显减小,使得合金粉末在烧结时原子所需的扩散路径缩短,经压制、烧结和冷却后,片层状 α -Ti 从 β -Ti 晶界及内部析出,出现了魏氏组织。

2.3 电化学腐蚀行为

Ti-13Nb-5Sn 合金在 AS 和 SBF 中的开路电位 (E_{OCP}) 随时间的变化曲线如图 5 所示。 E_{OCP} 在最初几分钟内快速上升,并在较高的电势下趋于稳定,这表明材料表面在两种溶液中都自发钝化,材料表面形成一层具有保护性的钝化膜^[23]。随着球磨时间从 3 h 增加至 48 h,合金的 E_{OCP} 分别在 $-0.29 \sim -0.25$ V 和 $-0.27 \sim -0.22$ V 内逐渐升高,表明球磨时间增加,合金的腐蚀倾向变低。

采用动电位极化法测定了 Ti-13Nb-5Sn 合金在 AS 与 SBF 溶液中的耐腐蚀性能,动电位极化曲线如图 6 所示。随着球磨时间的增加,合金在两种溶液中均显示出典型的活化-钝化-活化特征,即直接从活化溶解区向钝化区转变,再到活化溶解区。从腐蚀电压 (E_{corr}) 到钝化电压 (E_{p}) 的转变是合金的活化溶解过程,此时电流密度随电位的增加而线性增加;从钝化电压 (E_{p}) 到击穿电压 (E_{b}),合金的电流密度随电位的增加基本保持不变,表明合金已进入钝化状态;当电位进一步增大超过击穿电压 (E_{b}) 时,合金的腐蚀电流

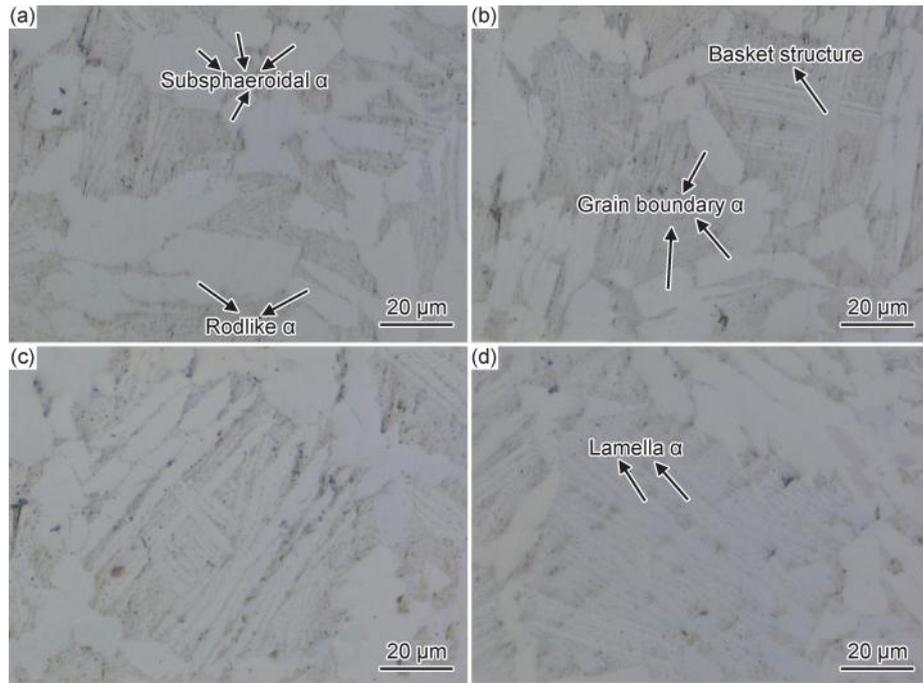


图4 Ti-13Nb-5Sn合金不同球磨时间的微观形貌

(a) 3 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

Fig. 4 Microstructures of Ti-13Nb-5Sn alloy at different milling time

(a) 3 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

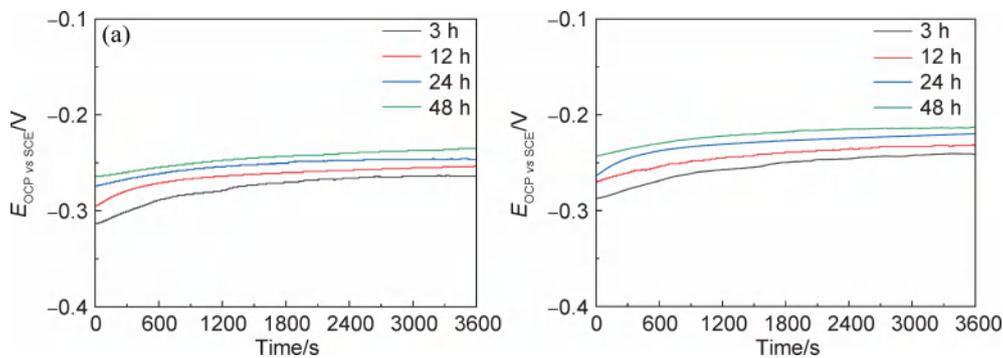


图5 Ti-13Nb-5Sn合金在两种溶液中的开路电位 (a)AS; (b)SBF

Fig. 5 Open circuit potential of Ti-13Nb-5Sn alloy in two solutions (a)AS; (b)SBF

密度再次随着电位的增大而急剧提高,说明此时合金再一次进入活化状态。当电位增加到 E_{corr} ,合金表面在空气中自发形成的氧化膜逐渐溶解,被保护性较弱的氧化层所取代^[24];电位增大至 E_p 时,合金表面形成了稳定的氧化膜,使得合金表面原子失去活性,改变了工作电极的表面状态,降低了离子化速率,抑制了阳极极化过程^[25];电位增加到 E_b 时,合金表面形成的稳定氧化膜因过高的电位而被击穿。

分别通过 Tafel 外推法计算 E_{corr} 和 I_{corr} , R_p 由公式(2)计算得出:

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot |\beta_c|}{(2.303 I_{\text{corr}} (\beta_a + |\beta_c|))} \quad (2)$$

式中: β_a 为阳极塔菲尔斜率; β_c 为阴极塔菲尔斜率; I_{corr} 为腐蚀电流密度。

I_p (钝化电流)、 E_p 、 E_b 、钝化区间 $\Delta E=(E_p-E_b)$,如表1所示。随着球磨时间的增加,在AS与SBF两种溶液中,Ti-13Nb-5Sn合金的 E_{corr} 值分别在 $-420\sim-315$ mV与 $-367\sim-253$ mV范围内呈上升趋势; I_{corr} 值分别在 $0.247\sim 0.096$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 与 $0.232\sim 0.088$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 范围内呈下降趋势; R_p 值分别在 $2.255\sim 4.644$ $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ 与 $2.483\sim 5.097$ $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ 之间呈上升趋势, ΔE 值分别在 $1138\sim 1176$ mV与 $1091\sim 1206$ mV之间呈上升趋势,表明合金在两种溶液中的腐蚀速率降低、易钝化、钝化膜稳定、耐腐蚀性变好。合金耐蚀性能提

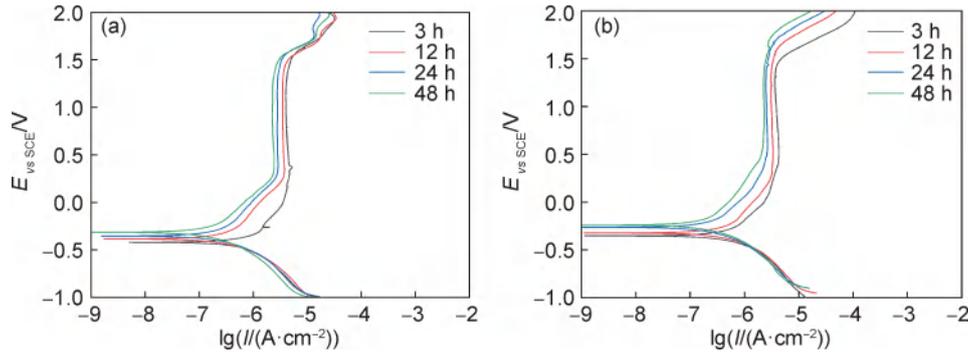


图 6 Ti-13Nb-5Sn 合金在 AS(a) 和 SBF(b) 中的动电位极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of Ti-13Nb-5Sn alloy in AS(a) and SBF(b)

表 1 Ti-13Nb-5Sn 合金在 AS 和 SBF 中的腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters of Ti-13Nb-5Sn alloy in AS and SBF

Solution	Time/h	E_{corr}/mV	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(k\Omega \cdot cm^{-2})$	$I_p/(\mu A \cdot cm^{-2})$	E_p/mV	E_b/mV	$\Delta E/mV$
AS	3	-420 ± 14	0.247 ± 0.035	2.255 ± 0.023	6.635 ± 0.031	312	1450	1138
	12	-384 ± 12	0.169 ± 0.021	2.570 ± 0.031	5.574 ± 0.026	295	1453	1158
	24	-366 ± 15	0.143 ± 0.024	3.122 ± 0.034	4.465 ± 0.035	291	1459	1168
	48	-315 ± 18	0.096 ± 0.028	4.644 ± 0.036	3.583 ± 0.024	286	1462	1176
SBF	3	-367 ± 17	0.232 ± 0.021	2.483 ± 0.024	6.174 ± 0.027	441	1532	1091
	12	-321 ± 16	0.152 ± 0.035	3.183 ± 0.027	5.143 ± 0.028	437	1584	1147
	24	-279 ± 14	0.127 ± 0.024	3.739 ± 0.034	4.164 ± 0.034	433	1596	1163
	48	-253 ± 10	0.088 ± 0.029	5.097 ± 0.035	2.746 ± 0.032	406	1612	1206

高一方面是因为在合金微观组织中, α -Ti 减少, β -Ti 增多, β 相上形成的氧化膜比在 α 相上形成的氧化膜更稳定, 使得 β -Ti 比 α -Ti 具有更高的耐蚀性^[24]; 另一方面, Nb 元素在 pH 值为 1~14 之间, 电位为 -2~2 V 之间全部表现出钝态, 使得合金的钝化性能提高^[26]且合金表面生成了 TiO₂, Nb₂O₅ 和 SnO₂ 等氧化物组成的致密钝化膜^[27], Nb₂O₅ 能够提高 TiO₂ 的热力学稳定性, 改善了氧化膜的结构完整性^[28-30]。钝化膜的形成阻碍了钛、铌、锡金属离子向外迁移和溶液中的氯、钙等离子向膜内迁移, 从而形成对合金的保护作用; 钝化膜稳定性越高, 在溶液中越难被破坏, 使得离子迁移的阻力越大, 钝化膜对合金表面的保护作用越好^[31-32]。

2.4 摩擦学行为

Ti-13Nb-5Sn 合金的维氏硬度如表 2 所示。随着球磨时间增加, 合金的维氏硬度在 327~392HV 范围内呈逐渐上升趋势。球磨时间增加, 混合粉末发生了严重的塑性变形, 使得 Nb 和 Sn 元素充分固溶到 Ti 中, Ti 晶格发生畸变, 阻碍了位错运动, 使得合金表面的硬度提高^[33]。

不同球磨时间下 Ti-13Nb-5Sn 合金摩擦因数曲线如图 7 所示。在磨擦初期, 摩擦因数大幅度上升; 而在稳定摩擦阶段, 摩擦因数趋于平缓。随着球磨时间

表 2 Ti-13Nb-5Sn 合金不同球磨时间的维氏硬度

Table 2 Vickers hardness of Ti-13Nb-5Sn alloy at different milling time

Time/h	HV
3	327 ± 8
12	348 ± 6
24	361 ± 9
48	392 ± 5

从 3 h 增加到 48 h, 摩擦因数从 0.44 降低到 0.39, 表明球磨时间增加使得 Ti-13Nb-5Sn 合金的耐磨性提高。这主要是由于经过长时间的球磨, Sn 粉被充分地破碎, 均匀弥散地分布在 Ti 基体中, 一定程度上降低了烧结后合金的摩擦因数^[34]。

为了进一步研究合金的摩擦磨损性能, Ti-13Nb-5Sn 合金磨痕的白光干涉仪图像如图 8 所示。磨痕从两端边缘向中心逐渐增加, 其最大磨痕深度出现在中心位置处。球磨 3 h 合金磨痕最深, 达到了 23 μm ; 随着球磨时间增加, 合金的磨痕深度逐渐减小, 12 h 和 24 h 合金磨痕深度分别为 19 μm 和 16 μm ; 48 h 合金最小为 11.8 μm 。表 3 列出了 Ti-13Nb-5Sn 合金的磨损率。随着球磨时间的增加, 磨损率在 $1.31 \times 10^{-3} \sim 1.43 \times 10^{-3} mm^3/(m \cdot N)$ 范围内且逐渐降低, 表明 Ti-13Nb-5Sn 合金耐磨性提高。一方面, 球磨时间增加,

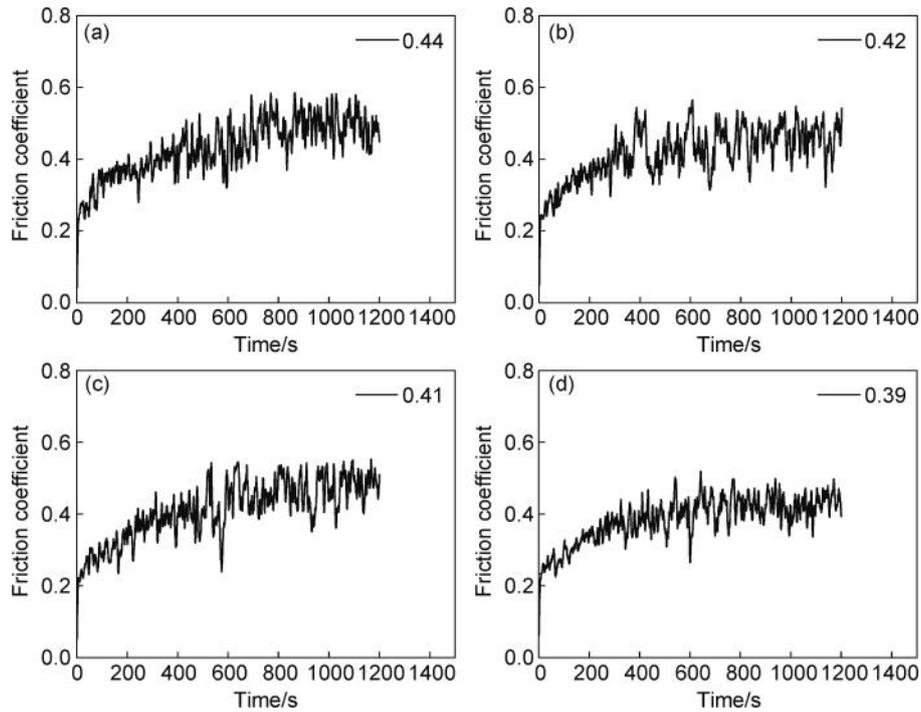


图7 Ti-13Nb-5Sn合金不同球磨时间的摩擦因数曲线

(a) 3 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

Fig. 7 Friction coefficient curves of Ti-13Nb-5Sn alloy at different milling time

(a) 3 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

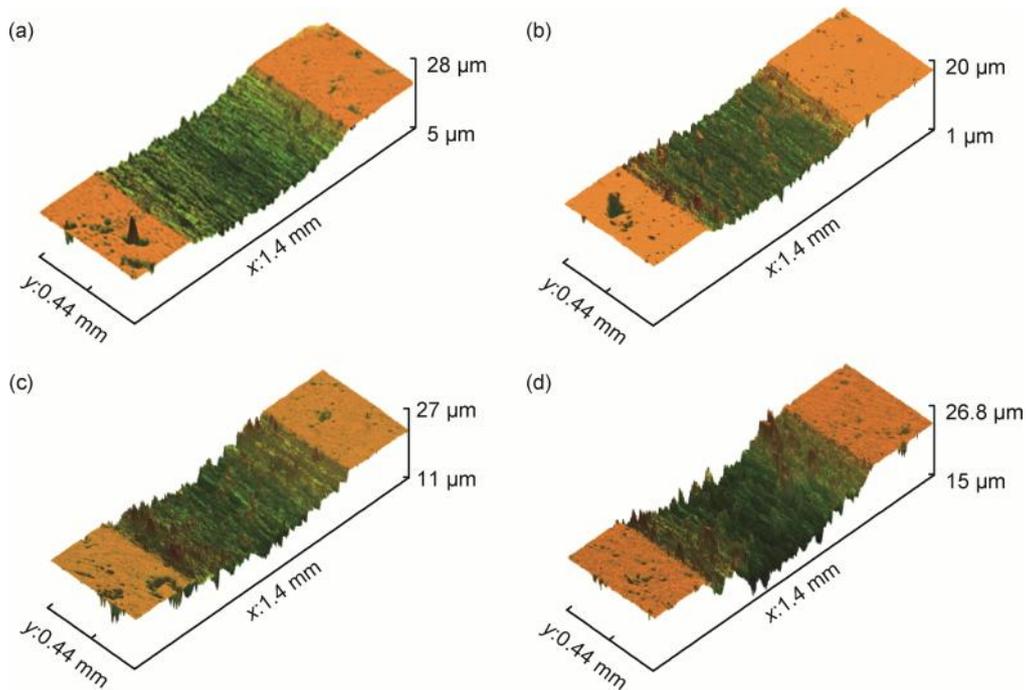


图8 Ti-13Nb-5Sn合金不同球磨时间的磨痕3D形貌

(a) 3 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

Fig. 8 3D surface profilometry of grinding cracks of Ti-13Nb-5Sn alloy at different milling time

(a) 3 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

混合粉末得到细化,在烧结中合金会产生更多的晶界,晶界会给氧元素的弥散增加通道,从而形成更多的氧化摩擦层,进而提高合金抵抗摩擦磨损能力^[35];

另一方面,由于合金表面可以形成含 Nb_2O_5 等氧化物保护膜,起到固体润滑剂作用,从而减少了 ZrO_2 球对合金表面的磨削作用^[36]。

表 3 Ti-13Nb-5Sn 合金不同球磨时间的磨损率
Table 3 Wear rate of Ti-13Nb-5Sn alloy at different milling time

Time/h	Wear rate/ 10^{-3} ($\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$)
3	1.43±0.003
12	1.38±0.002
24	1.35±0.001
48	1.31±0.002

3 结论

(1)随着球磨时间增加, Ti-13Nb-5Sn 粉未经磨球挤压、碰撞作用从不规则大块状转变为薄片状, 最后转变为细小颗粒, 部分 Nb, Sn 原子在高速球磨过程中扩散到 Ti 中形成 Ti(Nb) 和 Ti(NbSn) 固溶体, 基本上实现了粉末机械合金化。

(2)Ti-13Nb-5Sn 合金的显微组织由 α 相和 β 相组成, 随着球磨时间增加, 合金由等轴组织逐渐转变为网篮组织, 最后成为魏氏组织。

(3)球磨时间增加使得 Ti-13Nb-5Sn 合金在人工唾液和模拟体液中具有更高的 E_{corr} 、更低的 I_{corr} 和更大的 R_p , 即表现出更好的耐腐蚀性。

(4)随着球磨时间增加, Ti-13Nb-5Sn 合金的硬度升高, 而摩擦因数、磨痕深度和磨损率逐渐降低, 这表明合金的摩擦磨损性能提高。

参考文献

- [1] 刘韞嘉, 余文珺. 有关牙科合金腐蚀的研究现状[J]. 口腔材料器械杂志, 2017, 26(4): 210-213.
LIU W J, SHE W J. Study on the corrosion of dental alloys[J]. Chinese Journal of Dental Materials and Devices, 2017, 26(4): 210-213.
- [2] XU W, LU X N, WANG L N, et al. Mechanical properties, *in vitro* corrosion resistance and biocompatibility of metal injection molded Ti-12Mo alloy for dental applications[J]. Journal of the Mechanical behavior of Biomedical Materials, 2018, 88: 534-547.
- [3] 张艳芳, 杨瑟飞. 构建牙科种植体抗摩擦磨损表面微结构的可行性分析[J]. 中华老年口腔医学杂志, 2021, 19(2): 109-113.
ZHANG Y F, YANG S F. The analysis of constructing surface microstructure of dental implants with anti-friction and wear resistance[J]. Chinese Journal of Geriatric Dentistry, 2021, 19(2): 109-113.
- [4] JULIA O, AMUND R, ANN W, et al. Wear particle release at the interface of dental implant components: effects of different material combinations. an *in vitro* study[J]. Dental Materials, 2022, 38(3): 508-516.
- [5] 韩建业, 罗锦华, 袁思波, 等. 口腔用钛及钛合金材料的研究现状[J]. 钛工业进展, 2016, 33(3): 1-7.
HAN J Y, LUO J H, YUAN S B, et al. Research status of dental titanium and titanium alloys[J]. Titanium Industry Progress, 2016, 33(3): 1-7.
- [6] 王俊艳, 师瑞宁, 杨诗卉, 等. 钛种植体腐蚀与种植体周围炎关系的研究进展[J]. 现代口腔医学杂志, 2021, 35(4): 264-266.
WANG J Y, SHI R N, YANG S H, et al. Research progress on the relationship between corrosion of titanium implants and periimplantitis[J]. Journal of Modern Stomatology, 2021, 35(4): 264-266.
- [7] JDJ A, LPB B, LV A, et al. Effect of artificial saliva on the fatigue and wear response of TiAl6V4 specimens produced by SLM[J]. Procedia Structural Integrity, 2020, 28: 790-795.
- [8] JU J, LI J J, JIANG M, et al. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of selective laser melted Ti6Al4V alloy in simulated artificial saliva[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(1): 167-177.
- [9] HUANG H L, CHANG Y Y, LAI B W, et al. Biocompatibility and microstructure-based stress analyses of TiNbZrTa composite films[J]. Materials, 2021, 15(1): 29-38.
- [10] CHEN B, XIONG F X, HE L, et al. Effect of cooling method on small diameter blind-hole drilling of new β -type dental Ti-Zr-Nb alloy[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 59: 421-431.
- [11] 刘吉奎, 张香云, 袁子洲. 医用钛系高熵合金的设计与进展[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(6): 1061-1064.
LIU J K, ZHANG X Y, YUAN Z Z. Design and development of medical titanium based high entropy alloys[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2021, 39(6): 1061-1064.
- [12] 闻祝浩, 王瑶, 陈伟民, 等. 体心立方 Ti-Nb-Zr-Sn 合金力学和扩散性能的高通量研究[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3405-3415.
WEN Z H, WANG Y, CHEN W M, et al. Investigation of mechanical and diffusion properties in bcc Ti-Nb-Zr-Sn alloys *via* a high-throughput method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(11): 3405-3415.
- [13] ZHU H L, WANG Z Y, YU S, et al. The characterisation and formation of novel microstructural features in a TiNbZrMoSn alloy manufactured by laser engineered net shaping (LENS)[J]. Additive Manufacturing, 2020, 37(9): 101705.
- [14] YANG Y, GUO X Y, DONG Z Q. Effect of Nb on microstructure and mechanical properties of Ti-xNb-4Zr-8Sn alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 825(9): 141741.
- [15] JI P F, LI B, CHEN B H, et al. Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films[J]. Corrosion Science, 2020, 170: 1086-1096.
- [16] 王东, 刘立斌, 薛人豪, 等. Nb 元素对 Zr-Ti 基生物材料力学性能和耐腐蚀性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 26(2): 125-131.
WANG D, LIU L B, XUE R H, et al. Effect of Nb on mechanical properties and corrosion resistance of Zr-Ti based biomaterials[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2021, 26(2): 125-131.
- [17] LIP Y, ZHANG H, TONG T, et al. The rapidly solidified β -type Ti-Fe-Sn alloys with high specific strength and low elastic modulus[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 786: 986-994.
- [18] XIE F X, YANG H, HUANG J B, et al. Sn content effects on mi-

- crostructure, mechanical properties and tribological behavior of biomedical Ti-Nb-Sn alloys fabricated by powder metallurgy[J]. *Metals*, 2022, 12(2): 255.
- [19] 党赏,李艳国,邹芹,等.机械合金化和粉末冶金法制备Fe-Mn-Si基形状记忆合金的研究进展[J].*材料工程*,2019,47(5):18-25.
DANG S, LI Y G, ZOU Q, et al. Progress in Fe-Mn-Si based shape memory alloys prepared by mechanical alloying and powder metallurgy [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(5): 18-25.
- [20] DE ARAUJO SILVA R, NEVES A M, VEGA L E R, et al. Synthesis of β -Ti-Nb alloys from elemental powders by high-energy ball milling and their hydrogenation features[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(39):18382-18391.
- [21] LI Z, XU H, DONG A, et al. Characteristics of Ti-Nb-Mg alloy by powder metallurgy for biomedical applications [J]. *Materials Characterization*, 2021, 173:110953.
- [22] 王涛,路新,徐伟,等.MA-SPS制备超细晶Ti-8Mo-3Fe合金的摩擦磨损性能[J].*工程科学学报*,2017,39(3):426-431.
WANG T, LU X, XU W, et al. Friction and wear properties of ultrafine grain Ti-8Mo-3Fe alloys fabricated by MA-SPS[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2017, 39(3):426-431.
- [23] HAN M Y, KIM J Y, SONG H J, et al. Effect of Nb on the microstructure, mechanical properties, corrosion behavior, and cytotoxicity of Ti-Nb alloys[J]. *Materials*, 2015, 8(9):5986-6003.
- [24] XU W, LU X. Microstructure, wear resistance, and corrosion performance of Ti35Zr28Nb alloy fabricated by powder metallurgy for orthopedic applications [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 41:191-198.
- [25] LI K, LI Y, HUANG X, et al. Surface microstructures and corrosion resistance of Ni-Ti-Nb shape memory thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 414:63-67.
- [26] 戴世娟,陈锋,王煜.新型医用Ti-35Nb-4Sn-6Mo-9Zr和Ti-35Nb-1.3Mo-3.7Zr合金在林格溶液中的电化学腐蚀行为[J].*稀有金属材料与工程*,2014,43(增刊1):90-95.
DAI S J, CHEN F, WANG Y, et al. Electrochemical corrosion behaviors of new biomedical titanium alloys Ti-35Nb-4Sn-6Mo-9Zr and Ti-35Nb-1.3Mo-3.7Zr in Ringer's solution [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(Suppl 1):90-95.
- [27] PAULO E L, MORAES S, RODRIGO J, et al. Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-Nb-Sn alloys [J]. *Materials Characterization*, 2014, 96:273-281.
- [28] WU J. Development of biomedical Ti-Nb-Zr-Mn alloys with enhanced mechanical properties and corrosion resistance[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30:27-36.
- [29] WANG X P, KANG F T, HE B Q, et al. Electrochemical corrosion and bioactivity of Ti-Nb-Sn-hydroxyapatite composites fabricated by pulse current activated sintering[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 75:222-227.
- [30] VISHNU J, RAON, RACK H J, et al. Fatigue and corrosion resistance of low modulus Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0.35O beta Ti alloy for orthopedic implant applications[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 31:103366.
- [31] CHUI P F, JING R, ZHANG F, et al. Mechanical properties and corrosion behavior of β -type Ti-Zr-Nb-Mo alloys for biomedical application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 842:155693.
- [32] NIU J Z, GUO Y H, LI K, et al. Improved mechanical, bio-corrosion properties and *in vitro* cell responses of Ti-Fe alloys as candidate dental implants[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2021, 122(4):111917.
- [33] BERNA B, MUSTAFA M. Microstructure, hardness, thermal and wear behaviours in Al-10Ni/TiO₂ composites fabricated by mechanical alloying [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 281:125908.
- [34] SONG K Q, LU Z C, ZHU M, et al. A remarkable enhancement of mechanical and wear properties by creating a dual-scale structure in an Al-Sn-Si alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 325:682-688.
- [35] URENA J, TABARES E, TSIPAS S, et al. Dry sliding wear behaviour of β -type Ti-Nb and Ti-Mo surfaces designed by diffusion treatments for biomedical applications[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, 91:335-344.
- [36] DU X, TIAN N, ZHANG C, et al. Surface alloying and improved property of Nb on TC4 induced by high current pulsed electron beam[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11:2903.

基金项目:国家自然科学基金(51501073,51975251)

收稿日期:2022-05-23;修订日期:2022-07-25

通讯作者:颜芳霞(1985—),女,副教授,博士,主要研究方向为新型生物钛基材料近净成形及应用,联系地址:江苏省无锡市江南大学机械工程学院(214122),E-mail:xiexiangxia@aliyun.com

(本文责编:齐书涵)

引用格式:张双红,刘娇,欧子敬,等.超疏水还原氧化石墨烯/聚氨酯复合海绵的制备及其传感性能[J].材料工程,2024,52(3):109-116.

ZHANG Shuanghong, LIU Jiao, OU Zijing, et al. Preparation and sensing performance of superhydrophobic reduced graphene oxide/polyurethane composite sponge[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 109-116.

超疏水还原氧化石墨烯/聚氨酯复合海绵的制备及其传感性能

Preparation and sensing performance of superhydrophobic reduced graphene oxide/polyurethane composite sponge

张双红¹,刘娇²,欧子敬²,刘恋²,孔纲^{2*},朱建康¹,李爽¹

(1 广州特种承压设备检测研究院,广州 510663;2 华南理工大学材料科学与工程学院,广州 510640)

ZHANG Shuanghong¹,LIU Jiao²,OU Zijing²,LIU Lian²,KONG Gang^{2*},ZHU Jiankang¹,LI Shuang¹

(1 Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510663, China; 2 School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要:在氧化石墨烯分散液中加入十二烷基糖苷作为发泡剂形成氧化石墨烯微泡团聚体,通过浸渍法与聚氨酯海绵骨架复合后经过液氮的极速冷冻以及肼蒸气的还原,构筑了一种有着特殊三维分级多孔结构兼具超疏水和柔性压阻传感性能的还原氧化石墨烯/聚氨酯复合海绵。结果表明:基于还原氧化石墨烯/聚氨酯复合海绵的柔性应力应变传感器的灵敏度系数(GF)最高可达3.8,响应时间低至45 ms;另外,还原氧化石墨烯/聚氨酯复合海绵还具有超疏水性,水接触角(WCA)达152.5°,在潮湿及水下等复杂环境中具有潜在的应用价值。

关键词:石墨烯;三维多孔;柔性压阻传感材料;超疏水

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.001028

中图分类号: TB321;TG 174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0109-08

Abstract: The foaming agent alkyl polyglucoside was added into graphene oxide dispersion to generate graphene oxide microbubble agglomerates, which were then combined with polyurethane sponge skeleton through impregnating, the as-obtained composite sponge was rapidly frozen in liquid nitrogen and reduced by hydrazine vapor to form the reduced graphene oxide/polyurethane composite sponge with special three-dimensional hierarchical porous structure as well as superhydrophobicity and flexible piezoresistive sensing performance. The results show that the reduced graphene oxide/polyurethane composite sponge-based flexible stress-strain sensor has a sensitivity of up to 3.8 (gauge factor, GF), a response time as low as 45 ms. In addition, reduced graphene oxide/polyurethane composite sponge has good superhydrophobicity with water contact angle (WCA) up to 152.5°, which has potential application in the complex environment such as wet and underwater.

Key words: graphene; three-dimensional porous; flexible piezoresistive sensing material; superhydrophobic

作为一种由碳原子以 sp^2 杂化方式相互连接组成的二维蜂窝状平面材料,石墨烯以其高强度、高电导率和热导率、高载流子迁移率、超大比表面积等诸多无与伦比的优异性能^[1]被应用在各领域之中,传感领

域便是其中之一。当前各类电子设备正以指数级的增长速度渗透在人们生活的方方面面,柔性应力应变传感器由于能够自由弯曲和折叠,甚至可以贴附在纺织品或者人体皮肤表面,使其成为电子皮肤、机器人、

人机交互和可穿戴设备等领域的重要组成部分^[2-4]。柔性应力应变传感器按其工作原理主要分为电容式、压电式、压阻式和摩擦电式传感器^[5-6],其中压阻式应力应变传感器因其频率响应快、稳定性好、灵敏度高并且制造简单而受到了大量的关注,石墨烯三维多孔材料因其高弹性及丰富的孔隙结构,在柔性压阻应力应变传感器中具有巨大的应用潜力。其中以三维多孔的聚合物海绵为基体^[7-8],以石墨烯为导电填充物通过模板法制备得到的石墨烯/聚合物海绵复合传感材料因为其制备方法简单以及稳定的力学性能而得到了广泛的关注,Lv等^[8]通过浸泡法层层组装得到了氧化石墨烯/聚吡咯@聚氨酯海绵,基于该复合海绵的压阻传感器的灵敏度为 0.79 kPa^{-1} ,响应时间不超过 70 ms 。

一般来说,石墨烯三维多孔材料的传感性能很大程度上依赖于其内部结构,尤其是依赖于导电层之间的界面接触及相互作用,所以研究者们通过设计各种微米/纳米结构^[9-10]的几何形状来提高基于石墨烯三维多孔材料的传感器的性能,例如Yang等^[9]通过预应变法制备得到了有着微褶皱和微裂纹结构的还原氧化石墨烯/聚氨酯海绵复合传感材料,基于该复合海绵的传感器有着高达 158 kPa^{-1} 的灵敏度以及 100 ms 左右的快速响应时间;Huang等^[10]设计了在石墨烯片层上垂直生长聚苯胺纳米线的结构,聚苯胺纳米线阵列能够提供更多的导电路径和接触点,所形成的石墨烯/聚苯胺三维多孔材料的灵敏度为 0.77 kPa^{-1} ,响应时间低至 50 ms ,经历 3000 个循环后还能保持优异的传感特性。

由于实际应用场景往往比较复杂,例如,用于可穿戴设备的柔性压阻传感材料在实际应用时易被空气中的水汽或人体的汗水侵蚀,不仅会导致信号失真,而且极易造成电路短路,威胁到使用者的人身安全。因此,开发具备超疏水性的柔性压阻传感材料具有实际应用意义^[11]。超疏水表面的构筑需要满足以下两个条件:一是低表面能,二是表面具有微纳米粗糙结构^[12]。石墨烯由于本身就具有较弱的疏水性^[13],加之片层上有着一定的表面粗糙度,这使得有着较高的孔隙率和比表面积的石墨烯三维多孔材料成为一种天然的疏水材料。Nguyen等^[14]将海绵浸入石墨烯分散液中使石墨烯纳米片涂覆在海绵骨架上,对海绵进行表面改性,发现当石墨烯达到一定负载量时,石墨烯海绵复合物开始表现出疏水性,并且随着石墨烯负载量的进一步增大,海绵的疏水性逐渐增强从而具有了超疏水性。

本研究以天然石墨为原料,通过改进的Hum-

mers法制备出氧化石墨烯(GO),并以GO作为前驱体,十二烷基糖苷(APG)作为发泡剂对GO溶液进行发泡处理,通过浸渍涂覆法使得GO微泡团聚体和聚氨酯(PU)结合形成GO微泡团聚体/聚氨酯复合海绵,随后利用液氮对复合海绵进行极速冷冻处理,冷冻干燥后再通过肼蒸气进一步还原而得到“孔中有孔”的分级微孔结构的还原氧化石墨烯/聚氨酯(rGO/PU)复合海绵,这一方法不需要进行精细复杂的微纳米结构设计,工艺简单成本低,并且微泡团聚体有效减少了GO片层的团聚,由此形成的分级多孔结构提高了传感器的灵敏度和响应速度。此外,肼蒸气还原得到的还原氧化石墨烯/聚氨酯海绵还有着良好的疏水性,以适应在各种实际场景中的应用。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

石墨粉(≥ 325 目,99.95%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;五氧化二磷(分析纯)、高锰酸钾(分析纯),上海润捷化学试剂有限公司;过硫酸钾(分析纯)、盐酸(分析纯)、硫酸(分析纯)、乙醇(分析纯),广州化学试剂厂;十二烷基糖苷(工业级),广州市阳航化工有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化石墨烯的制备

将 10 g 五氧化二磷、 10 g 过硫酸钾、 35 mL 浓硫酸置于容器中密封,水浴加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,在水浴中搅拌至原料全部溶解,少量多次缓慢地加入 10 g 石墨粉,继续在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 6 h 。保温过程结束后,使用去离子水将其抽滤洗涤至中性, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 后得到预氧化石墨。将 3 g 预氧化石墨粉置于三口瓶中,冰浴条件下缓慢加入 69 mL 硫酸,搅拌均匀;再缓慢多次加入 9 g 高锰酸钾,搅拌 30 min 后升温至 $35\text{ }^\circ\text{C}$,继续搅拌使之反应 2 h ;然后缓慢逐滴加入 138 mL 水,控制体系温度为 $80\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$,保温 15 min ;随后加双氧水至溶液呈亮黄色,静置使混合溶液沉淀,然后倒去上层清液;用质量分数为 1% 的盐酸洗涤下部沉淀物至沉淀物中无 SO_4^{2-} ;最后用去离子水透析至混合溶液的pH接近中性,将其冷冻干燥后即得到氧化石墨烯。

1.2.2 肼蒸气还原的石墨烯/聚氨酯复合海绵(GPCS-HHA)的制备

由肼蒸气还原的石墨烯/聚氨酯复合海绵的制备过程如图1所示。将制备得到的氧化石墨烯分散形成

8 mg/mL 的 GO 分散液,对 GO 分散液进行超声处理 (30 min, 28 °C);加入十二烷基糖苷 (APG)使其达到一定浓度 (0, 0.5, 1, 2 mg/mL),将 GO 和 APG 混合溶液以适当条件搅拌 (搅拌速度为 2500 r/min, 搅拌时间为 15 min)以形成 GO 微泡团聚体;将商用聚氨酯海绵浸入上述团聚体中,得到 GO 微泡团聚体/聚氨酯复合海绵,将复合海绵立即在液氮提供的低温环境 (-10, -80, -196 °C)下冷冻 5 min,再经过 -60 °C 冷冻 8 h,冷冻干燥 24 h 后得到 GO/PU 复合海绵;将 GO/PU 复合海绵置于肼蒸气中还原 5 h, 80 °C 真空烘干 8 h 后得到 rGO/PU 复合海绵,记为 GPCS-HHA。图 2(a)所示为无微泡团聚体情况下 rGO/PU 海绵复合物的形成机理示意图,图 2(b)所示为有微泡团聚体情况下形

成“孔中有孔”结构的 rGO/PU 海绵复合物的机理示意图。

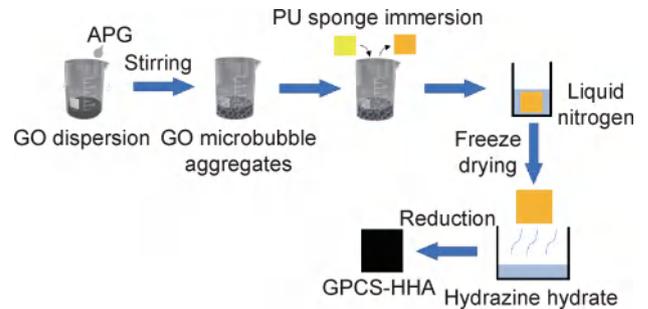


图 1 GPCS-HHA 的制备流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of GPCS-HHA

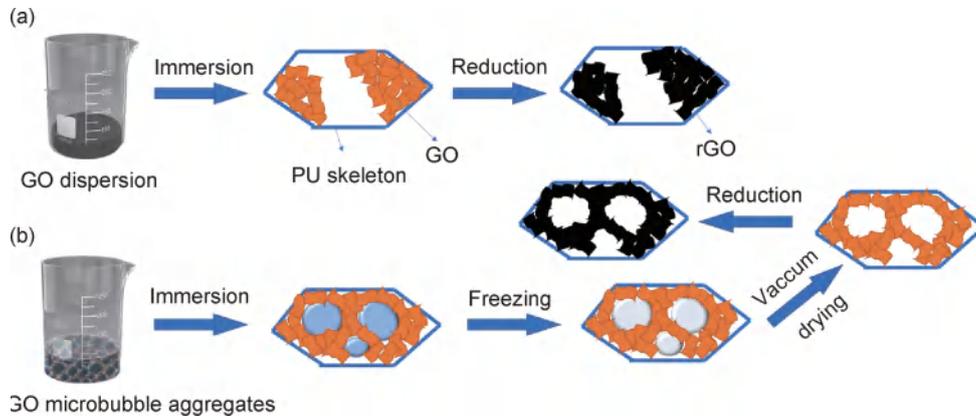


图 2 rGO/PU 复合海绵的形成机理示意图
(a)无微泡团聚体;(b)有微泡团聚体情况下形成“孔中有孔”的结构

Fig. 2 Mechanism for formation of rGO/PU sponge composite
(a) without microbubble aggregates; (b) with microbubble aggregates to form structure of “pore within pore”

1. 2. 3 基于 GPCS-HHA 的应力-应变传感器的制备

基于 GPCS-HHA 的应力-应变传感器的制备如图 3 所示,将 GPCS-HHA 样品上下两面涂覆导电银浆再以铜片和铜线组装,固化后 (固化条件为 60 °C 烘干 2 h)得到基于 GPCS-HHA 的应力-应变传感器。将铜线两端与微欧计的正负两极相连,以监测在压缩往复过程中 GPCS-HHA 电阻值的变化。

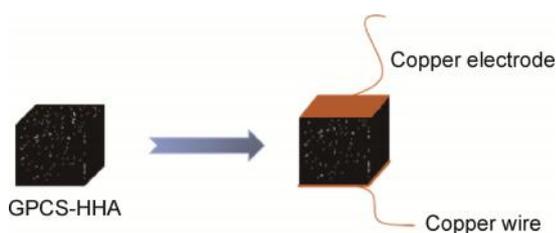


图 3 基于 GPCS-HHA 的应力-应变传感器制备示意图
Fig. 3 Schematic diagram for fabrication of GPCS-HHA-based stress-strain sensor

1. 2. 4 样品的表征

采用 Nano SEM 430 型场发射扫描电子显微镜 (SEM)观察 GPCS-HHA 的微观形貌;采用 D/max-III A 全自动 X 射线衍射 (XRD)仪、VERTEX 33 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR)以及 LabRAM Aramis 型拉曼光谱仪 (Raman)对制备得到的 GO 以及还原后 GPCS-HHA 样品中的 rGO 进行结构和成分分析;利用 TEGAM 1740 型的微欧计和 KJ-1065 型的万能材料试验机实时监测 GPCS-HHA 在压缩过程中的电阻、应力和应变的变化情况,并用灵敏度系数 (gauge factor, GF)来衡量其传感性能,可通过式 (1)计算:

$$GF = \frac{R_0 - R_p}{\epsilon \times R_0} \quad (1)$$

式中: R_0 和 R_p 分别表示压缩前后的电阻值; ϵ 表示压缩应变。使用 OCA35 型接触角测量仪测量 GPCS-HHA 样品的水接触角 (water contact angle, WCA),具体方法为在样品表面选取 5 个不同的位置分别滴上体

积为 5 μL 的水滴,在室温下测量水接触角,取 5 次测试结果的平均值作为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 样品的微观形貌

当温度较高时,GO 微泡团聚体中液体的表面张力和黏度都会降低,微小的扰动就会导致其破裂^[15-16],因此冷冻温度会影响 GO 微泡团聚体的稳定性,进而影响 GO 和 rGO 在样品的海绵骨架中的分布。图 4 是冷冻温度为 -10 , -80 , -196 $^{\circ}\text{C}$ 制备的 GPCS-HHA 的微观形貌的 SEM 图像。在较高的冷冻温度 -10 $^{\circ}\text{C}$ 下,PU 骨架上分布着破碎的还原氧化石墨烯(rGO),而 PU 的孔洞中很少出现 GO 微泡团聚体破裂形成的微孔。这是由于 GPCS-HHA 样品 PU 骨架内部的 GO 微

泡团聚体经过较长时间才被冷冻固定,由于团聚体自身结构不稳定,且处于热力学非平衡状态,在这段时间内不断自发进行合并破裂^[17],因此制备的 GPCS-HHA 样品微泡大多已合并长大至 PU 骨架处继而破裂;当冷冻温度为 -80 $^{\circ}\text{C}$ 时,PU 的孔洞内出现更多的 rGO,这是由于 GO 微泡团聚体没有迅速被冷冻固定,在尚未被冷冻固定的时间中,微泡不断合并长大,部分长大至 PU 骨架处继而破裂,部分微泡合并成较大尺寸的微泡,从而在 GPCS-HHA 样品的 PU 骨架内留下尺寸较大的孔洞。在极低的冷冻温度 -196 $^{\circ}\text{C}$ 下,PU 的孔洞内出现更多小尺寸的微孔,PU 骨架上未出现明显的 rGO 团聚现象,这是由于冷冻速度大,GO 微泡团聚体中 GO 分散液的冰晶快速形核,形成细小的冰晶结构,GO 微泡团聚体以极快的速度被冷冻固定,因此部分微泡形态得到了很好的保持,形成了分级多孔结构。

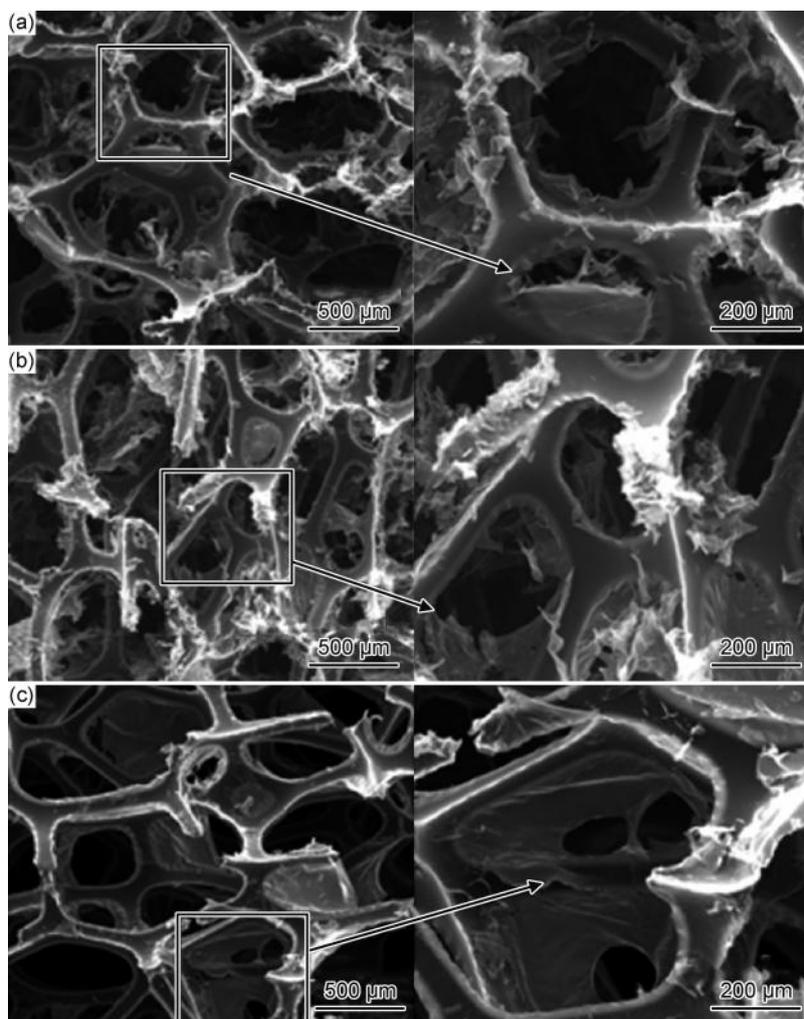


图 4 在 -10 (a), -80 (b), -196 $^{\circ}\text{C}$ (c) 下制备的 GPCS-HHA 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of GPCS-HHA prepared at -10 (a), -80 (b), -196 $^{\circ}\text{C}$ (c)

2.2 样品的结构与成分分析

图 5(a)所示为 GO 和 GPCS-HHA 样品的 X 射线

衍射图。图中 GO 的尖峰出现在 $2\theta=10.52^{\circ}$ 处,对应的层间距为 0.84 nm。肼蒸气还原后 GPCS-HHA 的

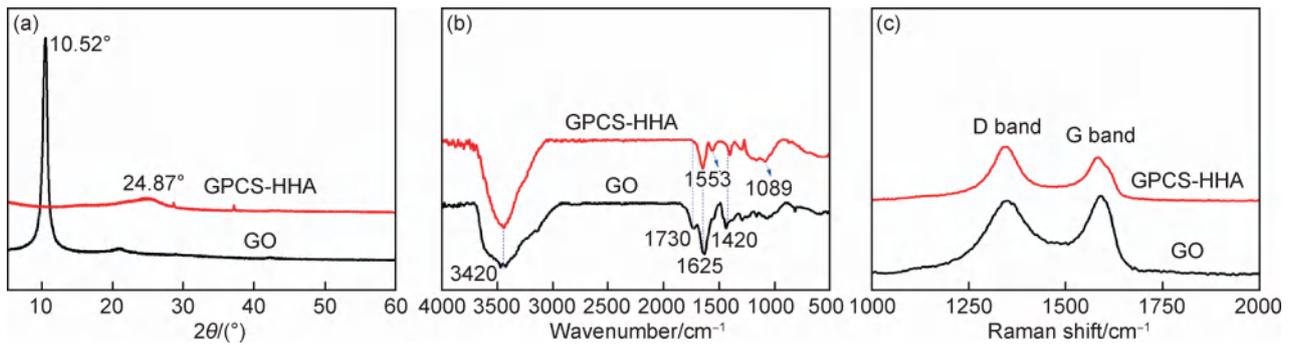


图 5 GO 和 GPCS-HHA 的结构与成分表征

(a)X射线衍射图;(b)FTIR 谱图;(c)Raman 光谱图

Fig. 5 Characterization on structures and compositions of GO and GPCS-HHA

(a)XRD patterns;(b)FTIR spectra;(c)Raman spectra

特征峰出现在 $2\theta=24.87^\circ$ 处,对应的 rGO 的层间距为 0.35 nm。这说明脘蒸气还原后 rGO 片层之间的 $\pi-\pi$ 作用得到增强,rGO 在 GPCS-HHA 中重新堆积形成石墨碳晶体结构。

图 5(b)为 GO 和 GPCS-HHA 的 FTIR 谱图,与 GO 的 FTIR 谱图相比,GPCS-HHA 上 1730 cm^{-1} 处的羰基峰几乎消失,残留的主要官能团为 1089 cm^{-1} 处峰所对应的羟基以及 1420 cm^{-1} 处峰对应的羧基,同时,还可以在 1625 cm^{-1} 附近观察到未氧化石墨区域的 C=C 骨架振动峰或者吸附水分子的拉伸变形振动峰,以及 3420 cm^{-1} 附近由吸附水中 O—H 伸缩振动产生的宽峰。有研究者认为 1553 cm^{-1} 处出现的吸收峰是引入的 C—N 键的面内振动的结果,也有人认为是 C=C 双键的作用^[18],目前未有定论。图 5(c)为 GO 和 GPCS-HHA 的拉曼光谱图,其中 1348 cm^{-1} 和

1584 cm^{-1} 分别对应碳材料的 D 峰和 G 峰。GO 的 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 比值为 0.94,脘蒸气还原之后 GPCS-HHA 的 I_D/I_G 值增加至 1.25,这可能是由于脘蒸气对 GO 的还原使得样品的缺陷增多,缺陷密度增大,并且片层边缘数增大,这与他人的研究结果一致^[19]。

2.3 样品的性能测试

2.3.1 样品的力学性能

图 6 所示为 GPCS-HHA 样品组装成的柔性应力应变传感器在不同的压缩应变值下的应力-应变曲线图,该曲线包括 3 个区域,即初始阶段 $\epsilon < 20\%$ 的近线性区域, $20\% < \epsilon < 50\%$ 的缓慢增长区域和 $50\% < \epsilon < 70\%$ 的快速增长区域。加载卸载曲线所构成的圈称为滞后圈,即为压缩过程中能量损耗圈。GPCS-HHA 滞后圈的面积较小,表明 GPCS-HHA 的分级网络结构较为稳定,具有良好的熵弹性。

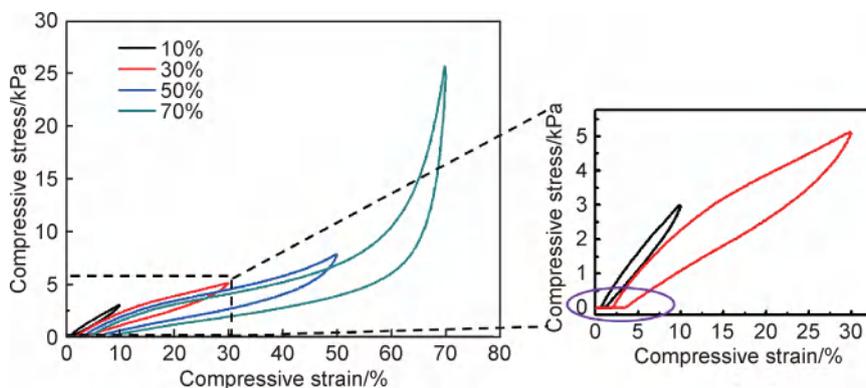


图 6 GPCS-HHA 在不同应变下的应力-应变曲线图

Fig. 6 Stress-strain curves of GPCS-HHA under different strains

2.3.2 样品的传感性能

图 7 所示为 GPCS-HHA 的电阻率随时间变化曲线,如图 7(a)所示,在多次循环的加载卸载过程中,GPCS-HHA 在被压缩至 10% 应变,30% 应变

和 50% 应变时,随着应变的变化,电阻率近似呈线性连续变化,并且卸载之后阻值与初始状态的阻值相对应,说明 rGO 片层稳定地包覆在 PU 骨架上,使得基于 GPCS-HHA 的应力应变传感器能够

对不同的应变进行监测,从而满足不同场景下的应用要求。

图7(b)所示为发生应变时,基于GPCS-HHA的应力应变传感器的响应时间曲线,由图中可以看出,

在发生应变时,传感器电阻信号变化迅速,电阻率变化达到最大时所需的响应时间仅为45 ms,优于他人的平均研究水平(50~100 ms)^[8-10],说明该传感器能够对应变做出快速响应。

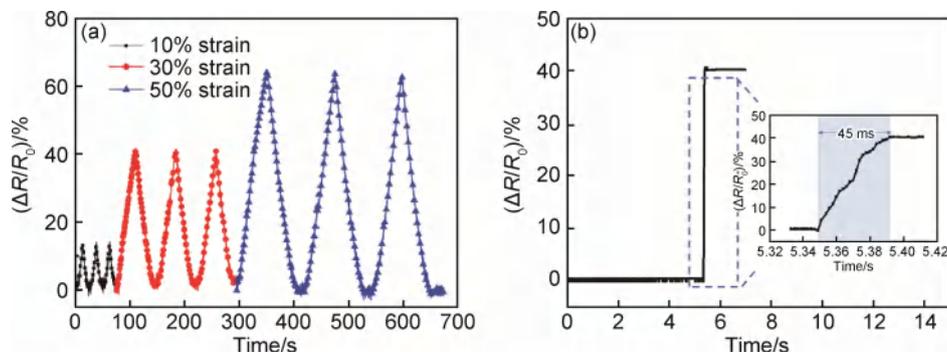


图7 GPCS-HHA的电阻率随时间变化曲线

(a)多次循环的加载卸载过程中电阻率随时间变化曲线;(b)发生应变时响应时间曲线

Fig. 7 Curves of changes in resistivity with time for GPCS-HHA

(a)curves of changes in resistivity with time during cyclic loading and unloading process;(b)response time curve under strain

图8所示为不同条件下制备得到的GPCS-HHA的电阻随应变的变化曲线,为了研究APG的添加量对制备得到的GPCS-HHA的传感性能的影响,将不同质量十二烷基糖苷添加至50 mL的氧化石墨烯分散液(8 mg/mL)中以制备APG浓度分别为0,0.5,1,2 mg/mL的混合溶液,由各组溶液制备的GPCS-HHA分别记为APG-0,APG-0.5,APG-1和APG-2。将各组样品组装为柔性应力应变传感器,测试其电阻随应变的变化情况,如图8(a)所示。随着APG添加量的提高,基于GPCS-HHA的应力应变传感器的灵敏度先提高后降

低:当APG浓度为0.5 mg/mL时,传感器的灵敏度达到最高值,继续增加APG的含量,基于GPCS-HHA应力应变传感器的灵敏度反而大幅降低,普遍低于未添加APG时的灵敏度。这可能是因为APG含量过高时,同一搅拌条件处理后,相同体积下,GO微泡团聚体中微泡的占比过高,GO片层占比降低,还原之后GPCS-HHA样品的电阻对应变不敏感。总之,适量APG的添加能够使得GO片层分散至微泡间隙中,在防止GO片层团聚的同时促进了分级多孔结构的产生,从而提高了基于GPCS-HHA应力应变传感器的灵敏度。

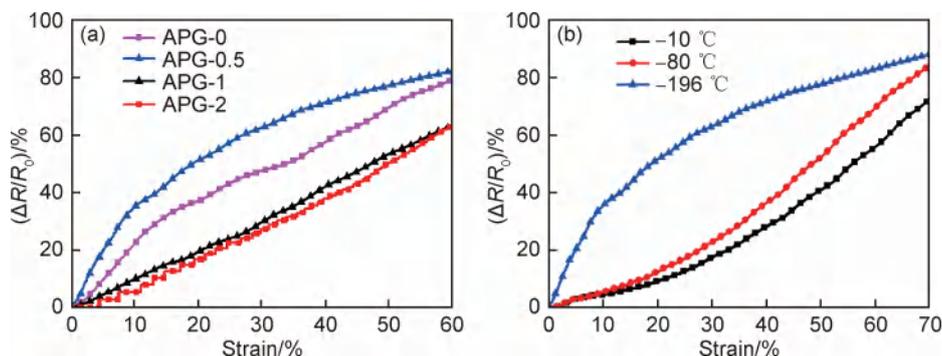


图8 不同条件下制备的GPCS-HHA的电阻随应变的变化曲线

(a)APG添加量;(b)温度

Fig. 8 Resistance-strain curves of GPCS-HHA prepared at different conditions

(a)amounts of APG;(b)temperatures

图8(b)所示为冷冻温度分别为-10,-80,-196 °C制备得到的GPCS-HHA样品组装成的柔性应力应变传感器在受压时其电阻随应变的变化情况。在三组GPCS-HHA样品受到微小压力时(应变 $\epsilon <$

10%),冷冻温度为-10,-80 °C制备的GPCS-HHA灵敏度为0.2~0.5,冷冻温度为-196 °C时的GPCS-HHA灵敏度最高可达3.8。结合图4分析可知,当冷冻温度为-10,-80 °C时,GPCS-HHA样品中rGO片

大多分布在 PU 骨架上,而 PU 的大孔中仅存在少许的 rGO 片,这使得 GPCS-HHA 发生微小形变时,样品中仅有较少的 rGO 片相互接触,对应的电阻变化率较小。当冷冻温度为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,制备的 GPCS-HHA 样品的 PU 骨架的大孔中分布着许多尺寸更小的微孔,当 GPCS-HHA 受到微小压力时,这些微孔首先发生形变,孔壁上的 rGO 片彼此间相互接触,形成更多的导电回路,从而使得电阻产生较大的变化,样品因而具有更高的灵敏度。

2.3.3 样品的超疏水性能

疏水性对于传感材料在水下或潮湿环境中的应用至关重要。对 GPCS-HHA 样品进行疏水测试以研究其疏水性,如图 9 所示,水滴在 GPCS-HHA 样品表面呈球状,表明 GPCS-HHA 样品具有良好的疏水性,测得水接触角(WCA)为 152.5° ,这可能是由于肼蒸气对 GO 片层进行了较高度度的刻蚀^[20],同时在肼蒸气对 GO 的还原过程中,气泡及大量缺陷的产生导致还原后的 rGO 中存在丰富的中空结构,最终形成了分级微纳米结构。



图 9 水滴在 GPCS-HHA 表面的照片及接触角
Fig. 9 Photographs of water droplets on surface of GPCS-HHA and contact angles

3 结论

(1)通过浸渍涂覆、液氮冷冻干燥以及肼蒸气还原三步法制备得到了石墨烯/聚氨酯复合海绵(GPCS-HHA),在液氮提供的 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的极低冷冻温度下制备得到的 GPCS-HHA 样品中形成了“孔中有孔”的分级多孔结构。

(2)基于 GPCS-HHA 的柔性应力应变传感器具有一系列优异的传感性能,其灵敏度最高可达 3.8,响应时间低至 45 ms,并且能够稳定地检测不同应变下的电阻变化情况。过高的冷冻温度或者过量的 APG 均会导致其灵敏度下降,测试结果表明当十二烷基糖苷浓度为 0.5 mg/mL 且冷冻温度为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,基于

GPCS-HHA 的柔性应力应变传感器有着最高的灵敏度。

(3)GPCS-HHA 与水的接触角为 152.5° ,具有超疏水性。这可能是因为肼蒸气还原的刻蚀作用以及气体和大量缺陷的产生,使得 GPCS-HHA 表面粗糙不平,并且形成分级微纳米结构,从而具有较好的疏水性能。

参考文献

- [1] QU X G, WEI W L. Extraordinary physical properties of functionalized graphene[J]. *Small*, 2012, 8(14):2138-2151.
- [2] YANG C S, CHUNG Y C, CHENG Y S, et al. Electrically tunable plasmonic biosensors based on cavity-coupled structure with graphene[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2021, 27(4):4601208.
- [3] HUANG L, WANG H, WU P, et al. Wearable flexible strain sensor based on three-dimensional wavy laser-induced graphene and silicone rubber[J]. *Sensors (Basel)*, 2020, 20(15):4266.
- [4] ZHANG F, HU H L, ISLAM M, et al. Multi-modal strain and temperature sensor by hybridizing reduced graphene oxide and PEDOT: PSS[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 187:107959.
- [5] WANG C, XIA K, WANG H, et al. Advanced carbon for flexible and wearable electronics [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(9):1801072.
- [6] WU Y T, YAN T, PAN Z J. Wearable carbon-based resistive sensors for strain detection: a review [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 21(4):4030-4043.
- [7] CHEN H Y, SUN G H, YANG Z L, et al. Ultra-sensitive, lightweight, and flexible composite sponges for stress sensors based combining of “through-hole” polyimide sponge and “pleated stacked” reduced graphene oxide [J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 218:109179.
- [8] LV B, CHEN X, LIU C. A Highly sensitive piezoresistive pressure sensor based on graphene oxide/polypyrrole@polyurethane sponge[J]. *Sensors (Basel)*, 2020, 20(4):1219.
- [9] YANG H, SHANG J C, WANG W F, et al. Polyurethane sponges-based ultrasensitive pressure sensor *via* bioinspired microstructure generated by pre-strain strategy [J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 221:109308.
- [10] HUANG J X, WANG H G, LI Z P, et al. Improvement of piezoresistive sensing behavior of graphene sponge by polyaniline nanoarrays [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(24):7386-7394.
- [11] ZHENG L Z, SU X J, LAI X J, et al. Conductive superhydrophobic cotton fabrics *via* layer-by-layer assembly of carbon nanotubes for oil-water separation and human motion detection [J]. *Materials Letters*, 2019, 253:230-233.
- [12] QIN L, CHU Y, ZHOU X, et al. Fast healable superhydrophobic material [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(32):29388-29395.
- [13] SHIN Y J, WANG Y, HUANG H, et al. Surface-energy engi-

- neering of graphene[J]. *Langmuir*, 2010, 26(6):3798-3802.
- [14] NGUYEN D D, TAI N H, LEE S B, et al. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7):7908-7912.
- [15] BEHKISH A, LEMOINE R, SEHABIAGUE L, et al. Gas holdup and bubble size behavior in a large-scale slurry bubble column reactor operating with an organic liquid under elevated pressures and temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 128(2/3):69-84.
- [16] YANG G Q, FAN L S, LEE D J, et al. Some aspects of high-pressure phenomena of bubbles in liquids and liquid-solid suspensions[J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54(21):4681-4709.
- [17] ZHANG R J, CAO Y C, LI P X, et al. Three-dimensional porous graphene sponges assembled with the combination of surfactant and freeze-drying[J]. *Nano Research*, 2014, 7(10):1477-1487.
- [18] ZHANG X Q, FENG Y Y, HUANG D, et al. Investigation of optical modulated conductance effects based on a graphene oxide-azobenzene hybrid[J]. *Carbon*, 2010, 48(11):3236-3241.
- [19] PEI S F, CHENG H M. The reduction of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50(9):3210-3228.
- [20] CHUA C K, PUMERA M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(1):291-312.
-
- 基金项目:**广州市科技计划项目(202102080408)
收稿日期:2022-11-29;**修订日期:**2023-11-21
通讯作者:孔纲(1971—),男,研究员,博士,研究方向为石墨烯和氧化石墨烯的制备及应用,联系地址:广东省广州市天河区五山路381号华南理工大学材料科学与工程学院(510640),E-mail: konggang@scut.edu.cn
- (本文责编:解 宏)

引用格式:李淑雯,张洋,马亚玺,等. Ta 含量对 ZrTiNbAl 系合金钝化膜形成机制和耐腐蚀性的影响[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 117-128.

LI Shuwen, ZHANG Yang, MA Yaxi, et al. Effect of Ta content on formation mechanism of passivation film and corrosion resistance in ZrTiNbAl-system alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 117-128.

Ta 含量对 ZrTiNbAl 系合金钝化膜形成机制和耐腐蚀性的影响

Effect of Ta content on formation mechanism of passivation film and corrosion resistance in ZrTiNbAl-system alloy

李淑雯,张洋*,马亚玺,戴鹏飞,张中武*

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院超轻材料与表面技术教育部重点实验室,哈尔滨 150001)

LI Shuwen, ZHANG Yang*, MA Yaxi, DAI Pengfei, ZHANG Zhongwu*

(Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology of Ministry of Education, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

摘要:采用动电位极化、电化学阻抗技术、Mott-Schottky 分析和恒电位极化研究(40-x)Zr-30Ti-20Nb-10Al-xTa(x=0, 2, 4, 原子分数/% ,下同,简称 Tax 合金)高熵合金在 0.3 mol/L LiOH 溶液中的钝化膜形成机制和耐腐蚀性。结果表明: Ta 的适量(2%)加入可形成致密氧化膜从而提高合金体系的耐腐蚀性, Ta 的过量添加(4%)造成氧空位浓度升高,耐腐蚀性下降。Ta2 合金的腐蚀电流密度为 49.66 nA/cm², 小于 Ta0, Ta4 合金的腐蚀电流密度(201.40, 70.16 nA/cm²)。Ta2 合金钝化膜内的氧空位点缺陷浓度为 9.79×10¹⁸ cm⁻³, 小于 Ta0, Ta4 合金的氧空位点缺陷浓度(2.13×10¹⁹, 2.05×10¹⁹ cm⁻³), 具有最致密的钝化膜结构。合金的钝化膜是由 ZrO₂, Nb₂O₅, TiO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅ 组成的稳定 n 型钝化膜。其中, Ta2 合金的氧化膜内 ZrO₂, Nb₂O₅, TiO₂ 氧化物含量最高, 延缓了原生氧化膜的溶解速度, 保护基体不被继续溶解, 具有最佳的耐腐蚀性。

关键词:高熵合金;显微结构;腐蚀;钝化膜

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000633

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0117-12

Abstract: The formation mechanism of passivation film and corrosion resistance of (40-x)Zr-30Ti-20Nb-10Al-xTa (x=0, 2, 4, atom fraction/% , the same below, referred to as Tax alloy) high entropy alloy in a 0.3mol/L LiOH solution were investigated by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance technique, Mott-Schottky analysis and potentiostatic polarization. The results show that the addition of appropriate amount of Ta (2%) helps to form a compact oxide film, which improves the corrosion resistance, while the excessive amount of Ta (4%) decreases the corrosion resistance due to the increase of oxygen vacancy concentration. The corrosion current density of the Ta2 alloy is 49.66 nA/cm², which is less than the Ta0 and Ta4 alloys of 201.40, 70.16 nA/cm². The concentration of oxygen vacancy point defect in the passivation film of the Ta2 alloy is 9.79×10¹⁸ cm⁻³, which is less than 2.13×10¹⁹, 2.05×10¹⁹ cm⁻³ in the Ta0 and Ta4 alloys, with the most compact passive film structure. The passivation film of the alloy is a stable n-type composed of ZrO₂, Nb₂O₅, TiO₂, Al₂O₃ and Ta₂O₅. Among them, the oxide content of ZrO₂, Nb₂O₅ and TiO₂ in the oxide film of the Ta2 alloy is the highest, which delays the dissolution rate of the primary oxide film and protects the matrix from further dissolution, with the best corrosion resistance.

Key words: high entropy alloy; microstructure; corrosion; passivation film

高熵合金(high entropy alloy, HEA)是一种新型金属材料,通常是由5种或5种以上元素组成^[1]。高熵合金具有高熵效应、晶格畸变、缓慢的扩散特点以及“鸡尾酒”效应,通常具有较高的强度、硬度和较好的耐腐蚀性等性能^[2-4]。其中,难熔高熵合金(refractory high entropy alloys, RHEAs)是以高熔点金属元素为主元的高熵合金体系^[5]。RHEAs组织简单、结构稳定,难熔元素(如Zr, Nb, Ti, Ta)通常具有高的氧亲和能力,呈现出比传统耐蚀合金明显优异的钝化性能和抗点蚀性^[6-7]。

锆合金已经成功地应用于轻水堆包壳材料,表现出了良好的耐腐蚀和抗辐照性能。但随着四代反应堆设计的发展,传统锆合金的性能已难以满足未来需求,亟须开发新型包壳材料。ZrTiNbAlTa系难熔高熵合金具有中子吸收截面低、优异的室温和高温强塑性等优点^[8-9],是新一代核反应堆的潜在候选新材料。以上领域应用构件的使用寿命与耐腐蚀性紧密相关,必须评估材料的耐腐蚀性。合金的腐蚀行为与成分密切相关,ZrTiNbAlTa系合金中各个元素在不同合金体系中具有不同的作用。例如,在LiOH环境下, Li^+ 会取代 ZrO_2 中的 Zr^{4+} ^[10-13],降低 ZrO_2 对合金的保护作用,并且 ZrO_2 在LiOH溶液中存在分离行为, Li^+ 在合金中的扩散也会加剧腐蚀发生^[11]。Nb元素对提高Zr合金的耐腐蚀性具有重要作用^[14-17],Wang等^[16]研究发现由于Nb元素的取代能更低,在取代 Ti^{4+} 后钝化膜中具有更小的缺陷密度,可以提高TiZrNb合金钝化膜的稳定性,同样Deng等^[18]研究发现通过均匀溶解在FCC固溶体中的微量Nb元素可以促进FeCoCr-NiNb₃钝化膜的形成,从而提高合金的击穿电位,增强合金的耐腐蚀性。另外,Ta具有促进稳定氧化物形成及提高钝化膜稳定性的作用^[19-25]。Yu等^[19]通过实验发现Ta可以促进 Al_2O_3 的形成。同时Seo等^[23]研究发现在Gr13RuTa合金中,合金腐蚀主要是由于钝化膜中 TiO_2 的溶解,添加的Ta作为强还原物质形成 Ta_2O_5 提高 TiO_2 的稳定性,从而提高合金的耐腐蚀性。Xu等^[26]研究发现Ta元素的添加可以降低Ti-10Mo-28Nb-3Zr-yTa合金的自腐蚀电流密度。Wong等^[25]和Li等^[27]发现TiZrNbTa合金钝化膜中 Ta_2O_5 可以有效提高合金的耐腐蚀性。以上研究表明,Ta合金化是调整合金腐蚀性能的有效途径。但合金的耐腐蚀性与其钝化膜的成分和致密性密切相关,在ZrTiNbAl合金中Ta元素的稳定钝化膜与改变钝化膜致密性的协同作用还需要进一步研究。

本工作研究的富Zr难熔高熵合金应用背景主要为核反应堆一回路包壳材料,而核反应堆一回路

实际工况包含LiOH,因此选取0.3 mol/L LiOH溶液进行腐蚀。系统研究了Ta含量对ZrTiNbAl系合金钝化膜和耐腐蚀性的影响,采用动电位极化、阻抗谱和等效电路对合金在0.3 mol/L LiOH溶液中的电化学反应进行了详细表征。利用恒电位极化测试、Mott-Schottky(M-S)测试对合金在0.3 mol/L LiOH溶液中形成的钝化膜进行了成分和结构表征,以揭示其形成机制。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

采用高真空电弧熔炼在氩气气氛中制备 $(40-x)\text{Zr}-30\text{Ti}-20\text{Nb}-10\text{Al}-x\text{Ta}$ ($x=0, 2, 4$, 原子分数/%,下同)高熵合金,简称 Ta_x ($x=0, 2, 4$)合金。原材料Zr, Nb, Ti, Al和Ta金属单质纯度均大于99.9%,所有铸锭均熔炼6次以上,以保证合金的成分均匀性。

1.2 电化学测试

电化学实验包括开路电位(open circuit potential, OCP)测试、电化学阻抗测试(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)和动电位极化测试。采用常规三电极体系,在常温下0.3 mol/L LiOH溶液中进行。其工作电极为被测试样品,参比电极为Hg/HgO电极,辅助电极为高纯度Pt片。其中用于电化学测试的样品尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,采用热熔胶密封,其背面粘接铜导线,只留出一个 1.0 cm^2 待测面。所有测试面均使用120~3000目SiC砂纸进行研磨,然后使用 $1\text{ }\mu\text{m}$ 金金刚石抛光剂进行机械抛光,并在无水乙醇中进行超声波清洗,之后再行电化学测试。在电化学测试前首先对样品进行 -1.5 V 恒电位除膜10 min处理,去除样品表面污渍和残留空气氧化膜,然后再进行5400 s的开路电位测试,获得平稳的开路电位。EIS测试在开路测试后进行,激励信号幅值为10 mV,频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5\text{ Hz}$ 。动电位极化测试从 -1 V 开始扫描,扫描速率为 0.001 V/s ,到 1.5 V 时停止测试。随后使用ZSimpWin 3.10软件对阻抗数据进行分析。所有测量至少进行3次,以保证结果的可重复性。

对样品在 0.5 V 电位下进行恒电位阳极极化以获得稳定电流密度,极化时间为6000 s。在获得稳定的开路电位后,对样品进行M-S测试,分析钝化膜缺陷浓度随Ta含量的变化规律。M-S测试频率为 10^3 Hz ,步长 25 mV ,扫描区间为 $-1 \sim 0.4\text{ V}$ 。

1.3 微观结构表征

利用配备 $\text{CuK}\alpha$ 辐射的理学X射线衍射仪(D/

max-2500/PC)在扫描速率为 $4 (^{\circ})/\text{min}$ 时测量了 X 射线衍射图(X-ray diffraction, XRD),分析合金的相组成。采用 Axiovert 200 MAT 光学显微镜(optical microscopy, OM)表征合金微观组织结构。OM 样品通过标准金相程序进行机械抛光,并用 Kroll 试剂($80 \text{ mL H}_2\text{O} + 15 \text{ mL HNO}_3 + 5 \text{ mL HF}$)进行化学蚀刻。采用 Hitachi SU5000 型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和 Oxford Nordlys-Nano hk15 型电子背散射衍射(electron backscatter diffraction, EBSD)对微观结构进行表征。EBSD 测试扫描步长为 $0.1 \mu\text{m}$,加速电压为 20 kV 。使用 Aztec Crystal 软件计算 EBSD 图像的平均晶粒尺寸。

对样品进行 0.5 V 恒电位极化 6000 s 后,利用单色化 $\text{AlK}\alpha$ 辐射($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)的 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250XI)表征 $\text{Ta}_x(x=0, 2, 4)$ 合金的钝化膜特性。光斑尺寸为 $500 \mu\text{m}$,通过能量为 30 eV ,步长为 0.05 eV 时记录了高分辨光谱。所有 XPS 峰均校准为标准碳 $\text{C}1\text{s}$ 结合能(284.8 eV)。利用 Advantage 软件对 XPS 光谱结果进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 微观结构

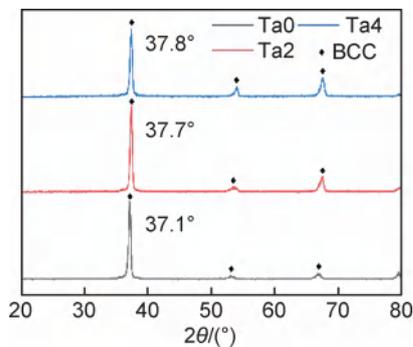


图1 Ta0, Ta2 和 Ta4 合金的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ta0, Ta2 and Ta4 alloys

图 1 显示了 Ta0, Ta2 和 Ta4 合金的相组成,均由单一的 BCC 相构成。Ta0, Ta2 和 Ta4 合金的主峰位置为 37.1° , 37.7° 和 37.8° , 由于 Ta 的原子半径(0.146 nm)小于合金主元素原子半径(Zr: 0.160 nm , Ti: 0.145 nm , Nb: 0.146 nm , Al: 0.143 nm), Ta 添加后合金晶格发生收缩,晶格间距减小,导致衍射峰轻微向右偏移。合金显微组织如图 2 所示,呈现典型的树枝状形态。枝晶(dendrite, DR)和枝晶间(inter-dendritic, IR)元素分布如表 1 所示,可以看出 DR 和 IR 存在不同程度的元素富集。枝晶间(IR)Al, Zr 富集,枝晶内

(DR)Ta, Nb 富集。EBSD 反极图和相应的晶粒尺寸分布如图 3 所示。Ta0, Ta2 和 Ta4 合金的平均晶粒尺寸统计图如图 3(a-2), (b-2), (c-2)所示,分别为 (71 ± 3) , $(68 \pm 2) \mu\text{m}$ 和 $(58 \pm 3) \mu\text{m}$ 。随 Ta 含量的增加,晶粒尺寸呈现下降的趋势。

2.2 动电位极化分析

图 4 为合金在 0.3 mol/L LiOH 溶液中扫描速率 1 mV/s 时 $\text{Ta}_x(x=0, 2, 4)$ 合金的动电位极化曲线。可以观察到,所有合金都由阳极分支直接进入钝化区。在此区间电流密度保持不变、电压不断增大,这是一种典型的自发钝化行为,表明存在一层保护性且稳定的钝化膜^[28]。在钝化区后合金的电流密度突然增加,表明存在点蚀。利用 Tafel 外推法获得了 I_{corr} 和 E_{corr} , 其中腐蚀电位反映了材料的热力学趋势,可以体现材料的电化学稳定性^[29]。腐蚀电流密度反映了材料的动力学特征,比腐蚀电位更能反映材料的腐蚀速率^[30]。基本电化学参数如表 2 所示,可以看出,在添加 Ta 元素后腐蚀电流先降低,而后又升高。Ta2 合金的腐蚀电流密度为 49.66 nA/cm^2 , 小于 Ta0, Ta4 合金的腐蚀电流密度($201.40, 70.16 \text{ nA/cm}^2$)。动电位极化测试后,合金的表面形貌如图 5 所示,可以看出, Ta2 合金的点蚀坑数量最少,且 Ta2 合金的点蚀坑要小于 Ta0 合金的点蚀坑;与 Ta0, Ta2 合金相比, Ta4 合金的点蚀坑较浅,但数量更多,分布更密集。由图 5 可见,点蚀坑主要在晶界处,说明点蚀主要发生在晶界处。表 3 为图 5 中各点元素 EDS 分析。可以看出,点蚀坑内的 Zr 元素含量明显减少, Nb, Ta 含量与腐蚀前基本没有发生变化。因此,可以看出腐蚀发生在 Zr 富集区,也就是 Ta 贫瘠区。

2.3 EIS 分析

图 6(a)~(c)为测试 Ta0, Ta2 和 Ta4 合金的 Nyquist 图和相应的 Bode 图。图 6(a)显示 $\text{Ta}_x(x=0, 2, 4)$ 合金的 Nyquist 图,呈现单个电容回路。随着 Ta 含量的添加,电容弧的半径先增加后减小,说明合金在 0.3 mol/L LiOH 环境下的耐腐蚀性先增加后降低。图 6(b)显示所有合金的相位角都小于 -80° , 表明具有高电容性^[28, 31]。采用两个时间常数的等效电路拟合 EIS 曲线,并从 EIS 光谱中提取定量信息。该电路包括溶液电阻(R_s)、钝化膜电阻(R_f)、常相元件(CPE)和电荷转移电阻(R_{ct})。等效电路的数学表达式为:

$$Z = R_s + 1 / \{ j\omega \text{CPE}_f + 1 / [R_f + 1 / (j\omega \text{CPE}_{\text{ct}} + 1 / R_{\text{ct}})] \} \quad (1)$$

式中: Z 表示电路的阻抗; ω 表示角频率; j 表示虚数。恒相元(CPE)定义为^[28]:

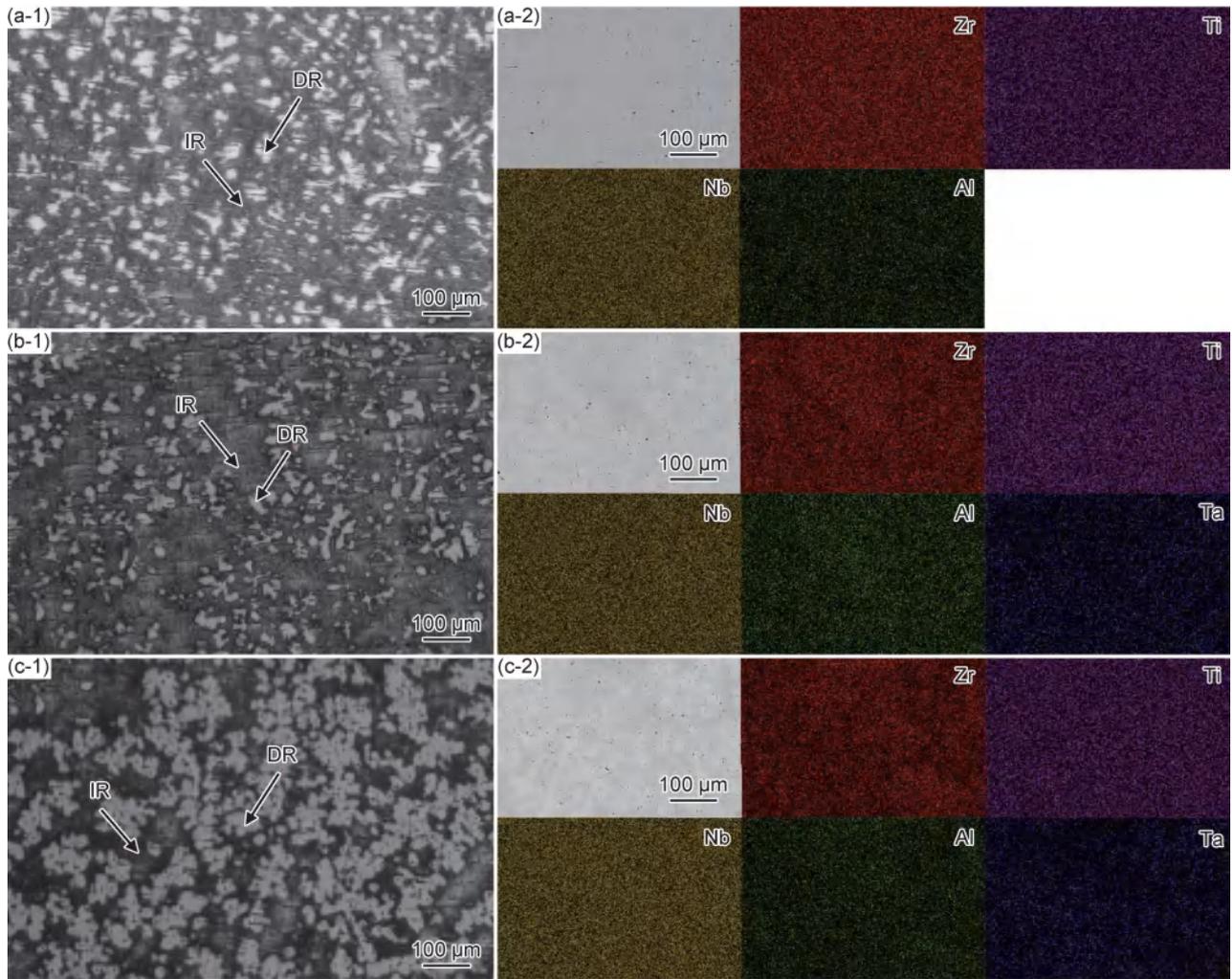


图2 Ta0(a), Ta2(b)和 Ta4(c)合金的显微结构(1)及元素分布图(2)

Fig.2 Microstructure(1) and element distribution(2) of Ta0(a), Ta2(b) and Ta4(c)alloys

表1 Ta0, Ta2和 Ta4合金 DR 和 IR 元素分布(原子分数/%)

Table 1 Distribution of DR and IR elements in Ta0, Ta2 and Ta4 alloys (atom fraction/%)

Sample	Position	Zr	Ti	Nb	Al	Ta
Ta0	DR	35.17±1.00	30.62±0.23	22.45±0.71	11.93±0.05	0
	IR	38.46±0.66	28.84±0.62	19.78±0.19	13.01±0.22	0
Ta2	DR	29.17±1.06	35.92±0.56	22.44±1.38	7.74±0.51	2.33±0.27
	IR	35.59±1.50	34.90±0.39	16.55±1.80	11.42±1.07	1.18±0.36
Ta4	DR	30.29±0.46	35.59±0.32	22.49±0.90	7.96±0.26	3.69±0.57
	IR	33.70±1.24	36.21±0.37	17.19±1.22	10.17±0.64	2.20±0.29

$$CPE = 1/Y_0(j\omega)^n \quad (2)$$

式中: Y_0 为CPE的前因子; n 为CPE的指数($-1 \leq n \leq 1$)。当 $n=1$, -1 和 0 时, CPE分别为理想电容、电感和电阻^[32]。指数 n 值与由于表面粗糙度和表面缺陷等不均匀性而导致的电流分布不均匀有关。 n 值越大, 钝化膜越光滑^[33], CPE值越小, 结构均匀的钝化膜缺陷越少^[34]。在等效电路中, CPE通常用来描述理想电容行为, 但有效电容(C_{eff})值与溶液条件无关^[35], 比

CPE描述电化学性能更为可靠。CPE转换为 C_{eff} 的数学表达式为^[36]:

$$C_{eff} = CPE(f_m)^{n-1} \quad (3)$$

式中 f_m 表示阻抗虚部(Z_{img})达到最大值的频率。表4给出了等效电路模拟的EIS数据。电荷传递电阻 R_{ct} 和 C_{eff} 与合金的耐蚀性有关。 R_{ct} 越大, C_{eff} 越小, 耐蚀性越强。由表4可知, Ta2合金的 R_{ct} 最大, C_{eff} 最小, 合金的整体耐腐蚀性最好。

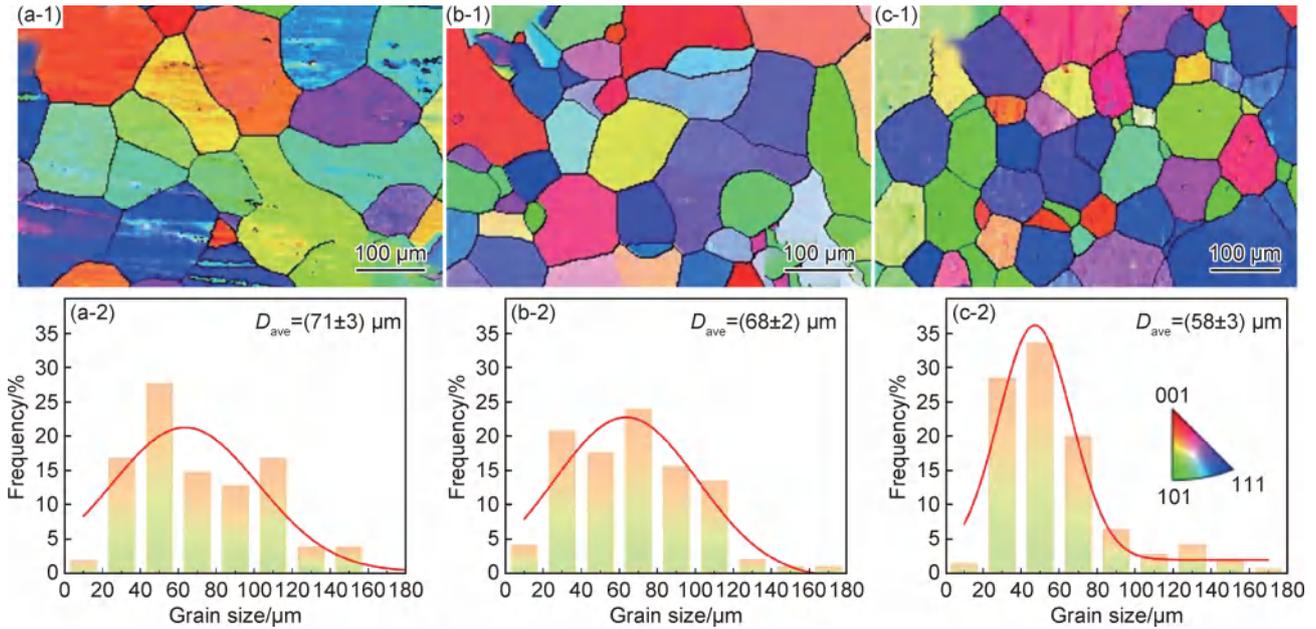


图 3 Ta0(a), Ta2(b) 和 Ta4(c) 合金的 EBSD 反极图(1) 及其相应的晶粒尺寸分布图(2)

Fig. 3 EBSD inverse pole figure maps(1) and corresponding grain size distribution diagrams(2) of Ta0(a), Ta2(b) and Ta4(c) alloys

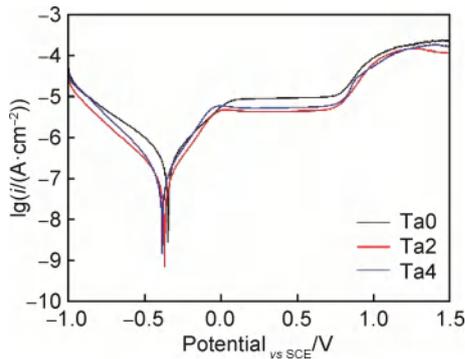


图 4 Ta0, Ta2 和 Ta4 合金在 0.3 mol/L LiOH 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of Ta0, Ta2 and Ta4 alloys in 0.3 mol/L LiOH solution

2.4 Mott-Schottky 分析

采用 Mott-Schottky 分析对钝化膜在 0.3 mol/L LiOH 溶液中 $-1 \sim 0.4$ V (vs SCE) 下的半导体性能进行分析, 结果如图 7(a) 所示。所有合金都是斜率为正的线性区域, 表明被测合金表面的钝化膜是 n 型半导

表 2 Ta0, Ta2 和 Ta4 合金在 0.3 mol/L LiOH 溶液中极化后的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of Ta0, Ta2 and Ta4 alloys after polarization in 0.3 mol/L LiOH solution

Sample	E_{corr}/V	$I_{corr}/(nA \cdot cm^{-2})$	$I_{pass}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	E_{pit}/V
Ta0	-0.35 ± 0.01	201.40 ± 85.10	9.04 ± 1.19	0.73 ± 0.02
Ta2	-0.37 ± 0.02	49.66 ± 8.15	4.26 ± 0.68	0.70 ± 0.01
Ta4	-0.39 ± 0.01	70.16 ± 6.79	6.01 ± 0.85	0.71 ± 0.01

体, 其中主要的晶体缺陷是氧空位和间隙阳离子^[37]。氧空位被认为是膜内部主要的点缺陷, 因为氧空位的形成能比间隙阳离子的形成能低。从图 7(a) 可以看出, 随着 Ta 含量的增加, M-S 曲线的斜率先增大后减小, 说明钝化膜的供体浓度先降低后升高。供体浓度的降低会限制电子转移, 这反过来又抑制了电化学反应。这表明 Ta2 合金的电子转移最少、电化学反应最弱。

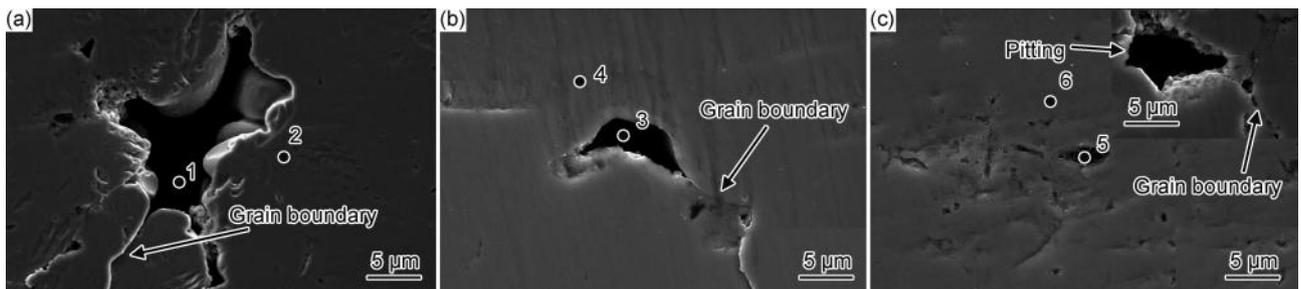


图 5 Ta0(a), Ta2(b) 和 Ta4(c) 合金经过极化后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of Ta0(a), Ta2(b) and Ta4(c) alloys after polarization

表3 图5中各点元素EDS分析(原子分数/%)

Table 3 EDS analysis of elements at each point in fig. 5 (atom fraction/%)

Position	Zr	Ti	Nb	Al	Ta
1	35.65±0.89	36.43±1.44	19.89±2.13	8.37±0.86	0
2	37.46±1.21	36.70±2.61	17.09±1.19	10.41±1.30	0
3	29.29±2.13	37.46±2.37	21.74±1.42	8.73±1.31	1.81±0.06
4	34.45±0.80	36.23±3.14	19.62±1.18	8.17±1.41	1.70±0.51
5	30.51±0.94	37.54±2.16	18.98±1.13	7.93±1.60	5.03±0.74
6	33.62±0.99	35.71±1.37	16.61±0.85	10.61±1.04	3.45±0.48

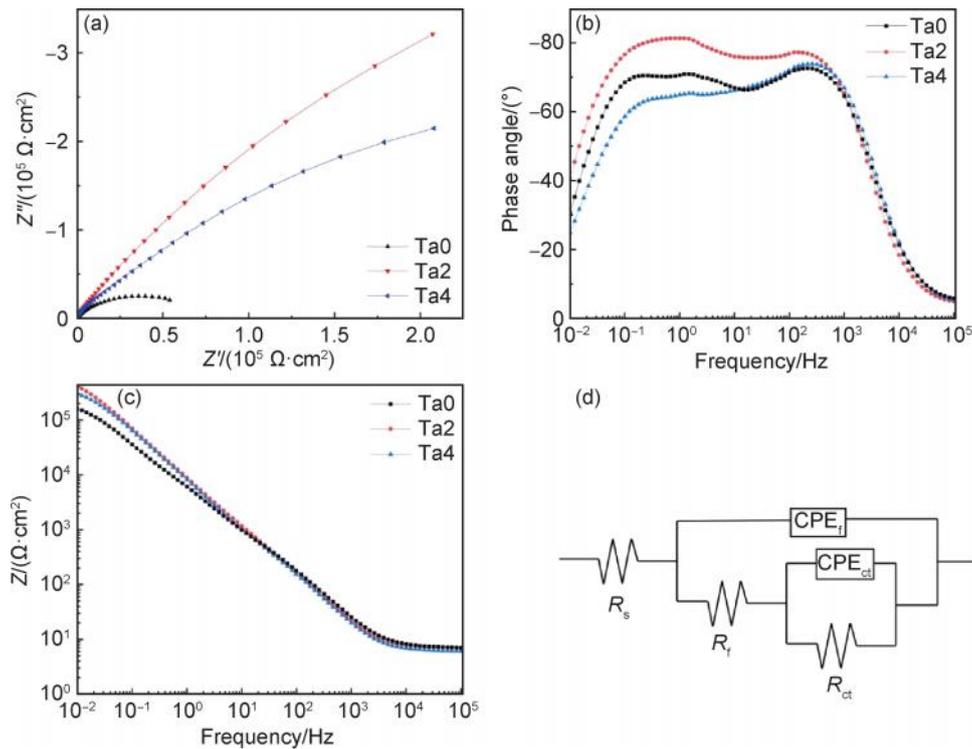


图6 Ta0, Ta2和Ta4合金在0.3 mol/L LiOH溶液中的Nyquist图(a)与Bode图(b), (c)以及等效电路图(d)

Fig. 6 Nyquist diagram(a), Bode diagrams(b), (c) and equivalent circuit diagram(d) of Ta0, Ta2 and Ta4 alloys in 0.3 mol/L LiOH solution

表4 Ta0, Ta2和Ta4合金经过拟合后的等效电路参数

Table 4 Equivalent circuit parameters of Ta0, Ta2 and Ta4 alloys after fitting

Sample	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_f/$ ($10^{-5} \text{ S} \cdot \text{s}^n \cdot$ cm^{-2})	n_f	$R_f/$ ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_{\text{eff-}f}/$ ($10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}_{ct}/$ ($10^{-5} \text{ S} \cdot \text{s}^n \cdot$ cm^{-2})	n_{ct}	$R_{ct}/$ ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_{\text{eff-}ct}/$ (10^{-6} $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Ta0	8.69±0.93	1.39±0.08	0.92	1.24±0.77	6.72±0.37	2.030±0.50	0.67	3.70±0.30	1.30±0.09
Ta2	6.26±0.43	1.55±0.07	0.93	0.38±0.09	6.05±0.19	0.625±0.11	0.86	5.84±0.21	0.69±0.38
Ta4	6.67±0.56	1.62±0.13	0.92	0.13±0.03	7.29±0.21	0.740±0.13	0.81	2.97±0.79	1.53±0.17

根据Mott-Schottky理论^[38-39],钝化膜区域的电容可被视为空间电荷层电容,表示为 C_{sc} 。此外,在钝化膜/溶液界面上,亥姆霍兹层的电容为 C_H , C_H 等同于总的双电层电容 C 。这两个电容的组合产生了钝化膜电容 C_{film} ,可表示为^[40]:

$$\frac{1}{C_{\text{film}}} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \quad (4)$$

在Mott-Schottky测试中,通常选择频率为 10^3 Hz, C_H 值为 50×10^{-6} F/cm^[41]。空间电荷电容远小于双层电容(差值2~3个数量级),因此,在此测试频率下,亥姆霍兹层的电容对总的电容贡献可以忽略不计,将测得的电容视为 C_{sc} ,可表示为^[42]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e_0 \epsilon_r \epsilon_0 N_D} \left(E_f - E_{fb} - \frac{K_b T}{e_0} \right) \quad (5)$$

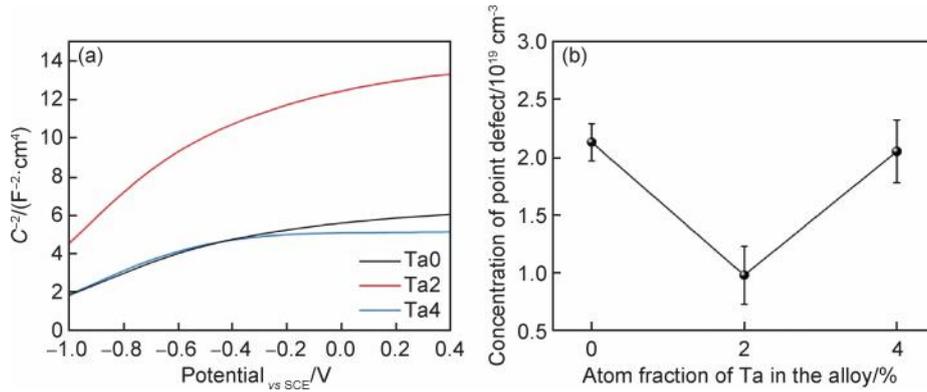


图 7 Ta0, Ta2 和 Ta4 合金在 0.3 mol/L LiOH 溶液中的 M-S 曲线图(a)与钝化膜点缺陷浓度图(b)

Fig. 7 M-S curves(a) and passivation film point defect concentration diagram(b) of Ta0, Ta2 and Ta4 alloys in 0.3 mol/L LiOH solution

式中： C_{sc} 是钝化膜的空间电荷电容； ϵ_r 是氧化物的介电常数； ϵ_0 是真空介电常数； e_0 是电子电荷量； N_D 是电荷载流子密度； E_f 是外加电位； E_{fb} 是平带电位； K_b 是玻尔兹曼常数； T 是绝对温度。 $K_b T/e_0$ 项可以忽略，因为在室温下 $K_b T/e_0$ 仅为 25 mV 左右^[16]。线性域用于计算钝化膜空间电荷层中的点缺陷浓度。载流子密度 N_D 由测试曲线在线性域的斜率计算，公式如下^[38]：

$$N_D = \frac{2}{e_0 \epsilon_r \epsilon_0} \left[\frac{d(C_{sc}^{-2})}{dE} \right]^{-1} \quad (6)$$

图 7(b) 为计算得到的钝化膜中氧空位点缺陷浓度，可以看到合金的点缺陷浓度先降低后升高，Ta2 合金钝化膜呈现最低点缺陷浓度值，约为 $9.79 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，Ta0 和 Ta4 合金钝化膜中点缺陷浓度约为 $2.13 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.05 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。Ta2 合金钝化膜中的点缺陷最少，说明其钝化膜的稳定性更高。

2.5 $i-t$ 曲线分析

恒电位是对试样施加一定大小的电压，测量电流密度与时间关系的方法。对于钝性金属来说，在恒电位的阳极极化情况下，钝性金属的电流和时间存在以下关系^[43]：

$$\lg i = -A + k \lg t \quad (7)$$

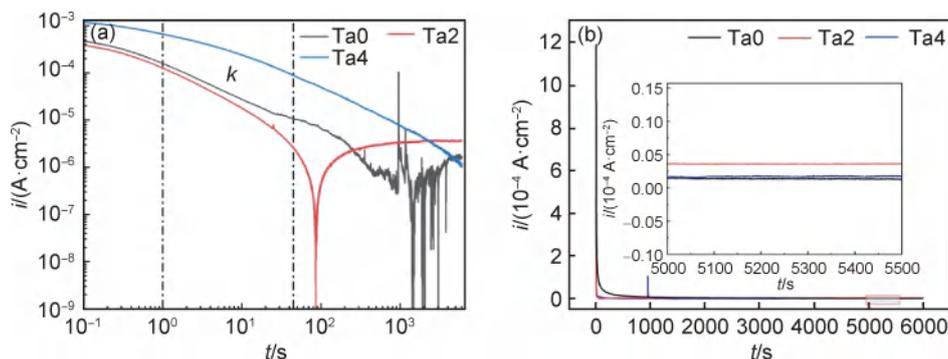


图 8 Ta0, Ta2 和 Ta4 合金在 0.3 mol/L LiOH 溶液中 0.5 V 恒电位下的 $\lg i - \lg t$ 曲线(a)与 $i-t$ 曲线(b)

Fig. 8 $\lg i - \lg t$ curves(a) and $i-t$ curves(b) of Ta0, Ta2 and Ta4 alloys in 0.3 mol/L LiOH solution at a constant potential of 0.5 V

式中： i 为电流密度； A 为常数； t 为时间。

极化电流的对数和时间的对数呈线性关系，斜率为 k ，如图 8(a) 所示。 $k = -1$ 表明钝化膜的长大是由电子迁移过程控制； $k = -0.5$ 表明膜的长大是由溶解-析出过程控制^[44-45]。经计算，Ta0, Ta2 和 Ta4 合金的 k 值分别为 -0.809 ± 0.03 ， -0.945 ± 0.04 和 -0.690 ± 0.03 ，表明 3 种合金的钝化膜形成都是由电子迁移过程控制。随着 Ta 含量的增加， k 值先降低后增加，Ta2 合金的 k 值最小。图 8(b) 为 Ta x ($x=0, 2, 4$) 合金施加 0.5 V 电位后测得的 $i-t$ 曲线。可以看到，在施加 0.5 V 电位后，电流值在起初 200 s 时间内迅速减小，随后，电流值随时间增加不断缓慢衰减，约 1500 s 以后，电流值的衰减变得十分缓慢。此时钝化膜几乎达到平衡状态，这意味着表面形成了稳态的钝化膜。Ta4 合金的 $i-t$ 曲线上出现抖动，说明合金的钝化膜不是很稳定。Ta0, Ta2 和 Ta4 合金在施加 0.5 V 电压下获得的稳态钝化电流密度分别为 1.51×10^{-6} ， $6.59 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.71 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。可以看到，稳态电流密度随着合金中 Ta 含量的增加呈现先减小后增大的趋势，说明钝化膜稳定性先增强后减弱。

2.6 XPS分析

采用XPS分析钝化膜的成分和组成^[46]。图9显示了样品各个元素的高分辨率光谱。图9(a)为Zr3d的高分辨率光谱,合金钝化膜中检测到Zr⁴⁺(184 eV)。钝化膜金属氧化物中ZrO₂的含量如图10(a)所示,随着Ta含量的增加,ZrO₂的相对含量先升高后降低。图9(b)为Ti2p的高分辨率光谱。钝化膜中检测到了Ti⁴⁺(465.1 eV和459 eV)和Ti³⁺(458.7 eV),并且由图10(a)得出在钝化膜金属氧化物中随Ta含量的增加,Ti氧化物含量呈现降低趋势。另外,由图10(b)可以看出,TiO₂相对含量随Ta含量的增加呈现先升高后降低的趋势,但Ti₂O₃的相对含量随着Ta含量的升高呈现先降低后升高的趋势,并都在Ta2处达到拐

点。图9(c)为Nb3d高分辨率光谱,钝化膜中检测到了Nb⁵⁺(207.8 eV和210.5 eV)和Nb²⁺(205.9 eV)。由图10(a)得出钝化膜金属氧化物中Nb氧化物的含量随Ta含量的增加先升高后降低,由图10(c)可以看出,随Ta含量的增加Nb₂O₅含量先增加后减少。图9(d)为Al2p高分辨率光谱。在合金钝化膜中检测到Al³⁺(74.7 eV),钝化膜金属氧化物中Al₂O₃的含量如图10(a)所示。Al₂O₃在钝化膜中的含量随Ta含量增加几乎不变。图9(e)为Ta4f高分辨率光谱。在钝化膜中检测到了Ta⁵⁺(26.6 eV和28.6 eV)和Ta(22 eV和24 eV),并且钝化膜中Ta₂O₅的含量随合金中Ta含量的增加而增加。图9(f)为样品的高分辨率O1s光谱细节。从图10(d)可以看出,钝化膜中的总氧

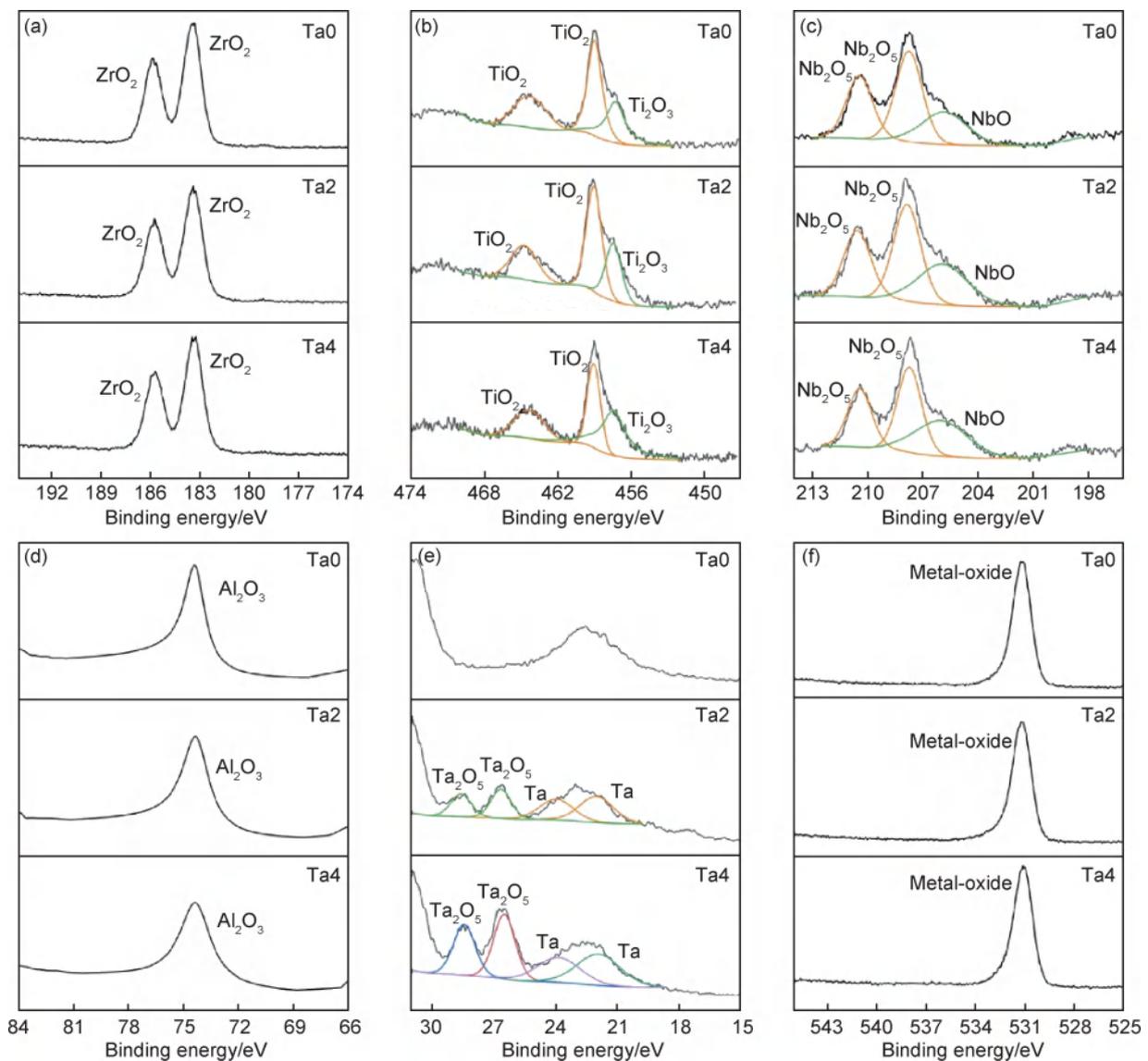


图9 Ta0, Ta2和Ta4合金钝化膜中各元素XPS数据

(a)Zr;(b)Ti;(c)Nb;(d)Al;(e)Ta;(f)O

Fig. 9 XPS data of elements in passivation films of Ta0, Ta2 and Ta4 alloys

(a)Zr;(b)Ti;(c)Nb;(d)Al;(e)Ta;(f)O

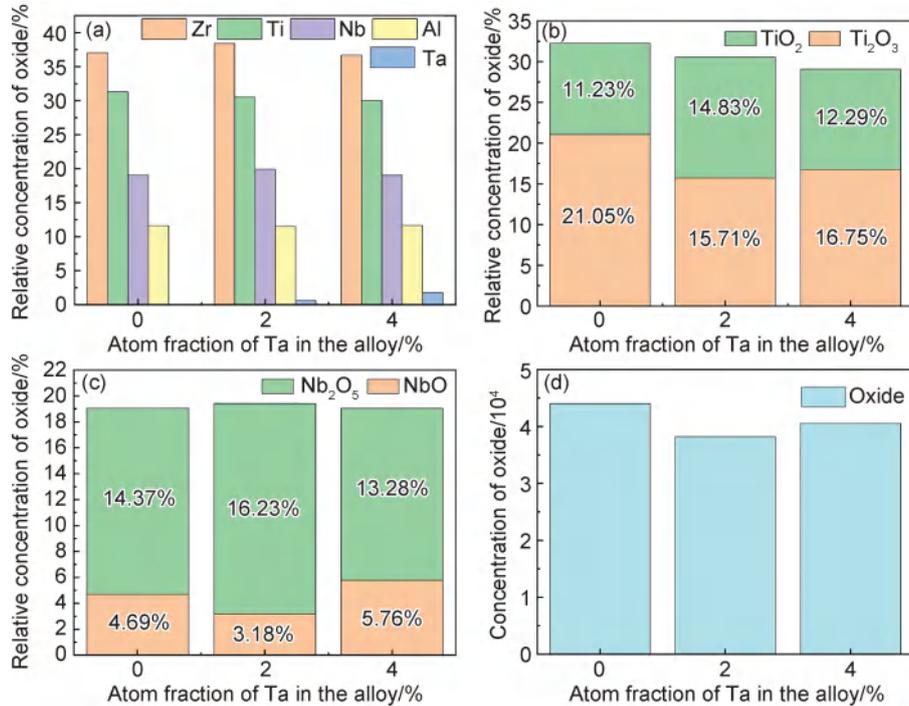


图 10 合金中氧化物的比例

(a)合金中各金属氧化物占总氧化物的比例;(b)Ti氧化物占Ti总氧化物的比例;
(c)Nb氧化物占Nb总氧化物的比例;(d)合金中氧化物的含量

Fig. 10 Proportion of oxides in the alloy

(a)proportion of each metal oxide in the alloy to the total oxide;(b)proportion of Ti oxides to total Ti oxides;
(c)proportion of Nb oxides to total Nb oxides;(d)content of oxide in the alloy

化物 (metal-oxide) 随 Ta 含量的增加先降低后增加, 在 Ta2 处达到最低值, 说明 Ta2 形成的氧化膜耐腐蚀性最好, 能够有效保护内部合金不被继续腐蚀。

2.7 钝化膜形成机制

由图 9(a) 可以看出, 只有 Zr⁴⁺ 被发现在测试合金的钝化膜中。在 LiOH 溶液中, Li⁺ 会取代 ZrO₂ 中的 Zr⁴⁺, 从而增加 ZrO₂ 钝化膜中的氧空位浓度^[11], 并降低 ZrO₂ 的表面自由能, 促进平行钝化膜/金属表面裂纹的产生^[10,47-48]。Zr 的稳定氧化物通过以下过程形成^[49]:

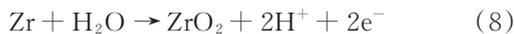


图 9(b) 展示的是钝化膜中 Ti 的存在形式, 随着 Ta 含量的增加, 钝化膜中的 Ti 氧化物含量先降低后增加。在钝化膜的形成过程中先反应生成了 Ti₂O₃, 然后又反应生成更稳定的 TiO₂^[50], 如以下反应所示^[28]:

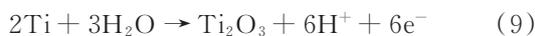


图 9(c) 显示钝化膜金属氧化物中存在 Nb⁵⁺ 和 Nb²⁺ 两种状态, Nb⁵⁺ 可以通过代替钝化膜中的 Zr⁴⁺^[51], 抑制钝化膜中 O²⁻ 的扩散。即钝化膜中 Nb 含量越高, 合金在碱性溶液中耐腐蚀性越好^[15-16]。Nb 的

氧化物通过以下过程形成^[28,52]:

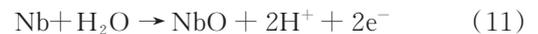


图 9(d), (e) 分别显示了钝化膜中 Al, Ta 的存在形式, 在碱溶液中, Al₂O₃, Ta₂O₅ 由以下反应生成^[53]:



为了明确各氧化物的反应顺序, 要清楚各氧化物的自由能, 自由能由以下公式计算^[54]:

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \Delta_r S_m^0 \quad (15)$$

式中 $\Delta_r H_m^0$ 和 $\Delta_r S_m^0$ 分别为氧化物生成的焓和熵。ZrO₂, TiO₂, Nb₂O₅, Al₂O₃ 和 Ta₂O₅ 氧化物的 $\Delta_r G_m^0$ 分别为 -1508.2, -1415.14, -1285.43, -1055 kJ/mol 和 -1362.65 kJ/mol^[16,55]。一般情况下, 氧化物的 $\Delta_r G_m^0$ 越负, 反应倾向越大, 自发反应越容易进行。由表 1 可知, 合金中 Zr 和 Al 都在枝晶间处富集, ZrO₂ 的自由能最小, Zr 含量多; Al₂O₃ 的自由能最大, Al 含量少, 因此 ZrO₂ 是钝化膜中最先生成的氧化物, 而 Al₂O₃ 是最后形成的氧化物。当 Li⁺ 取代 ZrO₂ 中的 Zr⁴⁺, 增加 ZrO₂ 钝化膜中的氧空位浓度, OH⁻ 进入钝化膜层后, Al 才能与 OH⁻ 反应。在强碱溶液中, Al 通常会生成易于溶

解的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氧化物^[56]。但在 ZrTiNbAlTa 合金体系中,Al进行反应时, OH^- 浓度已经不足以生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,会生成致密的 Al_2O_3 ,从而保护内部金属免于腐蚀。Ti的氧化物分两步反应进行,首先反应生成耐腐蚀性较差的 Ti_2O_3 , Ti_2O_3 中的 Ti^{3+} 会被 Ti^{4+} 取代,生成更稳定的 TiO_2 ^[28];其次 Ti^{4+} 也会被 Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 取代,形成 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 ,提高钝化膜稳定性。

晶界处由于能量高是发生反应的首选位置^[57-58]。Ta的加入一方面可以增大晶界密度,从而提高表面氧化物层与基体之间的机械附着力^[59];另一方面也可以增加离子扩散到表面形成钝化膜的通道数量,从而增加合金表面的结核点数量^[60],更易于发生氧化反应生成氧化物。晶界处能量高易于发生氧化反应首先生成 ZrO_2 ,与溶液接触后 Li^+ 便会取代 Zr^{4+} ,使 ZrO_2 失去保护作用。晶界的存在增加了离子扩散到表面形成钝化膜的通道数量,同时 Li^+ 也会进入通道在合金内部发生取代反应,使得点蚀坑增大。这也是点蚀坑多出现在晶界处的原因。由图10(a)可以看到,Ta2合金的钝化膜中 ZrO_2 、 Nb_2O_5 和 TiO_2 占比最高,而由图7(b)可知Ta2合金的氧空位缺陷浓度最低,说明Ta2合金的耐腐蚀性最好。尽管Ta4合金钝化膜中的 Al_2O_3 和 Ta_2O_5 最高,但Ta4合金的氧空位缺陷浓度要高于Ta2合金,钝化膜结构疏松,因此Ta4合金的腐蚀表面点蚀坑小且多,耐腐蚀性不如Ta2合金。结果表明,2%Ta的加入有利于本合金体系耐腐蚀性的提升,而过量的4%Ta加入后会恶化合金的耐腐蚀性能。

3 结论

(1)Ta的添加并未改变相结构,均为BCC单相。

(2)随着Ta含量的增加, $\text{Ta}_x(x=0,2,4)$ 合金的耐腐蚀性能先增强后减弱,Ta含量为2%时合金耐腐蚀性最好。

(3)合金钝化膜内点缺陷随Ta含量增加先减少后增加,钝化膜稳定性先增强后减弱。

(4)Ta2合金的氧化膜内 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 氧化物含量最高,延缓了原生氧化膜的溶解速度,保护基体不被继续溶解,具有最好的耐腐蚀性。

参考文献

- [1] SHI T, LEI P H, YAN X, et al. Current development of body-centered cubic high-entropy alloys for nuclear applications [J]. *Tungsten*, 2021, 3(2): 197-217.
- [2] FU Y, LI J, LUO H, et al. Recent advances on environmental corrosion behavior and mechanism of high-entropy alloys [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 80: 217-233.
- [3] LI T, WANG D, ZHANG S, et al. Corrosion behavior of high entropy alloys and their application in the nuclear industry—an overview [J]. *Metals*, 2023, 13(2): 363.
- [4] 陈永星,朱胜,王晓明,等.高熵合金制备及研究进展 [J]. *材料工程*, 2017,45(11):129-138.
CHEN Y X, ZHU S, WANG X M, et al. Progress in preparation and research of high entropy alloys [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017,45(11):129-138.
- [5] XIONG W, GUO A X Y, ZHAN S, et al. Refractory high-entropy alloys: a focused review of preparation methods and properties [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 142: 196-215.
- [6] MOTALLEBZADEH A, PEIGHAMBARDUST N S, SHEIKH S, et al. Microstructural, mechanical and electrochemical characterization of TiZrTaHfNb and $\text{Ti}_{1.5}\text{ZrTa}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$ refractory high-entropy alloys for biomedical applications [J]. *Intermetallics*, 2019, 113: 106572.
- [7] WANG S P, XU J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: as-cast microstructure and mechanical properties [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 73: 80-89.
- [8] DUAN X, HUANG Y, LIU W, et al. Effect of Ta on the microstructure and mechanical properties of W-Ta alloys prepared by arc melting [J]. *Materials Characterization*, 2022, 188: 111823.
- [9] MA Y, SUN L, ZHANG Y, et al. Achieving excellent strength-ductility synergy via cold rolling-annealing in Al-containing refractory high-entropy alloys [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 114: 106263.
- [10] KRAUSOVÁ A, MACÁK J, SAJDL P, et al. *In-situ* electrochemical study of Zr-1Nb alloy corrosion in high temperature Li^+ containing water [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 467: 302-310.
- [11] PARK J Y, YOO S J, CHOI B K, et al. Corrosion and oxide characteristics of Zr-1.5Nb-0.4Sn-0.2Fe-0.1Cr alloys in 360 °C pure water and LiOH solution [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 373(1/3): 343-350.
- [12] JEONG Y H, KIM J H, KIM H G. Effects of Sn on the oxidation and oxide characteristics of Zr alloys in water and a LiOH solution [J]. *Metals and Materials International*, 2004, 10(5): 453-459.
- [13] ÇAHA I, ALVES A C, KURODA P A B, et al. Degradation behavior of Ti-Nb alloys: corrosion behavior through 21 days of immersion and tribocorrosion behavior against alumina [J]. *Corrosion Science*, 2020, 167: 108488.
- [14] AKIMOTO T, UENO T, TSUTSUMI Y, et al. Evaluation of corrosion resistance of implant-use Ti-Zr binary alloys with a range of compositions [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2018, 106(1): 73-79.
- [15] LIU H, WANG L, SUN J, et al. Corrosion resistance of niobium microalloyed HRB500 mild steel rebar in the alkaline concrete pore solution [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(7): 6596-6604.
- [16] WANG Z, YAN Y, WU Y, et al. Corrosion and tribocorrosion behavior of equiatomic refractory medium entropy $\text{TiZr}(\text{Hf}, \text{Ta}, \text{Nb})$ alloys in chloride solutions [J]. *Corrosion Science*, 2022,

- 199: 110166.
- [17] XIA F, LI Z, MA M, et al. Effect of Nb on microstructure and corrosion resistance of X80 pipeline steel[J]. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2023, 203: 104949.
- [18] DENG H, LI L, FENG J, et al. Effect of microstructure and performance of Nb-Cr-Fe-Ni quaternary alloys with the variation of niobium element content[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2022, 75(12): 3111-3118.
- [19] YU M, XU K, ZHOU D, et al. Improved oxidation and hot corrosion resistance of Ta-doped NiAlY alloy at 750 °C[J]. *Materials and Corrosion*, 2021, 72(12): 1843-1853.
- [20] CHÁVEZ J, JIMENEZ O, DIAZ-LUNA J, et al. Microstructure and corrosion characterization of a Ti-30Zr alloy with Ta additions processed by arc-melting for biomedical applications[J]. *Materials Letters*, 2021, 284: 129041.
- [21] KIM I H, JUNG Y I, CHOI B K, et al. Corrosion and oxidation resistance behaviors of Ta-containing low alloying zirconium[J]. *Metals and Materials International*, 2020, 27(8): 3079-3084.
- [22] ROBIN A. Corrosion behaviour of Ta-10wt-% W alloy in sodium hydroxide solutions [J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2013, 38(3): 211-217.
- [23] SEO B, PARK H K, PARK C S, et al. Effect of alloying elements on corrosion properties of high corrosion resistant titanium alloys in high concentrated sulfuric acid [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 34 :105131.
- [24] SHERIF E S M, BAHRI Y A, ALHARBI H F, et al. Influence of tantalum addition on the corrosion passivation of titanium-zirconium alloy in simulated body fluid[J]. *Materials*, 2022, 15(24): 8812.
- [25] WONG K K, HSU H C, WU S C, et al. Structure, properties, and corrosion behavior of Ti-rich TiZrNbTa medium-entropy alloys with $\beta + \alpha'' + \alpha'$ for biomedical application[J]. *Materials*, 2022, 15(22): 7953.
- [26] XU Y, XIA P Z, CAI Y Q, et al. Preparation and performance study of Ti-10Mo-28Nb-3Zr-yTa alloys for biomedical application [J]. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2022, 17(1): 301-316.
- [27] LI Z, LAI W, WANG B, et al. A novel $Ti_{42.5}Zr_{42.5}Nb_5Ta_{10}$ multi-principal element alloy with excellent properties for biomedical applications[J]. *Intermetallics*, 2022, 151: 107731.
- [28] JI P F, LI B, CHEN B H, et al. Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films[J]. *Corrosion Science*, 2020, 170: 108696.
- [29] LIU M, LUO S, ZHANG H, et al. Effect of CO_2 and H_2S on the corrosion resistance of FV520B steel in salinity water[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(5): 4838-4851.
- [30] WANG Y, ZHANG Y, WANG P, et al. Effect of LPSO phases and aged-precipitations on corrosion behavior of as-forged Mg-6Gd-2Y-1Zn-0.3Zr alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(4): 7087-7099.
- [31] 于美, 董宇, 王瑞阳, 等. 23Co14Ni12Cr3Mo 超高强钢在模拟海水环境中的腐蚀行为[J]. *材料工程*, 2012(1): 42-50.
- YU M, DONG Y, WANG R Y, et al. Corrosion behavior of ultra-high strength steel 23Co14Ni12Cr3Mo in simulated seawater environment[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012(1): 42-50.
- [32] WASEKAR N P, HEBALKAR N, JYOTHIRMAYI A, et al. Influence of pulse parameters on the mechanical properties and electrochemical corrosion behavior of electrodeposited Ni-W alloy coatings with high tungsten content [J]. *Corrosion Science*, 2020, 165: 108409.
- [33] QUINTERO D, GALVIS O, CALDERÓN J A, et al. Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258: 1223-1231.
- [34] JAYARAJ J, SHANKAR A R, MUDALI U K. Electrochemical and passive characterization of a beta type $Ti_{45}Zr_{38}Al_{17}$ cast rod in nitric acid medium[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85: 210-219.
- [35] POTUCEK R K, RATEICK R G Jr, BIRSS V I. Impedance characterization of anodic barrier Al oxide film beneath porous oxide layer [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(8): B304-B310.
- [36] HSU C H, MANSFELD F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance [J]. *NACE International*, 2001, 57(9): 747-748.
- [37] JIANG Z, DAI X, MIDDLETON H. Investigation on passivity of titanium under steady-state conditions in acidic solutions [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(3): 859-865.
- [38] YANG X, WOLCOTT A, WANG G, et al. Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(6): 2331-2336.
- [39] LIU L L, XU J, XIE Z H, et al. The roles of passive layers in regulating the electrochemical behavior of Ti_5Si_3 -based nanocomposite films[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6): 2064-2078.
- [40] MARTINI E M A, MULLER I L. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(3): 443-454.
- [41] FENG Z, CHENG X, DONG C, et al. Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(11): 3646-3653.
- [42] WILLIAMSON J, ISGOR O B. The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar [J]. *Corrosion Science*, 2016, 106: 82-95.
- [43] 张媛, 张弦, 陈思雨, 等. 磷酸浓度对 316L 不锈钢耐腐蚀性及钝化膜特性的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(5): 819-825.
- ZHANG Y, ZHANG X, CHEN S Y, et al. Effect of phosphoric acid concentration on corrosion resistance and passivation film properties of 316L stainless steel[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(5): 819-825.
- [44] KNAPP Q W, WREN J C. Film formation on type-316L stainless steel as a function of potential: probing the role of gamma-

- radiation[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 80: 90-99.
- [45] MUSA A Y, BEHAZIN M, WREN J C. Potentiostatic oxide growth kinetics on Ni-Cr and Co-Cr alloys: potential and pH dependences[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 162: 185-197.
- [46] 封向东, 祖小涛, 王治国, 等. Ti-2Al-2.5Zr合金在300℃碱性水中氧化的表面分析[J]. *材料工程*, 2003(1): 17-18.
FENG X D, ZU X T, WANG Z G, et al. Surface analysis of Ti-2Al-2.5Zr alloys oxidized at 300℃ in alkaline water[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2003(1): 17-18.
- [47] DINIASI D, GOLGOVICI F, MARIN A H, et al. Long-term corrosion testing of Zy-4 in a LiOH solution under high pressure and temperature conditions[J]. *Materials*, 2021, 14(16): 4586.
- [48] MÜLLER S, LANZANI L. Corrosion of Zr-1Nb and Zr-2.5Nb in 0.1 M LiOH at 343℃[J]. *Procedia Materials Science*, 2015, 8: 46-55.
- [49] JIANG G, XU D, YANG W, et al. Incipient corrosion of Fe-CrAl alloys in H₃BO₃- and LiOH-containing pure water at 360℃ and 18.5 MPa[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, 557: 153299.
- [50] DONG J J, FAN L, ZHANG H B, et al. Electrochemical performance of passive film formed on Ti-Al-Nb-Zr alloy in simulated deep sea environments[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2019, 33(4): 595-604.
- [51] PARK S Y, LEE M H, JEONG Y H, et al. Correlation between the oxide impedance and corrosion behavior of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu alloys[J]. *Metals and Materials International*, 2004, 10(6): 541-548.
- [52] ROBIN A. Comparative study of Nb, Nb-10W, and Nb-16Ta-12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(12): 1915-1923.
- [53] ROBIN A. Corrosion behaviour of tantalum in sodium hydroxide solutions[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, 33(1): 37-42.
- [54] CAI A H, WANG H, LI X S, et al. New model of Gibbs free energy difference for bulk metallic glasses[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 435: 478-483.
- [55] CAO Q P, PENG S, ZHAO X N, et al. Effect of Nb substitution for Cu on glass formation and corrosion behavior of Zr-Cu-Ag-Al-Be bulk metallic glass[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 683: 22-31.
- [56] LI D, LIANG Y, LIU X, et al. Corrosion behavior of Ti₃AlC₂ in NaOH and H₂SO₄[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(15): 3227-3234.
- [57] LIU L, LI Y, WANG F. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline materials—a review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(1): 1-14.
- [58] TIANFU J, YUWEI G, GUIYING Q, et al. Nanocrystalline steel processed by severe rolling of lath martensite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 432(1/2): 216-220.
- [59] XUE L, DING Y, PRADEEP K G, et al. The grain size effect on corrosion property of Al₂Cr₃Cu₅Fe₅₃Ni₃₅ high-entropy alloy in marine environment[J]. *Corrosion Science*, 2022, 208: 110625.
- [60] WANG P, ZHAO J, MA L, et al. Effect of grain ultra-refinement on microstructure, tensile property, and corrosion behavior of low alloy steel[J]. *Materials Characterization*, 2021, 179: 111385.

基金项目:国家自然科学基金(U2141207, 52001083, 52171111);中核集团青年英才计划(CNNC2021YTEP-HEU01);黑龙江省优秀青年科学基金(YQ2023E026)

收稿日期:2023-09-25;**修订日期:**2023-12-18

通讯作者:张洋(1987—),男,副教授,博士,研究方向为金属结构材料力学性能、变形机制及辐照效应,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院(150001),E-mail:zhangyang0115@hrbeu.edu.cn;张中武(1972—),男,教授,博士,研究方向为金属结构材料力学性能、变形机制及辐照效应,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院(150001),E-mail:zwzhang@hrbeu.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)

引用格式: 聂敬敬, 潘玥, 袁杏, 等. 热处理对 Mg-12Y-1Al 合金组织及性能的影响[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 129-136.
NIE Jingjing, PAN Yue, YUAN Xing, et al. Effect of heat treatment on microstructure and properties of Mg-12Y-1Al alloy[J].
Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 129-136.

热处理对 Mg-12Y-1Al 合金组织及性能的影响

Effect of heat treatment on microstructure
and properties of Mg-12Y-1Al alloy

聂敬敬¹, 潘玥¹, 袁杏¹, 夏先朝¹, 孙京丽^{1*},
李扬欣², 应韬², 肖旅^{1*}
(1 上海航天精密机械研究所, 上海 201600;
2 上海交通大学, 上海 200240)

NIE Jingjing¹, PAN Yue¹, YUAN Xing¹, XIA Xianchao¹,
SUN Jingli^{1*}, LI Yangxin², YING Tao², XIAO Lyu^{1*}

(1 Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute, Shanghai 201600,
China; 2 Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

摘要: 采用光学显微镜、X射线衍射仪及扫描电镜等研究固溶处理、时效处理后 Mg-12Y-1Al 合金的显微组织, 利用拉伸实验分析热处理前后合金在室温及高温 200 °C 下的力学性能, 使用电化学方法测试热处理前后合金的耐腐蚀性能。结果表明: Mg-12Y-1Al 合金的铸态组织由 α -Mg 基体、 $Mg_{24}Y_5$ 相和 Al_2Y 相组成。Mg-12Y-1Al 具有优异的高温热稳定性, 在 520 °C × 16 h (T4) 固溶处理后, 晶粒没有长大, 产生新的长周期有序堆垛相 (LPSO); 225 °C × 30 h (T6) 时效处理对组织的影响不大。与室温下的性能相比, T4 态合金在 200 °C 下的极限抗拉强度没有降低, 而伸长率由室温的 1.3% 提高至 12.5%。此外, Mg-12Y-1Al 合金经固溶及时效处理后耐腐蚀性能得到提升, 腐蚀电流密度由铸态的 2.799×10^{-5} A/cm² 降低至 1.551×10^{-5} A/cm²。

关键词: Mg-12Y-1Al 合金; 热处理; 显微组织; 力学性能; 腐蚀行为

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000050

中图分类号: TG156.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0129-08

Abstract: The microstructure of Mg-12Y-1Al alloy with solution treatment and aging treatment was studied by optical microscope, X-ray diffraction and scanning electron microscope. The mechanical properties of the alloy before and after heat treatment at room temperature and 200 °C were analyzed by tensile test, and the corrosion resistance of the alloy before and after heat treatment was tested by electrochemical methods. The results show that the as-cast microstructure of Mg-12Y-1Al alloy is composed of α -Mg matrix, $Mg_{24}Y_5$ phase and Al_2Y phase. Mg-12Y-1Al alloy has excellent high-temperature thermal stability. After solution treatment at 520 °C for 16 h (T4), the grain size does not increase, and new long period stacking ordered (LPSO) phase forms; the subsequent aging treatment at 225 °C for 30 h (T6) has little effect on the microstructure. Compared with the properties at room temperature, the ultimate tensile strength of T4 alloy at 200 °C does not decrease, but the elongation increases from 1.3% to 12.5%. Moreover, the corrosion resistance of Mg-12Y-1Al alloy is improved after solution and aging treatment, and the corrosion current density decreases from 2.799×10^{-5} A/cm² to 1.551×10^{-5} A/cm².

Key words: Mg-12Y-1Al alloy; heat treatment; microstructure; mechanical property; corrosion behavior

镁合金作为最轻的金属结构材料, 密度仅为钢铁的四分之一。由于镁合金兼具高的比强度、比刚度、

热导率及易于机械加工和回收利用等优点, 被广泛应用于航空航天、汽车、电子及医疗等领域^[1-3]。随着镁

合金应用的快速发展,对其性能的要求也越来越高。稀土镁合金由于具有高强度、耐腐蚀、耐热、优良的铸造和力学性能等特点,引起人们的广泛关注^[4-6]。在稀土元素中,Y元素在镁合金中具有较大的溶解度(12.5%,质量分数,下同),能够起到固溶强化与时效强化的双重作用,可有效改善镁合金的性能^[6]。Zhao等^[7]研究了Y元素对挤压态Mg-1Sn-xY($x=1.5\%$, 3.0% , 3.5% ,原子分数)合金组织与力学性能的影响,结果表明,Y元素的添加促进了MgSnY相与 Sn_3Y_5 相的产生,Mg-1Sn-3Y合金在室温下的抗拉强度高达305 MPa。此外,Al元素也是镁合金中最常用的合金化元素之一。研究表明,Al的加入显著细化基体与第二相,使第二相分布更加均匀,同时还会降低镁合金熔炼及浇注温度,减少氧化燃烧,提高合金的铸造性能。近年来,以Mg-Y-Al体系为代表的三元合金因其低成本和优异的高温稳定性而备受关注^[6,8-9]。Qiu等^[10]研究了添加0.6%Al到Mg-10%Y合金中的作用效果,发现铸态合金的平均晶粒尺寸由210 μm 减小至55 μm ,且合金在高温下的晶粒热稳定性较好。造成这一现象的主要原因为,Y与Al优先形成高温稳定的 Al_2Y 相,减少 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的产生,且 Al_2Y 相在凝固过程中可以作为异质形核的颗粒,进而细化合金的晶粒尺寸。此外,Li等^[11]还在Mg-Y-Al合金体系中发现了长周期有序堆垛(long period stacking ordered, LPSO)结构,其可以有效提高镁合金的高温热稳定性^[9,12]。热处理也是改善镁合金性能的有效方法之一^[13-14]。杨振华等^[14]研究了热处理对铸态Mg-5Zn-0.5Ca-0.36Sr合金力学性能的影响,发现固溶处理后合金的晶界变得更加连续与粗化,其抗拉强度与断后伸长率都得到一定程度提高。同时,固溶处理可以通过调整第二相的分布及晶粒尺寸大小来改善合金的耐腐蚀性能。孙毅等^[15]对Mg-Zn-Y-Zr-Ca合金进行了不同温度的固溶处理,发现随着固溶温度的增加,其耐腐蚀性能呈现先降低后增加的趋势,这归因于固溶后共晶相的数量减少,组织更加均匀,基体的腐蚀电位也随之提高。以上研究表明,Mg-Y-Al合金具备晶粒尺寸小、高温热稳定性好的优点,而热处理能够有效改善镁合金的力学性能及耐腐蚀性能,因此对该体系合金进行热处理具有更广阔的应用前景。然而,目前大部分工作都集中在合金组织方面的研究,关于热处理工艺对Mg-Y-Al三元合金力学性能及腐蚀行为的影响鲜有报道。本工作制备了Mg-12Y-1Al合金,并对其进行了T4(520 $^\circ\text{C}\times 16\text{ h}$)与T6(225 $^\circ\text{C}\times 30\text{ h}$)热处理,运用金相组织表征、拉伸测试及电化学测试等手段,研究不同状态下合金的组织、力学性能及腐

蚀行为,为探明该系列镁合金材料组织与性能关系提供支撑,并为其应用奠定基础。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备

本实验合金设计的成分为Mg-12Y-1Al,所用原料为纯Mg(99.9%)、纯Al(99.9%)与Mg-20Y中间合金。铸态合金熔炼在井式电阻炉中进行,熔炼温度为700~750 $^\circ\text{C}$,同时熔炼过程中施撒覆盖剂进行阻燃和防氧化。铸态样品的实际成分由电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测得,结果如表1所示。取铸锭试块进行520 $^\circ\text{C}\times 16\text{ h}$ 固溶处理,得到固溶态样品(简称T4态);随后在225 $^\circ\text{C}$ 下保温30 h时效处理,出炉后自然空冷,得到时效态样品(简称T6态)。

表1 铸态Mg-12Y-1Al合金的成分(质量分数/%)

Table 1 Compositions of as-cast Mg-12Y-1Al alloy (mass fraction/%)

Y	Al	Si	Mn	Mg
11.6	0.81	0.002	0.014	Balance

1.2 组织表征

将不同状态的样品打磨抛光后,用体积分数4%的硝酸酒精进行5~8 s刻蚀处理。使用Zeiss-Axio Imager M2m型光学显微镜进行金相组织观察;参考GB/T 6394—2017《金属平均晶粒度测定方法》中的截线法测量晶粒尺寸;采用配有能谱仪的FEI QUANTA 450扫描电镜(SEM)对不同状态样品的显微组织与拉伸断口进行分析;利用配备Cu靶的D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)对样品物相进行分析,扫描范围 $10^\circ\sim 100^\circ$,电压30 kV,电流30 mA,扫描角度 $4^\circ/\text{min}$ 。

1.3 性能表征

采用DDL-100电子万能试验机对不同状态下的Mg-12Y-1Al合金进行室温与高温200 $^\circ\text{C}$ 拉伸测试,拉伸样品制备参考GB/T 228.1—2010标准,样品尺寸为M8 mm $\times\phi$ 5 mm,拉伸速率为2 mm/min,每种状态测试6个平行样求取平均值。

电化学腐蚀性能测试在Vertex. C. EIS电化学工作站上进行,采用传统三电极测试体系,工作电极为Mg-12Y-1Al合金样品,测试面积为10 mm \times 10 mm,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为20 mm \times 20 mm的铂片,测试溶液为3.5%NaCl。在测试之前,将工作电极用水磨砂纸逐级打磨至3000 $\#$,并依次采用

去离子水和酒精清洗,冷风吹干待用。将工作电极浸入溶液后连续监测开路电位(OCP)0.5 h变化,保证测试体系稳定。待开路稳定后,进行动电位极化曲线测试(Tafel),电位扫描范围设为相对开路电位的 ± 0.4 V,扫描速率为0.5 V/s。

2 结果与分析

2.1 组织分析

Mg-12Y-1Al合金不同状态下的XRD谱图如图1所示。可见,铸态组织主要由 α -Mg, Al_2Y , $Mg_{24}Y_5$ 相组成。经过T4固溶处理后,合金中 $Mg_{24}Y_5$ 相消失,出现新的LPSO相,表明 $Mg_{24}Y_5$ 相已经完全固溶到 α -Mg基体中。其中,LPSO相的鉴定采用PDF 36-1273卡片文件,根据Zhang等^[9]报道,在Mg-Y-Al体系中,LPSO相是周期常数为18R的HCP结构,与

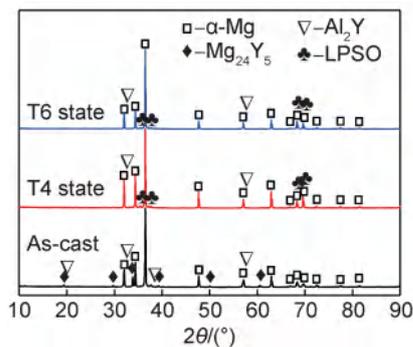


图1 Mg-12Y-1Al合金在不同状态下的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of Mg-12Y-1Al alloy at different states

Al_6Y_8 -L12型堆垛方式相同。对于T6态样品,物相的种类与T4态相同,没有发生变化。

图2为Mg-12Y-1Al合金在不同状态下的SEM图,Mg-12Y-1Al合金T4态下的SEM-EDS结果如图3所示,不同区域的EDS结果如表2所示。可以看出,1区主要富含Al与Y元素,且Al与Y的原子比接近2:1,即确定其为 Al_2Y 相,XRD也印证了这一结果。2区与3区的Al与Y原子比接近于6:8,这一比例与Zhang等^[9]报道的Y-Al形成的LPSO相成分一致,同时证明这种层片状的结构为LPSO相。从图2(a)中可以看出,铸态组织主要由块体析出相、链状析出相与晶界处网格状的析出相组成,结合XRD和EDS结果,可以推测晶界处网格状的析出相为 $Mg_{24}Y_5$ 相,而块状与链条状的析出相均为 Al_2Y 相。Wang等^[6]指出,块体析出相为初生 Al_2Y 相,其形成后会作为异质形核质点促进晶粒的细化;而链条状的 Al_2Y 相则是在凝固过程中发生共晶反应形成,即 $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + Al_2Y$ 。此外,铸态组织中晶界处还展现出灰白色特征,这主要是由于在凝固过程中较重的溶质原子(如Y原子)扩散较慢,从而在晶界上产生的偏聚。与铸态组织相比,固溶处理后组织(图2(b))中的 Al_2Y 相仍然存在,这主要是由于 Al_2Y 相具有高的熔点(1475 $^{\circ}C$)。固溶处理后晶界处的 $Mg_{24}Y_5$ 相消失,组织中析出新的层片状结构,即LPSO相。由图2(c)可以看出,经T6处理后组织没有发生明显变化,这可能是由于时效促进 β' 相在晶粒内析出,而SEM较低的放大倍数并不能很好地观察到析出的 β' 相。

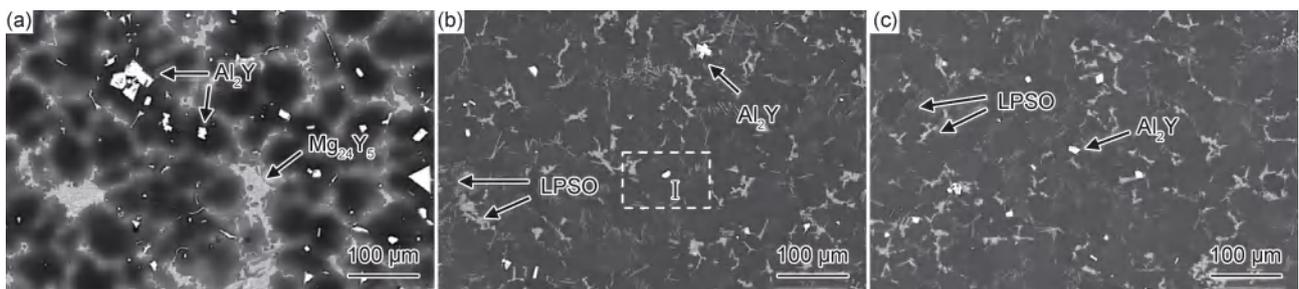


图2 Mg-12Y-1Al合金在不同状态下的SEM图

(a)铸态;(b)T4态;(c)T6态

Fig. 2 SEM images of Mg-12Y-1Al alloy at different states

(a)as-cast;(b)T4 state;(c)T6 state

固溶处理时LPSO相的形成主要与高的溶质浓度与低的扩散速率有关^[16-17]。一方面,Y与Al元素的加入降低合金的层错能,并且形成 Al_6Y_8 原子团,这为LPSO相的形成提供基础^[9];另一方面,合金凝固过程导致大量Y元素偏聚在晶界,而在后续固溶

处理过程中,由于固溶温度较低,时间较短,溶质扩散速率相对较低,晶界处溶质浓度变化轻微,从而导致溶质原子不断有序富集,形成周期性排列的堆垛块,并逐步在层间完成有序化,即LPSO结构^[18]。

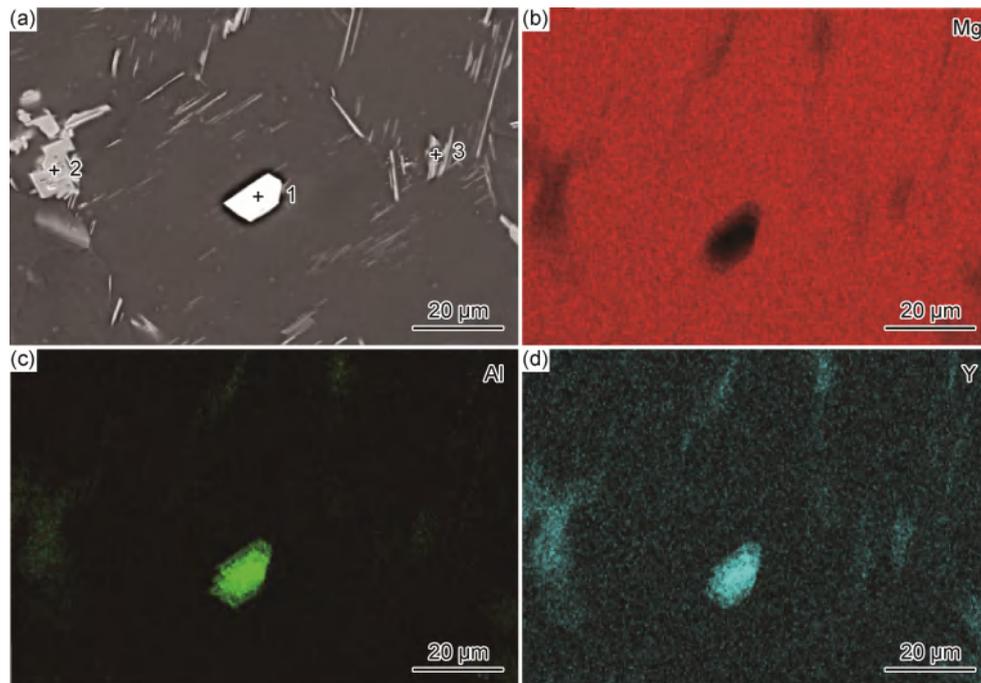


图3 Mg-12Y-1Al合金 T4态下的SEM-EDS结果

(a)图2(b)中I区的放大图;(b)~(d)Mg,Al,Y元素

Fig. 3 SEM-EDS results of Mg-12Y-1Al alloy at T4 state

(a)magnified image of area I in fig.2(b);(b)-(d)Mg,Al and Y elements

表2 图3(a)中不同区域的EDS结果(原子分数/%)

Table 2 EDS results for different areas in fig.3(a)
(atom fraction/%)

Area	Al	Y	Mg
1	56.4	35.7	Balance
2	6.9	10.6	Balance
3	7.5	12.1	Balance

图4为Mg-12Y-1Al合金在不同状态下的金相组织。可以看出,铸态,T4态和T6态的晶粒尺寸分别为

83, 84 μm 和86 μm ,即经过固溶处理后晶粒的组织没有出现明显的长大,Li等也报道了类似的结果^[11-12]。Li等^[12]对比了WZ101K(Mg-10Y-1Zn-2Zr)与W10K(Mg-10Y-2Zr)两种合金在固溶处理(520 $^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$)前后晶粒尺寸的变化,结果表明,WZ101K与W10K合金晶粒尺寸分别由31, 30 μm 增长至40, 134 μm ,即WZ101K合金固溶处理前后晶粒尺寸没有发生明显变化,这主要是因为,在固溶处理时晶界处析出的层片状LPSO相抑制了晶粒长大。

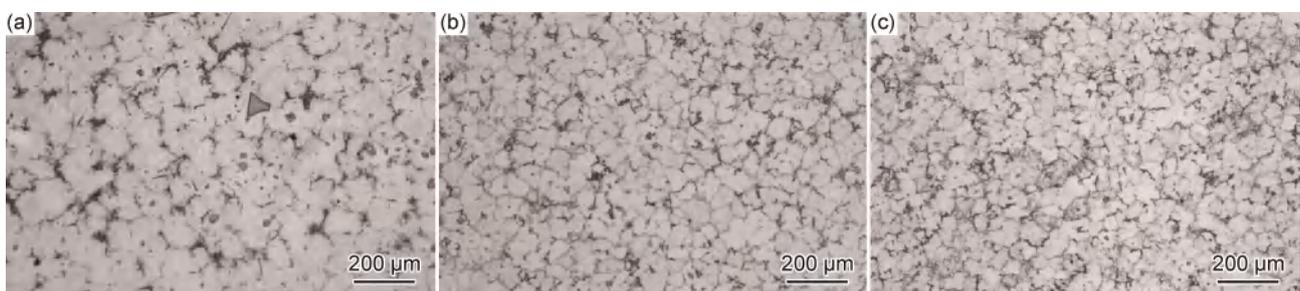


图4 Mg-12Y-1Al合金在不同状态下的金相组织

(a)铸态;(b)T4态;(c)T6态

Fig. 4 Optical micrographs of Mg-12Y-1Al alloy at different states

(a)as-cast;(b)T4 state;(c)T6 state

2.2 力学性能

图5为Mg-12Y-1Al合金在室温和200 $^{\circ}\text{C}$ 下的应力-应变曲线。热处理前后的极限抗拉强度、屈服强度

和伸长率如图6所示。可知,室温下铸态,T4态和T6态合金的屈服强度分别为156.4, 149.3 MPa和158.2 MPa,极限抗拉强度分别为205.9, 206.1 MPa和

211.2 MPa, 伸长率分别为 1.3%, 1.5% 和 1.3%。对比铸态与 T4 态合金的力学性能, 可以发现, 固溶处理后合金的强度和塑性几乎没有发生改变, 这主要与其组织的变化有关。镁合金的力学性能主要受晶粒尺寸与析出相的影响。由金相结果可知, 铸态与 T4 态合金晶粒尺寸相当, 根据霍尔-佩奇(Hall-Petch)关系 $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ (其中 σ_y 为合金的屈服强度, σ_0 为位错在滑移面运动时受到的晶格阻力, k 为霍尔-佩奇系数, 代表晶粒尺寸敏感性, d 为平均晶粒尺寸), 两种状态下晶粒尺寸对强度的作用基本一致。通常合金中的细小析出相可阻碍变形过程中的位错运动, 从而有效

提高材料的强度。铸态 Mg-12Y-1Al 合金中的析出相主要是 Al_2Y 相与 $Mg_{24}Y_5$ 相, 在固溶处理后, 虽然晶界处的 $Mg_{24}Y_5$ 相消失, 但产生了新的 LPSO 相, 同样会阻碍位错的运动, 从而保持强度不降低。与 T4 态合金相比, 时效处理后 T6 态合金的强度增加不明显, 原因可能是, 组织中形成的 LPSO 相与 Al_2Y 相消耗了大量的 Y 原子, 从而导致 α -Mg 基体中固溶的 Y 原子较少, 同时 Y 原子在低温下 (225 °C) 扩散较慢, 较短时间的时效处理 (30 h) 使析出强化效果不明显, 从而不能对变形过程中晶内位错的增殖与运动起到有效阻碍。

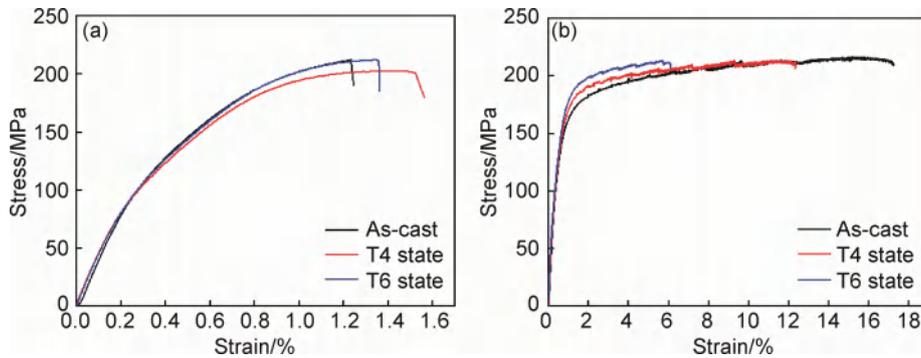


图 5 Mg-12Y-1Al 合金的应力-应变曲线 (a) 室温; (b) 200 °C

Fig. 5 Stress-strain curves of Mg-12Y-1Al alloy (a) room temperature; (b) 200 °C

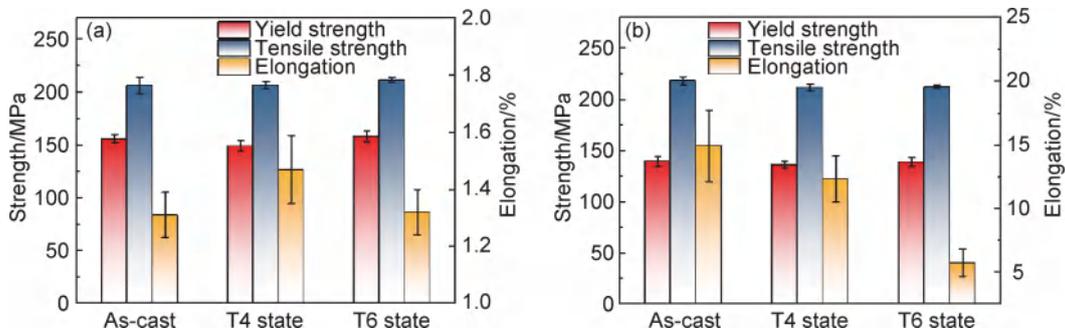


图 6 不同状态下 Mg-12Y-1Al 合金的拉伸性能 (a) 室温; (b) 200 °C

Fig. 6 Tensile properties of Mg-12Y-1Al alloy at different states (a) room temperature; (b) 200 °C

由图 6 可以看出, Mg-12Y-1Al 合金的热稳定性能突出, 200 °C 下的屈服强度与极限抗拉强度与其室温强度相当, 伸长率有大幅度提升, 其中 T4 态合金的伸长率达到 12.5%, 表明合金在高温下具有良好的运用潜力。合金在高温下能够保持高的强度, 主要是由于 LPSO 相与 Al_2Y 相均具有良好的高温热稳定性。另外, 分布在晶界处的 LPSO 相能够有效地阻碍晶界的滑移, 进而保证合金在高温下的性能^[8,11-12]。高温下伸长率的提高, 主要是因为, 高的温度促进其非基面滑移系开动, 导致合金的变形协调能力增强。同时, 晶界处原子的扩散能力增强, 使得塞积的位错可以通过攀移来缓解^[19], 两

者的协同作用使得合金在高温下具有良好的伸长率。

图 7 为 T4 态 Mg-12Y-1Al 合金拉伸断口形貌照片。对比室温与高温拉伸后的断口发现, 室温下的断口存在大量的解理面且尺寸较大, 反映出脆性断裂特征, 根据组织表征结果 (图 2), 晶粒内与晶界区域分别分布着 Al_2Y 相与 LPSO 相, 在拉伸过程中, 这些析出相位置会优先产生应力集中, 诱发微裂纹的萌生与扩展, 进而导致材料断裂失效。200 °C 下拉伸后的断口形貌解理面较少且尺寸较小, 还存在韧窝与撕裂棱, 即断裂特征表现为韧性断裂与脆性断裂相结合。高温拉伸后断口中韧窝的存在, 说明合金在高温下具有

良好的塑性,而撕裂棱的产生需要交滑移参与,撕裂时局部会发生一定的塑性变形,阻碍位错移动,吸收

更多的能量,从而表现出良好的塑性变形能力,这与力学性能测试结果相一致。

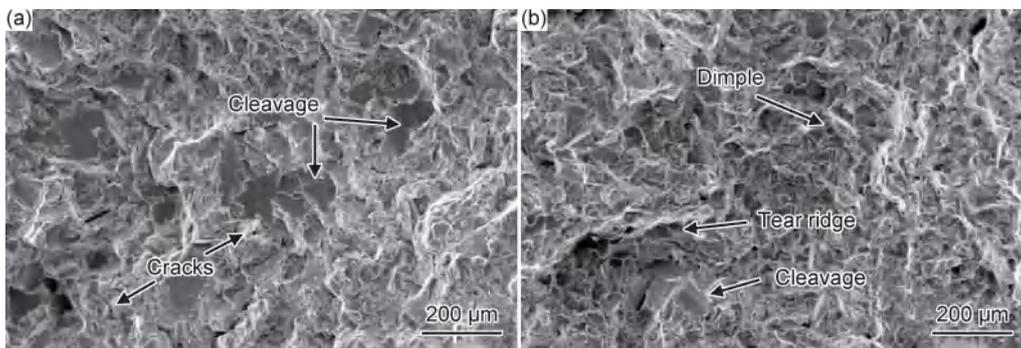


图7 T4态Mg-12Y-1Al合金拉伸断口形貌 (a)室温;(b)200 °C

Fig. 7 Fracture morphologies of Mg-12Y-1Al alloy at T4 state (a)room temperature;(b)200 °C

2.3 腐蚀性能

Mg-12Y-1Al合金在3.5%NaCl溶液中的开路电位(OCP)随时间变化结果如图8所示。可以看出,不同状态下的开路电位初始时均出现急剧增大,表明样品表面产生瞬时性的保护膜。随后开路电位出现降低,表明样品表面形成的疏松性保护膜在逐渐溶解,基体开始腐蚀。最后开路电位又逐渐增大并达到稳定,表明保护性氧化膜的溶解和形成达到了一个动态平衡^[20]。

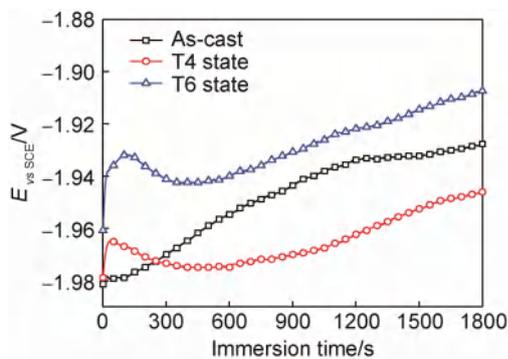


图8 Mg-12Y-1Al合金在不同状态下的开路电位

Fig. 8 Open circuit potential of Mg-12Y-1Al alloy at different states

图9为不同状态Mg-12Y-1Al合金在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线。可以看出,不同状态下的极化曲线形状相似,且均阴极分支的斜率大于阳极分支,表明阴极的析氢反应是镁合金腐蚀过程中的主要控制步骤^[21]。对于Mg-12Y-1Al合金,在经过T4与T6处理后,不同状态下的阴极电流密度相似,说明热处理引起的LPSO相的产生不会加速阴极的反应。在阳极区域,不同状态下的合金均展现出伪钝化特征,表明合金表面生成保护性的膜,这与开路电位测试结果一致^[22-23]。此外,相对于铸态样品,固溶与时效处理

后,Mg-12Y-1Al合金的阳极电流密度明显左移,表明腐蚀速率逐渐减小,即Mg的溶解速率逐渐降低^[21]。

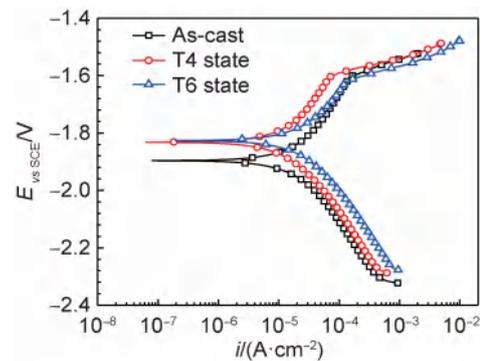


图9 Mg-12Y-1Al合金在不同状态下的动电位极化曲线

Fig. 9 Potentiodynamic polarization curves of Mg-12Y-1Al alloy at different states

为了进一步比较不同状态下腐蚀速率的差异性,采用外推法对不同状态下的极化曲线进行拟合,结果如表3所示。可以看出,T4态与T6态合金的自腐蚀电位 E_{corr} 相当,二者明显高于铸态合金(-1.896 V)。一般认为,自腐蚀电位可以从热力学上表征合金的腐蚀倾向性,自腐蚀电位越高,合金的腐蚀倾向性越低。合金的腐蚀速率通常用腐蚀电流密度表示^[24]。Mg-12Y-1Al合金在铸态,T4态和T6态下的腐蚀电流密度 i_{corr} 分别为 2.799×10^{-5} , 1.551×10^{-5} A/cm²和 1.584×10^{-5} A/cm²,即T4态与T6态合金腐蚀速率大致相同,二者明显低于铸态样品。铸态样品高的腐蚀速率主要与组织中较多的Mg₂₄Y₅共晶相有关。相关研究表明,Mg₂₄Y₅相普遍比 α -Mg基体的电位要高^[25],因此其在腐蚀过程中会作为一个强阴极相促进 α -Mg基体的腐蚀。然而,当Mg-12Y-1Al合金经固溶处理后,晶界处的Mg₂₄Y₅相转变为含Mg-Y-Al三元的

LPSO 相, 相对于 $Mg_{24}Y_5$ 相, LPSO 相的电位较低^[13,26], 即其与 α -Mg 基体之间的微电偶腐蚀效应减弱, 导致合金的腐蚀速率降低。同时, 任晓霞等^[27]指出, 在晶界处连续分布的 LPSO 相在腐蚀介质中具有高的稳定性, 往往会起到腐蚀屏障的作用, 阻止电解质与内部基体接触, 从而抑制腐蚀向内部扩展。

表 3 极化曲线拟合结果

Table 3 Fitting results of potentiodynamic polarization curves

State	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
As-cast	-1.896	2.799×10^{-5}
T4	-1.832	1.551×10^{-5}
T6	-1.840	1.584×10^{-5}

3 结论

(1) Mg-12Y-1Al 合金的铸态组织由 α -Mg 基体、 $Mg_{24}Y_5$ 相和 Al_2Y 相组成, 经 $520^\circ\text{C} \times 16\text{h}$ (T4) 的固溶处理后, $Mg_{24}Y_5$ 相消失, 组织中产生新的片层状 LPSO 相。

(2) Mg-12Y-1Al 合金具有良好的热稳定性, 520°C 固溶处理后晶粒未见长大。与室温下的性能相比, T4 态合金在 200°C 下的极限抗拉强度没有降低, 而伸长率由室温的 1.3% 提高至 12.5%。

(3) 固溶处理促进 LPSO 相的产生, 可以明显改善 Mg-12Y-1Al 合金的耐腐蚀性能, 腐蚀电流密度由铸态的 $2.799 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $1.551 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。

参考文献

- CHENG P, ZHAO Y H, LU R P, et al. Effect of Ti addition on the microstructure and mechanical properties of cast Mg-Gd-Y-Zn alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 708: 482-491.
- 丁文江, 吴国华, 李中权, 等. 轻质高性能镁合金开发及其在航空领域的应用[J]. *上海航天*, 2019, 36(2): 1-8.
DING W J, WU G H, LI Z Q, et al. Development of high-performance light-mass magnesium alloys and applications in aerospace and aviation fields[J]. *Aerospace Shanghai*, 2019, 36(2): 1-8.
- 张念, 张逸航. 镁在汽车工业中的应用现状[J]. *中国有色金属*, 2019(6): 40-41.
ZHANG N, ZHANG Y H. Application status of magnesium in automobile industry [J]. *China Nonferrous Metals*, 2019 (6): 40-41.
- YIN H, LIU Z L, LIU X Q, et al. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-4Y alloys[J]. *Materials Science and Technology*, 2017, 33(18): 2188-2196.
- WANG L, FENG Y C, WANG L P, et al. Effect of Al on grain refinement and mechanical properties of Mg-3Nd casting alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27(5): 2099-2109.
- WANG J H, WEI F A, SHI B, et al. The effect of Y content on microstructure and tensile properties of the as-extruded Mg-1Al-xY alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 765: 138288.
- ZHAO H D, QIN G W, REN Y P, et al. Microstructure and tensile properties of as-extruded Mg-Sn-Y alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20: 493-497.
- CHANG H W, QIU D, TAYLOR J A, et al. The role of Al_2Y in grain refinement in Mg-Al-Y alloy system[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2013, 1(2): 115-121.
- ZHANG H, LIU C Q, ZHU Y M, et al. Revisiting building block ordering of long-period stacking ordered structures in Mg-Y-Al alloys[J]. *Acta Materialia*, 2018, 152: 96-106.
- QIU D, ZHANG M X. Effect of active heterogeneous nucleation particles on the grain refining efficiency in an Mg-10wt. % Y cast alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 488 (1): 260-264.
- LI Y X, YANG C L, ZENG X Q, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of magnesium alloys containing long period stacking ordered phase [J]. *Materials Characterization*, 2018, 141: 286-295.
- LI Y X, QIU D, RONG Y H, et al. Effect of long-period stacking ordered phase on thermal stability of refined grains in Mg-RE-based alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 2014, 94(12): 1311-1326.
- 夏玉冰, 张丽, 吴丰, 等. T6 处理对 Mg-9Gd-1Zn-0.2Ca 合金腐蚀性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2020, 41(9): 51-57.
XIA Y B, ZHANG L, WU F, et al. Effect of T6 treatment on corrosion properties of Mg-9Gd-1Zn-0.2Ca alloy [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2020, 41(9): 51-57.
- 杨振华, 张博辉, 严李, 等. 热处理对铸态 Mg-5Zn-0.5Ca-0.36Sr 合金性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2020, 38(4): 658-663.
YANG Z H, ZHANG B H, YAN L, et al. Effect of heat treatment on properties of as-cast Mg-5Zn-0.5Ca-0.36Sr alloy [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2020, 38(4): 658-663.
- 孙毅, 张文鑫, 许春香, 等. 固溶处理对 Mg-Zn-Y-Zr-Ca 生物镁合金组织及腐蚀性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2017, 38(9): 24-29.
SUN Y, ZHANG W X, XU C X, et al. Effect of solution treatment on microstructure and corrosion properties of Mg-Zn-Y-Zr-Ca biological magnesium alloys [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2017, 38(9): 24-29.
- 付丽丽, 邱克强, 任英磊, 等. 长周期结构增强镁合金的研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(9): 152-157.
FU L L, QIU K Q, REN Y L, et al. Research progress of long period stacking ordered structure reinforced Mg alloys [J]. *Materials Reports*, 2016, 30(9): 152-157.
- 甄睿, 吴震, 许恒源, 等. Mg-13Gd-1Zn 合金的组织与力学性能[J]. *材料研究学报*, 2020, 34(3): 225-230.
ZHEN R, WU Z, XU H Y, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-13Gd-1Zn alloy [J]. *Chinese Journal of Ma-*

- terials Research, 2020, 34(3): 225-230.
- [18] 李杨欣. 稀土镁合金中的长周期堆垛有序结构相及其对组织与性能的影响[J]. 上海:上海交通大学, 2014.
LI Y X. The effect of long period stacking ordered phases on mechanical properties in magnesium alloys containing rare earth elements[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [19] 刘运腾, 姜利坤, 詹成伟, 等. 温度对AZ80镁合金高温拉伸变形行为的影响[J]. 金属热处理, 2014, 39(3): 57-60.
LIU Y T, JIANG L K, ZHAN C W, et al. Effect of temperature on high temperature tensile deformation behavior of AZ80 magnesium alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2014, 39(3): 57-60.
- [20] ZHANG X, ZHANG K, WU Z Q. Effect of homogenization treatment on the corrosion behavior and mechanism of Mg-Y alloys[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2020, 35(3): 635-652.
- [21] FENG Y J, WEI L, CHEN X B, et al. Unexpected cathodic role of $Mg_{41}Sm_5$ phase in mitigating localized corrosion of extruded Mg-Sm-Zn-Zr alloy in NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2019, 159: 108133.
- [22] WEI L, LIU Y, LI Q, et al. Effect of roughness on general corrosion and pitting of $(FeCoCrNi)_{0.89}(WC)_{0.11}$ high-entropy alloy composite in 3.5wt.% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2019, 146: 44-57.
- [23] LIU J, YANG L, ZHANG C, et al. Significantly improved corrosion resistance of Mg-15Gd-2Zn-0.39Zr alloys; effect of heat-treatment [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35(8): 1644-1654.
- [24] 司珂, 戴月, 阮徽, 等. T6处理工艺对Mg-Y-Cu-Zr合金显微组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 热处理, 2020, 35(2): 26-31.
- SI K, DAI Y, RUAN H, et al. Effect of T6 treatment processes on microstructure and corrosion resistance of Mg-Y-Cu-Zr alloy [J]. Heat Treatment, 2020, 35(2): 26-31.
- [25] 李谦, 周国治. 稀土镁合金中关键相及其界面与性能的相关性[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1934-1952.
LI Q, ZHOU G Z. Relationships between key phases and their interfaces with properties in rare earth-magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1934-1952.
- [26] LI C Q, XU D K, ZENG Z R, et al. Effect of volume fraction of LPSO phases on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys[J]. Materials & Design, 2017, 121: 430-441.
- [27] 任晓霞, 王泽辉, 房大庆, 等. 含LPSO结构的Mg-Y-Zn合金的组织、力学性能和腐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(9): 110-116.
REN X X, WANG Z H, FANG D Q, et al. Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Y-Zn alloys with LPSO phase[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(9): 110-116.
-
- 基金项目:**上海市青年科技启明星计划(19QB1402000);国家自然科学基金项目(51701116)
- 收稿日期:**2023-01-31;**修订日期:**2023-11-27
- 通讯作者:**肖旅(1983—),男,研究员,博士,研究方向为轻合金材料研发,联系地址:上海市松江区贵德路76号上海航天精密机械研究所(201600),E-mail: 9075986@qq.com;孙京丽(1985—),女,高级工程师,博士,研究方向为金属功能材料和镁合金的环境适应性,联系地址:上海市松江区贵德路76号上海航天精密机械研究所(201600),E-mail: sunjingli1221@126.com
- (本文责编:王 晶)

引用格式:吕飞阅,王磊磊,窦志威,等. 2319 铝合金电弧增材制造归一化评价[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 137-148.
LYU Feiyue, WANG Leilei, DOU Zhiwei, et al. Normalized evaluation for wire arc additive manufacturing of 2319 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 137-148.

2319 铝合金电弧增材制造 归一化评价

Normalized evaluation for wire
arc additive manufacturing
of 2319 aluminum alloy

吕飞阅¹, 王磊磊¹, 窦志威¹, 刘圣心¹, 杜铭箴¹, 高川云², 占小红^{1*}
(1 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211106;
2 航空工业成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610073)
LYU Feiyue¹, WANG Leilei¹, DOU Zhiwei¹, LIU Shengxin¹,
DU Mingzhen¹, GAO Chuanyun², ZHAN Xiaohong^{1*}
(1 College of Materials Science and Technology, Nanjing University of
Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China; 2 AVIC Chengdu
Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd., Chengdu 610073, China)

摘要:为了对 2319 铝合金电弧增材制造构件各项指标做出定量化分析,拟合出不同工艺参数、试样孔隙率与抗拉强度值之间的空间曲面表达式,构建电弧增材制造“工艺-组织-性能”对应法则。基于广义模糊合成运算法则,建立工艺参数、组织缺陷和力学性能之间的归一化模糊评定模型,获取 2319 铝合金电弧增材制造最优工艺参数。结果表明:随着送丝速度增加,孔隙率基本呈上升趋势;随着扫描速度的降低,孔隙率基本呈下降的趋势。当扫描速度为 0.035 m/s 时,孔隙率与抗拉强度的关联性最低,拟合曲线的决定系数(coefficient of determination, COD)仅为 0.6。当送丝速度为 5.0 m/min 且扫描速度为 0.025 m/s 时,专家综合评分值最高,说明该工艺参数组合最优。

关键词:电弧增材制造;2319 铝合金;对应法则;归一化评价

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000197

中图分类号: TG156 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0137-12

Abstract: To analyze quantitatively various indexes of wire arc additive manufacturing components of 2319 aluminum alloy, the expressions of curved surface between different process parameters, porosity and tensile strength values were fitted, and the “process-structure-property” corresponding rule was established. In addition, a normalized fuzzy evaluation model was developed for process parameters, organizational defects, and mechanical properties using the generalized fuzzy synthesis operation rule. The purpose of this model was to obtain the optimal process parameters. The results show that the porosity generally increases with the wire feeding speed rising. Then the porosity generally decreases with a decrease in scanning speed. When the scanning speed is 0.035 m/s, the correlation between porosity and tensile strength is the lowest, with a correlation coefficient (coefficient of determination, COD) of only 0.6. The comprehensive evaluation score of the expert is the highest when the wire feeding speed is 5.0 m/min and the scanning speed is 0.025 m/s, indicating that this combination of process parameters is optimal.

Key words: wire arc additive manufacturing; 2319 aluminium alloy; corresponding rule; normalized evaluation

基于航空作战体系对战时快速反应、高效制敌、高原作战及高性能飞行器的迫切需求,新型飞行器零

部件逐渐向大型化、轻质化、整体化发展,并且对快速制造关键构件的使用性能提出了更高的要求^[1-3]。电

弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)技术以电弧为热源,在软件和数控系统的控制下,采用材料逐层累加的方法快速制造实体零件^[4-7]。该技术具有成本低、丝材利用率高、生产效率高等优点,目前已广泛应用于制造大型薄壁航空航天构件,例如起落架肋、襟翼肋、机翼肋或加强筋等^[8-11]。但该技术也存在电弧不稳定、成形零件精度偏低、热输入难以精准调控、成形件残余应力大、气孔缺陷无法消除等问题,致使成形件综合力学性能较差。因此,针对上述工艺弊端,国内外科研机构广泛开展了电流模式、热输入量、工艺参数等对电弧增材制造铝合金孔隙率、微观组织及力学性能的影响研究^[12-13]。

电流模式对电弧增材制造试样的孔隙率有显著影响,在冷金属过渡(cold metal transfer, CMT)模式下产生的小气孔数量最多,在CMT-PADV模式下气孔率最小^[14-15]。另外,热输入量也是控制孔隙率的关键因素之一^[16]。当送丝速度增加且热输入量较高时,提供给气孔缺陷形核、聚集和生长的时间更长^[17],但当增材过程采用合适热输入量时可抑制气孔形成^[18-21]。

电弧增材制造工艺参数的变化可显著影响成形件的微观组织形态及其力学性能。在CMT模式下,由于电流值与CMT-PADV模式相比较小,热输入值相对较小,可以有效地将柱状晶粒转变为等轴晶粒并细化晶粒尺寸^[22]。随着送丝速度增加,热输入随之增加,熔池过热程度增大,沉积层内晶粒与析出相尺寸粗化,致使成形件的性能劣化^[23-25]。随着扫描速度的提高,凝固速率增加,故等轴晶粒尺寸和体积分数均减小,细小晶粒决定成形件拥有高强度韧性^[26-28]。

目前,部分学者已开展了焊接相关的质量评价体系研究。基于模糊理论建立了焊道表面质量稳定性、余高稳定性、熔宽稳定性隶属评判标准,提出了焊接质量模糊综合评判模型,对焊接实验中的定性指标进行量化分析,为焊接实验指标的评判提供了一种精确、科学的评判方法^[29-33]。

本工作针对2319铝合金电弧增材制造试块,开展“工艺-组织-性能”映射关系定量研究,形成电弧增材制造工艺参数、孔隙率与拉伸性能之间的对应法则。通过引入晶粒尺寸、孔隙率、抗拉强度指标来定量衡量该成形件的质量,且基于广义模糊合成运算法则,构建2319铝合金电弧增材制造工艺参数、组织缺陷和力学性能之间的归一化模糊评定模型,对不同工艺参数下的构件质量进行量化评估,最终获取最优工艺参数组合。

1 实验材料与与方法

图1为电弧增材制造系统示意图。从图中可见,在实验中该系统主要由TransPlusSynergic 4000 CMT焊机、VR1500 4R/F++ROBOTER送丝机构、KUKA KR10R 1420 C4焊接机器人及KR C4机器人控制系统四大部分组成,通过分层切片软件生成机器人运动路径程序,自动控制焊枪行走与焊机启动,并逐层熔化焊丝沉积出2319铝合金试块。另外,为防止电弧增材制造过程中杂质气体进入熔池导致材料气孔缺陷增多,采用纯度为99.99%的氩气进行局部保护,保护气流量设定为22 L/min。

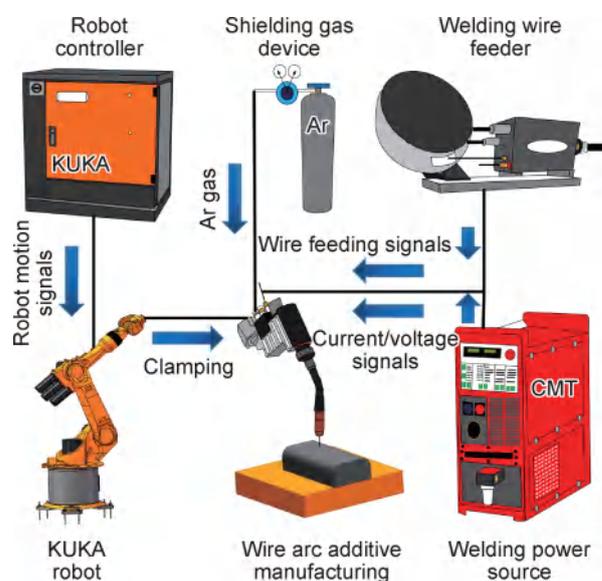


图1 电弧增材制造系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the wire arc additive manufacturing system

2319铝合金焊丝及2219铝合金基板的化学成分见表1。电弧增材制造实验所采用的基板为15 mm厚的2219铝合金板,所用沉积材料为1.2 mm直径的2319铝合金焊丝。基板使用前需去除表面油污及致密的氧化膜,首先,采用角磨机将基板上表面打光,然后,再利用丙酮对打磨后的基板表面进行擦拭,进一步去除表面留存的颗粒杂质。

采用控制变量法设计工艺实验方案,可以进一步提高实验结果的精确度和可靠性。因此,本实验为了保证保护气流量、扫描路径、层间温度等条件恒定不变,通过改变电弧增材制造2319铝合金过程中的送丝速度及扫描速度来设计工艺实验,因为这两种工艺参数对成形试样的缺陷、微观组织及力学性能有着显著的影响。实验过程中电弧增材制造2319合金工艺参数设计方案见表2。

表 1 2319 铝合金焊丝及 2219 铝合金基板化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of 2319 aluminum alloy welding wire and 2219 aluminum alloy substrate(mass fraction/%)

Material	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Zr	Vr	Al
2319	0.048	0.063	5.91	0.252	0.014	0.016	0.015	0.0046	0.111	0.07	Bal
2219	≤0.20	≤0.30	5.8-6.8	0.20-0.40	≤0.02	≤0.10	0.02-0.10		0.10-0.25	0.05-0.15	Bal

表 2 电弧增材制造 2319 合金工艺参数设计

Table 2 Design of process parameters for wire arc additive manufacturing 2319 alloy

Sample	Travel speed/ (m·s ⁻¹)	Wire feeding speed/ (m·min ⁻¹)
1	0.020	5.0
2	0.020	5.5
3	0.020	6.0
4	0.020	6.5
5	0.025	5.0
6	0.025	5.5
7	0.025	6.0
8	0.035	5.0
9	0.035	5.5
10	0.035	6.0
11	0.035	6.5
12	0.035	7.0

采用线切割机分别在电弧增材试块的顶部、中部、底部切取金相试样若干,其具体尺寸的长×宽×高分别为 5 mm×5 mm×2 mm。金相试样采用 1.5 mL HCl+1.0 mL HF+2.5 mL HNO₃+95 mL H₂O 的 Keller 试剂进行腐蚀,之后在光学显微镜(optical microscope, OM)上进行组织观察。

本实验首先采用 ASTM E112 标准中提供的线性比例测量方法来测量气孔尺寸。之后,再使用图像处理软件 Image-Pro Plus 6.0 提取不同工艺参数组合下金相图中的气孔面积,用气孔总面积与金相图面积之比作为孔隙率,并对试块不同区域的孔隙率求平均值。孔隙率的计算公式如下:

$$P = \frac{\sum A_i}{A_M} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为孔隙率; $\sum A_i$ 为金相试样图片中气孔的总面积; A_M 为金相图的面积。

另外,本实验通过截线法测得不同工艺参数组合下金相图中的平均晶粒尺寸。用一定长度的直线截过晶粒,之后可以计算平均多长的直线截过一个晶粒,也就是平均晶粒尺寸。平均晶粒尺寸 D_{ave} 可表示为:

$$D_{ave} = \frac{L}{N} \quad (2)$$

式中: L 为直线长度; N 为截过晶粒总数。

2 结果与分析

2.1 电弧增材制造工艺参数与孔隙率之间的对应法则研究

图 2 为气孔形态阈值分割、阈值优化及孔隙率计算过程。针对不同工艺参数下的电弧增材制造 2319 铝合金试样进行金相观察,同时对试样顶部、中部、底部的孔隙率进行定量计算与分析。首先,将金相图片(图 2(a))进行阈值分割,通过计算获得最优阈值为 156,但是除了气孔呈黑色,晶界也呈黑色,无法对其面积进行精准统计,如图 2(b)所示。之后,进行阈值优化过程,将阈值改变为 56,黑色的晶界大部分被消除,仅留下黑色的气孔缺陷,如图 2(c)所示。最终通过图像处理分析软件,对阈值优化后的图片进行气孔面积统计,根据式(1)可得该图中的孔隙率值。另外,本研究针对多组工艺参数下制备的电弧增材试块的不同部位,分别拍摄 5~8 张金相图进行孔隙率计算,以便于消除实验误差。

图 3 为扫描速度恒定时送丝速度对试样不同区域孔隙率的影响。由图 3(a)可知,当电弧增材制造 2319 铝合金扫描速度恒定为 0.02 m/s 时,随着送丝速度(V_f)的增加,试样的顶部、中部、底部的孔隙率均呈上升趋势,具体数值见表 3。当电弧增材制造 2319 铝合金扫描速度(V_f)恒定为 0.025 m/s 时,随着送丝速度的增加,试样顶部与中部的孔隙率均呈下降趋势,而试样底部却呈上升趋势,如图 3(b)所示。由图 3(c)可知,当电弧增材制造 2319 铝合金扫描速度恒定为 0.03 m/s 时,随着送丝速度的增加,试样不同区域的孔隙率呈波浪式变化。随着送丝速度从 5.0 m/min 增加至 6.0 m/min 的过程中,各区域平均孔隙率均呈上升趋势,说明热输入对孔隙率的影响较大,气泡长大现象明显,如图 3(d)所示。

图 4 为送丝速度恒定时扫描速度对不同区域孔隙率的影响。由图 4(a)可知,当电弧增材制造 2319 铝合金送丝速度恒定为 5.0 m/min 时,随着扫描速度的增加,试样的顶部与中部的孔隙率均呈先上升后下降的趋势,而试样底部呈均匀上升趋势,具体数值见表 4。

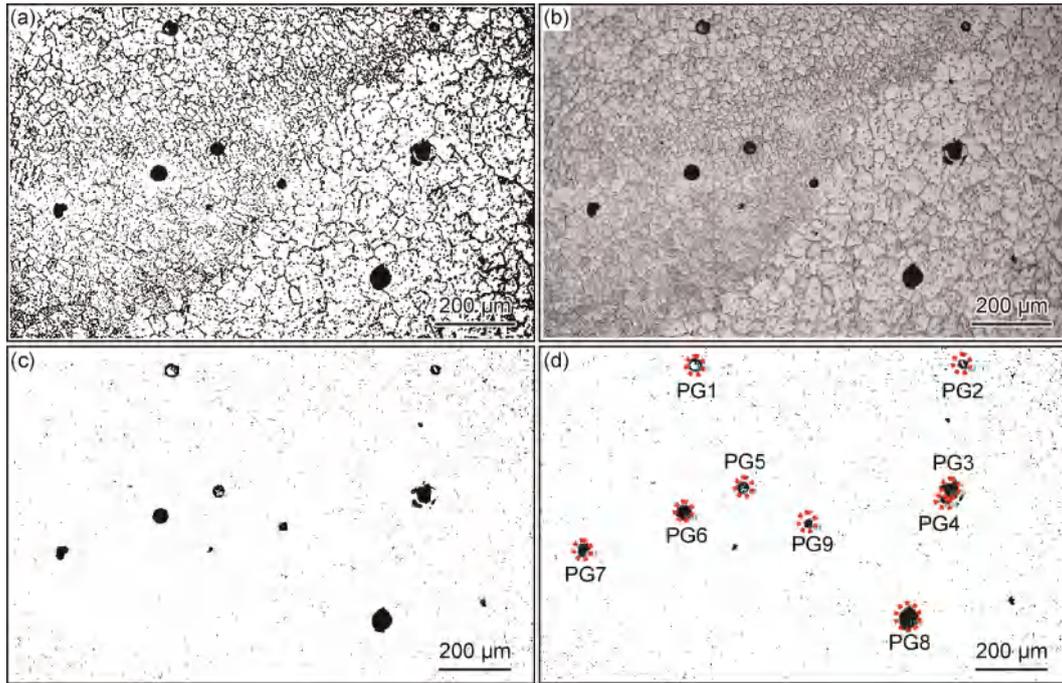


图2 气孔形态阈值分割、阈值优化及孔隙率计算过程

(a)金相图;(b)阈值分割;(c)阈值优化;(d)气孔面积统计

Fig. 2 Pore morphology threshold segmentation, threshold optimization and porosity calculation process
(a)metallographic diagram;(b)threshold segmentation;(c)threshold optimization;(d)porosity area statistics

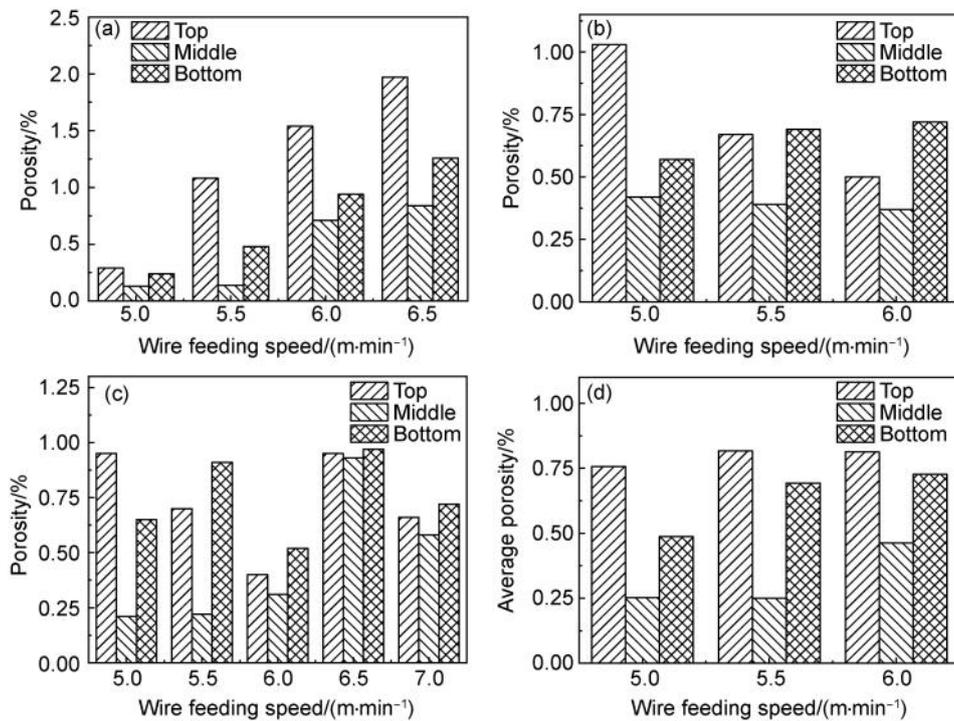


图3 扫描速度恒定时不同送丝速度下不同区域的孔隙率统计

(a) $V_t=0.020$ m/s;(b) $V_t=0.025$ m/s;(c) $V_t=0.035$ m/s;(d)试样不同区域平均孔隙率

Fig. 3 Porosity statistics of different areas at different wire feeding speeds at constant scanning speed

(a) $V_t=0.020$ m/s;(b) $V_t=0.025$ m/s;(c) $V_t=0.035$ m/s;(d)average porosity of different areas of the sample

当电弧增材制造 2319 铝合金送丝速度恒定为 5.5 m/min 时,随着扫描速度的增加,试样顶部的孔隙率呈先

下降后上升的趋势,试样中部呈先上升后下降的趋势,而试样底部呈均匀上升趋势,如图 4(b)所示。由

表 3 不同送丝速度下不同区域孔隙率统计

Table 3 Porosity statistics of different regions at different wire feeding speeds

Travel speed/(m·s ⁻¹)	Wire feeding speed/(m·min ⁻¹)	Top porosity/%	Middle porosity/%	Bottom porosity/%
0.020	5.0	0.29	0.13	0.24
	5.5	1.08	0.14	0.48
	6.0	1.54	0.71	0.94
	6.5	1.97	0.84	1.26
0.025	5.0	1.03	0.42	0.57
	5.5	0.67	0.39	0.69
	6.0	0.50	0.37	0.72
0.035	5.0	0.95	0.21	0.65
	5.5	0.70	0.22	0.91
	6.0	0.40	0.31	0.52
	6.5	0.95	0.93	0.97
	7.0	0.66	0.58	0.72

图 4(c)可知,当电弧增材制造 2319 铝合金送丝速度恒定为 6.0 m/min 时,随着扫描速度的增加,试样各区域的孔隙率均呈下降的趋势。随着扫描速度从

0.020 m/s 增加至 0.035 m/s,试样顶部平均孔隙率呈明显下降趋势,而试样中部与底部变化不明显,如图 4(d)所示。

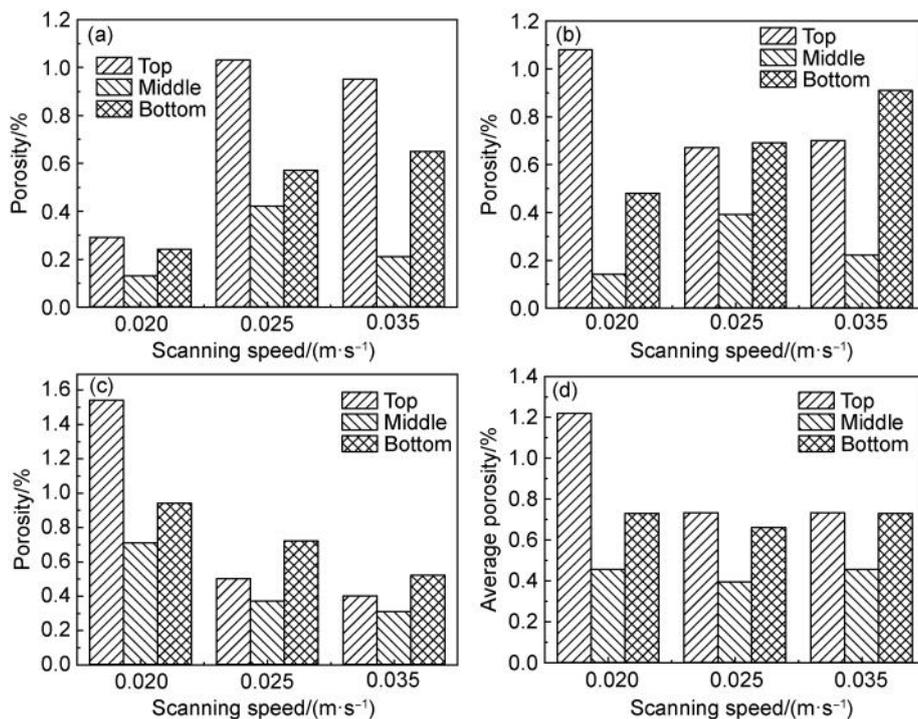


图 4 送丝速度恒定时不同扫描速度下不同区域的孔隙率统计

(a) V_f=5.0 m/min; (b) V_f=5.5 m/min; (c) V_f=6.0 m/min; (d) 试样不同区域的平均孔隙率

Fig. 4 Porosity statistics of different areas at different wire feeding speeds at constant scanning speed

(a) V_f=5.0 m/min; (b) V_f=5.5 m/min; (c) V_f=6.0 m/min; (d) average porosity of different areas of the sample

图 5 为电弧增材制造 2319 合金送丝速度、扫描速度与试样孔隙率三者之间的对应关系。随着扫描速度的降低,孔隙率基本呈下降的趋势。这是由于热输入减小后,气孔无法长大,且形成的气孔数量也较少。当送丝速度为 5.0 m/min 且扫描速度为 0.020 m/s

时,试样平均孔隙率最低。而当送丝速度为 6.5 m/min 且扫描速度为 0.020 m/s 时,热输入量最大,导致温度梯度较大,气泡还没完全溢出就已凝固,气孔数量增多。同时,气孔在热作用下长大,其尺寸明显粗化,最终导致试样内部孔隙率显著增高。

表4 不同扫描速度下不同区域孔隙率统计

Table 4 Porosity statistics of different regions at different scanning speeds

Wire feeding speed/(m·min ⁻¹)	Scanning speed/(m·s ⁻¹)	Top porosity/%	Middle porosity/%	Bottom porosity/%
5.0	0.020	0.29	0.13	0.24
	0.025	1.03	0.42	0.57
	0.035	0.95	0.21	0.65
5.5	0.020	1.08	0.14	0.48
	0.025	0.67	0.39	0.69
	0.035	0.70	0.22	0.91
6.0	0.020	1.54	0.71	0.94
	0.025	0.50	0.37	0.72
	0.035	0.40	0.31	0.52

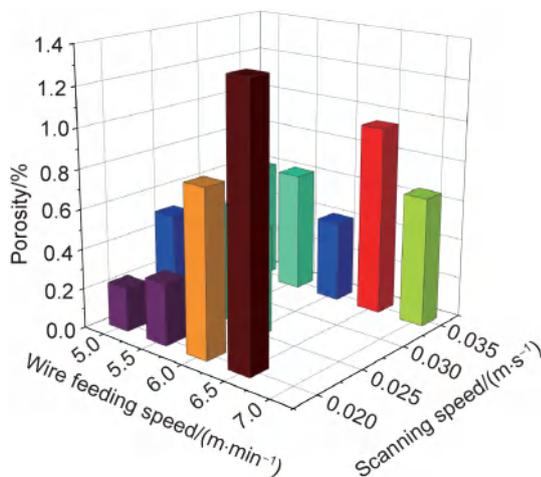


图5 电弧增材制造2319铝合金送丝速度、扫描速度与孔隙率对应关系图

Fig. 5 Relationship between wire feeding speed, scanning speed and porosity of 2319 aluminum alloy manufactured by WAAM

2.2 电弧增材制造“工艺-组织-性能”对应法则研究

图6为扫描速度恒定时送丝速度-孔隙率-抗拉强度三者之间的关系。对不同送丝速度与孔隙率下的抗拉强度数据进行曲面拟合,具体数据见表5。根据拟合的曲面,获取工艺-缺陷-性能对应法则,并探寻不同工艺参数下孔隙率与力学性能的关联性。当扫描速度为0.020 m/s时,随着送丝速度的减小及孔隙率的升高,抗拉强度值较高,如图6(a)所示。一般情况下,孔隙率升高会导致强度降低,这说明该工艺参数下孔隙率与力学性能的关联性较低,决定系数(coefficient of determination, COD)为0.8。在该扫描速度下,送丝速度-孔隙率-抗拉强度值空间曲面表达式为:

$$z = -932.61 + 246.52x - 304.14y \quad (3)$$

式中: x 为送丝速度; y 为孔隙率; z 为抗拉强度值。

当扫描速度为0.025 m/s时,随着送丝速度的减小,气孔不会明显粗化,孔隙率相对较低,因此抗拉强度值较高,如图6(b)所示,此时该工艺参数下孔隙率

与力学性能的关联性较高,此时COD高达1.0。在该扫描速度下,送丝速度-孔隙率-抗拉强度值空间曲面表达式为:

$$z = -2119.8 + 238.5x + 1759.5y \quad (4)$$

当扫描速度为0.035 m/s时,随着送丝速度的增加,热输入增加,气孔明显粗化,孔隙率也随之升高,同时抗拉强度值也有显著提升,如图6(c)所示。该工艺参数下抗拉强度峰值对应着送丝速度最大且孔隙率最高的情况,说明该工艺参数下孔隙率与力学性能的关联性最低,COD仅为0.6。在该扫描速度下,送丝速度-孔隙率-抗拉强度值空间曲面表达式为:

$$z = 140.3 + 4.54x + 116.95y \quad (5)$$

对比式(3)~(5)可以看出,当 y 为0时,随着扫描速度从0.020 m/s增加至0.035 m/s,曲线斜率显著下降,这说明扫描速度越小,抗拉强度随送丝速度的变化越明显。当 x 为0时,随着扫描速度从0.020 m/s增加至0.035 m/s,曲线斜率的绝对值先增加后减小。因此,当扫描速度为0.025 m/s时,抗拉强度随孔隙率的变化最显著。

图7为送丝速度恒定时扫描速度-孔隙率-抗拉强度三者之间的关系。当送丝速度为5.0 m/min时,随着扫描速度的减小,热输入量增加,试样孔隙率升高,但抗拉强度值较高,如图7(a)所示,说明该工艺参数下孔隙率与力学性能的关联性较低。在该扫描速度下,送丝速度-孔隙率-抗拉强度值空间曲面表达式为:

$$z = 253.16 - 589.31x + 19.61y \quad (6)$$

当送丝速度为5.5 m/min时,与上一组工艺参数相比,红色区域面积较小,说明该工艺参数下孔隙率与力学性能的关联性较高,此时送丝速度-孔隙率-抗拉强度值空间曲面表达式为:

$$z = 560.39 + 1820x - 637y \quad (7)$$

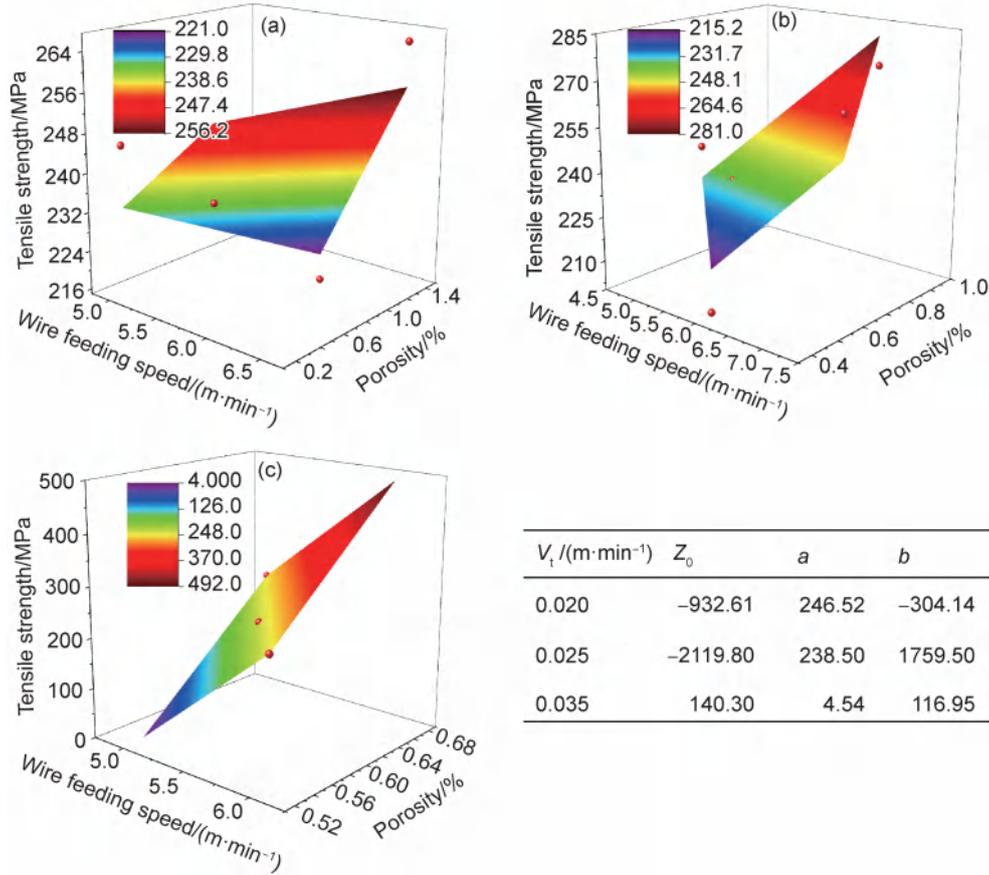


图 6 扫描速度恒定时送丝速度-孔隙率-抗拉强度拟合曲面图
 (a) $V_t=0.020$ m/s; (b) $V_t=0.025$ m/s; (c) $V_t=0.035$ m/s 与拟合曲面函数系数表
 Fig. 6 Fitting curve of wire feeding speed-porosity-tensile strength at constant scanning speed
 (a) $V_t=0.020$ m/s; (b) $V_t=0.025$ m/s; (c) $V_t=0.035$ m/s and fitting surface function coefficient table

表 5 不同送丝速度与孔隙率下的抗拉强度值统计

Table 5 Statistics of tensile strength value at different wire feeding speed and porosity

Scanning speed/ ($m \cdot s^{-1}$)	Wire feeding speed/ ($m \cdot min^{-1}$)	Average porosity/%	Tensile strength/MPa
0.020	5.0	0.22	245.69
	5.5	0.57	233.70
	6.0	1.07	215.69
	6.5	1.36	265.15
0.025	5.0	0.67	251.57
	5.5	0.59	230.06
	6.0	0.53	243.74
0.035	5.0	0.60	244.50
	5.5	0.61	235.52
	6.0	0.41	201.09
	6.5	0.95	270.69
	7.0	0.66	263.59

当送丝速度为 6.0 m/s 时,与前两组工艺参数相比,红色区域面积较大,这意味着该工艺参数下孔隙率与力学性能的相关性最低,证明随着送丝速度的增加,工艺参数、微观组织与力学性能之间的相关性急剧下降,此时送丝速度-孔隙率-抗拉强度值空间曲面表达式为:

$$z = 435.74 - 5499.77x - 102.86y \quad (8)$$

对比式(6)~(8)可以看出,当 y 为 0 时,随着送丝速度从 5.0 m/min 增加至 6.0 m/min,曲线斜率的绝对值显著增加,说明抗拉强度随扫描速度的变化越明显。当 x 为 0 时,随着送丝速度从 5.0 m/min 增加至 6.0 m/min,曲线斜率的绝对值也呈上升趋势。因此,当送丝速度为 6.0 m/s 时,抗拉强度随孔隙率的变化最显著。

综上所述,对不同扫描速度与孔隙率下的抗拉强度统计见表 6。当送丝速度为 5.0 m/min 且扫描速度为 0.025 m/s 时,孔隙率与抗拉强度的相关性较低,则更适合用该工艺参数进行增材,在保证气孔适当存在的条件下具有较优异的力学性能。

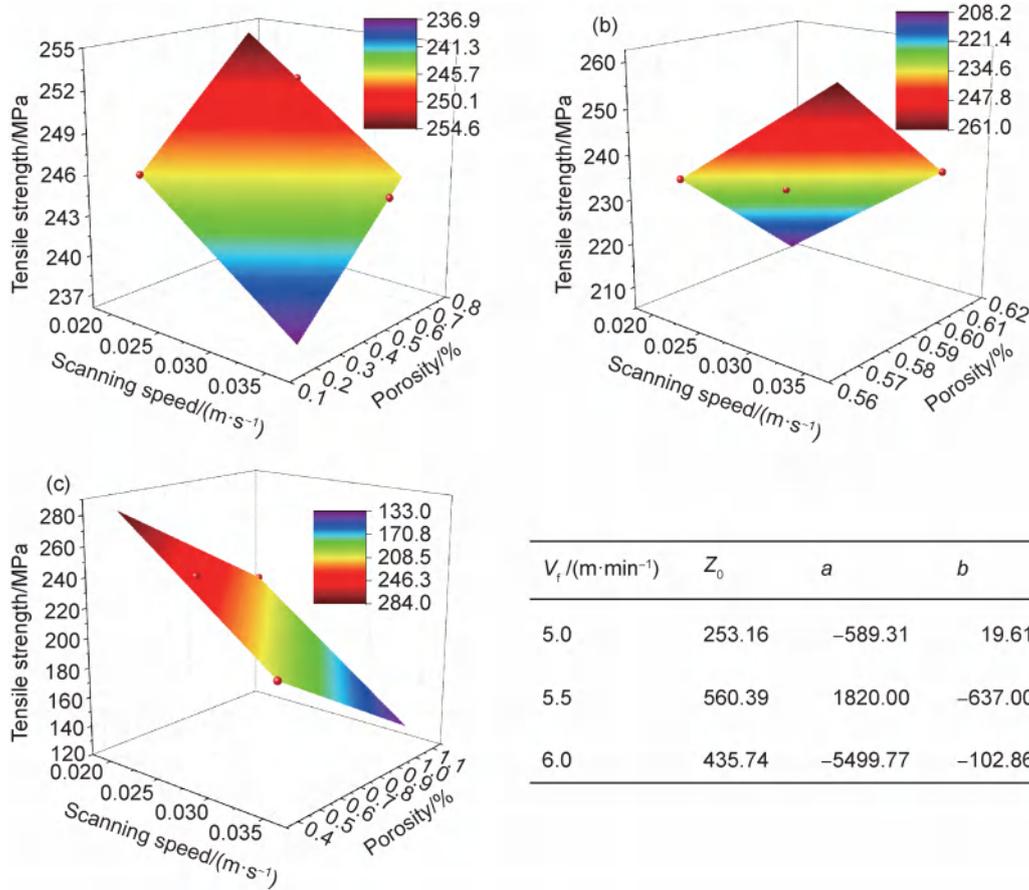


图7 送丝速度恒定时扫描速度-孔隙率-抗拉强度拟合曲面图

(a) $V_f=5.0$ m/min; (b) $V_f=5.5$ m/min 时; (c) $V_f=6.0$ m/min 与拟合曲面函数系数表

Fig. 7 Scanning speed-porosity-tensile strength fitting curve at constant wire feeding speed

(a) $V_f=5.0$ m/min; (b) $V_f=5.5$ m/min; (c) $V_f=6.0$ m/min and fitting surface function coefficient table

表6 不同扫描速度与孔隙率下的抗拉强度值统计

Table 6 Statistics of tensile strength values at different scanning speeds and porosity

Wire feeding speed/ ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	Scanning speed/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Average porosity/%	Tensile strength/MPa
5.0	0.020	0.22	245.69
	0.025	0.67	251.57
	0.035	0.61	244.50
5.5	0.020	0.57	233.70
	0.025	0.59	230.06
	0.035	0.61	235.52
6.0	0.020	1.07	215.69
	0.025	0.53	243.74
	0.035	0.41	201.09

2.3 基于“工艺-组织-性能”的归一化模糊评定模型研究

根据电弧增材试样中的微观组织形貌变化,通过引入晶粒尺寸指标来定量衡量该成形件的微观组织

形貌,同时确定晶粒尺寸综合评判指标 A_1 及 A_{11} (晶粒尺寸粗化)、 A_{12} (晶粒尺寸中等)、 A_{13} (晶粒尺寸细化)三个分层评价指标;根据电弧增材试样中的缺陷数量,通过引入孔隙率指标来定量衡量该成形件的质量,同时确定缺陷综合评判指标 A_2 及 A_{21} (高孔隙率)、 A_{22} (中孔隙率)、 A_{23} (低孔隙率)三个分层评价指标;根据电弧增材试样中的力学性能要求,通过引入抗拉强度指标来定量衡量该成形件的性能,同时确定抗拉强度综合评判指标 A_3 及 A_{31} (抗拉强度较高)、 A_{32} (抗拉强度中等)、 A_{33} (抗拉强度较低)三个分层评价指标。

图8为电弧增材制造2319铝合金不同工艺参数下试样微观组织形貌,并对该图中的晶粒尺寸进行统计,具体数据记录见表7。图9为电弧增材制造2319铝合金不同工艺参数下试样晶粒尺寸分布直方图。图10为不同工艺参数下的电弧增材制造试样抗拉强度的变化,具体数据记录见表7。

按照专家评估表的方法确定各指标的权重 $A = (A_1, A_2, A_3) = (0.2, 0.2, 0.6)$,并根据等差打分的

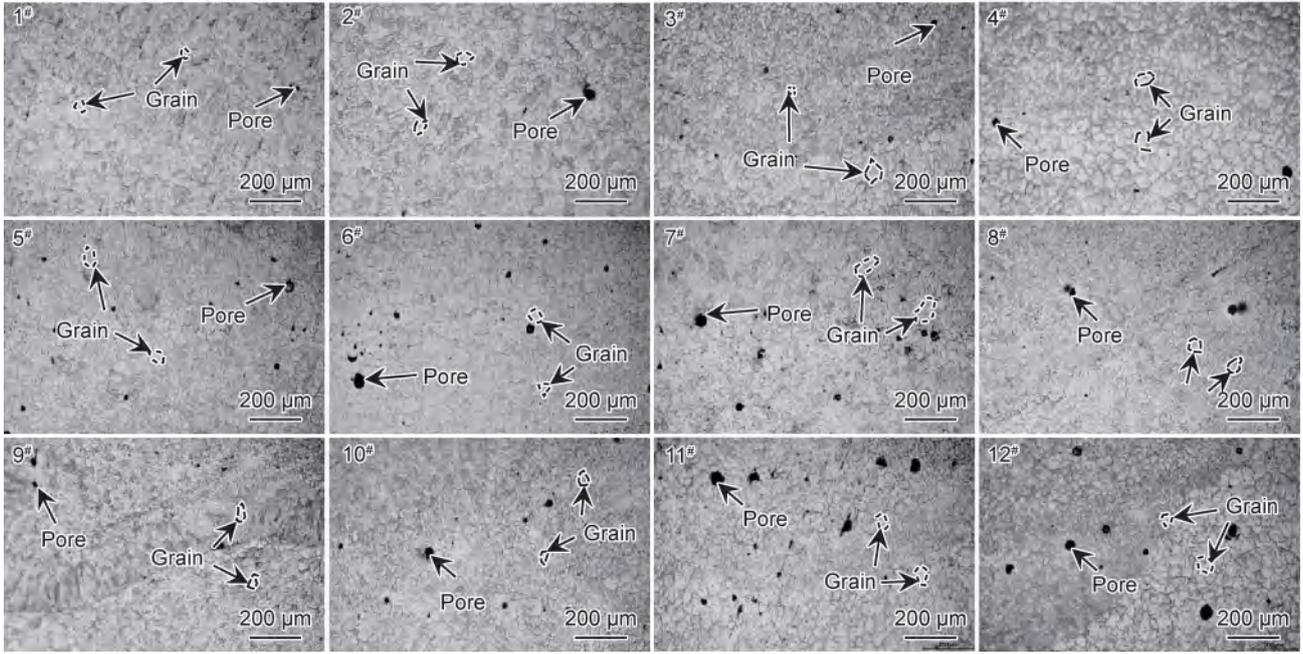


图 8 电弧增材制造 2319 铝合金不同工艺参数下试样微观组织图

Fig. 8 Microstructure of 2319 aluminum alloy samples manufactured by WAAM under different process parameters

表 7 电弧增材制造 2319 合金不同工艺参数试样质量评估表

Table 7 Quality evaluation table of 2319 alloy made by WAAM with different process parameters

Sample	Average grain size/ μm	Average porosity/%	Tensile strength/MPa
1	27.47 \pm 1.50	0.22 \pm 0.03	245.69 \pm 40.64
2	28.49 \pm 1.52	0.57 \pm 0.12	233.70 \pm 11.99
3	29.69 \pm 1.65	1.07 \pm 0.21	215.69 \pm 35.30
4	39.46 \pm 1.56	1.36 \pm 0.38	265.15 \pm 11.49
5	33.99 \pm 1.59	0.67 \pm 0.34	251.57 \pm 23.53
6	34.16 \pm 1.58	0.59 \pm 0.20	230.06 \pm 15.63
7	36.43 \pm 1.61	0.53 \pm 0.25	243.74 \pm 22.75
8	23.14 \pm 1.52	0.60 \pm 0.10	244.5 \pm 20.50
9	25.29 \pm 1.61	0.61 \pm 0.35	235.52 \pm 30.30
10	25.67 \pm 1.50	0.41 \pm 0.09	201.09 \pm 22.15
11	30.84 \pm 1.56	0.95 \pm 0.33	270.69 \pm 22.24
12	32.51 \pm 1.57	0.66 \pm 0.18	263.59 \pm 27.08

原理对各评语 $V_{ij} (j=1, 2, 3)$ 进行等差打分, 设评分集 $F=(f_1, f_2, f_3)^T=(100, 75, 50)^T$ 。由 5 人组成专家评分团对每个实验指标的评语 V_{ij} 进行评判。如对电弧增材制造 2319 铝合金试样晶粒尺寸进行评价, 5 位专家对指标 A_1 作出细化(2 人)、中等(3 人)、粗化(0 人)的评价, 则有指标 A_1 评价矩阵 $V_1=(V_{11}, V_{12}, V_{13})=(0.4, 0.6, 0)$, 同理求出 V_2 和 V_3 , 最

后可得电弧增材制造 2319 铝合金实验的归一化评价矩阵 R_1 为:

$$R_1 = \begin{bmatrix} 0.4 & 0.6 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0.4 & 0.4 & 0.2 \end{bmatrix} \quad (9)$$

经过模糊关系的合成和矩阵乘积可得综合评分 S_1 为: $S_1 = A * R_1 * F = 80$, 则证明电弧增材制造过程中, 采用 0.02 m/s 的扫描速度及 5.0 m/min 的送丝速度最终的综合得分为 80 分。最终, 根据以上计算出的归一化评价矩阵, 可求出其他 11 组实验的综合评分见表 8。

由评分表可以看出, 试样 5 的评分最高(100 分), 其次是试样 4(95 分)和试样 11(90 分)的评分较高, 试样 3 和 9 的评分最低(65 分)。其余试样评分中等, 均在 70~90 分之间。结合不同工艺参数下的晶粒尺寸、孔隙率与抗拉强度数值可以看出, 当扫描速度较慢时(0.020 m/s), 评分基本在 80 分以上。随着送丝速度的增加, 增材热输入值显著增加, 层间与道间无裂纹或其他缺陷出现, 抗拉强度值基本呈升高趋势。当扫描速度增加至 0.025 m/s 时, 评分波动较大。当送丝速度较小时(5.0 m/min), 热输入较低, 导致晶粒尺寸较细, 同时孔隙率较低, 因此抗拉强度值也有所提升, 专家评分高达 100 分。当送丝速度增加至 6.0 m/min, 热输入显著增加, 晶粒尺寸开始粗化, 同时气孔也随之长大, 且在快速凝固过程中无法完全溢出导致气孔夹杂, 因此试样力学性能略有下降, 专家评分仅为 70

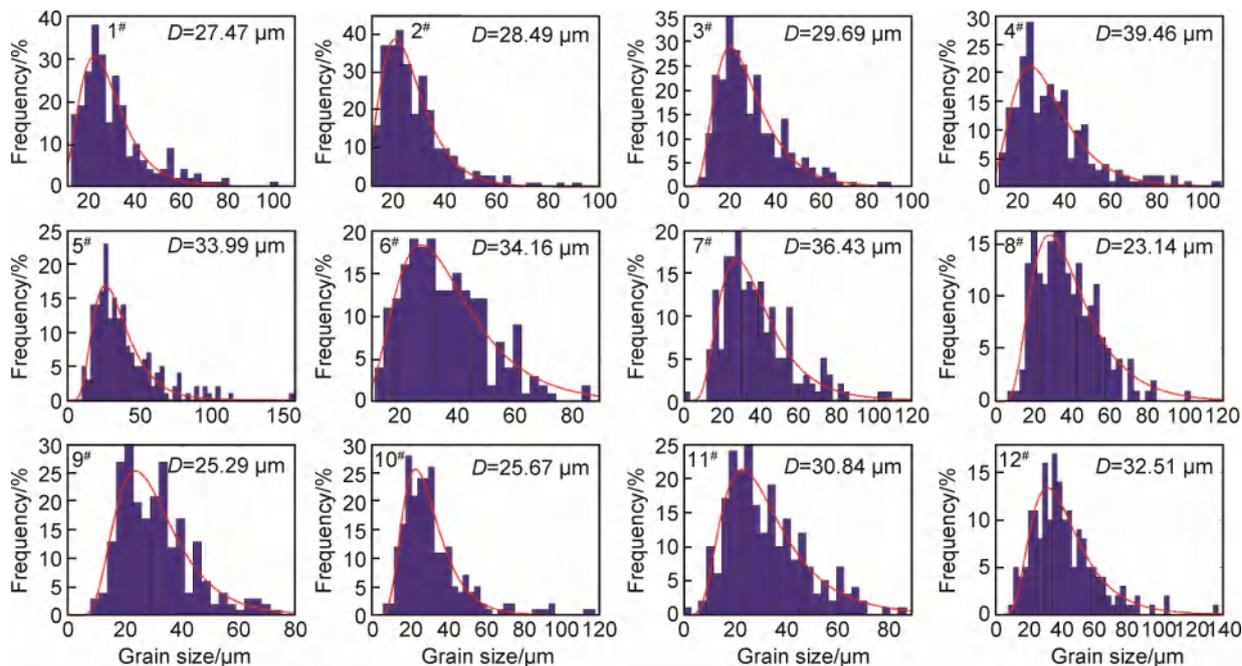


图9 电弧增材制造2319铝合金不同工艺参数下试样晶粒尺寸分布直方图

Fig. 9 Histogram of grain size distributions of 2319 aluminum alloy sample manufactured by WAAM under different process parameters

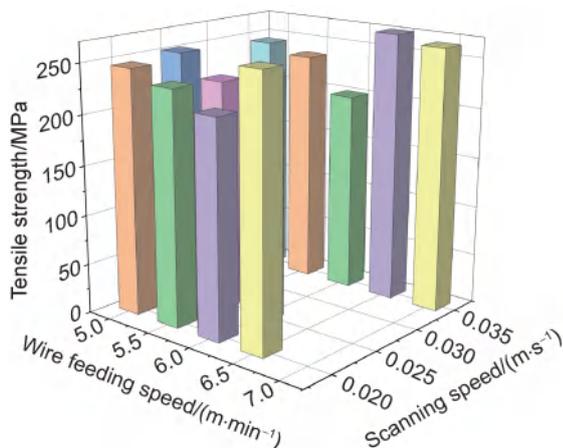


图10 不同工艺参数下电弧增材制造2319铝合金试样的抗拉强度值

Fig. 10 Tensile strength value of 2319 aluminum alloy sample manufactured by WAAM under different process parameters

分。当扫描速度增加至0.035 m/s时,随着送丝速度的增加,专家评分呈先下降后上升的趋势。虽然随着送丝速度增加,孔隙率有所减小,但晶粒尺寸在不断加热的热输入下粗化,同时试样的拉伸性能显著恶化,导致专家评分降低。当送丝速度继续增加时,虽然晶粒尺寸与孔隙率较大,但此时工艺参数、微观组织与抗拉强度之间的关联性较低,且层间与道间无裂纹或其他缺陷出现,抗拉强度值基本呈升高趋势,专家评分也因此提升。

3 结论

(1)构建电弧增材制造送丝速度、扫描速度与试样孔隙率三者之间的对应关系,随着送丝速度增加,孔隙率基本呈上升趋势;随着扫描速度的降低,孔隙率基本呈下降的趋势。当送丝速度为5.0 m/min且扫描速度为0.020 m/s时,试样平均孔隙率最低,此时的热输入量较低,形成的气孔较少且气孔也无法快速长大;当送丝速度为7.0 m/min且扫描速度为0.020 m/s时,热输入量最大,导致温度梯度较大,气泡还没完全溢出就已凝固,试样平均孔隙率最高。

(2)拟合了不同工艺参数、孔隙率与抗拉强度值之间的空间曲面表达式,构建了电弧增材制造“工艺-组织-性能”对应法则。研究发现,当扫描速度为0.035 m/s时,孔隙率与抗拉强度的关联性最低,COD仅为0.6。随着送丝速度的增加,工艺参数、孔隙率与抗拉强度之间的关联性急剧下降。当送丝速度为5.0 m/min且扫描速度为0.025 m/s时,孔隙率与抗拉强度的关联性较低,则更适合用该工艺参数进行增材,在保证气孔适当存在的条件下具有较优异的力学性能。

(3)基于广义模糊合成运算法则,构建了2319铝合金电弧增材制造工艺参数、微观组织和力学性能之间的归一化模糊评定模型,对不同工艺参数下的构件质量进行量化评估,获取最优工艺参数组合。当送丝

表 8 电弧增材制造 2319 合金专家评分表
Table 8 Expert scoring table of WAAMed 2319 alloy

Sample	Average grain size/ μm			Average porosity/%			Tensile strength/MPa			$S=A \cdot R \cdot F$
	Coarsening	Middle	Refine	Low	Middle	High	Low	Middle	High	
1	0	3	2	5	0	0	1	2	2	80
2	1	2	2	2	3	0	2	3	0	85
3	0	4	1	0	1	4	4	1	0	65
4	5	0	0	0	0	5	0	3	2	95
5	2	3	0	1	1	3	0	2	3	100
6	3	2	0	1	3	1	3	2	0	80
7	4	1	0	3	2	0	1	2	2	70
8	0	0	5	1	2	2	1	3	1	75
9	0	1	4	0	3	2	3	1	1	65
10	0	2	3	4	1	0	5	0	0	60
11	1	3	1	0	2	3	0	0	5	90
12	1	4	0	1	4	0	0	1	4	85

速度为 5.0 m/min 且扫描速度为 0.025 m/s 时,专家综合评分值最高,说明该工艺参数组合最优。此时热输入较低,晶粒尺寸较为细小,同时孔隙率也较低,因此抗拉强度值也有所提升。

参考文献

- [1] 李权,王福德,王国庆,等. 航空航天轻质金属材料电弧熔丝增材制造技术[J]. 航空制造技术,2018,61(3):74-89.
LI Q, WANG F D, WANG G Q, et al. Wire and arc additive manufacturing of lightweight metal components in aeronautics and astronautics [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018, 61(3):74-89.
- [2] 刘大响,金捷,彭友梅,等. 大型飞机发动机的发展现状和关键技术分析[J]. 航空动力学报,2008,23(6):976-980.
LIU D X, JIN J, PENG Y M, et al. Summarization of development status and key technologies for large airplane engines [J]. Journal of Aerospace Power, 2008, 23(6):976-980.
- [3] 韩启飞,符瑞,胡锦涛,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.
- [4] ABDULHAMEED O, AHMARI A, AMEEN W, et al. Additive manufacturing: challenges, trends, and applications [J]. Advances in Mechanical Engineering, 2019, 11(2):1-27.
- [5] 江宏亮,姚巨坤,殷凤良. 丝材电弧增材制造技术的研究现状与应用[J]. 热加工工艺,2018,47(18):25-29.
JIANG H L, YAO J K, YIN F L. Research status and application of wire arc additive manufacturing technology [J]. Hot Working Technology, 2018, 47(18):25-29.
- [6] 王庭庭,张元彬,谢岳良. 丝材电弧增材制造技术研究现状及展望[J]. 电焊机,2017,47(8):60-64.
WANG T T, ZHANG Y B, XIE Y L. Status and development prospects of the wire arc additive manufacture technology [J]. Elec-
- tric Welding Machine, 2017, 47(8):60-64.
- [7] 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.
- [8] 胡彪,邓劲莲,蔡高参,等. 冷金属过渡电弧增材制造技术研究进展[J]. 机电工程,2022,39(3):375-381.
HU B, DENG J L, CAI G S, et al. Research progress of CMT wire arc additive manufacturing technology [J]. Journal of Mechanical & Electrical Engineering, 2022, 39(3):375-381.
- [9] LOCKETT H, DING J, WILLIAMS S, et al. Design for wire + arc additive manufacture: design rules and build orientation selection design for wire + arc additive manufacture: design rules and build orientation selection [J]. Journal of Engineering Design, 2018, 28:568-598.
- [10] DING D, SHEN C, PAN Z, et al. Towards an automated robotic arc-welding-based additive manufacturing system from CAD to finished part [J]. Computer-Aided Design, 2016, 73:66-75.
- [11] WILLIAMS S W, MARTINA F, ADDISON A C, et al. Wire arc additive manufacturing [J]. Materials Science and Technology, 2016, 32(7):641-647.
- [12] 张铂洋,李旭,张玉娇,等. 铝合金电弧增材制造研究现状[J]. 表面技术,2023,52(11):1-24.
ZHANG B Y, LI X, ZHANG Y J, et al. Research status of arc additive manufacturing of aluminum alloy [J]. Surface Technology, 2023, 52(11):1-24.
- [13] 郭亚轩,胡洋,步贤政,等. 5B06 铝合金电弧增材制造工艺参数对成形质量的影响[J]. 焊接技术,2018,47(1):25-28.
GUO Y X, HU Y, BU X Z, et al. Influence of manufacturing process parameters of 5B06 aluminum alloy arc additive on forming quality [J]. Welding Technology, 2018, 47(1):25-28.
- [14] FANG X, ZHANG L, LI H, et al. Microstructure evolution and mechanical behavior of 2219 aluminum alloys additively fabricated by the cold Metal transfer process [J]. Materials, 2018, 11(5):812.

- [15] 从保强,丁佳洛. CMT工艺对Al-Cu合金电弧增材制造气孔的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2014,43(12):3149-3153.
CONG B Q, DING J L. Influence of CMT process on porosity of wire arc additive manufactured Al-Cu alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(12):3149-3153.
- [16] CONG B, DING J, WILLIAMS S. Effect of arc mode in cold metal transfer process on porosity of additively manufactured Al-6.3%Cu alloy[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015, 76:1593-1606.
- [17] GU J, BAI J, DING J, et al. Design and cracking susceptibility of additively manufactured Al-Cu-Mg alloys with tandem wires and pulsed arc[J]. Journal of Materials Processing Technology. 2018, 262:210-220.
- [18] 李权,冯晨,刘彬,等. 工艺参数对电弧增材制造2219铝合金微气孔缺陷的影响分析[J]. 宇航材料工艺. 2022,52(2):129-133.
LI Q, FENG C, LIU B, et al. Influence of WAAM process parameters on micro porosities of additively manufactured 2219 aluminum alloy [J]. Aerospace Materials and Technology, 2022, 52(2):129-133.
- [19] RYAN E M, SABIN T J, WATTS J F, et al. The influence of build parameters and wire batch on porosity of wire and arc additive manufactured aluminum alloy 2319[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 262:577-584.
- [20] KOBAYASHI M, DORCE Y, TODA H, et al. Effect of local volume fraction of microporosity on tensile properties in Al-Si-Mg cast alloy [J]. Materials Science and Technology, 2010, 26(8):962-967.
- [21] 李玉飞. 电弧增材制造5B06铝合金工艺及性能研究[D]. 武汉:华中科技大学,2017.
LI Y F. Process and property study on wire arc additive manufacturing of 5B06 aluminum alloy[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [22] ZHANG C, LI Y, GAO M, et al. Wire arc additive manufacturing of Al-6Mg alloy using variable polarity cold metal transfer arc as power source[J]. Materials Science and Engineering, 2018, 711:415-423.
- [23] WANG S, GU H, WANG W, et al. The influence of heat input on the microstructure and properties of wire-arc-additive-manufactured Al-Cu-Sn alloy deposits [J]. Metals, 2020, 10(1):79.
- [24] LI C, GU H, WANG W, et al. Effect of heat input on formability, microstructure, and properties of Al-7Si-0.6Mg alloys deposited by CMT-WAAM process[J]. Applied Sciences, 2019, 10(1):70.
- [25] WANG P, HU S, SHEN J, et al. Characterization the contribution and limitation of the characteristic processing parameters in cold metal transfer deposition of an Al alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 245:122-133.
- [26] ZHOU Y, LIN X, KANG N, et al. Influence of travel speed on microstructure and mechanical properties of wire + arc additively manufactured 2219 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 37(15):143-153.
- [27] 周桂申. 5556铝合金CMT电弧增材制造技术及性能研究[D]. 沈阳:沈阳大学,2021.
ZHOU G S. Study on CMT arc additive manufacturing technology and microstructure and properties for 5556 aluminum alloy [D]. Shenyang:Shenyang University, 2021.
- [28] WANG D, LU J, TANG S, et al. Reducing porosity and refining grains for arc additive manufacturing aluminum alloy by adjusting arc pulse frequency and current [J]. Materials, 2018, 11(8):1344.
- [29] 孟凡军,朱胜,杜文博. 脉冲MAG堆焊成形焊道稳定性模糊综合评价[J]. 焊接学报, 2009, 30(10):21-24.
MENG F J, ZHU S, DU W B. Fuzzy synthetical evaluation of weld bead stability for pulse MAG welding prototyping [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(10):21-24.
- [30] 李向伟,兆文忠,郑成德. 基于质量模糊评判模型的焊缝疲劳寿命评估[J]. 焊接学报, 2010, 31(8):49-52.
LI X W, ZHAO W Z, ZHENG C D. Weld fatigue life assessment based on fuzzy quality evaluation model [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(8):49-52.
- [31] 魏艳红,唐彬,梁宁,等. 基于模糊综合评判模型的焊接方法选择评价系统[J]. 焊接学报, 2011, 32(4):71-74.
WEI Y H, TANG B, LIANG N, et al. Expert system for selecting welding processed based on fuzzy comprehensive judgment model [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(4):71-74.
- [32] 王永安,钟峰,徐扬. 基于模糊综合评判的焊接变形影响因素评估研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(15):176-180.
WANG Y A, ZHONG F, XU Y. Welding deformation factors based on fuzzy comprehensive evaluation [J]. Hot Working Technology, 2012, 41(15):176-180.
- [33] 薛家祥,朱晓军,岳海瑞,等. 基于综合评判的脉冲MIG焊接质量量化分析[J]. 焊接, 2015(2):7-11.
XUE J X, ZHU X J, YUE H R, et al. Quantitative analysis of pulsed MIG welding based on fuzzy comprehensive evaluation [J]. Welding & Joining, 2015(2):7-11.

基金项目:基础研究计划(JCKY2020605C006)

收稿日期:2023-03-21;修订日期:2024-01-02

通讯作者:占小红(1979—),男,教授,博士,主要研究方向为焊接与先进连接技术、增材制造工艺与装备、材料加工工艺建模与仿真,联系地址:江苏南京市江宁区南京航空航天大学材料科学与技术学院(211106),E-mail:zhanxiaohong@126.com

(本文责编:张宝玲)

引用格式:王晨阳,刘骁,李小平,等. ER5356 焊丝用于 7075 铝合金 MIG 焊接接头热处理性能[J]. 材料工程, 2024, 52(3):149-157.
WANG Chenyang, LIU Xiao, LI Xiaoping, et al. Heat treatment performance of ER5356 welding wire for MIG welding joint of 7075 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3):149-157.

ER5356 焊丝用于 7075 铝合金 MIG 焊接接头热处理性能

Heat treatment performance of ER5356 welding wire for MIG welding joint of 7075 aluminum alloy

王晨阳, 刘 骁*, 李小平, 朱 彬

(江苏理工学院 江苏省先进材料设计与增材制造
重点实验室, 江苏 常州 213000)

WANG Chenyang, LIU Xiao*, LI Xiaoping, ZHU Bin
(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Materials Design
and Additive Manufacturing, Jiangsu University of
Technology, Changzhou 213000, Jiangsu, China)

摘要:采用 MIG 焊使用 ER5356 焊丝进行 3 mm 厚 7075 铝合金对接焊, 焊后接头进行 T6 热处理。通过光学显微镜、X 射线衍射仪、扫描电镜与能谱仪结合室温拉伸、显微硬度与电化学腐蚀分析接头组织、力学性能与耐蚀性。结果表明:焊接时熔池流动将母材熔化部位的 Zn, Cu 等合金元素带入焊缝, 析出 $MgZn_2$ 与 $AlCuMg$ 相, 成为焊缝进行热处理强化的基础; 热处理后, 大部分析出相溶入基体形成固溶+时效强化, 接头抗拉强度提升 20%, 焊缝硬度提升 18.4%, 耐蚀性提高。但由于从母材流入焊缝的合金元素含量有限, 焊丝与母材力学性能的差异与热影响区软化现象无法消除。

关键词:7075 铝合金; MIG 焊; 热处理; 焊缝组织; 力学性能; 耐蚀性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000948

中图分类号: TG457.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0149-09

Abstract: MIG welding and ER5356 welding wire were used for butt welding of 7075 aluminum alloy with a thickness of 3 mm. The joint was subjected to T6 heat treatment after welding. The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the joints were analyzed by optical microscope, X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy spectrometer combined with room temperature stretching, microhardness and electrochemical corrosion. The results show that the molten pool flow brings Zn, Cu and other alloying elements in the molten part of the base metal into the weld, and precipitates $MgZn_2$ and $AlCuMg$ phases during the welding process, which become the basis for the heat treatment and strengthening of the weld. After heat treatment, most of the precipitated phase melts into the matrix to form solid solution+aging strengthening, the joint tensile strength increases by 20%, and the weld hardness increases by 18.4%, the corrosion resistance improves. However, due to the limited alloying element content flowing into the weld from the base metal, the difference in mechanical properties between the welding wire and the base metal and the heat-affected zone softening phenomenon cannot be eliminated.

Key words: 7075 aluminum alloy; MIG welding; heat treatment; weld microstructure; mechanical property; corrosion resistance

7 系铝合金是一种主合金元素为 Zn, Mg, Cu 的高强度铝合金, 主要应用在结构部件方面, 是未来工程

轻量化的发展方向之一^[1-6]。由于其导热系数较高, 在 7 系铝合金 MIG 焊接时宜采用大的热输入, 并且多

使用5系焊丝,合金元素较少,焊缝处主要为 α -Al固溶体组织,导致焊缝处硬度较低,易发生断裂现象^[7-11]。焊缝处力学性能陡降成为制约高强铝合金焊接应用的瓶颈问题^[12-14],严重影响其使用。根据结构件焊材选用的等强度原则,加之使用7系铝合金焊丝焊接后可以通过热处理强化接头力学性能^[15-17],7系焊丝无疑是最佳选择。Li等^[15]使用自制7系铝合金焊丝焊接7075铝合金,经热处理后接头抗拉强度达到511.8 MPa,为母材强度的94%,伸长率可达16.9%。由于市场缺乏7系铝合金焊丝供应,实际生产中仍以5系焊丝为主,所以通过热处理提高现阶段5系焊丝焊接7系铝合金接头的力学性能具有切实意义。

本工作考虑到熔焊焊缝会被母材稀释的规律,推测5系焊丝焊接7系母材后,由于焊缝中Zn,Cu等合

金元素含量得到提升,使得焊缝具备了热处理(固溶+时效)强化的客观条件,所以使用ER5356焊丝采用MIG焊进行3 mm厚7075高强铝合金的对接焊实验,在进行大量工艺实验得到最优力学性能接头的基础上,对接头进行T6热处理并研究其金相组织、析出相、力学性能与耐蚀性,验证通过热处理提高接头力学性能的可行性。

1 实验材料和方法

母材选用3 mm×150 mm×75 mm的7075高强铝合金轧板,抗拉强度524 MPa,0.2%屈服强度455 MPa,伸长率8%。焊材采用市面购买的ER5356焊丝,直径1.2 mm。母材与焊丝的化学成分如表1所示。

表1 母材和焊丝的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of base metal and welding wire(mass fraction/%)

Material	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Other	Al
7075/T6	0.08	0.20	1.41	0.06	2.55	0.20	5.60	0.02	≤0.05	Bal
ER5356	0.04	0.09	0.001	0.15	4.8	0.12	0.002	0.09	≤0.05	Bal

焊机使用MIG WSME315数字化交直流方波氩弧焊机,保护气为99.99%纯氩气,无坡口,保护气流量20 L/min,焊缝背部采用水冷铜垫板。经过大量试焊,电流100 A、电压21 V、焊速4 mm/s、干伸量12 mm且无对接间隙时获得力学性能最佳接头(抗拉强度297.4 MPa,断后伸长率7.7%),对接头进行T6热处理后参照GB 6397—86截取试样进行组织观察与分析。

图1为焊缝形貌。可以看出,焊缝正、背部与横截面上无气孔、裂纹等宏观缺陷,宽深比为1.94,焊缝成形良好。通过测量图1(c)焊缝横截面积,测得焊缝稀释率为52.8%。

采用标准抛光方法制备金相样品,用Keller试剂腐蚀,使用Leica-DMi8型金相显微镜观察接头显微组织;使用D8 Advance ECO型X射线衍射(XRD)仪分析接头的物相成分;使用Sigma 500型扫描电镜(SEM)并结合能谱仪(EDS)观察分析接头析出相;使用WDW3200型电子万能拉伸试验机进行室温拉伸实验,加载速度1 mm/min,每个焊件测试6个平行试样后计算平均值;使用LECO AMH43显微硬度仪对接头横截面进行维氏显微硬度测量,载荷1.96 N,保压12 s;使用PGSTAT302N电化学工作站对焊缝表面进行腐蚀测试,腐蚀介质选用3.5%(质量分数,下同)NaCl溶液,检测面积1 cm²,根据电化学站建立三电极

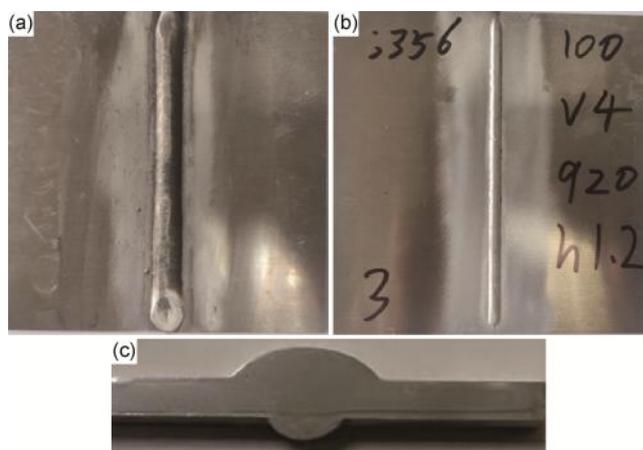


图1 焊缝外观

(a)焊缝正面;(b)焊缝背面;(c)试样截面

Fig. 1 Appearance of weld

(a)front of weld;(b)back of weld;(c)specimen cross section

体系的电解池,饱和汞电极为参比电极,铂电极为对电极,极化曲线检测参数:电位范围为-1.5~1.5 V,扫描速率为5 mV/s,阻抗检测参数:由10 mV的正弦波作为激励信号,范围10 mHz~10 kHz。

2 结果与分析

2.1 接头金相组织

图2为接头金相组织。可以看出,热处理前接头

焊缝区(weld zone, WZ)具有铸态组织特征,呈细小的枝晶网状,在 α -Al基体上存在大量析出物,晶间分布着不连续的网状析出物。熔合区(fusion zone, FZ)相对于其他区域过冷度最大,使晶粒沿着散热方向的生长时间较短,进而形成细小的等轴晶粒。受熔池热量影响,热影响区(heat affected zone, HAZ)发生部分再结晶。由于合金元素与杂质在热影响区近焊缝区偏聚严重,阻止了位错及晶界迁移,

阻碍晶粒继续长大,导致距离焊缝区越近晶粒越细小,在远离焊缝位置形成粗大的片状晶粒。热处理后焊缝完全再结晶,形成粗大的等轴晶组织,枝晶网已大部分固溶,但在Al基体上仍有许多第二相质点。熔合区与热影响区近焊缝侧再结晶过程继续进行,形成均匀的等轴晶组织,热影响区靠近母材侧为不完全相变重结晶区,部分晶粒仍保持着轧制态特征。

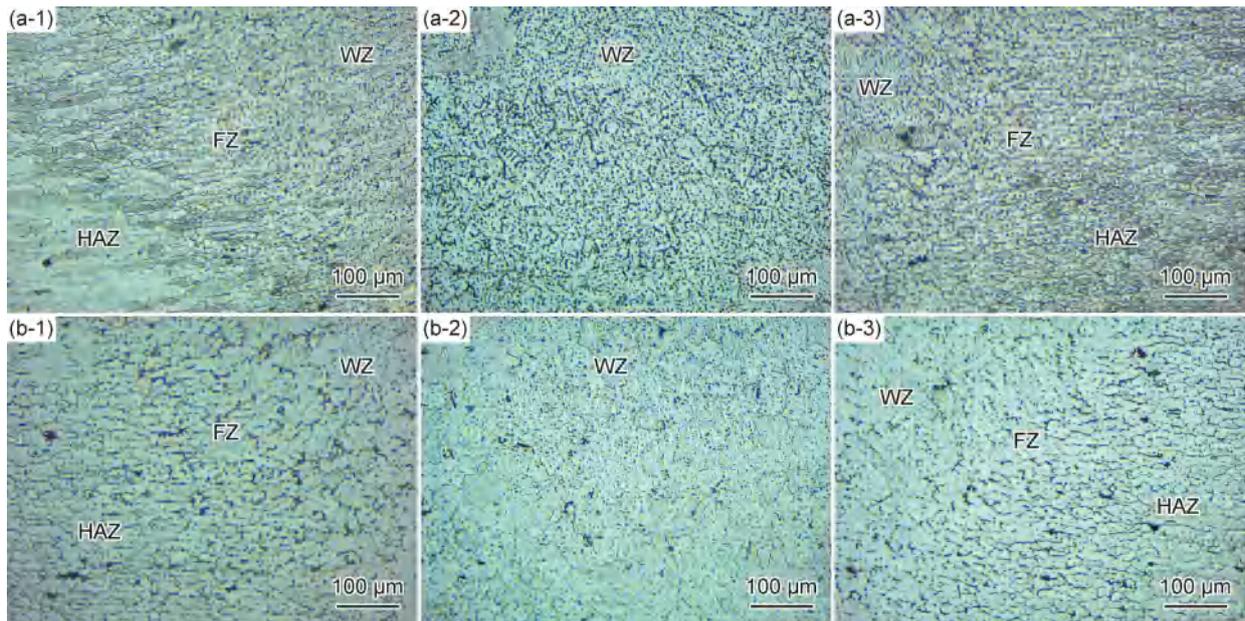


图2 接头金相组织 (a)热处理前;(b)热处理后;(1)焊缝左侧;(2)焊缝中间;(3)焊缝右侧

Fig. 2 Metallographic structures of joints (a)as-welded;(b)heat-treated;(1)left side of weld;(2)middle of weld;(3)right side of weld

热影响区是接头的薄弱环节,其晶粒大小、均匀程度直接影响力学性能。图3为热处理前后热影响区晶粒取向与晶界图。可以看出,热处理后热影响区晶粒组织一定程度长大,但总体表现出大小趋向均匀的特点。通过截线法测得热处理后热影响区晶粒 y 方向平均尺寸由 $14.6\ \mu\text{m}$ 增大至 $17.4\ \mu\text{m}$,这是由于,随着固溶的进行,部分第二相颗粒逐渐回溶至基体,其对晶界的阻碍作用逐渐降低,晶界的迁移速度变快。由于热影响区为变形组织且原始晶粒细小,更高的合金元素含量导致析出的更多第二相粒子在热处理过程中阻碍晶界迁移,致使热处理后晶粒长大程度远小于焊缝,测得热处理后焊缝中心晶粒 y 方向平均尺寸由 $33.7\ \mu\text{m}$ 增大至 $50.5\ \mu\text{m}$ 。

2.2 第二相析出与分布

图4为热处理前后焊缝XRD谱图。由于合金元素含量较低,除了(111),(200),(220)等强峰显示 α -Al基体外,观测不到表征其他相的三强峰。根据晶面特征的标定结果参考合金平衡图,推测热处理前有

Mg_2Si , MgZn_2 , AlCuMg , AlCu 与 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 等相存在。热处理后 MgZn_2 相与 AlCuMg 相溶入基体中。值得注意的是,热处理前焊缝中不仅有5系铝合金典型 Mg_2Si 相,还出现 MgZn_2 与 AlCuMg 等7系铝合金析出相,即焊缝析出物具有7系铝合金的特征。

图5为热处理前后焊缝区与热影响区主要合金元素分布图。由于使用ER5356焊丝,焊缝中心元素质量分数应与焊丝相当,若考虑元素烧损,合金元素质量分数还会降低。但由图5(a-1)可以看出,焊缝中心Zn含量由 0.002% 增加至 2.9% ,Cu含量由 0.001% 增加至 0.7% ,Mg含量由 4.8% 降低至 3.4% 。说明由于焊接过程中熔池液态金属的流动,熔化的焊丝与部分熔化母材之间发生了合金元素的流动与扩散。由图5(a-2)可以看出,热影响区存在明显的成分偏析,且焊丝与母材合金元素含量的差异在元素分布图上有着明确表现。热处理前焊缝区与热影响区Mg, Zn, Cu元素晶界及第二相粒子存在不同程度的富集现象,合金元素分布的不均匀性影响力学性能,使得焊

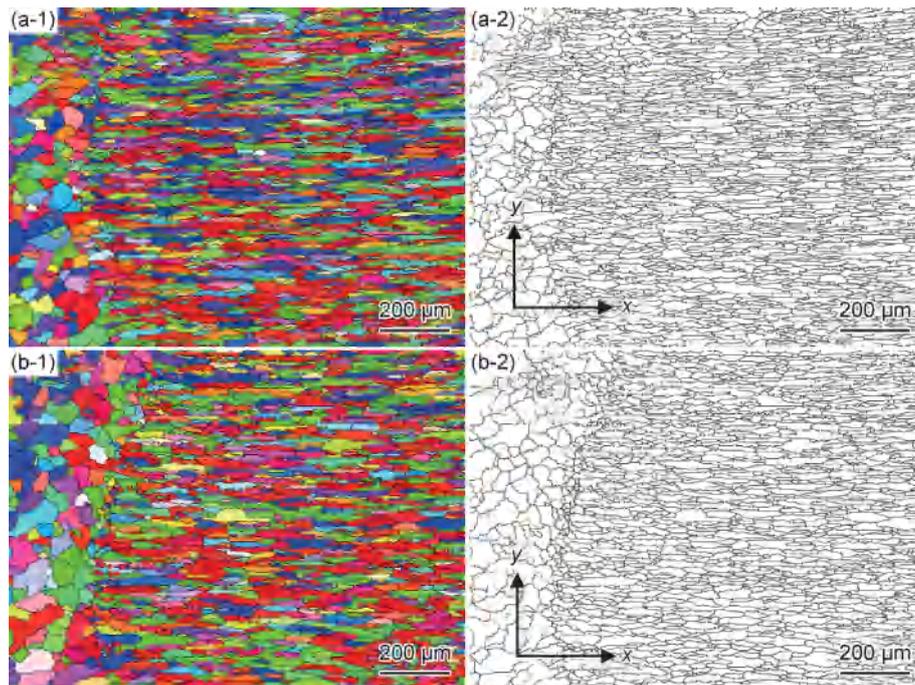


图3 热影响区晶粒取向(1)与晶界(2) (a)热处理前;(b)热处理后
Fig. 3 EBSD orientation(1) and grain boundary(2) of HAZ (a)as-welded;(b)heat-treated

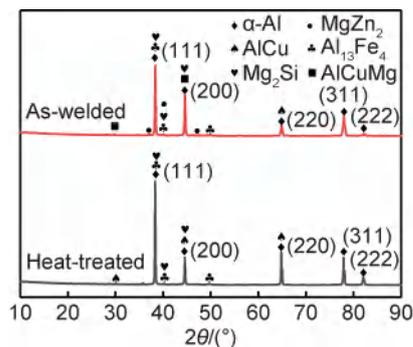


图4 热处理前后焊缝XRD谱图
Fig. 4 XRD patterns of welds before and after heat treatment

缝区与热影响区同时成为接头的薄弱区域。图5(b-1)显示,热处理后焊缝区Mg,Zn,Cu分布均匀,由于含Fe,Si第二相粒子在焊接后已经析出且难以溶解,热处理对Fe,Si影响较小,偏聚仍然明显。图5(b-2)显示,热处理后热影响区仍然存在元素富集现象,但焊缝区与热影响区Mg,Zn面扫描密度差距变小,说明分布趋向均匀化发展。

图6为接头主要合金元素线扫描结果,元素连续分布趋势见图粗实线。图6(a)显示,热处理前Mg,Zn,Cu元素在热影响区呈连续梯度分布且有大幅波动,证实焊接过程中合金元素由高浓度向低浓度运动过程的同时,在热影响区存在严重的元素偏析。以Cu尤为明显,其质量分数由焊缝区的0.7%上升至1.5%(图5(a-2)),大量含Cu相析出不仅增大热影响区热裂

倾向,且由于Cu在富集区和贫区之间形成原电池,严重加剧其腐蚀特性。值得注意的是,Zn元素含量在整个热影响区范围变化,而并非只在熔合线位置,证明不仅熔合区熔化母材的Zn元素随着熔池液态金属流动至焊缝,整个热影响区都存在Zn元素向焊缝的扩散过程。由于熔池中液态金属的充分流动,进入焊缝的Zn,Cu元素分布整体均匀,但因为热处理前焊缝为铸态组织,存在严重枝晶偏析,导致非平衡第二相的析出,在树枝晶内部发生了合金元素的缺失,所以合金元素成分有明显起伏现象。图6(b)显示,热处理后伴随着大量析出相溶入 α -Al基体,偏析得以改善,Mg,Zn,Cu成分线波动明显减小,热影响区元素连续分布,梯度线斜率变小,证明热处理过程中,由于合金元素在7系母材中已经接近极限溶解度,更容易向浓度低的焊缝扩散,导致焊缝-热影响区-母材的合金元素成分差距减小,接头整体元素分布更加均匀。

图7为热处理前后焊缝区和热影响区析出相分布,图中浅色部分为析出相。图7(a-1)显示,热处理前焊缝中心的 α -Al基体上弥散分布着析出相质点颗粒(点1);图7(a-2)显示,热处理前熔合区析出相沿晶界断续分布(点2),热影响区析出相沿晶界呈连续网层状分布(点3),且存在较大的块状相(点4);图7(b-1),(b-2)显示,热处理后接头大量析出相溶解入 α -Al基体,焊缝中心剩下少量颗粒状析出物(点5),熔合区与热影响区连续分布的网状析出相消失,块状(点6)与

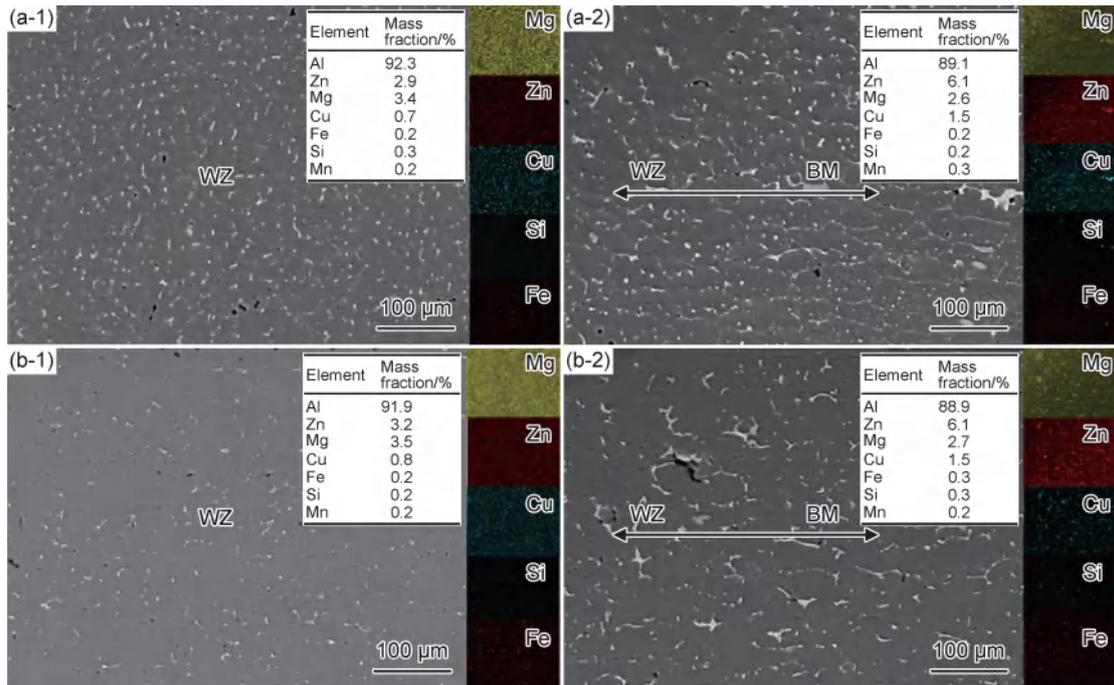


图 5 焊缝(1)和热影响区(2)主要合金元素分布
(a)热处理前;(b)热处理后

Fig. 5 Distributions of main alloy elements of WZ(1) and HAZ(2)
(a)as-welded;(b)heat-treated

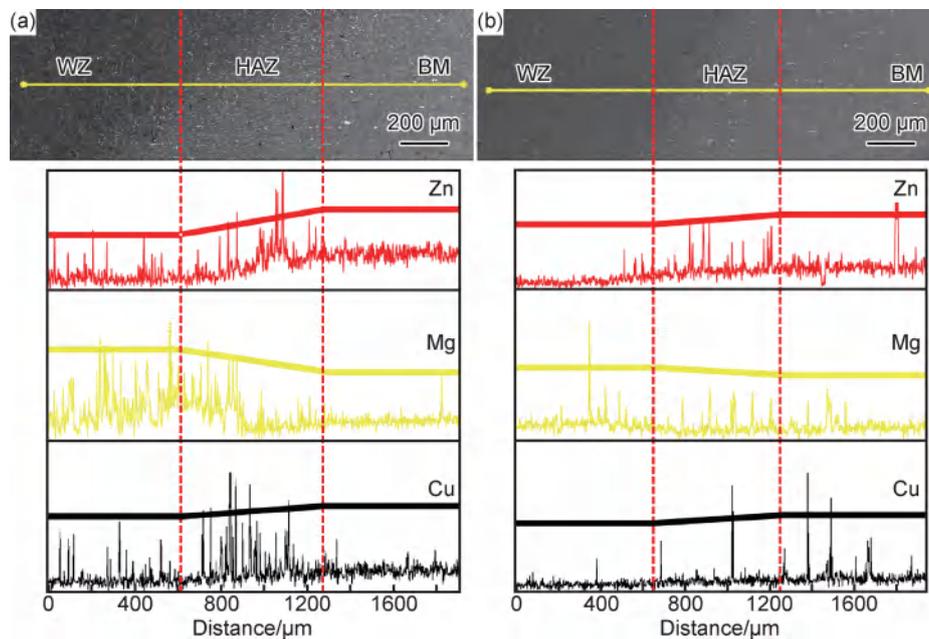


图 6 接头主要合金元素线扫描 (a)热处理前;(b)热处理后

Fig. 6 Linear distributions of main alloy elements of joints (a)as-welded;(b)heat-treated

沿晶界断续分布的析出相(点7)残留较多。经 Image-Pro Plus(IPP)软件统计,热处理后焊缝区析出相面积分数由热处理前的 4.19% 降低至 1.8%,热影响区析出相面积分数由 6.8% 降低至 3.7%。高合金成分共晶相很复杂,而第二相中又会溶解其他元素,更因为焊接时合金元素的偏聚受焊接热循环影响析出的第

二相依附长大并且连结,只能判断具有哪些相或以某个相为主^[18]。结合 XRD 与 EDS 分析结果(表 2)可以推测,热影响区受焊接热循环影响,沿晶界析出 MgZn₂ 与 AlCuMg 相互依附长大的网层状结构(点 3);由于熔池金属流动,使得合金元素由高浓度向低浓度流动与扩散,Zn,Mg 元素含量沿母材→焊缝方向呈梯度分

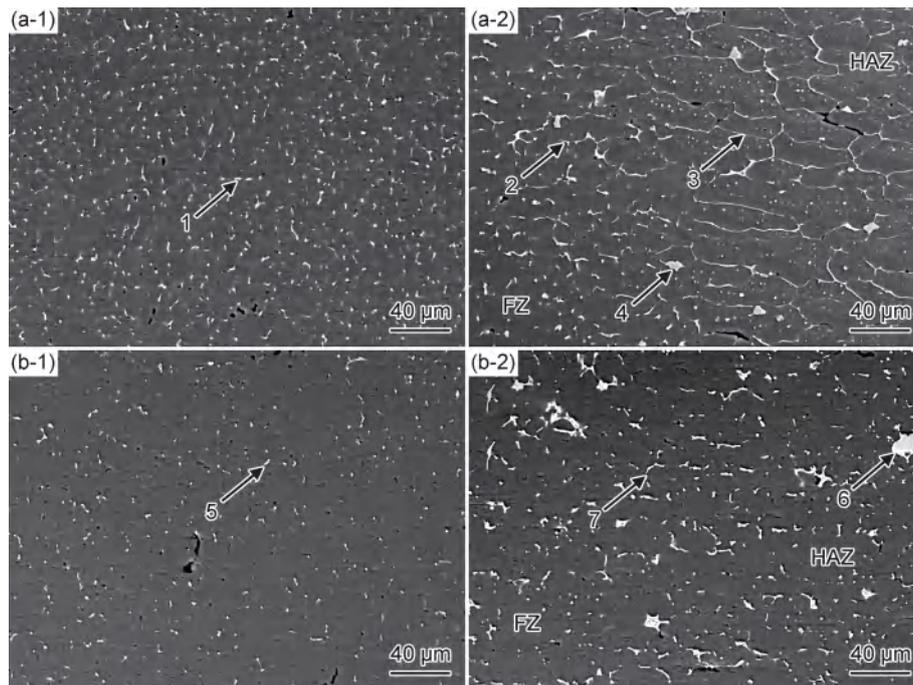


图7 焊缝(1)和热影响区(2)析出相分布 (a)热处理前;(b)热处理后
Fig. 7 Distributions of WZ(1) and HAZ(2) precipitated phase (a)as-welded;(b)heat-treated

表2 析出相EDS定量分析结果(原子分数/%)

Table 2 EDS quantitative analysis results of precipitated phase (atom fraction/%)

Point	Al	Zn	Cu	Mg	Fe	Mn	Si
1	73.8	6.8	5.0	14.1	0.0	0.1	0.2
2	70.0	8.8	6.0	15.1	0.1	0.0	0.0
3	76.3	7.3	4.6	11.5	0.0	0.1	0.2
4	77.5	3.1	2.1	1.2	14.1	1.7	0.3
5	92.0	1.4	0.4	3.9	1.9	0.2	0.2
6	74.7	1.2	0.9	0.5	15.1	3.9	3.7
7	63.7	14.1	7.7	13.9	0.4	0.1	0.1

布(图6(a)),熔合区Zn含量相比热影响区降低,导致晶间连续的网层状析出相转变为断续状(点2),Cu,Fe等元素在熔合区与热影响区的偏聚导致析出块状第二相(点4);同样由于熔池金属流动,母材熔化区域的部分Zn元素被带至焊缝区,导致MgZn₂相在焊缝中心得以析出,但由于流动的Zn元素含量有限,其形态呈颗粒状(点1)。热处理后,晶粒虽然有一定程度的粗化,但由于大部分MgZn₂与AlCuMg固溶至基体,接头各区析出相面积分数下降,形成固溶强化,强度得到提升。晶界上的MgZn₂质点球化,打破了晶界析出相的连续性,导致熔合区与热影响区的连续网状结构消失,减小应力腐蚀和剥落腐蚀敏感性的同时断裂韧度得到提升。但由于热处理前含Fe, Si, Cu的难熔化合物已经析出,不能通过热处理的方式去除,导致仍有

较多块状析出相(点6)残留。

2.3 接头力学性能与耐蚀性

热处理前后接头应力-应变曲线如图8所示,接头断口SEM形貌如图9所示。由于熔合区存在更多的粗大析出相(图7),导致该位置塑性更低;同时由于热影响区经历热循环,靠近熔合区的过热区晶粒粗大,远离熔合区的组织较为细小(图2),因而造成该位置力学性能不均匀,软化现象严重,在较大外力的作用下,容易优先引起不可逆的塑性形变,继而发生断裂,导致除了热处理后个别试样在焊缝区断裂,大部分试样在熔合区断裂。图9(a-1),(b-1)为热处理前后接头宏观断面形貌。可以看出,断面整体形貌良好,未发现明显裂纹等缺陷,仅存在少量气孔。由图8可以看出,热处理前后接头弹性与塑变初期阶段曲线完全重合,

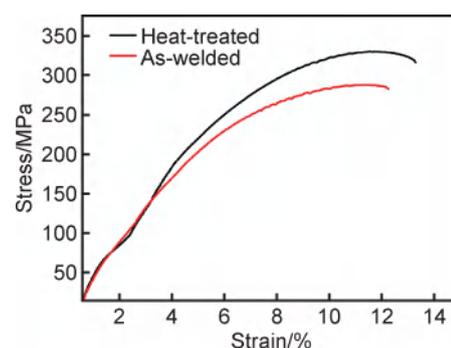


图8 热处理前后接头应力-应变曲线
Fig. 8 Stress-strain curves of joints before and after heat treatment

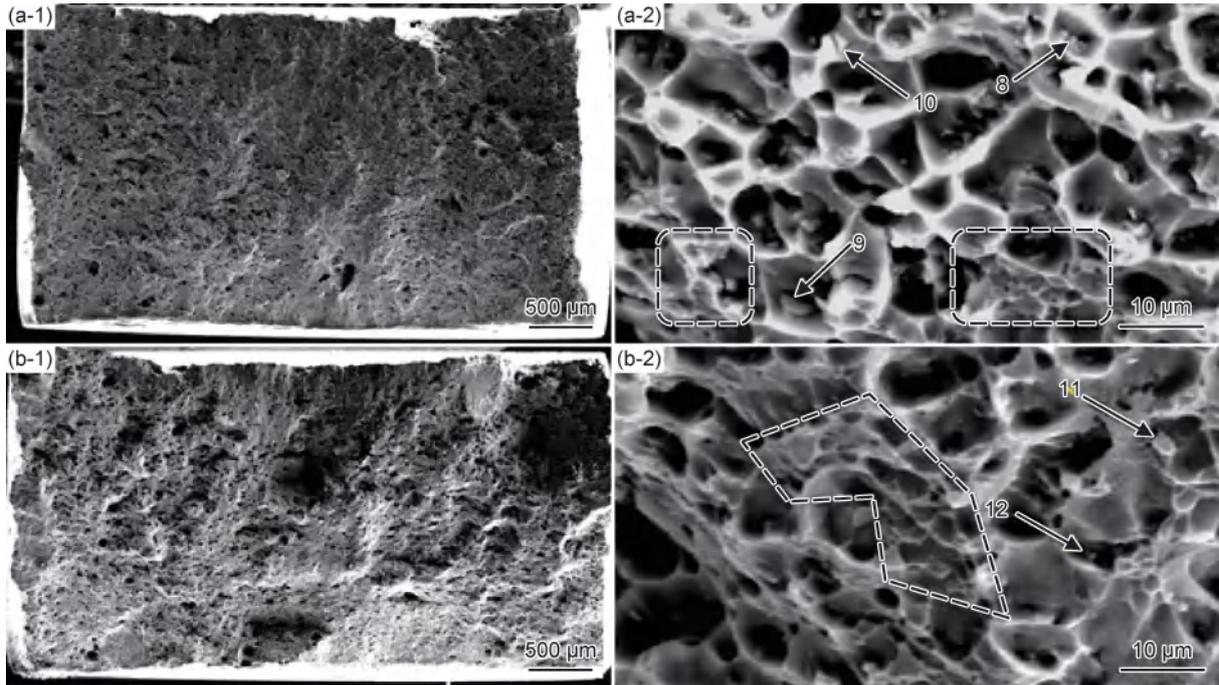


图9 接头宏观断面(1)和拉伸断口(2)SEM图 (a)热处理前;(b)热处理后
Fig.9 SEM images of joints macroscopic section(1) and tensile fracture(2)
(a)as-welded;(b)heat-treated

伴随着应力增大,曲线逐渐分离,热处理后强度极限与断后伸长率较热处理前均有提高。热处理前接头平均抗拉强度为 280.4 MPa,伸长率为 12.5%;热处理后接头平均抗拉强度提升 20% 至 336.7 MPa,伸长率提高至 13.5%。图 9(a-2),(b-2)显示热处理前后接头断口具有相同结构特点,断面上存在大量等轴韧窝,具有明显的韧性断裂特征,局部出现若干呈冰糖状的小刻面断面结构(虚线范围),表明接头断裂机制为韧脆复合型断裂。热处理前韧窝内存在较多析出相颗粒,对部分析出相颗粒(点 8~10)进行 EDS 定量分析(表 3),结果显示,MgZn₂, AlCuMg 与含 Fe, Si, Cu 的化合物均有发现;热处理后韧窝尺寸较大,析出相颗粒明显减少,除了大颗粒状的含 Fe 化合物(点 11)残留外,仍有少量可通过热处理消除的含 Mg, Zn 化合物(点 12),证明热处理工艺还有继续优化的潜力。

表 3 断口析出相 EDS 定量分析结果(原子分数/%)

Table 3 EDS quantitative analysis results of precipitated phase at fracture(atom fraction/%)

Point	Al	Zn	Cu	Mg	Fe	Mn	Si
8	79.1	4.5	3.1	13.0	0.0	0.0	0.3
9	83.1	1.9	1.3	7.7	4.4	0.3	1.3
10	79.3	3.2	2.3	12.2	1.0	0.2	1.8
11	88.9	0.8	0.9	3.7	4.9	0.6	0.2
12	82.0	3.7	3.4	10.4	0.1	0.0	0.4

热处理前后接头横截面维氏显微硬度分布如图 10 所示。热处理前接头整体硬度分布具有“W”特征,焊丝力学性能与母材差距较大,导致焊缝平均硬度(82.1HV)远低于母材(134.8HV)。由于熔合区合金元素与杂质的偏聚、热影响区过时效析出相长大、晶粒长大等原因,软化现象严重,焊缝两侧熔合线位置下降,硬度最低至 75.2HV,证明接头木桶效应的短板仍在熔合线附近,拉伸时断裂均发生在此处。热处理后,受限于焊缝与母材之间 Zn, Mg 等元素含量的梯度分布,虽然无法在宏观尺度上拉近焊缝与母材的硬度差距,热影响区软化依然明显,但接头受到固溶强化、均匀化与时效强化作用,硬度整体提升,焊缝平均硬

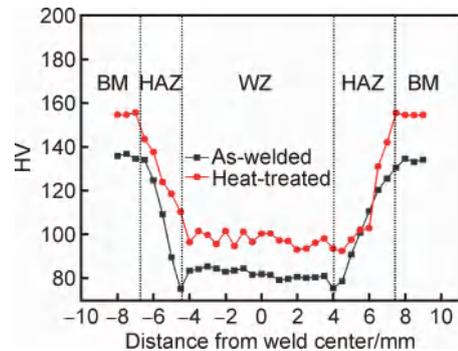


图 10 热处理前后接头横截面维氏显微硬度
Fig.10 Vickers microhardness of joints cross-section before and after heat treatment

度提升至97.2HV(提升了18.4%)。值得注意的是,由于熔合线位置Zn元素含量高于焊缝,其固溶与时效效果更加明显,热处理后增加至焊缝同一水平甚至高于焊缝,接头硬度呈“U”形分布,导致拉伸时部分试样在焊缝处断裂。

通过电化学工作站得到的极化曲线如图11所示。腐蚀电位(E_{corr})越大,腐蚀倾向越小,腐蚀电流值(i_{corr})越大则表明腐蚀速率越高^[19]。可以看出,热处理前后焊缝具有相似的腐蚀倾向,随着电位升高,呈活性→钝化→钝化膜破坏→活性的腐蚀过程,热处理后的腐蚀电位略大,证明热处理后腐蚀倾向变小。主要区别体现在腐蚀电流密度,腐蚀电流明显减小证明热处理后腐蚀速率的大幅降低。图12为焊缝电流阻抗曲线。可以看出,热处理后阻抗曲线半径远大于热处理前,证明热处理后焊缝耐蚀性得到提升。合金中不同元素、析出相和基体因为电流的相互作用会形成局部腐蚀^[20],焊接过程中由于Zn,Cu等元素进入焊缝,使得焊缝合金元素分布更加复杂且具备较多析出相,成为影响耐腐蚀性能的主要因素。热处理后相对于铝基体呈阳极性质的MgZn₂,AlCuMg已大部分溶解,加之Mg,Zn,Cu等合金元素偏析程度减小,减弱了合金元

素富集区与早区的原电池现象,是热处理后焊缝耐蚀性能提高的主要原因。

3 结论

(1)焊接过程中熔池金属流动作用将母材熔化部位的Zn,Cu等合金元素带入焊缝,发生合金元素由高浓度向低浓度的流动与扩散,析出的MgZn₂与AlCuMg相成为焊缝进行热处理强化的基础。

(2)热处理后,接头晶粒发生一定程度的粗化,大部分MgZn₂与AlCuMg相溶解入 α -Al基体,产生固溶与时效强化效果,接头抗拉强度提升20%,焊缝硬度提升18.4%,耐蚀性得到提高。

(3)受到熔池内液态金属体积与母材熔化量限制,Zn元素含量沿母材→焊缝方向递减,流入焊缝的合金元素含量有限,热处理后接头力学性能虽然整体提高,局部(熔合区)加强,但焊丝与母材力学性能的巨大差异与热影响区软化现象无法消除。

参考文献

- [1] 宋仁国. 高强度铝合金的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2000,14(1):20-21.
SONG R G. Current status and trends in high strength aluminum alloy research[J]. Materials Review, 2000,14(1):20-21.
- [2] CHEN K H, HUANG L P. Strengthening-toughening of 7XXX series high strength aluminum alloys by heat treatment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003,13(3):484-490.
- [3] 陈小明, 宋仁国, 李杰. 7XXX系铝合金的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2009,23(3):67-70.
CHEN X M, SONG R G, LI J. Current research status and development trends of 7XXX series aluminum alloys[J]. Materials Review, 2009,23(3):67-70.
- [4] 管仁国, 娄花芬, 黄晖, 等. 铝合金材料发展现状, 趋势及展望[J]. 中国工程科学, 2020,22(5):68-75.
GUAN R G, LOU H F, HUANG H, et al. Development of aluminum alloy materials: current status, trend and prospects[J]. Strategic Study of CAE, 2020,22(5):68-75.
- [5] 陈军洲, 戴圣龙, 甄良. AA7055铝合金板材的微观组织与力学性能[J]. 航空材料学报, 2017,37(5):7-14.
CHEN J Z, DAI S L, ZHEN L. Microstructure and mechanical properties of AA7055 aluminum alloy plate[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017,37(5):7-14.
- [6] 黄旺福, 黄金刚. 铝及铝合金焊接指南[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2004.
HUANG W F, HUANG J G. Guide to aluminum and aluminum alloy welding[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 2004.
- [7] 陈轩, 李萌葵, 卜恒勇, 等. 7系铝合金焊接技术的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2023,37(13):200-208.

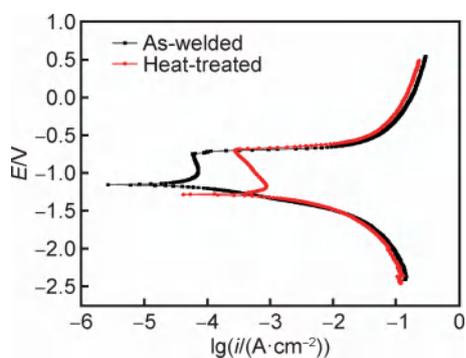


图11 焊缝极化曲线

Fig. 11 Tafel curves of weld

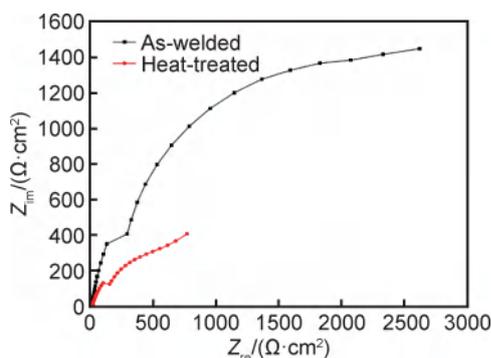


图12 焊缝电流阻抗曲线

Fig. 12 Nyquist curves of current for weld

- CHEN X, LI M R, BU H Y, et al. Research status and progress on the welding technologies of 7XXX aluminum alloy series[J]. Materials Reports, 2023, 37(13): 200-208.
- [8] 倪维源, 杨尚磊, 贾进, 等. 高速列车用高强 A7N01 铝合金焊接接头的组织与性能[J]. 热加工工艺, 2014, 43(19): 22-25.
NI W Y, YANG S L, JIA J, et al. Microstructure and performance of A7N01 Al alloy welding joint used in automotive high-strength [J]. Hot Working Technology, 2014, 43(19): 22-25.
- [9] 张亮, 方洪渊, 王林森, 等. A7N01 铝合金焊接接头的不均匀特性[J]. 焊接学报, 2012, 33(11): 97-100.
ZHANG L, FANG H Y, WANG L S, et al. Inhomogeneity for A7N01 aluminum alloy welded joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(11): 97-100.
- [10] CHUNG T F, YANG Y L, HUANG B M, et al. Transmission electron microscopy investigation of separated nucleation and *in-situ* nucleation in AA7050 aluminum alloy [J]. Acta Materialia, 2018, 149: 377-387.
- [11] 王浩, 肖纳敏, 李惠曲, 等. 7050 铝合金结构件热处理与冷成形过程残余应力演化规律的数值模拟[J]. 材料工程, 2021, 49(8): 72-80.
WANG H, XIAO N M, LI H Q, et al. Modeling of residual stress evolution of 7050 aluminium alloy component during heat treatment and cold forming [J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(8): 72-80.
- [12] ZHANG X S, CHEN Y J, HU J L. Recent advances in the development of aerospace materials [J]. Progress in Aerospace Sciences, 2018, 97: 22-34.
- [13] GÜREL Ç, GÜVEN P. Recent developments in joining of aluminum alloys [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 1(5/8): 1851-1866.
- [14] 宋友宝, 李龙, 吕金明, 等. 7XXX 系铝合金焊接研究现状与展望 [J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(3): 492-501.
SONG Y B, LI L, LV J M, et al. Research status and perspective of 7XXX series aluminum alloys welding [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(3): 492-501.
- [15] LI X P, LIU X, LI R Z, et al. Microstructure and property research on welded joints of 7XXX aluminum alloy welding wire TIG for 7075 aluminum alloy [J]. China Welding, 2021, 30(4): 58-64.
- [16] OROPEZA D, HOFMANN D C, WILLIAMS K, et al. Welding and additive manufacturing with nanoparticle-enhanced aluminum 7075 wire [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 154987.
- [17] 张琨, 刘政军. 固溶处理对 7075 铝合金同质 TIG 焊接头显微组织及力学性能的影响研究 [J]. 热加工工艺, 2019, 48(3): 83-88.
ZHANG K, LIU Z J. Effect of solution treatment on microstructure and mechanical properties of homogeneous TIG welded joint of 7075 aluminum alloy [J]. Hot Working Technology, 2019, 48(3): 83-88.
- [18] MONDAL C, MUKHOPADHYAY A K. On the nature of T ($Al_2Mg_3Zn_3$) and S (Al_2CuMg) phases present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 391(1/2): 367-376.
- [19] ZHANG C H, HUANG G J, LIU Q. Research on local corrosion behavior of thermo-mechanically affected zone in dissimilar AA2024/7075 friction stir welds [J]. Intermetallics, 2021, 130(1): 107081.
- [20] 郭立祥, 李小平, 刘骁, 等. 7075 铝合金 TIG 焊焊缝的组织 and 性能与耐腐蚀性 [J]. 焊接学报, 2022, 43(5): 104-112.
GUO L X, LI X P, LIU X, et al. Microstructure and corrosion resistance of 7075 aluminum alloy welded by TIG [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2022, 43(5): 104-112.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52103281)

收稿日期: 2022-11-08; 修订日期: 2023-10-11

通讯作者: 刘骁(1987—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为高强铝合金焊接与异种金属连接, 联系地址: 江苏省常州市钟楼区中吴大道 1801 号江苏理工学院江苏省先进材料设计与增材制造重点实验室(213000), E-mail: 18119316859@163.com

(本文责编: 王 晶)

引用格式: 吴硕, 贾涓, 宋新莉, 等. 冷轧压下率对高强无取向电工钢变形组织和磁性能的影响[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 158-165.
WU Shuo, JIA Juan, SONG Xinli, et al. Effect of cold rolling reduction rate on deformation microstructure and magnetic properties of high strength non-oriented electrical steel[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 158-165.

冷轧压下率对高强无取向电工钢变形组织和磁性能的影响

Effect of cold rolling reduction rate on deformation microstructure and magnetic properties of high strength non-oriented electrical steel

吴 硕, 贾 涓*, 宋新莉, 程朝阳, 吴 隽, 刘 静
(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金
国家重点实验室, 武汉 430081)

WU Shuo, JIA Juan*, SONG Xinli, CHENG Zhaoyang,
WU Jun, LIU Jing
(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy,
Wuhan University of Science and Technology,
Wuhan 430081, China)

摘要: 借助场发射扫描电镜(SEM+EBSD)、快速升温管式炉和交流磁性能测量仪研究高强无取向电工钢冷轧变形组织和磁性能随冷轧压下率的变化规律。结果表明: 冷轧高强无取向电工钢中形成含有大量亚结构的粗糙条带和变形量较小的光滑条带。粗糙条带具有 γ 取向, 主要为 $\{111\}\langle 110\rangle$, 光滑条带具有 $\{112\}\langle 110\rangle$ 和 $\{001\}\langle 110\rangle$ 取向。粗糙条带中存在大量宽度约为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 的剪切带, 与轧向呈 $20^\circ\sim 35^\circ$ 夹角, 且随压下率增大, 数量逐渐增多。剪切带与基体间具有一定取向差, 随压下率增大, 剪切带逐渐从 $\{111\}\langle 110\rangle$ 取向转向 $\{223\}\langle 110\rangle$ 取向, 与基体间取向差逐渐增大。退火后 Goss 和 $\{111\}$ 面织构增多, $\{001\}$ 面织构减少; 轧向磁感应强度增大, 横向磁感应强度减小, 各向异性显著, 铁损下降。

关键词: 高强无取向电工钢; 冷轧压下率; 剪切带; 织构; 磁性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000007

中图分类号: TG142.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0158-08

Abstract: The variation rule of deformation structure and magnetic properties of high strength non-oriented electrical steel with cold rolling were studied by field emission scanning electron microscopy (SEM+EBSD), rapid temperature tube furnace and AC magnetic properties measuring instrument. The results show that the rough strips with a large number of substructures and smooth strips with a small amount of deformation are formed in cold-rolled high strength non-oriented electrical steel. The rough strip has a γ orientation, mainly $\{111\}\langle 110\rangle$, and the smooth strip has a $\{112\}\langle 110\rangle$ and $\{001\}\langle 110\rangle$ orientation. In the rough strips, there are a lot of shear bands with width of about $2\sim 3\ \mu\text{m}$, which show an angle of $20^\circ\sim 35^\circ$ to the rolling direction. And the quantity increases gradually with the increase of the reduction rate. There is a certain misorientation between the shear band and the matrix. With the increase of the reduction rate, the shear band gradually changes from $\{111\}\langle 110\rangle$ to $\{223\}\langle 110\rangle$, and the misorientation between the shear band and the matrix gradually increases. After annealing, the texture of Goss and $\{111\}$ increases, while the texture of $\{001\}$ decreases. The rolling direction magnetic induction intensity increases, the transverse magnetic induction intensity decreases, the magnetic anisotropy is significant, and the iron loss decreases.

Key words: high strength non-oriented electrical steel; cold rolling reduction rate; shear band; texture; magnetic property

近年来,我国密集发布了有关“碳达峰、碳中和”的相关政策,提出加大新能源电动汽车的推广应用力度,电动汽车将成为汽车行业的发展趋势。高强无取向电工钢因在圆周方向具有高的磁感应强度、低的铁损值以及较好的力学性能,被广泛应用于电动汽车电机的铁芯上^[1-3]。冷轧压下率对高强无取向电工钢的磁性能有明显的影响。李长一等^[4]研究发现,冷轧压下率会影响金属各位向储存能的大小,从而影响再结晶组织的类型与强度。储双杰等^[5]研究表明,冷轧压下率的增大会使 α 、 γ 形变组织和 λ 再结晶组织增强, η 再结晶组织先增强后减弱。林媛等^[6]发现,随冷轧压下率增大, γ 纤维组织增强, α 纤维组织减弱并逐渐转变为 α^* 纤维组织,对磁性能有利的组织强度降低,不利的组织强度增大。再结晶晶粒率先在冷轧变形组织中的剪切带处形核,剪切带是衔接再结晶与冷轧组织的重要桥梁。金自力等^[7]研究表明,当冷轧压下率达到 30% 时,剪切带开始产生,并逐渐增多。刘涛^[8]发现, γ 取向冷轧组织中更易产生剪切带,退火时为 η 取向和 Goss 取向的再结晶晶粒提供形核场所。陈思昊^[9]研究发现,3% 硅钢冷轧后剪切带角度分布在 $17^\circ\sim 32^\circ$,随冷轧压下率增大,角度逐渐减小,数量增多,剪切带间距先增大后减小再增大。

因此,冷轧压下率显著影响冷轧变形组织,退火时率先形核的晶粒取向与变形组织组织密切相关,进而影响再结晶组织与磁性能。目前针对变形组织的研究主要集中在剪切带的宏观数量及倾斜角度等方面。本工作对不同冷轧压下率高强无取向电工钢的变形组织进行表征,研究其微观取向、形态特征和形变储存能,分析其对再结晶组织和磁性能的影响,以期指导高强无取向电工钢变形组织的调控。

1 实验材料与方法

本工作所用实验材料为高强无取向电工钢热轧板,厚度为 2.3 mm,其化学成分如表 1 所示。将热轧板在 920 °C 常化处理 90 s,常化酸洗后经多道次冷轧至 0.30, 0.27 mm 和 0.25 mm,冷轧压下率分别为 86.95%, 88.26% 和 89.13%。对三种压下率的冷轧板进行再结晶退火处理:利用 RTP1200 型快速升温管式炉,以 30 °C/s 速率升温到 700 °C,再以 5 °C/s 速率升温到 960 °C,保温 25 s 后随炉冷却,加热和冷却过程中采用氮气保护。利用 MPG-100D 型交流磁性能测量仪对退火样品进行磁性能测试。

将不同冷轧压下率的冷轧板与退火板裁剪镶样,

表 1 实验钢的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of test steel (mass fraction/%)

C	Si	Al	Mn	P	S	Fe
<0.003	2.67	0.95	0.45	0.012	0.003	Balance

抛光后使用体积分数为 4% 的硝酸酒精腐蚀,观察平行轧向方向纵截面的显微组织形貌,同时借助配有电子背散射衍射系统的 Apreo S HiVac 型场发射 SEM 进行 EBSD 测试,放大倍数 900 倍,步长 0.5 μm 。利用 AZtecCrystal 软件对截取不同冷轧压下率下变形组织及剪切带进行汇总,使用 Channel 5 软件获取 IPF 图、ODF 截面图,计算平均晶粒尺寸、大小角度晶界分布、组织组分的百分含量及取向差。

2 实验结果

图 1 为不同冷轧压下率冷轧板的显微组织和取向成像图。可以看出,冷轧后的晶粒沿轧向被拉长,形成水平方向长条状的形变条带。根据形变条带被腐蚀程度的深浅,发现主要有两种类型,一种是腐蚀程度较大、颜色较深且取向成像图主要呈蓝色的形变条带,称为粗糙条带;另一种是腐蚀程度较小、颜色较浅且取向成像图主要呈偏紫色和红色的形变条带,称为光滑条带。当正常的位错滑移不能实现外载荷所强制推动的瞬时大应变量时,会以瞬时塌陷的方式进行塑性变形,形成变形剪切带^[10]。随冷轧压下率增大,粗糙条带逐渐变宽,其中存在大量破碎的晶粒和亚结构,形成与轧向呈 $20^\circ\sim 35^\circ$ 夹角的剪切带(图 1 中红色虚线所示),剪切带逐渐清晰且数量增多。光滑条带中基本观察不到剪切带,随冷轧压下率增大,光滑条带中的亚结构增多,但未形成明显的剪切带形貌。

图 2 为不同冷轧压下率冷轧板粗糙条带和光滑条带的取向成像图及对应的取向分布函数(orientation distribution function, ODF)截面图($\varphi_2=45^\circ$,极密度等高线强度:1, 10, 30, 50)。可以看出,剪切带所在的粗糙条带呈 $\{111\}\langle 110\rangle$ 为主的 γ 取向。随冷轧压下率增大(分别为 86.95%, 88.26%, 89.13%),强度逐渐向 $\{111\}\langle 110\rangle$ 聚集;发散角为 15° 时, $\{111\}\langle 110\rangle$ 含量逐渐增多,依次为 25.8%, 27.7%, 29.25%。光滑条带呈紫色的 $\{112\}$ 取向和红色的 $\{001\}$ 取向,其具体的晶体取向为 $\{112\}\langle 110\rangle$ 和 $\{001\}\langle 110\rangle$ 。发散角为 15° 时, $\{112\}\langle 110\rangle$ 含量逐渐减少,依次为 37.2%, 32.1%, 29.8%; $\{001\}\langle 110\rangle$ 含量逐渐增多,依次为 16%, 22.6%, 23.6%, $\{112\}\langle 110\rangle$ 取向逐渐转向 $\{001\}\langle 110\rangle$ 取向。

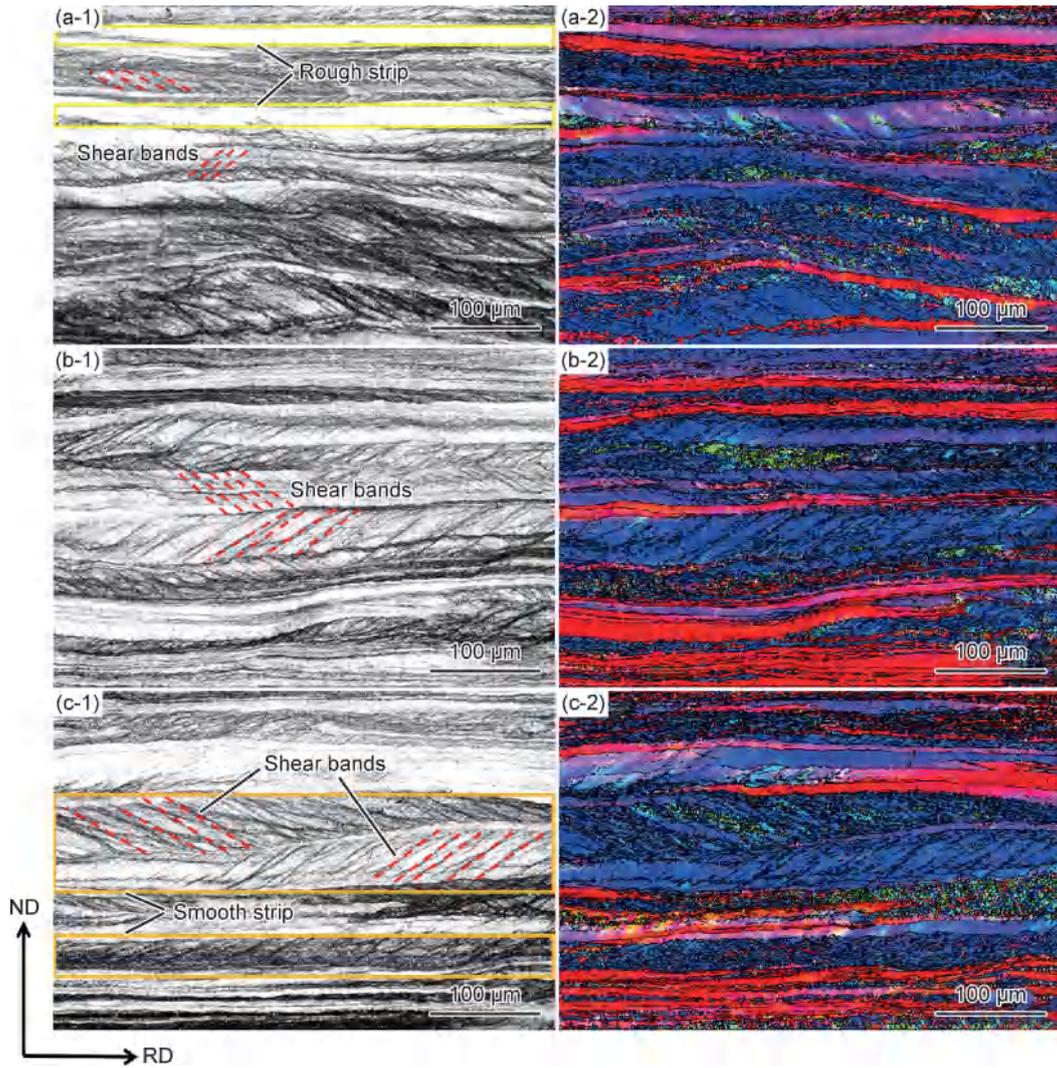


图1 不同冷轧压下率冷轧板的显微组织(1)和取向成像图(2)

(a)86.95%;(b)88.26%;(c)89.13%

Fig. 1 Microstructures(1) and orientation imaging maps(2) of cold-rolled sheet with different cold rolling reduction rates

(a)86.95%;(b)88.26%;(c)89.13%

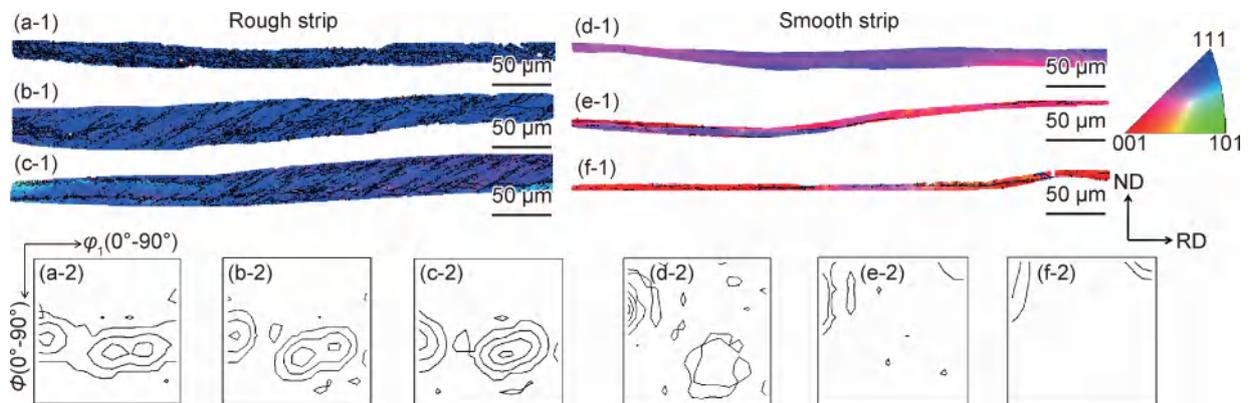


图2 不同冷轧压下率冷轧板中粗糙条带和光滑条带的取向成像图(1)及对应的 $\phi_2=45^\circ$ ODF 截面图(2)

(a),(d)86.95%;(b),(e)88.26%;(c),(f)89.13%

Fig. 2 Orientation imaging maps of rough strips and smooth strips in cold-rolled sheet with different cold rolling reduction rates(1) and corresponding $\phi_2=45^\circ$ ODF cross-section maps(2)

(a),(d)86.95%;(b),(e)88.26%;(c),(f)89.13%

图 3 为不同冷轧压下率粗糙条带和光滑条带内晶界取向差的分布情况。可以看出,两种条带中均以 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 的小角度晶界为主,光滑条带中小角度晶界占

比高于粗糙条带。随冷轧压下率增大,变形条带中的小角度晶界占比均减少,粗糙条带中出现少量大角度晶界。

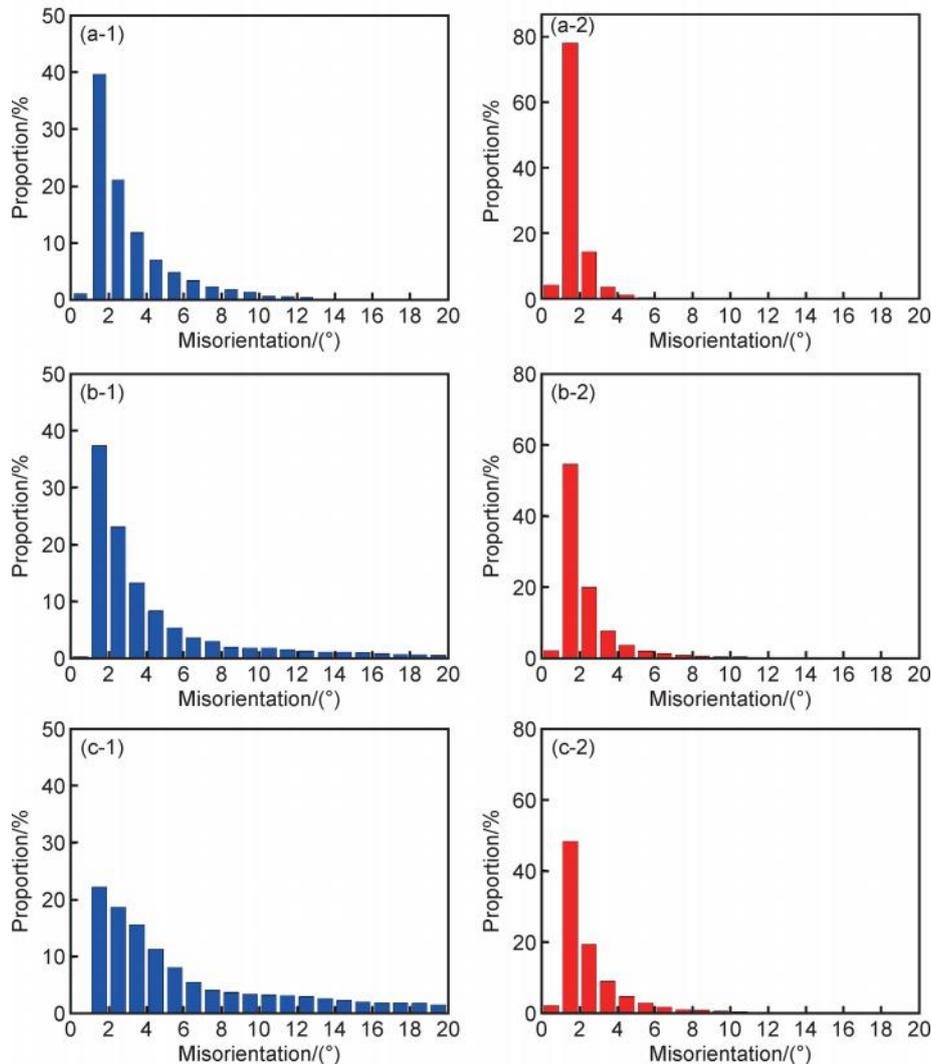


图 3 不同冷轧压下率粗糙条带(1)和光滑条带(2)内晶界取向差分布
(a)86.95%;(b)88.26%;(c)89.13%

Fig. 3 Distributions of grain boundary misorientation in rough strips(1) and smooth strips(2) with different cold rolling reduction rates
(a)86.95%;(b)88.26%;(c)89.13%

图 4 为不同冷轧压下率样品中剪切带的平均微取向差(kernel average misorientation,KAM)分布图和取向差分布情况。可以看出,剪切带处的 KAM 值比基体更高,主要在 $3.55 \sim 4.25$ 之间。KAM 反映样品的变形水平,剪切带比基体变形程度更大,其变形储存能更高;随冷轧压下率增大(分别为 86.95%,88.26%,89.13%),KAM 值在 $3.55 \sim 4.25$ 范围内的占比依次为 2.93%,8.08% 和 15.8%,剪切带数量随压下率增大逐渐增多。与此同时,垂直经过剪切带时(AB,CD,EF),取向差分布图中出现明显的双峰,两个峰之间的距离约为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。剪切带边界与剪切带内外均存在取向

差,约为 $10^{\circ} \sim 20^{\circ}$;剪切带内和基体中的取向差均在 5° 以下。随冷轧压下率增大,剪切带边界处的取向差逐渐增大到 15° 以上,这与图 3 中粗糙条带晶界取向差的变化规律吻合。剪切带是一组具有高形变储存能并且与变形基体具有一定取向差的条状亚结构。

分别在每种样品中截取 6 条剪切带,统计计算得到剪切带的晶体取向。图 5 为不同冷轧压下率冷轧板中剪切带的取向分布函数截面图($\varphi_2=45^{\circ}$,极密度等高线强度:1,10,20,40)。可以看出,极密度等高线主要在 γ 取向线上分布,含有 $\{223\}\langle 110\rangle$ 和 $\{111\}\langle 110\rangle$ 取向。随冷轧压下率增大,取向强点逐渐上移, $\{111\}\langle 110\rangle$ 强

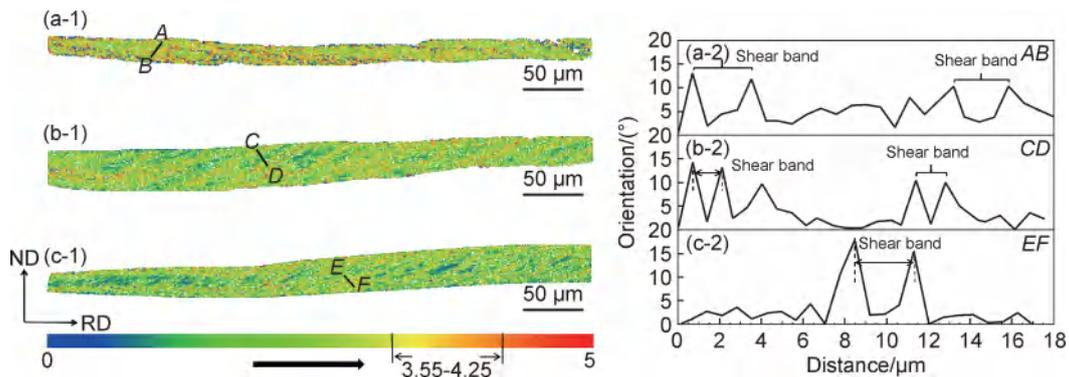


图4 不同冷轧压下率样品中剪切带的KAM分布(1)和取向差分布(2)

(a)86.95%;(b)88.26%;(c)89.13%

Fig. 4 KAM distributions(1) and misorientation distributions(2) of shear bands in samples with different cold rolling reduction rates

(a)86.95%;(b)88.26%;(c)89.13%

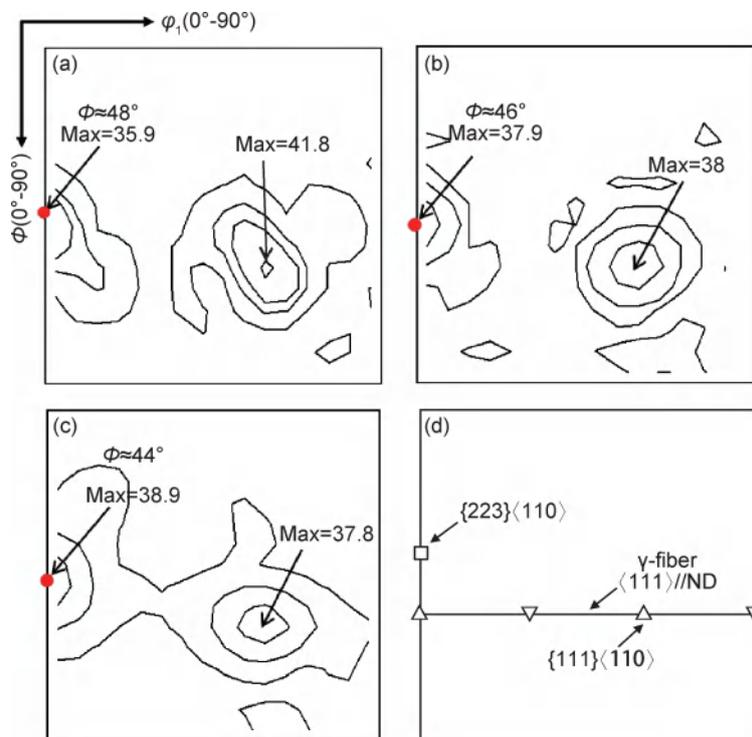


图5 不同冷轧压下率冷轧板中剪切带的ODF截面图($\varphi_2=45^\circ$)

(a)86.95%;(b)88.26%;(c)89.13%;(d) $\varphi_2=45^\circ$ 标准截面图

Fig. 5 ODF cross-section maps of cold-rolled sheet shear bands with different cold rolling reduction rates($\varphi_2=45^\circ$)

(a)86.95%;(b)88.26%;(c)89.13%;(d) $\varphi_2=45^\circ$ standard cross-section map

度减弱, $\{223\}\langle 110\rangle$ 强度增强。发散角为 5° 时, $\{223\}\langle 110\rangle$ 含量逐渐增多,依次为6.88%,7.54%,9.74%; $\{111\}\langle 110\rangle$ 含量逐渐降低,依次为4.9%,4.09%,1.83%, $\{111\}\langle 110\rangle$ 取向逐渐转向 $\{223\}\langle 110\rangle$ 取向。

图6为不同冷轧压下率退火板的取向成像图。可以看出,随冷轧压下率增大,红色的 $\{001\}$ 晶粒数量减少,绿色的 $\{110\}$ 晶粒数量增多。随冷轧压下率增大(分别为86.95%,88.26%,89.13%),退火样品的晶粒尺寸依次为128.52,120.08,109.15 μm ,平均晶粒尺寸减小。

表2为不同冷轧压下率退火板中织构组分含量的统计结果。随压下率增大, $\{001\}$ 面积构减少, $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 面积构增多; $\{001\}\langle 100\rangle$ 立方织构减少,Goss织构增多。

表3为不同冷轧压下率冷轧板退火后的磁性能。随压下率增大,横向(TD)的磁感应强度 B_{5000} 呈明显下降趋势,而轧向(RD)的磁感应强度略微上升,磁各向异性逐渐显著。工频铁损 $P_{1.5/50}$ 和 高频铁损 $P_{1.0/400}$ 均呈降低趋势,其中高频铁损下降更明显。

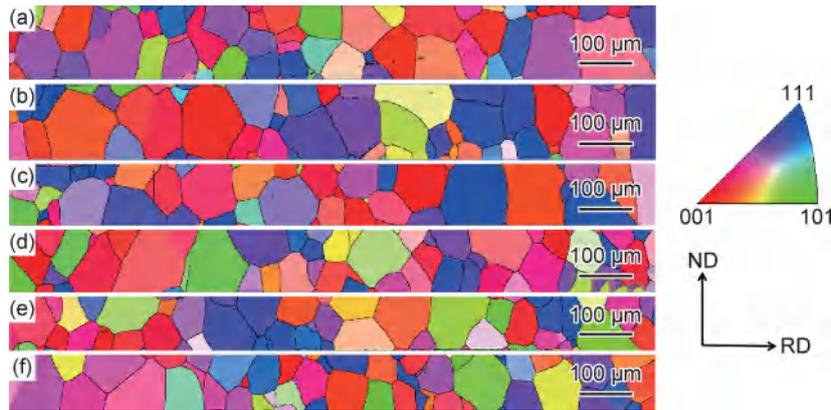


图 6 不同冷轧压下率退火板的取向成像图
(a),(b)86.95%;(c),(d)88.26%;(e),(f)89.13%

Fig. 6 Orientation imaging maps of annealed sheet with different cold rolling reduction rates
(a),(b)86.95%;(c),(d)88.26%;(e),(f)89.13%

表 2 不同冷轧压下率退火板中织构组分

Table 2 Texture components in annealed sheet with different cold rolling reduction rates

Reduction rate/%	Volume fraction/%				
	{111} texture	{001} texture	{110} texture	{001}<100> texture	{011}<100> texture
86.95	12.4	26.9	3.59	6.67	0.30
88.26	14.1	21.1	8.16	4.84	5.67
89.13	17.7	14.2	16.1	4.32	9.09

表 3 不同冷轧压下率冷轧板退火后横向与轧向的磁感应强度及铁损

Table 3 Magnetic induction intensity and iron loss in transverse and rolling direction of cold-rolled sheet after annealing with different cold rolling reduction rates

Reduction rate/%	$B_{500}(\text{RD})/\text{T}$	$B_{500}(\text{TD})/\text{T}$	Mean value/T	Difference value/T	$P_{1.5/50}/(\text{W}\cdot\text{kg}^{-1})$	$P_{1.0/400}/(\text{W}\cdot\text{kg}^{-1})$
86.95	1.690	1.652	1.671	0.038	2.357	19.422
88.26	1.692	1.625	1.659	0.067	2.332	18.475
89.13	1.703	1.604	1.653	0.099	2.316	17.684

3 分析与讨论

大压下率下高强无取向电工钢中产生两种形变条带,粗糙条带以{111}<110>等 γ 取向为主,光滑条带以{112}<110>和{001}<110>取向为主。研究表明^[10],冷轧后晶粒腐蚀强度的差异性与形变储存能有关。计算可知,{111}<110>等 γ 取向晶粒变形时具有较大的取向因子,形变储存能高,变形后其内部出现大量小角度晶界等亚结构,因此腐蚀后形貌粗糙。{112}<110>和{001}<110>等 α 取向晶粒变形后破碎晶粒和亚结构少,形变储存能低,因此腐蚀后形貌光滑。

在实验钢的粗糙条带中观察到大量剪切带,宽度约为 2~3 μm ,与轧向呈 20°~35°夹角,与基体间具有较大取向差,且随压下率增大数量逐渐增多,取向差逐渐增大。研究表明^[11],电工钢中的剪切带多出现在{111}<121>和{111}<110>形变基体中,剪切带的形成

趋势与形变基体 Taylor 因子的大小、是否为冷轧主要织构及其生长过程密切相关^[12]。当优先产生的变形带具有生长较快的冷轧主要织构和较高 Taylor 因子时,更易形成剪切带。本工作的压下率下,{111}<110>逐渐增多,成为冷轧主要织构且其具有较大的 Taylor 因子,随冷轧压下率增大,{111}<110>变形带生长更快,因此在粗糙的{111}<110>条带中观察到大量剪切带。在较大压下率下,局部切变使得平行于轧向的变形带发生弯折形成剪切带,实验钢中基体条带内部局部切变产生的剪切带主要具有{223}<110>和{111}<110>取向,计算可知二者的取向差约为 12°,故剪切带与基体存在取向差。随冷轧压下率增大,变形不均匀程度增加,剪切带增多,同时剪切带的晶体取向逐渐转向{223}<110>,使其与基体间取向差不断增大。

随冷轧压下率增大,实验钢中剪切带的 KAM 值

逐渐增大,形变储存能增高。研究表明,退火过程中 γ 再结晶晶粒主要形核在 γ 形变条带的晶界和条带上^[13-14],通过消耗 γ 形变基体或吞并相邻基体长大;而Goss再结晶晶粒主要形核于 γ 形变基体内的剪切带处^[15-17],通过消耗 γ 形变基体长大^[18]。计算可知,Goss与剪切带间具有 45° 左右的大取向差角,同时剪切带具有更高的形变储存能,进一步证明Goss再结晶晶粒在剪切带处形核长大。故随冷轧压下率增大,剪切带的增多导致Goss晶粒的形核点增加,率先形核的Goss晶核具有尺寸优势,并借助大角度晶界迁移长大,从而使退火样品中Goss织构含量增多。高强无取向电工钢的磁性能受再结晶织构影响显著^[19-20]。随压下率增大(分别为86.95%,88.26%,89.13%),实验钢中立方织构减少,Goss织构增多;轧向 $\langle 100 \rangle$ 晶向占比逐渐增多,依次为6.97%,10.51%,13.41%;横向 $\langle 100 \rangle$ 晶向占比逐渐减少,依次为6.67%,4.84%,4.32%。因此随压下率增大,实验钢轧向磁感升高,横向磁感降低,磁各向异性明显。

4 结论

(1)冷轧后,高强无取向电工钢中形成两种变形条带:含有大量破碎晶粒和亚结构的粗糙条带和变形量较小的光滑条带。粗糙条带具有 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 等 γ 取向,光滑条带具有 $\{112\}\langle 110 \rangle$ 和 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 取向。

(2)粗糙条带中观察到大量剪切带,宽度约为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$,与轧向呈 $20^\circ\sim 35^\circ$ 夹角,与基体间存在取向差。随压下率增大,从 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 取向逐渐转向 $\{223\}\langle 110 \rangle$ 取向,与基体间取向差逐渐增大。

(3)随冷轧压下率增大,剪切带的增多为Goss晶核提供更多的再结晶形核位置。 $\{001\}$ 面织构减少,Goss和 $\{111\}$ 面织构增多。轧向磁感应强度增大,横向磁感应强度减小,磁各向异性显著,铁损下降。

参考文献

- [1] 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 principle on electrical steel[M]. Beijing: Higher Education Press, 2013.
- [2] 晏明,肖海航,黄曦,等. 新能源汽车发展趋势及驱动电机用电工钢需求分析[J]. 电工钢, 2020, 2(4): 1-5.
YAN M, XIAO H H, HUANG X, et al. Analysis of new energy vehicles development and electrical steel demand for driving motors [J]. Electrical Steel, 2020, 2(4): 1-5.
- [3] 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.
- [4] 李长一,黄璞,冯大军,等. 冷轧无取向电工钢的点阵畸变储能及其对再结晶织构的影响[J]. 电工材料, 2007(4): 10-13.
LI C Y, HUANG P, FENG D J, et al. Lattice deformation stored energy and the effect on re-crystallization texture in cold-rolled non-oriented electrical steels[J]. Electrical Engineering Materials, 2007(4): 10-13.
- [5] 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.
- [6] 林媛,王红霞,张文康,等. 大压下率冷轧无取向硅钢织构演变及性能[J]. 中国冶金, 2022, 32(5): 64-70.
LIN Y, WANG H X, ZHANG W K, et al. Texture evolution and properties of non-oriented silicon steel cold rolled with high reduction rate[J]. China Metallurgy, 2022, 32(5): 64-70.
- [7] 金自力,徐向棋. 轧制条件对冷轧无取向硅钢织构的影响[J]. 特殊钢, 2005(2): 25-27.
JIN Z L, XU X Q. Effect of rolling process on texture evolution of cold rolled non-oriented silicon steel[J]. Special Steel, 2005(2): 25-27.
- [8] 刘涛. 形变与退火对无取向硅钢组织和磁性能的影响研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2019.
LIU T. Effect of deformation and annealing on microstructure and magnetic properties of non-oriented silicon steel[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2019.
- [9] 陈思昊. Fe-3%Si-0.02%C剪切带形貌与形核取向的演变规律[D]. 沈阳:东北大学, 2017.
CHEN S H. The evolution of the microstructure of the shear bands and the orientation of the nucleation at shear bands in Fe-3%Si-0.02%C[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [10] LI Z, XIE S, WANG G, et al. Dependence of recrystallization behavior and magnetic properties on grain size prior to cold rolling in high silicon non-oriented electrical steel[J]. J Alloys Compd, 2021, 888: 161576-161590.
- [11] SHA Y H, SUN C, ZHANG F, et al. Strong cube recrystallization texture in silicon steel by twin-roll casting process[J]. Acta Mater, 2014, 76: 106-117.
- [12] 彭宇凡,王子豪,宋新莉,等. 0.3 mm厚的高强无取向电工钢的退火组织与性能[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(1): 99-105.
PENG Y F, WANG Z H, SONG X L, et al. Annealing microstructure and properties of 0.3 mm thickness high strength non-oriented electrical steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2022, 43(1): 99-105.
- [13] ABE M, KOKABU Y, HAYASHI Y, et al. Effects of initial grain boundaries on the cold-rolling and annealing textures of pure iron[J]. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 1980, 44(1): 84-94.
- [14] BARNETT M R, KESTEN L. Formation of $\{111\}\langle 110 \rangle$ and $\{111\}\langle 112 \rangle$ textures in cold rolled and annealed IF sheet steel

- [J]. ISIJ Inter, 1999, 39(9): 923-929.
- [15] JONG T P, JERZY A S. Evolution of recrystallization texture in nonoriented electrical steels [J]. Acta Mater, 2003, 51(11): 3037-3051.
- [16] SAMAJDAR I, CICALI S, VERLINDEN B, et al. Primary recrystallization in a grain oriented silicon steel: on the origin of Goss {110}⟨001⟩ grains [J]. Scripta Materialia, 1998, 39(8): 1083-1088.
- [17] USHIODA K, HUTCHINSON B. Role of shear bands in annealing texture formation in 3%Si-Fe (111)[112] single crystals [J]. ISIJ International, 1989, 29(10): 862-867.
- [18] 孙超, 沙玉辉, 张芳, 等. 冷轧压下率对双辊铸轧硅钢形变和再结晶结构的影响 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(9): 1311-1316.
- SUN C, SHA Y H, ZHANG F, et al. Effect of cold rolling reduction on deformation and recrystallization texture in twin-roll cast non-oriented silicon steel [J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2016, 37(9): 1311-1316.
- [19] 程灵, 张艳秉, 马光, 等. 0.2 mm 耐热性取向硅钢的微观组织、磁性能及应用 [J]. 材料工程, 2023, 51(10): 146-155.
- CHENG L, ZHANG Y B, MA G, et al. Microstructure, magnetic properties and application of 0.20 mm heatproof grain-oriented silicon steel [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(10): 146-155.
- [20] 朱旭. 大变形量下无取向硅钢形变和再结晶结构研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
- ZHU X. Study on deformation and recrystallization texture in heavily rolled nonoriented silicon steel [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(52274393, 52074200); 湖北省自然科学基金项目(2022CFB091)
- 收稿日期:**2023-01-03; **修订日期:**2023-10-29
- 通讯作者:**贾涓(1979—), 女, 教授, 博士, 研究方向为材料强韧化及各向异性, 联系地址: 湖北省武汉市青山区和平大道 947 号武汉科技大学材料与冶金学院钢铁楼 521(430081), E-mail: queenyj@hotmail.com
- (本文责编: 王 晶)

引用格式:王乘风,杜小青,陈东初,等.螯合剂辅助法制备镁合金表面 Mg-Al LDHs 膜及其耐蚀性[J].材料工程,2024,52(3):166-175.

WANG Chengfeng, DU Xiaoqing, CHEN Dongchu, et al. Corrosion resistance of Mg-Al LDHs film on magnesium alloy surface by chelating agent-assisted method[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 166-175.

螯合剂辅助法制备镁合金表面 Mg-Al LDHs 膜及其耐蚀性

Corrosion resistance of Mg-Al LDHs film on
magnesium alloy surface by chelating
agent-assisted method

王乘风^{1,2}, 杜小青^{1*}, 陈东初¹, 魏红阳³, 王梅丰²

(1 佛山科学技术学院 材料科学与氢能学院, 广东 佛山 528000;

2 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063;

3 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

WANG Chengfeng^{1,2}, DU Xiaoqing^{1*}, CHEN Dongchu¹,

WEI Hongyang³, WANG Meifeng²

(1 School of Materials Science and Hydrogen Energy, Foshan University,

Foshan 528000, Guangdong, China; 2 School of Materials Science and

Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063,

China; 3 School of Materials Science and Engineering, Wuhan

University of Technology, Wuhan 430070, China)

摘要:为了降低反应能耗,利用螯合剂辅助法,通过在硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)溶液内分别添加乙二胺四乙酸四钠(EDTA-4Na)、柠檬酸钠(SC)和酒石酸钾钠(PST)三种螯合剂制备转化液,然后将镁合金样品直接浸泡在三种转化液中,于 60°C , pH 值为 12.0 下反应 9 h,即可在镁合金表面制得不同螯合剂掺杂的 Mg-Al 层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)膜。通过 SEM, XRD, FT-IR 等分析各 LDHs 膜的微观形貌、物相组成和耐蚀性。结果表明:螯合剂辅助法可以在常压、 60°C 环境下于镁合金表面成功制得具有典型层状结构的 LDHs 膜;并且所得的三种 Mg-Al LDHs 膜均能有效提高镁合金的耐蚀性。然后通过对比研究三种不同 LDHs 膜层的结构性能发现:添加 PST 制备得到的 Mg-Al-PST LDHs 膜致密度最高、厚度最大,可达 $1.4\ \mu\text{m}$ 。三种膜层对镁合金耐蚀性的提高效果依次为: Mg-Al-PST LDHs > Mg-Al-SC LDHs > Mg-Al-EDTA LDHs; 其中覆盖 Mg-Al-PST LDHs 膜的镁合金相比空白镁合金,其腐蚀电流密度下降约两个数量级,腐蚀总电阻上升约一个数量级。基于对所得 LDHs 膜的结构、性能分析可知螯合剂辅助法可在较低能耗条件下,在镁合金表面原位制备耐蚀性较好的 Mg-Al LDHs 膜的原因可能是:螯合剂中的羧基可加速 Al^{3+} 在镁基底的沉积,并促进 Al^{3+} 对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中部分 Mg^{2+} 的取代而形成 LDHs。

关键词:镁合金; LDHs 膜; 原位制备; 螯合剂; 耐蚀性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000514

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0166-10

Abstract: In order to reduce the energy consumption of the reaction, the magnesium alloy samples were immersed directly into three conversion solutions and reacted for 9 hours at 60°C and $\text{pH}=12.0$ used the chelating agent-assisted method by adding three chelating agents, ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium (EDTA-4Na), sodium citrate (SC) and potassium sodium tartrate (PST) to aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) solution, and Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) films doped with different chelating agents can be prepared on the surface of magnesium alloys. The microstructure, phase composition, and corrosion resistance of each LDHs film were analyzed by SEM, XRD, FT-IR, etc. The results show that the chelating agent-assisted method can successfully prepare LDHs films with typical

layered structure on the surface of magnesium alloys under normal pressure and 60 °C environment; and three kinds of Mg-Al LDHs films obtained can effectively improve the corrosion resistance of magnesium alloys. Then, by comparing the structural properties of three different LDHs film layers, it is found that the Mg-Al-PST LDHs film prepared by adding PST has the highest density and the largest thickness, reaching up to 1.4 μm. The improvement effect of three coatings on the corrosion resistance of magnesium alloys is as follows: Mg-Al-PST LDHs > Mg-Al-SC LDHs > Mg-Al-EDTA LDHs; The magnesium alloy covered with the Mg-Al-PST LDHs film compared to the blank magnesium alloy, the corrosion current density decreases by about two orders of magnitude, and the total corrosion resistance increases by about one order of magnitude. And based on the analysis of the structure and properties of the obtained LDHs films, it can be seen that the chelating agent-assisted method can prepare Mg-Al LDHs films with better corrosion resistance *in-situ* on the surface of magnesium alloys under the lower energy consumption condition. The reason may be that the carboxyl group in the chelating agent can accelerate the deposition of Al³⁺ on the magnesium substrate and promote the substitution of some Mg²⁺ in Mg(OH)₂ by Al³⁺ to form LDHs.

Key words: magnesium alloy; LDHs film; *in-situ* preparation; chelating agent; corrosion resistance

镁合金具有密度低、比强度高、铸造性好、电磁屏蔽能力强和出色的生物相容性等优点,因此被广泛应用于高新技术和日常生活中^[1-2]。但是,由于镁合金的耐蚀性较差,因此在实际服役阶段容易遭到腐蚀,导致其应用范围受到限制^[3]。目前通常采用表面处理技术提高镁合金的耐蚀性,即在镁合金表面制备与镁合金基底性状不同的膜层,通过膜层的物理屏障作用阻隔腐蚀介质,从而提高镁合金的耐蚀性。常用的镁合金表面处理技术有化学转化^[4]、离子注入^[5]、阳极氧化^[6]和微弧氧化^[7]等。其中化学转化法由于制备工艺简单、可以处理形状复杂的工件等优点,受到了国内外的广泛关注^[8]。铬酸盐化学转化膜技术是一种成熟且应用较广的镁合金表面防腐处理技术,但是膜层中的 Cr⁶⁺ 会给环境造成严重污染^[9]。因此,需要寻找新型无污染的化学转化膜替代传统的铬酸盐化学转化膜。

层状双氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs) 是由带正电荷的主体层板与带负电的层间阴离子,通过共价键的作用有序组装而形成的化合物,其主体层板结构由类似水镁石 (MO₆) 的八面体结构通过共用棱边作为单元层堆积组成,同时 LDHs 层板之间也会存在一些客体水分子,因此,LDHs 结构呈电中性^[10]。LDHs 的通式为 $[M_1^{2+}_x M_2^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$, 其中, M²⁺ 和 M³⁺ 代表占据层状八面体孔的阳离子, Aⁿ⁻ 表示层间电荷补偿阴离子, n 是层间阴离子的电荷, m 是客体水分子的数量, x 表示 M³⁺ / (M²⁺ + M³⁺) 的摩尔比^[11]。在绝大多数情况下, LDHs 的形成机制是阳离子层板内的 M²⁺ 被 M³⁺ 同晶取代并与羟基发生共价键作用形成 LDHs; 此外,还存在一种特殊的 Li-Al LDHs, 其形成机制是 Li⁺ 嵌入 Al(OH)₃ 的晶格空穴中, 化学式为 $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6] (A^{n-})_{1/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ ^[12]。

迄今为止, LDHs 已经被用于吸附剂^[13]、光催化剂^[14]、染料去除剂^[15]和金属防腐膜层^[16-17]等领域。现有研究表明, LDHs 是一种阴离子型插层材料, 其制备工艺简单、环保, 具有良好的物理屏障作用, 且独特的层间阴离子交换能力使它们能够捕获侵蚀性阴离子^[18]。因此, 在镁合金表面制备 LDHs 保护膜层, 即可大幅提升镁合金的耐蚀性能, LDHs 膜在镁合金腐蚀防护领域具备广阔的应用前景。

目前制备镁合金表面 LDHs 膜最常用的方法是水热法^[19-21], 水热法是将镁合金基体放入碱性环境的金属盐溶液中, 然后在高温、高压的条件下反应, 从而在镁合金表面制备 LDHs 膜。Wu 等^[19]首先配置了 Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合溶液并通过共沉淀法制备了 LDHs 前驱体浆料, 随后将镁合金浸泡在 LDHs 浆料内, 通过水热法在 120 °C 下反应 36 h 制备得到镁合金表面 Mg-Al LDHs 膜。但是上述流程较为复杂, 因此该方案不利于 LDHs 膜的实际工业应用。Wang 等^[20]直接将镁合金浸泡在 Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ 和 Na₂CO₃ 的混合溶液内, 并于 125 °C 环境下反应 24 h 即得镁合金表面 Mg-Al LDHs 膜, 从而简化了 LDHs 膜制备流程。但事实上合成 Mg-Al LDHs 膜的 Mg²⁺ 源也可以由镁基底直接提供, 从而进一步降低制备 LDHs 膜的经济成本; Cheng 等^[21]将纯镁直接浸泡在 Al(NO₃)₃ 溶液内并在 120 °C 下水热反应 12 h, 成功制备具有较好耐蚀性的 Mg-Al LDHs 膜。

尽管目前已有大量研究^[19-23]试图通过简化工艺流程、缩短反应时间或添加缓蚀剂等方法解决制备镁合金表面 Mg-Al LDHs 膜所需能耗过高的问题, 但是, 造成制备 LDHs 膜能耗过高的根本原因在于: 制备 LDHs 膜常用的水热法需要在高温、高压的环境下, 如此严苛的反应条件必将限制 LDHs 膜的应用范围。为

了解决上述问题, Shulha等^[24]将镁合金浸泡在碱性Al(NO₃)₃和NaNO₃的混合溶液内, 并采用次氨基三乙酸二钠盐(NTA)或乙二胺四乙酸(EDTA)作为螯合剂, 通过螯合镁合金阳极溶解的Mg²⁺和溶液内游离的Al³⁺, 实现在无水热釜(即常压)、95℃的环境下于镁合金表面制备具有层片状结构的Mg-Al LDHs膜, 该方案大幅降低了制备LDHs膜所需的反应能耗。其中, 使用NTA作为螯合剂时制备的LDHs膜具有更高的致密度。但是有研究指出NTA存在一定的毒性^[25]。因此, 需要寻找更合适的螯合剂用于制备镁合金表面Mg-Al LDHs膜。柠檬酸钠(sodium citrate, SC)和酒石酸钾钠(potassium sodium tartrate, PST)均为无毒、具备较强金属螯合能力的有机盐^[26-28], 综上所述, 利用柠檬酸钠或酒石酸钾钠较强的金属螯合能力制备镁合金表面Mg-Al LDHs膜具备一定的应用前景。

基于以上研究现状, 本工作使用螯合剂辅助法, 通过在硝酸铝溶液内分别添加乙二胺四乙酸钠(EDTA-4Na), SC和PST三种螯合剂, 随后在常压、60℃和pH值为12.0的环境下于镁合金表面原位制备了Mg-Al-EDTA LDHs, Mg-Al-SC LDHs和Mg-Al-PST LDHs膜。并使用XRD, FTIR, XPS, 电化学测试分析了该膜层的结构、组成及腐蚀防护性能。同时基于膜层的结构、组成等对其形成机理进行了探讨。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

LDHs膜是在AZ91D镁合金基底上原位制备的。AZ91D镁合金基底的成分为: 8.5%~9.5%(质量分数, 下同)Al, 0.45%~0.9% Zn, 0.17%~0.4% Mn, <0.08% Si, <0.004% Fe, <0.001% Ni, 余量为Mg。将AZ91D镁合金切割成尺寸为30 mm×30 mm×0.5 mm作为后续处理的工作样品。本工作中使用的所有化学试剂都是分析纯。硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O, 99%)、柠檬酸钠(C₆H₅Na₃O₇·2H₂O, 99%)、酒石酸钾钠(NaKC₄H₄O₆·4H₂O, 99%)、乙二胺四乙酸四钠(C₁₀H₁₂N₂Na₄O₈·2H₂O, 99%)、氯化钠(NaCl, 99%)、氢氧化钠(NaOH, 99%), 均购买自北京伊诺凯科技有限公司, 所有药品都未经过进一步提纯处理。所有溶液使用的溶剂均为去离子水。

1.2 实验步骤

AZ91D镁合金分别用200, 400, 800, 1200, 2000目的砂纸研磨, 随后在无水乙醇中超声清洗10 min, 然后将镁合金工作样品浸入2 mol·L⁻¹ NaOH溶液中通

过超声清洗1 min除去表面氧化物后, 再于乙醇中超声清洗10 min, 最后取出冷风吹干待用。

将0.1 mol·L⁻¹乙二胺四乙酸四钠(EDTA-4Na), 0.1 mol·L⁻¹柠檬酸钠(SC), 0.1 mol·L⁻¹酒石酸钾钠(PST)三种螯合剂分别与0.05 mol·L⁻¹ Al(NO₃)₃·9H₂O混合并溶于去离子水中, 随后加入4 mol·L⁻¹ NaOH溶液将三种混合溶液pH值都调至12.0, 最后将经过前处理后的镁合金样品分别浸泡在上述三种混合溶液中, 于60℃下反应9 h即得Mg-Al LDHs膜。反应结束后, 取出样品, 用去离子水冲洗, 冷风吹干待用。

1.3 表征手段

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800)和能谱仪(EDS)对样品进行微观形貌观察和元素组成测定。通过X射线衍射仪(XRD, Rigaku Smart Lab, Cu靶)表征薄膜的相组成, 衍射角度为5°~80°, 扫描速度为5(°)/min, 通过MDI Jade 6软件对XRD图谱进行分析。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS50)表征薄膜的特征官能团, FTIR采用衰减全反射法(ATR)测试样品, 扫描范围为400~4000 cm⁻¹。采用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, AlK_α射线激发源, 1486.6 eV)表征样品薄膜的相关化学信息。

通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)测试评价样品的耐腐蚀性能。电化学测试仪器为CS2350H电化学工作站, 测试体系为典型的三电极系统, 其中镁合金作为工作电极(测试面积1 cm²), 铂片(2 cm×2 cm)和饱和氯化钾电极(SCE)分别作为对电极和参比电极。所有电化学测试均在屏蔽箱中进行, 目的是屏蔽外界干扰。在测试开始之前, 将工作电极浸入3.5% NaCl溶液中1 h, 直到开路电位(open-circuit potential, OCP)稳定。Tafel极化曲线的测试范围为: -0.5~1 V, 扫描速度为5 mV/s。EIS同样在开路电位稳定时测试, 测试频率范围为100 kHz~100 mHz, 扰动电位(AC)为10 mV, EIS图谱采用Z-View软件分析拟合, 从而获得相应的电化学参数。

2 结果与讨论

2.1 LDHs膜层的形貌与成分

图1为不同螯合剂辅助制备Mg-Al LDHs膜的SEM图和EDS图谱。通过三种螯合剂辅助均可在AZ91D表面形成了LDHs膜典型的纳米片状结构, 但不同LDHs膜的表面形貌存在一定差异(图1(a-1)~(c-1))。由图1(a-1)可以看出, Mg-Al-EDTA LDHs

膜层结构相对均匀,但膜层致密度较低、孔隙较大,这可能会导致膜层对基底的保护作用较差。图 1(b-1)显示 Mg-Al-SC LDHs 膜呈竹叶状且相互交错倾倒,同时可以发现膜层的纳米片呈现褶皱状态,即膜层致密度相对较低,对基底的防护作用有限。图 1(c-1)为 Mg-Al-PST LDHs 膜的 SEM 图,发现膜层同样呈现竹叶状,但其纳米片尺寸小于 Mg-Al-SC LDHs 膜,且膜层致密均匀地生长在基底表面,片层间隙也消失。即添加 PST 时得到的 Mg-Al-PST LDHs 膜致密度最高,其相互堆积的致密纳米片可以给基底提供良好的防护。其表面形貌对应 EDS 结果(图 1(a-2)~(c-2))显示,制备所得的 LDHs 膜层主要成分均为 Mg, Al,

C, O, N。其中 Mg-Al-PST LDHs 中 Al^{3+} 含量最高,这是因为螯合剂 PST 可以更好地促进溶液中游离的 Al^{3+} 取代镁合金表面的 $Mg(OH)_2$ 并进一步反应生成 Mg-Al LDHs^[24,29]。

不同 LDHs 膜的截面微观形貌如图 1(a-3)~(c-3)所示,可以发现三种 LDHs 膜均匀致密地生长在镁合金表面。其中 Mg-Al-EDTA LDHs(图 1(a-3)), Mg-Al-SC LDHs(图 1(b-3))和 Mg-Al-PST LDHs(图 1(c-3))膜的厚度分别约为 1.2, 0.9 μm 和 1.4 μm 。其中 Mg-Al-PST LDHs 膜层厚度最大,因此也更有利于阻挡侵蚀性阴离子对镁合金的渗透和腐蚀。

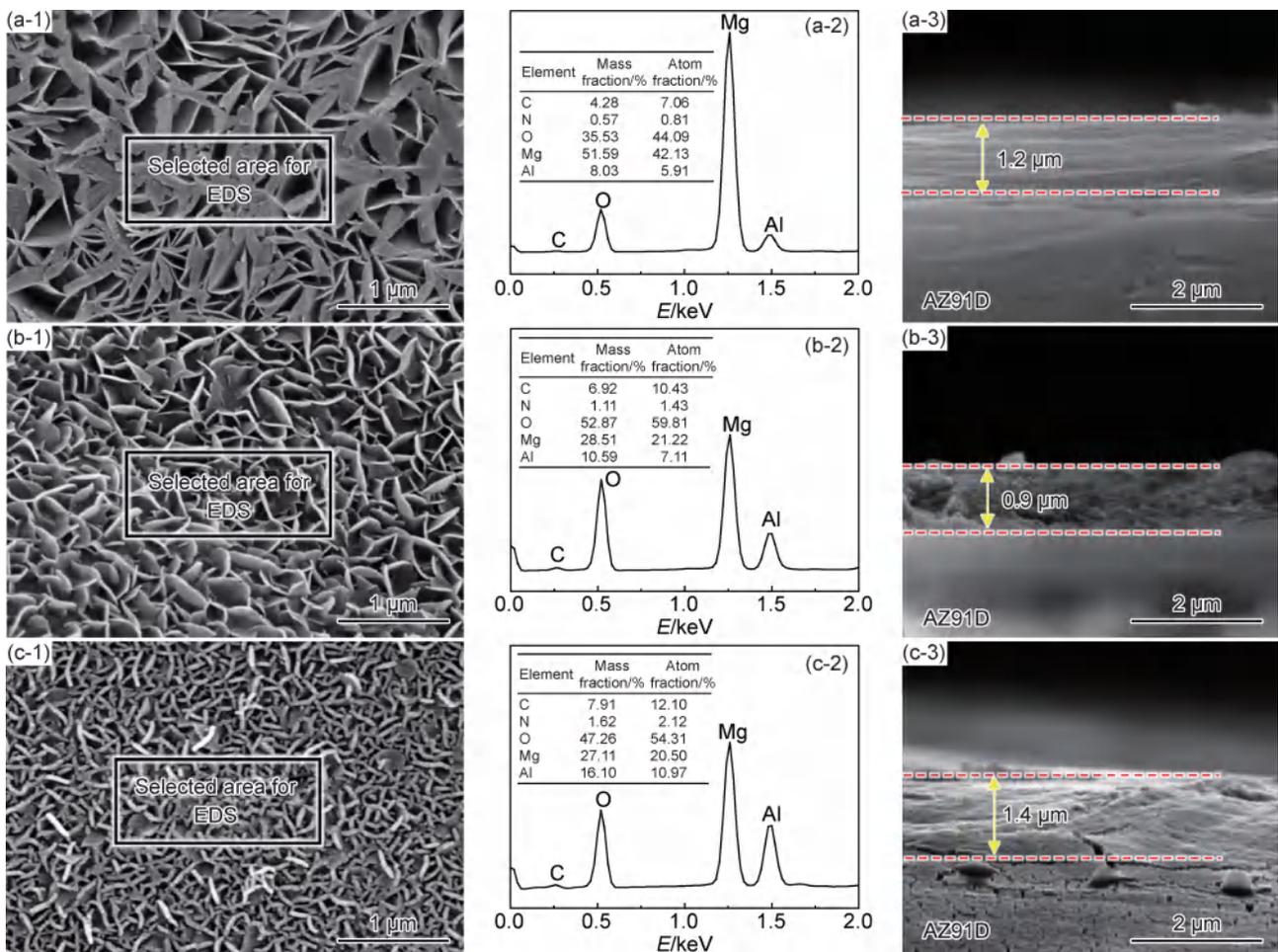


图 1 不同螯合剂辅助制备 Mg-Al LDHs 膜的 SEM 图及 EDS 图谱

(a)Mg-Al-EDTA LDHs;(b)Mg-Al-SC LDHs;(c)Mg-Al-PST LDHs;(1)表面微观形貌;(2)EDS 图谱;(3)截面微观形貌

Fig. 1 SEM image and EDS spectra of Mg-Al LDHs films prepared with different chelating agents

(a)Mg-Al-EDTA LDHs;(b)Mg-Al-SC LDHs;(c)Mg-Al-PST LDHs;

(1)surface micromorphology;(2)EDS spectra;(3)cross-section micromorphology

SEM 和 EDS 结果表明,采用螯合剂辅助法可以在常压、60 $^{\circ}C$ 条件下反应 9 h 后于镁合金表面原位生成具有典型层状结构且致密的 LDHs 膜,其中添加螯

合剂 PST 所得 Mg-Al-PST LDHs 膜的致密度最高,膜层厚度最大。

为了进一步分析螯合剂辅助法制备所得镁合金

表面LDHs膜的成分,对不同样品进行了XRD,FT-IR和XPS测试。图2(a),(b)为AZ91D镁合金,分别覆盖Mg-Al-EDTA LDHs,Mg-Al-SC LDHs和Mg-Al-PST LDHs膜的镁合金XRD图谱,从图2(a)中可以看出,镁合金基底的衍射峰强度非常高,而LDHs的峰强度较弱。这是由于X射线的穿透深度非常高(在固体中穿透厚度一般约为100~10000 μm)^[30],而LDHs膜的厚度仅约为0.9~1.4 μm(图1(a-3)~(c-3))。因此,为了进一步辨别LDHs膜层的特征峰,将图2(a)中10°~25°的范围局部放大至图2(b),此时可以观察到,对于转化液中添加三种不同螯合剂时制备的样品,在XRD图谱中均可观测到LDHs对应于(003)和(006)的特征衍射峰(JCPDS No.41-1482),说明通过螯合剂辅助法可以得到LDHs特征结构。其中Mg-Al-EDTA LDHs的特征峰分别位于12.48°和20.55°;Mg-Al-SC LDHs的特征峰分别位于12.28°和20.46°;Mg-Al-PST LDHs的特征峰则分别位于12.44°和20.53°。因此,XRD数据进一步证明了采用水热法在此条件下成功在镁合金表面制备了Mg-Al LDHs膜层。此外,可以看出Mg-Al-SC LDHs和Mg-Al-PST LDHs的LDHs特征峰强度比Mg-Al-EDTA LDHs更强,这说明SC和PST更有利于LDHs膜的形成;但是Mg-Al-SC LDHs膜层中Mg(OH)₂的峰强度也比Mg-Al-EDTA LDHs和Mg-Al-PST LDHs中的更强,这说明添加SC还会同时促进生成Mg(OH)₂(JCPDS No.07-0239)。因此综合可知添加螯合剂PST更有利于镁合金表面LDHs膜的生成。

为了探究螯合剂辅助法制备所得三种LDHs膜的成分,采用FT-IR和XPS分析了Mg-Al-EDTA LDHs,Mg-Al-SC LDHs和Mg-Al-PST LDHs膜层。FT-IR测试结果如图2(c)所示,三种LDHs膜的特征峰高度相似,其中3742 cm⁻¹和1659 cm⁻¹处的吸收带可分别归因于H—O—H伸缩振动和水分子的弯曲振动^[31]。在1543 cm⁻¹处的吸收峰主要归因于羧酸根反对称伸缩^[32],由于三种螯合剂都带有羧酸根,因此该特征峰进一步证实了螯合剂的作用。1373 cm⁻¹处的吸收峰可能是由LDHs层间距中的NO₃⁻伸缩振动和CO₃²⁻的不对称伸缩引起的,因为水溶液中含有微量CO₂,因此在制备LDHs的过程中会有少量CO₃²⁻吸附^[33]。与此同时,在500~800 cm⁻¹的光谱范围内存在一些吸收带,这可能是由于M—OH和M—O(M=Mg,Al)的晶格振动^[34]。

Mg-Al-EDTA LDHs,Mg-Al-SC LDHs和Mg-Al-PST LDHs膜的XPS测试如图2(d)~(i)。由XPS

全谱图(图2(d))可以看出三种LDHs膜的峰类型高度相似,均包含来自Mg1s,MgKLL,Al2p,Al2s,C1s的峰和O的俄歇峰(KLL),表示三种LDHs膜的元素类型基本一致。XPS分谱显示关于Mg1s(图2(e))、Al2p(图2(f))和O1s(图2(g))的结合能位于1302.9,1302.7 eV和1302.6 eV;74.5,74.6 eV和74.6 eV;531.9,531.6 eV和531.7 eV,分别对应Mg—OH,Al—OH和OH/OH⁻。说明Mg和Al都与羟基形成共价键,而LDHs的形成机制正是M²⁺和M³⁺与羟基发生共价键作用有序组装所形成的^[10-11]。三种LDHs膜的C1s谱(图2(h),(i))均包含三个峰,这是由于三种螯合剂都带有碳碳单键和羧酸根,因此C1s谱出现C—C/C—H和O—C=O的峰;同时由于水溶液中含有少量CO₂,导致制备LDHs的过程中有少量CO₃²⁻吸附,从而出现CO₃²⁻的峰。通过C1s谱图(图2(h))和其局部放大图(图2(i))可以发现,对于Mg-Al-EDTA LDHs而言,三个峰分别位于284.8,288.4 eV和289.4 eV,分别对应C—C/C—H,O—C=O和CO₃²⁻,其中C—C/C—H和O—C=O均来自EDTA-4Na。对于Mg-Al-SC LDHs而言,三个峰分别位于284.8,288.5 eV和289.6 eV,分别对应C—C/C—H,O—C=O和CO₃²⁻,其中C—C/C—H和O—C=O均来自SC。对于Mg-Al-PST LDHs而言,三个峰分别位于284.8 eV,288.1 eV和289.2 eV,分别对应C—C/C—H,O—C=O和CO₃²⁻,其中C—C/C—H和O—C=O均来自PST。其中三种LDHs膜层中O—C=O特征峰的位置略有差异,可能和不同螯合剂与金属之间配位差异有关^[24]。

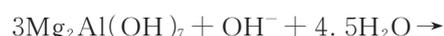
基于上文的分析结果,推测螯合剂辅助法制备Mg-Al LDHs膜的成膜机制可能如式(1)~(6)所示。首先,Al³⁺在碱性环境下和OH⁻发生反应,生成氢氧化铝和四羟基合铝酸根^[35]:



将镁合金放入转化液后,在碱性环境下Mg的阳极发生少量溶解并生成氢氧化镁^[36]:



Mg-Al LDHs的形成机制为Mg(OH)₂中的部分Mg²⁺被Al³⁺取代,随后阴离子插入LDHs层间,最终形成Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O(JCPDS No.41-1482,即Mg-Al LDHs),此时化学反应如下^[37]:



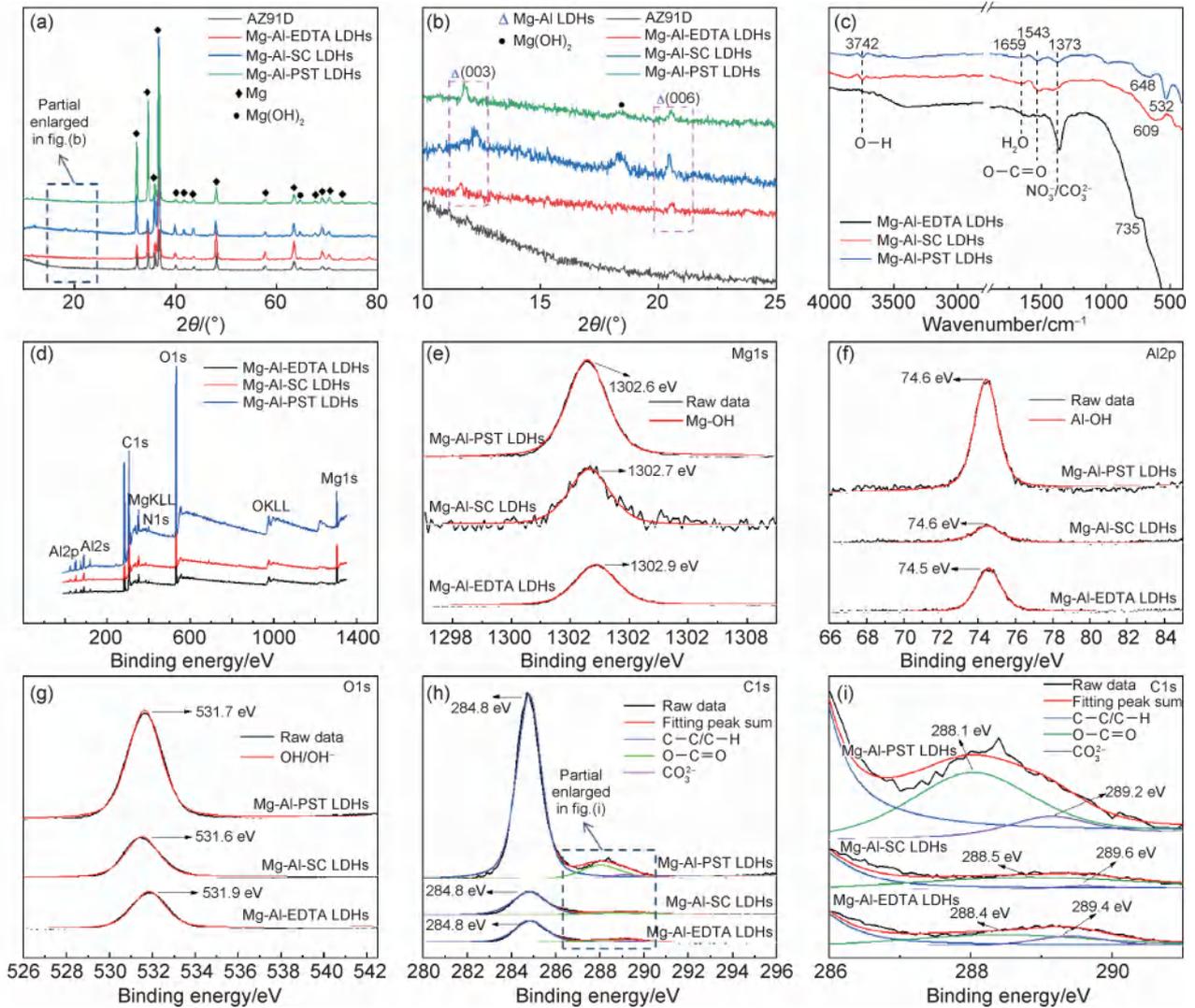
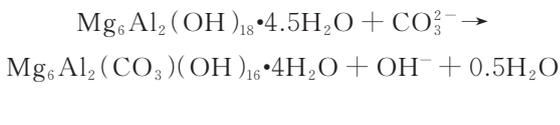


图 2 Mg-Al-EDTA LDHs, Mg-Al-SC LDHs 和 Mg-Al-PST LDHs 膜的 XRD, FT-IR 和 XPS 测试

(a) XRD 图谱; (b) 对应放大 $2\theta=10^\circ\sim 25^\circ$ 的 XRD 谱图; (c) FT-IR 图; (d)~(i) XPS 图谱

Fig. 2 XRD, FT-IR, XPS analysis of Mg-Al-EDTA LDHs, Mg-Al-SC LDHs and Mg-Al-PST LDHs films

(a) XRD patterns; (b) corresponding to the enlarged XRD spectra of $2\theta=10^\circ\sim 25^\circ$; (c) FT-IR spectra; (d)~(i) XPS spectra



螯合剂可以在一定温度下和金属发生交联聚酯,这是因为羧基易与金属离子生成螯合物(—O—M—),而本工作所选的三种螯合剂碳链上均有羧基,此时螯合物之间相互连接形成三维框架^[38]。同时螯合剂还可以促进溶液中游离的 Al^{3+} 沉积到镁合金基底表面,并螯合镁合金表面阳极溶解的 Mg^{2+} 以及溶液中游离的 Al^{3+} ,最终促进 Al^{3+} 取代 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的部分 Mg^{2+} ,从而生成 Mg-Al LDHs^[39]。因此,螯合剂可以促进镁合金表面 Mg-Al LDHs 膜的生长。

2.2 LDHs 膜的耐腐蚀性能

为了研究不同样品的耐蚀性,通过动电位极化曲

线表征各样品的耐蚀性能,测试结果如图 3 所示,并采用 Tafel 外推法分析极化曲线,将所得极化参数列于表 1 中。

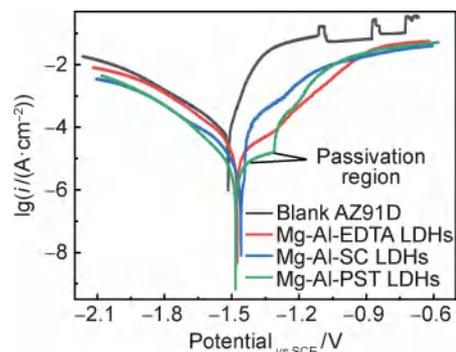


图 3 不同样品在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线图
Fig. 3 Polarization curves of different samples measured in 3.5% NaCl solution

表1 不同样品在3.5%NaCl溶液中的极化参数

Table 1 Polarization parameters of different samples in 3.5%NaCl solution

Sample	$E_{\text{corr vs SCE}}/V$	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$-\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec})$
Blank AZ91D	-1.516	1.94×10^{-4}	149.7	58.8
Mg-Al-EDTA LDHs	-1.476	9.38×10^{-6}	101.2	147.9
Mg-Al-SC LDHs	-1.459	7.05×10^{-6}	84.3	95.1
Mg-Al-PST LDHs	-1.473	2.98×10^{-6}	110.7	151.5

由图3和表1可以看出, AZ91D镁合金基底呈现典型活性材料的特征, 对于其Tafel阳极区, 当电位发生正向微小变化时, 阳极区腐蚀电流密度急剧增加, 阳极区Tafel斜率仅为58.8 mV·dec。而对于覆盖不同膜层的镁合金样品, 其阳极区塔菲尔斜率 β_a 相比镁合金基底均有所上升; 其中Mg-Al-PST LDHs的 β_a 最大, 达到了151.5 mV·dec, 且出现明显阳极钝化区, 因此Mg-Al-PST LDHs膜表现出更积极的钝化行为, 即对镁合金基底的防腐蚀效果更出色。

通常, 在金属未发生腐蚀时, 使用腐蚀电位 E_{corr} 用来表征金属腐蚀的热力学性能, 腐蚀电位越低, 其发生腐蚀反应的倾向性越大; 反之, 则越不容易发生腐蚀反应。而当腐蚀发生后, 一般用腐蚀电流密度 I_{corr} 来衡量腐蚀反应的动力学性能, 腐蚀电流密度越大, 表

明该腐蚀反应进行的速度越快; 反之, 则腐蚀反应的速度越慢^[40]。由表1可以看出, 由于膜层的物理阻隔作用, 覆盖不同膜层镁合金的自腐蚀电位相比镁合金基底均有所正移, 因此样品的腐蚀趋势减小; 同时其腐蚀电流密度较镁合金基底也有所下降, 空白镁合金, 覆盖Mg-Al-EDTA LDHs, Mg-Al-SC LDHs和Mg-Al-PST LDHs膜的镁合金腐蚀电流密度分别为 1.94×10^{-4} , 9.38×10^{-6} , 7.05×10^{-6} A/cm²和 2.98×10^{-6} A/cm²。因此, 耐蚀性强弱的大小顺序为Mg-Al-PST LDHs>Mg-Al-SC LDHs>Mg-Al-EDTA LDHs>空白镁合金。

图4(a)~(c)为不同样品的电化学阻抗谱, 通过Wit等^[41]提出的时间常数法, 使用图4(d)的等效电路图对制备所得样品进行电化学阻抗拟合; 由于图4(a)中EIS的Nyquist图均不是完美的半圆, 因此, 需要使用时间常数CPE来描述系统的电容, 并引入 n 来校准实际电容。 n 表示从系统电容与理想电容 C 的偏差系数, $n=1$ 表示CPE是理想电容器, $n=0$ 表示CPE是理想电阻。图4(d)中, R_s 代表溶液电阻, R_i 和 CPE_i 是膜层的电阻和电容, R_{ct} 是电荷转移电阻, CPE_{dl} 是双电层电容, R_L 为电感电阻, L 为电感元件。 R_{total} 代表样品的腐蚀总电阻, 可用于评估样品的耐腐蚀性能, 计算方法如式(7)所示。

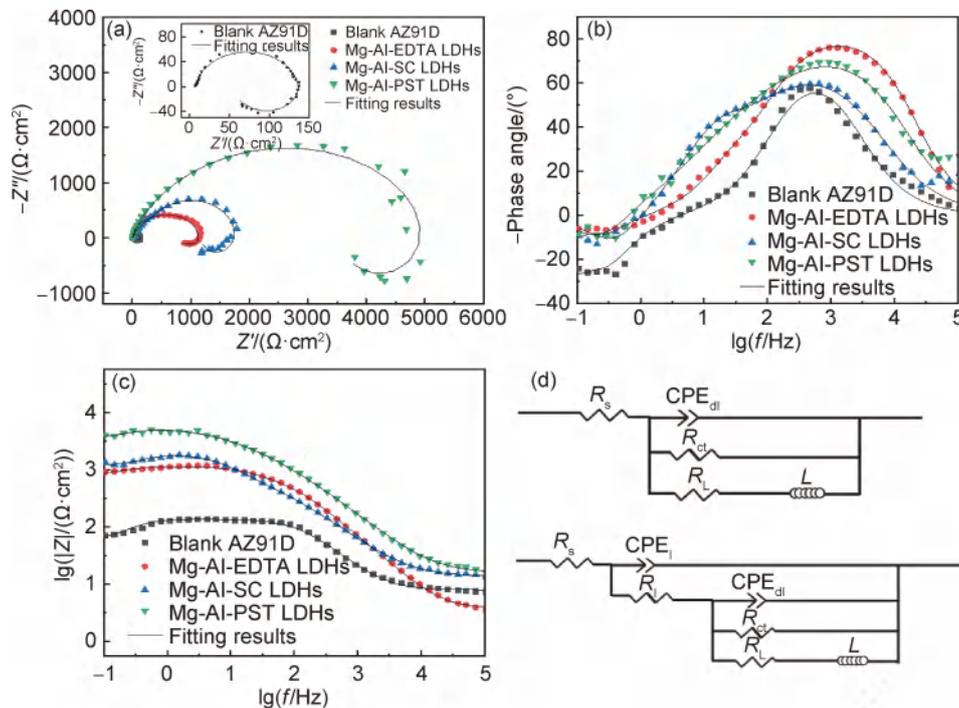


图4 不同样品在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱图及相应等效电路图

(a)Nyquist图;(b),(c)Bode图;(d)等效电路图

Fig. 4 EIS plots of different samples immersing in 3.5%NaCl solution and equivalent circuits used for fitting EIS plots

(a)Nyquist curves;(b),(c)Bode curves;(d)equivalent circuits diagram

$$R_{\text{total}} = R_1 + R_{\text{ct}} + R_L \quad (7)$$

EIS 相应的电化学参数如表 2 所示, 通过对比腐蚀总电阻 R_{total} 的大小, 可以发现样品耐蚀性大小顺序为 Mg-Al-PST LDHs > Mg-Al-SC LDHs > Mg-Al-EDTA LDHs > 空白镁合金, 与极化曲线分析结果一致。对于螯合剂辅助法制备的三种不同 LDHs 膜来说, 由于 LDHs 主体层板和客体层间阴离子及掺杂的

不同螯合剂之间存在静电力、范德华力以及氢键等弱相互作用, 该类相互作用会影响 LDHs 的稳定性^[42]; 同时, SEM 测试结果(图 1)表明三种 LDHs 膜的致密度也存在差异, 上述两种因素最终导致三种 LDHs 膜的耐蚀性存在差异。其中, 采用 PST 作为螯合剂于镁合金表面制备的 Mg-Al-PST LDHs 膜对镁合金基底的防护效果最好。

表 2 图 4 所示的 EIS 谱拟合参数

Table 2 Fitting parameters for EIS spectra depicted in fig. 4

Sample	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_1/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$n_1/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_1/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_{\text{dl}}/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$n_{\text{dl}}/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{\text{ct}}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_L/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$L_1/$ ($\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{\text{total}}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
AZ91D	12.84				2.004×10^{-4}	0.65	180.8	77.03	0.11	257.83
Mg-Al-EDTA LDHs	13.82	2.951×10^{-5}	0.96	535.8	4.662×10^{-6}	0.93	686	1014	327.4	2235.8
Mg-Al-SC LDHs	13.59	1.581×10^{-5}	0.92	900.9	1.284×10^{-5}	0.96	976.6	1983	387.6	3860.5
Mg-Al-PST LDHs	15.09	1.442×10^{-5}	0.88	3190	1.525×10^{-5}	0.97	1779	3480	1582	8449

3 结论

(1) 在硝酸铝溶液中分别添加螯合剂 EDTA-4Na, SC 和 PST, 均可在常压、中温(60 °C)、碱性(pH 值为 12.0)的条件下通过浸渍的方法在镁合金表面制备具有典型片状结构的 Mg-Al LDHs 膜。区别于目前常用的水热法, 该方法无需高温、高压条件即可制备镁合金表面 Mg-Al LDHs 膜, 因此拓宽了 LDHs 膜在镁合金防腐领域的应用范围。

(2) 基于 XRD, FT-IR 和 XPS 分析推测螯合剂促进 LDHs 膜生长的原因可能是: 三种螯合剂均可通过羧基与镁合金表面的 Mg^{2+} 以及溶液中游离的 Al^{3+} 螯合, 从而加速 Al^{3+} 在镁合金基底上的沉积, 最终促进 Al^{3+} 取代 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的部分 Mg^{2+} 并形成 LDHs 膜。

(3) 相比镁合金基底, 通过螯合剂辅助法制备覆盖不同 LDHs 膜的镁合金腐蚀电位均正向移动, 且腐蚀电流密度均下降了约两个数量级。其中添加螯合剂 PST 制备所得的 Mg-Al-PST LDHs 膜的致密性最高, 厚度最大, 耐蚀性最好, 其腐蚀电流密度为 $2.98 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。

参考文献

[1] WANG X, XU D, WU R, et al. What is going on in magnesium alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(2): 245-247.

[2] 汪荣香, 洪立鑫, 章晓波. 生物医用镁合金耐腐蚀性能研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(12):14-27.

WANG R X, HONG L X, ZHANG X B, Research progress in corrosion resistance of biomedical magnesium alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(12):14-27.

[3] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion[J]. Progress in Materials Science, 2017, 89:92-193.

[4] 许满足, 邹忠利. 成膜时间对镁合金镧盐转化膜耐蚀性的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(3): 88-94.

XU M Z, ZOU Z L. Effects of film-forming time on corrosion resistance of lanthanum salt conversion coatings on magnesium alloy[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(3): 88-94.

[5] ZHU H, ZHAO T, WEI Q, et al. Corrosion resistance improvement of Mg alloy AZ31 by combining bilayer amorphous DLC:H/SiN_x film with N⁺ ions implantation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 762: 171-183.

[6] MOHAN L, KAR S, NANDHINI B, et al. Formation of nanostructures on magnesium alloy by anodization for potential biomedical applications[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101403.

[7] 李忠盛, 吴护林, 丁星星, 等. AZ80 镁合金表面冷喷涂铝/微弧氧化复合涂层耐蚀性能[J]. 材料工程, 2021, 49(12):57-64.

LI Z S, WU H L, DING X X, et al. Corrosion resistance of cold sprayed aluminum/micro-arc oxidation composite coating on AZ80 magnesium alloys, [J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(12):57-64.

[8] SAKET M, AMINI R, KARDAR P, et al. The chemical treatment of the AZ31-Magnesium alloy surface by a high-performance corrosion protective praseodymium (III)-based film[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 260: 124113.

[9] SICILIANO A, CURCIO G M, LIMONTI C. Hexavalent chromium reduction by zero-valent magnesium particles in column systems [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 293: 112905.

[10] JING C, DONG B, RAZA A, et al. Corrosion inhibition of layered double hydroxides for metal-based system[J]. Nano Materials Science, 2020, 3: 47-67.

[11] GOU L, WU W, ZHOU W F, et al. Layered double hydroxide

- coatings on magnesium alloys: a review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(9): 3-14.
- [12] BESSERGUENEV A, FOGG A, FRANCIS R. Synthesis and structure of the Gibbsite intercalation compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_x$ $\{X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3\}$ and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction[J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(1): 241-247.
- [13] YANG Z, WEI J, ZENG G, et al. A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO_2 [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 386:154-182.
- [14] SONG B, ZENG Z, ZENG G, et al. Powerful combination of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and LDHs for enhanced photocatalytic performance: a review of strategy, synthesis, and applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 272:101999.
- [15] DAUD M, HAI A, BANAT F, et al. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH) -containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 288:110989.
- [16] ZHANG G, WU L, TANG A, et al. Active corrosion protection by a smart coating based on a MgAl-layered double hydroxide on a cerium-modified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31[J]. *Corrosion Science*, 2018, 139: 370-382.
- [17] WANG X, JING C, CHEN Y, et al. Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg-Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1): 291-300.
- [18] FEDEL M, ZANELLA C, FERRARI L, et al. Effect of the synthesis parameters of *in situ* grown Mg-Al LDHs on the filiform corrosion susceptibility of painted AA5005[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 381(10):138288.
- [19] WU W, SUN X, ZHU C, et al. Biocorrosion resistance and biocompatibility of Mg-Al layered double hydroxide/poly-L-glutamic acid hybrid coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147:105746.
- [20] WANG X, LI L, XIE Z, et al. Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283:1845-1857.
- [21] CHENG S, ZHANG D, LI M, et al. Osteogenesis, angiogenesis and immune response of Mg-Al layered double hydroxide coating on pure Mg[J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(1):91-105.
- [22] CHEN J, FANG L, WU F, et al. Corrosion resistance of a self-healing rose-like MgAl-LDH coating intercalated with aspartic acid on AZ31 Mg alloy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136(12):105234.
- [23] KASEEM M, RAMACHANDRAIAH K, HOSSAIN S, et al. A review on LDH-smart functionalization of anodic films of mg alloys[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(2):2-22.
- [24] SHULHA T, SERDECHNOVA M, LAMAKA S. et al. Chelating agent-assisted *in situ* LDH growth on the surface of magnesium alloy[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1):16409.
- [25] ANDERSON R. The role of zinc in nitrilotriacetate(NTA)-associated renal tubular cell toxicity[J]. *Food and Cosmetics Toxicology*, 1981, 19(5):639-647.
- [26] LAMAKA S, VAGHEFINAZARI B, DIM, et al. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors[J]. *Corrosion Science*, 2017, 128:224-240.
- [27] SUN G Z, SUN G H, ZHONG M, et al. Coordination mechanism, characterization, and photoluminescence properties of spinel ZnAl_2O_4 nanoparticles prepared by a modified polyacrylamide gel route[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2016, 90(3):691-699.
- [28] LIU S, LI Z, WANG C, et al. Enhancing both removal efficiency and permeate flux by potassium sodium tartrate (PST) in a nanofiltration process for the treatment of wastewater containing cadmium and zinc[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 116:131-136.
- [29] ZHAO Q, ZHAO D, FENG P, et al. Thin-film nanocomposite reverse osmosis membranes incorporated with citrate-modified layered double hydroxides(LDHs) for brackish water desalination and boron removal[J]. *Desalination*, 2022, 527:115583.
- [30] 刘永强. 小角度XRD的实现及应用[D]. 杭州:杭州电子科技大学, 2014.
- LIU Y Q. The implementation and application of small angle XRD[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2014.
- [31] HOU L F, LI Y L, SUN J L, et al. Enhancement corrosion resistance of MgAl layered double hydroxides films by anion-exchange mechanism on magnesium alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487:101-108.
- [32] KOILRAJ P, KALUSULINGAM R, SASAKI K. Arginine and lysine-functionalized layered double hydroxides as efficient sorbents for radioactive Co^{2+} removal by chelate-facilitated immobilization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 359-369.
- [33] QIU Z M, ZENG R C, ZHANG F, et al. Corrosion resistance of Mg-Al LDH/Mg(OH)₂/silane-Ce hybrid coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 12(30):2967-2979.
- [34] CAO K, YU Z, ZHU L, et al. Fabrication of superhydrophobic layered double hydroxide composites to enhance the corrosion-resistant performances of epoxy coatings on Mg alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 407:126763.
- [35] WANG S L, LIN C H, YAN Y Y, et al. Synthesis of Li/Al LDH using aluminum and LiOH [J]. *Applied Clay Science*, 2013, 72: 191-195.
- [36] 闫大帅. 镁合金表面氨基酸插层水滑石环氧涂层自修复性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2019.
- YAN D S. Self-healing properties of epoxy coating containing amino acid intercalated LDHs on Mg alloy[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019.
- [37] CHEN J, SONG Y, SHAN D, et al. Study of the *in situ* growth mechanism of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2012, 63: 148-158.
- [38] 胡典禄, 谢致薇, 杨元政, 等. 凝胶燃烧法制备 CuAlO_2 粉末及机理研究[J]. *粉末冶金技术*, 2014(2): 116-120.
- HU D L, YANG Z W, YANG Y Z, et al. Complexation mecha-

- nism of CuAlO₂ powders by gel-combustion. [J]. Powder Metallurgy Technology, 2014 (2): 116-120.
- [39] LI C, GAO L, FAN X, et al. *In vitro* degradation and cytocompatibility of a low temperature *in-situ* grown self-healing Mg-Al LDH coating on MAO-coated magnesium alloy AZ31[J]. Bioactive Materials, 2020, 5(2): 364-376.
- [40] CHEN J, WU L, DING X, et al. Effects of deformation processes on morphology, microstructure and corrosion resistance of LDHs films on magnesium alloy AZ31[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 64(5):10-20.
- [41] WEIJDE V, WESTING V, WIT D, Electrochemical techniques for delamination studies[J]. Corrosion Science, 1994, 36(4):643-652.
- [42] 朱玉荃,赵晓婕,钟娜,等. 类水滑石材料主客体插层结构的构筑及特性的理论研究[J]. 高等学校化学学报,2020,41(11): 2287-2305.
- ZHU Y Q, ZHAO X J, ZHONG Y, et al. Theoretical study on the construction and characteristics of the host-guest intercalated structure of layer double hydroxides[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41 (11): 2287-2305.
-
- 基金项目:**广东省重点研发计划项目(2020B010186001);广东省基础与应用基础研究基金项目(2020B1515120093);佛山市核心技术攻关项目(1920001000412)
- 收稿日期:**2022-06-21;**修订日期:**2023-12-28
- 通讯作者:**杜小青(1988—),女,副教授,博士,研究方向为金属腐蚀与防护,联系地址:广东省佛山市禅城区江湾一路18号佛山科学技术学院材料科学与氢能学院(528000),E-mail:amyzju88@163.com
- (本文责编:高磊)

引用格式:陈志强,罗玉宏,梁竞华,等.表面涂覆提升氧化铝材料的冲压机械强度[J].材料工程,2024,52(3):176-181.
CHEN Zhiqiang, LUO Yuhong, LIANG Jinghua, et al. Impulse mechanical strength improvement of alumina by surface coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 176-181.

表面涂覆提升氧化铝材料的冲压机械强度

Impulse mechanical strength improvement of alumina by surface coating

陈志强^{1,2*}, 罗玉宏^{1,2}, 梁竞华^{1,2}, 刘梦然^{1,2}, 王青^{1,2}, 董啸天^{1,2}

(1 北京航天试验技术研究所 航天绿色推进剂研究与北京市重点实验室, 北京 100074; 2 北京航天试验技术研究所 航天液体推进剂研究中心, 北京 100074)

CHEN Zhiqiang^{1,2*}, LUO Yuhong^{1,2}, LIANG Jinghua^{1,2},
LIU Mengran^{1,2}, WANG Qing^{1,2}, DONG Xiaotian^{1,2}

(1 Beijing Key Laboratory of Research and Application for Aerospace Green Propellants, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China; 2 Aerospace Liquid Propellant Research Center, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

摘要:为了有效提升氧化铝材料的冲压机械强度,通过表面涂覆的方式对该材料的孔道结构进行改性。利用DL-3型强度测试仪测试发现,表面涂覆氯化铝的氧化铝样品在100~1100℃的温度范围内焙烧后,冲压机械强度从35 MPa提升至51 MPa,表面涂覆铝基络合的氧化铝样品在相同条件下,冲压机械强度从21 MPa提升至46 MPa,相比较而言,无表面涂覆的氧化铝样品在相同条件下,冲压机械强度从17 MPa提升至39 MPa。结合扫描电镜和X射线衍射等表征发现:氯化铝和铝基络合物的表面涂覆对氧化铝材料晶体类型影响较小,但是能够有效填充氧化铝材料的基体孔道,增加载体的密实程度,进而有效提升氧化铝材料的冲压机械强度。另外,相对于表面涂覆铝基络合物的氧化铝样品,表面涂覆氯化铝的氧化铝材料经过高温焙烧后比表面积更大、孔径更小、孔径分布也更为集中。更为重要的是:表面涂覆氯化铝的氧化铝样品,经过高温焙烧后表面会形成利于稳定活性金属的粗糙形貌。

关键词:氧化铝; 冲压机械强度; 表面涂覆; 氯化铝

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000612

中图分类号: O614.3⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0176-06

Abstract: To increase the impulse mechanical strength of alumina, the pore structure of alumina was modified by surface coating. It was found that the impulse mechanical strength of alumina samples coated with aluminum chloride increases from 35 MPa to 51 MPa and the mechanical strength of alumina samples coated with aluminum-based complex increases from 21 MPa to 46 MPa at the calcination temperature range of 100 °C to 1100 °C by the DL-3 typed impulse mechanical strength test device, while the mechanical strength of uncoated alumina samples increases from 17 MPa to 39 MPa. According to scanning electron microscopy and X-ray diffraction, the surface coating of aluminum chloride has little influence on the crystal type of alumina materials after high temperature calcination. At the same time, it can effectively fill the matrix pore of alumina materials, increase the density of the support, and improve the mechanical strength of alumina materials. In addition, compared with the alumina sample coated with aluminum complex, the alumina material coated with aluminum chloride possesses larger surface area and smaller pore size after high temperature calcination. More importantly, the surface of the alumina sample coated with aluminum

chloride formed a rough shape after high temperature calcination, which was beneficial to the loading and dispersion of the active metals.

Key words: alumina; impulse mechanical strength; surface coating; aluminum chloride

氧化铝材料可与多种活性金属产生较强相互作用,当被用作负载型催化剂载体时,可使活性金属具有较高的分散度^[1]。因此,氧化铝材料被广泛应用于航天等领域负载型催化剂的制备^[2-4]。但是,氧化铝材料往往具有丰富的孔道结构,进而导致成型后的氧化铝颗粒机械强度普遍较低。当氧化铝颗粒被用作催化剂载体时,较差的机械强度会导致催化剂的破碎,进而影响催化反应的进行^[3]。特别是应用于运行中的航天器等严苛环境中的航天催化剂,处于急冷急热的复杂环境中时,较差的机械强度会使催化剂产生较大的热应力,导致航天器部件的损坏甚至是灾难性事故^[5]。因此,高效的氧化铝材料机械强度提升工艺,对于高性能航天催化剂及其他以氧化铝为载体的催化剂的研制具有重要意义。

目前,应用较为广泛的氧化铝材料机械强度提升方法主要包括两种:一种是在氧化铝材料中掺杂堇青石、莫来石、红柱石等具有较低热膨胀系数或负膨胀系数的物质^[6];另外一种是在氧化铝材料中掺杂硅、锆等其他元素^[7]。但是,这两种方法都会因非铝元素的掺杂而改变氧化铝材料表面的性质,进而影响氧化铝作为催化剂载体时的性能^[8]。相关研究^[9]表明,如果在氧化铝材料表面涂覆以氯化铝为代表的铝基无机盐或者铝基络合物时,粒径较小的铝离子或铝基络合物分子会通过扩散的方式填充于氧化铝材料的基体孔道,进而有可能提升氧化铝材料的机械强度。而且,该方法还有可能通过减小微观热震裂纹的成核和扩展,提升材料的高温抗热震性。同时,还能避免非铝元素的掺杂对氧化铝性能的影响^[10]。

基于此,本工作采用表面涂覆的方法,尝试将粒径较小的铝离子或铝基络合物填充于氧化铝材料的孔道,用以提升氧化铝材料机械强度。在研究氯化铝和铝基络合物的表面涂覆对氧化铝基体机械强度影响的同时,也系统地比较了两种表面涂覆方案的差异。最终,探索出一种有效提升氧化铝材料机械强度的表面涂覆方法,该方法具有操作简单、方便、大规模制备、没有引入非铝元素、对氧化铝材料性质影响较小的优点。通过测试发现,经过涂覆的氧化铝材料的体积密度和冲压机械强度均明显提升,且氯化铝的表面涂覆对体积密度和冲压机械强度的提升效果要明显好于铝基络合物。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与设备

硝酸铝,98%,Aldrich;氯化铝,98%,J&K;氨水,25%,Acros;硝酸,68%,Aldrich;盐酸,37%,Aldrich;对苯二甲酸,98%,J&K;去离子水;乙醇,99%,Aldrich。

TSX1800型马弗炉,西尼特(北京)科技有限公司;DHG-9240A型烘箱,上海一恒科学仪器有限公司;HTG-1000型水热釜,安徽科密仪器有限公司;WB-2000型水浴锅,郑州长城科工贸有限公司;DZG-6050型真空干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;DL-3型强度测试仪,大连仪器开发有限公司;HY-100型密度振实仪,东莞市华测仪器设备有限公司。

1.2 氧化铝基体制备过程

采用硝酸铝作为铝源,在搅拌器的辅助下,将一定量的硝酸铝溶于水中。采用一定比例的氨水作为沉淀剂,加入硝酸铝溶液中,形成氢氧化铝悬浊液。静置一段时间后,抽滤并用去离子水将滤饼洗至中性,在烘箱中干燥一段时间后,用粉碎机将氢氧化铝块体粉碎至一定目数的粉末。将氢氧化铝粉末在马弗炉中焙烧后,形成氧化铝粉末。

以一定浓度的硝酸水溶液作为黏结剂,加入氧化铝粉末中,经过多次捏合后,置于挤条机中,挤出粒径为1 mm且粒径分布较为均一的氧化铝颗粒,经过干燥和焙烧,形成氧化铝基体颗粒,为方便叙述,标记为“Alumina-A”。经过不同温度焙烧的氧化铝基体颗粒,标记为“Alumina-A-X”,其中X代表焙烧温度。

1.3 表面涂覆铝基络合物氧化铝样品的制备过程

将氯化铝和对苯二甲酸以一定比例在乙醇溶液中混合,置于升至一定温度的水浴锅中,在搅拌器的辅助下,发生络合反应,形成均匀的铝基络合物溶液。将氧化铝基体颗粒在一定浓度的盐酸溶液中浸渍12 h后,用去离子水洗至中性,在烘箱中干燥一段时间后完成预处理。将预处理后的氧化铝基体颗粒分散于铝基络合物溶液中,形成混合溶液,之后置于水热釜中,在一定温度下保持一段时间后,停止水热釜加热,等温度降至室温,将浸渍铝基络合物溶液的氧化铝颗粒取出,并在真空干燥箱中保持一段时间,完成铝基络合物的涂覆。将涂覆后的氧化铝颗粒在马弗炉中

焙烧,降温后得到机械强度提升的氧化铝样品,为方便叙述,标记为“Alumina-B”。经过不同温度焙烧的氧化铝样品,标记为“Alumina-B-X”,其中X代表焙烧温度。

1.4 表面涂覆氯化铝的氧化铝样品制备过程

将氧化铝基体颗粒在一定浓度的盐酸溶液中浸渍12 h后,用去离子水洗至中性,在烘箱中干燥一段时间后完成预处理。将预处理后的氧化铝基体颗粒分散于一定浓度的氯化铝水溶液中,形成混合溶液。将混合溶液置于水浴锅中,在一定温度下保持5 h后,停止水浴锅的加热,等温度降至室温,将浸渍氯化铝的氧化铝颗粒取出,并在120 °C的烘箱中保持10 h,完成氧化铝载体在氯化铝溶液中的浸渍,将浸渍后的氧化铝颗粒置于马弗炉中焙烧,降温后得到机械强度提升的氧化铝样品,为方便叙述,该氧化铝样品标记为“Alumina-C”。经过不同温度焙烧的氧化铝样品,标记为“Alumina-C-X”,其中X代表焙烧温度。

1.5 氧化铝样品体积密度测试方法

首先,利用天平称量一定量的氧化铝样品。将称过质量的氧化铝样品装入合适的洁净量筒内,并用卡扣将装有氧化铝样品的量筒固定在振实密度仪的底座上。其次,打开振实密度仪的电源开关,设置振动次数,开始振动。在振动结束后,记录量筒的示数,作为氧化铝样品的体积。最后,结合氧化铝样品的质量和体积,计算出氧化铝样品的体积密度。每个种类的氧化铝样品均测试10次,除去最大值和最小值,取剩余8次测试的平均值,作为该种类氧化铝样品的体积密度测试值。

1.6 氧化铝样品机械强度测试方法

首先,利用游标卡尺测量每个氧化铝样品的颗粒直径,并算出截面积。其次,将氧化铝样品竖向放置于机械强度测试仪中,测试每个氧化铝样品所承受的最大压力数值。最后,结合每个氧化铝样品的截面积大小和所承受的最大压力,计算出每个氧化铝样品所承受的最大压强值。每个种类的氧化铝样品均测试20次,除去2个最大值和2个最小值,取剩余16次测试的平均值,作为该种类氧化铝样品的机械强度测试数值。

2 结果与分析

2.1 形貌分析

当氧化铝材料作为负载型催化剂的载体时,氧化铝表面的形貌会影响负载的活性金属的分散度,进而

影响催化剂的整体性能^[11]。表面涂覆前后氧化铝材料的SEM图如图1所示,利用扫描电子显微镜,对涂覆前后的氧化铝样品表面进行了表征。从图1(a)中可见,未经表面涂覆的氧化铝材料,经过500 °C的焙烧后,具有丰富孔道结构和较多的裂缝。从图1(b),图1(c)中可见,经过表面涂覆的氧化铝材料,在500 °C焙烧后,样品的孔道结构明显减少。进一步对比图1(b),(c)中可见,经过铝基络合物涂覆的氧化铝基体,经过500 °C焙烧后,材料表面较为光滑,但有较多明显的裂纹。相比较而言,经过氯化铝涂覆的氧化铝基体表面没有明显的裂纹。说明氯化铝的表面涂覆对500 °C焙烧的氧化铝基体的填充效果更好。另外,值得注意的是,从图1(c),(d)中可见,氯化铝涂覆的氧化铝基体在500 °C和1000 °C焙烧后,样品表面均呈现出较为明显的粗糙形貌。研究表明^[12],当氧化铝材料作为负载型催化剂载体时,材料表面粗糙的形貌可对负载的活性金属进行物理隔离,防止高温下活性金属的团聚,提升催化剂性能的稳定性。从样品实物图中可见,与Alumina-A-500样品相比,Alumina-B-500样品和Alumina-C-500样品的粒径没有明显增加且粒径分布较为均一,说明氯化铝和铝基络合物的表面涂覆没有在氧化铝材料表面形成涂层,但可有效填充氧化铝材料的孔道,增加氧化铝材料的密实程度。通过考察

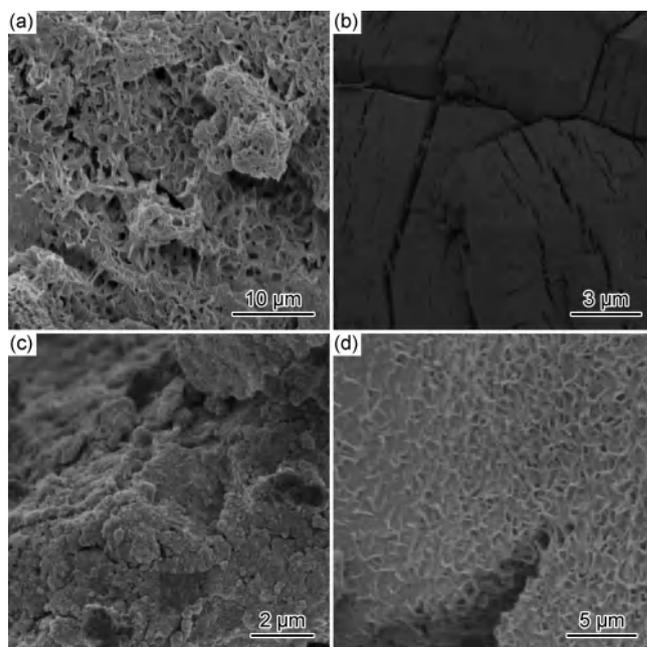


图1 表面涂覆前后氧化铝材料的SEM图

(a)Alumina-A-500;(b)Alumina-B-500;(c)Alumina-C-500;
(d)Alumina-C-1000

Fig. 1 SEM images of Alumina with and without surface coating

(a)Alumina-A-500;(b)Alumina-B-500;(c)Alumina-C-500;
(d)Alumina-C-1000

Alumina-B-500 样品和 Alumina-C-500 样品破碎后的横截面,发现样品内部的形貌与表面保持一致,说明氯化铝和铝基络合物的涂覆能深入到样品内部。

总之,通过对不同种类氧化铝样品表面形貌的表征,发现氯化铝和铝基络合物的表面涂覆均可有效填充氧化铝材料的孔道结构,增加氧化铝材料的密实程度。另外,相较于铝基络合物,氯化铝的表面涂覆不仅有利于提升氧化铝样品的填充效果,还可促进氧化铝材料表面形成利于稳定活性金属的粗糙形貌。

2.2 晶体类型分析

不同表面涂覆处理的氧化铝材料 XRD 图谱如图 2 所示,借助 XRD 的表征手段对焙烧后的氧化铝样品进行了晶体结构的分析,从图 2 中可见,在 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 的衍射区间内,3 个样品在 $2\theta=37.2^{\circ}, 45.7^{\circ}, 66.7^{\circ}$ 处均出现 3 个较宽的衍射峰,通过特征峰的对比,可以将这 3 个衍射峰归属为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 (311), (400) 和 (440) 晶面的特征峰^[13],说明 Alumina-A, Alumina-B 和 Alumina-C 3 个样品在 500°C 焙烧后,样品骨架的晶体类型很可能是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相。但是, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有相似的晶体结构,在 XRD 表征中特征峰较为接近,因此,不能仅凭 XRD 谱图来确定 3 个样品骨架的晶体类型是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相^[14]。但是,考虑到 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是由湃耳石在 230°C 焙烧得到^[15],而将 3 个样品均在 500°C 下进行了焙烧。因此,可以确定 3 个样品骨架的晶体类型是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相。这也说明,氯化铝和铝基络合物的涂覆对焙烧后氧化铝基体的晶体类型影响很小。另外,Alumina-C 在 500°C 焙烧后, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰的峰型更窄,峰高更高。结合扫描电镜的结果可以推测出,这主要是由于经过氯化铝的表面涂覆后,氧化铝材料表面形成了结晶度更高且粒径更小的氧化铝小颗粒^[16]。

总之,借助于 XRD 表征发现,氯化铝和铝基络合

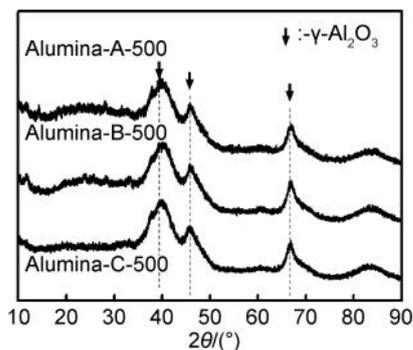


图 2 不同表面涂覆处理的氧化铝材料 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Alumina samples with different surface coating processes

物的涂覆对氧化铝基体晶体类型的影响很小。另外,由于经过氯化铝涂覆后的氧化铝材料,焙烧后会在表面形成结晶度更高且粒径更小的氧化铝小颗粒,导致涂覆氯化铝的氧化铝样品在 XRD 表征中的特征峰峰型更窄,峰高更高。

2.3 比表面积分析

不同表面涂覆处理的氧化铝材料比表面积对比图如图 3 所示,从图 3 中可见,涂覆铝基络合物和氯化铝的氧化铝样品,经过 500°C 的焙烧后,Alumina-B-500, Alumina-C-500 的比表面积分别为 $53.97\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径大小分别为 $7.2, 4.4\text{ nm}$ (如图 3(a), (b) 所示)。经对比后发现,涂覆氯化铝的氧化铝样品的比表面积比涂覆铝基络合物的氧化铝样品高 $44\text{ m}^2/\text{g}$,结合扫描电镜和 X 射线衍射表征的结果可以推测出,这主要是由于涂覆氯化铝后氧化铝材料表面形成粗糙的形貌以及粒径较小的氧化铝小颗粒。另外,从孔径分布图可见,涂覆氯化铝后,氧化铝样品的孔径主要集中于 4.4 nm ,而涂覆铝基络合物的氧化铝样品,孔径约为 7.2 nm 。对比后发现,涂覆铝基络合物的氧化铝样品平均孔径较大,且孔径分布较为分散。经分析后得知,主要原因是:相对于铝离子,铝基络合物分子粒径较大,难以分散至氧化铝材料中孔径较小的孔道。这也进一步说明,相对于铝基络合物,氯化铝的涂覆对于氧化铝材料的填充效果更好。总之,相对于表面涂覆铝基络合物的氧化铝样品,表面涂覆氯化铝的氧化铝材料经过高温焙烧后比表面积更大、孔径更小、也更为集中。

2.4 体积密度分析

为了分析并比较氯化铝和铝基络合物的表面涂覆对于氧化铝材料体积密度的影响,分别测试了“Alumina-A”, “Alumina-B” 和 “Alumina-C” 样品经不同焙烧温度后的体积密度,具体结果如图 4 所示,从图中可见,在 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度范围内,Alumina-A 样品的体积密度从 0.72 g/mL 增加至 0.93 g/mL , Alumina-B 样品的氧化铝样品的体积密度从 0.85 g/mL 增加至 0.96 g/mL , Alumina-C 样品的体积密度从 1.01 g/mL 增加至 1.15 g/mL 。体积密度的大小决定了单位体积内催化剂的填装量,体积密度越大,单位体积内催化剂的填装量越高,越有利于提升整体催化效果^[17]。由此说明焙烧温度的升高有利于提升氧化铝材料的体积密度。进一步对比 Alumina-B 和 Alumina-C 的体积密度发现,氯化铝和铝基络合物的涂覆均能有效填充氧化铝材料中的基体孔道,进而提升氧化铝材料的体积密度。但是,在 $500^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度范围内,涂覆氯化铝后的氧化铝样品的体

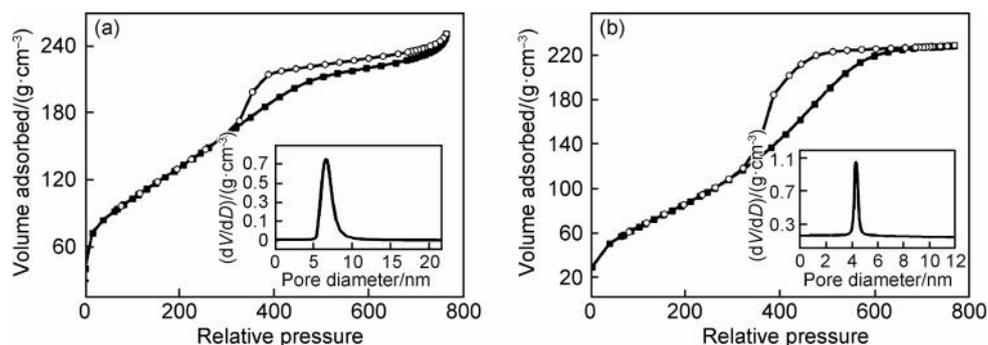


图3 不同表面涂覆处理的氧化铝材料比表面积

(a)Alumina-B-500;(b)Alumina-C-500

Fig. 3 Specific surface areas of Alumina samples with different surface coating processes

(a)Alumina-B-500;(b)Alumina-C-500

积密度明显高于涂覆铝基络合物的氧化铝样品,说明氯化铝的涂覆对于提升氧化铝体积密度的效果更好。总之,通过对氧化铝样品体积密度的研究,发现氯化铝和铝基络合物的涂覆均能有效提升氧化铝材料的体积密度,且氯化铝的表面涂覆对氧化铝材料体积密度的提升效果更为明显。

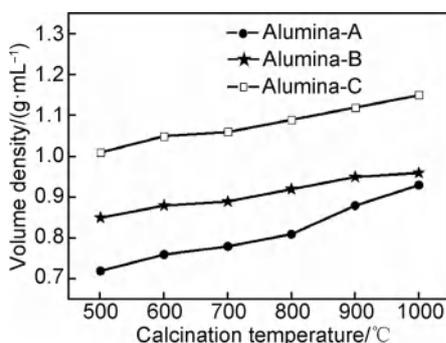


图4 不同氧化铝样品体积密度测试结果

Fig. 4 Volume density test results of different alumina samples

2.5 冲击机械强度分析

当被用作负载型催化剂的载体时,氧化铝材料的冲击机械强度影响催化剂性能的稳定性和高温抗热震性^[18]。对于不同氧化铝样品体积密度的研究结果显示,氯化铝和铝基络合物的涂覆均能有效填充氧化铝材料的基体孔道,该结果表明:氯化铝和铝基络合物的涂覆有望通过提升氧化铝材料的密实程度,达到改善氧化铝材料冲击机械强度的目的。为此,将无涂覆、涂覆氯化铝和涂覆铝基络合物的氧化铝样品在不同温度焙烧,并分别测试了各种氧化铝样品的冲击机械强度,进而分析了氯化铝和铝基络合物的涂覆对氧化铝材料冲击机械强度的影响,氧化铝样品在不同焙烧温度下冲击机械强度如图5所示,从图中可见,在100~1100℃的温度范围内,涂覆氯化铝的氧化铝样品

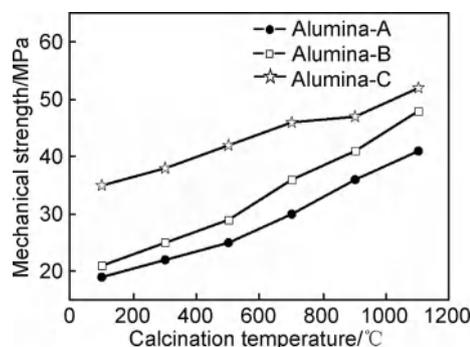


图5 氧化铝样品在不同焙烧温度下冲击机械强度

Fig. 5 Impulse mechanical strength of alumina samples calcinated at different temperatures

的冲击机械强度从35 MPa提升至51 MPa,相比较而言,没有经过表面涂覆的氧化铝样品的冲击机械强度从17 MPa提升至39 MPa,涂覆铝基络合物的氧化铝样品的冲击机械强度从21 MPa提升至46 MPa。通过冲击机械强度测试结果看出,焙烧温度的升高有助于提升氧化铝材料的冲击机械强度,查阅文献^[6]发现,这可能是由于高温引起氧化铝骨架的收缩,同时,高温导致氧化铝材料中大孔的坍塌,堵住部分孔道引起的。另外,通过冲击机械强度的测试结果也看出,在相同的焙烧温度下,相对于无涂覆的氧化铝材料,涂覆氯化铝和铝基络合物的氧化铝样品的冲击机械强度均有明显提升。涂覆氯化铝的氧化铝样品的冲击机械强度要明显好于涂覆铝基络合物的氧化铝样品。结合扫描电镜的表征结果以及体积密度的测试结果可知,这主要是由于氯化铝和铝基络合物的涂覆均能填充氧化铝材料中的基体孔道,而且,氯化铝的填充效果更好。总之,通过对氧化铝样品冲击机械强度的测试发现,氯化铝和铝基络合物的涂覆均能有效提升氧化铝材料的冲击机械强度,且氯化铝的涂覆对氧化铝材料冲击机械强度提升效果更明显。

3 结论

(1) 氯化铝和铝基络合物的表面涂覆均可有效填充氧化铝材料的孔道结构, 增加氧化铝材料的密实程度。另外, 相较于铝基络合物, 氯化铝的表面涂覆不仅更有利于提升氧化铝材料的填充效果, 还可促使氧化铝材料的表面形成利于稳定活性金属的粗糙形貌。

(2) 与未经涂覆的氧化铝材料类似, 涂覆氯化铝和铝基络合物的氧化铝材料, 经过 500 °C 焙烧后, 晶体类型均为 γ - Al_2O_3 晶相。另外, 由于表面涂覆氯化铝的氧化铝材料经过高温焙烧后, 表面形成了小粒径的氧化铝颗粒, 导致样品的 XRD 特征峰峰型更窄, 峰高更高。

(3) 相对于表面涂覆铝基络合物的氧化铝样品, 表面涂覆氯化铝的氧化铝材料经过 500 °C 焙烧后, 比表面积更大、孔径更小、也更为集中。

(4) 在 100~1100 °C 的温度范围内, 涂覆氯化铝的氧化铝样品的冲击机械强度从 35 MPa 提升至 51 MPa, 相比较而言, 没有经过表面涂覆的氧化铝样品的冲击机械强度从 17 MPa 提升至 39 MPa, 涂覆铝基络合物的氧化铝样品的冲击机械强度从 21 MPa 提升至 46 MPa。

参考文献

- [1] SKALON M, HEBDA M, BUZOLIN R, et al. Preparation method of spherical and monocrystalline aluminum powder [J]. *Metals*, 2019, 9(3):357.
- [2] SCHLACHER J, JABR A, HOFER A K, et al. Contact damage tolerance of alumina-based layered ceramics with tailored microstructures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(6):4387-4399.
- [3] SUN X D, LI J G, ZHANG F, et al. Synthesis of nanocrystalline α - Al_2O_3 powders from nanometric ammonium aluminum carbonate hydroxide [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8):1321-1325.
- [4] CONCEPCION P, NAVARRO M T, BLASCO T, et al. Vanadium oxide supported on mesoporous Al_2O_3 : preparation, characterization and reactivity [J]. *Catalysis Today*, 2004, 96(4):179-186.
- [5] ZHANG X, ZHANG F, CHAN K Y. The synthesis of large mesopores alumina by microemulsion templating, their characterization and properties as catalyst support [J]. *Materials Letters*, 2004, 58:2872-2877.
- [6] YU Y D, PAN J Y, YUAN Y C, et al. Effect of Y_2O_3 contents on microstructural, mechanical, and antioxidative characteristics of Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 590:153096.
- [7] FRANCISCO A T, SILVA K L, TROMBINI V, et al. Correlation between microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposites [J]. *Ceramics International*, 2009, 35(2):741-745.
- [8] FAN G R, ZHANG J, SHEN Z L, et al. Integrated processing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic implants with bioactive Ca-P coatings by laser cladding [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18:2842-2852.
- [9] ASMELASH G M, MAMAT O, AHMAD F, et al. Thermal shock and fatigue behavior of pressure less sintered Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 composites [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2015, 4(3):190-198.
- [10] NIE G L, SHENG P F, LI Y H, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of AlN ceramics *via* a chemical precipitation process [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2021, 18(4):1255-1268.
- [11] ZHU Z H, ZHU H Y, WANG S B, et al. Preparation and characterization of copper catalysts supported on mesoporous Al_2O_3 nano fibers for N_2O reduction to N_2 [J]. *Catalysis Letters*, 2003, 91(1/2):73-81.
- [12] SHAO J X, LI W G, KOU H B, et al. Temperature dependent fracture toughness model for whisker-reinforced ceramic matrix composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(6):4348-4359.
- [13] SWARUPA T S, BERSILLON J L, GOPAL K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 50(3):310-317.
- [14] ZHANG X, WANG Y W, SUN W W, et al. Microstructure and properties of Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 composite coatings prepared by plasma spraying [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2020, 29:967-978.
- [15] AYAME A, UCHIDA Y, ONO H, et al. Epoxidation of ethylene over silver catalysts supported on α -alumina crystal carriers [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 244(1):59-70.
- [16] SEZAVAR A, ZEBARJAD S, SAJJADI S. A study on the effect of nano alumina particles on fracture behavior of PMMA [J]. *Technologies*, 2015, 3(2):94-102.
- [17] PETIT J, DETHARE P, SERGENT A, et al. Sintering of α -alumina for highly transparent ceramic applications [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(11):1957-1963.
- [18] YU Y D, LIN F Y, ZHENG Y T, et al. High-density nanoprecipitation mechanism and microstructure evolution of high-performance $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposite ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(10):5269-5279.

收稿日期:2023-06-12;修订日期:2023-12-25

通讯作者:陈志强(1990—),男,工程师,博士,研究方向为航天液体推进剂化学与技术,联系地址:北京市丰台区云岗街道云岗北里40号院六号楼(100074),E-mail:czq00101@126.com

(本文责编:张宝玲)

引用格式:刘艳芬,李爽,郎子锐,等. Fe对Ni-Mn-Ga合金微丝形状记忆效应的影响[J]. 材料工程,2024,52(3):182-191.
LIU Yanfen, LI Shuang, LANG Zirui, et al. Influence of Fe on shape memory effect of Ni-Mn-Ga alloy microwire[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3):182-191.

Fe对Ni-Mn-Ga合金微丝形状记忆效应的影响

Influence of Fe on shape memory effect of Ni-Mn-Ga alloy microwire

刘艳芬*,李爽,郎子锐,马梓轩,刘晓华

(齐齐哈尔大学物理系,黑龙江齐齐哈尔,161006)

LIU Yanfen*, LI Shuang, LANG Zirui, MA Zixuan, LIU Xiaohua

(Department of Physics, Qiqihar University, Qiqihar 161006,

Heilongjiang, China)

摘要:以Ni-Mn-Ga合金微丝为基础分析Fe元素掺杂前后对合金微丝的形状记忆效应的变化。用真空磁控钨极电弧熔炼炉制备Ni-Mn-Ga-Fe合金,并用高真空精密熔体抽拉设备将母合金制备成微丝。采用EDS能谱分析仪、DSC差示扫描量热分析仪、XRD、DMA动态机械分析仪,研究Fe元素掺杂Ni-Mn-Ga合金微丝后的物相、马氏体相变行为、微丝的形状记忆效应。结果表明,Ni-Mn-Ga-Fe合金微丝显示的是四方结构马氏体相和面心立方结构奥氏体相的混合相,对微丝采用步进式阶梯有序化热处理,有序化热处理能有效降低微丝内部缺陷,释放内应力,细化微丝内部晶粒,收缩晶格体积,马氏体孪晶界面更加平直,孪晶面更易移动,微丝的伸长率提高。在258 K下对制备态Ni-Mn-Ga-Fe合金微丝进行单程形状记忆的测试,拉伸到350 MPa后卸载到0 MPa,随后将微丝升温到奥氏体态后,应变恢复率为78.75%,而在289 K对有序化热处理态Ni-Mn-Ga-Fe合金微丝进行单程形状记忆测试,应变恢复率达到100%。在126 MPa和240 MPa下分别对有序化热处理态三元Ni-Mn-Ga合金微丝和Ni-Mn-Ga-Fe合金微丝进行恒应力拉伸,两种微丝双程形状恢复能力均接近100%,但Ni-Mn-Ga-Fe合金微丝在发生形变时的弹性应变储能略高于Ni-Mn-Ga合金微丝。Fe的加入使得到的合金微丝的力学性能高于传统三元形状记忆合金微丝;制备态下和热处理态的Ni-Mn-Ga-Fe合金微丝的马氏体相变温度较Ni-Mn-Ga合金微丝分别提高6.0 K和11.5 K,热滞分别降低6.7 K和1.5 K。

关键词:形状记忆合金;Ni-Mn-Ga铁磁合金微丝;马氏体相变;形状记忆效应

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000436

中图分类号: O731;O782;TG139.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0182-10

Abstract: The shape memory effect of alloy microwire with Fe replacing Ga based on Ni-Mn-Ga alloy microwire was analyzed. Ni-Mn-Ga-Fe alloy was prepared by vacuum tungsten arc melting furnace and the parent alloy was prepared by a high vacuum precision melt drawing equipment. The effects of Fe doping on the phase, the martensite transition behavior, and shape memory effect were studied by EDS, DSC, XRD and DMA. The results show that the Ni-Mn-Ga-Fe alloy microwire shows the mixed phase of tetragonal martensite phase and face-centered cubic austenitic phase. The step ordering heat treatment was used for the microwire. The microwire was treated by step-by-step step ordering heat treatment, the ordered heat treatment can effectively reduce the internal defects of the microwires, release the internal stress, refine the internal grains of the microwire, shrink the lattice volume, improve the compactness of the microwire, and make the martensite twin interface more straight and easier to move, and improve the elongation of the microwire. The one-way shape memory test of the prepared Ni-Mn-Ga-Fe alloy microwires is carried out at 258 K, after stretching to 350 MPa and unloading to 0 MPa. The strain recovery rate is 78.75% after the microwires are heated to the austenite state. The one-way shape memory test of the ordered heat-treated Ni-Mn-Ga-Fe alloy microwires is carried out at 289 K, and the strain recovery rate reaches 100%. The ordered heat-treated ternary Ni-Mn-Ga alloy microwire and Ni-Mn-Ga-

Fe alloy microwire are stretched under constant stress at 126 MPa and 240 MPa, respectively. The two-way shape recovery ability of the two microwires can reach almost 100%, but the phase transition width of the alloy microwire during deformation, namely the elastic strain energy storage is more than that of the ternary alloy microwire. The addition of Fe makes the mechanical properties of the alloy microwires higher than that of the traditional ternary shape memory alloy microwire; compared with Ni-Mn-Ga alloy microwires, the martensitic transformation temperatures of Ni-Mn-Ga-Fe alloy microwires in as-prepared and heat-treated states increase by 6.0 K and 11.5 K respectively, and the thermal hysteresis decreases by 6.7 K and 1.5 K respectively. In practical applications, Ni-Mn-Ga-Fe shape memory alloy may be more widely used due to its small thermal hysteresis, high martensitic transformation temperature and large strain recovery rate.

Key words: shape memory alloy; Ni-Mn-Ga ferromagnetic alloy microwire; martensitic transition; shape memory effect

材料的形状记忆效应(shape memory effect, SME)最早走入人们的视野是美国海军机械研究所的 Buchler 博士研究小组发现的 Ti-Ni 合金^[1]。这种合金在降温变形后升温又恢复母相形状,在应力、温度等外驱动力下都可以发生马氏体相变^[2]。目前,形状记忆合金按其产生原因,可分为磁控和温控两类^[2]。而智能材料 Ni-Mn-Ga 合金兼具磁控和温控于一体成为一种新型记忆合金材料^[2]。

研究发现,对于传统形状记忆合金(shape memory alloys, SMAs)在发生形状记忆效应时需加热到母相状态,再冷却恢复到马氏体状态,在发生形状记忆时依赖于温度的改变^[3],化学计量比 Ni₂MnGa 常表现为马氏体相变温度(martensite transition temperature, MT)较低、本征脆性较大、响应频率较慢等缺点^[1-2],近年来在记忆合金中加入铁磁性元素,获得铁磁形状记忆合金(ferromagnetic shape memory alloy, FSMAs)作为新型智能形状记忆合金引起了很多关注,铁磁形状记忆合金微丝不仅具有热弹性马氏体相变还兼具铁磁性,加入第四元素可以细化晶粒、降低材料脆性、提升 MT 温度、降低相变滞后,使其应用更为广泛^[4]。在三元合金可加入 Fe^[5], Cu^[6], Ti(Co)^[7], Zr^[7], Nd^[8]等第四元素改善合金的马氏体相变温度及力学性能,如形状记忆性能^[9]。由于单晶实验难度较大、成本较高,故近年来以多晶合金研究为主,在考虑到减小样品尺寸可获得可观的小尺寸效应,与此同时进入研究者视野的材料有薄膜、微丝等^[10]。实验发现,铁磁合金微丝在温度循环过程中表现为热弹性马氏体相变,且相变温度与 Ni₂MnGa 相比变化明显提高,约 91 K^[10],是一种温控敏感的材料^[11],与此同时,表现出良好的形状记忆恢复能力,在对微丝施加应力时,Fe 元素的加入使得微丝的脆性减弱,发现马氏体相变温度向高温方向移动,施加的应力越大越能清晰可见应变与应力的关系^[11]。

综上,本工作着重研究在 Ni₂MnGa 合金中加入铁磁性 Fe,采用熔体抽拉技术制备成微丝,研究 Fe 对掺杂前后微丝马氏体相变行为和形状记忆效应的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料的制备及微丝的热处理

本工作在化学计量比 Ni₂MnGa 合金基础上,研究掺杂 Fe 元素后对合金微丝马氏体相变行为和形状记忆效应的影响。实验材料采用的是高纯度的金属元素 Ni, Mn, Ga, Fe(纯度 ≥ 99.98%),按照 Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₁Fe₄的比例将金属元素放入真空磁控钨极电弧炉中,在氩气的保护下熔炼合金,多次翻转,确保得到混合均匀的母合金锭;将得到的合金锭切割处理后,投放到熔体抽拉装置中,加热感应线圈使金属加热至熔融状态,调整步进杆,由高速旋转的金属轮盘与熔融柱体相切后得到金属微丝。冷却后可以很明显地观察到,微丝截面不是一个正圆,而是一种呈现“D”型半圆的截面,这是由于微丝一端优先接触轮盘快速冷凝形成的。选取尺寸均匀的微丝进行有序化热处理,将由于快速冷凝而无法扩散的晶体结构的原子能够扩散并占据正确点阵位置,释放内应力,增强合金微丝的有序化程度,使合金微丝的成分更加均匀。合金微丝采取步进式有序化热处理工艺:将微丝抽真空密封后加热到 993 K 后保温 2 h 降温到 953 K,在此温度下保温 10 h 后降温到 723 K 保温 20 h,升/降温速率 7 K/min,继而随炉冷却。

1.2 实验方法

采用场发射扫描电子显微镜(SEM-Helios Nano-lab600i)观测热处理前后微丝微观结构的变化,当电子轰击时,反射的电子光束不同,呈现出不一样微丝的图像来分析样品表面微观的组织变化以及拉伸断口的形貌^[12];采用 SEM 自带的 EDS 能谱分析微丝成分;

采用X射线衍射仪(XRD)在室温下利用CuK α 辐射,确认微丝的相结构;用差示扫描量热仪(TA DSC Q200)分析及确定马氏体相变行为^[13],在测试Fe元素掺杂前后微丝相变温度时以速率为5 K/min对微丝进行升温、降温、保温,并记录微丝升温、降温过程中发生马氏体相变行为的主要参数,确认发生马氏体相变的温度后计算相变焓($\Delta H_{\text{cooling}}$, $\Delta H_{\text{heating}}$)^[14]。采用Q800动态机械分析仪(DMA Q800)对样品进行形状记忆效应测试,由于微丝在制备过程中会出现凹陷、瑞利波等缺陷,所以在拉伸的过程中微丝极易由于遇到缺陷而导致产生微丝裂纹的可能性,为确保实验的顺利进行,选取质地均匀、长度为2 mm的样品在薄膜拉伸夹具上测试,振荡频率和应变振幅分别是1 Hz和 5×10^{-4} 。在低于马氏体相变温度下对微丝进行单程形状记忆测试,测试前对微丝施加预加载荷约0.01 N使微丝处于拉直状态,将微丝加热到350 K完全奥氏体化,然后降温至实验温度(M_s 以下),保温5 min进行加载、卸载,每次卸载完毕都将微丝再次加热到350 K保温12 min退火,并同时记录加热过程中应变的恢复。实验参数:加、卸载速率分别为0.02 N/min和0.04 N/min,升/降温速率为5 K/min,载荷大小根据不同状态

微丝的强度进行选取。双程形状记忆效应(two-way shape memory effect, TWSME)是在高于马氏体逆相变以上350 K保温5 min,降温至低温保温5 min,再将微丝升温至350 K,实现多应力下的循环。测试温区的选取是依据每根微丝的相变温度,升/降温速率分别为5 K/min,载荷大小根据不同状态微丝的强度进行选取。

2 结果与分析

2.1 微丝的结构

热处理后微丝的SEM微观形貌图如图1所示,选取质地均匀且无明显缺陷的微丝。如图1(a)所示,直径约为30 μm ,直径均匀,外表面平滑,无明显缺陷,这与热处理后Ni-Mn-Ga微丝相同,说明随Fe元素含量的增加,没有对微丝的宏观形貌产生影响,选取如图截面,可以在微丝表面观测到Ni-Mn-Ga和Ni-Mn-Ga-Fe晶粒尺寸分布如图1(b)插图,在SEM图下选取面积相同的Ni-Mn-Ga和Ni-Mn-Ga-Fe微丝截面计算已知面积内晶粒个数,利用单位面积晶粒数来确定晶粒度,观察到微丝自由凝固的晶粒,三元合金微丝

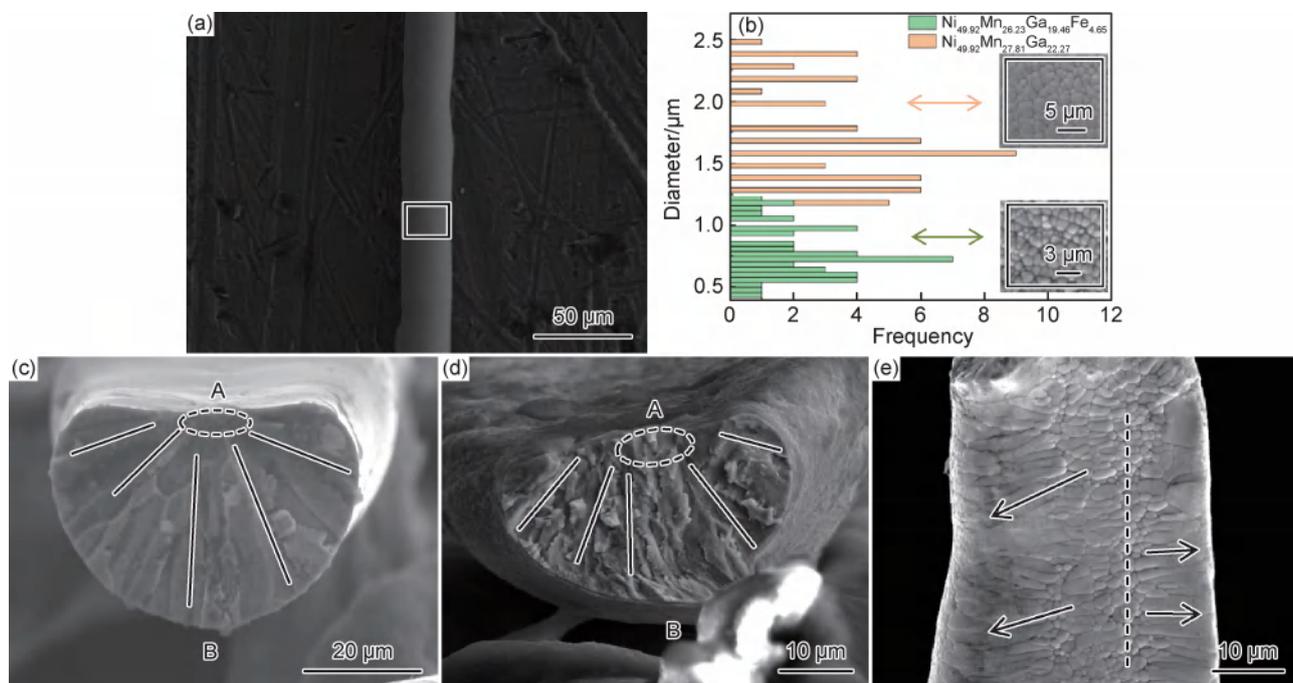


图1 有序化热处理微丝的SEM图

(a)Ni-Mn-Ga-Fe微丝;(b)三元和四元微丝晶粒尺寸分布;(c)Ni-Mn-Ga微丝断裂截面;

(d)Ni-Mn-Ga-Fe微丝断裂截面;(e)微丝平表面柱状晶生长趋势

Fig. 1 SEM images of microwires with ordered heat treatment

(a)Ni-Mn-Ga-Fe microwires;(b)grain size distribution of ternary and quaternary microwires;

(c)fracture cross section of Ni-Mn-Ga microwires;(d)fracture cross section of Ni-Mn-Ga-Fe microwires;

(e)growth trend of columnar crystals on the flat surface of the microwire

晶粒尺寸集中在 1.3~2.5 μm 之间,对比发现掺杂 Fe 元素后微丝晶粒的尺寸小于 1.2 μm,Fe 元素的加入可以细化晶粒,增加密度,缩短位错移动距离,增加材料的强度,减小晶粒各向异性,使变形更加均匀,减小了变形过程中大程度集中引起的微裂纹,因此,较三元合金微丝来说四元合金微丝力学性能更加优异。

图 1(c),(d) 分别是 Ni-Mn-Ga 微丝和 Ni-Mn-Ga-Fe 微丝的截面图,两幅图可以直观地看出微丝切面并不是一个标准的正圆,而是由平表面 A 和圆表面 B 组

成的“D”型结构,这是由于微丝在熔体抽拉装置中 A 侧优先接触轮盘快速冷凝形成的半圆形结构,在圆表面可以看到图 1(b)的晶粒,平表面则是由柱状晶组成,见图 1(e),结合图 1(c)~(e)可知,熔融态金属在平表面上会优先形成核点(图 1(c),(d)红色区域),随着金属与轮盘的不断接触,以该点为中心,晶粒向外发散(图 1(c),(e)黄线方向),从平表面向圆表面晶粒生长^[15]。

为了进一步分析微丝结构,对微丝进行 EDS 和 XRD 分析。对两种微丝的成分分析结果见表 1。

表 1 两种合金微丝成分 EDS 分析

Table 1 EDS analysis of the two alloy microwires components

Sample	Atom fraction%				<i>e/a</i>
	Ni	Mn	Ga	Fe	
Prepared Ni-Mn-Ga microwire	49.92	27.81	22.27		7.6068
Ordered heat-treated Ni-Mn-Ga microwire	51.73	26.97	21.30		7.6999
Prepared Ni-Mn-Ga-Fe microwire	49.92	26.23	19.46	4.39	7.7631
Ordered heat-treated Ni-Mn-Ga-Fe microwire	49.33	24.89	21.13	4.65	7.6812

合金微丝中电子浓度 *e/a*(式中:%为原子分数)如下:

对于 Ni-Mn-Ga 合金微丝:

$$e/a = \frac{Ni\% \times 10 + Mn\% \times 7 + Ga\% \times 3}{100} \quad (1)$$

对于 Ni-Mn-Ga-Fe 合金微丝:

$$e/a = \frac{Ni\% \times 10 + Mn\% \times 7 + Ga\% \times 3 + Fe\% \times 8}{100} \quad (2)$$

价电子浓度的变化是影响马氏体相变温度的关键因素之一。通过计算发现,Fe 含量的增加对合金微丝的电子浓度影响很明显^[16],有序化热处理后的微丝的电子浓度升高,化学计量比 Ni₂MnGa 的电子浓度为 7.50,本次实验的 Ni-Mn-Ga 微丝在热处理前后的电子浓度平均值在 7.60~7.70 之间,Ni-Mn-Ga-Fe 微丝

的电子浓度平均值在 7.68~7.76 之间,这是由于加入 Fe 元素后合金在制备过程中,Fe 元素的原子自由度高于其他元素,占据的晶格比重较大,电子浓度 *e/a* 与马氏体相变温度密不可分^[17-20],这是基于电子结构能带理论得到的,*e/a* 增大,MT 温度也会随着增大。

图 2 分别为制备态和有序化热处理的 Ni-Mn-Ga 和 Ni-Mn-Ga-Fe 微丝的 XRD 图谱。结果显示室温下制备态三元合金微丝表现为 5M 马氏体相结构,主峰为 (220)_M 和 (022)_M,在有序化热处理后劈裂为 (220)_M 和 (202)_M,表现为 7M 马氏体结构,即三元合金微丝无论在制备态下还是热处理态下均表现为马氏体结构,室温下制备态掺杂 Fe 元素后合金微丝为奥氏体相,主峰 (202)_A 在有序化热处理后劈裂为 (220)_M 和 (022)_M 两个峰值,表现为 5M 马氏体和少量奥氏体并

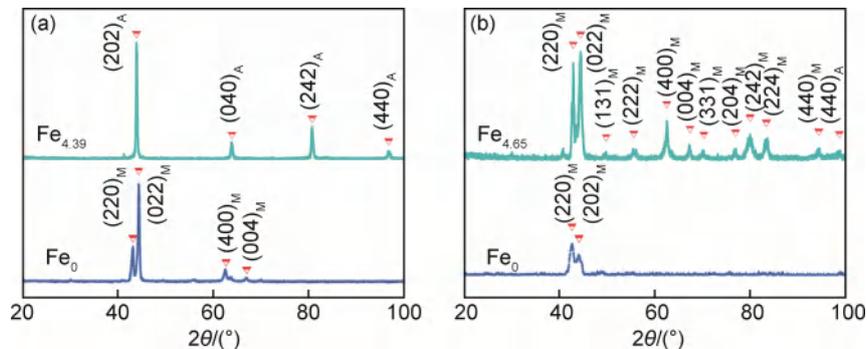


图 2 微丝 XRD 图谱

(a)制备态微丝 Fe 含量为 4.39% 和 0%;(b)有序化热处理微丝 Fe 含量为 4.65% 和 0%

Fig. 2 XRD pattern of microwires

(a)Fe contents of the prepared microwires are 4.39% and 0%;(b)Fe contents of ordered heat-treated microwires are 4.65% and 0%

存的结构,这说明Fe元素含量的增加,Ni-Mn-Ga-Fe微丝的马氏体相变温度较化学计量比为 Ni_2MnGa 微丝(202 K)^[21]提高了约68 K;同时随着Fe含量的增加,Fe原子占据Ga位,使得晶胞体积收缩,增加了马氏体相稳定性。

2.2 Fe对微丝马氏体相变的影响

图3为合金微丝对DSC测试加热和冷却时的曲线,图3(a),(b)分别是制备态和有序化热处理态三元合金微丝相变曲线,图3(c),(d)分别为制备态有序化热处理态微丝的相变曲线。由图可知,母相和马氏体相变和逆相变时只有一组峰值,很明显表现为一步热弹性相变,且微丝成分均匀。吸热峰表现为凹峰是马氏体向奥氏体的相变,放热峰是奥氏体向马氏体的相变,表现为凸峰。用切线法标记马氏体相变和逆相变温度得到 M_s 、 M_f 、 M_p (峰值温度)、 A_s 、 A_f 、 A_p (峰值温度),相变滞后 $A_p - M_p$,列于表2中。

对比图3(a),(c),第四元素Fe的加入会提高微丝的制备态 M_s ^[22]约6 K,相变滞后减小约6.4 K,对比图3(b),(d),有序化热处理态 M_s 提高约11.5 K,相变滞后减小约1.4 K,在此过程产生的一级相变产物是(5M)马氏体,对于三元Ni-Mn-Ga合金微丝,从高温

冷却过程直接到奥氏体的5M马氏体转变,四元合金微丝室温下表现为奥氏体状态,发现掺杂Fe元素制备态的相变温度比未掺杂Fe元素的相变温度改变趋势略平缓^[18-19],在合金制备中,逐渐加入Fe元素,Fe原子代替Ga改变了原有的原子占比,合金微丝的自由电子数目增加、电子浓度发生变化、晶胞体积缩小, M_s 升高;对比图3(a)和图3(b),图3(c)和图3(d)发现微丝在有序化热处理后较制备态 M_s 明显升高,三元和四元合金微丝有序化热处理态较制备态 M_s 提高约27.7 K和32.2 K。说明在有序化热处理后原子间隙缩小,排列有序,结构更加稳定。

图3还显示出马氏体相变滞后这一现象,Fe元素加入降低了相变滞后,产生这一现象的原因一般认为在应力增加时,马氏体和母相间的孪晶界移动产生摩擦、缺陷、驱动力弹性能等产生了不可逆的能量损耗^[19-20]。马氏体和奥氏体母相间的几何兼容性直接影响马氏体相变滞后和相变可恢复性,奥氏体表现出高温相,马氏体表现出低温相,两相在转变时由于晶界移动会有部分能量的产生,由低温相马氏体转变为高温相奥氏体时,也会有部分能量的产生,这样就产生了相变滞后这一现象^[16]。

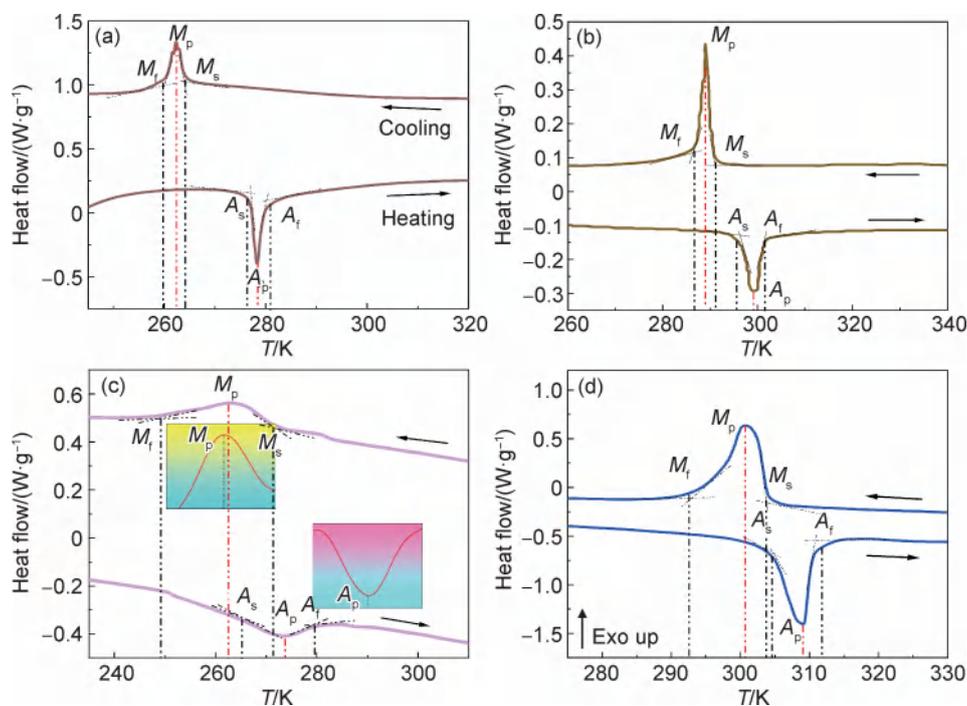


图3 合金微丝DSC曲线图

(a)制备态 $\text{Ni}_{49.92}\text{Mn}_{27.81}\text{Ga}_{22.27}$ 微丝;(b)有序化热处理 $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 微丝;(c)制备态 $\text{Ni}_{49.92}\text{Mn}_{26.23}\text{Ga}_{19.46}\text{Fe}_{4.39}$ 微丝;
(d)有序化热处理 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝

Fig. 3 DSC curves of alloy microwires

(a)prepared $\text{Ni}_{49.92}\text{Mn}_{27.81}\text{Ga}_{22.27}$ microwires;(b)ordered heat-treated $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ microwires;
(c)prepared $\text{Ni}_{49.92}\text{Mn}_{26.23}\text{Ga}_{19.46}\text{Fe}_{4.39}$ microwires;(d)ordered heat-treated $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ microwires

根据图 3 吸收峰和放热峰计算焓变 ΔH , 列于表 2 中, 结果符合 Chernenko^[18] 的分析, 即随着 Fe 的加入, 相变焓越大, 在 Ni-Mn-Ga 合金中相变焓的变化与 MT 温度有关, 即合金的相变温度越高,

相变过程的焓变就越大, 反之焓变就越小。有序化热处理后 Ni_{49.92}Mn_{26.23}Ga_{19.46}Fe_{4.65} 微丝为母相和马氏体相并存, M_s 略高于室温, 故马氏体应为第二类马氏体。

表 2 微丝相变温度

Table 2 Microwires phase transition temperature

Alloy	A_s/K	A_f/K	A_p/K	M_s/K	M_f/K	M_p/K	$A_p - M_p/K$	$\Delta H_{cooling}/(J \cdot g^{-1})$	$\Delta H_{heating}/(J \cdot g^{-1})$
Prepared Ni _{49.92} Mn _{27.81} Ga _{22.27} microwire	276.0	280.7	278.2	264.4	259.3	262.3	15.9	1.65	1.38
Ordered heat-treated Ni _{51.73} Mn _{26.97} Ga _{21.30} microwire	294.9	301.8	298.8	291.1	286.5	289.0	9.8	1.71	2.65
Prepared Ni _{49.92} Mn _{26.23} Ga _{19.46} Fe _{4.39} microwire	265.5	278.1	270.9	270.4	250.0	261.4	9.5	2.13	2.05
Ordered heat-treated Ni _{49.33} Mn _{24.89} Ga _{21.13} Fe _{4.65} microwire	304.9	311.8	309.2	302.6	293.4	300.8	8.4	6.33	5.80

2.3 形状记忆效应

单程形状记忆效应 (org-way shape memory effect, OWSME) 是指合金微丝在不施加外加应力的情况下, 微丝在较低温度变形, 加热后恢复原来的形状^[23]。图 4 是制备态和有序化热处理态对 Ni-Mn-Ga-Fe 合金微丝在马氏体状态下的拉伸及卸载曲线, 微丝最初处于马氏体相, 对微丝进行拉伸加载, 然后将微丝卸载到 0 MPa, 在无应力下升温到奥氏体状态, 显示出多变体孪晶马氏体相发生马氏体逆相变的过程, 这是由于奥氏体具有较高对称性以及较低马氏体对称性, 在两相进行可逆转变时, 对微丝施加应力, 由于马氏体的变体方向与应变方向不同, 会使马氏体在某些方向择优长大, 形成去孪晶马氏体, 此时发现宏观上有

较大的应变。在卸载后应力部分恢复, 宏观上仍为去孪晶马氏体; 在升高温度过程中, 由于逆相变要求马氏体恢复到母相奥氏体状态的温度应高于 M_s , 此时理论上应变可完全恢复^[11], 但是由于实验过程中的不可控因素, 会产生不可逆缺陷, 会有部分应变不恢复。

掺杂 Fe 元素后的合金微丝在相变过程中的产物是 5M 马氏体, 晶体的短轴 (c 轴) 在奥氏体坐标系下的方向是 $\langle 001 \rangle$, 当短轴和微丝的晶轴排列方向近似相同时, 微丝的短轴增加时微丝沿轴向收缩; 当 c 轴和微丝的径向排列方向近似时, 微丝的短轴增加, 微丝沿轴向拉伸, 所以微丝形状记忆效应可用应变表示。有序化热处理可以使马氏体变体重新取向, 微丝在高温奥氏体状态下降温变形成低温马氏体状态, 如图 4 所示,

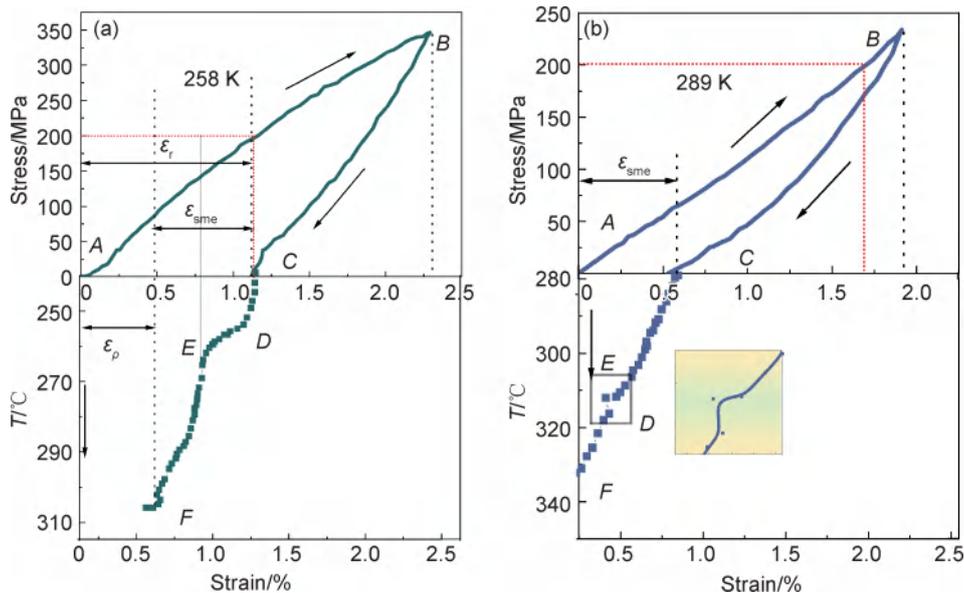


图 4 微丝的拉伸曲线和形状恢复过程

(a) 制备态微丝 Ni_{49.92}Mn_{26.23}Ga_{19.46}Fe_{4.39}; (b) 有序化热处理态微丝 Ni_{49.33}Mn_{24.89}Ga_{21.13}Fe_{4.65}

Fig. 4 Tensile curves of microwires and shape recovery process

(a) prepared Ni_{49.92}Mn_{26.23}Ga_{19.46}Fe_{4.39} microwires; (b) ordered heat-treated Ni_{49.33}Mn_{24.89}Ga_{21.13}Fe_{4.65} microwires

在发生单程形状记忆效应时,可以分为以下几部分:A处表示为微丝初始的状态为马氏体状态,将微丝拉伸后到B点,在此过程微丝会被拉伸为自适应式马氏体,晶界发生运动,此刻对微丝卸载,由于在卸载过程中晶界产生的运动不可逆,此刻在卸载完成后微丝弹性恢复到C点,只有部分恢复,此刻可以近似认为晶体的短轴排列方向和微丝的晶轴方向以及径向方向基本相同,但在拉伸的过程之中晶胞的长轴会被拉长使变成不规则椭圆,晶胞拉伸,应变增加,从D开始微丝发生逆相变直到E点结束,直到微丝变成奥氏体状态。

图4(a)为制备态 $\text{Ni}_{44.92}\text{Mn}_{22.63}\text{Ga}_{19.46}\text{Fe}_{4.39}$ 微丝在 258 K 下的单程形状记忆拉伸曲线,由图可知,微丝在 A-B 段拉伸到 350 MPa,预应变为 2.29%,B-C 段将微丝卸载到 0 MPa,残余应变(ϵ_r)为 1.12%,弹性可恢复应变为 1.17%,发现此时在 C-D 段微丝升温后,由图像可观测到,此刻虽然微丝卸载到 0 MPa,但是温度没有达到奥氏体相即应变未恢复,D-E 段马氏体向奥氏体的逆相变过程,相变应变恢复 0.35%,E-F 段退火到 342 K 释放应力,恢复应变(ϵ_p)为 0.43%,在 0 MPa 对制备态微丝升温到奥氏体态后,微丝发生可形状记忆应变 ϵ_{sme} 为 0.63%,应变恢复率为 78.75%。

图4(b)为有序化热处理态 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝在 289 K 下的单程形状记忆拉伸曲线,将 A-B 段拉伸到 235 MPa,应变为 1.91%,B-C 段卸载到 0 MPa,残余应变为 0.55%,弹性可恢复应变为 1.36%,在 C-D 段对微丝升温后,发现热处理后的微丝的残余应变立即恢复,应变恢复 0.35%,D-F 段恢复为 0.20%,发现升温后应变恢复率达到 100%。

随着应力增加,微丝发生一定形变,形成部分去孪晶马氏体,释放应力后升高温度,发现在制备态和有序化热处理态微丝的应变恢复率不同,这说明两种状态下形变过程中马氏体变体择优取向数量不同,制备态和有序化热处理态的恢复率不同说明微丝在形变过程中马氏体重新取向只有少部分是择优取向,并不是完全随机取向;此外,在制备态和热处理态的处理图中均发现在 C-E 段的曲线并不是一段圆滑的曲线,而是呈现拐点的曲线,这是由于马氏体相变是在一定温度内形成,在 0 MPa 对微丝恒应力升温时,有马氏体向奥氏体发生转变,在发生马氏体相变时,马氏体体积膨胀引起未转变的奥氏体稳定化,此时会有少量未转变的奥氏体被留存下来,呈现出图中具有拐点的曲线。从图4(a),(b)发现,在有序化热处理后微丝施加的最大应力不同,如图4中红色部分,当对微丝均施加 200 MPa 应力时,制备态 $\text{Ni}_{44.92}\text{Mn}_{22.63}\text{Ga}_{19.46}\text{Fe}_{4.39}$ 微丝能达到应变为 1.10%,有序化热处理 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}$

$\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝应变为 1.68%,由于有序化热处理后微丝有序性提高,所以微丝所能达到的总应变升高。表2数据显示微丝的相变点也在升高, M_s 由 270.4 K 升高到 302.6 K, A_s 由 265.5 K 升高到 304.9 K,这是由于增加微丝的应力时,孪晶界移动相对变强,此刻对于卸载后的残余应变减小,由 1.12% 降低到 0.53%,图中数据结果证明热处理后微丝的恢复率升高。综上所述,升高温度、增加应力都可以提高微丝的单程形状记忆效应,与制备态相比,热处理态的单程形状记忆效应更好。

双程形状记忆效应需对微丝进行一定训练后才能得到,对微丝施加恒定的应力后,对微丝不断地升温和降温进行训练,使合金微丝在低温变形,加热后可恢复原状^[23-24]。实验数据见图5,在热机械训练中获得双程形状记忆效应,训练后在微丝的内部马氏体变形会得到一定的内应力,在应力场的作用下,降温时会形成去孪晶马氏体,升高温度后发生逆向变,微丝的应变消失恢复到母相。图5(a),(b)分别是有序化热处理后在 126 MPa 下的 $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 微丝和 240 MPa 下 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝的双程形状记忆拉伸曲线,相变温度在图中已标出,从实验结果还发现,双程形状记忆不仅描绘了热滞性还诠释了 MT 的可逆性这一特征^[23]。热处理态 $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 在 126 MPa 下可恢复应变和热处理态 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 在 240 MPa 下的可恢复应变率均为 100%,但在热处理后 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝总应变(1.687%)较未掺杂(1.667%)略有增加,这说明在添加 Fe 元素后, $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝的双程形变能力较 $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 微丝有所提高。

在添加 Fe 元素后,根据热循环曲线显示 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝的相变滞后($\Delta T = A_s - M_s$)较 $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 微丝减小,根据图1(b)微丝的晶粒尺寸分布能得到添加 Fe 元素后微丝的致密度提高,晶界面移动能力较弱,在微丝进行马氏体相变时储存的形变能增加,即经有序化热处理后的 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝储存的形变能大于 $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 储存的形变能,在微丝进行逆相变时,这部分能量用于提供相变驱动力,所以相变滞后降低;在对微丝热循环过程中,释放微丝在拉伸过程中的应力残余应变减小,在一定应力下微丝发生马氏体相变就越完全, $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝的形状记忆效果更好,这说明铁磁合金微丝的形变能力高于传统形状记忆合金;根据图5中标注的相变切线得到的相变温度数据可知,添加第四元素 Fe 元素后微丝的 A_s 和 M_s 较三元微丝明显增加,这与 DSC 测试结果吻

合;当达到微丝的相变温度后变形迅速,当微丝进行了恒定应力热循环后,发现训练过程中使长轴方向的马氏体逐渐累积,在对微丝卸载时,热处理后的 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝保留的应变大于 $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 微丝,因此当微丝由马氏体向奥氏

体转变时, $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 微丝所需的能量较多,也证明了微丝在有序化热处理后 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 的力学性能较 $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 好,在应力热循环下,相同应力下可移动的马氏体数量增加,形状记忆效应增强。

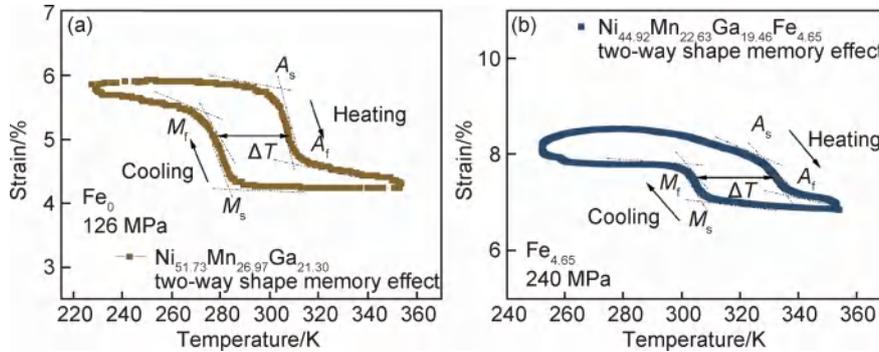


图 5 有序化热处理态微丝的双程热-机械循环曲线

(a) Fe 含量为 0%; (b) Fe 含量为 4.65%

Fig. 5 Two-way thermo-mechanical cycle curves of ordered heat-treated microwire

(a) Fe content is 0%; (b) Fe content is 4.65%

在对微丝进行有序化热处理后发现,随着温度的改变微丝的力学性能会相应的变化,材料的微观结构受温度影响很大,见图 5(b),通过曲线的转折处的切线确定各应力下温度,绘制了马氏体相变的初始应力和最终应力随温度的变化曲线(图 6),用 Clausius-Clapeyron 表示^[25]:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta H_\sigma}{\epsilon T_0} \quad (3)$$

其线性斜率 $d\sigma/dT$ 如图所示,表示应力随温度的改变。各相变温度与拉伸应力的关系可拟合为:

热处理态 $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 微丝:

$$\sigma_{M_s} = 24.27 \times (T - 289)$$

$$\sigma_{M_f} = 32.4 \times (T - 287)$$

$$\sigma_{A_s} = 30.17 \times (T - 296)$$

$$\sigma_{A_f} = 26.01 \times (T - 298) \quad (4)$$

热处理态 $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝:

$$\sigma_{M_s} = 14.46 \times (T - 299)$$

$$\sigma_{M_f} = 16.25 \times (T - 296)$$

$$\sigma_{A_s} = 11.42 \times (T - 305)$$

$$\sigma_{A_f} = 10.76 \times (T - 308) \quad (5)$$

其中温度与应力曲线斜率 M_f 和 A_s 基本相同, M_s 和 A_f 基本相同,但是两两互不平行。根据图 6 的曲线所示,相变温度和外加应力为线性关系,对比图 6(a), (b) 的图像发现,三元合金微丝的 M_f 和 A_s 随着应力的增加,两者差距越来越小,四元合金微丝差距则变大;此外,两种微丝的 M_f 和 A_f 随着应力增加两者的差距均越来越大。相变滞后为 $|M_s - A_f|$ 的差值,如图所示,三元合金微丝的相变滞后大于四元合金微丝,即三元微

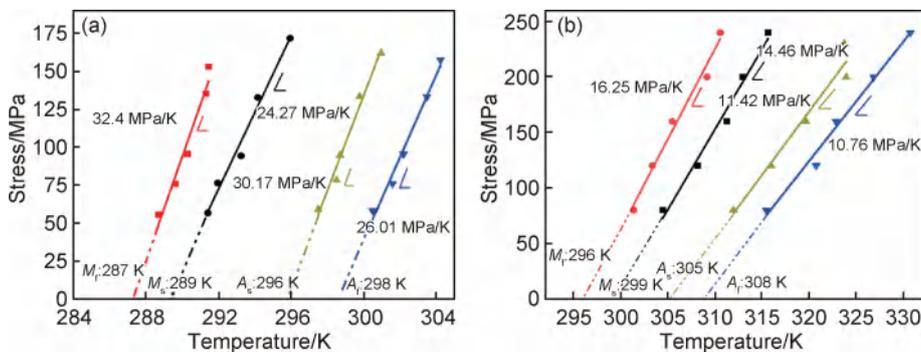


图 6 有序化热处理态微丝应力-温度曲线

(a) $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ 微丝; (b) $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ 微丝

Fig. 6 Stress-temperature diagram of ordered heat-treated microwire

(a) $\text{Ni}_{51.73}\text{Mn}_{26.97}\text{Ga}_{21.30}$ microwires; (b) $\text{Ni}_{49.33}\text{Mn}_{24.89}\text{Ga}_{21.13}\text{Fe}_{4.65}$ microwires

丝在发生马氏体相变的时候需要的驱动力要大于四元微丝,这说明Fe元素的加入降低了微丝的滞后,提高了微丝的力学性能,产生这种现象的原因一方面是由于四元合金微丝在发生马氏体相变时晶界面的移动等损失的能量较少,另一方面是如图5所示当应力增加时,四元合金微丝内部储存的形变势能高于三元微丝,使得在微丝逆相变时提供的驱动力大于三元合金微丝,此外根据图像显示,微丝的相变宽度 $|M_s - M_f|$, $|A_f - A_s|$,均随着应力增加而增加,在一次循环内,降温过程中,需克服弹性形变势能变形为马氏体,相变宽度变大;升温过程中,晶界移动所需能量增加,弹性势能随应力增加,相变宽度变大;图像还显示,有序化热处理态 $Ni_{49.33}Mn_{24.89}Ga_{21.13}Fe_{4.65}$ 微丝的斜率均小于有序化热处理态 $Ni_{51.73}Mn_{26.97}Ga_{21.30}$ 微丝的斜率,在升高温度时,由于微丝内原子的热运动以及发生MT时晶界面的移动,晶体会出现位错,这极大地降低了微丝形变的阻力,微丝的延展性增加,四元合金微丝更易被拉伸形成应变;在对微丝增加温度时,三元合金微丝能达到的最大应力低于Fe元素加入后的合金微丝,这是因为升高温度时微丝的强度下降,脆性增加,微丝内部原子热运动增强,晶体内部应力分布变得不均匀,会导致晶格缺陷扩展。

根据形状记忆合金的输出功公式: $W = \epsilon * \sigma$, 计算出 $Ni_{51.73}Mn_{26.97}Ga_{21.30}$ 微丝和 $Ni_{49.33}Mn_{24.89}Ga_{21.13}Fe_{4.65}$ 微丝的输出功,绘制了图7微丝在有序化热处理态的输出功与应力的曲线,当微丝的输出功相同时, $Ni_{49.33}Mn_{24.89}Ga_{21.13}Fe_{4.65}$ 微丝的拉伸应力大于 $Ni_{51.73}Mn_{26.97}Ga_{21.30}$ 微丝,综合得出,Fe元素的加入使得Ni-Mn-Ga合金微丝的力学性能变强。

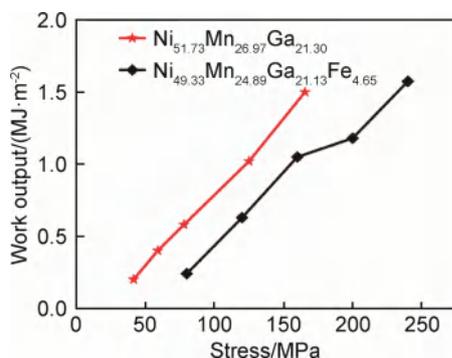


图7 有序化热处理微丝的输出功和拉伸应力关系

Fig. 7 Relationship between output work and tensile stress of ordered heat-treated microwires

3 结论

(1) Fe元素加入传统形状记忆合金后可以减小合

金微丝晶粒尺寸,降低材料的脆性,将化学计量比 Ni_2MnGa 合金的马氏体相变温度提高约68 K。

(2) 掺杂后的合金微丝在制备态和有序化热处理态马氏体相变温度较未掺杂升高约6 K和11.5 K;有序化热处理态提高了原子的有序度、释放内应力,较制备态马氏体相变温度有所提高。

(3) 制备态 $Ni_{44.92}Mn_{22.63}Ga_{19.46}Fe_{4.39}$ 微丝的单程形状记忆效应加载到258 K时应变2.29%,卸载后微丝形状记忆恢复率为78.75%,有序化热处理态 $Ni_{49.33}Mn_{24.89}Ga_{21.13}Fe_{4.65}$ 微丝的单程形状记忆效应在289 K的恢复率达到100%。

(4) 在热机械循环中,掺杂Fe元素前后的微丝均可在加热时恢复高温相形状,冷却时又能恢复低温相形状,其本质主要来自热弹性马氏体相变的可逆性;Fe元素加入后的微丝热滞低于 $Ni_{51.73}Mn_{26.97}Ga_{21.30}$ 合金微丝,制备态和有序化热处理态热滞分别降低约6.7 K和1.5 K,表现出良好的力学性能。

参考文献

- [1] IWASAKI K, HASIGUTI R R. Effect of preannealings on the temperature spectra of internal friction and shear modulus of Ti-51Ni[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1987, 28(5):363-367.
- [2] 鲁友均,宋迪,苗常青. 温控形状记忆合金的驱动响应模型[J]. 中国机械工程,2023,34(2):157-163.
LU Y J, SONG D, MIAO C Q. An actuating response model of temperature-controlled SMA actuators[J]. China Mechanical Engineering, 2023, 34(2): 157-163.
- [3] 郝林,陈子雄. 形状记忆合金板双向形状记忆效应训练[J]. 机械设计与制造工程,2022,51(10):59-64.
HAO L, CHEN Z X. Training of a shape memory alloy plate with two-way shape memory effect[J]. Machine Design and Manufacturing Engineering, 2022, 51(10): 59-64.
- [4] 卞兴宇,薛立军. 铁磁形状记忆合金(FSMA)智能复合材料力学性能仿真与探讨[J]. 材料科学与工程学报, 2022, 40(3): 441-447.
BIAN X Y, XUE L J. Explore and simulation of ferromagnetic shape memory alloy intelligent composite[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2022, 40(3): 441-447.
- [5] 刘艳芬,张学习,沈红先,等. $Ni_{50.1}Mn_{24.1}Ga_{20.3}Fe_{5.5}$ 形状记忆合金多晶纤维的双程形状记忆效应[J]. 材料工程, 2021, 49(3): 41-47.
LIU Y F, ZHANG X X, SHEN H X, et al. Two-way shape memory effect of $Ni_{50.1}Mn_{24.1}Ga_{20.3}Fe_{5.5}$ shape memory alloy polycrystalline fiber[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(3): 41-47.
- [6] GUO J P, WEI Z Y, SHEN Y, et al. Low-temperature superelasticity and elastocaloric effect in textured Ni-Mn-Ga-Cu shape memory alloys[J]. Scripta Materialia, 2020, 185(4): 56-60.
- [7] 熊承阳,屈文涛,李岩. 铅基形状记忆合金的研究进展[J]. 材料

- 热处理学报, 2022, 43(5): 1-9.
- XIONG C Y, QU W T, LI Y. Research progress of Zr-based shape memory alloys [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2022, 43(5): 1-9.
- [8] SOFRONIE M, POPESCU B, ENCULESCU M, et al. Processing effects on the martensitic transformation and related properties in the $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Nd}_2\text{Ga}_{25}$ ferromagnetic shape memory alloy [J]. Nanomaterials, 2022, 12(20): 3667.
- [9] 杨一俏, 赵骧. Cu 元素掺杂对 MnNiInCoCu 合金相变滞后的影响 [J]. 热加工工艺, 2023, 52(6): 59-61.
- YANG Y Q, ZHAO X. Effect of Cu element doping on hysteresis of phase transformation of MnNiInCo based alloy [J]. Hot Working Technology, 2023, 52(6): 59-61.
- [10] 刘艳芬. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$ 形状记忆合金纤维的相变行为及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- LIU Y F. Transformation behavior and properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$ shape memory alloy microwires [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [11] 辛燕, 柴亮. Fe 对 Ni-Mn-Ga 形状记忆合金相变和力学性能的影响 [J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(8): 1027-1033.
- XIN Y, CHAI L. Effect of Fe addition on the martensitic transformation behavior and mechanical properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35(8): 1027-1033.
- [12] 凌妍, 钟娇丽, 唐晓山, 等. 扫描电子显微镜的工作原理及应用 [J]. 山东化工, 2018, 47(9): 78-79.
- LING Y, ZHONG J L, TANG X S, et al. The principle and application of scanning electron microscope [J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(9): 78-79.
- [13] SONG G Z, ZHANG D. Study of martensitic transformation temperatures of ferromagnetic shape memory NiMnGa alloys [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 2559(364): 537-541.
- [14] 钱明芳. Ni-Mn-Ga 记忆合金纤维组织结构及热驱动/磁热特性 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- QIAN M F. Investigation of the microstructure, thermal-induced and magnetocaloric characteristics in Ni-Mn-Ga microwires [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [15] TIAN X H, SUI J H, ZHANG X, et al. Grain size effect on martensitic transformation, mechanical and magnetic properties of Ni-Mn-Ga alloy fabricated by spark plasma sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 514(11): 210-213.
- [16] BARABASH I R, BARABASH M O, POPOV D, et al. Multi-scale twin hierarchy in NiMnGa shape memory alloys with Fe and Cu [J]. Acta Materialia, 2015, 87(1): 344-349.
- [17] 刘艳芬, 刘晓华, 马霖, 等. 有序化热处理对 Ni-Mn-Ga-Fe 形状记忆纤维的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(4): 749-757.
- LIU Y F, LIU X H, MA L, et al. Effect of chemical ordering annealing on Ni-Mn-Ga-Fe shape memory microwires [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(4): 749-757.
- [18] 杨昌平, 徐莉莎, 颜君波, 等. Ni-Mn 基 Heusler 合金马氏体相变温度与电子密度的关系 [J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42(7): 684-689.
- YANG C P, XU L S, YAN J B, et al. The relationship between MT temperature and electron density of Ni-Mn based heusler alloys [J]. Scientia Sinica Physica, Mechanica and Astronomica, 2012, 42(7): 684-689.
- [19] 段静芳, 张泽玉, 王东, 等. 具有一级磁相变的不同系列 NiMnGa 合金其电子浓度对相变温度的影响 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(4): 405-408.
- DUAN J F, ZHANG Z Y, WANG D, et al. Electron concentration dependence of transformation temperature in different NiMnGa alloys with first order magnetic transition [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(4): 405-408.
- [20] 付晓爽, 辛燕. Ni-Mn-Ga-Sn 高温形状记忆合金的微观组织和马氏体相变 [J]. 中国金属通报, 2022(1): 73-75.
- FU X S, XIN Y. Microstructure and martensitic transformation of Ni-Mn-Ga-Sn high temperature shape memory alloy [J]. China Metal Bulletin, 2022(1): 73-75.
- [21] WIRTH S, LEIHTE-JASPER A, VASIL'EV A. N, et al. Structural and magnetic properties of Ni_2MnGa [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Material, 1997, 167(1/2): 7-11.
- [22] 杨水源. NiMnGa 基高温形状记忆合金的复相组织韧化及记忆特性的研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- YANG S Y. Shape memory effects and biphasic toughness of NiMnGa-based high-temperature shape-memory alloys [D]. Xiamen: Xiamen University, 2008.
- [23] 游素琴. 铁磁形状记忆合金 NiMnGa 的应变和磁焓变 [D]. 重庆: 重庆师范大学, 2009.
- YOU S Q. The strain and magnetic entropy change of ferromagnetic shape memory alloy NiMnGa [D]. Chongqing: Chongqing Normal University, 2009.
- [24] 沈善初, 杨海波. 形状记忆合金的特性、本质及其应用 [J]. 上海金属, 1982, 4(1): 66-73.
- [25] BROWN O L I. The Clausius-Clapeyron equation [J]. Journal of Chemical Education, 1951, 28(8): 428.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51701099); 黑龙江省自然科学基金(LH2019E091); 2022 年黑龙江省省属本科高校基本科研业务费面上项目(145209133); 2020 年度黑龙江省省属本科高校基本科研业务费青年创新人才项目(135509218)

收稿日期: 2023-07-04; 修订日期: 2023-12-13

通讯作者: 刘艳芬(1977—), 女, 教授, 博士, 研究方向: 磁性超晶格及形状记忆合金基本性能, 联系地址: 黑龙江省齐齐哈尔市建华区文化大街 42 号齐齐哈尔大学物理系(161006), E-mail: lxlyf_0@163.com

(本文责编: 齐书涵)

引用格式: 闫时建, 郭锦, 同阳, 等. 碳布用于锂离子电池三维一体化柔性正极的可行性研究[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 192-198.
YAN Shijian, GUO Jin, TONG Yang, et al. Feasibility study of carbon cloth for 3D integrated flexible cathode of lithium-ion battery[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 192-198.

碳布用于锂离子电池三维一体化柔性 正极的可行性研究

Feasibility study of carbon cloth for 3D integrated
flexible cathode of lithium-ion battery

闫时建¹, 郭锦¹, 同阳¹, 今西诚之^{2*}

(1 太原科技大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;
2 三重大学 材料化学系, 津市 514-8507, 日本)

YAN Shijian¹, GUO Jin¹, TONG Yang¹, IMANISHI Nobuyuki^{2*}

(1 School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of
Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2 Department of
Chemistry for Materials, Mie University, Tsu 514-8507, Japan)

摘要: 研究碳纤维编织布用于锂离子电池三维一体化正极的可行性, 对三种经过热处理碳布的石墨化程度进行定性分析和定量计算。以锂金属作为对电极, 石墨化的碳布电极在 0.1~0.5 V 的电压下首次放电比容量分别为 83.6, 94.5 mAh·g⁻¹ 和 115.2 mAh·g⁻¹, 经过 50 周次循环充放电后比容量分别为 55.0, 80.0 mAh·g⁻¹ 和 88.0 mAh·g⁻¹ 左右。将石墨化的碳布负载 LiFePO₄ 后, 电极的首次放电比容量分别为 73.2, 109.5 mAh·g⁻¹ 和 130.2 mAh·g⁻¹。对于石墨化程度为 76.02% 的碳布, 经过 50 周次循环充放电后比容量稳定在 90.0 mAh·g⁻¹ 左右, 综合电化学性能较好, 更适合用于锂离子电池的一体化柔性正极。通过建立 LiFePO₄ 颗粒与碳纤维之间相互作用的力学模型, 探讨一体化正极的力学性能、电学性能和电化学性能之间的关系。将碳布用于锂离子电池一体化正极, 可以简化锂离子电池的常规生产过程, 革新其生产方式。

关键词: 锂离子电池; 碳布; 石墨化程度; 三维一体化柔性正极; 导电性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000451

中图分类号: TM910.4; O646.54 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)03-0192-07

Abstract: The carbon cloths made of carbon fiber as 3D integrated cathode for lithium-ion batterie were studied. The graphitization degree of three types of carbon cloths after heat treatment were qualitatively analyzed and quantitatively calculated. Using lithium metal as the counter electrode, the graphitized carbon cloth electrodes show first discharge specific capacities of 83.6, 94.5 mAh·g⁻¹ and 115.2 mAh·g⁻¹ under 0.1-0.5 V, respectively. After 50 cycles, the specific capacities of carbon cloth electrodes remain 55.0, 80.0 mAh·g⁻¹ and 88.0 mAh·g⁻¹. With LiFePO₄-loaded graphitized carbon cloths as cathodes, the initial discharge specific capacities of electrodes are 73.2, 109.5 mAh·g⁻¹ and 130.2 mAh·g⁻¹, respectively. The carbon cloth whose graphitization degree is 76.02% shows stable specific capacity of about 90.0 mAh·g⁻¹ after 50 cycles, and shows better comprehensive performances. This carbon cloth is more suitable for the integrated flexible cathode of lithium-ion batteries. By establishing the mechanical model of the interaction between LiFePO₄ particles and carbon fiber, the relationship between mechanical, electrical and electrochemical properties of the integrated cathode were discussed. Using carbon cloth as an integrated cathode for lithium-ion batteries can simplify the conventional production process and innovate its production process.

Key words: lithium-ion battery; carbon cloth; graphitization degree; 3D integrated flexible cathode; conductivity

锂离子电池一体化柔性电极是负载有活性物质的导电柔性自支撑电极^[1],如碳基材料、MXene、聚合物、纤维和金属基复合材料可以满足要求,而其中的碳基材料,由于具有良好的电化学性能^[2-4],在制备一体化柔性电极方面吸引了广泛关注。例如,Zhang等^[5]将单一NiCo₂S₄纳米颗粒通过简单的水热方法修饰的碳纤维作为电池正极,其中三维碳纤维骨架构建的高导电性碳网为电子和离子提供了大量的传输通道,显著提高了电池的容量保持率和循环稳定性。

碳布可以在具有良好导电性的同时具有良好的机械柔性^[6-7]。Lee团队^[8]以碳布为集流体,将纳米尺寸的LiFePO₄和Li₄Ti₅O₁₂分别与柔性的二维氧化还原石墨烯混合,通过辊压黏附到碳布上,制得柔性的正极与负极,当弯曲半径为10 mm,反复弯曲1000次,电池仍能保持稳定的开路电压。但是,迄今为止,鲜有将碳布用于锂离子电池的电极之前,对碳布的力学性能进行详细研究的报道,而且在多数情况下碳布用于负极^[9]。

用于一体化正极的碳布,其碳纤维理想的形貌应该是粗糙多孔,使碳纤维与活性物质微粒充分接触并能承载尽可能多的活性物质。目前文献报道的碳纤维形貌处理方法主要是强酸浸泡腐蚀^[10-11],许健等^[12]研究了表面处理对碳纤维基 β -PbO₂电极性能的影响,认为表面处理能够显著改善碳纤维的表面粗糙度和化学活性,热空气氧化温度为400 °C时,碳纤维表面的化学活性最高;热空气氧化和液相氧化双重氧化发现,碳纤维表面的化学活性进一步提高,表面的沟槽和凹坑更为明显,经此表面处理条件后制备的碳纤维电极界面电阻率最低,为 $6.19 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$,由此说明不同表面处理条件能够极大地影响碳纤维电极材料界面结合性能,从而影响碳纤维基 β -PbO₂电极材料的导电性能和电化学性能。

本工作将单一物质LiFePO₄(LFP),通过电泳沉积到碳布中,不另外添加导电剂和黏结剂而制成三维一体化正极。该方法无需锂电池制作过程中的混料、制浆、涂布和辊压等环节,提高了生产效率,简化了传统生产工艺。该方法将复杂工艺简化^[13-14],首先对碳布的石墨化程度进行选择,进而研究与活性物质颗粒的相互作用,优化碳纤维的形貌,为一体化正极满足力学、电学和电化学性能的综合要求提供了新思路。

1 实验材料与方法

采用日本东丽公司的三种碳布,在氩气保护下,

在2800 °C恒温4 h,进行石墨化处理,三种经过热处理的碳布样品分别标注为CC3(钓鱼竿用碳布系列,型号T1100GC),CC(航空散热用碳布系列,型号TCF)和H0(燃料电池用碳布系列,型号TGP-H-60)。

采用CuK α 1辐照,步长0.02°,扫描范围5°~90°,对三类样品做X射线衍射,所用设备为X'Pert Pro Super型X射线衍射仪。二极管激光发射器发出的波长为532 nm,对三类样品做拉曼光谱测试,所用设备为Renishaw inVia型激光共聚焦显微拉曼光谱仪。

为了研究碳布本身的性能,以 ϕ 12 mm的碳布为正极片,锂金属为负极,体积比为1:1:1的乙烯碳酸酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合液为溶剂,浓度为1 mol/L的LiPF₆为溶质的电解液,在手套箱中组装CR2032型扣式电池。充放电测试的电压范围设置为0.005~3.0 V,循环伏安测试的电压范围设置为0.005~3.0 V且扫描速率设置为0.1 mV/s。所用材料:锂金属片,规格 ϕ 15.8×2.2 mm,天津中能有限公司;电解液,科路得新能源科技有限公司;隔膜,规格 ϕ 19 mm,美国Celgard公司。所用设备: SUPER1220型超级净化手套箱, CT2001A型Land电池测试系统, HI660E型电化学工作站。

采用电泳专利技术^[15],以异丙醇为电泳液,碳布为阴极,石墨为阳极,将粒度在微米级以下的LFP粉末以质量浓度1%分散到异丙醇中,超声振荡40 min,在100 V的直流电压下电沉积5 min,将LFP沉积到碳布中。所用材料:LFP,深圳市科晶智达科技有限公司;异丙醇,纯度99.5%,国药集团化学试剂有限公司出品。所用设备为GS-3型实验直流电源。将负载有LFP的碳布晾干后,作为正极组装CR2032型扣式电池,充放电测试的电压范围设置为2.8~4.1 V,交流阻抗谱的频率范围为0.1 Hz~100 kHz,振幅为5 mV。

对三类样品进行维氏硬度测试。正四棱锥体压头,以5.0 N大小的作用力压入试样表面,保持10 s后,卸除载荷,测量试样表面压痕对角线长度。所用设备:HV-1000型显微维氏硬度计,Hitachi S-4800型扫描电镜。

2 结果与分析

2.1 碳布的石墨化程度计算

经过高温石墨化处理的CC3, CC和H0三种碳布的X射线衍射图和石墨的标准X射线衍射图如图1所示,(002)晶面出现衍射峰值的位置分别为26.28°,

26.32°和26.49°。根据布拉格公式 $2d\sin\theta=\lambda$,式中: θ 为衍射角的半值; λ 为X射线的波长,可以计算出(002)晶面的间距 $d_{(002)}$,再根据Franklin模型以及Mering和Marie修正后的公式(1)计算石墨化程度 g 。

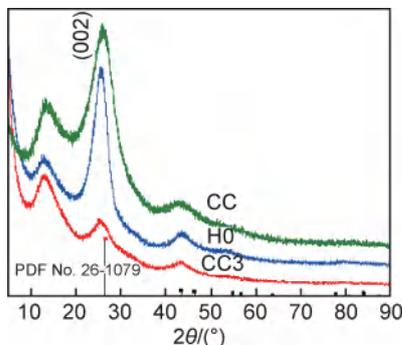


图1 碳布CC3,CC和H0的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of CC3,CC and H0 carbon cloths

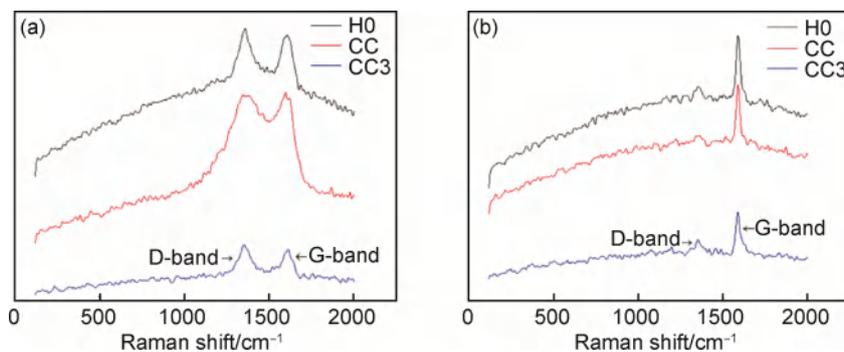


图2 碳布CC3,CC和H0热处理前(a)后(b)的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of CC3,CC and H0 carbon cloths before(a) and after(b) heat treating

2.3 仅以碳布为电极时的放电-充电性能

分别以碳布CC3,CC和H0为电极的电池首次放电-充电曲线如图3(a),(b)所示,首次放电比容量分别为83.6,94.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和115.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,可以看到曲线上存在0.1~0.5 V的电压平台。在0~10 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 区间内,放电曲线发生向上升起又向下降落的形态。这是因为在放电的初始阶段,锂离子更容易插入原子排列较为松散的电极非晶炭中,形成锂离子在非晶炭中的无序固溶体,从而提高了正极电势以及正负极之间的电势差;在放电的后续阶段,锂离子开始逐渐插入电极石墨晶体中,形成有序固溶体 LiC_6 ,从而降低正极电势以及正负极之间的电势差^[18]。因此,碳布的石墨化程度越高,在放电的初始阶段正极电势增加得越少。这里,对于碳布H0,在放电的初始阶段正极电势增加得最少,对于CC则增加得较多,CC3增加得最多,如图3(a),(b)所示。

分别以碳布CC3,CC和H0为电极的电池循环伏安曲线如图3(c)所示。氧化峰和还原峰之间的电势

$$g = \frac{0.3440 - d_{(002)}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\% \quad (1)$$

式中:0.3354 nm是理想石墨晶体的(002)晶面的间距;0.3440 nm是完全非石墨化炭的(002)晶面的间距,可计算得到CC3,CC和H0的石墨化程度 g 分别为60.47%,76.02%和91.60%。

2.2 碳布石墨化程度的拉曼光谱分析

CC3,CC和H0三种碳布热处理前、后的拉曼光谱如图2所示。D峰($\approx 1360 \text{ cm}^{-1}$)反映的是无序排列碳原子的数量,G峰($\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$)反映的则是发生 sp^2 电子轨道杂化从而形成石墨的有序排列的原子的数量。在热处理前三种碳布中这两类碳原子都大量存在,但是在热处理后无序碳原子的数量都大为下降,这证明了高温石墨化的有效性。三类样品石墨化程度的差异可能是由于原料和生产方法的不同^[16-17]。

差,对于CC3,CC和H0分别为0.413,0.348 V和0.289 V,分别以 ΔV_{CC3} , ΔV_{CC} 和 ΔV_{H0} 表示。这些差值都很小,表明电池的极化都很小,对于H0则极化更小,正如文献[5]所阐述的,这是由于H0碳纤维骨架构建的高导电性碳网为电子和锂离子提供了更通畅的传输通道。

以碳布CC3,CC和H0为电极的电池在0.1 C倍率(电流强度分别为0.372,0.408 mA和0.290 mA)下前50周次的循环稳定性曲线如图3(d)所示,经过50周次循环充放电后比容量分别稳定在55.0,80.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和88.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。可见,三个样品的放电比容量都是先下降后上升,而在30周次后,波动均趋于平稳,恢复到最初的情形,即H0的比容量最高,CC3的比容量最低。但CC的总体波动性比H0小且在数值上与H0很接近,这可能与CC力学性能较高、不易破碎所导致的电阻稳定性较好有关。

石墨导体的石墨化程度越高,晶体化程度就越高,碳原子形成的正电性的周期性就越好,来自锂原

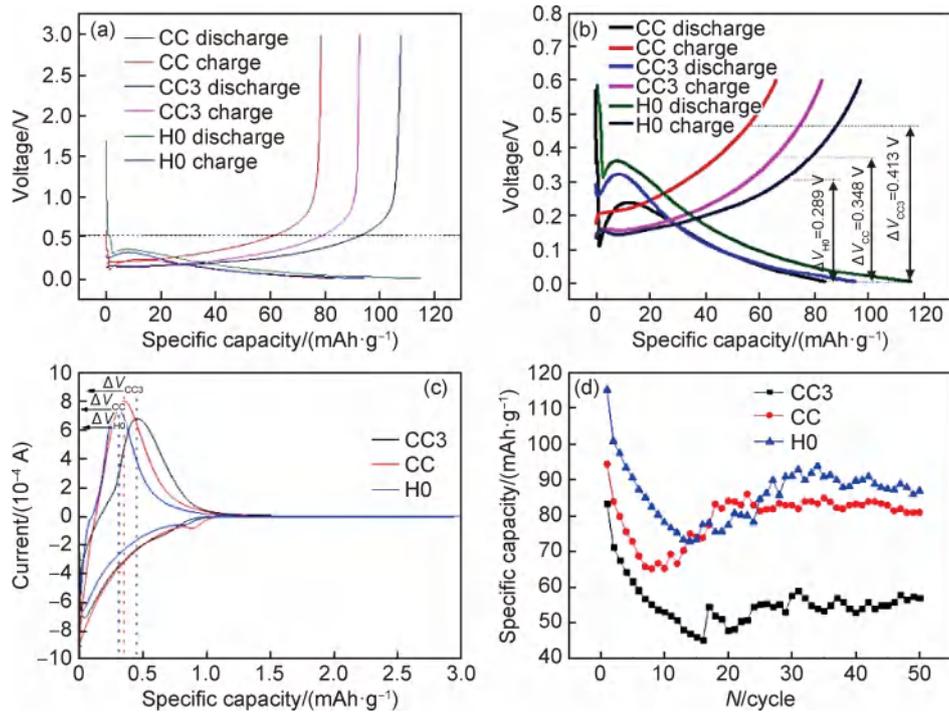


图 3 以碳布 CC3,CC 和 H0 为电极的电池首次放电-充电曲线(a),(b),循环伏安曲线(c)和 0.1 C 倍率下的循环稳定性曲线(d)

Fig. 3 The first discharge-charge curves(a),(b),CV curves(c) and cycling performance at current rate of 0.1 C(d) of CC3,CC and H0 as electrodes

子的 Bloch 电子运动时受到的电阻就越小^[19],就会有更多的锂离子和电子参与充放电,电池的电化学性能就越好。可见这几种石墨化程度不同的碳布,非周期性排列的碳原子对周期性势场的干扰都明显存在,当碳布既是正极集流体又是正极活性物质的时候,电化学性能有所差别,碳布 H0 的综合电化学性能要稍好一些。

以上研究证明,石墨化程度不同的碳布,当负极为锂金属时,在 0.1~0.5 V 的充放电电压下各具有一定的电容量。

2.4 以碳布负载 LFP 的一体化电极在组装电池前的形貌

图 4 是经过电沉积,碳布 CC 上负载 LFP 的扫描电镜图和相应的 EDS 能谱,由于 LFP 与碳布结合的牢固性尚好,且碳布起到了导电剂的作用,所以观察之前没有对样品喷金或喷碳。照片中,粒度较大的 LFP 与碳纤维附着不紧密,颜色发亮,导电性不好;粒度较小的 LFP 与碳纤维附着紧密,颜色发暗,导电性良好。用称重法测得 LFP 与碳布的质量比大约为 1.2:1,且三种碳布差别不明显。

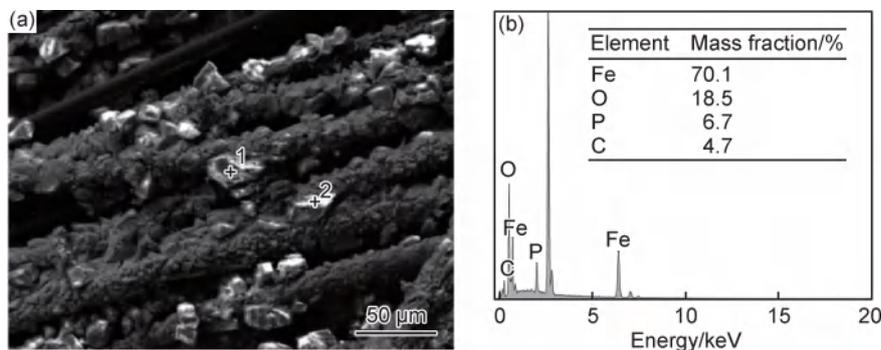


图 4 负载有 LFP 的碳布 CC 的 SEM 图(a)和对应于图(a)中 1 的 EDS 图谱(b)

Fig. 4 SEM image(a) and EDS spectra corresponding to position 1(b) of carbon cloth CC loaded with LFP

2.5 以碳布负载 LFP 作为一体化电极时的充放电性能

分别以负载 LFP 的碳布 CC3,CC 和 H0 为一体化电极的电池首次放电-充电曲线如图 5(a)所示,对应

CC3+LFP,H0+LFP 和 CC+LFP 的放电比容量分别为 73.2,109.5 mAh·g⁻¹和 130.2 mAh·g⁻¹。以三类负载 LFP 的碳布 CC3,CC 和 H0 为一体化电极的电池

在 0.1 C 倍率(电流强度分别为 0.018, 0.021 mA 和 0.038 mA)下前 50 周次的循环稳定性曲线如图 5(b)所示, CC+LFP 经过 50 周次循环充放电后比容量稳定在 $90.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, CC+LFP 的放电比容量始终超越 H0+LFP 并在数值上趋于稳定。

图 5(c) 是三个样品在 0.1 C 一次充放电活化后的交流阻抗谱。高频区半圆在 Z' 轴上的截距代表电解液电阻(R_s), 中频区半圆在 Z' 轴上的截距表示电荷转移阻抗(R_{ct}), R_{ct} 可以认为是锂离子穿过 SEI 膜的阻抗以及电荷在电极和电解液之间的界面转移阻抗之和, 低频区的直线与锂离子在电极活性物质粒子和电解

液之间的界面上的扩散过程有关, 代表 Warburg 阻抗(Z_w), 如图 5(c) 中的等效电路模型所示, 其中引入了常相位元件 CPE 代表界面双电层电容。可见三个样品中 CC+LFP 的电荷转移阻抗最小。

图 5(d) 为三个样品的循环伏安曲线。三个样品在 3.3~3.5 V 左右均有两个对称的氧化还原峰, CC 峰形尖锐具有更大的电流且具有更完好的对称性, 氧化峰电压为 3.511 V, 还原峰电压为 3.328 V, 氧化还原峰之间的电位差为 0.183 V, 在三个样品中为最小, 说明 CC+LFP 的充放电可逆性最好, 且极化最小, 与图 5(a) 反映的情形吻合。

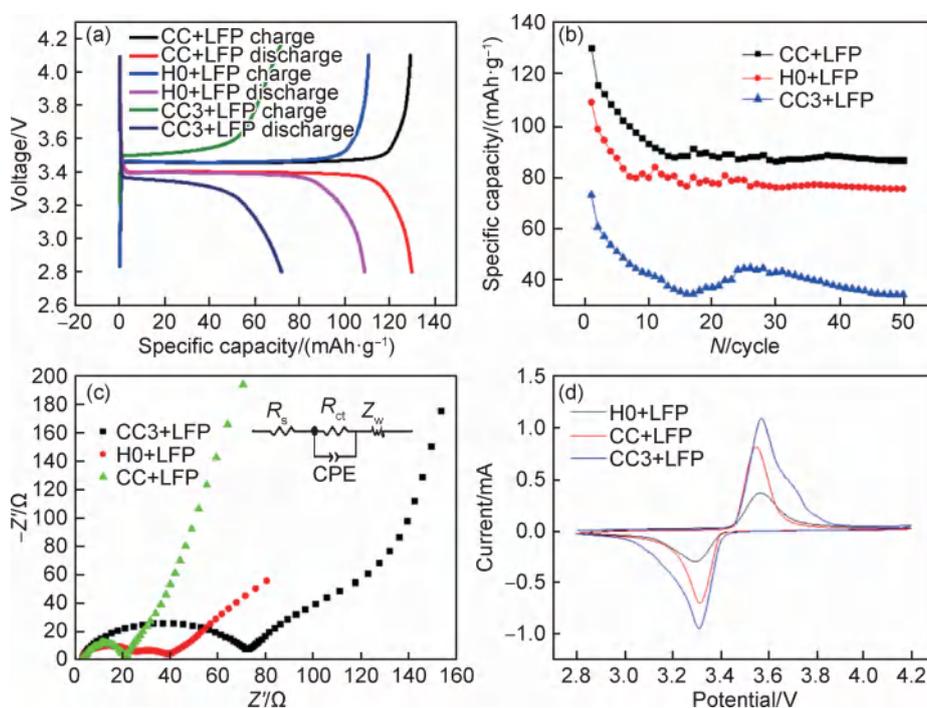


图 5 分别以负载 LFP 的碳布 CC3, CC 和 H0 为电极的电池首次放电-充电曲线(a), 0.1 C 倍率下的循环稳定性曲线(b), 交流阻抗谱(c)和循环伏安曲线(d)

Fig. 5 The first discharge-charge curves(a), cycling performance at current rate of 0.1 C(b), AC impedance spectra(c), and CV curves(d) of carbon cloths CC3, CC and H0 loaded LFP as electrodes, respectively

可见, 这几种石墨化程度不同的碳布, 负载 LFP 作为一体化电极时, 相应的电池在电化学性能上差别明显, CC+LFP 的性能最优。

2.6 碳纤维机械变形对电化学性能影响的机理分析

对碳布所做维氏硬度的压痕(碳纤维被斩断)在扫描电镜下观察, H0, CC 和 CC3 菱形压痕对角线长度分别为 0.72, 0.45 mm 和 0.23 mm, 如图 6(a-1)~(c-1)所示。可见随石墨化程度的增加, 硬度随之下降。

在装配电池的过程中, 因为碳布受到压力, 沉积在碳布中的 LFP 颗粒对碳纤维产生抗力。由于碳布 CC3 具有较高的硬度, 其碳纤维在 LFP 颗粒的机械抗力下仅发生如图 6(c-2) 所示的弹性变形, 在碳纤维和

LFP 颗粒之间只发生点接触, 从而导致电阻较高。然而, 由于碳布 CC 具有较低的硬度, 其碳纤维在 LFP 颗粒的机械抗力下将发生如图 6(b-2) 所示的塑性变形, 碳纤维和 LFP 颗粒发生面接触, 导致电阻较低, 从而使较多的锂离子参与到充放电过程中来。碳布 H0 具有很低的硬度, 其碳纤维在 LFP 颗粒的机械抗力下将发生如图 6(a-2) 所示的破裂, 也将导致电阻和电阻不稳定性增加。因此, 作为一体化电极负载 LFP 颗粒碳布的导电性, 不但取决于碳布本身的导电性, 而且还受到碳布和活性物质颗粒之间接触方式的影响。当碳纤维硬度适中, 即有适度的柔软性时, 在装配电池时的压力作用下发生变形而与 LFP 颗粒形成

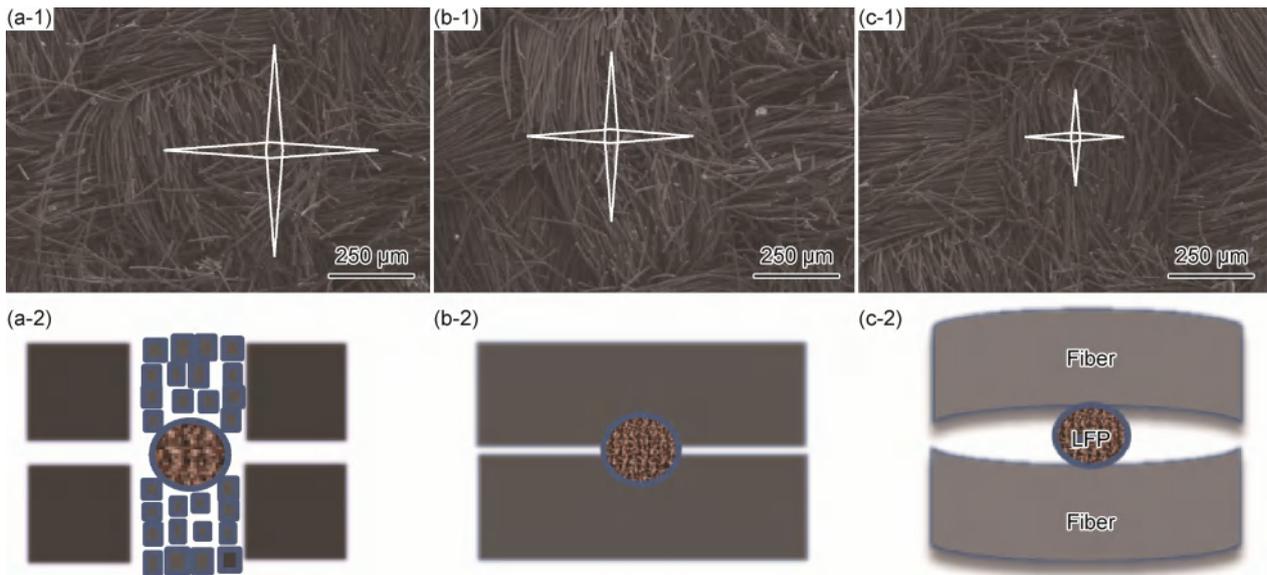


图6 碳布H0(a),CC(b)和CC3(c)上面压痕大小的扫描电镜图(1)和受到LFP颗粒机械抗力的碳纤维变形示意图(2)

Fig. 6 SEM images (1) of indentations for carbon cloth H0(a), CC(b), and CC3(c) and schematic diagrams of fiber deformation of carbon cloths under mechanical resistance of LFP particle (2)

面接触,能提高电极复合材料的导电性,进而提高电化学性能。

在锂离子电池研究领域尚未发现碳布作为集流体与活性物质颗粒之间的作用力对于复合电极导电性影响的研究文献,不过有类似的文献可以支持以上的机理分析。韩宝国等^[20]系统研究了碳纤维/水泥石复合材料的导电性与压敏性,碳纤维的受力情况与本研究很相似:在压应力的作用下,水泥颗粒和碳纤维紧密接触,类似于图6(a-2),(b-2)的情形,电阻的减小主要是由隧道导电效应所引起的,碳纤维水泥颗粒的电阻率变化率在17%~20%左右;对于纤维状导电相复合材料的导电,依据经典的“排斥理论”^[21],指出长纤维比短纤维的排斥体积大,纤维之间的搭接概率高,能够更好地改善水泥颗粒的导电特性,则更类似于图6(b-2)的情形。

现有以LFP为正极活性物质的锂离子电池制造技术,是往铝箔上涂覆“LFP+导电炭黑+黏结剂”的方式,通过LFP碳包覆、纳米化缩短扩散路径、掺杂提高电导率等手段,已经使实际比容量接近理论比容量(约170 mAh·g⁻¹),循环寿命也达到2000周次以上。而本研究制备的电池指标虽然不突出,例如首次放电比容量最高只有130.2 mAh·g⁻¹,而且在前20周次循环充放电时衰减很大,这可能是由于负载LFP的碳布导电性不理想等,但在电极结构和制备方法上存在优势,例如,碳布作为三维集流体,经过处理变得更加疏松多孔时,可以容纳LFP并对其形成机械束缚,不需要添加黏结剂;随着LFP容纳量的增加,三维电极的

体积却不增加,有利于提高电极的负载量和电池的能量密度;可以缓冲循环充放电造成的活性物质LFP的反复收缩与膨胀,避免因此造成的LFP与集流体之间的分离,延长电池的使用寿命。后续工作可以通过改变碳纤维的形貌以及LFP在碳纤维编织物中的分布方式,制备出专门用于三维一体化电极的碳纤维编织物,以期提高电化学性能指标。

3 结论

(1)负载LFP的碳布,在石墨化程度适当的条件下,可以减轻正极活性物质颗粒如LFP抗力导致的碳纤维机械变形引发的导电性下降。

(2)石墨化用作三维一体化柔性正极的集流体,可以省去导电剂和黏结剂。其制造工艺极大减少了正极辅料的使用,简化了锂离子电池的制造工艺,有可能对电池制造方式提供新思路。

(3)将碳布用于三维一体化柔性电极,可以通过碳纤维形貌改性,增加活性物质颗粒与碳纤维的接触面积,改善活性物质颗粒在碳布中的分布均匀性等手段来提高电极复合材料的导电性,从而进一步改善锂离子电池的性能。

参考文献

- [1] ZHU Y, YANG X Y, LIU T, et al. Flexible 1D batteries: recent progress and prospects[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1901961.
- [2] SHI L W, CHENG M M, ZHANG W Q, et al. Fe-doped Ni(OH)₂ nanosheets grown on carbon fiber cloths as cathode inter-

- layers for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Materials Letters*, 2021, 301: 130332.
- [3] WANG W J, QIU W L, ZHANG Y G, et al. Facile synthesis of free-standing nanorod structured ZnO@carbon nanofiber film and its application in lithium-ion battery anode[J]. *Solid State Sciences*, 2020, 109: 106430.
- [4] MA Y, ASFAW H D, EDSTROM K. A general method to fabricate free-standing electrodes: sulfonate directed synthesis and their Li^+ storage properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27: 3957-3965.
- [5] ZHANG X, ZHU L, GAO Z, et al. Decoration of carbon nanofibers with bimetal sulfides as interlayer for high performance lithium-sulfur battery[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 28: 102666.
- [6] ZHANG Y, JIAO Y D, LIAO M, et al. Carbon nanomaterials for flexible lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2017, 124: 79-88.
- [7] WEN L, LI F, CHENG H M, et al. Carbon nanotubes and graphene for flexible electrochemical energy storage: from materials to devices[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 4306-4337.
- [8] HA S H, SHIN K H, PARK H W, et al. Flexible lithium-ion batteries with high areal capacity enabled by smart conductive textiles[J]. *Small*, 2018, 14: 1703418.
- [9] SHAN X Y, ZHONG Y, HUANG L, et al. Carbon cloth supported lithiophilic carbon nanotubes@Ag skeleton for lithium anode via ultrafast Joule heating method[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2023, 27: 1391-1398.
- [10] SUKTHAP, CHIOCHAN P, CHIOCHAN P, et al. High-performance supercapacitor of functionalized carbon fiber paper with high surface ionic and bulk electronic conductivity: effect of organic functional groups[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 504-513.
- [11] MANU S S, CHIRAG M, MAUSUMI M, et al. Hydrophilic carbon cloth (chemically activated) as an electrode material for energy storage device[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2022, 47: 5949-5958.
- [12] 许健, 竺培显, 韩朝辉, 等. 表面处理对碳纤维基 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极性能的影响[J]. *材料工程*, 2018, 46(1): 125-132.
- XU J, ZHU P X, HAN Z H, et al. Effect of surface treatment on performance of $\beta\text{-PbO}_2$ electrode materials based on carbon fiber cloth[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(1): 125-132.
- [13] MOYER K, CARTER R, HANKEN T, et al. Electrophoretic deposition of LiFePO_4 onto 3-D current collectors for high areal loading battery cathodes[J]. *Materials Science and Engineering, B*, 2019, 241: 42-47.
- [14] MAZOR H, GOLODNITSKY D, BURSTEIN L, et al. Electrophoretic deposition of lithium iron phosphate cathode for thin-film 3D-microbatteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 264-272.
- [15] 同时建, 张敏刚, 郭锦. 在电极集流体上电沉积活性材料微粒的方法及装置: ZL202110164516. X[P]. 2022-03-18.
- YAN S J, ZHANG M G, GUO J. Method and device for electrodeposition of small particles of active materials on electrode current collector of lithium ion battery: ZL202110164516. X[P]. 2022-03-18.
- [16] ATTIA A A M, ANTONIOUS M S, SHOMAN M A H, et al. Processing and fundamental characterization of carbon fibers and cellulose nanocrystals derived from bagasse[J]. *Carbon Letters*, 2019, 29: 145-154.
- [17] ALVAREZ P, DIEZ N, SANTAMARIA R, et al. Novel coal-based precursors for cokes with highly oriented microstructures[J]. *Fuel*, 2017, 95: 400-406.
- [18] 薛州晴, 王子游, 张俊东, 等. LiC_6 在复合锂负极中的作用、形成和表征[J]. *新型炭材料*, 2023, 38(4): 641-658.
- XUE Z Q, WANG Z Y, ZHANG J D, et al. The role, formation and characterization of LiC_6 in composite lithium anodes[J]. *New Carbon Materials*, 2023, 38(4): 641-658.
- [19] 张福勤, 黄启忠, 黄伯云, 等. C/C复合材料石墨化度与导电性能的关系[J]. *新型炭材料*, 2001, 16(2): 45-48.
- ZHANG F Q, HUANG Q Z, HUANG B Y, et al. Effects of graphitization degree on the electrical conductivity of C/C composites[J]. *New Carbon Materials*, 2001, 16(2): 45-48.
- [20] 韩宝国, 关新春, 欧进萍, 等. 碳纤维水泥基材料导电性与压敏性的试验研究[J]. *材料科学与工艺*, 2006, 14(1): 1-4.
- HAN B G, GUAN X C, OU J P. Experimental research of electrical conductivity and pressure-sensitivity of carbon fiber reinforced cement[J]. *Materials Science & Technology*, 2006, 14(1): 1-4.
- [21] MARK W, MUSA R K. Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites[J]. *Polymer Composites*, 1997, 18(6): 711-725.
-
- 基金项目:** 中国留学基金(202108140075); 山西省自然科学基金项目(202203021222195); 山西省高等学校科技创新项目(2020L0354)
- 收稿日期:** 2023-07-11; **修订日期:** 2023-12-28
- 通讯作者:** 今西诚之(1962—), 男, 教授, 博士, 主要从事锂离子电池材料的研究, 联系地址: 日本三重县津市三重大学材料化学系(514-8507), E-mail: imanishi@chem.mie-u.ac.jp

(本文责编: 高磊)



北京航空材料研究院股份有限公司

BAIMTEC MATERIAL CO.,LTD.

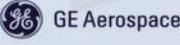
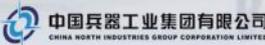
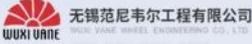
A 公司简介 about us



北京航空材料研究院股份有限公司（简称：航材股份；股票代码：688563）由中国航发北京航空材料研究院控股，是中国航空发动机集团有限公司下属航空新材料综合性上市公司。公司位于中关村高新技术园区，是一家主要从事航空、航天用部件及材料研发、生产和销售的高新技术企业，公司首批入选国资委“科改示范行动”，通过AS9100宇航质量体系认证。

公司业务面向钛合金精密铸造、橡胶与密封材料、飞机座舱透明件和高温合金母合金等领域。掌握钛合金薄壁复杂结构件精密铸造技术，承担国际知名民用航空发动机钛合金机匣以及国内大部分航空发动机用钛合金机匣等构件的研制生产；掌握橡胶密封型材、弹性元件核心技术，并进行氟醚橡胶、全氟橡胶、改性聚硫低密度密封剂、防火密封剂、导电密封剂、高强度高硬度密封剂的批生产；掌握大曲率复杂外形有机玻璃透明件的结构、外形、电磁屏蔽等功能的设计制造技术和超轻薄型无机风挡玻璃成型技术，并可批量生产。拥有完整的铸造、粉末高温合金母合金制备技术体系，生产的高温合金母合金产品批量用于在役、在研的航空发动机高/低压工作叶片、导向叶片、结构件、涡轮盘等多种关键件、重要件。

公司始终面向航空航天新材料市场需求，持续推进自主创新，逐年加大研发投入，多年来形成一批高质量成果，在多个领域完成从无到有、从有到优的跨越，有力支撑航空、航天新材料研制。“一代材料、一代装备”，公司紧密聚焦国内飞机、直升机、航空发动机领域，深度融入国际宇航产业链，成为中国航发、航空工业和赛峰、GE航空、罗罗、空客等国际知名民用航空制造企业的重要供应商。

航空飞机领域	   
航空发动机领域	     
航天领域	  
其他领域	        



《材料工程》编辑委员会

名誉主任	陈祥宝					
主任	杨 晖					
副主任	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	徐樛华	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 主 编	李兴无	陆 峰				
执行副主编	王俊丽	赵 森				
编辑部成员	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3月 第52卷 第3期

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING

(Monthly) (Since 1956)

Vol. 52 No. 3 March 2024

主 管	中国航空发动机集团有限公司	Competent Authority:	Aero Engine Corporation of China
主 办	中国航发北京航空材料研究院	Sponsor:	AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials
编辑出版	《材料工程》编辑部	Editor & Publisher:	Journal of Materials Engineering
主 编	戴圣龙	Editor-in-Chief:	DAI Shenglong
发 行	《材料工程》编辑部	Address:	P. O. Box 81-44, Beijing 100095, China
地 址	北京 81 信箱 44 分箱(100095)	Tel:	+8610-62496276
电 话	010-62496276	Fax:	+8610-62496289
传 真	010-62496289	E-mail:	matereng@biam.ac.cn
电子信箱	matereng@biam.ac.cn	Website:	http://jme.biam.ac.cn
网 址	http://jme.biam.ac.cn	Printery:	Beijing Kexin Printing Co., Ltd.
印 刷	北京科信印刷有限公司		