



1981年创刊

中文核心期刊

Scopus, CA 等数据库收录期刊

ISSN 1005-5053

CODEN HCXUFZ

航空材料学报

JOURNAL OF AERONAUTICAL MATERIALS

HANGKONG CAILIAO XUEBAO

2024年 第44卷 第2期

先进结构材料技术专刊

ISSN 1005-5053



9 771005 505241



中国航空学会
中国航发北京航空材料研究院

主办



张国庆

中国航发北京航空材料研究院一级专职总师、研究员、博士生导师。长期从事航空高性能金属结构材料及其先进制备加工技术研究工作，受聘“十四五”国家重点专项“先进结构与复合材料”专家组组长、重点新材料研发与应用重大专项实施方案编制组成员，以第一完成人获国防技术发明一等奖，享受国务院政府特殊津贴。

先进结构材料技术专刊序言

先进结构材料作为航空航天领域现代技术与产业的基础与先导，其发展是我国打破国外技术封锁和市场垄断，确保战略必争领域关键材料自主可控的重要一环。然而，与国际先进水平相比，我国航空航天结构材料的发展仍受跟踪研仿的影响，存在技术封锁严重、技术瓶颈亟待突破等挑战。面对科技领域日趋激烈的竞争局势，发展航空航天新材料、突破新技术、把脉新方向，对抢占未来国民经济和国防科技发展的先机至关重要。

随着航空航天领域科学技术的快速发展，愈加复杂严苛的服役环境对航空航天飞行器提出结构减重和寿命延长的长期战略需求，同时面向航空航天先进结构材料明确了轻质、高温、高强、持久的持续发展方向。航空航天结构材料涉及的材料体系与技术方法众多，学科跨度较大，内容较为复杂，需要持续加强科技创新与技术攻关。

本期《航空材料学报》“先进结构材料技术”专刊，刊登了航空航天新材料及新技术领域的最新研究成果，涵盖**高温合金、铝合金、钛合金、高强钢、复合材料**等材料技术及相关成形和性能评价技术。希望本专刊能为从事航空航天结构材料研究和应用的读者提供一些帮助，推动先进结构材料技术在关键装备上的应用。

最后，对推动、参与本专刊的所有作者，《航空材料学报》编辑部表示衷心的感谢！

中国航发北京航空材料研究院

张国庆

航 空 材 料 学 报

HANGKONG CAILIAO XUEBAO

双月刊 公开发行

第 44 卷 第 2 期 2024 年 4 月

目 次

综述

- 航空航天先进结构材料技术现状及发展趋势 张国庆, 滕超逸 (1)
- 涉氢环境及其对高温合金的影响: 评述——面向航空发动机潜在应用
..... 郑亮, 李周, 王旭青, 张国庆 (13)
- 航空发动机用高温合金复杂薄壁精密铸件尺寸精度控制技术的研究进展
..... 崔加裕, 汪东红, 肖程波, 疏达, 孙宝德, 官邦, 丁正一 (31)
- 难熔高熵合金研究进展 吴昊, 于佳石, 贾志强, 张龙, 陈昊 (45)
- 超高强铝合金研究进展与发展趋势 邢清源, 臧金鑫, 陈军洲, 杨守杰, 戴圣龙 (60)
- 常见结构材料低温性能研究进展 周俊键, 张学习, 钱明芳, 李爱滨, 耿林 (72)
- 航空发动机钛合金分子动力学计算技术研究进展
..... 弭光宝, 孙若晨, 吴明宇, 谭勇, 邱越海, 李培杰, 黄旭 (87)
- 航空复合材料螺旋桨叶片制造工艺研究进展 武珈羽, 杨金水, 陈丁丁, 郭书君, 尹昌平 (104)
- 提升杂环芳纶复合性能的研究进展 罗龙波, 吕钧炜, 翟文, 张殿波, 刘向阳 (117)

研究论文

- 基于 EBM 增材制造 CoNi 基高温合金组织与力学性能 李龙飞, 喻遥, 闫春雷, 冯强 (125)
- 真空粉末锻造成型 FGH95 合金的流变行为和组织演变
..... 李楠, 陈竞炜, 曲敬龙, 贾建, 盛利文, 杨树峰 (133)
- 镍基高温合金反重力铸造压力曲线设计与验证
..... 隋大山, 麻晋源, 许圆, 王迪, 董安平, 孙宝德 (143)
- 3 GPa 超高强度马氏体时效钢组织性能 耿如明, 崔永恩, 吴冰, 李岩, 王春旭, 厉勇 (151)
- 高强 TB9 钛合金次生 α 相析出行为及力学性能
..... 胡明, 邱建科, 雷晓飞, 张金虎, 董利民, 杨锐 (159)
- 传动系统用 TC4 钛合金的缺陷容限性能 陈新, 赵勇铭, 赵春玲, 叶序彬, 许巍, 何玉怀 (169)
- 一种高强钛合金疲劳裂纹扩展行为
..... 王欢, 辛社伟, 郭萍, 强菲, 张磊, 乔忠立, 赵永庆 (176)
- 热处理对激光粉末床熔融 AlSi10Mg 合金热物理性能的影响
..... 秦艳利, 贾煜琦, 张昊, 倪丁瑞, 肖伯律, 马宗义 (184)
- Al-Cu-Mg-Ag 轮毂锻件的热稳定性 雷越, 臧金鑫, 邢清源, 郝敏, 陈高红 (192)

责任编辑 徐永祥 王俊丽 高磊 齐书涵

期刊基本参数: CN 11-3159/V * 1981 * b * A4 * 200 * zh * P * ¥ 50.00 * * 18 * 2024-04

JOURNAL OF AERONAUTICAL MATERIALS

(Bimonthly)

Vol. 44 No. 2 April 2024

CONTENTS

Review

- Current status and development trend of advanced structural materials technology in aerospace field ZHANG Guoqing, TENG Chaoyi (1)
- Hydrogen-related environment and its effect on superalloys: a review—targeted for potential aero-engine application ZHENG Liang, LI Zhou, WANG Xuqing, ZHANG Guoqing (13)
- Research progress on dimensional accuracy control technologies of complex thin-walled superalloy investment castings for aero-engines CUI Jiayu, WANG Donghong, XIAO Chengbo, SHU Da, SUN Baode, GUAN Bang, DING Zhengyi (31)
- Progress of refractory high entropy alloys ... WU Hao, YU Jiashi, JIA Zhiqiang, ZHANG Long, CHEN Hao (45)
- Research progress and development tendency of ultra-high strength aluminum alloys XING Qingyuan, ZANG Jinxin, CHEN Junzhou, YANG Shoujie, DAI Shenglong (60)
- Research progress on low-temperature properties of common structural materials ZHOU Junjian, ZHANG Xuexi, QIAN Mingfang, LI Aibin, GENG Lin (72)
- Research progress of molecular dynamic calculation on titanium alloys for aero-engine MI Guangbao, SUN Ruochen, WU Mingyu, TAN Yong, QIU Yuehai, LI Peijie, HUANG Xu (87)
- Research progress in manufacturing technology of aviation composite propeller blade WU Jiayu, YANG Jinshui, CHEN Dingding, GUO Shujun, YIN Changping (104)
- Advancement in enhancing composite performance of heterocyclic aramid fibers LUO Longbo, LYU Junwei, ZHAI Wen, ZHANG Dianbo, LIU Xiangyang (117)

Research Paper

- Microstructures and mechanical properties of AMed CoNi-base superalloy based on EBM LI Longfei, YU Yao, YAN Chunlei, FENG Qiang (125)
- Flow behavior and microstructure evolution of FGH95 alloy formed by vacuum powder forging LI Nan, CHEN Jingwei, QU Jinglong, JIA Jian, SHENG Liwen, YANG Shufeng (133)
- Design and verification of pressure curve for anti-gravity casting of nickel-base superalloy SUI Dashan, MA Jinyuan, XU Yuan, WANG Di, DONG Anping, SUN Baode (143)
- Characteristics of microstructures and mechanical properties of 3 GPa ultrahigh strength maraging steel GENG Rumeng, CUI Yongen, WU Bing, LI Yan, WANG Chunxu, LI Yong (151)
- Precipitation behavior of secondary α phase and mechanical properties of high strength TB9 titanium alloy HU Ming, QIU Jianke, LEI Xiaofei, ZHANG Jinhui, DONG Limin, YANG Rui (159)
- Flaw tolerance performance of TC4 alloy used in transmission system CHEN Xin, ZHAO Yongming, ZHAO Chunling, YE Xubin, XU Wei, HE Yuhuai (169)
- Fatigue crack propagation behavior of high strength titanium alloy WANG Huan, XIN Shewei, GUO Ping, QIANG Fei, ZHANG Lei, QIAO Zhongli, ZHAO Yongqing (176)
- Effect of heat treatment on thermophysical properties of laser powder bed fusion formed AlSi10Mg alloy QIN Yanli, JIA Yuqi, ZHANG Hao, NI Dingrui, XIAO Bolyu, MA Zongyi (184)
- Thermal stability of Al-Cu-Mg-Ag hub forgings LEI Yue, ZANG Jinxin, XING Qingyuan, HAO Min, CHEN Gaohong (192)

Executive Editor XU Yongxiang WANG Junli GAO Lei QI Shuhan

引用格式: 张国庆, 滕超逸. 航空航天先进结构材料技术现状及发展趋势[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 1-12.
ZHANG Guoqing, TENG Chaoyi. Current status and development trend of advanced structural materials technology in aerospace field[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 1-12.

航空航天先进结构材料技术现状及发展趋势

张国庆^{1*}, 滕超逸^{2,3*}

(1. 中国航发北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095; 2. 中国航发北京航空材料研究院 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)

摘要: 先进材料技术是航空航天高新装备的发展先导, 是支撑现代工业的关键基础技术, 渗透到国防建设、国民经济和社会生活等方方面面, 已成为世界各国争相发展的技术高地和国防重点。本文梳理分析航空航天先进结构材料近年来的技术现状及发展趋势, 在高性能高分子材料及其复合材料、高温与特种金属结构材料、轻质高强金属及其复合材料、先进结构陶瓷及其复合材料四方面进行重点阐释, 明确我国航空航天结构材料的研发与生产仍面临着跟踪研仿多、自主创新少、技术封锁严重、技术瓶颈亟待突破等困境。同时, 本文对航空航天结构材料未来研究和发展提出展望, 点明建立“产-学-研-用”完整技术体系的重要性。

关键词: 结构材料; 复合材料; 高分子材料; 高温合金; 轻质高强金属; 结构陶瓷

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000050

中图分类号: V11

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0001-12

Current status and development trend of advanced structural materials technology in aerospace field

ZHANG Guoqing^{1*}, TENG Chaoyi^{2,3*}

(1. National Key Laboratory of Advanced High Temperature Structural Materials, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Beijing Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 3. Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation, Aero Engine Corporation of China, Beijing 100095, China)

Abstract: Advanced materials technology is the forerunner in the development of high-tech aerospace equipment and the key foundational technology supporting the modern industry. It has penetrated into all aspects of national defense construction, national economy and social life, and has become a technological highland and national defense focus that countries all around the world are competing to develop. This article focuses on analyzing the current technological status and development trend of the advanced structural materials in the aerospace field, elaborating on the aspects of high-performance polymer and their composites, high-temperature and special metal structural materials, lightweight high-strength metals and their composites, and advanced structural ceramics and their composites. The analysis results show that the current development and production of aerospace structural materials in China still face various difficulties, such as too much follow-up research and imitation, lack of independent innovation, severe technological blockade, and technical bottlenecks need to be broken. Meanwhile, the prospects for future research and development are proposed, and the significance of establishing the complete technology system of production-learning-research-application is highlighted.

Key words: structural material; composite material; polymer material; superalloy; lightweight high-strength metal; structural ceramic

航空航天结构材料是国民经济发展和国防建设不可或缺的支柱材料,是支撑高端装备和重大工程需求的核心材料,在航空航天、武器装备等战略领域发挥着举足轻重的作用。在国家各类计划的支持下,我国已初步建成航空航天结构材料研发和生产体系,金属、非金属及其复合材料等产品不断优化,部分研究成果达到国际先进水平,材料的性能、可靠性、批次稳定性、经济性等方面都有较大幅度的提升。例如,T300级~T800级的国产碳纤维实现产业化规模生产,有力支撑了重大航空航天装备的研制和批产;研制发展了四代单晶高温合金和粉末高温合金,单晶高温合金的承温能力从第二代单晶的1050℃提高到第四代单晶的1100℃^[1],国产粉末高温合金涡轮盘、挡板等关键部件也用于多个在研在役军民航空发动机^[2];7085铝合金厚大截面材料和Ti-6Al-4V钛合金锻件国产化,解决了大飞机关键材料的若干问题^[3];自主研发的抗氧化C_f/C、SiC_f/SiC高温结构陶瓷及其复合材料有力保障了若干重大装备的研制和生产^[4]。以上典型研究进展有力支撑和促进了我国航空航天装备的快速发展。

本文综述航空航天先进结构材料近年的技术现状及发展趋势,同时明确该领域亟待突破的困境。面对当前航空航天材料技术在轻质高强、耐高温耐蚀、低成本、复合化、多功能等方向的新一轮发展机遇,我国亟需打破国外技术封锁和市场垄断,形成体系化自主研制和保障能力,满足航空发动机、重载火箭、国产大飞机等航空航天重大装备对关键结构材料的需求。

1 航空航天先进结构材料战略意义

“一代材料,一代装备”是对航空航天技术发展与其关键材料间相辅相成关系的真实写照^[5]。一方面,国家战略需求加速航空航天新品种材料不断涌现,推动材料性能持续提高、研究方法不断创新、制造技术不断进步;另一方面,航空航天材料领域理论、技术、产业的纵深发展也推动其应用领域的不断拓展,加速下游高端装备的不断进步。因此,航空航天材料的研发,既牵引国家新材料的产业发展,又推动高端装备更新换代,对整个社会的技术进步和经济建设具有显著的辐射带动作用。

高性能高分子材料、高性能纤维与复合材料是高端装备制造、航空航天等领域不可或缺的关键战略材料。目前,我国高性能高分子及其复合材料进

口依赖度较高,部分关键核心技术依赖进口,对相关产业的可持续健康发展造成极大隐患。加强高性能高分子及其复合材料的关键科学和技术问题研究,建立完善的工程验证和产业体系,对于推动国内大循环健康有序发展、提高我国先进制造业的科技水平和国家竞争力具有战略意义。

高温与特种金属结构材料是航空航天发动机、重型燃气轮机、超超临界火电机组、重大科学装置等高端装备中不可或缺的关键材料。目前,我国在高温与特种金属结构材料的基础研究和技术应用方面与国际先进水平仍有差距,存在部分关键材料和特种型材依赖进口、质量稳定性差、技术成熟度低、成本高等问题,亟待发展一批高服役性高温与特种结构材料,突破我国重点型号及高端装备用高温与特种结构材料技术和应用瓶颈,实现创新链、产业链的自主可控和安全高效,为航空航天强国、能源强国建设提供关键材料支撑。

轻质高强金属及其复合材料具有密度低、高强高韧、耐高温耐蚀、高导电、高导热、易加工成型、综合应用成本低等显著优势,是航空航天、军事装备、电子信息等众多领域主结构及关键系统所需的关键材料,历来受到各国政府和军方的高度重视。轻质高强金属及其复合材料性能水平和应用状况已成为衡量大飞机、航空发动机、重载火箭、高超声速飞行器等国家重点发展领域先进性的重要指标。在当前新的国际形势下,加速发展我国自主轻质高强金属材料技术体系势在必行。

先进结构陶瓷及其复合材料是高端装备的核心材料和部件,在航空航天、信息技术、先进制造和国防军工等关键领域发挥重要作用。近年来,我国在结构陶瓷与陶瓷基复合材料领域的科技创新能力不断提升,但关键材料仍然“受制于人”,瓶颈技术亟待突破。高性能结构陶瓷材料、无机纤维及其复合材料、超高温陶瓷复合材料、极端环境特殊结构陶瓷及复合材料、新型无机非金属结构材料等高端材料和产品在诸多重大应用与装备领域均受到“卡脖子”制约,供应链安全受国际关系影响巨大。亟需解决关键核心材料与部件配套及产业链整合两大问题,为国家相关领域的高质量发展提供支撑。

2 航空航天结构材料技术现状及发展趋势

在役的航空航天结构材料中,金属结构材料仍

为主导。美国、英国、德国、日本等发达国家在研究、制造、评价、应用等方面占据世界领先地位,通过材料计算和性能预测、数字模拟和应用评价、组织性能与多场耦合环境寿命评估等关键技术的成熟应用,已形成了完善的材料技术体系,拥有庞大系统性数据库。

为满足未来航空航天器轻量化的战略需求,轻质高强复合材料技术发展迅速,其工艺的提升对提高飞行器性能、降低研制生产成本、提高服役可靠性具有极为关键的作用^[6]。图1展示了空客与波音公司重点机型机身各类材料占机体结构总量的变化,复合材料的用量明显大幅度增加^[7]。美国、日本等发达国家在复合材料研发、工程化水平、批产能力、产品竞争力和应用等方面一直引领着世界发展方向,甚至部分高端产品仍居于垄断地位。

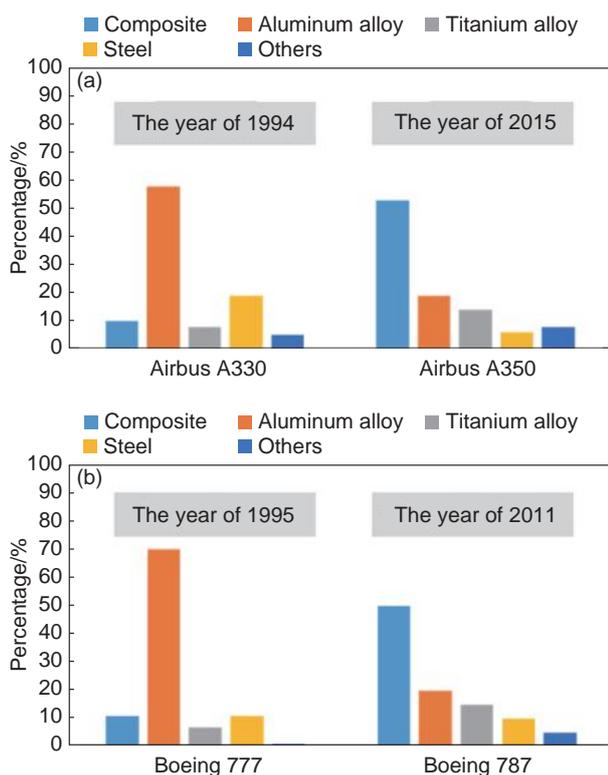


图1 民用飞机重点机型机身各类材料占机体结构总量变化^[7] (a)空客公司;(b)波音公司

Fig. 1 Changes in amount of different types of materials in total base structure in fuselage of key civil aircraft models^[7] (a)Airbus; (b)Boeing

2.1 高性能高分子材料及其复合材料

以航空航天为应用背景的高性能高分子材料及其复合材料通常是高性能纤维增强的树脂基复合材料,其原材料主要包括增强纤维和树脂基体,树脂基体中也常常会添加一些提高复合材料综合

力学性能或赋予复合材料特殊功能的添加剂材料,如增韧剂、阻燃剂、电磁波吸收剂和导热导电填料等。由波音、空客和GE等航空企业引领,树脂基复材已经走过了由次承力结构向主承力结构应用的跨越,军机应用达到结构质量的30%~40%,民机用量达到50%以上,航空发动机用量达15%。相比之下,我国C919用量仅约12%,航空发动机用量也很有限^[8]。

热固性树脂基结构复合材料体系中,高性能环氧树脂基、双马来酰亚胺树脂基和聚酰亚胺树脂基复合材料是其核心三大体系,也是其他高性能结构/功能一体化复合材料的基础。环氧树脂基复合材料在湿热环境下的最高长期使用温度通常为130~150℃,主要应用于亚音速或低超音速飞行器的机身机翼、弹体弹翼结构^[9];双马来酰亚胺树脂基复合材料在湿热环境下的最高长期使用温度为150~180℃,主要应用于超音速飞行器的机身机翼或弹体弹翼结构^[10];聚酰亚胺复合材料长期使用温度大于250℃,甚至达到500℃以上,主要应用于发动机冷端结构、飞机临近发动机结构或高超音速飞行器机身机翼等^[11]。

与热固性树脂基复合材料相比,热塑性树脂基复合材料具有抗冲击性能好、可循环使用、可修补、可焊接、预浸料可无限期室温储存等特点,目前主要应用于各类舱门和机翼前缘等需要抗频繁冲击风险的结构,并逐步推广应用到飞机整流罩、升降舵、平尾、公务机机翼、垂尾等大型结构制件上^[12-13]。目前在航空结构应用的热塑性复合材料主要以聚醚醚酮和聚苯硫醚系列为主,表1列出了

表1 热塑性树脂基复合材料应用机型^[14-15]

Table 1 Application models of thermoplastic resin matrix composite material^[14-15]

Resin matrix	Application models
Polyetheretherketone	A400M
	B787
	F-22
Polyphenylene sulfide	A330
	A330-200
	A340
	A340-500/600, A380
	A400M
	Fokker50
	Gulfstream 650

其主要应用机型^[14-15]。

碳纤维是树脂基复合材料核心原材料之一,是先进碳纤维增强树脂基结构复合材料的基础^[16]。通过长期自主攻关和发展,我国第一代碳纤维已产业化应用,例如航空航天用国产 T300 级碳纤维在“十一五”期间已实现批量稳定供货^[17]; T800 级系列碳纤维的生产技术成熟,直接推动了 M40J 级和 M50J 级碳纤维的技术突破和批量生产,基本形成了第二代碳纤维技术体系,也为第三代碳纤维制备关键技术的突破奠定了基础^[18-20]。国外预浸料和蜂窝等中间材料与纤维同步发展,目前主要由日本 Toray、美国 Hexcel 和美国 Cytec 等公司引领和垄断,占据国际航空航天领域的巨大份额。

2.2 金属结构材料

美国、英国、德国、日本等发达国家在金属结构材料研究、制造、评价、应用等方面占据世界领先地位,已形成了完整的材料体系和完善的选材技术体系,拥有庞大的系统数据库。相比之下,我国金属结构材料产业正处在上升期,迫切需要品种创新和技术进步。

2.2.1 高温合金

我国变形高温合金从引进吸收逐步形成体系化和规模化,目前已基本实现材料的自主可控,图 2 展示了我国航空发动机及燃气轮机盘锻件用变形高温合金的发展趋势^[21]。650 °C 以下使用的 GH4169 合金冶金质量和用量持续提升,成为“一材多用”的典范,支撑了三代航空发动机等装备的批产应用^[22]; 承温 700~750 °C 的 GH4169D、GH4065A、GH4096 等新一代合金研制成功并实现工程化应用,支撑了四代航空发动机以及商用涡扇发动机的研制^[23]; GH4720Li、GH7438 等合金在多种中小型发动机中得到批量应用^[24-25]; 舰用燃汽轮机和火箭发动机的研制与应用带动了 GH4698、GH4742、

GH4202 等牌号的发展^[26-28]; 为了满足更高代次发动机的应用需求,近期正在研制承温能力 800 °C 以上的 GH4151、GH4975 等合金,形成服役温度在 600~900 °C 之间较完整的时效强化型变形高温合金体系^[29]。

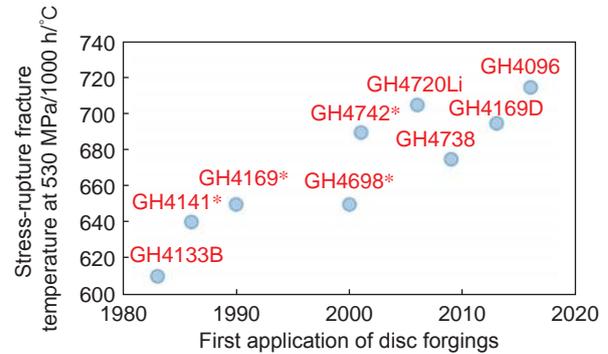


图 2 航空发动机及燃气轮机盘锻件用变形高温合金的发展趋势(*航天兼用)^[21]

Fig. 2 Development trend of deformed superalloys for aviation engines and gas turbine disk forgings (*both for aerospace use)^[21]

随着制造工艺的创新,铸造高温合金由等轴晶、定向铸晶发展到单晶,通过一步步消除晶界使铸造高温合金承温能力逐渐提高^[30]。作为航空发动机叶片的主要材料,铸造高温合金的发展也成就了航空发动机推重比的不断提高,表 2 列出了各代航空发动机涡轮叶片选用材料的发展历程^[31-33]。随着对高温合金性能要求的不断提高,合金的成分设计空间变得越来越小,基于材料计算、高通量实验、机器学习等手段开展合金成分设计成为未来的发展趋势,通过模拟仿真优化工艺参数已经逐渐成为通用的高温合金零部件生产制备方法^[34-36]。

粉末高温合金在军、民用先进航空发动机涡轮盘中得到了广泛应用^[37]。综合来看,镍基粉末高温合金的发展趋势具有“三高—低”的特点:高强

表 2 航空发动机涡轮叶片选用材料的发展历程^[31-33]

Table 2 Development history of materials selection for aero-engine turbine blades^[31-33]

Generation	Performance indicator		Turbine blade	
	Thrust-weight ratio	Turbine front temperature/K	Structure	Material
1	4-6	1300-1500	Solid blade	Directional superalloy
2	7-8	1680-1750	Hollow blade cooled with firm-cooling	1 st single-crystal superalloy, directional superalloy
3	9-10	1850-1980	Hollow blade cooled with composite cooling	2 nd single-crystal superalloy
4	12-15	2100-2200	Cast-cool dual-wall blade	Intermetallic compound, 3 rd single-crystal superalloy

度、高工作温度、高组织稳定性和低疲劳裂纹扩展速率。欧美国家率先研制成功第一代 650 °C 高强度粉末高温合金,如 René95 等^[38];第二代 750 °C 损伤容限型粉末高温合金,如 René88DT 等^[39],以及第三代高强损伤容限型粉末高温合金,如 ME3 等^[40]。第四代粉末高温合金是在第三代的基础上,通过成分调整和工艺优化来获得更高的工作温度,使其具有高强度、高损伤容限和高工作温度的特点,如 ME501 等^[41]。我国目前已研制出以 FGH4095 为代表性的第一代、FGH4096 为代表性的第二代粉末高温合金,第三代及第四代仍在研制探索中^[42-44]。

近年来,我国高温合金体系以需求牵引为主、技术推动为辅,在研制与应用领域取得显著进展。然而,高温合金涉及学科众多,部件制造要求高,容错空间小,其成熟应用是建立在对研发和制造体系全面深入理解和长期积累的基础之上,因此未来需持续加强。

2.2.2 超高强度钢

超高强度钢是指屈服强度超过 1380 MPa 的高比强度结构钢^[45],在航空航天、国防军工等领域扮演着越来越重要的角色,航天航空领域的主要应用场景有飞机起落架、发动机轴、齿轮轴承、框、梁、火箭发动机壳体等。飞机起落架典型材料主要有 300M 和 Aermet 100 钢,两者均具有 1930 MPa 以上的超高强度。300M 为低合金超高强度钢,广泛应用于客机、大型军用运输机和歼击机起落架;AerMet 100 钢为已成熟应用的强韧性匹配最佳的超高强度钢,因其兼具优良的抗应力腐蚀开裂和疲劳抗力,已应用于 F22、F18E/F 等军机起落架。此外,Fe-Ni 基马氏体时效钢,因在时效过程中析出纳米级金属间化合物而拥有优越的强韧性能,其典型钢种为 18Ni 型 C250 和 C300 钢,多应用于发动机主轴和火箭发动机壳体等部件^[46]。装备性能提升和高承载、低成本、减重设计的要求,将飞机起落架和主轴材料推向 2200 MPa 以上强度水平,GE 和 Leap 发动机主轴采用 2100~2300 MPa 的 GE1014 和 ML340 钢,国内开发出强度级别达到 2400 MPa 的 GC-24 钢。航空轴承齿轮钢代表高强度渗碳不锈钢 CSS-42L,最高使用温度达 430 °C。在研的超耐热渗碳钢 CH2000 属第四代航空轴承齿轮钢,渗碳及热处理后表层硬度达 65~68HRC,心部抗拉强度在 2000 MPa 以上,使用温度可达 450 °C,适用于新一代航空发动机和直升机高功率密度传动系统的齿轮、轴承和传动轴等传动构件。

超高强度钢的抗应力腐蚀性能也是各国研究

关注的重点。美国 Ques Tek 公司通过材料基因工程研发出新型二次硬化超高强度不锈钢 FerriumS53,该钢兼具良好的断裂韧性,已成功应用于美国空军 A-10 攻击机的起落架部件^[47]。我国自主研发的 10Cr13Co13Mo5Ni3W1VE 超高强度不锈钢,已成功应用在直升机起落架结构件,该钢的强度、韧性均优于 FerriumS53 钢,为现今强度级别最高的超高强度不锈钢,在航空航天装备制造领域具有广泛的应用前景^[48]。

低密度高强度钢是近年来提出的新概念,其成分设计的特点是高 Al 含量,同时添加奥氏体化元素,使其具有良好的塑性,例如最常见的 Fe-Mn-Al-C 四元体系^[49]。为了达到飞行器减重增程的目标并兼顾经济性,我国研发了 DT510 低密度钢,在降低材料密度的同时具有良好的强韧性,与传统超高强度钢 30CrMnSiNi2A 相比,DT510 密度降低 13.4%,屈服强度提高 19.3%。

2.3 轻质高强金属及其复合材料

轻质高强金属及其复合材料总体上处于并跑或跟跑阶段,部分高端产品仍然存在“依赖进口、受制于人”的局面。美国、俄罗斯等国家在轻质高强金属及其复合材料研发、工程化水平、批产能力、产品竞争力和应用领域等方面一直引领着世界发展方向,部分高端产品居于垄断地位。在国家各类计划的支持下,国内轻质高强金属及其复合材料取得了众多的科技成果,部分研究成果达到了国际先进水平,材料的性能、可靠性、批次稳定性、经济性等方面都有较大幅度的提升。

2.3.1 铝合金

航空方面,铝合金主要用于飞机机身、机翼、尾翼的主承力框、梁、壁板、接头及蒙皮等部位,图 3 展示了铝合金在飞机上各部件的应用情况;航天方面,大型运载火箭贮箱、舱段主结构、连接及过渡环等主承力部位采用了大量的先进铝合金。随着计算材料学技术的进步,第一性原理、热力学计算、动力学计算等方法逐渐应用到航空铝合金的成分设计中,并逐渐转向采用机器学习的方法预测组织演变规律、相稳定性及综合性能等。例如,通过计算机辅助模拟计算和实验验证相结合的方式,我国成功研发出 800 MPa 级超高强铝合金^[50]。

依托国家大飞机等项目的支撑,国内在高质量大规格铝合金铸锭成型控制方面取得了很大的进步,相继开展了铸造工艺参数的设计和迭代优化,实现了设备升级换代和关键技术攻关,特别在高纯净化熔体的净化处理与均质低应力铸造成型控制

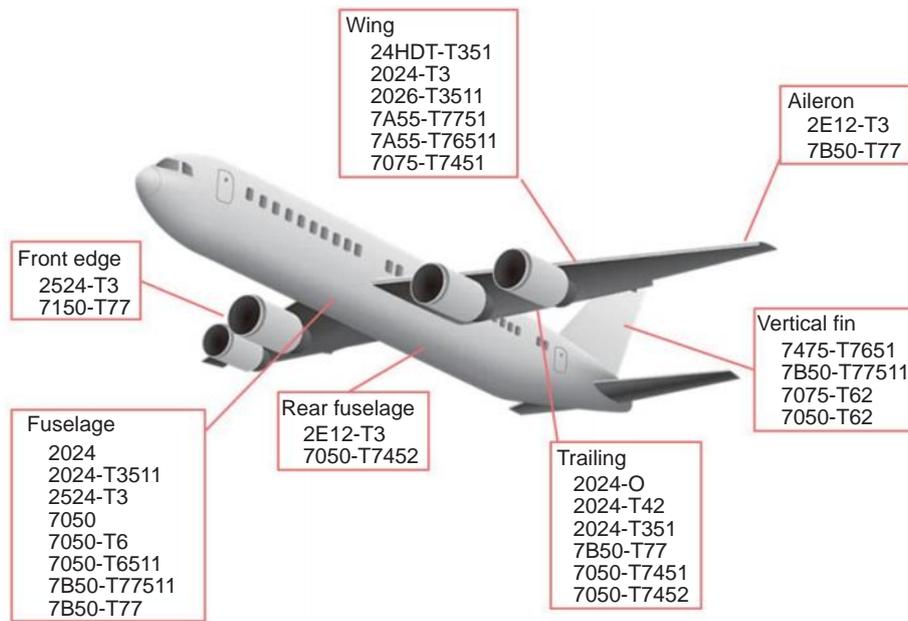


图3 航空主干铝合金在飞机上的应用部位

Fig. 3 Application parts of the backbone aluminum alloys on aircraft

两个方面^[51-53], 开发出分级间歇停顿式起铸方法等新工艺^[54], 为高性能铝合金板材、锻件、型材的制备提供了保障。面对铝合金锻件、厚板淬火内应力的棘手难题, 国内基本突破了铝合金厚大截面厚板/自由锻件残余应力控制技术, 实现超大规格自由锻件均匀变形, 有效消除残余应力^[55-58]。

随着航空航天装备向更快、更高、更远的方向发展, 对铝合金耐热性能及高强高韧综合性能提出了更高的要求, 迫切需要开展第四代航空铝合金的研究工作。此外, 随着航空航天器对低成本、高可靠性的需求日益迫切, 大型构件的整体制造已经成为航空航天制造领域的一个重要方向。时效成形技术已成为欧美等国制造机翼翼面等重要部件的新型制造技术, 例如空客 A380 选用的 7449-T7951 厚板, 即通过时效成形技术实现整体机翼翼板制造, 大幅缩短生产周期^[59]。国内针对超大规格铝合金构件一体化成形技术的研究仍处于起步阶段, 未实现工业化应用, 这是未来先进铝合金发展的一个重要方向。

2.3.2 钛合金

以美国的 Ti-62222S 和 Ti-6Al-4V ELI 为代表的损伤容限钛合金, 已成功应用于其四代战机 F22, 我国的 TC21、TC4-DT 已在航空新型飞机上作为关键承力部件获得应用^[60]。在超高强度钛合金领域, 我国已开发出了抗拉强度 $\geq 1500 \text{ MPa}$ 、伸长率 $\geq 5\%$ 、断裂韧性 $\geq 45 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的超高强度钛合金^[61-62], 以及在 1200 MPa 级强度水平下断裂韧性

优于 $80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的新型高强度钛合金 Ti-5321^[63]。

高温钛合金在 $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间具有优异的热强性和疲劳性能, 是目前先进航空发动机使用的关键材料之一^[64]。阻燃钛合金是高温钛合金中为了预防钛火而研制的一类结构功能一体化材料。美国、俄罗斯、英国、中国相继都开展了阻燃钛合金研究: 美国研制的 Ti-V-Cr 系 Alloy C 合金已在 F119 和 F135 发动机上获得应用; 俄罗斯与我国已研制出 Ti-Cu-Al 系阻燃钛合金, 但由于使用温度偏低尚未获得工程应用; 我国以 Ti-V-Cr 系为基础, 研制的 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ TB12 合金已经接近工程化应用^[65]。低温钛合金主要用于航天工程中, 我国仿制的低温钛合金主要有 Ti-5Al-2.5Sn、Ti-2Al-1.5Mn、Ti-3Al-2.5V 等, 创新研制的有 CT20^[66]。

2.3.3 金属基复合材料

金属基复合材料由金属基体、增强相和基体/增强相界面三个重要部分组成, 在实际应用中根据合金的特点和复合材料的用途对基体材料进行选择。例如, 航空航天领域的飞机、卫星、火箭等壳体 and 内部结构要求材料质量轻、比强度和比刚度高, 因此多选择镁合金和铝合金等轻合金作为基体^[67-68]; 在同时要求轻质、高强、耐热的条件下, 则选择钛合金和金属间化合物作为基体^[69-70]。

我国在中小尺寸规格铝基复材构件制备、成形、加工方面已经趋于成熟, 但随着新一代航天装备精密构件向大型化、轻量化、产品系列化方向不断发展, 亟须开发大尺寸轻质高模量及超高模量系

列的铝基复合材料。目前,我国采用无压浸渗技术可实现大尺寸铸锭稳定生产,利用等温自由锻技术可实现高模量(≥ 110 GPa)铝基复材塑性成形^[71]。然而现有高模量及超高模量铝基复材仍存在品种单一,综合性能偏低,铸锭的尺寸规格、组织均匀性及制备工艺不稳定,大规格构件塑性成形过程中形性控制难以兼顾等问题^[72]。

非连续纤维/颗粒增强钛基复合材料具有可加工、各向同性和成本低等优点,在战术导弹零部件、火箭发动机零部件和卫星、载人航天器、空间站等航空航天领域具有广阔的应用潜力^[73]。原位自生的TiB晶须(TiB_w)和TiC颗粒(TiC_p)被认为是非连续纤维/颗粒增强钛基复材中最为优异的增强相,在国内外航空航天领域得到了广泛应用^[74]。例如,美国Dynamet公司采用TiC_p/TC4复合材料制造半球形火箭壳、导弹尾翼和飞机发动机零件^[75];我国已研制出了TiB_w/TC4系列薄壁管材和螺丝紧固件、TiB_w/TA15系列气动格栅和空气舵构件^[76-77]。

航空航天器等精密仪器系统对具有可设计性、易于实现结构/功能一体化的金属基复合材料的需求日益迫切,但其产业链在我国尚处于雏形阶段,产品系列化及大型化尚未真正实现^[78-81]。

2.4 先进结构陶瓷及其复合材料

先进结构陶瓷及其复合材料正向着高性能、大尺寸、长寿命、超精密、集成化等方向发展。国外先进结构陶瓷及其复合材料发展较早,因此在原材料处理、组分与性能调控、制备与加工技术等方面均有较大优势。近年,国外结构陶瓷及其复合材料主要向航空航天、集成电路、精密机械、核能等高端应用发展。

赛峰、罗罗、普惠、GE等多家欧美公司均开展了针对SiC_f/SiC的应用研究工作^[82-83]。法国赛峰是最早开展陶瓷基复合材料研究的航空公司之一,最早在M88发动机喷管外调节片设计应用陶瓷基复合材料,并于2015年开展SiC_f/SiC复合材料混气锥飞行验证。罗罗和普惠公司在SiC_f/SiC复合材料方面以少量试车工作为主,尚未达到批产水平。GE公司是迄今为止真正实现SiC_f/SiC复合材料在航空发动机上商业化应用的公司,这与其选择了具有短周期、低成本、产业化适用性好等特点的预浸料-熔渗工艺路线密切相关。国内目前在众多航空发动机的不同部位进行了SiC_f/SiC复合材料构件的考核验证,完成涡轮外环试验件1000次高温燃气抗性实验,通过了导向叶片、火焰筒头部

等构件的考核,验证了SiC_f/SiC构件在发动机上应用的可行性。

其次,在氧化物陶瓷(O_x/O_x)复合材料构件方面,国外已完成在多型号发动机上的应用或验证考核,主要集中在发动机的尾喷部位^[84-86]。GE公司在Passport 20发动机上采用O_x/O_x整流罩、排气混合器及中心锥,减少8%的单位燃油消耗量;在军机F414发动机尾喷管安装O_x/O_x复合材料封严片,改善了发动机尾喷管高温部件的耐久性。罗罗公司针对Trent 1000发动机设计研制了O_x/O_x复合材料排气喷嘴及中心锥,并在波音787客机上成功完成飞行测试,是迄今为止通过验证的尺寸最大的O_x/O_x复合材料构件。美国军方在阿帕奇轻型直升机的排气部件上验证了O_x/O_x复合材料尾喷部件,成本节约45%以上。

近年来,我国在先进结构陶瓷及其复合材料的性能研究与应用验证方面取得重要进展,但在材料体系建设、制备加工技术等方面与发达国家存在较大差距,与重大装备典型应用领域的衔接仍不够畅通,产业本身仍然面临关键原材料不足、制造水平落后、生产成本高等问题。

3 结束语

我国航空航天领域正处在快速发展期,对结构材料的需求将更加旺盛,迫切需要品种创新和技术进步,未来几年材料领域将着力开展“产-学-研-用”创新链和产业链协同创新,以期大幅提升我国航空航天结构材料科技和应用水平。

航空航天结构材料的发展,应以国家重大需求为导向,以解决材料设计与结构调控的重大科学问题、突破结构材料制备与应用技术瓶颈、获取自主知识产权和工程应用为目标,提高先进结构材料领域的原始创新能力,完善关键结构材料设计、制备、制造、应用、评价及全寿命维护的完整技术体系,建立“产-学-研-用”紧密结合的先进结构材料技术,实现航空航天及高端装备领域关键核心材料的创新研制和自主保障。

参考文献:

- [1] 冯强, ROWLAND L J, POLLOCK T M. 先进高温合金单晶材料[C]//中国材料研讨会. 北京: [出版者不详], 2004.
- [2] 张国庆, 张义文, 郑亮, 等. 航空发动机用粉末高温合金及制备技术研究进展[J]. 金属学报, 2019, 55(9):

- 1133-1144.
- ZHANG G Q, ZHANG Y W, ZHENG L, et al. Research progress in powder metallurgy superalloys and manufacturing technologies for aero-engine application[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2019, 55(9): 1133-1144.
- [3] 王运锋, 何蕾, 郭薇. C919 大型客机总装下线助推我国材料产业发展 [J]. *新材料产业*, 2016(1): 25-31.
- [4] 焦健, 孙世杰, 焦春荣, 等. SiC_f/SiC 复合材料涡轮导向叶片研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(8): 4342-4354.
- JIAO J, SUN S J, JIAO C R, et al. Research progress of SiC_f/SiC turbine guide vanes: a review[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2023, 40(8): 4342-4354.
- [5] 李晓红. 一代材料、一代装备——浅谈航空新材料与飞机、发动机的发展 [J]. *中国军转民*, 2008(10): 4-11.
- [6] 吴全兴. 复合材料在航空航天领域的扩大应用 [J]. *稀有金属快报*, 2002(9): 13-14.
- [7] 李红英, 汪冰峰. 航空航天用先进材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [8] 黄高, 熊正时. 航空航天先进复合材料研究现状及发展趋势 [J]. *中文科技期刊数据库工程技术*, 2023(2): 5-8.
- [9] 祖磊, 陆金虎, 张骞, 等. 高超音速弹用承载/烧蚀一体化复合材料弹翼研究 [J]. *复合材料科学与工程*, 2021(8): 60-65.
- ZU L, LU J H, ZHANG Q, et al. Research on bearing/ablation integrated composite wing of hypersonic speed missile[J]. *Composites Science and Engineering*, 2021(8): 60-65.
- [10] 艾涛, 张海师, 吴锋, 等. 双马来酰亚胺树脂基复合材料研究进展 [J]. *中国胶粘剂*, 2014, 23(5): 50-56.
- AI T, ZHANG H S, WU F, et al. Research progresses of bismaleimide resin-composites[J]. *China Adhesives*, 2014, 23(5): 50-56.
- [11] 包建文, 陈祥宝. 发动机用耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的研究进展 [J]. *航空材料学报*, 2012, 32(6): 1-13.
- BAO J W, CHEN X B. Advance in high temperature polyimide resin matrix composites for aeroengine[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2012, 32(6): 1-13.
- [12] 郑洁, 杨卫平, 张磊. 热塑性复合材料在航空领域的发展及应用 [C]//第三届中国国际复合材料科技大会. 杭州: [出版者不详], 2017: 239-246.
- [13] VAIDYA U, 李进松, 管佳明. 热塑性复合材料在航空航天中的应用 [J]. *航空制造技术*, 2015(14): 69-71.
- VAIDYA U, LI J S, GUAN J M. Thermoplastic composites for aerospace applications[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2015(14): 69-71.
- [14] 张辉, 方良超, 陈奇海, 等. 聚醚醚酮在航空航天领域的应用 [J]. *新技术新工艺*, 2018(10): 5-8.
- ZHANG H, FANG L C, CHEN Q H, et al. Application of PEEK in aerospace industry[J]. *New Technology & New Process*, 2018(10): 5-8.
- [15] 曹硕, 黄鑫林, 朱姝, 等. 碳纤维增强聚苯硫醚 (CF/PPS) 航空复合材料的结晶行为及力学性能 [J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(4): 571-577.
- CAO S, HUANG X L, ZHU S, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide (CF/PPS) aeronautical composites[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2019, 37(4): 571-577.
- [16] 许丽丹, 王澜. 碳纤维增强树脂基复合材料的应用研究 [J]. *塑料制造*, 2007(1): 81-85.
- XU L D, WANG L. Study of resin matrix composites reinforced by carbon fiber[J]. *Plastics Manufacture*, 2007(1): 81-85.
- [17] 俞波. T300 碳纤维及原丝实现自主生产 [J]. *合成纤维工业*, 2005, 28(1): 8-8.
- [18] 井敏, 谭婷婷, 王成国, 等. 东丽 T800h 与 T800s 碳纤维的微观结构比较 [J]. *材料科学与工艺*, 2015, 23(2): 45-52.
- JING M, TAN T T, WANG C G, et al. Comparison on the micro-structure of Toray T800H and T800S carbon fiber[J]. *Materials Science and Technology*, 2015, 23(2): 45-52.
- [19] 叶春波. 中国成功研制 M40J 高性能碳纤维 [J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2017, 34(4): 27-27.
- [20] 李阳, 蔡长春, 余欢, 等. 国产 M50J 级碳纤维/铝基复合材料的微观特征及拉伸性能研究 [J]. *材料导报*, 2022, 36(21): 126-131.
- LI Y, CAN C C, YU H, et al. Investigation on microstructure and tensile properties of domestic M50J carbon fiber/aluminum matrix composites[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(21): 126-131.
- [21] 杜金辉, 赵光普, 邓群, 等. 中国变形高温合金研制进展 [J]. *航空材料学报*, 2016, 36(3): 27-39.
- DU J H, ZHAO G P, DENG Q, et al. Development of wrought superalloy in China[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(3): 27-39.
- [22] 杜金辉, 邓群, 曲敬龙, 等. 我国航空发动机用 GH4169 合金现状与发展 [C]//第八届中国钢铁年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- [23] 张瑞, 刘鹏, 崔传勇, 等. 国内航空发动机涡轮盘用铸锻难变形高温合金热加工研究现状与展望 [J]. *金属学报*, 2021, 57(10): 1215-1228.
- ZHANG R, LIU P, CUI C Y, et al. Present research situation and prospect of hot working of cast & wrought superalloys for aero-engine turbine disk in China[J]. *Acta*

- Metallurgica Sinica, 2021, 57(10): 1215-1228.
- [24] 曲敬龙, 徐飞, 张麦仓, 等. 燃机用 GH4720Li 合金组织与性能关联性研究 [C]//第十三届中国高温合金年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 52.
- [25] 曲敬龙, 毕中南, 唐超, 等. 航空发动机用优质 GH4738 合金盘锻件研制进展 [C]//第十三届中国高温合金年会摘要文集. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 61.
- [26] 秦鹤勇, 焦兰英, 张北江, 等. GH4698 合金的热处理制度 [J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(2): 39-42.
QIN H Y, JIAO L Y, ZHANG B J, et al. Heat treatment of superalloy GH4698[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007, 19(2): 39-42.
- [27] 王玲, 董建新, 郭磊, 等. 几种高温合金铸锭中偏析和均匀化研究 [C]//第十一届中国高温合金年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 14-18.
- [28] 杨玉军, 王磊, 刘杨, 等. 固溶温度对 gh4202 合金组织及拉伸性能的影响 [J]. 材料与冶金学报, 2017, 16(2): 147-153.
YANG X J, WANG L, LIU Y, et al. Effect of solution temperature on microstructure and tensile properties of GH4202 superalloy[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2017, 16(2): 147-153.
- [29] 江河, 董建新, 张麦仓, 等. 800 °C 以上服役涡轮盘用难变形镍基高温合金研究进展 [J]. 航空制造技术, 2021, 64(1): 62-73.
JIANG H, DONG J X, ZHANG M C, et al. Development of typical hard-to-deform nickel-base superalloy for turbine disk served above 800 °C [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(1): 62-73.
- [30] 张龙飞, 江亮, 周科朝, 等. 航空发动机用单晶高温合金成分设计研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 630-644.
ZHANG L F, JIANG L, ZHOU K C, et al. Research progress of compositional design in nickel-based single crystal superalloys for aero-engine applications[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 630-644.
- [31] 刘丽荣, 金涛, 孙晓峰, 等. Al、Ti 和 Ta 含量对镍基单晶高温合金时效组织的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008(7): 1253-1256.
LIU L R, JIN T, SUN X F, et al. Effect of Al, Ti and Ta contents on the microstructure in Ni-base single crystal superalloy during aging[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008(7): 1253-1256.
- [32] 岳全召, 刘林, 杨文超, 等. 先进镍基单晶高温合金蠕变行为的研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33(3): 479-489.
YUE Q Z, LIU L, YANG W C, et al. Research progress of creep behaviors in advanced Ni-based single crystal superalloys[J]. Materials Reports, 2019, 33(3): 479-489.
- [33] 董志国, 王鸣, 李晓欣, 等. 航空发动机涡轮叶片材料的应用与发展 [J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(增刊 2): 455-457.
DONG Z G, WANG M, LI X X, et al. Application and progress of materials for turbine blade of aeroengine[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(Suppl 2): 455-457.
- [34] 汪东红, 孙锋, 疏达, 等. 数据驱动镍基铸造高温合金设计及复杂铸件精确成形 [J]. 金属学报, 2022, 58(1): 89-102.
WANG D H, SUN F, SHU D, et al. Data-driven design of cast nickel-based superalloy and precision forming of complex castings[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2022, 58(1): 89-102.
- [35] 郭钊, 周建新, 沈旭, 等. 改进元胞自动机法数值模拟高温合金凝固过程枝晶生长行为 [J]. 机械工程材料, 2020, 44(2): 65-72.
GUO Z, ZHOU J X, SHEN X, et al. Numerical simulation of dendritic growth behavior in solidification of superalloy by an improved cellular automaton method[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2020, 44(2): 65-72.
- [36] 许庆彦, 潘冬, 于靖, 等. 数值模拟技术在航空发动机高温合金单晶叶片制造中的应用 [J]. 航空制造技术, 2011(4): 26-31.
XU Q Y, PAN D, YU J, et al. Application of numerical simulation technology in superalloy single crystal blade of aeroengine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2011(4): 26-31.
- [37] 曲选辉, 张国庆, 章林, 粉末冶金技术在航空发动机中的应用 [J]. 航空材料学报, 2014, 34(1): 1-10.
QU X H, ZHAN G Q, ZHANG L. Applications of powder metallurgy technologies in aero-engines [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(1): 1-10.
- [38] SHAMBLEN C E, ALLEN R E, WALKER F E. Effect of processing and microstructure on René 95[J]. Metallurgical Transactions A, 1975, 6(11): 2073-2082.
- [39] MIAO J, POLLOCK T M, JONES J W. Crystallographic fatigue crack initiation in nickel-based superalloy René 88DT at elevated temperature[J]. Acta Materialia, 2009, 57(20): 5964-5974.
- [40] GAO Y, STÖLKEN J S, KUMAR M, et al. High-cycle fatigue of nickel-base superalloy René 104 (ME3): interaction of microstructurally small cracks with grain boundaries of known character[J]. Acta Materialia, 2007, 55(9): 3155-3167.
- [41] 张义文, 刘建涛, 贾建, 等. 欧美第四代粉末高温合金研

- 究进展 [J]. 粉末冶金工业, 2022, 32(1): 1-14.
ZHANG Y W, LIU J T, JIA J, et al. Recent development of fourth generation powder metallurgy superalloys in America and Europe[J]. Powder Metallurgy Industry, 2022, 32(1): 1-14.
- [42] 邹金文, 汪武祥. 粉末高温合金研究进展与应用 [J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 244-250
ZOU J W, WANG W X. Development and application of P/M superalloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3): 244-250.
- [43] 吴超杰, 陶宇, 贾建. 第四代粉末高温合金成分选取范围研究 [J]. 粉末冶金工业, 2014, 24(1): 20-25.
WU C J, TAO Y, JIA J. Study on composition variation range of the fourth generation PM superalloys[J]. Powder Metallurgy Industry, 2014, 24(1): 20-25.
- [44] 张义文, 陶宇, 张莹, 等. 粉末冶金高温合金的组织 and 性能研究 [C]. //第十一届中国高温合金年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 501-506.
- [45] 万翥如, 许昌淦. 高强度及超高强度钢 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1988.
- [46] 罗海文, 沈国慧. 超高强度高韧性钢的研究进展和展望 [J]. 金属学报, 2020, 56(4): 494-512.
LUO H W, SHEN G H. Progress and perspective of ultra-high strength steels having high toughness[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(4): 494-512.
- [47] MILLER J. Technical spotlight: ferrium C64: a 21st century steel takes flight[J]. Advanced Materials Processes, 2021(7): 19-22.
- [48] 白若昕, 刘振宝, 曹建春, 等. 正火温度对 USS122g 超高强度不锈钢组织及性能的影响 [J]. 金属热处理, 2020, 45(11): 73-78.
BAI R X, LIU Z B, CAN J C, et al. Effect of normalizing temperature on microstructure and properties of USS122G ultra-high strength stainless steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(11): 73-78.
- [49] 林方敏, 邢梅, 唐立志, 等. Fe-Mn-Al-C 系低密度钢及其强韧化机制研究进展 [J]. 材料导报, 2023, 37(5): 158-165.
LIN F M, XING M, TANG L Z, et al. Research progress of Fe-Mn-Al-C low-density steels and their strengthening mechanisms[J]. Materials Reports, 2023, 37(5): 158-165.
- [50] 臧金鑫, 邢清源, 陈军洲, 等. 800 MPa 级超高强度铝合金的时效析出行为 [J]. 材料工程, 2021, 49(4): 71-77.
ZANG J X, XING Q Y, CHEN J Z, et al. Aging precipitation behavior of 800 MPa grade ultra high strength aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(4): 71-77.
- [51] 伊琳娜, 陈高红, 戴圣龙, 等. 一种精炼剂及其与氩气联合在线铸造铝合金精炼净化方法: CN 202210627343.5 [P]. 2022-07-05.
- [52] 何维维, 臧金鑫, 戴圣龙, 等. 一种改善大规格 2000 系铝合金铸锭冶金质量的方法: CN202110428466.1 [P]. 2021-06-18.
- [53] 孙宝德, 崔华清, 赵巍, 等. 一种高均匀细晶铝合金铸锭的生产装置及方法: CN202110974848.4 [P]. 2023-02-28.
- [54] 邢清源, 臧金鑫, 于海军, 等. 7000 系铝合金直冷半连续铸锭的分级间歇停顿式起铸方法: CN202011074314.8 [P]. 2022-11-01.
- [55] 王秋成, 柯映林, 航空高强度铝合金残余应力的抑制与消除 [J]. 航空材料学报, 2002, 22(3): 59-62.
WANG X C, KE Y L. Control and relief of residual stresses in high-strength aluminum alloy parts for aerospace industry [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2002, 22(3): 59-62.
- [56] 陈树梁, 徐雷, 胡元昊, 等. 铝合金预拉伸板残余应力数值模拟方法研究 [J]. 计算机仿真, 2023, 40(2): 292-296.
CHEN S L, XU L, HU Y H, et al. Study on numerical simulation method of residual stress of aluminum alloy pre-stretching board based on change of material parameters[J]. Computer Simulation, 2023, 40(2): 292-296.
- [57] 范宁, 熊柏青, 李志辉, 等. 预拉伸变形量对 7055 铝合金厚板表面残余应力的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(2): 301-307.
FAN N, XIONG B Q, LI Z H, et al. Influence of pre-stretched ratio on surface residual stress of 7055 aluminum alloy thick plate[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2020, 30(2): 301-307.
- [58] 翟瑞志, 尹慧, 滕树满. 大型 7050 铝合金自由锻件淬火残余应力消减研究 [J]. 大型铸锻件, 2022(4): 56-58.
ZHAI R Z, YIN H, TENG M S. Study on quenching residual stress reduction of large free forgings of aluminum alloy 7050[J]. Heavy Casting and Forging, 2022(4): 56-58.
- [59] 曾元松, 黄遐. 大型整体壁板成形技术 [J]. 航空学报, 2008, 29(3): 721-727.
ZENG Y S, HUANG X. Forming technologies of large integral panel[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2008, 29(3): 721-727.
- [60] 陈联国, 王文盛, 朱知寿, 等. 大规格损伤容限钛合金 TC4-DT 的研制及应用 [J]. 航空学报, 2020(6): 374-382.
CHEN L G, WANG W S, ZHU Z S, et al. Development and application of large-scale damage tolerance titanium alloy TC4-DT[J]. Acta Aeronautica et Astronautica

- Sinica, 2020(6): 374-382.
- [61] 辛社伟, 周伟, 李倩, 等. 一种 1500MPa 级超高强, 中韧钛合金: CN201910348823.6 [P]. 2019-07-07.
- [62] 商国强, 朱知寿, 常辉, 等. 超高强度钛合金研究进展 [J]. 稀有金属快报, 2011, 35(2): 286-291.
- SHANG G Q, ZHU Z S, CHANG H, et al. Development of ultra-high strength titanium alloy [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(2): 286-291.
- [63] 赵永庆, 马朝利, 常辉, 等. 1200 MPa 级新型高强韧钛合金 [J]. 中国材料进展, 2016(12): 914-918.
- ZHAN Y Q, MA C L, CHANG H, et al. New high strength and high toughness titanium alloy with 1200 MPa [J]. Materials China, 2016(12): 914-918.
- [64] 蔡建明, 李臻熙, 马济民, 等. 航空发动机用 600℃ 高温钛合金的研究与发展 [J]. 材料导报, 2005, 19(1): 50-53.
- CAI J M, LI Z X, MA J M, et al. Research and development of 600 °C high temperature titanium alloys for aero-engine [J]. Materials Review, 2005, 19(1): 50-53.
- [65] 弭光宝, 黄旭, 曹京霞, 等. 航空发动机钛火试验技术研究新进展 [J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 20-26.
- MI G B, HUANG X, CAO J X, et al. Experimental technique of titanium fire in aero-engine [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(3): 20-26.
- [66] 朱乐乐, 贾祥亚, 周洪强. 航空航天用低温钛合金研究现状 [C]. //第十六届全国钛及钛合金学术交流会论文集. 西安: [出版者不详], 2016: 854-858.
- [67] 李荣华, 黄继华, 殷声. 镁基复合材料研究现状与展望 [J]. 材料导报, 2002, 16(8): 17-19.
- LI R H, HUANG J H, YIN S. Research and development of magnesium matrix composites [J]. Materials Review, 2002, 16(8): 17-19.
- [68] 侯丽丽, 尹志新, 樊新波. 铝基复合材料的研究现状及发展 [J]. 热加工工艺, 2008, 37(10): 84-88.
- HOU L L, YIN Z X, FAN X B. Study status and progress of aluminum matrix composite [J]. Hot Working Technology, 2008, 37(10): 84-88.
- [69] 赵永庆, 奚正平, 曲恒磊. 我国航空用钛合金材料研究现状 [J]. 航空材料学报, 2003(增刊 1): 215-219.
- ZHAO Y Q, XI Z P, QU H L. Current situation of titanium alloy materials used for national aviation [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2003(Suppl 1): 215-219.
- [70] 张玉军, 尹衍升. 金属间化合物陶瓷复合材料研究进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(1): 8-11.
- ZHANG Y J, YIN Y S. Development of intermetallics ceramics composites [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2000, 23(1): 8-11.
- [71] 崔岩, 陈续东. 低膨胀、超高模量铝基复合材料及其无压浸渗制备加工技术 [C]//中国科协第五届青年学术年会文集. 北京: 中国科学技术出版社, 2004: 33-36.
- [72] 马宗义, 肖伯律, 张峻凡, 等. 航天装备牵引下的铝基复合材料研究进展与展望 [J]. 金属学报, 2023, 59(4): 457-466.
- MA Z Y, XIAO B L, ZHANG J F, et al. Overview of research and development for aluminum matrix composites driven by aerospace equipment demand [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2023, 59(4): 457-466.
- [73] 苗润, 刘兵亮, 任思雨, 等. 颗粒增强钛基复合材料制备方法 with 组织性能研究进展 [J]. 精密成形工程, 2021, 13(3): 25-39.
- MIAO R, LIU B L, REN S Y, et al. Research progress on preparation methods, microstructure and properties of particle reinforced titanium matrix composites [J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2021, 13(3): 25-39.
- [74] 倪丁瑞, 耿林, 郑镇洙. 原位混杂增强钛基复合材料的制备与组织分析 [J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(2): 107-111.
- NI D R, GENG L, ZHENG Z Z. Microstructure and fabrication of hybrid *in situ* titanium matrix composites [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(2): 107-111.
- [75] 黄陆军, 段天博, 耿林, 等. 网状结构钛基复合材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.
- HUANG L J, DUAN T B, GENG L, et al. Titanium matrix composites with network microstructure [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015.
- [76] 黄陆军, 张煜梓, 董芸松, 等. 增强体含量对网状结构 TiB_w/TC4 复合材料组织与拉伸性能的影响 [C]//第五届海内外中华青年材料科学技术研讨会暨第 13 届全国青年材料科学技术研讨会论文集. 西安: [出版者不详], 2011: 982-989.
- [77] JIAO X, CHEN W, YANG J, et al. Microstructure evolution and high-temperature tensile behavior of the powder extruded 2.5 vol% TiB_w/TA15 composites [J]. Materials Science and Engineering, 2019, 745: 353-359.
- [78] 韩桂泉, 周品. 结构/功能一体化铝基复合材料的应用 [J]. 航天制造技术, 2005(2): 1-4.
- [79] 朱海红, 廖海龙. 高强铝合金的激光选区熔化成形研究现状 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 16-22.
- ZHU H H, LIAO H L. Research status of selective laser melting of high strength aluminum alloy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 16-22.
- [80] 单忠德, 宋文哲, 范聪泽, 等. 面向 2035 年复合材料构件精确制造发展战略研究 [J]. 中国工程科学, 2023, 25(1): 113-120.
- SHAN Z D, SONG W Z, FAN C Z, et al. Development

- strategy for precision manufacturing of composite components facing 2035[J]. Strategic Study of CAE, 2023, 25(1): 113-120.
- [81] 盛磊. 空间光学遥感器发展对新材料的需求 [J]. 新材料产业, 2011(10): 44-47.
- [82] KISER J D, BANSAL N P, URSIC J, et al. Oxide/oxide ceramic matrix composite (CMC) exhaust mixer development in the nasa environmentally responsible aviation (ERA) project [C]//ASME Turbo Expo: Turbine Technical Conference and Exposition. New York: ASME, 2015.
- [83] 杜昆, 陈麒好, 孟宪龙, 等. 陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件应用及热分析研究进展 [J]. 推进技术, 2022(2): 107-125.
- DU K, CHEN Q H, MENG X L, et al. Advancement in application and thermal analysis of ceramic matrix composites in aeroengine hot components[J]. Journal of Propulsion Technology, 2022(2): 107-125.
- [84] 杨瑞, 齐哲, 杨金华, 等. 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料及其制备工艺研究进展 [J]. 材料工程, 2018, 46(12): 1-9.
- YANG R, QI Z, YANG J H, et al. Research progress in oxide/oxide ceramic matrix composites and processing technologies[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(12): 1-9.
- [85] WATANABE F, NAKAMURA T, MIZOKAMI Y. Design and testing for ceramic matrix composite turbine vane[C]//ASME Turbo Expo: Turbomachinery Technical Conference & Exposition. New York: ASME, 2017.
- [86] 杨金华, 董禹飞, 杨瑞, 等. 航空发动机用陶瓷基复合材料研究进展 [J]. 航空动力, 2021(5): 56-59.
- YANG J H, DONG Y F, YANG R, et al. Progress of ceramic matrix composites for aero engine[J]. Aerospace Power, 2021(5): 56-59.

收稿日期: 2024-01-01; 修订日期: 2024-02-15

通讯作者: 张国庆(1962—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为金属结构材料及其制备加工技术, 联系地址: 北京市海淀区温泉镇环山村 8 号(100095), E-mail: g.zhang@126.com; 滕超逸(1991—), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为金属结构材料及其表征评价技术, 联系地址: 北京市海淀区温泉镇环山村 8 号(100095), E-mail: tengcy621@126.com

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 郑亮, 李周, 王旭青, 等. 涉氢环境及其对高温合金的影响: 评述——面向航空发动机潜在应用[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 13-30.

ZHENG Liang, LI Zhou, WANG Xuqing, et al. Hydrogen-related environment and its effect on superalloys: a review—targeted for potential aero-engine application[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 13-30.

涉氢环境及其对高温合金的影响: 评述 ——面向航空发动机潜在应用

郑亮*, 李周, 王旭青, 张国庆

(中国航发北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘要: 随着“双碳”目标的提出, 氢作为绿色清洁能源成为未来航空业发展的重要趋势, 近年来氢燃料航空发动机备受关注。高温合金是当前燃气涡轮发动机热端部件中应用最广泛的材料, 本文综述现有其他领域涉氢环境对合金的影响, 为未来氢燃料航空发动机用高温合金研制和应用提供参考。对内/外氢环境的引入、渗(充)氢方法、氢浓度/氢分布特征及氢稳定存在温度的测量、氢对拉伸、蠕变/持久和疲劳性能的影响以及氢脆的断裂机理进行分述, 总结不同成分、制备工艺、原始组织状态、合金化程度以及不同应用领域高温合金在涉氢环境下的力学性能退化因素。结果表明, 外氢环境下比内氢环境下力学性能下降更快; 合金化程度更高的高温合金氢脆更明显, 而高温氢环境下合金性能损伤(蠕变/持久、疲劳和拉伸)倾向较室温明显降低。就燃氢涡轮动力用高温合金在涉氢环境下的力学性能评价及适氢环境高温合金的研制进行展望。燃氢涡轮航空发动机可能面临的涉氢工作环境包括: 液氢存储的低温氢环境; 用于通道冷却的氢环境; 经过气体压缩的高温高压氢环境; 以及燃烧产物-高温水蒸气(高温潮湿)环境的影响。重点应关注氢在高温合金中的扩散和渗透、高温合金在高压氢环境下的脆性和腐蚀、高温潮湿环境下氧化和腐蚀行为以及上述多重耦合环境下合金和涂层的退化和防护机制。针对燃氢涡轮发动机工作环境, 需要搭建近服役条件的高温合金燃氢环境实验装置, 开展燃氢环境对高温合金及零部件的影响研究, 建立现役叶片和盘件等热端部件关键用材在涉氢环境中的力学性能数据库和相关标准, 并在此基础上适时研发适用于燃氢环境使用的高温结构材料, 为氢燃料燃气涡轮航空发动机的应用提供支持。

关键词: 高温合金; 氢燃料燃气涡轮; 航空发动机; 氢致力学性能退化; 氢分布; TiAl 合金; 氢脆指数

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000028

中图分类号: TG131;TG115;TG146;V252

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0013-18

Hydrogen-related environment and its effect on superalloys: a review —targeted for potential aero-engine application

ZHENG Liang*, LI Zhou, WANG Xuqing, ZHANG Guoqing

(Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: With the proposal of the "dual carbon" goals, using hydrogen as zero-carbon alternative fuel has become an important trend of the aviation industry in the future. In recent years, the hydrogen-fueled aero-engines have garnered significant attention. Superalloys are the most widely used materials in the hot section components of gas turbine engines. The purpose of this review is to provide reference for the research and development of superalloys for hydrogen-fueled aero-engines future use by understanding the effects of hydrogen-related environment on superalloys currently across various fields. Internal/external hydrogen environments, hydrogen permeation (charging) methods, measurement of hydrogen concentration/distribution or stable existence temperature, the influence of hydrogen on tensile strength, the impact of hydrogen on creep/stress rupture and fatigue properties, and the fracture

mechanism of hydrogen embrittlement are described. The degradation factors of mechanical properties of superalloys with different composition, manufacturing process, original microstructure, alloying degree and different application fields under hydrogen-related environment are summarized. In general, mechanical properties tests in the external hydrogen environment exhibit more significant hydrogen-assisted mechanical degradations than that in internal hydrogen environments. Superalloys with higher alloying degree exhibit more pronounced hydrogen embrittlement, while the tendency of properties decrease (creep/rupture, fatigue and tensile) in hydrogen at elevated temperature is much less than that at room temperature. The prospects for the mechanical performance evaluation of current superalloys in hydrogen-related environments for hydrogen-fueled gas turbine and the development of new alloys suitable for hydrogen environments are provided. Hydrogen-fueled gas turbine aero-engines may encounter cryogenic temperature hydrogen environment for liquid hydrogen storage, hydrogen environment for cooling, high-temperature/high-pressure hydrogen environment for gas compression, and the impact of combustion products—water vapor (humid) at elevated temperature. Diffusion or permeation of hydrogen in superalloys, the embrittlement and corrosion of alloys in high-pressure hydrogen environments, oxidation and corrosion behavior in high-temperature humid environments, as well as the degradation and protection mechanism for alloys and coatings in the aforementioned multiple coupling environments shall be concerned. It is necessary to establish hydrogen combustion environment experimental facility that closely simulates service conditions to conduct research on the impact of hydrogen-related environment on superalloys and their components. It is also essential to establish a mechanical performance database and standards for currently used key materials in hot section components such as turbine blades and disks for hydrogen related environments, and properly develop new high-temperature structural materials suitable for hydrogen combustion conditions, which will provide support for the application of hydrogen fueled gas turbine aero-engines.

Key words: superalloy; hydrogen-fueled gas turbine; aero-engine; hydrogen-induced mechanical degradation; hydrogen distribution; TiAl alloy; hydrogen embrittlement index (HEI)

氢是现已知宇宙中最轻和含量最多的元素, 占到宇宙质量的 75%, 同时也是地球的重要组成元素。氢通常的单质形态是氢气, 它是一种极易燃烧的双原子分子气体, 燃烧值高(约为汽油的 3 倍, 酒精的 3.9 倍, 焦炭的 4.5 倍), 因此很适合作为燃料使用。氢气可以由水电解制取, 而水是地球上最为丰富的资源, 可以实现能源的循环利用和可持续发展。氢气的燃烧产物是水, 较碳氢燃料(煤炭、石油、天然气)更清洁, 被誉为“21 世纪终极能源”。

我国于 2020 年提出“双碳”目标, 明确了实现 2030 年“碳达峰”与 2060 年“碳中和”。到 2050 年, 全世界将有 25% 的碳排放来自航空业, 使其成为全球气候温室气体排放增长最快的来源之一, 传统燃油动力排放是重要因素, 碳排放中由航空煤油燃烧产生的占到 79%。航空业的减排成为“双碳”目标实现的重要途径, 燃烧值高、资源丰富、燃烧产物清洁的氢成为现有传统化石燃料的潜在替代者。仅在 2020~2021 年间, 欧盟、英国和美国都分别提出了各自推动氢能发展的顶层规划^[1]。各大航空企业相继提出氢能飞行器和航空动力的方案, 如欧洲空客(Airbus)的 ZEROe 氢能飞机方案以及空客与 CFM 公司合作的 A380 改装氢燃料

发动机飞行测试平台^[2], 英国航空航天技术研究院(ATI)的 FlyZero 液氢动力远程中型飞机以及美国普惠(P&W)公司的氢蒸汽喷射间冷涡轮发动机(HySIITE)项目。上述计划和概念机的发布体现了近年来各国对氢能航空及其动力装置的重视。实际上, 早在 20 世纪 30 年代末期, 美国国家航空咨询委员会(NACA)就开始关注了氢燃料^[3], 50 年代, 为了提高高空侦察机的性能开始在改型 B-57 平台试飞燃氢涡喷发动机。20 世纪 80 年代, 为了应对碳氢化石燃料短缺, 同时考虑到氢燃料在质量、航程、高超音速性能等方面的优势, 苏联图波列夫设计局研制并试飞成功了携带液氢燃料 NK-88 涡扇发动机的 Tu-155 飞机^[4]。再随后的 20 年间直到新世纪伊始, 因化石能源储备消耗和环境危机的日益凸显使氢能航空重新受到关注, 2008 年至今氢航空动力研发再次活跃^[5]。除了氢燃料航空发动机, 现阶段实际应用更多的是用于地面发电的氢燃料燃气轮机机组。近年来, 西门子、三菱和 GE 已在发电燃气涡轮燃料中掺入 30%~50% 的氢并实现机组稳定运行, 并计划在 2027~2030 年将氢燃料比例逐步提高到 100%^[6-7], 以实现 100% 零碳整机运行。相比航空应用, 氢燃料地面燃气发电的实际应用距离我们更近, 掺氢和纯氢燃料在地面燃气

轮机的应用也可为航空氢涡轮动力及材料研发提供宝贵的经验。除了绿色低碳的优势, 氢燃料较航空煤油具有更高的燃烧值、更好的冷却效果(热沉)等特点, 使其在高马赫数飞行器用发动机应用中也极具潜力^[8]。综上所述, 燃氢涡轮发动机是未来军民航空动力发展的重要趋势之一。当前重点发展的氢航空动力主要分为两大类: 一是氢气在燃烧室中燃烧驱动涡轮产生动力, 即氢燃料燃气涡轮, 结构类似于现有的燃气涡轮发动机^[9]; 二是通过氢燃料电池带动电动机进而驱动飞行器。本文相关内容主要涉及第一类氢航空动力。

航空动力要发展, 材料需先行。高温合金是当前燃气涡轮发动机热端部件中用途最广、用量最大的结构材料, 对于氢燃料航空发动机, 关注涉氢及氢燃烧环境下材料力学行为尤为关键。近年来, 有关氢燃料航空发动机整体设计及相关领域的关注度很高, 相比较而言关键材料的研究报道较少。除了航空动力装置应用外^[10-13], 高温合金以其突出的综合性能在航天和燃气涡轮发电^[14]、石油化工^[15-16]、等温锻模^[13, 17]、核工业^[18-19]以及深海采油^[20-21]领域也有着广泛应用。在非航空领域高温合金中, 已有众多涉及氢环境的应用的案例, 分析现有研究中氢环境对高温合金的影响规律, 可为航空发动机涉氢环境下用材的研发及应用提供参考。本文综合当前文献中不同成分、不同制备工艺路线以及不同原始组织状态的高温合金在多种涉氢环境下力学性能退化行为, 按照渗氢方法及氢的测量、氢对力学性能的影响以及氢脆的断裂机理进行分述, 为氢燃料航空发动机用高温结构材料及应用提供参考。近年来燃氢航天动力已实现应用, 氢燃料以其零碳排放和高燃烧值的特性吸引了航空业界的广泛关注, 本着材料先行的原则, 根据氢环境对材料力学性能影响的规律, 本文最后就燃氢航空涡轮动力用高温合金在涉氢环境下的性能评价及适氢环境高温合金的研制进行了展望。

1 涉氢环境高温合金

氢环境很多时候对高温合金的强度指标影响并不大, 但对材料的塑性(伸长率和断面收缩率)有明显损伤, 即通常所说的“氢脆”。现有的涉氢环境高温合金研究主要集中在石油化工领域, 部分在航天动力、核电等领域, 航空发动机中的实际应用研究目前少见报道。在已有的公开报道中包括了铸造 Ni 基单晶高温合金^[22-23]、变形 Fe 基高温合

金 A286^[24-27]、变形 Ni 基高温合金 IN903^[28-30]、变形 Fe-Ni 基高温合金 IN718^[31-36]、变形 Ni 基高温合金 Waspaloy^[37]、Ni-Mo 基高温合金 GH3535^[38]、Ni-Cu 基高温合金 Monel K-500^[39-40]和 Co 基变形高温合金 Haynes188^[41]在氢环境中的力学行为。目前, 燃气涡轮发动机涡轮盘件常用材料粉末高温合金在氢环境下的力学性能少见报道, 粉末高温合金研究中对氢的关注远不及氧。与此相对照的是对航空发动机减重起到重要作用的 TiAl 合金, 在尚处于研发阶段时就注意到了氢环境对其的脆化作用^[42-45]。主要原因是这类合金的塑性远比高温合金低, 加上氢脆的影响, 将更难达到航空发动机叶片合金塑性不低于 2% 的最低要求, 因此长期以来对这类材料也开展了很多氢致脆性相关研究^[46-48]。进入 21 世纪, 用重熔合金粉末直接快速成形的增材制造方法得到了广泛应用, 特别是 IN718 高温合金^[49]。对该合金的增材制造特有的各向异性在氢环境下的力学性能开展了相关研究, 证明这类材料有明显的氢脆行为, 拉伸强度、屈服强度以及塑性指标都降低, 而且降低幅度与柱状晶的生长方向相关。在上述所涉及的高温合金中, 无论是 Ni 基、Fe-Ni 基、Fe 基、Ni-Mo 基或者 Ni-Cu 基合金, 也无论是铸造、变形、增材制造高温合金, 主要报道了单质氢环境中的氢脆行为。此外, 以化合态 H₂O 中的氢对材料的类似脆化行为也有报道, 例如水蒸汽对单晶 Ni 基高温合金^[50]和 TiAl 合金^[44, 47]的影响研究。另外, 航天飞机增压涡轮用燃料是氢或者富氢混合燃料, 其单晶 Ni 基高温合金涡轮叶片也要在近似服役条件考核拉伸和疲劳寿命。在核反应堆工作条件下, 由于在辐射条件下会产生氢的同位素氘(D), 它与氢一样也会对材料产生脆化, 在氢环境实验中通过渗氘也证实了它和常规的氢一样会使 IN718 合金脆化^[51-52]。

在已经报道的高温合金氢环境下力学性能研究中, 基本都以氢脆为主题。为更容易暴露材料的脆性, 都在材料中渗入高浓度的氢, 并且绝大多数都是室温拉伸实验^[22-23, 27, 34, 37-38, 40, 49, 51], 氢环境在室温环境温度以上测试力学性能的公开文献报道较少^[26, 41]。出现这种情况主要是因为高温氢环境下的力学性能测试设备更加复杂, 而且随着温度的升高, 材料的氢脆敏感性降低。例如 Fe-Ni 基合金 A286 在室温下拉伸和在 150 °C 下拉伸, 前者的伸长率和断面收缩率在氢环境下降低的幅度比后者更大^[26-27]。Co 基合金 Haynes188 在室温下氢环境中的低周疲劳寿命仅为无氢环境中的 1/5, 而在

650 °C, 同样的氢环境却对低周疲劳几乎没有影响^[41]。氢不总是使材料脆化的, 在更高的温度下, 低浓度的氢起着很好的还原作用, 使合金中的 S 量降至 $<0.1 \times 10^{-6}$ 的超低水平, 许多单晶合金在 5% H₂/Ar 混合气体中经 1250 °C/100 h 保温后就能达到上述效果^[53]。

2 高温合金研究中的氢环境 (渗氢和测氢)

在洁净的空气中单质的氢含量远低于 1×10^{-6} , 但随着大气层内污染日益严重, 以化合态存在的酸汽、水汽以及有机碳-氢化合物明显增加了空气中氢的含量。另外在熔炼高温合金的一些原材料中也含有微量的氢, 因此在成品高温合金中微量的氢也是常存元素。在研究氢对高温合金力学性能影响之前, 应对合金原始含氢量(基线)、渗氢的方法以及氢含量的精确测定有所了解。

2.1 高温合金中的氢含量

很长一段时期以来, 高温合金中的氢不像氧那样受到重视, 在高温合金手册中绝大多数合金甚至没有对氢含量提出要求^[54]。近期, 也只有极少数高温合金的技术条件中有氢的控制要求, 如 DD6、FGH95 和 FGH96, 氢含量要求控制在 10×10^{-6} 以内^[55], 而 γ -TiAl 基金属 JG1101 和 JG1201 氢含量要求 $<100 \times 10^{-6}$ ^[55]。许多合金实际分析的氢含量典型值要比上述标准低很多, 例如单晶合金实测 0.17×10^{-6} ^[23], 热等静压态 FGH96 合金氢含量实测 1.2×10^{-6} ^[56], 其他镍基高温合金实测值基本 $<5 \times 10^{-6}$ ^[27, 38], 至于铸造 TiAl 合金实测氢含量小于 16×10^{-6} , 而小

于 5×10^{-6} 的也不在少数^[57]。由于大多数高温合金的氢含量都在几个 $\times 10^{-6}$ 的痕量范围, 且加之氢原子在固态合金中的“可动性”大, 既可以在温度升高时从合金内部逸出, 也可以于湿气中吸附于表面, 因此对测试试样的要求很高, 体现在试样加工和保存环境, 同时还强调了分析的时效性。在分析氢时常采用脉冲加热-热导法, 实验条件严格控制条件下, 可确保 1×10^{-6} 的准确值, 而再小一个数量级的测量值仅供参考^[58]。

2.2 渗(充)氢

在高温合金氢脆研究中, 最重要的是要在合金中引入一定含量的氢。与氢燃料电池注氢相比, 往固态的高温合金中充氢要困难得多, 就充氢时长而论前者以分钟计算^[26], 后者则以小时计算, 有时需长达一周甚至半个月^[22, 27]。因此把在高温合金中充氢的过程称为慢“渗氢”更为确切, 有关高温合金渗氢的基础研究工作多有报道^[59]。当前在已发表的文献中, 实用的渗氢方法主要有两种: (1) 高压气相渗氢, (2) 电化学液相渗氢。

2.2.1 高压气相渗(充)氢

高压气相渗氢通常是在能耐压 120 MPa 的高压室中进行, 为提高渗氢效率, 高压室还需要能够加温。为了更直接模拟材料的服役状态, 有的实验装置在力学性能测试过程引入渗氢加温条件, 在渗氢条件下进行拉伸和疲劳实验(外氢实验)。高压气相渗氢在高温合金中应用广泛。表 1 列出了几种高温高压渗氢参数及效果^[22, 27, 37, 41, 60-61]。

2.2.2 电化学液相渗(充)氢

电化学液相渗氢装置实际上是一个恒电流的渗氢液电解池, 以 Pt 箔电极作阳极, 渗氢试样作为

表 1 高温合金高压气相渗氢工艺参数及效果

Table 1 Hydrogen charging process parameters in high pressure gas-phase and relative efficiency on superalloys

No	Alloy	Process parameter			Penetration efficiency		Ref
		H ₂ pressure/MPa	Temperature/°C	Time/h	H content/ $\times 10^{-6}$	Penetrated depth/mm	
1	A286	100	270	300	67	>2.0	[27]
2	IN718	100	270	200	93	>3.0	[61]
3	PW1480	104	350	360	≈530	>3.0	[22]
4	Waspaloy*	103	25	<2	—	—	[37]
5	IN718 *	95	25	<2	—	—	[60]
6	TiAl	0.1	25	<2	—	—	[46]
7	Haynes188*	34.5	25/650	<26	—	—	[41]

*External hydrogen sample is directly placed in a high-pressure hydrogen environment for mechanical properties test without pre-charge hydrogen; No4 and No5 are tensile properties; No7 is low cycle fatigue

阴极, 选择不同组分的渗氢液以及合适的电流密度和渗氢时间以获得所需的氢渗入深度和浓度。选定渗氢液后, 电流密度和渗氢时间是分别影响渗氢浓度和渗入深度的重要因素, 通常成正比关系。与高压渗氢相比, 电化学渗氢实验条件的获得更简单, 渗入浓度高, 但渗氢深度通常不足 0.2 mm, 而

高压气相渗氢可使 $\phi 5$ mm 的圆棒试样“渗透”, 在整个横截面获得均匀的氢浓度分布。表 2 列出了几种高温合金电化学液相渗氢的工艺参数及其效果^[23, 38, 49, 51-52, 62]。其中 No3 溶液中 D₂O 是氢的同位素氘形成的水, 用这种混合水渗氢同时渗进氢和氘。

表 2 高温合金电化学液相渗氢工艺参数及效果

Table 2 Hydrogen charging process parameters in electrochemical liquid-phase and relative efficiency on superalloys

No Alloy	Process parameter				Penetration efficiency		Ref
	Temperature/ °C	Solution	Current density/ (mA · cm ⁻²)	Charging time/h	H content/×10 ⁻⁶	Penetrated depth/μm	
8 IN718	25	0.5 mol · L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 1 g/L thiourea	590	2	—	17.0	[49]
9 IN718	80	1 mol NaCl aqueous	7.7	168	—	140	[52]
10 IN718	80	1 mol NaCl aqueous, H ₂ O : D ₂ O=3 : 2	7.7	168	—	140	[51]
11 IN718	25	3%NaCl aqueous + 3 g/L NH ₄ SCN	1	4, 16	—	—	[34]
12 IN718	25	5% H ₂ SO ₄ aqueous + 3 g/L NH ₄ SCN	40	4	13	—	[62]
13 GH3535	25	5% H ₂ SO ₄ aqueous + 200 mg As ₂ O ₃	160	96	20	140	[38]
14 Single crystal (SX) superalloy	25	5% H ₂ SO ₄ aqueous + 1 g/L Na ₄ P ₂ O ₇	100	6	2.3	29.4	[23]

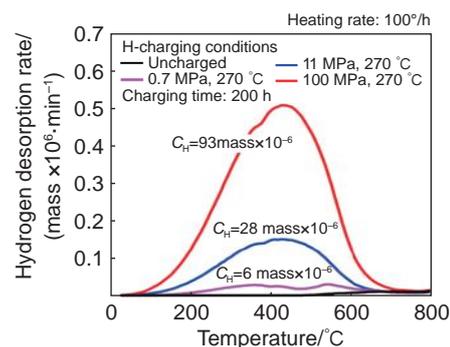
2.3 测氢

2.3.1 渗氢后的氢浓度

高温合金中氢含量的测定通常采用惰气脉冲熔融热导法, 这是一种精确测定金属中氢含量的方法。在测量过程中, 金属样品与氢气反应, 释放出热量, 通过测量温度变化来确定氢的含量, 采用该方法测量氢的最低含量为 0.2×10^{-6} 。然而, 由于氢在高温合金中的逃逸十分明显, 因此渗氢后氢浓度具有时效性, 例如 PWA1480 单晶高温合金经 350 °C/104 MPa/360 h 渗氢后氢浓度可达 530×10^{-6} , 在 300 °C/5 h 后剩余氢含量只有 270×10^{-6} ^[22], 在渗氢后如不能及时做力学性能测试, 需把渗氢试样保存在 -85 °C 的冷阱中以防氢逃逸^[61, 63]。

为了使氢含量与性能有更加稳定的对应关系, 近年有应用渗氢试样在力学性能测试结束后立刻在断口取样^[61-62], 而后采用热脱附分析 (thermal desorption spectroscopy, TDS), 利用合金中氢在缓慢升温过程中全部逸出的特点来测氢。在特定温度 (或时间) 下的氢量可通过气相色谱 (GC)、质谱 (MS) 实时定量记录, 把这个温度 (或时间) 区间测得的氢量累计就是渗氢实验的氢浓度。图 1 为 IN718 合金经渗氢拉伸实验后的热脱附曲线 (气相色谱-质谱联用, GC-MS)^[61], 类似的曲线在其他文

献中也能看到^[25]。曲线下包含的面积与逸出氢的浓度相关, 在同样渗氢温度和渗氢时间的条件下, 渗氢压力越高, 曲线下面积越大, 代表渗进的氢浓度越高。可以看到在高压高温长时充氢的样品氢浓度最高, 可达 93×10^{-6} 。

图 1 IN718 合金不同渗氢条件下试样室温拉伸断裂后的氢含量^[61]Fig. 1 Residual hydrogen contents in the different pre-charged specimens after ambient tensile tests^[61]

2.3.2 氢的稳定存在温度

图 2 为采用程序升温脱附加质谱仪 (TPD-MS) 测得的粒径 $< 15 \mu\text{m}$ 的 FGH96 粉末高温合金中涉氢气体的敏感析出温度范围^[64]。由图 2 可以看到, 在标示的实验条件下, H₂ 的峰值析出温度为约 500 °C,

而 H_2O 则在 $180\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。可见,粉末高温合金中氢的稳定存在温度基本在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,在更高温度下很难稳定存在,这也是目前高温合金较高温度下氢脆报道较室温少的原因之一。结合合金 H_2 和 H_2O 的析出敏感温度范围有针对性地定制不同成分合金的专属除气工艺^[65-66],可有效降低合金粉末固结成形后氢和氧的含量。

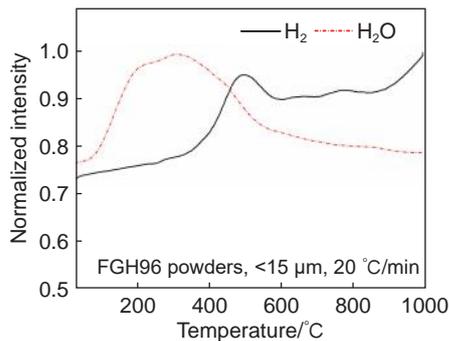


图2 FGH96粉末高温合金涉氢气体析出敏感温度范围
Fig. 2 Desorption temperatures of hydrogen-related gases of PM superalloy FGH96

2.3.3 渗氢深度

氢的渗入深度通常是通过计算获得,在氢饱和条件下,氢的扩散距离 x 按式(1)计算:

$$x = \sqrt{Dt} \quad (1)$$

式中: t 为渗氢时间; D 为氢的扩散系数。

扩散系数 D 按式(2)计算^[67]:

$$D = 4.06 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-48.63 \times 10^3}{R_u T_c}\right) [m^2/s] \quad (2)$$

式中: R_u 为气体常数; T_c 为渗氢时间。

由于氢在不同材料中扩散速度有差异,所以用同一个公式估算氢的扩散距离只供实验方案设计提供参考,例如计算出的 x 值大于试样半径时,就认为整个试样被氢渗透了,且氢在试样规长范围浓度分布是均匀的^[63]。根据拉伸断裂断口上的断裂特征也可大致测得渗氢层的厚度。渗层区断口是典型的脆断区,与未渗氢区的塑性韧窝断口有明显区别,所以认定脆断区深度就是渗氢层的厚度^[38,52]。

3 氢环境下高温合金的力学性能

3.1 氢环境及影响因素

3.1.1 内氢和外氢环境

氢环境下的力学性能测试包括氢环境获得和力学性能测试两方面的内容,测试较为复杂,主要原因是氢环境的控制带来很多额外附加条件,分为

外氢和内氢环境下的性能测试。所谓外氢测试是指试样放在带有氢压力的真空密闭容器中或带有电化学渗氢容器中进行力学性能测试^[61-62],试样可不经预先渗氢。内氢测试则是指试样预先渗进一定浓度的氢(如前面提到的气、液相渗氢等)后再进行常规力学性能测试^[60-61]。

3.1.2 时间因素

除了渗氢浓度以外,根据渗氢时间又分成了短时表面渗氢和长时渗氢(被氢“渗透”)两种状态。大量研究表明,室温拉伸条件下氢脆指数(hydrogen embrittlement index, HEI)对拉伸速率极其敏感,这也与备受关注的时间因素相关。考虑到氢的易逃逸性,很多近期的实验都会考虑将渗氢试样低温保存或渗氢实验完成后立刻进行力学性能测试或者测氢含量。

3.1.3 温度因素

当前氢环境下的力学性能测试绝大多数都在室温下进行,但考虑到氢气在快速增压时温度有可能升高,有时会升致 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上,有文献报道了合金在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 氢环境下做拉伸实验^[26],还开展了更高温度($300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $871\text{ }^\circ\text{C}$)氢环境下单晶高温合金的拉伸性能研究^[68-69]。在航天燃氢涡轮动力中,氢同时也被用作冷却剂,瞬间其温度由深冷升到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,零部件在壁厚方向由于高温梯度产生循环热应力,所以还有研究会涉及低周疲劳实验^[41]。

3.2 氢环境下的拉伸性能

氢对高温合金的影响研究中,最多提及的是拉伸性能的影响。表3列出了不同高温合金在涉氢环境下的室温拉伸性能。由于氢环境下拉伸性能涉及的参数很多,要把不同材料的多个参数在一个表中列出相对困难,在该表中没有给出渗氢工艺及渗氢的浓度及深度相关信息,这些信息可在表1和表2中查到,表1~表3中的合金和参考文献一一对应。另外,表3给出的拉伸性能很多不是直接引用文献现有数据,而是根据拉伸曲线或者图中摘取后整理。

表3中的拉伸氢脆指数(hydrogen embrittlement index, HEI,反映材料的氢脆敏感程度)可根据式(3)计算得到^[23,34,49]。此外,氢脆指数还可按照式(4)和(5)计算。

$$HEI_\epsilon = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_H}{\epsilon_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$HEI_\delta = \frac{\delta_0 - \delta_H}{\delta_0} \times 100\% \quad (4)$$

表3 涉氢环境对高温合金室温拉伸性能的影响(表1, 表2和表3的编号为统一序号)
Table 3 Effect of hydrogen related environment on room temperature tensile properties of superalloys
(the numbers of Tables 1, 2, and 3 are consistent)

No	Alloy	State	Strain rate/s ⁻¹	Tensile strength/MPa		Elongation/%		HEI/%	Ref
				Air	Hydrogen	Air	Hydrogen		
1	A286	980 °C/1 h+780 °C/8 h, AC	5.6×10 ⁻⁴	1095	1070	25 59*	23 31*	8 47*	[27]
2	IN718	1065 °C/1 h+760 °C/6 h+ 650 °C/10 h, AC	5.0×10 ⁻⁵	1375	1278	33*	9.6*	71*	[61]
3	PWA1480	1288 °C/4 h WQ+1080 °C/4 h, AC+875 °C/32 h, AC	-	1120	1001	2.9 3.1*	0.38 2.7*	86.8 12.9*	[22]
4	Waspaloy	1040 °C/4 h OQ+845 °C/4 h, AC+760 °C/16 h, AC	-	1375 (He gas)	1130	25 32*	6.5 7.5*	74 76.6*	[37]
5	IN718	1065 °C/1 h+760 °C/6 h+ 650 °C/10 h, AC	5.0×10 ⁻⁵	1375	1306	33	11.9	64	[60]
6	γ-TiAl	As-cast	1.0×10 ⁻³	537	471	2.1	1.6	24	[46]
8	IN718	Additive manufacturing (as-deposited)	5.56×10 ⁻⁵	1078	897	26.6	19.4	27	[49]
9	IN718	1040 °C/1 h, 15 °C/min FC+ 774 °C/6 h, AC	10 ⁻⁶	1200	1120	23	12.5	46	[52]
10	IN718	1040 °C/1 h+800 °C/120 h	1.6×10 ⁻⁵	685 (σ _{0.2})	653 (σ _{0.2})	6.7	6.8	0	[51]
11	IN718	954 °C/1 h, 20 °C/min, AC to 500 °C, FC	10 ⁻³	864	789	52	39.5	24	[34]
12	IN718	1032 °C/2 h, WQ+ 780 °C/8 h, AC	10 ⁻⁴	1230	1020	45	12	73	[62]
13	GH3535	1177 °C/40 min, WQ	8.33×10 ⁻⁵	805	545	67	40	40.3	[38]
14	SX superalloy	1290 °C/2 h+1310 °C/2 h+ 1320 °C/4 h+1330 °C/4 h AC+ 1140 °C/5 h, AC+870 °C/24 h, AC	1×10 ⁻⁴	1032 (σ _{0.2})	1002 (σ _{0.2})	15.4	4.1	73.7	[23]

*HEI calculated from the reduction in area (%), while the rest HEI value calculated from the fracture strain/elongation (%); No4, No5 and No6 are external hydrogen experiments, while the rest are internal hydrogen tests; No2 and No5 conduct internal and external hydrogen experiments respectively for comparison

$$HEI_{\psi} = \frac{\psi_0 - \psi_H}{\psi_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: HEI_ε、HEI_δ、HEI_ψ为氢脆指数, %; ε₀为未渗氢试样的断裂应变, %; ε_H为渗氢试样的断裂应变, %; δ₀为未渗氢试样伸长率, %; δ_H为渗氢试样的伸长率, %; ψ₀为未渗氢试样断面收缩率, %; ψ_H为渗氢试样的断面收缩率, %。

3.2.1 合金类型的影响

大多数 HEI 由断裂应变(ε)或伸长率(δ)计算获得,少数给出断裂后断面收缩率(ψ)的合金(No 1~No 4)也按照上述公式计算获得 HEI。由于影响氢脆指数的因素太多,如不同的充氢参数或试样截面尺寸都可能导致氢脆指数差异,要定量给出某一合金的氢脆指数比较困难,但可以作为合金氢脆趋势变化的对比。表3中列出了7种状态的 IN718 合金 HEI,平均值为 44%,其波动范围在 0~73%。如果

把表3的合金牌号按平均氢脆指数从大到小排序,可以大致了解合金类型对氢脆指数的影响。氢脆指数从大到小排列为单晶 PWA1480、Waspaloy、IN718、GH3535、A286,结果列于表4。上述排列顺序与合金化程度相关,从表4可知高温合金种合金化程度越高沉淀强化相越多,氢脆敏感性也越大,合金化程度高的合金更要关注氢脆问题。当然,合金氢脆指数应受多因素影响,可能还会与合金的显微组织、均匀化程度、缺陷、试样形状和尺寸等因素相关。

3.2.2 渗氢时间的影响

不同渗氢时间和氢浓度对拉伸应力-应变曲线影响很大,图3是 GH3535 合金在 8.33×10⁻⁵ s⁻¹ 拉伸应变速率下的应力-应变曲线。试样经液相渗氢 24~144 h,渗氢规范见表 2No13^[38]。未渗氢试样和渗氢 96 h 试样氢浓度分别为 4.5 和 20×10⁻⁶,随

表4 不同类型高温合金室温拉伸氢脆指数
Table 4 Hydrogen embrittlement index of tensile at room temperature of different types of superalloys

No	Alloy	Alloy type	Alloying degree	HEI ₈ /%
1	PWA1480	Ni-base/ SX	High	87
2	Waspaloy	Ni-base/ wrought	Mid high	74
3	IN718	Ni-Fe based/ wrought	Mid	44*
4	GH3535	Ni-Mo based/ wrought	Mid	40
5	A286	Fe-based/ wrought	Low	8

*Average HEI value from IN718 with different heat-treatments or additive manufacturing processes

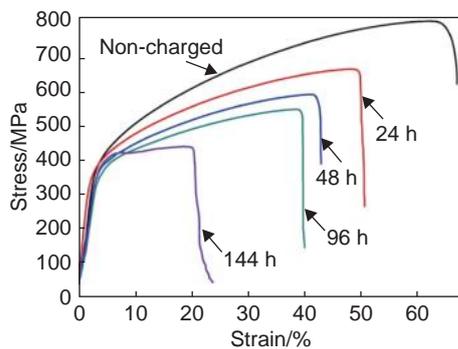


图3 预渗氢不同时间的GH3535合金室温拉伸应力-应变曲线(应变速率为 $8.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)^[38]

Fig. 3 Stress-strain curves for GH3535 alloy with hydrogen pre-charged for various time^[38]

着时间延长, 氢浓度增加, 伸长率急剧下降。

3.2.3 应变速率的影响

除了渗氢时间和浓度外, 应变速率也会对室温拉伸产生影响。图4为IN718合金未渗氢和液相预渗氢不同时间试样在不同拉伸应变速率下的室温拉伸性能对比。渗氢规范详见表2中No11^[34], 渗氢时间为分别4 h和16 h, 应变速率为 10^{-3} s^{-1} 和 10^{-4} s^{-1} 。结果表明: 预渗氢试样的拉伸强度和伸

长率都明显下降, 且伸长率下降幅度较强度下降更大。从图4还可看出, 渗氢时间越长、应变速率越低都会进一步降低合金的强度和塑性。

3.2.4 内/外氢环境拉伸的影响

为了比较外氢和内氢环境对IN718合金拉伸性能的影响^[61], 对各种实验条件都做了较严格的界定, 分为下列3种:

(a) 未渗氢, 试样在空气中做拉伸实验;

(b) 外氢实验, 试样未预渗氢, 直接分别在压力为0.7、12 MPa和95 MPa氢气环境做拉伸实验;

(c) 内氢实验, 试样预先在270 °C, 压力分别为0.7、11 MPa和100 MPa的氢气中渗氢200 h, 其相应的渗氢浓度为 6×10^{-6} 、 28×10^{-6} 和 93×10^{-6} 。

上述三种状态的试样都在室温下以初始应变速率 5.0×10^{-5} 做拉伸实验, 结果汇总于表5。

从表5可知, 氢环境对强度的影响远不及对塑性影响大, 且外氢环境对面缩率(ψ)的降低作用更明显, 在95 MPa氢气压力下经历不到1 h拉伸实验(外氢)与270 °C下100 MPa/200 h(内氢)条件下渗氢对面缩率影响相当。在拉应力下加速渗氢进程这一现象可通过内氢和内氢+外氢两种对比实验

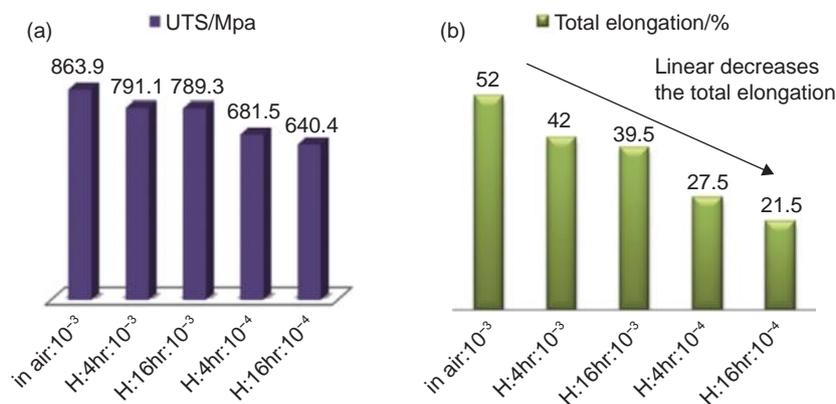


图4 IN718合金未渗氢与液相预渗氢不同时间试样在不同应变速率下的拉伸性能^[34] (a)拉伸强度; (b)伸长率

Fig. 4 Tensile properties of IN718 alloy specimens uncharged and hydrogen pre-charged for different time at different strain rates^[34] (a) tensile strength; (b) elongation

表5 IN718合金在空气、外氢和内氢环境下的室温拉伸性能^[61]Table 5 Tensile properties at room temperature in air, external hydrogen and internal hydrogen environments for IN718 alloy^[61]

No	Sample state	Hydrogen environment		Tensile properties			
		Pressure/MPa	H content	σ_b /MPa	$\sigma_{b, H}/\sigma_{b, air}$	$\psi/\%$	ψ_H/ψ_{air}
a	H free	—	—	1375	—	33	—
b	External H	0.7	—	1389	1.01	32	0.96
		12	—	1375	1.00	20	0.61
		95	—	1306	0.95	12	0.36
c	Internal H	0.7	6×10^{-6}	1361	0.99	17	0.52
		11	28×10^{-6}	1293	0.94	12	0.36
		100	93×10^{-6}	1278	0.93	10	0.30

*External H: room temperature, <1 h tensile; Internal H: 270 °C/200h hydrogen charge

获得证据^[62], 同样渗氢条件下渗氢4 h后测氢和预渗氢4 h连续在外氢环境下拉伸实验(<1 h), 试样断裂后测氢浓度分别为 13×10^{-6} 和 40×10^{-6} , 可见不到1 h的应力动态拉伸渗氢的作用远比4 h静态渗氢效果明显。

3.2.5 其他影响

从图3和图4以及表3、表4和表5可知, 氢环境对拉伸性能的影响因素很多。除了材料状态(如铸、锻、焊、热处理、增材制造)以外, 最重要的是氢浓度的影响, 而包括内氢和外氢环境、表面渗氢和整体渗氢(渗透)等与拉伸实验相关的温度和应变速率的影响本文都已涉及。试样形状(如板状试样、缺口试样和圆柱试样)和尺寸也会对实验结果产生影响, 如板状试样和带缺口的拉伸试样受氢环境的影响更大。在以拉伸性能表征所谓“氢脆”敏感性的问题上, 通用的是根据拉伸伸长率计算得到的氢脆指数(HEI_ϵ 或 HEI_δ), 但本文也有部分涉及用面缩率计算出的(HEI_ψ), 数值通常比 HEI_δ 更高。例如A286合金 HEI_δ 值较低, 表现为无氢脆敏感性合金, 但发现用 HEI_ψ 表征时, 同一合金则呈现氢脆敏感性, 也体现了实验条件复杂影响和氢脆指数的表征差异。

3.3 氢环境下的疲劳性能

燃气涡轮发动机的燃烧室和涡轮叶片等高温环境服役的零部件需要结构内冷, 其冷却通道有的通过电火花加工, 有的通过精密铸造成形获得。在采用氢作为冷却介质时, 冷却通道内表面暴露在液氢或者高压氢环境中, 某些截面的内壁温度瞬间由深冷升至近700 °C, 产生很高的温度梯度和应变, 导致冷疲劳, 上述服役条件和应用场景可用氢环境下高温合金的低周疲劳(LCF)实验近似模拟

表征。

Haynes188钴基高温合金是一种燃烧室用高温合金, 燃烧室是燃气涡轮发动机承温要求最高的部件之一。对该合金在不同温度氢环境下做了低周疲劳实验, 由于与氢接触的表面具有不同的状态, 在LCF实验中, 引进了低应力磨(LSG)和电火花加工(EDM)两种加工状态^[41]。疲劳实验是在带有渗氢附件的疲劳试验机上进行的, 性能实验在氢环境下进行, 氢气和氦气保持压力为34.5 MPa, 温度分别为25 °C和650 °C, 应变控制三角波频率0.167 Hz(相当于10周次/min), 总变范围为0.05, 应变比-1。氢和加工状态对疲劳性能的影响如图5所示。

随着应变、应变速率和温度的升高和氢环境的引入, 疲劳寿命随之降低, 在25 °C时LCF寿命降低了5倍, 但在650 °C氢环境下合金的寿命降低不多。

3.4 氢环境下的蠕变/持久性能

蠕变和持久性能是高温结构材料最关注的高温性能之一。在航空燃气涡轮中, 氢除了燃料外亦可作为冷却介质, 航空发动机高温合金涡轮叶片内部冷却通道中可能会面临氢环境, 而蠕变/持久性能一直是高温合金重要的高温力学性能考核指标, 因此有必要了解氢环境下合金的蠕变寿命和持久性能。公开文献中有关常压氢环境对不锈钢500 °C的蠕变性能的影响研究已有报道^[70], 而针对氢环境高温合金蠕变/持久性能的公开文献少见报道。国外针对高压氢环境(最高34.5 MPa)、高温(最高871 °C)条件下的多种高温合金开展了蠕变/持久性能研究^[71], 对比研究了氦气和氢气环境下合金的蠕变/持久寿命、伸长率和断面收缩率。结果表明, 氢致损伤普遍存在, 但程度有所不同。镍基

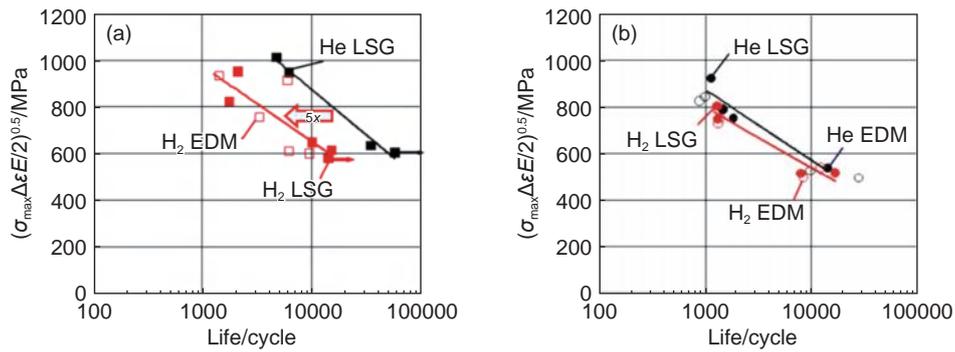


图 5 Haynes188 合金在 H_2 和 He 环境下的低周疲劳寿命^[41] (a)25 °C; (b)650 °C

Fig. 5 Low cycle fatigue life of Haynes188 alloy in H_2 and He environments^[41] (a)25 °C; (b)650 °C

高温合金在氢气和氦气环境下的蠕变/持久性能如表 6 所示。由表 6 可知, 氢环境和氦气环境相比蠕变塑性指标没有明显减小, 甚至有时在氢环境下塑性性能更高。至于蠕变断裂(持久)寿命则是氢环

境下更低, 只有个别情况例外。如果按照 10h 或者 100h 寿命对应的断裂强度对比, 在氢环境下断裂强度(持久强度)的退化都不超过 15%。可见在高温蠕变条件下氢对高温合金力学性能的影响较为缓和。

表 6 镍基高温合金在氢气和氦气环境下的蠕变/持久性能^[71]

Table 6 Creep and stress rupture properties of Ni-based superalloys in H_2 and He gaseous environments^[71]

Alloy	Gaseous environment		Creep/rupture condition		Time to creep/h			Stress rupture property		
	Gas type	Pressure/MPa	Temperature/°C	Stress/MPa	0.5%	1.0%	2.0%	Life/h	$\delta/\%$	$\psi/\%$
Waspaloy	He	34.5	678	606.7	9.0	21.0	36.3	58	7.5	13.1
	H_2	34.5	678	606.7	7.5	12.5	19.0	25.1	5.4	12.1
Astroloy	He	34.5	678	792.9	3.8	17.5	49.0	87.8	5.5	13.0
	H_2	34.5	678	792.9	3.5	18.0	37.0	59.6	6.5	13.0
MM200 DS	He	34.5	678	792.9	27.0	—	—	36.7	1.7	8.6
	H_2	34.5	678	792.9	22.0	24.6	31.8	49.9	3.9	7.3
	He	3.45	871	482.6	0.8	3.6	10.6	18.4	9.9	25.1
	H_2	3.45	871	482.6	0.8	1.9	3.7	7.9	10.4	20.5

4 高温合金氢致力学性能退化机理

4.1 氢脆断口特征

几乎所有高温合金氢脆研究都会涉及氢致塑性降低的作用机理。除了对断口形貌直接观察外, 由于氢的分布状态很难直接观测, 目前的机理研究主要根据计算模拟和 EBSD、TEM 等实验观测相结合的方式^[34, 49, 51-52, 60-61]。氢脆断口的共同特点是在 SEM 下可观察到大量平坦的准解理状小平面, 在两个或多个小平面对接处存在二次裂纹。值得注意的是, 氢脆断口与无氢合金脆性析出相(如大块硬脆初生 β -NiAl 和 α -Cr 相)^[72-73] 本征脆性断口断裂特征不同, 后者主要呈现河流状花样, 经常在相的内部出现二次裂纹, 且断口上也没有滑移迹

线(图 6)。

上述小平面(图 6(b))在更高的放大倍率下可以观察到四种特征: 相互交割的多重滑移迹线; 沿滑移迹线上分布的纳米微孔和微裂纹和由滑移挤出小平面的锯齿状条痕(图 7)。

4.2 氢脆机理

与高温合金相关的主流氢脆理论包括两种: 氢增强局部塑性理论(hydrogen enhanced localized plasticity, HELP)^[74-78] 和氢增强解聚(hydrogen enhanced decohesion, HEDE)^[79-88]。有些研究则涉及两种理论的综合作用^[79, 82, 89]。

HELP 机制认为, 氢在高温合金 γ 基体中存在, 在外加应力条件下能激活位错运动, 促使位错滑移局部化, 形成位错滑移带, 随着变形的进行, 氢原子

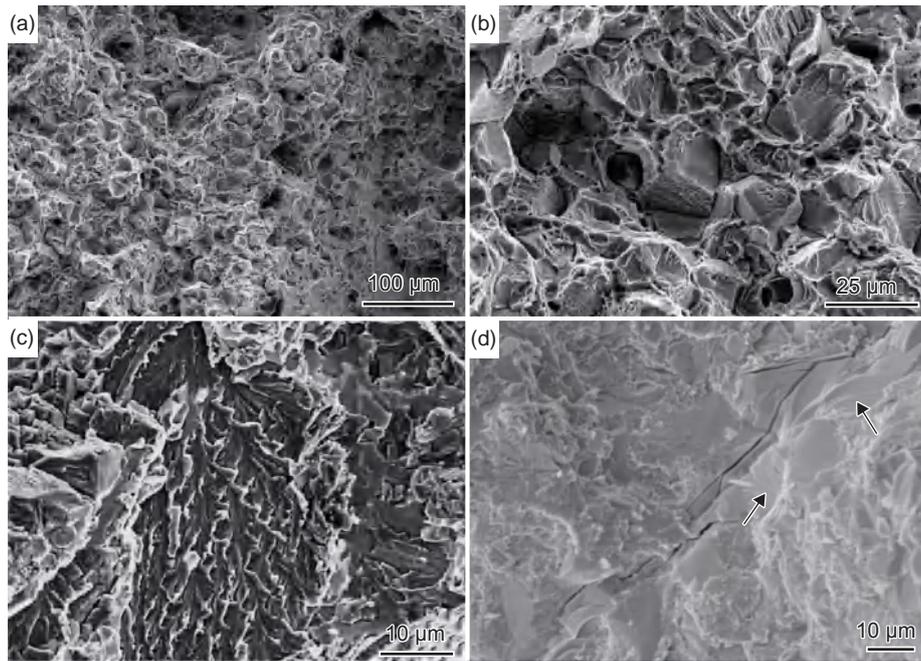


图6 渗氢高温合金拉伸断口和无氢高温合金脆性相断口的SEM形貌 (a) 渗氢高温合金断口全貌^[27]; (b) 渗氢高温合金断口, 较高倍下显示小平面^[27]; (c) 非渗氢高温合金断口中脆性大块 β -NiAl相的河流状花样(无滑移迹线)^[72]; (d) 非渗氢高温合金断口中大块脆性 α -Cr相的河流状花样(无滑移迹线)^[73]

Fig. 6 SEM morphologies of tensile fracture surface of hydrogen charged sample vs brittle phase fracture surface of hydrogen free superalloys (a) overview of fracture surface of hydrogen charged sample^[27]; (b) high magnification of facet in Fig.6(a)^[27]; (c) fracture surface of large blocky primary β -NiAl (river pattern, without slip trace) in non-hydrogen charged superalloys^[72]; (d) fracture surface of large blocky primary α -Cr (river pattern, without slip trace) in non-hydrogen charged superalloys^[73]

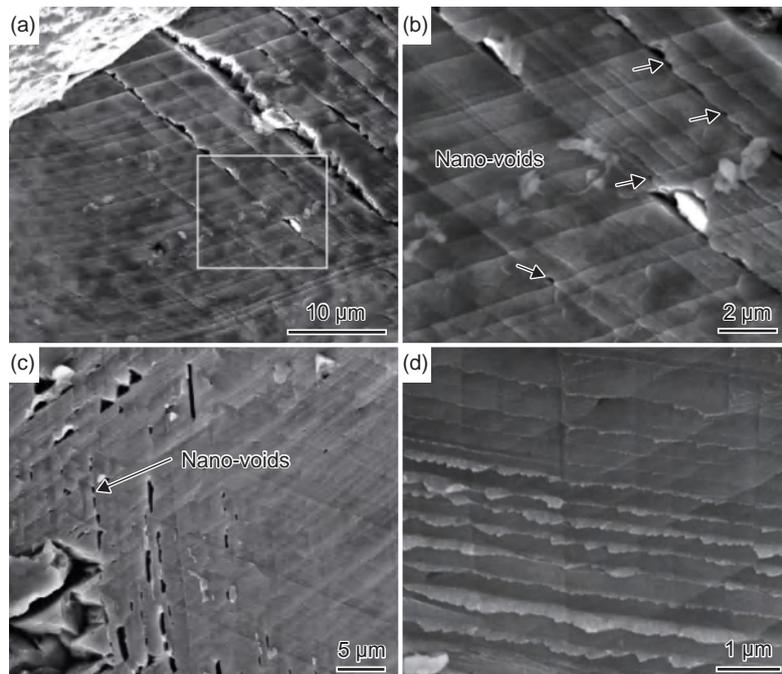


图7 IN718合金渗氢试样拉伸断口的小平面上的四种特征^[52] (a)、(b)小平面全貌, 滑移迹线, 纳米微孔和裂纹; (c)排列成行的纳米微孔; (d)锯齿状条痕

Fig. 7 Four kinds of characteristics on facet of tensile fracture surface of IN718 alloy hydrogen charged specimens^[52] (a), (b) facet, with slip trace, nano micropores and cracks on fracture surface; (c) nano-voids along traces and potential coalescence to form cracks; (d) saw-teeth shaped features along traces

向位错滑移带聚集,浓度逐步增加到氢的溶解度极限时,在滑移截面就会形成微孔穴,孔穴的连接就形成了微裂纹,最终沿着滑移严重的面脱开在断口形成小平面。由于镍基高温合金具有平面滑移的特点,这种长距离滑移常贯穿晶粒形成穿晶断裂。另外,滑移带常终止于孪晶界和晶界,氢会更多地聚集在这类界面,促进过饱和氢 \rightarrow 微孔穴 \rightarrow 裂纹的进程,造成沿孪晶界或晶界的沿晶断裂,上述的断裂过程与图6(a)和图6(b)、图7所示断口特征一致。

值得注意的是,在HELP机理中,氢的存在并没有改变镍基高温合金本征塑性而变成本征脆性材料,而是通过位错运动、滑移塑性变形方式进行的,与无氢材料相比,其变形开始的应力偏低,裂纹起始更早,扩展速率更高,最终反映出屈服强度和拉伸强度稍低,塑性降低更明显。对许多变形高温合金而言,渗氢合金的拉伸伸长率仍能保持在10%以上,因此把常说的“氢脆”称为“氢致力学性能降低”更为贴切。

HEDE机制认为氢会降低原子的结合强度,并在氢达到临界浓度的地区发生脆性断裂,这种断裂是无需位错做媒介的真正脆性破坏性断裂。在高温合金中,普遍存在着 γ' 、 γ'' 、 δ 和MC碳化物的一种或多种相,它们被认为促进了氢脆。根据第一性原理计算氢与这些相的结合能要高于与 γ 基体的结合能,因此氢原子更多地驻留在这些相中而形成氢陷阱(hydrogen trapping)^[90-92]。氢的这种倾向也可以从分

析相图^[93]中得到,上述几种相都是富集Ti、Zr、Hf、Nb和Ta的元素,这些元素与氢都能够形成稳定氢化物,而且可固溶较多的氢。而作为高温合金基体的Ni不能形成稳定氢化物,氢在其中的固溶度也比在上述5种元素中低很多,换言之就是氢与上述5种元素的亲和力比Ni更强。驻留了氢的上述析出相与基体的界面也因富氢而成为弱界面从而易发生脆化。IN718合金固溶处理水淬消除了所有沉淀相后HEI值明显降低^[62],而含有沉淀相体积分数最高的铸造合金HEI值最高^[22-23],符合HEDE机制。

4.3 沉淀相的氢分布及测量

要证明氢富集于沉淀相及其边界附近(氢陷阱)还是比较困难的,现有研究中几乎很少有报道直接观测到高温合金中氢的分布。原子探针(APT)被认为是原子尺度有希望的氢分析手段,采用原子探针表征氢分布的研究在铝合金^[94]和钢^[95-96]中有所报道。APT的样品制备过程较为复杂,另外制样过程中可能会导致氢的热脱附解析进而对结果造成一定的影响,目前采用APT表征高温合金氢分布的研究鲜见报道。近年来,有研究采用纳米二次离子质谱(NanoSIMS)成功地获得了氢和它的同位素氘在IN718合金中 δ -Ni₃Nb和NbC的面分布(图8),这也是极少数成功观测到高温合金中氢聚集分布的研究之一^[51]。该研究证实了Ni₃Nb富氢,而NbC和这两种相与 γ 的边界都不富氢,与上述氢脆理论预测存在一定的偏差,这也表

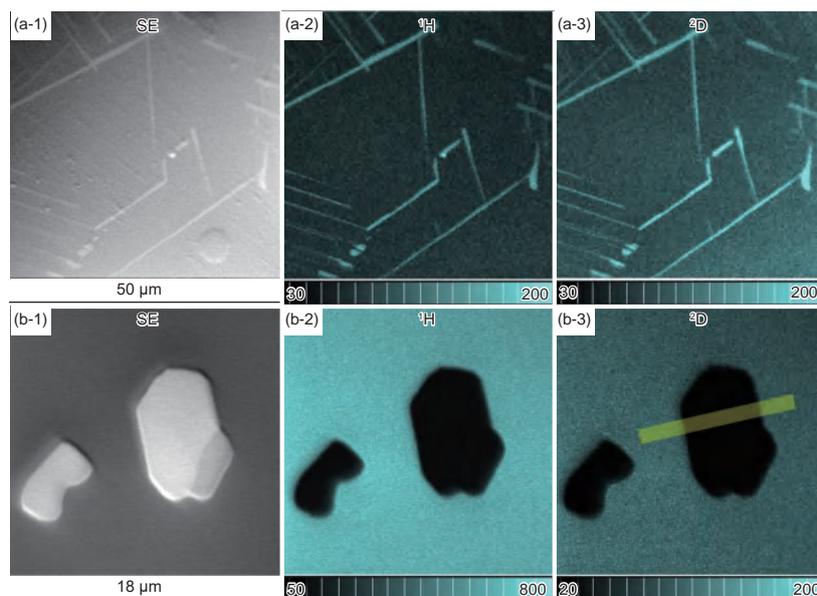


图8 氢和它的同位素氘在渗氢IN718合金 δ -Ni₃Nb和NbC相的二次离子质谱面分布图^[51]
(a)Ni₃Nb; (b)NbC; (1)二次电子像; (2)H二次离子分布; (3)D二次离子分布图

Fig. 8 Mapping ¹H and ²D by NanoSIMS from an area containing δ -Ni₃Nb and NbC phases in hydrogen charged IN718 alloy^[51]
(a)Ni₃Nb; (b)NbC; (1) secondary electron(SE)map; (2) secondary ion map of ¹H; (3)secondary ion map of ²D

明了传统高温合金氢脆理论还有许多因素等待探明。

5 结语与展望

(1)氢含量的规定与测量:目前国内对航空燃氢涡轮工作环境下使用的高温合金力学性能退化行为关注较少,针对性的实验研究工作少见报道。合金中有关氢的要求也不普遍,国内出版的高温合金手册中上百个合金中只有少数合金(3~5个)对氢含量提出了要求,而对铸造 TiAl 合金使用的氢含量标准定在 $<100\times 10^{-6}$,甚至比许多经渗氢实验的高温合金氢含量都高,这与对氢作用的认识和氢的分析难度大有一定关系。长期以来,稳定、准确的氢含量测量数据并不容易获得,国外一直到1997年还面临类似问题,当时将同一个商用铸造 TiAl 合金铸件分配给了7个检测机构进行氢含量分析,结果6家分析结果在 $2\times 10^{-6}\sim 17\times 10^{-6}$ 范围,数据波动较大,有一家分析测试机构还得到了 45×10^{-6} 的结果,检测结果有时相差一个数量级。在做氢环境对合金的影响研究之前,氢含量(基线)的准确测定至关重要,而通常原始高温合金中的氢含量都在很低的量级。随着检测方法和设备的进步,现在主要通过惰气脉冲熔融热导法检测,氢含量的测试精度可以达到 1×10^{-6} 甚至更低。采用 TDS 也可实现氢含量的半定量测试。除了氢总量的测量外,与合金显微组织特征相关的氢微区成分测量也很关键,可采用原子探针和二次离子质谱的表征方法。

(2)氢环境:燃氢涡轮发动机材料在氢环境下的力学性能测试最好在有高压氢且能加热保温的实验装置上完成。国外从20世纪70年代至今取得的大量涉氢力学性能数据都是在这类装置获得的,完成了氢环境中室温和高温条件下全面的拉伸、蠕变和疲劳性能测试,这为当时航天飞机主发动机的研制和应用打下了良好的基础。除此以外,直至今日比较普遍采用的方法还是液相电化学预渗氢叠加力学性能测试,这种方法多适用于合金化程度较低的油气工业用高温合金。一个例外是 IN718 合金的氢脆研究既用高压渗氢也用液相电化学渗氢,由于该合金应用最为广泛,既用于石油化工行业也用于航空航天等领域,是一种典型的“一材多用”型合金,因此相关的研究报道也较多。

(3)氢致力学性能退化的综合影响因素:从表1~表3数据可知,所谓氢脆敏感性涉及多重复杂因素,这就给涉氢环境的力学性能对比造成了很

大困难。7篇 IN718 文献中氢脆研究得到的氢脆指数(HEI)平均为44%,范围从0~73%,数据分散性较大,主要涉及的因素有氢浓度、渗氢时间、渗氢深度、合金状态、合金类型(合金化程度高的合金可能更需要关注氢脆问题)、断裂机制等几大类,每一个类别又包括若干子项,例如氢浓度与渗氢方法和氢的测试方法又相关。时间一项包括了渗氢时间、氢逃逸时间、试样保存冷冻时间以及应变速率变化引起的动态渗氢时间变化,因此时间也是一个很重要的因素。它又与渗氢浓度、渗氢深度相关,渗入深度包括表层渗入和整体浸透。合金状态包括铸态、锻态、焊接态、3D打印态和热处理态。断裂机理则包括 HELP 和 HEDE。对于不同合金还包括合金成分因素,其中包括 γ 形成元素 Co、Cr、Mo、W 和常见析出相形成元素 Al、Ti、Hf、Nb、Ta 等。此外,在氢的分布问题上,通过 NanoSIMS 还观测到了氢在 δ -Ni₃Nb 相中的富集,在 MC 碳化物中无明显富集。所有上述高温合金氢致力学性能退化的影响因素及它们的关联综合示于图9。

(4)航天用涉氢环境高温合金选材的启示:根据国外航天飞机主发动机选材的经历,20世纪70年代项目初始阶段燃氢涡轮叶片材料选用了当时性能最好的定向凝固高温合金 DS Mar-M246 (+Hf),后来又改为单晶高温合金 PWA1480,变形合金中用的最多的是 IN718,并没有研发专用的抗氢脆高温合金,但这些常用的优质航空发动机用材用于航天飞机主发动机之前都已完成严格的氢环境下力学性能评估,有完整的性能数据集,并且没有出现关于材料严重问题的报道。实际上,从1981~1992年间生产出了六型航天飞机,一直到2012年航天飞机停飞的这30年间,没有报道过氢环境使用涡轮部件的事故,证明了该项目在选材方面是成功的。至于专门研发专用的抗氢脆高温合金是在航天飞机已服役多年后才见报道,例如铸造叶片用高温合金是在1991年,变形高温合金是在2008年。上述情况表明,新型燃氢涡轮发动机的设计与用材,与现役航空发动机有很多相似之处,并不是一开始就马上采用全新的材料,在现有材料基础上有针对性地引入特殊服役环境因素对材料做全面评估,也可保证在项目初始阶段有材可用。另外在设计方面挖掘现有合金的潜力也会大大减轻材料研发的压力。以航天飞机主发动机为例,对叶片的抗氢脆力学性能指标是:在氢环境下开裂的应变 $>2\%$;强度退化 $<10\%$,叶片的工作温度为 $870\text{ }^{\circ}\text{C}$,对材料的要求实际也并不算苛刻,但它发出的功率

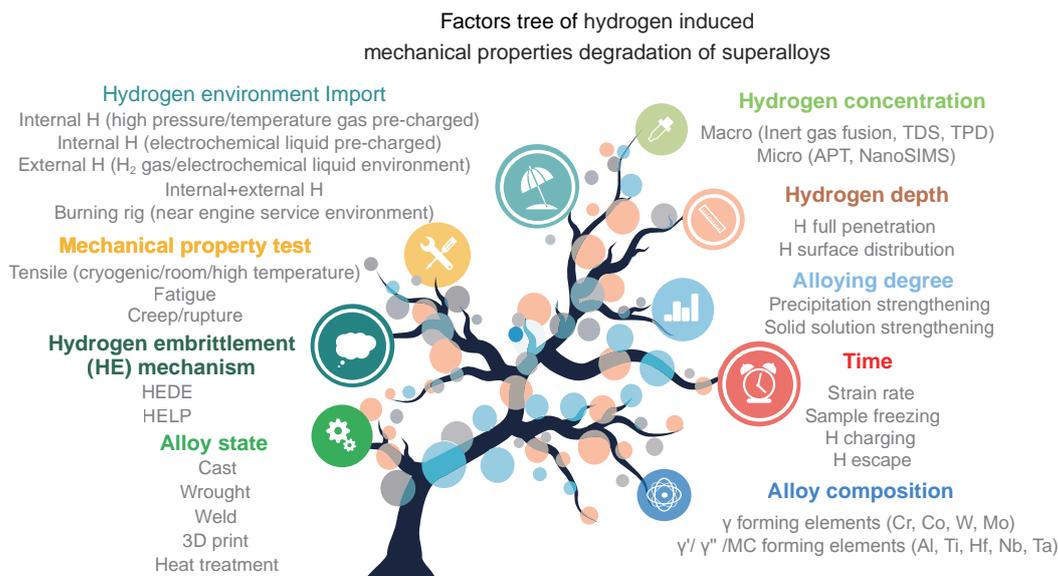


图9 氢致高温合金力学性能退化的综合考虑因素

Fig. 9 Comprehensive consideration factors of hydrogen induced mechanical degradation of superalloys

却不低, 航天飞机主发动机涡轮泵单个单晶叶片的平均输出功率可达 740 马力, 足以和一辆汽车动力相当, 这样的动力装置从初始研制到投入使用仅用了 4 年时间, 证明了做好前期实验基础并且做到设计与材料密切配合是成功的关键。

(5) 燃氢航空发动机用高温合金考虑因素及展望: 近年来, 北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室针对氢燃料航空发动机热端部件对高温结构材料的潜在需求, 分别开展了涉氢环境对单晶和粉末镍基高温合金影响的探索研究, 旨在为现有合金的适应性评价和新型合金的研制提供支撑。在调研现有的多领域应用研究基础上, 针对氢环境对高温合金的影响需要重点关注的因素如下: 1) 合金端包括合金状态(铸、锻、焊、打印)、合金类型(合金化程度高的合金如单晶高温合金氢脆倾向较高); 2) 氢环境端包括内/外氢环境力学性能实验(外氢环境拉伸影响更大)、气相/液相充氢、温度的影响(氢环境下材料的高温力学性能退化程度远低于室温)等。当前, 在能源领域的地面燃氢涡轮发电的应用先于氢航空涡轮, 包括 GE、三菱、西门子在内的各大厂商都已实际在地面燃机中添加氢燃料并实现发电机组稳定运行, 近期将逐步使用纯氢燃料, 由于地面燃机结构上和航空燃气涡轮发动机的相似性, 上述燃氢的经验都可为其在航空发动机上的应用提供参考。除以上因素的考量外, 考虑到燃氢涡轮航空发动机可能遇到的特殊工作环境, 包括液氢存储的低温氢环境, 用于叶片通道冷却的氢环境, 经过压缩的高温高压氢环境, 需要关注氢腐

蚀和氢脆的问题。值得注意的是, 由于氢燃料燃烧的主要产物是水, 不仅应该关注纯氢环境下的氢脆, 还应该注意氢和高温水蒸气(潮湿)环境对高温结构材料和涂层的影响。综上所述, 关注氢在高温合金及涂层中的渗透、高温合金在高压氢环境下的脆性、高温潮湿环境氧化和腐蚀行为以及上述多重气氛环境下的材料退化和防护机制, 是后续材料研发与应用评价的重点。另外, 针对燃氢涡轮发动机, 接下来还需要建立近服役条件的高温合金燃氢环境实验装置, 综合考虑前述涉氢环境的多重影响因素, 开展实际燃氢环境对高温合金及其零部件的影响研究, 评价现有燃气涡轮用高温合金在氢环境中的力学行为, 建立现役叶片和盘件等热端部件关键用材的涉氢环境力学性能数据库和标准, 并在此基础上适时研发适用于燃氢使用的新型高温结构材料, 以满足未来氢燃料燃气涡轮航空发动机的需求。

参考文献:

- [1] 曹冠杰, 王业辉, 孙小金. 氢能航空发展现状分析[J]. 航空动力, 2022(2): 29-33.
CAO G J, WANG Y H, SUN X J. Development status of hydrogen in aviation[J]. Aerospace Power, 2022(2): 29-33.
- [2] 罗彘. 氢能飞机蓄势待发[J]. 航空动力, 2022(2): 34-38.
LUO Y. Hydrogen aircraft is ready to fly[J]. Aerospace Power, 2022(2): 34-38.
- [3] SLOOP J L. Liquid hydrogen as a propulsion fuel, 1945-1959[R]. [S. l.]: Scientific and Technical Infor-

- mation Office at the National Aeronautics and Space Administration, 1978.
- [4] SOSOUNOV V, ORLOV V. Experimental turbofan using liquid hydrogen and liquid natural gas as fuel[C]//26th Joint Propulsion Conference. [S. l.]: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1990.
- [5] ADLER E J, MARTINS J R R A. Hydrogen-powered aircraft: fundamental concepts, key technologies, and environmental impacts[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2023, 141: 100922.
- [6] MITSUBISHI POWER. Turbines driven purely by hydrogen in the pipeline[R/OL]. *Nature Portfolio*. 2021 (March). <https://www.nature.com/articles/d42473-020-00545-7>.
- [7] OBERG S, ODENBERGER M, JOHNSON F. Exploring the competitiveness of hydrogen-fueled gas turbines in future energy systems[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2022, 47: 624-644.
- [8] YUSAF T, MAHAMUDE A S F, KADIRGAMA K, et al. Sustainable hydrogen energy in aviation: a narrative review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52: 1026-1045.
- [9] 李维, 曹俊, 肖为. 氢燃料发动机技术及发展趋势 [J]. *航空动力*, 2022(2): 39-42.
- LI W, CAO J, XIAO W. Technology and development trend of hydrogen gas turbine[J]. *Aerospace Power*, 2022(2): 39-42.
- [10] SIMS C T, STOLOFF N S, HAGEL W C. *Superalloys II* [M]. New York: Wiley, 1987.
- [11] POLLOCK T M, TIN S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties[J]. *J Prop Power*, 2006, 22: 361-374.
- [12] 师昌绪, 仲增埔. 我国高温合金的发展与创新 [J]. *金属学报*, 2010, 46(11): 1281-1288.
- SHI C X, ZHONG Z Y. Development and innovation of superalloy in China[J]. *Acta Metall Sin*, 2010, 46(11): 1281-1288.
- [13] 张国庆, 张义文, 郑亮, 等. 航空发动机用粉末高温合金及制备技术研究进展 [J]. *金属学报*, 2019, 55: 1133-1144.
- ZHANG G Q, ZHANG Y W, ZHENG L, et al. Research progress in powder metallurgy superalloys and manufacturing technologies for aero-engine application[J]. *Acta Metall Sin*, 2019, 55: 1133-1144.
- [14] REED R C. *The superalloys: fundamentals and applications* [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
- [15] MCDANIELS R L, CHEN L, STEWARD R, et al. The strain-controlled fatigue behavior and modeling of Haynes® HASTELLOY® C-2000® superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(112): 3952-3960
- [16] HE Y M, YANG J G, QIN C J, et al. Characterization of the Ni-Mo-Cr superalloy subjected to simulated heat-affected zone thermal cycle treatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 643(9): 7-16.
- [17] ZHENG L, ZHANG G, LEE T L, et al. The effects of Ta on the stress rupture properties and microstructural stability of a novel Ni-base superalloy for land-based high temperature applications[J]. *Mater Des*, 2014, 61: 61-69.
- [18] TAN L, REN X, SRIDHARAN K, et al. Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 3056-3062.
- [19] CHANGIZIAN P, YAO Z, LU C, et al. Radiation effect on nano-indentation properties and deformation mechanisms of a Ni-based superalloy X-750[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 515: 1-13.
- [20] CRAIG B. Materials for deep oil and gas well construction[J]. *Adv Mater & Proc*, 2008, 5: 33-35.
- [21] ZHENG L, ZHANG G Q, XU X Q, et al. The Microstructure and properties of low carbon PM 625 alloy for marine-based application[J]. *Materials Science Forum*, 2021, 1016: 1747-1752.
- [22] WALSTON W S, MOODY N R, DOLLAR M, et al. The effect of hydrogen on the deformation and fracture of PWA1480 [M]//BEICHMAN S. *Superalloys 1988*. Warrendale, PA: TMS, 1988: 295-304.
- [23] LU G, ZHAO Y, ZHAO J, et al. Hydrogen embrittlement prompt fracture in Ni-based single crystal superalloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25: 2140-2151.
- [24] THOMPSON A W, BROOKS J A. Hydrogen performance of precipitation-strengthened stainless steels based on A-286[J]. *Metall Trans A*, 1975, 6: 1431-1442.
- [25] BROOKS J A, THOMPSON A W. Microstructure and hydrogen effects on fracture in the alloy A286[J]. *Metall Trans A*, 1993, 24: 1983-1991.
- [26] FUKUNAGA A. Slow strain rate tensile test properties of Iron-based superalloy SUH660 in hydrogen gas[J]. *ISIJ international*, 2019, 59(2): 359-366.
- [27] TAKAKUWA O, OGAWA Y, YAMABE J, et al. Hydrogen-induced ductility loss of precipitation-strengthened Fe-Ni-Cr-based superalloy[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2019, 739: 335-342.
- [28] MOODY N R, BASKES M I, ROBINSON S L, et al. Temperature effects on hydrogen-induced crack growth susceptibility of iron-based superalloys[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2001, 68: 731-750.
- [29] MOODY N R, STOLZ R E. The effect of hydrogen on fracture toughness of the Fe-Ni-Co superalloy In903[J]. *Metall Trans A*, 1987, 18: 1469-1482.

- [30] MOODY N R, ROBINSON S L, ANGELO J E, et al. Temperature effects on hydrogen-induced crack in an iron-based superalloys[M//OL]//THOMPSON A W, MOODY N R. Superalloys. [S. l.]: Wiley, 1995: 1-10. DOI: 10.1002/9781118803363.ch85
- [31] OGAWA Y, NOGUCHI K, TAKAKUWA O. Criteria for hydrogen-assisted crack initiation in Ni-based superalloy 718[J]. Acta Materialia, 2022, 229: 117789.
- [32] FOURNIER L, DELAFOSSE D, MAGNIN T. Cathodic hydrogen embrittlement in alloy 718[J]. Materials Science & Engineering: A, 1999, 269: 111-119.
- [33] DEMETRIOUS V, ROBSON J D, PREUSS M, et al. Study of the effect of hydrogen charging on the tensile properties and microstructure of four variant heat treatments of nickel alloy 718[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42: 23856-23870.
- [34] JOTHI S, MERZLIKIN S V, CROFT T N, et al. An investigation of micro-mechanisms in hydrogen induced cracking in nickel-based superalloy 718[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 664: 664-681.
- [35] LIU L F, ZHAI C Q, LU C, et al. Study of the effect of delta phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests[J]. Corrosion science, 2005, 47: 355-367.
- [36] GALLIANO F, ANDRIEU E, BLANC C, et al. Effect of trapping and temperature on the hydrogen embrittlement susceptibility of alloy 718[J]. Materials Science & Engineering: A, 2014, 611: 370-382.
- [37] DRESHFILED R L. Evaluation of mechanical properties of a low cobalt wrought superalloy[M]//ANTOLOVICH S D. Superalloys 1992. Warrendale, PA: TMS, 1992: 317-326.
- [38] HAN F, HE S, LIU M, et al. Hydrogen embrittlement susceptibility of a Ni-16Mo-7Cr base superalloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 733: 291-298.
- [39] HARRIS Z D, THOMPSON A W, BURNS J T. Multi-scale assessment of deformation induced by hydrogen environment cracking in a peak-aged Ni-Cu superalloy[J]. JOM, 2020, 72: 1993-2002.
- [40] HARRIS Z D, BHATTACHARYYA J J, RONEVICH J A, et al. The combined effects of hydrogen and aging condition on the deformation and fracture behavior of a precipitation-hardened nickel-base superalloy[J]. Acta Materialia, 2020, 186: 616-630.
- [41] CABB T P, WEBSTER H, RIBERRO G, et al. Fatigue life of superalloy Haynes188 in hydrogen[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21(8): 1687-1695.
- [42] TAKASUGI T, HARADA S. Environmental embrittlement of gamma titanium aluminide[J]. Journal of Materials Research, 1992, 10: 2739-2746.
- [43] AUSTIN C M, KELLY T J. Development and implementation of cast gamma titanium aluminide structural [C]//DARORIA R, LEWANDOWSKI J J, LIU C T et al. Intermetallics1993. [S. l.]: TMS, 1993: 143-150.
- [44] LIU C T, KIM Y W. Room temperature environmental embrittlement in a TiAl alloy[J]. Scripta Materialia, 1992, 27: 599-603.
- [45] KIM Y W, DIMIDUK D M. Progress in the understanding of gamma titanium aluminides[J]. JOM, 1991, 43(8): 40-47.
- [46] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 400-406.
- [47] 王建国, 姚美意, 万晓景. 铸态 TiAl 合金的环境氢脆[J]. 材料研究学报, 2000, 14(4): 413-416.
- WANG J G, YAO M Y, WAN X J. Environmental hydrogen embrittlement of cast TiAl alloys[J]. Journal of Materials Research, 2000, 14(4): 413-416.
- [48] 吴恩泽, 高 Nb-TiAl 合金的环境脆性及其组织相关性[D]. 西安: 西北工业大学, 2017.
- WU E Z. Environmental brittleness and microstructure correlation of high Nb-TiAl alloys [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2017.
- [49] LI X, LI Q, WANG T, et al. Hydrogen-assisted failure of laser melting additive manufactured IN718 superalloy[J]. Corrosion Science, 2019, 160: 108171.
- [50] NAZMY M, DENK J, BAUMANN R, et al. Environmental effects on tensile and low cycle fatigue behavior of single nickel base superalloys[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 579-524.
- [51] ZHANG Z, MOORE K L, MCMAHON G, et al. On the role of precipitates in hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of a nickel-based superalloy[J]. Corrosion Science, 2019, 146: 58-69.
- [52] ZHANG Z, OBASIS G, MORANA R, et al. Hydrogen assisted crack initiation and propagation in a nickel-based superalloy[J]. Acta Materialia, 2016, 113: 272-283.
- [53] SMIALEK J L. Optimizing scale adhesion on single crystal superalloys[R]. [S. l.]: NASA, 2000.
- [54] 中国金属学会高温合金分会编. 中国高温合金手册(上卷)[M]. 北京: 中国质检出版社/中国标准出版社, 2012.
- [55] 中国金属学会高温合金分会编. 中国高温合金手册(下卷)[M]. 北京: 中国质检出版社/中国标准出版社, 2012.
- [56] ZHANG Q, ZHENG L, YUAN H, et al. Effect of humid atmosphere on the microstructure and mechanical properties of a PM Ni-based superalloy: From powders to bulk alloys[J]. Materials Characterization, 2023, 202: 113019.

- [57] NATHAL M V, DAROLIA R, LIU CT, et al. Structural Intermetallics [M]. [S. l.]: TMS 1997: 296, 481, 515.
- [58] 杨春晟, 曲士昱. 理化检测技术进展 [M]. 北京: 国防工业出版社 2012.
- [59] ROTHOVA V, STLOUKALI, CERMAK J. Permeation of hydrogen in Ni-based superalloy CMSX-4[J]. Acta Materialia, 2000, 48: 827-833.
- [60] OGAWA Y, TAKAKUWA O, OKAZAKI S, et al. Change of crack initiation and propagation modes in hydrogen related failure of a precipitation-strengthened Ni-based superalloy 718 under internal and external hydrogen conditions [C]//Proceedings of the ASME 2019 Pressure Vessels & Piping Conference PVP2019. San Antonio, Texas, USA: [S. l.], 2019.
- [61] OGAWA Y, TAKAKUWA O, OKAZAKI S, et al. Pronounced transition of crack initiation and propagation modes in the hydrogen-related failure of a Ni-based superalloy 718 under internal and external hydrogen conditions [J]. Corrosion Science, 2019, 161: 108186.
- [62] TARZIMOGHADAM Z, PONGE D, KLÖWER J, et al. Hydrogen-assisted failure in Ni-based superalloy 718 studied under in situ hydrogen charging: the role of localized deformation in crack propagation[J]. Acta Materialia, 2017, 128: 365-374.
- [63] KEVINSANNY, OKAZAKI S, TAKAKUWA O, et al. Defect tolerance and hydrogen susceptibility of the fatigue limit of an additively manufactured Ni-based superalloy 718[J]. International Journal of Fatigue, 2020, 139: 105740.
- [64] 郑亮, 张强, 李周, 等. 增/降氧过程对高温合金粉末表面特性和合金性能的影响: 粉末存储到脱气处理 [J]. 金属学报, 2023, 59 (9): 1265-1278
ZHENG L, ZHANG Q, LI Z, et al. Effects of oxygen increasing/decreasing processes on surface characteristics of superalloy powders and properties of their bulk alloy counterparts: powders storage and degassing [J]. Acta Metall Sin 2023, 59 (9): 1265-1278.
- [65] 郑亮, 张国庆. 一种高温合金粉末除气工艺参数的快速确定方法: CN112986371A [P]. 2021-06-18.
ZHENG L, ZHANG G Q. Method of rapidly determining degassing process parameters for superalloy powders: CN112986371A [P]. 2021-06-18.
- [66] 郑亮, 李周, 张国庆. 一种降低含湿高温合金粉末氧含量的精确定制处理工艺: CN117047100A [P]. 2023-11-14.
ZHENG L, LI Z, ZHANG G Q. A precisely customized treatment process for reducing the oxygen content of wet superalloy powders: CN117047100A [P]. 2023-11-14.
- [67] XU J, SUN X K, LIU Q Q, et al. Hydrogen permeation behavior in IN718 and GH761 superalloys[J]. Metall Mater Trans A, 1994, 25: 539-544.
- [68] WALSTON W S, THOMPSON A W, BERNSTEIN I M. The effect of hydrogen on the deformation and fracture behavior of a single crystal nickel-base superalloy[R]. [S. l.]: NASA, 1990.
- [69] CHEN P S, WILCOX R C. Hydrogen induced fracture characteristics of single crystal nickel-based superalloys[R]. [S. l.]: NASA, 1990.
- [70] TAKAZAKI D, TSUCHIYAMA T, KOMODA R, et al. Effect of hydrogen on creep properties of SUS304 austenitic stainless steel[J]. Corrosion, 2021, 77(3): 256-265.
- [71] HARRIS J A, WANDERHAM M C V. Properties of materials in high pressure hydrogen at cryogenic, room, and elevated temperatures[R]. [S. l.]: NASA, 1973.
- [72] ZHENG L, XIAO C, ZHANG G. Brittle fracture of gas turbine blade caused by the formation of primary β -NiAl phase in Ni-base superalloy[J]. Engineering Failure Analysis, 2012, 26: 318-324
- [73] ZHENG L, XIAO C, ZHANG G. HAN B, TANG D. Primary α phase and its effect on the impact ductility of a high Cr content cast Ni-base superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 527: 176-183.
- [74] BEACHEM C D. New model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement) [J]. Metall Trans, 1972, 3: 437-451.
- [75] ROBERTSON I M, BIRNBAUM H K. An HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel[J]. Acta Metall, 1986, 34: 353-366.
- [76] ROBERTSON I M, The effect of hydrogen on dislocation dynamics [J]. Eng Fract Mech, 1999, 65: 649-673.
- [77] BIRNBAUM H K, SOFRONIS P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture[J]. Material Science& Engineering: A, 1994, 176: 191-202.
- [78] SOLANKI K N, WARD D K, BAMMANN D J. A nanoscale study of dislocation nucleation at the crack tip in the nickel-hydrogen system[J]. Metall Mater Trans A, 2011, 42: 340-347.
- [79] ORIANI R A. Whitney award lecture 1987. Hydrogen—the versatile embrittler[J]. Corrosion, 1987, 43: 390-397.
- [80] ORIANI R A, JOSEPHIC P H. Hydrogen-enhanced load relaxation in a deformed medium-carbon steel[J]. Acta Metall, 1979, 27: 997-1005.
- [81] TARZIMOGHADAM Z, ROHWERDER M, MERZLIKIN S V, et al. Multi-scale and spatially resolved hydrogen mapping in a Ni-Nb model alloy reveals the role of the δ phase in hydrogen embrittlement of alloy 718[J]. Acta Materialia, 2016, 109: 69-81.
- [82] OBASI G, ZHANG Z, SAMPATH D, et al. Effect of

- microstructure and alloy chemistry on hydrogen embrittlement of precipitation-hardened Ni-Based alloys[J]. *Metall Mater Trans A*, 2018, 49: 1167-1181.
- [83] DEMETRIOU V, ROBSON J, PREUSS M, et al. Effect of hydrogen on the mechanical properties of alloy 945X (UNS N09945) and influence of microstructural features[J]. *Material Science & Engineering: A*, 2017, 684: 423-434.
- [84] HICKS P D, ALSTERTTER C J. Hydrogen-enhanced cracking of superalloys[J]. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46: 1085-1103.
- [85] LYNCH S P. Mechanisms of hydrogen assisted cracking—a review [C]//*Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions*. [S. l.]: The Minerals, Metals & Materials Society, 2003: 449-466.
- [86] GANGLOFF R P, SOMERDAY B P. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: the problem, its characterization and effects on particular alloy classes [M]. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [87] RAJAGOPALAN M, TSCHOPP M A, SOLANKI K N, et al. Grain boundary segregation of interstitial and substitutional impurity atoms in alpha-iron[J]. *J. Miner Met Mater Soc*, 2014, 66: 129-138.
- [88] SOLANKI KN, TSCHOPP M A, BHATIA M A, et al. Atomistic investigation of the role of grain boundary structure on hydrogen segregation and embrittlement in α -Fe[J]. *Metall Mater Trans A*, 2013, 44: 1365-1375.
- [89] KLAPPER H S, KLÖWER J, GOSHEVA O. Hydrogen embrittlement: the game changing factor in the applicability of nickel alloys in oilfield technology[J]. *Philos Trans Math Phys Eng Sci*, 2017, 375: 20160415.
- [90] MARTIN M, SOMERDAY B, RITCHIE R, et al. Hydrogen-induced intergranular failure in nickel revisited[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 2739-2745.
- [91] XIONG J, ZHU Y, LI Z, et al. Hydrogen-enhanced interfacial damage in Ni-based single crystal superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 143: 30-34.
- [92] ZHANG Z, OBASI G, MORANA R, et al. *In-situ* observation of hydrogen induced crack initiation in a nickel-based superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 140: 40-44.
- [93] 唐仁政, 田荣璋. 二元合金相图及中间相晶体结构 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009: 626-641.
- [94] ZHAO H, CHAKRABORTY P, PONGE D, et al. Hydrogen trapping and embrittlement in high-strength Al alloys[J]. *Nature*, 2022, 602: 437-441.
- [95] CHEN Y, HALEY D, GERSTL S S A, et al. Direct observation of individual hydrogen atoms at trapping sites in a ferritic steel[J]. *Science*, 2017, 355: 1196-1199.
- [96] CHEN Y, LU H, LIANG J, et al. Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates[J]. *Science*, 2020, 367: 171-175.

收稿日期: 2024-02-12; 修订日期: 2024-03-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52071310); 重点实验室基金项目(6142903220302)

通讯作者: 郑亮(1979—), 男, 博士, 主要从事高温结构材料及其制备与表征技术、反常组织与缺陷控制等方面研究, 联系地址: 北京 81 号信箱 1 分箱(100095), E-mail: liang.zheng@biam.ac.cn

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 崔加裕, 汪东红, 肖程波, 等. 航空发动机用高温合金复杂薄壁精密铸件尺寸精度控制技术研究进展[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 31-44.
CUI Jiayu, WANG Donghong, XIAO Chengbo, et al. Research progress on dimensional accuracy control technologies of complex thin-walled superalloy investment castings for aero-engines[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 31-44.

航空发动机用高温合金复杂薄壁精密铸件尺寸精度控制技术研究进展

崔加裕¹, 汪东红¹, 肖程波², 疏达^{1*}, 孙宝德^{1*}, 官邦¹, 丁正一¹

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240; 2. 中国航发北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘要: 高温合金主要应用于涡轮后机匣、扩压器、预旋喷嘴等航空关键热端部件, 采用整体精密铸造技术取代“分体铸造+焊接”成形方法, 可减少零件数量和加工工序、提升可靠性、减轻质量, 是航空发动机先进材料加工关键核心技术之一。然而复杂薄壁构件液态精密成型存在尺寸超差难题, 导致发动机气动性能降低, 装配精度下降, 是长期制约我国航空发动机关键构件制造质量的瓶颈问题。本文综述目前国内外在高温合金精密铸造尺寸精度控制方面的研究进展, 并对基于数字化和智能化技术的发展趋势进行了前瞻性分析和探讨, 未来迫切需要构建液态精密成型数字孪生平台, 发展更先进的尺寸变形精准定量智能预测方法以及压蜡模具内腔型面设计理论。

关键词: 航空发动机; 高温合金; 尺寸精度控制; 熔模精密铸造; 复杂薄壁

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000231

中图分类号: TG24

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0031-14

Research progress on dimensional accuracy control technologies of complex thin-walled superalloy investment castings for aero-engines

CUI Jiayu¹, WANG Donghong¹, XIAO Chengbo², SHU Da^{1*}, SUN Baode^{1*},
GUAN Bang¹, DING Zhengyi¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Advanced High-temperature Materials and Precision Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Superalloys are predominantly employed to crucial aviation hot-end components such as turbine rear casings, diffusers, and pre-swirl nozzles. The investment casting technology supersedes “casting + welding” forming approaches, which reduces the number of parts and processing procedures, offers improved reliability and mass reduction. Therefore, investment casting is a pivotal technology for aviation component manufacturing. However, the casting of complex thin-walled components encounters challenges with dimensional accuracy, impacting engine aerodynamic performance and assembly precision, which has become a bottleneck problem restricting the manufacturing quality of key structural components of aero-engines in China for a long time. This article reviews the current advancement in the dimensional accuracy control for superalloy investment castings at home and abroad. A forward-looking analysis and discussion on development trends are conducted, particularly focusing on digital and intelligent technologies. There is an urgent need to build a digital twin platform for investment casting in the future and to develop more advanced accurate, quantitative and intelligent prediction methods for dimensional deformation and die profile design theory.

Key words: aero-engine; superalloy; dimensional accuracy control; investment casting; complex thin-walled

自20世纪40年代熔模铸造技术应用于航空喷气发动机涡轮叶片开始,高温合金液态精密成型已成为航空发动机先进材料加工关键核心技术之一^[1]。采用液态精密成型技术取代“分体铸造+焊接”成形方法,能够有效地减少航空发动机零件数量和加工工序、提升可靠性、减轻质量。发达国家如英国的航空发动机巨头 Rolls-Royce 公司和美国的 Howmet 公司等,突破了与定向柱晶叶片和等轴晶轮盘相匹配的整体叶盘液态精密成型技术,使发动机的服役寿命提升2~3倍,输出功率提升7.3%~9.2%^[2-3];“狂风”多用途战斗机机翼固定端前缘采用液态精密成型技术取代了传统6个机加工件、9个钣金件和164个铆钉连接的制造方法,实现了20%的减重^[4]。从1981年至今,航空发动机构件中,采用液态精密成型技术的关键构件质量比例从20%增至40%以上^[4]。美国矿物、金属与材料学会^[5]将该技术评为最伟大的50项材料事件之一,与集成电路和碳纳米管等技术齐名。

随着航空发动机性能的提升,航空发动机用高温合金关键构件向复杂化和薄壁化方向不断发展,例如,某些涡轮后机匣、扩压器、预旋喷嘴、涡轮叶片等铸件80%的壁厚小于3mm,呈空心结构,最小壁厚仅1mm,截面厚度突变高达10倍^[6-7]。然而,液态精密成型过程包括蜡模注射成形、沾浆淋砂到合金浇注等十多道工序,涉及数千参数,铸件型面尺寸变形机制十分复杂,尺寸变形规律难以精准、定量预测,这些因素共同导致了尺寸超差难题,使发动机气动性能降低,装配精度下降^[4]。

发达国家高度重视高温合金复杂薄壁铸件的尺寸精度控制技术,Pratt & Whitney 公司报道实现了对液态精密成型过程4000个参数的监视,确保了每年50000片柱状晶和单晶叶片的成品率和可靠性^[4]。但在液态精密成型尺寸精度控制领域,由于诸多核心技术的敏感性,没有在公开资料中进行披露^[8]。与国外先进液态精密成型技术相比,我国高温合金复杂薄壁铸件尺寸控制能力有差距,甚至导致航空发动机关键构件时常陷入“无件可用”“进度延缓”“让步接收”等困境^[9]。

近十年来,国内外围绕液态精密成型尺寸精度控制技术的研究主要集中在从三种材料单工序精密成型技术到液态成型尺寸精确预先控制两大方面,并取得了显著进展。本文针对航空发动机用高

温合金复杂薄壁铸件的尺寸精度控制技术难题,综述其相关研究与应用现状,并对其数字化、智能化的发展趋势进行总结和展望。

1 三种材料单工序精密成形技术

液态精密成型中,铸件型面尺寸的传递与变形规律是一个涉及多材料、多物理场和多流程的高度复杂机制。美国橡树岭国家实验室^[10]与美国能源部公开发表的“未来铸造工业”的工业技术计划报告中指出,液态精密成型过程中型面尺寸变形主要来源于压型-蜡料、蜡模-陶瓷铸型,以及陶瓷铸型-合金三类变形系统,三类变形系统分别对应型面尺寸在三种材料之间的传递,每类变形系统分别对应诸多液态精密成型子流程。图1为美国橡树岭实验室在该工业技术计划报告中总结的液态精密成型流程型面尺寸变化规律图,图中共标出13个子流程,子流程中产生的复杂物理与化学机制会对型面尺寸的变化造成影响^[10]。尺寸变形预测与抑制的主要技术难点在于决定铸件型面尺寸变化规律的物理机制不清楚、三种材料热物性数据不准确、完善且经过验证的热固耦合模型缺乏三个方面^[10]。

1.1 压型-蜡料系统变形预测与抑制

压型-蜡料系统变形囊括蜡模注射成形、出模、蜡模静置冷却、蜡模组装或组树等诸多子流程中型面尺寸的变化,该系统中,型面尺寸由压蜡模具内腔型面(压型)传递到蜡模的外型面。Sabau 等^[11]指出蜡模注射成形(又名注蜡或压蜡)过程的型面尺寸变化主要与蜡料在金属型内的流动方式、结晶方式、温度场分布状态和蜡料热物性参数有关,而蜡模脱模后蜡模的某些内部区域仍处于半固态,其外型面尺寸变化主要决定于蜡模的出模温度、环境温湿度、蜡液凝固残余应力和蜡料的黏弹性本构模型等。

合理的压蜡方案能够抑制蜡模变形。Kuo 等^[12]通过改变内模(core insert)和外模(cavity insert)的随形冷却通道中冷却液温差,蜡模的平均变形改善率达74.5%,冷却时间减少15.7%。蜡模在取出的数小时内,会继续收缩变形,其变形行为与蜡模的出模温度、力学松弛参数、保存环境和摆放方式有关^[11]。Sabau 等^[11]发现蜡模制备和存放

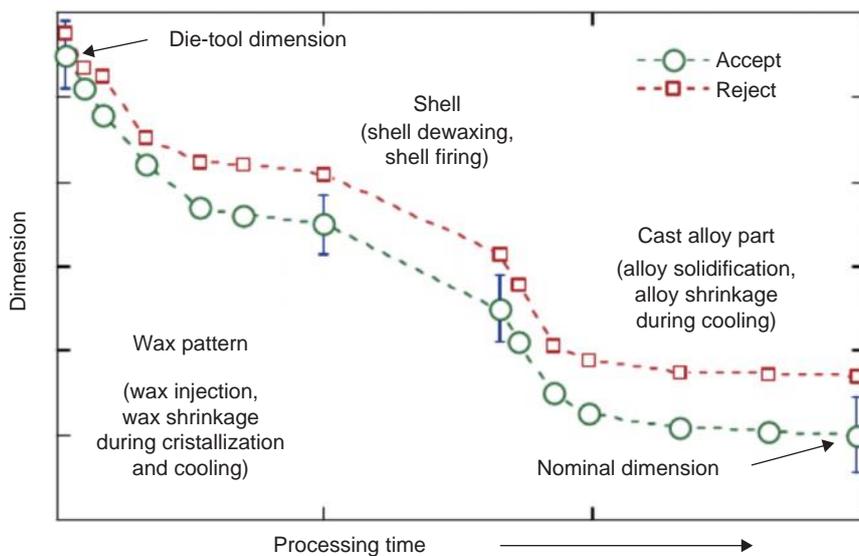


图1 压型-蜡料、蜡模-陶瓷铸型、陶瓷铸型-合金三类变形系统,以及13个子流程中型面尺寸变化规律^[10]

Fig. 1 Illustration of die-wax, wax pattern-shell, shell-alloy system, and dimensional changes in 13 sub-processes^[10]

的恒温恒湿环境,以及脱模后在胎模中静置时间的延长对尺寸变形量有明显的抑制作用。Zhang等^[13]提出做防变形拉筋的方法,发现对板形区域用平板夹住能够实现蜡模纠偏。空心涡轮叶片的壁厚对其性能和使用寿命有很大影响,而壁厚的精度主要来自其相应的蜡模,为了解决在注射过程中流动的液态蜡料的压力场不均匀分布而导致的陶瓷型芯的移位问题,Wang等^[14]提出了一个陶瓷型芯移位的监测方法,通过改进的遗传算法优化夹紧杆(clamping rods)布局,减少了蜡模空心结构尺寸的最大和平均偏差。

蜡料热物性能的准确标定是压型-蜡料系统尺寸变形准确预测和抑制的关键。液态成型技术用的蜡料热物性能参数一般依据石油化工标准进行测试,在液态精密成型蜡模注射成形过程中的低压(1~5 MPa)、中低温(50~80 ℃)、低剪切速率的环境下往往不适用。Wang等^[15]提出采用基于聚合物性能的测试方法,测量蜡料流变学和可压缩PVT(压力、体积、温度)特性,选取蜡料Cross-WLF黏度模型和基于PVT特性的Tait方程描述蜡模变形的本构模型,预测了蜡料的流动充型、保压与翘曲过程,揭示了复杂空心薄壁蜡模中型芯偏移源于速度/压力切换瞬间压力陡增与保压压力过大的变形机理,开发了涡轮后机匣分体旋开式模具,采用计算优化的保压工艺参数,空心薄壁厚度2 mm偏差从 ± 0.5 mm降低到 ± 0.06 mm。为了探究蜡模壁厚与工艺参数的变化对腔体压力和尺寸变化的影响,Wang等^[16]通过注蜡过程的数值模拟,发现保压时间和保压压力对蜡模壁厚稳定性有显著影响,

而注射温度的变化对型腔内压力和收缩率的影响不大。型腔压力对保压压力更敏感,而当保压时间大于封口时间时,对蜡模的收缩没有显著影响,蜡模壁厚的收缩量随着壁厚的增加而增加。

对于高温合金制成的叶片、机匣支板等结构,由于散热以及轻量化的需求,往往设计成空心结构,依靠预置水溶性的型芯成形,这些型芯的偏移和变形会导致蜡模空心结构尺寸的偏差。特别对于大型薄壁空心铸件,注蜡过程中型芯偏移在注蜡过程中会导致最终铸件的壁厚超出允许范围。Wang等^[17]发现在保压阶段,蜡液不对称流动是型芯偏移的直接原因,保压阶段作用于型芯不同区域的压力差异导致了型芯偏移,通过降低保压压力能够减少型芯偏转量,增加型芯固定能减少薄壁蜡模由于型芯偏移造成两侧壁厚的变化。这解释了MPI压蜡机操作手册中有保压压力要小的要求,并证实可以通过工艺优化的方法解决型芯偏移的问题。图2(a)是对航空发动机大型薄壁空心后机匣型芯偏移的数值模拟结果,利用高分子混合蜡料流变学、熔体可压缩模型,发明了基于位移场仿真蜡模尺寸精度的控制技术,壁厚偏差由25%以上降低至3%以下^[17]。

某些大型铸件的蜡模无法实现一次整体注射成形,需采用分体压制与组装的方法,不同拼装方案设计会对组装误差的类型和大小产生影响。Liu等^[18]提出组装过程偏差主要来源于定位面、定位点与定位槽的偏差,针对图2(b)所示的大型、复杂、薄壁后承力机匣蜡模的组装方式,提出拼装误差量化的计算方法,指出基于极坐标的定位模型可

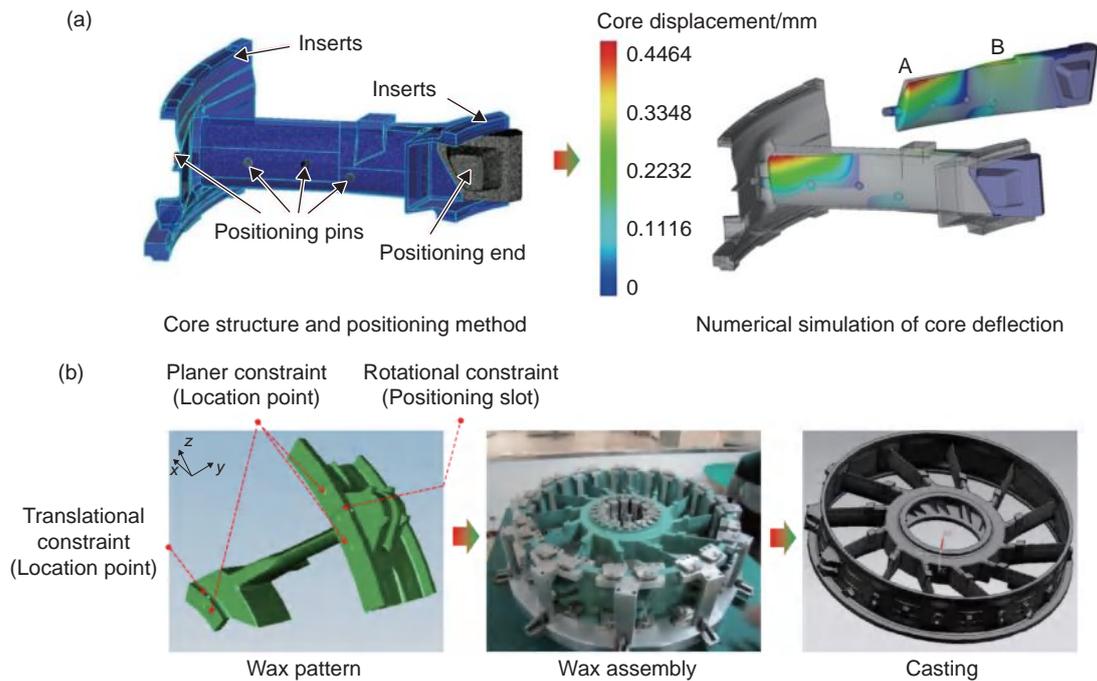


图2 压型-蜡料系统变形示例 (a)涡轮后机匣空心薄壁蜡模示意图与型芯偏移数值模拟结果^[17];
(b)涡轮后机匣蜡模组装示意^[18]

Fig. 2 Dimensional deformation in die-wax system (a) simulation result of core shift in wax pattern of turbine rear casing^[17];
(b) illustration of assembling of wax patterns for turbine rear casing^[18]

以克服由于笛卡尔坐标系与定位位置不匹配关系而导致的变形,简化计算过程并提高计算精度,该承力机匣蜡模装配过程中的计算结果与测量值相符。通过对蜡块定位方式、装配顺序、几何公差等蜡模组装工艺参数进行仿真优化,有效减小了蜡模组装误差。

近些年出现了诸多蜡模制备新技术,为传统压蜡方案提供了先进的替代选择^[19]。激光选择性烧结(selective laser sintering, SLS)、光固化成形(stereo lithography appearance, SLA)和聚合物喷涂成形等新技术提供了定制化、高效化的蜡模生产能力,但蜡模尺寸变形难以准确、定量预测与抑制的问题有待研究。实现压蜡装备的自动化、数字化运行与实时参数监控,对智能化蜡模尺寸精度和尺寸稳定性的优化与控制至关重要。注蜡成形、人工出模、蜡模组装或组树等过程由于参数波动和人工等因素会使蜡模外型面的尺寸产生波动,当前尚缺乏在尺寸波动反向量化方面的研究,难以精准、定量地构建蜡模尺寸分布的机理与数字模型,尚缺乏对尺寸波动敏感性参数实时控制的相关研究。

1.2 蜡模-陶瓷铸型系统变形预测与抑制

蜡模-陶瓷铸型系统变形包含涂制、干燥、脱蜡等流程中型面尺寸的变化,该系统中,型面尺寸由蜡模外型面传递到陶瓷铸型的内型面。在焙烧前,

陶瓷铸型湿态强度低、发生相变,尺寸变形规律十分复杂。Sabau等^[10]结合数值模拟与实验验证,指出陶瓷铸型的蠕变现象在其干燥、脱蜡、焙烧等过程中的影响不可忽视。

脱蜡过程中,处于陶瓷铸型内部的蜡料受热膨胀,和陶瓷铸型之间发生相互作用使铸型内型面尺寸发生变化。脱蜡参数影响了蜡模-陶瓷铸型系统的尺寸变形规律。脱蜡过程一般在150~200℃下进行,此时陶瓷铸型膨胀量较小而蜡料受热膨胀量较大,蜡料与陶瓷铸型之间的力学相互作用使陶瓷铸型发生“胀壳效应”,甚至导致铸型开裂。虽然陶瓷铸型裂纹的修补容易,但是铸型开裂严重降低了其内型面的尺寸稳定性。Mishra等^[20]提出了一种修改加热路径(modified thermal heating method)的方法和反向固化路径(reversed solidification path dewaxing, RSPD)的脱蜡模式,修改加热路径的方法指通过降温使蜡模和陶瓷铸型界面之间产生间隙,为脱蜡过程蜡模的膨胀提供空间,减少由于蜡料高热膨胀率特性引起铸型内型面尺寸变形和铸型开裂问题;固化路径反转指使蜡模从内部开始融化,确保了蜡模在融化时不会对铸型产生过大的压力,减少铸型内型面尺寸变形问题和铸型开裂的概率。李亚芳等^[21]发现在脱蜡之前,将陶瓷铸型存放在比涂制温度低4℃的环境中,就能够有效地减

少铸型开裂和内型面变形问题。Minami等^[22]发现在脱蜡过程中, Al_2O_3 陶瓷铸型的裂纹形成机理因黏合剂类型的不同而异。使用聚乙烯醇丁酯 (polyvinyl butyral, PVB) 和硬脂酸 (stearic acid, SA) 的陶瓷铸型在脱蜡过程中出现明显变形和裂纹现象, 而添加石蜡的陶瓷铸型则无裂纹出现, 后者的力学性能更优越, 结构更稳定, 保障了铸型内型面的尺寸稳定性。

新型脱蜡技术能够有效控制蜡模-陶瓷铸型系统的尺寸变形并提高铸型内型面的尺寸稳定性。Brum等^[23]提出采用微波技术替代传统的高压釜脱蜡, 证明了微波脱蜡技术的可行性, 指出微波脱蜡技术能够避免在高压蒸汽釜中脱蜡时杂质和水的混入现象, 因而在减少胀壳导致的尺寸变形方面表现出优越性。Gill等^[24]提出利用碳黑作为微波感应体, 在蜡料中创建了热敏感位点, 提高了脱蜡效率, 随着碳黑含量从 0.15% (质量分数) 增加到 0.75%, 蜡料的热稳定性提高了 6.86%, 减小了蜡料膨胀对型面尺寸变化的影响; 当碳黑的含量增至 1.5% 时, 蜡料熔化时间减少了 71.9%, 脱蜡过程变得更快、更有效。

尽管制备陶瓷铸型的新材料和新制备工艺层出不穷, 但关于蜡模-陶瓷铸型系统中多流程的变形预测与抑制方面的研究报道较少, 主要研究集中在脱蜡的相关技术。然而, 陶瓷铸型在干燥和脱蜡过程中的蠕变性能及其导致的变形机制尚未得到充分研究; 未烧结状态陶瓷铸型材料的本构模型缺失, 仍然难以实现蜡模-陶瓷铸型系统型面尺寸变形的准确、定量预测。

1.3 陶瓷铸型-合金系统变形预测与抑制

陶瓷铸型-合金系统变形包含型面尺寸在型壳焙烧、合金凝固冷却、去陶瓷铸型、去浇注系统、合金热处理等过程发生的变形。该系统中, 型面尺寸由陶瓷铸型的内型面传递到合金铸件的外型面。Beckermann等^[25]总结冷却凝固过程铸件型面尺寸发生收缩翘曲变形的物理机制可分为热应变和塑性应变两部分。热应变使铸件发生均匀收缩; 塑性应变使铸件发生翘曲, 决定于陶瓷型壳与合金本构模型的黏塑性行为, 受到不均匀热应力、变截面效应、陶瓷铸型与型芯对合金收缩产生的机械阻碍等因素共同作用。在陶瓷铸型-合金系统中, 合金浇注与冷却凝固过程中的型面变形规律与尺寸变化机制是研究中的难点与热点, 主要受到高温合金的本构模型、陶瓷铸型的本构模型、复杂铸件几何结构冷却凝固成形过程中流动场-温度场-变形场(流

热固)多场耦合的机制作用。

1.3.1 陶瓷铸型的本构方程、变形预测与抑制技术

液态精密成型用陶瓷铸型材料的本构模型决定于其多层、多相、多尺度的特征。由面层、中间层、背层和封浆层构成, 每层是由晶相、玻璃相、空隙和裂纹等组成的非均质多相体系。刘畅辉^[26]发现, 陶瓷铸型焙烧过程中, 温度高于 200 °C 后, 有机黏结剂挥发, 形成孔洞; 在 500~650 °C 间, 石英发生固态相变; 温度高于 650 °C 时, 氧化物如 K_2O 和 Na_2O 转化为玻璃相, 产生烧结收缩, 且玻璃相的黏度随温度升高发生明显下降; 当温度达到 1250 °C 左右时, 熔融石英发生析晶, 转化为方石英相; 降温后, 方石英相在 170~220 °C 时会由高温晶型转化为低温晶型, 体积收缩并影响陶瓷铸型内腔尺寸。Liu等^[27]利用冻土分析方法 (permafrost analysis methodology, PAM), 预测陶瓷铸型焙烧时内型面的尺寸变形规律, 与实验结果符合度达到 86%。指出永久冻土模型中考虑了土壤颗粒和水分的共同作用, 土壤颗粒的本构行为同样能描述陶瓷铸型材料内稳定的固态相本构行为, 永久冻土中水分的本构行为同样能够描述陶瓷铸型材料中玻璃相的本构行为。在低温下, 永久冻土中的水以冰的形态存在, 因而展现出良好的力学性能, 能够模拟低温段陶瓷铸型的本构模型; 当温度上升到相变点时, 冰融化, 黏度降低, 冻土的力学性能急剧降低, 能够模拟发生玻璃相转变后的陶瓷铸型的本构变形模型。

陶瓷铸型内型面的尺寸变形规律受到陶瓷铸型材料、组织与制备工艺的影响。Wei等^[28]考察了 Na_2O 和 K_2O 等碱性氧化物对高温下陶瓷铸型变形行为的影响, 利用不同浓度的 NaOH 和 KOH 溶液处理了两组陶瓷铸型样本。在 1200~1350 °C 的温度范围内, 使用特制的蠕变测试设备在 2、4 MPa 和 6 MPa 的压力下进行了蠕变实验, 构建了 Norton-Bailey-Arrhenius 本构模型。在从低于 1300 °C 升温到 1350 °C 时, 陶瓷铸型的变形激活能从约 198 kJ/mol 增加至 325 kJ/mol。添加 Na_2O 和 K_2O 会在低温时减少激活能, 在高温时增加激活能, 在温度从 1300 °C 以下升至 1350 °C 时应力指数从约 1.00 增至 1.30~1.60, 表明从界面滑移机制为主向复合蠕变机制发生转变。Venkat等^[29]开发了铝酸盐-莫来石陶瓷模壳材料, 用于铸造单晶中空高压涡轮叶片, 发现随着铝酸盐的增加, 样品的黏度、拾取质量、密度和强度都有所增加, 优化后, 使用含有 8% (质量分数) 聚合物的胶体二氧

化硅黏合剂和 30% 细颗粒状铝酸盐砂, 在 1550 °C 下铸造的空心高压涡轮叶片达到了可接受的气动叶片轮廓度 (± 0.125 mm) 和表面粗糙度 ($1.32 \mu\text{m}$)。

抑制陶瓷铸型内型面的尺寸变形需要能够精准且及时地对其变形与变形原因的监测、追踪和分析方法。然而在小批量生产中, 用于变形原因分析的数据是有限且不完整的, 传统的统计方法无法给出可信结果。Jin 等^[30] 引入了一种“系统性”的贝叶斯方法, 该方法首先利用基于专家知识的贝叶斯网络映射获得初步的网络结构和参数, 通过信息交互的方法对网络结构进行更新, 并利用更多的测量数据来更新条件概率, 以监测信号作为判断依据确定陶瓷铸型变形的根本原因。

采用型芯型壳一次成形技术, 能够解决传统液态精密成型方法中尺寸精度控制的诸多挑战, 如由于陶瓷型芯和型壳热膨胀不同引起的型芯变形、偏移和断裂, 组装过程中的误差和偏芯问题, 以及脱蜡引发的铸型内腔变形等^[31]。Bae 等^[32] 采用陶瓷立体光刻 (stereo lithography appearance, SLA) 技术制造了一体化型芯与型壳, 烧结收缩率在两个方向上均为 $(10.7 \pm 0.2)\%$ 。Chen 等^[33] 利用激光粉末床熔化 (laser powder bed fusion, L-PBF) 技术制备具有低烧结收缩率的氧化铝基一体化型芯与型壳 (ceramic mold with integral core and shell, CMCS), 采用真空浸渍方法提高了烧结后氧化铝陶瓷的力学性能, 烧结收缩率降低到 $1.51\% \sim 2.03\%$, 成功应用于铸造高温涡轮叶片。Wu 等^[34] 结合立体光刻 (stereo lithography, SL) 技术和凝胶浇注技术制造空心涡轮叶片用一体化型芯与型壳, 采用冻干技术获得近零收缩的湿态铸型, 避免了一体化型芯与型壳中干燥应力和裂纹的发生, 使烧结收缩率减小到 0.5% 以下。Xu 等^[35] 采用立体光刻增材制造和凝胶注模技术制备了用于高温合金单晶叶片的一体化型芯与型壳, 发现加入堇青石 (kyanite) 后, 合金单晶叶片表现出优异的高温力学性能和尺寸稳定性。堇青石的添加导致莫来石化, 焙烧时分解为初生柱状莫来石和二氧化硅, 伴随的体积膨胀有助于良好控制烧结收缩, 当使用质量分数 9% 堇青石时, 烧结收缩率低至 0.36% 。针对一体化型芯与型壳, Bae 等^[36] 研究了耐火熔融石英的力学性能和转变动力学, 发现烧结二氧化硅的弯曲强度随着密度的提高而持续增加, 最高可于 1300 °C 时达 11.4 MPa, 但上升至 1350 °C 时, 大量的方石英 (cristobalite) 由 β -方石英到 α -方石英转变期间引起

的急剧收缩而生成微裂纹, 强度从 11.3 MPa 降低到 1500 °C 时的 4.6 MPa。在合金凝固过程中与铸造金属相似的强度、尺寸精度的热稳定性以及铸造后易于脱模的一体化型芯与型壳对铸件尺寸精度的抑制至关重要。

随着断层扫描等技术更普遍的应用, 陶瓷铸型内型面尺寸能够通过实验精准、定量地获取。然而, 目前仍然缺乏在实际液态精密成型流程中, 不同陶瓷铸型本构模型在变形预测上定量的验证、比对与机理研究。同时, 陶瓷铸型在各变形过程中物理机制不同, 如焙烧过程铸型整体发生相变; 合金浇注过程铸型内层发生相变, 外层提供强度, 受液态合金重力与惯性流动冲刷作用; 溃散过程铸型裂纹的萌生位置和裂纹扩展规律等。具有差异的变形物理机制需要新型或修正的本构模型进行描述与预测, 该方面尚鲜有相关研究报道。

1.3.2 高温合金本构方程与凝固过程变形预测与抑制技术

高温合金的本构模型描述了在合金浇注后, 凝固冷却过程中应力与应变的关系。传统文献中的相关本构模型主要集中在塑性加工成形领域, 针对的是固相线温度以下的高温与高应变速率条件, 而未考虑更高温度 (接近甚至高于固相线温度) 与更低应变速率下 (对应铸件变形) 合金的力学行为。研究表明, 铸件在凝固末期合金尚处于糊状区时即具有一定的强度, 因此能够承受一定的应力并产生相应的变形。针对 IN718 合金, Lewandowski 等^[37] 首先尝试在高达 1250 °C 下 (糊状区) 进行压缩实验, 发现合金在固态和半固态下具有对应不同微观结构的不同机械响应特性, 而合金在糊状区内的压缩变形与枝晶取向等微观组织特性有关。Labergère 等^[38] 针对镍基高温合金接近糊状区间时的力学性能, 研究了高温合金单晶构件凝固冷却时的应力产生机理, 引入基于固态体积分数的可压缩的黏塑性屈服函数, 开发考虑固-液转变的热-弹性-黏塑性模型, 通过不同应变速率和温度条件下的等温恒拉力松弛实验确定该本构模型参数, 在 Abaqus/Standard 中针对棒状简化件的铸造应力比对实验通过数值模拟得到了验证。Yu 等^[39] 提出了一种数值模拟-实验数据反推的迭代校正方法, 能够消除 Gleeble 压缩过程中由样品温度场不均匀性和应变场不均匀性而带来的偏差, 该方法已成功应用于建立钛合金压缩变形的本构方程, 预期也能应用于高温合金近糊状区高温区域的黏弹塑性本构方程的校准。

高温合金的本构模型研究比较完善,但在合金凝固冷却过程中缺少定量的实验验证。Beckermann 等^[40]针对砂型铸造搭建了原位的应力-应变测试装置,在合金凝固冷却过程的同时实现了力和位移的实时测量,指出传统力学测试方法不能准确、定量地标定合金凝固冷却时的本构模型与参数;但在高温合金液态精密成型方面,由于真空炉设备的封闭性和复杂性、高温合金的高熔点特性、陶瓷铸型的复杂结构特性等挑战,鲜见相关研究。

1.3.3 多场耦合复杂结构尺寸变形预测与抑制技术

复杂结构的型面尺寸在凝固冷却过程中的变形规律主要受到“流热固”三场的耦合作用^[41]。铸型表面与外界的热辐射、与环境介质间的热对流与热传导、铸型与合金之间的界面换热效应,驱动了合金的凝固冷却;合金固态区域发生热收缩,受陶瓷铸型、陶瓷型芯的机械阻碍作用产生黏弹塑性变形;合金液态区域在不均匀温度场的作用下发生流动,形成对流效应,提高了表面散热和界面换热的热通量;合金铸件与陶瓷铸型的线收缩率差异,使铸件-铸型界面间产生微小空间(气隙),陶瓷铸型-合金铸件界面换热系数下降,界面的热流密度下降。铸件降温过程中,固态区的塑性变形部分被部分永久保存,弹性部分则转化为残余应力或者裂纹缺陷释放。Koric 等^[42]尝试了用显式方法对铸造热固耦合物理现象进行模拟,采用一个特殊的黏塑性积分方案以处理凝固合金对温度和速率的高度依赖性。进一步地,Koric 等^[43-44]采用热固双向耦合-流动单向耦合的隐式方法求解浇注-凝固过程中的热应力、机械应力和尺寸变形问题,指出热固耦合在求解过程的重要性以及液固糊状区处理、液态合金区以及凝壳黏塑性积分方案的相关准则。

多物理场作用于复杂结构,在各类结构特征上表现出不同的尺寸变形规律。Liu 等^[45]采用环套环特征件实验,图 3(a)为陶瓷铸型内型面通过断层扫描(CT)技术获得的尺寸检测结果以及铸件外型面通过蓝光扫描获得的尺寸检测结果,云图为扫描检测模型与模具内腔型面模型的比对结果,发现局部的收缩变形量受到支板、壁厚等因素影响。图 3(b)为该环套环特征件局部收缩率与局部壁厚的关系图,发现型壳焙烧、合金浇注与凝固冷却过程中的变形量与局部结构特征息息相关,随着壁厚的减小,收缩率值越偏离 1,证明薄壁处收缩和膨胀的量更高。Sabau^[46]利用有限元数值模拟分析技

术,发现糊状区区间的温度范围与铸件收缩率的模拟结果直接相关。Liu 等^[45]设计了变截面、多维度和有/无约束部件铸件,利用三维扫描和工业计算机断层扫描技术(industrial computed tomography, ICT),分析了不同工艺中尺寸的变化及收缩的变化,最后得出整个液态精密成型过程中收缩与尺寸之间的指数关系,并讨论了尺寸变化的机制,以指导模具的尺寸设计和蜡模的修整,减少试错成本。Wang 等^[47]利用蜡模扫描模型作为合金凝固冷却数值模拟的输入,发现壁厚误差主要遗传于蜡模阶段,轮廓误差源于合金凝固收缩变形。图 3(c)为大型复杂薄壁后机匣合金浇注与凝固冷却过程尺寸变形的数值模拟结果,针对该大型、复杂、薄壁结构,本团队建立了热弹塑性高温合金凝固冷却-退让性陶瓷铸型变形计算模型,根据位移场云图,发现最大变形量接近 15 mm,外环直径收缩量接近 30 mm,与实验数据相吻合,实现了航空关键重要构件尺寸变形量由经验估测到数值计算的模式转变。

陶瓷型芯在合金浇注凝固过程中发生位置偏移与形状变化,使铸件壁厚与空腔型面形状发生变化。浇注过程中,型芯偏移受到流动场-变形场的耦合作用,主要驱动力是液态合金对型芯的冲压负荷,受流动场施加于型芯表面的静压与动压影响;发生偏移后,对于薄壁区域,微小的空腔体积变化又会反向影响液态合金的速度场与压力场。Dong 等^[48]指出型芯偏移受合金浇注过程中静压力和动压力的影响,而静态压力的影响更大,模拟结果与实验结果相对误差小于 18.2%。基于预测结果设计并验证了一种蜡模反向补偿方法,使型芯的最大位移降低了 51.6%。Cui 等^[49]提出基于数值模拟方法优化的型芯固定端布局的方法,通过使用优化后的固定端布局,有效控制了芯片偏移量,使叶片的最大壁厚误差减少 42.02%。

机器学习模型与新型数据驱动方法为复杂结构合金铸件凝固冷却过程尺寸变形预测与抑制提供了新思路。Wang 等^[50]探究了液态精密成型模具设计余量和浇注工艺参数对 K4169 型号高温合金环套环类型铸件型面尺寸变形量的影响,发现陶瓷铸型预热温度的影响最大。通过径向基神经网络模型优化合金浇注温度、陶瓷铸型预热温度与模具设计余量值,优化后的铸件尺寸满足 CT6 标准。随后提出了一种集成计算(ICME)软件平台 AICAST,实现 DOE 设计并自动运行数值模拟仿真软件的本文件,较传统手动操控图形界面的方式,计算效

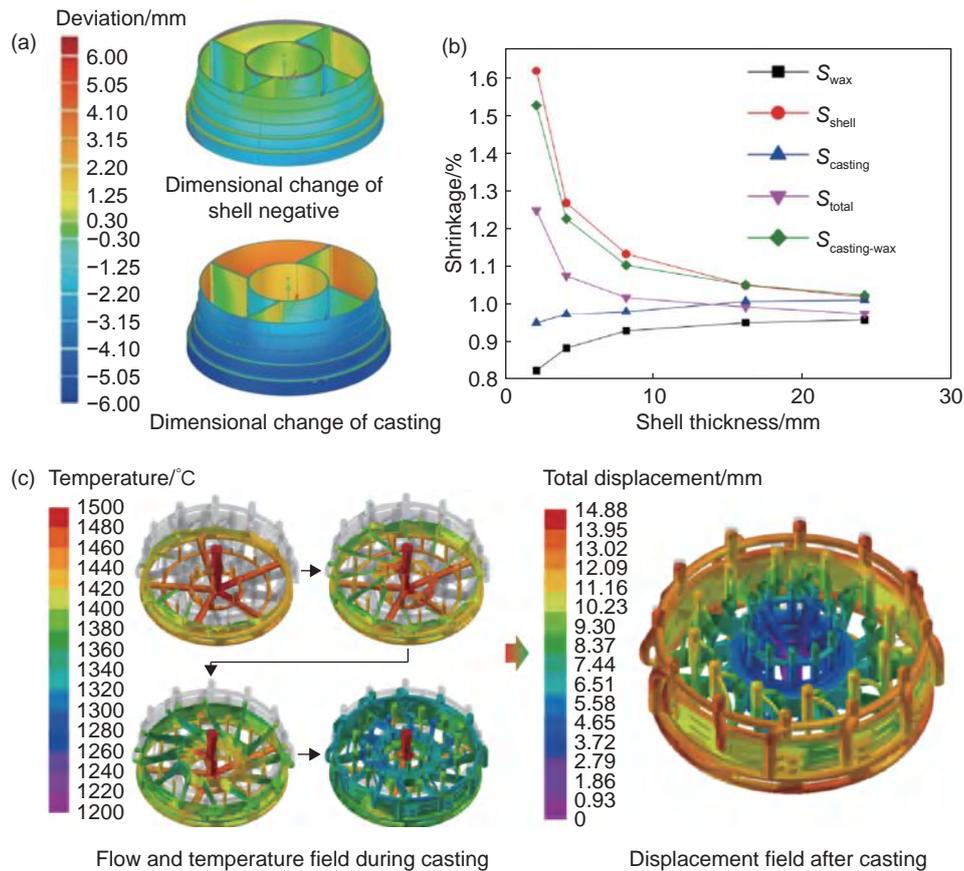


图3 陶瓷铸型-合金系统变形示例 (a)环套环筒化特征件铸型-合金系统型面尺寸传递与变形扫描数据^[45]; (b)环套环筒化特征件型面尺寸变化量与局部壁厚关系^[45]; (c)涡轮后机匣合金浇注与冷却凝固过程陶瓷铸型与铸件尺寸变形数值模拟结果

Fig. 3 Deformation of shell-alloy system (a)scanning data of dimensional change in shell-alloy system for a ring-to-ring typical casting^[45]; (b)relationship between dimensional change and local wall thickness of a ring-to-ring type casting^[45]; (c)numerical simulation of shell and casting's dimensional deformation during alloy pouring and cooling solidification for turbine rear casing

率进一步提升^[51]。Mou等^[52]针对传统有限元模型难以实现精准、定量预测的难题,提出使用数字孪生模型预测涡轮叶片的残余应力,数字孪生模型以实时传感器数据和有限元模拟数据为输入,对数据模型进行更新和修正,实现较传统有限元模型更精确的预测。

随着计算机性能的不不断提升,出现了诸多具有更复杂、壁厚更薄结构铸件的尺寸变形数值模拟的研究报道。但目前主流研究集中于小型、中型铸件(<600 mm),Campbell^[53]定量验证了不同铸造工艺对铸件变形程度的影响,发现液态精密成型在小尺寸铸件生产过程中有良好的尺寸精度,但在大尺寸情况下,其尺寸精度如同砂型铸造。铸件尺寸变形与铸件尺寸大小之间的关系尚不明确,与小型、中型铸件不同,大型铸件充型流动过程中冷却凝固收缩现象更明显,温度场不均匀性造成的不均匀收缩与黏塑性变形规律更加复杂,其内在机制鲜有报道。

2 液态成型尺寸精确预先控制方法

液态精密成型从蜡模注射成型、蜡模组树、陶瓷铸型制备与焙烧到合金浇注、热处理等,型面尺寸从模具内腔型面开始,在不同材料类型、不同变形系统之间发生传递,变形量累积并最终反映到铸件外型面尺寸。铸件型面尺寸精度控制的相关研究可分为模具内腔型面设计技术与尺寸波动分析与抑制技术两方面。

2.1 压蜡模具内腔型面设计技术

目前,压蜡模具内腔型面设计技术的相关研究集中于以数值模拟结果为参考的模具内腔型面收缩率补偿设计方法,属于尺寸精度的预先控制。

基于网格模型节点的迭代式反变形方法是压蜡模具内腔型面设计方法中报道最多的,指利用铸件尺寸变形的数值模拟结果,比对各网格节点的误差向量,根据各网格节点的误差向量,对模具内腔型面采用反向且等模矢量的逆补偿方法。该方法

需经过多次“数值模拟+逆补偿”的迭代过程,直到数值模拟变形结果能够反映出变形后有限元网格模型外型面尺寸趋近于名义铸件模型的型面尺寸。Dou等^[54]提出将该方法用于涡轮叶片模具内腔型面的反变形设计,迭代四次后,再次输入修正后的模型型面尺寸进行数值模拟时,ProCAST软件的凝固冷却数值模拟结果仅能反映出0.001978 mm的铸件型面总形状误差。Chen等^[55]利用数值模拟技术,比较了经验性补偿设计和反变形两种模具内腔型面设计方法,与经验性补偿设计相比,反变形的的设计更为合理。上述研究考虑了合金凝固冷却过程对型面尺寸变化的影响,官邦等^[56]将该方法进一步拓展到考虑蜡模注射成形与合金凝固冷却双流程对型面尺寸变形影响的控制中,针对STL类型的网格模型文件在导入导出过程中不记录模型网格节点序号以及序号对应性的问题,提出了采用最近邻算法重构网格节点序号对应映射关系,逐网格节点计算节点在多流程中发生的总位移量,并对输入模型采用逆补偿的节点位移方法^[57],迭代数次后得到反变形模具内腔型面的设计模型,以该模型作为输入网格模型做数值模拟计算后,与名义铸件模型相比,仿真计算仅能反映出0.04 mm的网格节点位移偏差。Jiang等^[58]针对反变形方法易受网格误差影响的问题,提出采用泰勒函数的方法,根据离散的、各网格节点上的反变形量值,拟合构建连续的反变形量的函数,用于航空发动机涡轮叶片的反变形模具内腔型面设计。

基于结构特征尺寸的反变形方法指根据结构特征尺寸与规定特征尺寸的差异量,对模具内腔型面或蜡模校形模对应的结构特征尺寸值逆向补偿。Dong等^[7]针对用于高性能航空发动机的空心涡轮叶片,通过变形模拟结果对铸件在不同二维叶型截面上的轮廓尺寸变形进行解耦,分解为收缩部分、扭转部分与弯折部分,基于解耦后各变形特征尺寸的变化量优化模具内腔型面模型对应截面上的特征尺寸值,将优化后的模具内腔型面各二维截

面进行堆叠,重构出完整的、优化后的模具内腔型面设计模型。然而,Ren等^[59]指出这种将二维截面堆叠的方法会引入误差,提出了基于逐个网格节点的收缩率计算与反向补偿方法,优化后的变形在设计要求的0.15 mm以内,叶片的最大变形降低了68.2%。韩伟等^[60]提出针对测量与统计的逆向校正蜡模方法,通过对特征尺寸测量数据值的统计结果,设计反变形蜡模校形模的特征尺寸值,对蜡模外型面尺寸采用机械校形方法,用于大型涡轮叶片的尺寸精度控制中。

与针对正向数值模拟预测误差的逆向补偿的思路不同,Beckermann等^[61]提出利用逆弹性本构模型的反向数值模拟方法,将名义铸件模型作为输入几何形状,利用反向数值模拟分析技术直接输出原始模具内腔型面模型,该方法能够避免反复“数值模拟+逆补偿”的迭代过程。特别对于某些对于大型、复杂、薄壁铸件,能够显著提升设计效率。该方法已成功应用于合金凝固冷却过程的逆向模拟,预期也能应用于蜡模注射成形过程与型壳焙烧过程的逆向数值模拟。

基于有限元模型数值模拟结果的压蜡模具内腔型面设计方法为模具内腔形状的优化提供了模型基础和 design 指导。这类压蜡模具内腔型面设计方法的有效性受到数值模拟模型准确程度和对液态精密成型工艺流程的覆盖程度的影响。纳入液态精密成型中更多工艺流程中的尺寸变形数值模型计算,建立更完备、经过验证的机理模型,是准确性提升的关键。图4为多流程节点位移方法示意图。如图4所示,液态精密成型领域目前已经报道过的变形模型包含:蜡模注射成形过程尺寸变形模型、型壳焙烧过程永久冻土分析模型、合金浇注与凝固冷却过程尺寸变形模型等,运用节点位移等方法能够实现更多流程集成的变形模拟与模具内腔型面设计。此外,随着数字化和机器学习算法的不断发展,探索基于数据驱动方法的压蜡模具内腔型面设计算法和模型,或是真正实现精准、量化的尺

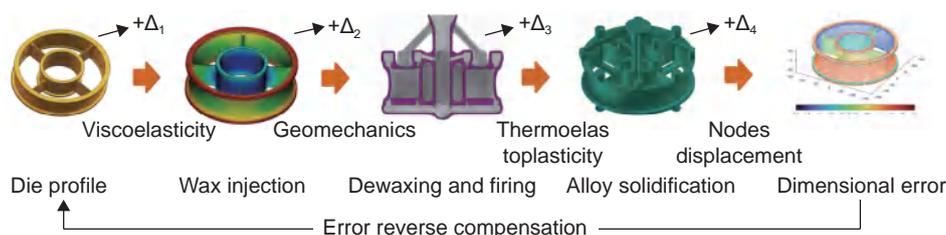


图4 多流程节点位移方法示意图

Fig. 4 Schematic diagram of multi-processes reverse deformation method based on displacement of mesh nodes

寸精度控制的必经之路。

2.2 尺寸波动分析与抑制技术

液态精密成型中,不同工艺流程中环境参数与工艺参数的随机波动与时变扰动使铸件型面的尺寸以特定分布的形式呈现。美国橡树岭实验室^[10]通过实验与模拟数据,指出时间依赖过程是波动性的主要来源,如蜡的黏弹性变形、陶瓷铸型和合金的黏塑性变形和蠕变等。

铸件尺寸波动的控制要求针对液态精密成型各流程的尺寸波动进行预测与抑制。Liu等^[62]引入了尺寸变化流(dimensional variation stream)的概念以及液态精密成型多流程过程中尺寸变化率、状态向量和工艺参数变化向量概念,构建了描述液态精密成型过程中尺寸变化流的状态空间模型,以及液态精密成型各工艺流程中利用误差流传递(stream of variation)分析方法。不同于装配、车工等系统,液态精密成型过程中型面尺寸不具有标准的定位特征,而且定位平面在各流程中也会产生位置或几何误差,使相对于定位平面变化的尺寸误差的计算带来不准确性。刘畅辉^[26]提出利用“几何中心”当作尺寸中心的方式、对于复杂曲面则采用最大内切圆中心作为尺寸中心的方式进行尺寸定位,这种方式可以定量描述在不同工艺参数下、不同形状截面上,尺寸特征点的位移情况;利用拉丁超立方的实验设计(DOE)方法,将不同参数下、各工艺阶段的误差流设为状态变量进行建模分析,实现了离散化的误差流传递模型;采用基于满意度函数的极差对液态精密成型过程中的尺寸误差进行稳健优化,并采用遗传算法找到全局最优解。Jiang等^[63]通过选择一个阶梯金字塔状的构件研究结构特征的尺寸、位置和方向对该结构特征尺寸变形量、波动幅值与波动规律的影响,发现垂直于金字塔底部方向的尺寸变化与尺寸波动比与金字塔底部平行的方向更为明显。

液态精密成型各子流程中,压型-蜡料系统对尺寸波动的影响较大,是型面尺寸发生传递与变形的第一个变形系统,因而是铸件尺寸波动控制与预防铸件尺寸超差问题的关键。Peters^[64]对29种精铸件跟踪测量后发现,蜡模的尺寸波动在铸件的尺寸波动中占10%~70%。Wang等^[65]针对液态精密成型开发了一个结合随机森林回归器和dung beetle优化的机器学习框架混合预测模型,从蜡模和相应铸件的生产线上收集数据作为输入,通过特征工程技术选取最重要的特性,利用拒绝率分析和混合预测模型进行预测,能够准确预测空心涡轮叶片的关键

尺寸合格情况,相比传统模型,关键尺寸合格/不合格预测误差减少了22.4%,通过在蜡模阶段提早筛选出尺寸不合格的零件,减少了尺寸偏差波动造成的成本损失。

液态精密成型尺寸波动的研究需要运用统计相关的方法,在实测数据较为有限时难以对波动分布实现准确估计。在该领域,目前尚无以大数据为依托的相关研究报道。以实测工厂数据为依托,通过大数据的统计的方法,结合不确定性反向量化理论,实现各类铸件在不同生产设备、生产工艺、生产环境中的尺寸波动、误差与敏感性分析,或是实现波动机理建模、波动量化控制的关键。

3 未来发展趋势

当代航空发动机设计技术取得了飞速进步,对关键构件尺寸精度的要求更加严格,整体尺寸精度的平均要求从CT7变化到CT5。为了制造这些构件,近十年间,从三种材料单工序的液态精密成型技术到尺寸精确预先控制方法,已成为国内外液态精密成型研究的核心课题。当前,尺寸精度控制领域仍有如下三大挑战亟需解决。展望未来,为了应对挑战,不断发展的大数据和人工智能模型和方法将提供新的解决方案。

挑战(1):采用数值模型“驱动”压蜡模具内腔型面的设计方法中,液态成型数值模拟多流程机理模型不全、单工艺模型简化且不完备、参数设置无法反映实际工况,为压蜡模具内腔型面尺寸收缩补偿率计算带来不准确性。传递到铸件型面后,直接反映为尺寸超差。

精准、定量的数据驱动尺寸变形精准预测模型,以及建立在该模型之上的压蜡模具内腔型面设计方法或是解决思路。当前报道中出现的液态成型尺寸精度控制方法依然依托于“单工序尺寸变形预测+压蜡模具内腔型面收缩补偿率计算”的预先控制方法,尺寸设计的准确性易受到多流程模型不全、单流程物理模型不完备、热物性参数不准确、参数波动与时变扰动等因素的干扰。经实际开模后进行试生产,收集到的型面尺寸、环境与工艺参数等数据反映了液态成型过程实际的型面尺寸传递与变形状况、工厂实际的工况,是真正实现精准、定量的前提。然而,工厂内部虽然有大量生产数据,目前鲜有基于实际生产数据的尺寸变形智能学习模型和算法研究,导致实际生产仍然依靠不准确的事前设计与事后反复经验试错、修模的方法。

以实际生产数据为依托,建立精准且定量的尺寸变形预测模型,发明以数据驱动精准定量预测模型为核心的压蜡模具内腔型面设计方法,是解决我国航空发动机关键构件液态精密成型尺寸超差问题的必经之路。

挑战(2):采用机器学习模型与算法“驱动”压蜡模具内腔型面的设计方法中,铸件三维尺寸数据的高维度、稀疏、无标识特性阻碍了该领域通用的智能模型与算法的发展。此外,传统机器学习回归模型自由度较高,在以高维稀疏数据作为输入时,易导致过拟合现象。

构建新型机器学习模型或在已有机器学习模型上引入适用于液态精密成型尺寸数据的修正方法或是解决思路。传统方法,如线性回归,可能在处理高维、稀疏的输入数据时表现不佳。另一方面,深度学习方法,特别是卷积神经网络(convolutional neural network, CNN)和循环神经网络(recurrent neural network, RNN),虽然能够捕捉数据中的局部与整体特征和时间依赖性,在图像或者音频大数据处理中展现了其独特优势,但针对三维模型尺寸数据时,针对其稀疏性与高维特性的处理往往捉襟见肘。高维数据技术如支持向量回归模型(support vector regression, SVR)的核技巧,允许在隐式高维空间中进行非线性映射,通过构建具备液态精密成型变形规律“捕捉能力”的核函数,将高维点云数据降维映射到能够定量描述变形规律或特征的隐式空间,从而更好地处理数据稀疏性。此外,Lasso回归、岭回归、ElasticNet回归等,作为一种线性模型,类似于L1或L2等正则化,一种适用于铸件尺寸变形行为约束的正则化项,能够实现适用于液态精密成型变形特征的稀疏选择。

挑战(3):液态精密成型大数据的构建仍具有挑战,难以在数据中实现模式与模型的提取、构建与应用。无论基于数值模拟还是机器学习模型,液态精密成型理论的发展依然依托于人脑知识推理与定义,无法实现大数据驱动的技术发展模式。

搭建集成的、符合特定标准的微型全自动化实验室与数据智能分析系统的液态成型数字孪生平台或是解决思路。自动化液态成型微型实验室作为孪生体中的物理实体部分,源源不断地模拟并提取真实生产过程中的数据;数据智能分析系统作为孪生体中的虚拟实体部分,将是一个集成数据标准-数据存储-数据挖掘的大数据平台,降维并提取数据规律,构建工艺模型,规划新的实验方案,建立尺寸精度数字模型并校准多流程机理模型参数。

借助微型液态精密成型实验室不断地产出数据,构建液态成型三类变形系统多流程中的多物理场数字孪生体。该数字孪生系统将连接并整合工厂内不同类别构件的生产数据,构建统一的数据标准,保证数据的互通性和互操作性,构建新型数据融合算法,维护数据的一致性和对等性,摆脱数据孤岛,实现从传统经验驱动、数值模拟驱动到大数据驱动的转变。

参考文献:

- [1] LIU L. The progress of investment casting of nickel-based superalloys[J]. Foundry, 2012, 61: 1273-1285.
- [2] 陈荣章, 王罗宝, 李建华. 铸造高温合金发展的回顾与展望[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1): 55-61.
CHEN R Z, WANG L B, LI J H. Review and prospects of the development of cast superalloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2000, 20(1): 55-61.
- [3] 丁立铭. 21世纪航空制造技术将发生质的飞跃——谈高推重比发动机的关键制造技术(上)[J]. 国际航空, 2002(1): 53-55.
DING L M. Aviation manufacturing technology will undergo a qualitative leap in the 21st century — discussing the key manufacturing technologies of high thrust-to-weight ratio engines (Part 1) [J]. International Aviation, 2002(1): 53-55.
- [4] 张立同. 近净形熔模精密铸造理论与实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
ZHANG L T. Theory and practice of near net-shape investment casting [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
- [5] ROBINSON J J. Introducing the nominees for the greatest materials moments in history[J]. JOM, 2006, 58(11): 51-55.
- [6] 孙宝德, 王俊, 康茂东, 等. 高温合金超限构件精密铸造技术及发展趋势[J]. 金属学报, 2022, 58(4): 412-427.
SUN B D, WANG J, KANG M D, et al. Precision casting technology and development trends of high-temperature alloy over-limit components[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2022, 58(4): 412-427.
- [7] DONG Y W, LI X L, ZHAO Q, et al. Modeling of shrinkage during investment casting of thin-walled hollow turbine blades[J]. J Mater Process Tech, 2017, 244: 190-203.
- [8] 汪东红, 孙锋, 疏达, 等. 数据驱动镍基铸造高温合金设计及复杂铸件精确成形[J]. 金属学报, 2022, 58(1): 89-102.
WANG D H, SUN F, SHU D, et al. Data-driven design of nickel-based casting superalloys and precise forming of

- complex castings[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2022, 58(1): 89-102.
- [9] 金海鹏, 叶雷, 刘世英, 等. 民机材料适航符合性验证方法和技术发展 [J]. *航空材料学报*, 2022, 42(3): 1-11.
JIN H P, YE L, LIU S Y, et al. Research progress in airworthiness conformity verification method and technology of civil aircraft materials[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2022, 42(3): 1-11.
- [10] SABAU A S, CORNELL N. Predicting pattern tooling and casting dimensions for investment casting, Phase III [R/OL]. United States: US Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, 2007, DOI: 10.2172/923051.
- [11] SABAU A S, VISWANATHAN S. Material properties for predicting wax pattern dimensions in investment casting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 362(1): 125-134.
- [12] KUO C C, XU Y X. A simple method of improving warpage and cooling time of injection molded parts simultaneously[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, 122(2): 619-637.
- [13] ZHANG Z Y, LIANG B N. The factors influencing the casting's dimension precision of molten mould during the process of making mould[J]. *Applied Mechanics Reviews*, 2002, 15(2): 15.
- [14] WANG N, WANG W H, JIANG R S, et al. Ceramic core shifting monitoring through clamping rods optimization for wax pattern of turbine blade[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 91(5): 2193-2204.
- [15] WANG D H, HE B, LI F, et al. Numerical simulation of the wax injection process for investment casting[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2013, 28(2): 220-224.
- [16] WANG D H, HE B, LI F, et al. Cavity pressure and dimensional accuracy analysis of wax patterns for investment casting[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2013, 28(6): 637-642.
- [17] WANG D H, HE B, LI F, et al. Experimental and numerical analysis on core deflection during wax injection[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2013, 28(11): 1209-1214.
- [18] LIU C H, SUN J, LAI X M, et al. The assembly variation modeling for the rear casing wax part based on polar coordinate [C]//*Proceedings of the ASME 2015 International Manufacturing Science and Engineering Conference*. [S. l.]: [s. n.], 2015.
- [19] 张国栋, 许乔郅, 郑涛, 等. 航空装备电子束增材制造技术发展及路线图 [J]. *航空材料学报*, 2023, 43(1): 28-38.
- ZHANG G D, XU Q Z, ZHENG T, et al. Technology development and roadmap of electron beam additive manufacturing for aviation equipments[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2023, 43(1): 28-38.
- [20] MISHRA S, RANJANA R. Reverse solidification path methodology for dewaxing ceramic shells in investment casting process[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2010, 25(12): 1385-1388.
- [21] 李亚芳, 孔小青, 刘俊朋, 等. 基于脱蜡前存放温度调控的型壳脱蜡裂纹防治 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2023, 43(9): 1282-1286.
LI Y F, KONG X Q, LIU J P, et al. Prevention and treatment of dewaxing cracks in mold shells based on storage temperature control before dewaxing [J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2023, 43(9): 1282-1286.
- [22] MINAMI M, TATAMI J, IJIMA M, et al. In-situ investigation on crack-initiation and deformation of Al₂O₃ green bodies during dewaxing process by combined OCT-TG-FTIR and TMA[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(10): 15387-15394.
- [23] BRUM F J B, AMICO S C, VEDANA I, et al. Microwave dewaxing applied to the investment casting process[J]. *J Mater Process Tech*, 2009, 209(7): 3166-3171.
- [24] GILL Y Q, SAEED F, SHOUKAT M H, et al. A study on the dewaxing behavior of carbon-black-modified LDPE-paraffin wax composites for investment casting applications[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2021, 46(7): 6715-6725.
- [25] GALLES D, MONROE C A, BECKERMANN C. Measurement and simulation of deformation and stresses in steel casting [C]//*IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S. l.]: [s. n.], 2012: 012049
- [26] 刘畅辉. 复杂薄壁件熔模铸造误差流建模与稳健控制方法研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2016.
LIU C H. Research on error flow modeling and robust control method for investment casting of complex thin-walled parts [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2016.
- [27] LIU C H, WANG F, JIN S, et al. Permafrost analysis methodology (PAM) for ceramic shell deformation in the firing process[J]. *International Journal of Metal Casting*, 2019, 13(4): 953-968.
- [28] WEI Y M, LU Z G, GUO X. Influence of alkaline oxide on the deformation of ceramic shell mould at high temperatures during investment casting[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(17): 21197-21204.
- [29] VENKAT Y, CHOUDARY K R, CHATTERJEE D, et al. Development of mullite-alumina ceramic shells for precision investment casting of single-crystal high-pres-

- sure turbine blades[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(19): 28199-28206.
- [30] JIN S, LIU C H, LAI X M, et al. Bayesian network approach for ceramic shell deformation fault diagnosis in the investment casting process[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 88(1): 663-674.
- [31] 刘岩松, 李文博, 刘永胜, 等. 3D打印陶瓷铸型研究与应用进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(7): 18-29.
LIU Y S, LI W B, LIU Y S, et al. Research and application progress of 3D printing ceramic casting mould[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(7): 18-29.
- [32] BAE C J, HALLORAN J W. Integrally cored ceramic investment casting mold fabricated by ceramic stereolithography[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, 8(6): 1255-1262.
- [33] CHEN S, SUN D, WANG C S, et al. Alumina-based ceramic mold with integral core and shell for hollow turbine blades fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 58: 103046.
- [34] WU H H, LI D C, TANG Y P. Fabrication of integral core/shell ceramic casting mould for hollow turbine blade[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 248: 231-236.
- [35] XU W L, LU Z L, TIAN G Q, et al. Fabrication of single-crystal superalloy hollow blade based on integral ceramic mold[J]. *J Mater Process Tech*, 2019, 271: 615-622.
- [36] BAE C J, KIM D, HALLORAN J W. Mechanical and kinetic studies on the refractory fused silica of integrally cored ceramic mold fabricated by additive manufacturing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(2): 618-623.
- [37] LEWANDOWSKI M S, OVERFELT R A. High temperature deformation behavior of solid and semi-solid alloy 718[J]. *Acta Mater*, 1999, 47(18): 4695-4710.
- [38] LABERGÈRE C, LONG M, BADREDDINE H, et al. Thermomechanical model for solidification and cooling simulation of Ni-based superalloy components[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2021, 212: 202-219.
- [39] YU D J, XU D S, WANG H, et al. Refining constitutive relation by integration of finite element simulations and Gleeble experiments[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(6): 1039-1043.
- [40] GALLES D, MONROE C A, BECKERMANN C. Measurement and simulation of deformation and stresses in steel casting[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2012, 33(1): 012049.
- [41] 肖久寒, 姜卫国, 李凯文, 等. 利用引晶技术制备大尺寸镍基单晶涡轮导向叶片[J]. *航空材料学报*, 2023, 43(3): 22-31.
- XIAO J H, JIANG W G, LI K W, et al. Manufacturing of large size nickel-based single crystal turbine guide vanes by grain continuator technology[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2023, 43(3): 22-31.
- [42] KORIC S, HIBBELER L C, THOMAS B G. Explicit coupled thermo-mechanical finite element model of steel solidification[J]. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2009, 78(1): 1-31.
- [43] KORIC S, HIBBELER L C, LIU R, et al. Multiphysics model of metal solidification on the continuum level[J]. *Numerical Heat Transfer, Part B*, 2010, 58(6): 371-392.
- [44] KORIC S, THOMAS B G. Efficient thermo-mechanical model for solidification processes[J]. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2006, 66(12): 1955-1989.
- [45] LIU C H, JIN S, LAI X M, et al. Influence of complex structure on the shrinkage of part in investment casting process[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, 77(5): 1191-1203.
- [46] SABAU A S. Alloy shrinkage factors for the investment casting process[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2006, 37(1): 131-140.
- [47] WANG D H, HE B, LIU S M, et al. Dimensional shrinkage prediction based on displacement field in investment casting[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, 85(1): 201-208.
- [48] DONG R Z, WANG W H, CUI K, et al. Core shifting prediction in filling process of hollow turbine blade investment casting[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 86: 253-265.
- [49] CUI K, JING L, JIANG R S, et al. Core shift limitation in investment casting process of hollow turbine blade [J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, DOI: 10.1016/j.cja.2023.12.001. (in press)
- [50] WANG D H, YU J P, YANG C L, et al. Dimensional control of ring-to-ring casting with a data-driven approach during investment casting[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, 119(1): 691-704.
- [51] ZHAO D Y, ZHOU L Y, WANG D H, et al. Integrated computational framework for controlling dimensional accuracy of thin-walled turbine blades during investment casting[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023, 129(3): 1315-1328.
- [52] MOU S, BU K, LIU J, et al. A digital twin based residual stress prediction method for turbine blades[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, 2569: 012067.
- [53] CAMPBELL J. The concept of net shape for castings[J]. *Mater Design*, 2000, 21(4): 373-380.

- [54] DOU Y L, BU K, DOU Y Q, et al. Reversing design methodology of investment casting die profile based on ProCAST[J]. *China Foundry*, 2010, 7: 132-137.
- [55] CHEN Y H, LIAO D M, LI W D, et al. Iterative reverse deformation optimization design of castings based on numerical simulation of solidification thermal stress[J]. *China Foundry*, 2022, 19(4): 342-350.
- [56] 官邦, 汪东红, 马洪波, 等. 熔模铸件尺寸控制的数字孪生建模关键技术与应用 [J]. *金属学报*. DOI: 10.11900/0412.1961.2022.00263. (in press)
GUAN B, WANG D H, MA H B, et al. Key technologies and applications of digital twin modeling for dimensional control of investment castings [J]. *Acta Metallurgica Sinica*. DOI: 10.11900/0412.1961.2022.00263. (in press)
- [57] 汪东红, 官邦, 陈晶阳, 等. 一种基于节点位移传递的熔模精密铸件反变形设计方法: CN202111530476.2 [P]. 2022-12-20.
- [58] JIANG R S, ZHANG D H, BU K, et al. A deformation compensation method for wax pattern die of turbine blade[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 88(9): 3195-3203.
- [59] REN S J, BU K, MOU S, et al. Control of dimensional accuracy of hollow turbine blades during investment casting[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 99: 548-562.
- [60] 韩伟, 于望生, 孔胜国, 等. 大型涡轮叶片精密铸造尺寸精度控制研究——反变形技术 [J]. *铸造*, 2009, 58(11): 1108-1111.
HAN W, YU W S, KONG S G, et al. Research on dimensional accuracy control of precision casting of large turbine blades - anti-deformation technology[J]. *Casting*, 2009, 58(11): 1108-1111.
- [61] GALLES D, LU J, BECKERMANN C. Determination of pattern allowances for steel castings using the finite element inverse deformation analysis[J]. *Int J Cast Metal Res*, 2019, 32(3): 123-134.
- [62] LIU C H, JIN S, LAI X M, et al. Dimensional variation stream modeling of investment casting process based on state space method [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 2015, 229(3): 463-474.
- [63] JIANG J R, LIU X Y. Dimensional variations of castings and moulds in the ceramic mould casting process[J]. *J Mater Process Tech*, 2007, 189(1): 247-55.
- [64] PETERS F. Dimensional repeatability of investment castings[J]. *Incast*, 1997, 7: 7-12.
- [65] WANG W H, WANG Y B, JIANG R S, et al. Machine learning-enabled early prediction of dimensional accuracy for complex products of investment casting [DB/OL]. [2024-02-21]. DOI: 10.21203/rs.3.rs-2825016/v1.

收稿日期: 2023-12-29; 修订日期: 2024-01-25

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB3706800); 国家自然科学基金重大课题 (52090042); 国家自然科学基金创新研究群体项目 (51821001)

通讯作者: 疏达 (1974—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为智能铸造, 联系地址: 上海市闵行区东川路 800 号上海交通大学 (200240), E-mail: dshu@sjtu.edu.cn; 孙宝德 (1963—), 男, 博士, 教授, 研究方向为高温合金液态精密成型, 联系地址: 上海市闵行区东川路 800 号上海交通大学 (200240), E-mail: bdsun@sjtu.edu.cn

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 吴昊, 于佳石, 贾志强, 等. 难熔高熵合金研究进展[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 45-59.

WU Hao, YU Jiashi, JIA Zhiqiang, et al. Progress of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 45-59.

难熔高熵合金研究进展

吴昊^{1*}, 于佳石^{2*}, 贾志强¹, 张龙¹, 陈昊¹

(1. 西安诺博尔稀贵金属股份有限公司, 西安 710201; 2. 西安赛福斯材料防护有限责任公司, 西安 710200)

摘要: 综述难熔高熵合金目前的研究现状, 阐述难熔高熵合金成分设计, 归纳包括金属元素和非金属元素对难熔高熵合金结构与性能的影响。另外描述不同制备方法下, 难熔高熵合金的微观结构与力学性能, 讨论难熔高熵合金基复合材料及其强化机制。对难熔高熵合金未来发展进行展望, 并对其未来研究方向提出以下建议: 通过不同相之间界面设计, 多相协同增强难熔高熵合金; 设计并优化难熔高熵合金成分, 开发出室温易加工的难熔高熵合金; 结合高通量计算方法, 快速筛选出难熔高熵合金成分和微观结构; 利用增材制造技术对难熔高熵合金组织与结构进行调控; 对难熔高熵合金基复合材料进行构型化设计, 均衡难熔高熵合金基复合材料的强塑性匹配。

关键词: 难熔高熵合金; 成分设计; 制备方法; 微观组织; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000178

中图分类号: TG146.4⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0045-15

Progress of refractory high entropy alloys

WU Hao^{1*}, YU Jiashi^{2*}, JIA Zhiqiang¹, ZHANG Long¹, CHEN Hao¹

(1. Xi'an Noble Rare Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, China; 2. Xi'an Surface Material Protection Co., Ltd., Xi'an 710200, China)

Abstract: The current research status of refractory high-entropy alloys (RHEAs) is reviewed, the composition design of RHEAs is described, and the effects of metal elements and non-metal elements on the structure and properties of RHEAs are summarized. In addition, the microstructure and mechanical properties of RHEAs under different preparation methods are described, and the strengthening mechanism of RHEAs matrix composites is discussed. The future development of RHEAs is prospected, and the following suggestions are put forward for its future research direction: enhancing of RHEAs by multiphase synergistic effects through the interface design between different phases; designing and optimizing the composition of RHEAs to develop RHEAs that are easy to process at room temperature; quickly screening the composition and microstructure of RHEAs by combining with high-throughput calculation methods; regulating and controlling the microstructure and structure of RHEAs by additive manufacturing technology; carrying out the configuration design of RHEAs matrix composites to balance the strength and plasticity of RHEAs matrix composites.

Key words: refractory high entropy alloys; composition design; preparation method; microstructure; mechanical property

随着航空航天技术的发展, 对性能优异的高温结构材料需求越来越高^[1]。飞机发动机叶片和燃烧室等需要承受高温的部件是由镍基和钛基合金制备而成。然而, 镍基和钛基合金已经无法满足超音速飞机的高温及耐热性能要求, 因此亟须寻求新一代高温结构材料。传统的合金设计理念中, 合金

由单一元素作为基体, 并根据性能要求添加微量或少量的其他元素, 如铁基、铝基、镁基、钛基、铜基、镍基、锆基和锌基合金。2004年, Yeh等^[2]首次提出了“高熵”概念, 制备了具有多主元元素的高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs), 合金组成多以体心立方^[3]、面心立方^[4]、密排六方^[5]结构的单一固

溶相为主。此外, HEAs 具有四大效应: 即高熵^[6]、晶格畸变^[7]、迟滞扩散^[8]和鸡尾酒^[9]效应。高混合熵效应导致 HEAs 产生了较大的原子混乱, 使吉布斯自由能降低, 热力学稳定性提高; 高晶格畸变效应使合金结构失稳, 从而导致第二相析出甚至非晶化, 其次, 晶格畸变对位错运动的阻碍为合金带来了强化效果; 迟滞扩散效应导致 HEAs 生成许多纳米晶和非晶相, 提高了 HEAs 的强度和耐腐蚀性; 鸡尾酒效应导致 HEAs 可通过成分调节来获得优异性能^[10-11]。HEAs 因其独特的晶体结构和特性呈现出高强度、高硬度、耐磨性、耐高温性、耐腐蚀性和抗辐照等优点, 引起了材料科学家的极大关注^[12-14]。

考虑到难熔金属及其合金具有高熔点和优异的高温性能等特点^[15], 受 HEAs 思想的启发, 研究人员将难熔金属引入到 HEAs 中, 形成了以难熔金属元素为主元的难熔高熵合金 (refractory high-entropy alloys, RHEAs)。2010 年, Senkov 等^[16]首次公开报道了 MoNbTaW 和 MoNbTaVW 两种体心立方结构的 RHEAs, 研究结果表明其高温力学性能要优于镍基高温合金及其他传统合金。除此之外, RHEAs 同样具备良好的耐腐蚀、抗辐照等特性, 因此在航空航天、电子化工和核反应堆等领域有着巨大应用潜力^[17-20]。本文将重点综述 RHEAs 的成分设计, 并介绍 RHEAs 的制备工艺与力学性能, 然后阐述 RHEAs 基复合材料组织性能及其强化机制, 最后对 RHEAs 的未来发展趋势进行展望。

1 难熔高熵合金的成分设计

RHEAs 成分的变化会影响合金在原子尺度上的特性, 改变合金的微观结构和相组成, 进而影响 RHEAs 的力学、耐蚀、耐高温和摩擦磨损等性能^[21]。科研人员通过对 RHEAs 金属元素和非金属元素成分优化来提高其综合力学性能。

1.1 难熔高熵合金中金属元素的成分设计

体心立方结构 RHEAs 在室温和高温下均具有较高的屈服强度, 但是该类合金脆性大、密度高, 使其在应用上有较大的局限性, 经过不断发展, 含铝 (Al) 等轻质 RHEAs 逐步开发。Bhardwaj 等^[22]研究发现 $Al_xTiZrNbHf$ RHEAs 除了初生 BCC1 相外, 还出现了另一个有序的 BCC2 相, Al 元素的引入使合金产生严重的晶格畸变, 有效提高了合金的强度和耐磨性。Lin 等^[23]的研究表明, Al 元素不仅可以提高 HfNbTaTiZr 合金的室温强度, 而且还会显著提高其高温抗氧化性能。Li 等^[24]通过氧化

磨损实验发现, Al 元素优先与 O 原子反应并在合金表面形成致密的氧化层, 抑制其他元素与 O 原子的进一步反应, 使合金在高温下具有较高的抗氧化性能。如图 1^[24]所示, Al-7% 合金中富氧层约为 202.56 μm , 有明显的大尺寸裂纹 (图 1(a)), 表明富氧层是多孔的; 而在 Al-12% 合金中, 富氧层相对致密, 厚度均匀为 145.28 μm (图 1(b)), 抑制了合金进一步氧化, 从而提高了合金的高温抗氧化性能; 其次, Al-7% 合金的屈服强度为 771 MPa, Al-12% 合金的屈服强度为 1095 MPa, 由于反应生成 Zr_5Al_3 增强体的强化效果 (图 1(c) 和 (d)), 合金的屈服强度随 Al 含量的增加而增加。

合金元素锆 (Zr) 可使 RHEAs 局部产生严重晶格畸变, 起到固溶强化效果, 合金的屈服强度和硬度随 Zr 含量升高而升高^[25-26]; 此外, 有研究表明 Zr 元素也可提高 RHEAs 的塑性^[27]。Shkodich 等^[28]在 TaTiNb 合金中引入 Zr 原子后, 发现由于不同半径和质量的 Zr 原子在合金内部造成了严重晶格畸变, 使合金的强度提高, 热导率降低。Tong 等^[29]的研究发现, NbMoTaWZr RHEAs 中局部 Zr-Zr 键的存在使其强度和塑性都得以改善。Li 等^[30]制备了一种新型非均匀结构的 $Zr_xNbMoTaW$ ($x=1$ 标记为 Zr1) RHEAs, 研究表明, 混合焓的增加、严重晶格畸变和非平衡凝固引起的非均匀结构对 Zr1 合金的强度和塑性具有异质诱导增强作用。Yurchenko 等^[31]研究了 Zr 含量对 $AlNbTiVZr_x$ RHEAs 组织与性能的影响, 结果表明, $x=0$ 时, 合金由单一 B2 相构成; $x \leq 0.25$ 时, 合金中形成了 Zr_5Al_3 相; $x \geq 0.5$ 时, 合金形成了 Zr_5Al_3 和 Laves 相, 由于 Zr 元素带来的固溶强化和第二相强化, 合金的强度随 Zr 含量增加而增加。

铬 (Cr) 元素能够降低 RHEAs 密度, 并导致连续氧化铬薄膜的形成, 提高合金的强度、高温抗氧化性与抗蠕变性能^[32]; 此外, Cr 元素能够与结合能力较强的难熔金属元素形成 Cr 的化合物, 如 TiZrHfNbCr RHEAs 由 BCC 相和 Cr_2Hf 、 Cr_2Nb Laves 相构成^[33]。Gao 等^[34]报道了 Cr 对 $Hf_{0.5}Mo_{0.5}NbTiZr$ RHEAs 组织与力学性能的影响, 研究表明, $CrHf_{0.5}Mo_{0.5}NbTiZr$ RHEAs 由 BCC 相和 CrMoZr 型 Laves 相组成, 添加 Cr 元素细化了合金晶粒尺寸, 适量的 Cr 不仅使合金强度提高, 塑性也得到改善。

钽 (Ta) 元素可以提高 RHEAs 高温抗氧化性能, 二元氧化物 $CrTaO_4$ 是由 Ta_2O_5 和 Cr_2O_3 在高温下反应生成的一种复合氧化物, 较 Al_2O_3 、 TiO_2 等氧化物, $CrTaO_4$ 能够对 RHEAs 起到更好的

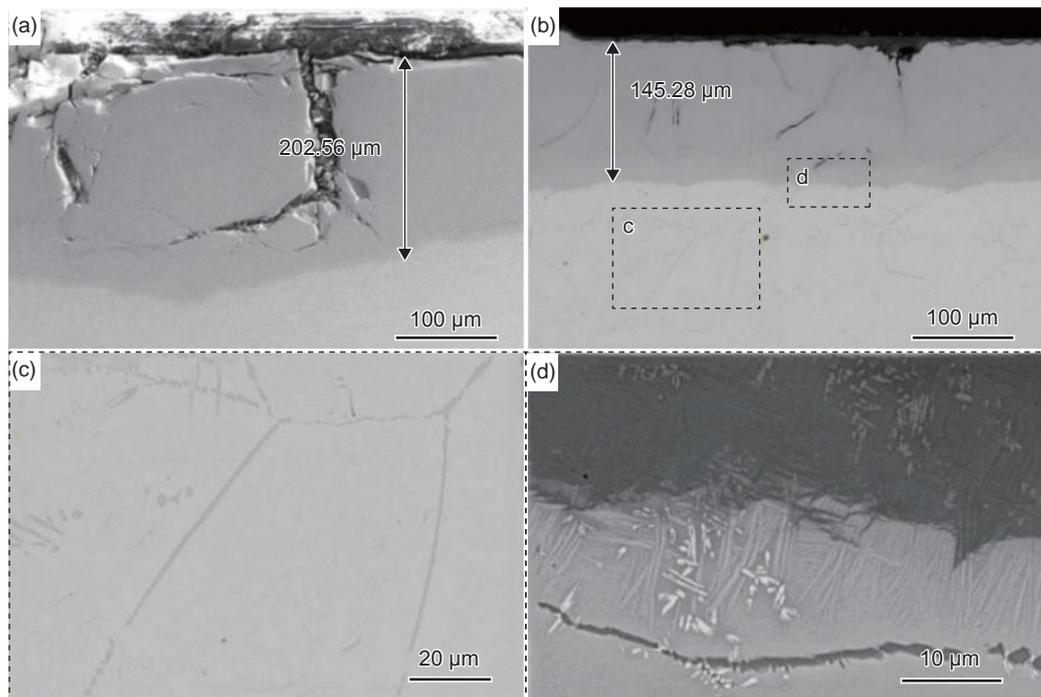


图 1 不同合金氧化后截面的 SEM 图像^[24] (a)Al-7%; (b)Al-12%; (c), (d)图 1 (b)中 c 和 d 位置 SEM 放大图

Fig. 1 SEM micrographs of the cross-section in different alloys after oxidation^[24] (a)Al-7%; (b)Al-12%; (c), (d)magnified SEM image of c and d areas in Fig.1 (b)

保护效果^[35]。克力木等^[36]采用粉末冶金法制备出 AlCrTiMoTa_x RHEAs, 探究了 Ta 含量对合金组织与性能的影响, 结果表明, 随 Ta 含量升高, 合金的组成成分由单相 BCC 向 BCC、B2 和 Cr_2Ta 多相转变, 合金表面形成的致密 CrTaO_4 层使合金具备优异的抗氧化性能。然而, Ta 对 TiZrHfNbTa RHEAs 的相稳定不利, Li 等^[37]制备了无 Ta 的 $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{30}\text{Hf}_{16}\text{Nb}_{24}$ RHEAs, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 200 h 后仍能保持单相体心立方结构, 具有优异的相稳定性。

钼(Mo)元素通常会导致 RHEAs 抗氧化性能显著降低, 主要原因在于在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下生成的 MoO_3 易蒸发, 在合金表面形成大量孔隙, 并进一步形成裂纹, 从而降低了合金的高温抗氧化性能^[38]。Waseem 等^[39]研究了 Mo 对 $\text{Al}_{10}\text{CrMo}_x\text{NbTiZr}_{10}$ RHEAs 高温抗氧化性能的影响, Mo 元素降低了氧化膜的致密性, 导致合金的高温抗氧化性能下降。另外有研究发现, 在 TaTiNbZr RHEAs 中加入 Mo 元素使合金内部产生严重晶格畸变进而大幅提高合金的强度和硬度^[40]。

钇(Y)元素可以促进 RHEAs 表面迅速形成氧化薄膜, 阻止其进一步氧化。Lu 等^[41]将 Y 元素添加到 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ RHEAs 中, Y 元素诱导 AlNbO_4 基氧化膜连续形成, 减少了 Mo 元素的挥发, 提高了合金的高温抗氧化性能。Du 等^[42]研究

发现, 加入适量的 Y 元素可以显著降低合金表面生成 Cr_2O_3 所需的临界 Cr 浓度, 利于 Cr_2O_3 与 Ta_2O_5 快速反应, 生成致密且连续的 CrTaO_4 保护层。图 2^[42]是含 Y 合金和不含 Y 合金的氧化机理示意图。可以看出在氧化初期, 不含 Y 合金无法迅速形成 CrTaO_4 和 TiO_2 组成的连续且致密氧化膜, O_2 通过收缩腔等通道进入合金内部, 需要较长时间形成保护层来阻止合金进一步氧化; 经过长时间氧化后, MoO_3 挥发、合金缺陷导致 CrTaO_4 和 TiO_2 复合氧化层形成许多孔洞和裂纹; 而含 Y 合金可在短时间内形成连续致密的氧化膜, 合金表现出优异的抗氧化性能, 且在长期氧化后, 复合氧化层中仅存在少量孔, 膜层整体仍保持连续致密。

RHEAs 的室温脆性是限制其应用的关键因素之一, 开发具有高强高韧的 RHEAs 是目前研究的热门。在以往的研究中发现, 钛(Ti)元素的引入可以改善 RHEAs 的室温脆性。Han 等^[43]在 NbMoTaW 合金中添加 Ti 元素, 含 Ti 合金的屈服强度由 996 MPa 增加到 1455 MPa , 塑性改善到 14.1% 。Wang 等^[44]将 VNbMoTaW RHEAs 中的 W 元素用 Ti 元素代替制备出 TiVNbMoTa RHEAs, 与 VNbMoTaW 相比, TiVNbMoTa 表现出更高的强度和塑性。另外, Ti 元素还可促进 RHEAs 中 Al_2O_3 保护层的形成, 提高合金的高温抗氧化性能^[45]。

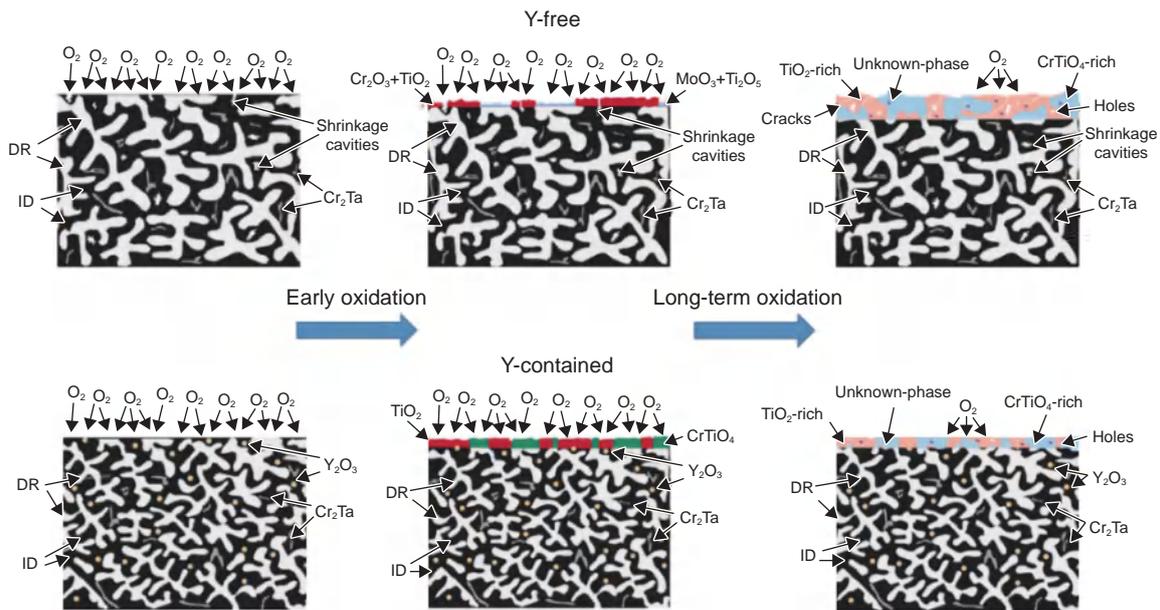


图2 含Y合金和不含Y合金的氧化机理示意图^[42]

Fig. 2 Schematic diagram of oxidation mechanism of Y-contained and Y-free alloys^[42]

钒(V)元素可以稳定 RHEAs 中体心立方相, 细化晶粒, 大幅提高合金强度^[46]。Senkov 等^[47] 研究表明, V 元素使 NbMoTaW RHEAs 的室温屈服强度从 1058 MPa 提高到 1246 MPa, 高温下(1600 ℃), 屈服强度从 405 MPa 提高到 477 MPa。此外, V 元素也会促进 Laves 相生成, 如 CrNbTiVZr RHEAs 析出富 Cr、V 的 Laves 相, 可进一步提高合金的高温性能^[48]。

Xu 等^[49] 研究了镧(La)含量对 NbMoTiVSi_{0.2} RHEAs 组织与力学性能的影响, La 元素使合金的晶界处形成共晶组织和 La 析出相, 晶内形成硅化物相; 合金的抗拉强度和屈服强度随 La 含量升高而升高, 但由于形成大量脆性硅化物相, 合金的塑性逐渐降低。曾琪皓等^[50] 探究了 Hf 含量对 NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl RHEAs 组织与性能影响, 发现含 Hf 合金由 BCC1 相和 BCC2 相组成, 其中 BCC1 相主要富含 Hf、Cr、Zr、Mo 和 Al 元素, BCC2 相主要富含 Nb 和 Ti 元素; 随 Hf 含量增加, BCC1 相和 BCC2 相的晶格常数逐渐增大, BCC1 相含量逐渐增多, 增加了合金脆性, 降低了合金的变形抗力和高温压缩强度。

RHEAs 的整体性能最终取决于各元素之间的协同作用。合金元素 Al、Cr、Ta、Y 倾向形成致密的二元或多元氧化膜, 阻碍氧原子的继续渗透, 提高 RHEAs 的高温抗氧化性能; Mo、V、La 元素能够显著提高合金高温强度, 但降低了 RHEAs 的塑性, 其中 Mo 元素还导致合金的高温抗氧化性能下降;

Zr、Ti、Hf 元素能同时提高 RHEAs 强度与塑性, 改善合金的强塑性匹配性能; 综合而言, 根据应用场景来合理设计 RHEAs 元素组成, 权衡 RHEAs 的室温塑性、高温强度和高温抗氧化性能, 提高合金的综合力学性能。

1.2 难熔高熵合金中非金属元素的成分设计

碳(C)元素添加到 RHEAs 中可形成间隙固溶体, 也可与 RHEAs 的金属元素反应生成碳化物相, C 原子的固溶强化作用及原位自生碳化物强化可显著提高 RHEAs 的强度和硬度。Cui 等^[51] 将间隙 C 掺杂到 BCC 结构的 RHEAs 中, 结果显示, 合金的体心立方相比例随 C 含量的增加而增加, C 元素导致合金体心立方晶格膨胀和维氏硬度增加; 此外, 引入 C 原子导致混合熵的增加, 对稳定单相固溶体具有关键作用。Casillas-Trujillo 等^[52] 的理论计算表明 HfNbTiVZr RHEAs 中加入 C 原子能够引起较大结构弛豫效应。Wu 等^[53] 探究了 C 元素对 C_xHf_{0.25}NbTaW_{0.5} RHEAs 微观组织与力学性能影响, 研究表明, C_xHf_{0.25}NbTaW_{0.5} RHEAs 由无序 BCC 相(含 Nb、Ta、W 元素)和 FCC 碳化物(含 Hf、C 元素)组成; 等温退火后, 基体上析出的条状碳化物分布更加均匀; 力学性能测试结果表明, 合金在 1200 ℃ 时的屈服强度高达 792 MPa, 在 1400 ℃ 时达到 749 MPa, 其强化机理包括 C 原子的固溶强化、晶界强化以及碳化物的第二相强化; 以往的研究发现, 随着温度的升高固溶强化和晶界强化对强度的贡献逐渐减小, 因此, 该合金在 1200 ℃ 高温

下的强化效果主要受到碳化物的影响。

硼(B)原子因其原子半径较小,在RHEAs中易形成间隙固溶体;此外,由于B原子在晶界偏聚,可阻碍晶粒长大,细晶强化作用可大幅提高合金的强度;B原子在晶界的偏聚还能抑制O原子在晶界的富集,阻碍晶界处氧化物的生成,从而提高合金的塑性;B原子还可促进合金表面致密氧化层的形成,提高RHEAs的高温抗氧化性能。徐琴等^[54]研究了不同B含量 $(\text{NbMoTiVSi}_{0.2})_{100-x}\text{B}_x$ RHEAs的微观组织与力学性能,研究表明,合金由BCC相和硅化物相组成;随B含量增加,合金的树枝晶和共晶组织得到细化,强度不断提高,塑性逐渐降低。要玉宏等^[55]探究了 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ RHEAs在800℃下的抗氧化行为,指出合金中加入适量B促进了 $\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ 和 AlNbO_4 等复杂氧化物的形成,这种复杂氧化物会显著降低合金的氧化速率,提高合金高温抗氧化性能^[56]。

较C、B元素,RHEAs中的间隙元素氮(N)具有良好的强度-延展性协同作用,掺杂N元素可在晶粒内部形成许多分散的钉扎位点^[57],钉扎效应不仅增加了位错运动势垒,而且刺激了位错增殖^[58];此外,这种钉扎效应促进了晶粒内部的位错运动,抑制了晶界附近的非均匀变形,有效地缓解了局部应变的发生,提高了RHEAs的延展性。N元素还可调节RHEAs部分位错引起的缺陷、变形孪晶和相变,在1.6 at.% N掺杂 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Cr}_{15}\text{Co}_{10}$ RHEAs中,合金的屈服强度为602 MPa,伸长率高达80%^[59]。Li等^[60]报道 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ RHEAs

中的N元素利于变形孪晶的形成,导致塑性变形模式由相变诱导塑性变形转变为孪晶诱导塑性变形,N掺杂 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ RHEAs的强度和伸长率分别提高了156 MPa和9.1%。

硅(Si)元素能够提高RHEAs室温和高温强度,而且对RHEAs的塑性影响较小。Xu等^[61]研究了不同Si含量 NbMoTiVSi_x RHEAs的微观组织与力学性能, NbMoTiVSi_x 共晶结构的形成过程如图3^[61]所示,经历硅化物形成并作为形核粒子、初生体心立方生长及Ti和Si的偏析、Ti与Si共晶结构形成和共晶结构的不断增加4个阶段,合金的强度随Si含量的增加而增加。Zhang等^[62]制备了由BCC相和硅化物相组成的 $\text{HfNbTiVSi}_{0.5}$ RHEAs,由于生成的硅化物具有较高的耐高温性能,该合金在1000℃时仍具有较高的强度。

综合来看,RHEAs中非金属元素的强化机理包括:(1)原子半径较小的元素固溶到基体内部,产生间隙固溶强化;(2)原子半径较小的元素在晶界处聚集,产生晶界强化;(3)与金属元素反应生成化合物,起到第二相强化作用;(4)细化基体的晶粒尺寸,起到细晶强化的作用。

2 难熔高熵合金制备工艺与力学性能

2.1 熔炼

电弧熔炼是制备块体高熵合金常用方法,具有熔炼温度高、气氛纯净、非金属杂质含量少、材料

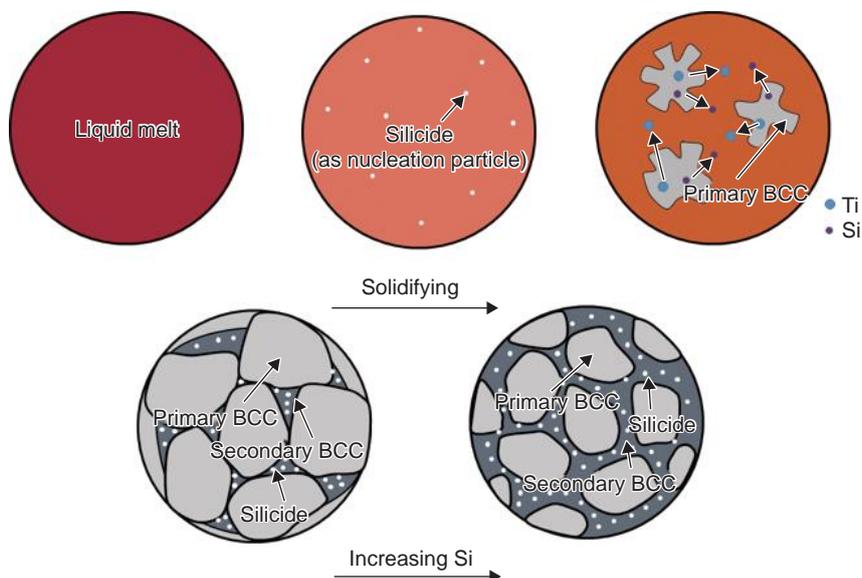


图3 NbMoTiVSi_x 合金的共晶结构形成示意图^[61]

Fig. 3 Formation schematic diagram of eutectic structure in NbMoTiVSi_x alloys^[61]

稳定性高等特点^[63]。然而,制备的合金组织粗大且容易产生偏析等缺陷,特别是 RHEAs 这样的多主元合金。Yao 等^[64]利用真空电弧熔炼技术制备了铸态 MoNbTaTiV RHEAs,该合金具有粗大的树枝晶组织并存在明显的偏析现象。为了获得细小均匀的晶粒并减少元素偏析,可使用水冷铜坩埚来提高凝固速度;此外,通过压力加工和热处理等工艺也可以有效改善熔炼过程带来的缺陷^[47]。Senkov 等^[65]对 HfNbTaTiZr RHEAs 进行冷轧处理,冷轧导致合金内部晶粒伸长,形成了变形带组织,经过

86.4% 变形量冷轧后,合金的抗拉强度为 1295 MPa,伸长率为 4.7%。难熔金属元素的熔点高,在 RHEAs 中存在缓慢扩散效应,因此需要保证足够长的熔融状态时间;此外,由于不同金属元素的熔点和扩散能力差异较大,需要经过多次熔炼才能保证铸锭组织的均匀性^[66]。表 1 列出了采用熔炼方法制备 RHEAs 的相组成及力学性能,由表 1 的结果可以看出,目前两种成熟体系的 RHEAs: Mo-Nb-Ta-W 系 RHEAs 具有优异的高温强度,而 Ti-Zr-Hf-Nb 系 RHEAs 具有良好的延展性。

表 1 熔炼制备 RHEAs 的相组成及力学性能
Table 1 Phase composition and mechanical properties of RHEAs prepared by smelting

RHEAs	Phase composition	Mechanical properties			Ref
		Temperature/ °C	Yield strength/ MPa	Ultimate strength/MPa	
Ti ₃ Zr _{1.5} NbVAl _{0.25}	BCC	25	899		24.5 [67]
TiZrHfNbTa	BCC	25	1064		> 50 [68]
TiZrHfNbTaW _{0.25}	BCC	25	1135		> 50 [68]
TiZrHfNbTaW _{0.5}	BCC	25	1278		> 50 [68]
TiZrHfNbTaW ₁	BCC	25	1726		20.7 [68]
TaMo _{0.5} NbZrTi _{1.5} Al _{0.1}	BCC	25	1319	1533	25.1 [69]
TaMo _{0.5} NbZrTi _{1.5} Al _{0.1} Si _{0.1}	BCC+silicide	25	1467	1679	26.2 [69]
MoNbVTa ₁	BCC	25	1344		9.5 [70]
MoNbVTa ₁	BCC	1000	786		29.2 [70]
MoNbTaW	BCC+FCC	800	1630		24 [71]
(NbMoTiVSi _{0.2}) _{99.5} La _{0.5}	BCC+silicide+La precipitates+eutectic structure	25	1929	2157	15.28 [49]
CoCrMoNbTi _{0.2}	BCC+Laves	25		1905	5.07 [72]
CoCrMoNbTi _{0.4}	BCC	25		1771	4.62 [72]
NbTaTiVW	BCC	25	1420	≈1800	20 [73]
NbTaVW	BCC	25	1530	≈1700	12 [73]
HfMoTaTiZr	BCC	800	1045	1446	19 [74]
HfMoNbTaTiZr	BCC	800	1007	1489	23 [74]
HfZrTiTa	BCC	25	1140	1337	20.7 [75]
Ti ₅₀ Nb ₃₀ Cr ₁₀ V ₁₀	BCC	800	45	60	> 50 [76]
Ti _{34.4} Nb _{20.6} Cr ₁₀ V ₁₀ Ni ₁₅ Al ₁₀	BCC+σ phase+Ti ₂ Ni	800	285	395	> 50 [76]
TiZrHfNbMo	BCC	25	1719	1803	10.1 [77]
TiZrHfNbMoTa	BCC	800	1007		23 [74]

2.2 粉末冶金

粉末冶金是以金属粉末为原料,通过球磨合金化粉末,然后在压力下进行粉末烧结,常见的烧结

方法有热压烧结和放电等离子烧结。与熔炼相比,通过粉末冶金制备的合金组织细小,具有更高的强度^[78];同时,粉末冶金也可以促进第二相均匀分

布^[79]。然而,粉末冶金制备的合金致密度较低,而且在机械合金化过程中容易引入C、O等杂质元素,对合金的塑性有不利影响。目前粉末冶金技术已应用于制备RHEAs的研究,如Al_{0.1}CrNbVMo RHEAs^[80]、NbTaTiV RHEAs^[27]、TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.2} RHEAs^[81]。特别是一些粉末冶金制备的RHEAs具有较好的强度和延展性组合,Guo等^[79]报道粉末冶金NbTaTiV RHEAs在室温下屈服强度为1370 MPa,伸长率达到了23%,与传统的RHEAs相比具有明显的优势。

对于粉末冶金而言,球磨及烧结工艺参数对RHEAs组织和性能有较大的影响。彭海燕等^[82]报道通过改变球磨时间可以调控NbMoTaWVCr RHEAs的组织与力学性能;随球磨时间延长,粉末平均粒径减小,析出相含量增加,合金的屈服强度先增加后减小,球磨40 h时,合金表现出最佳力学性能。韩杰胜等^[83]研究了烧结温度对MoNbTaW

RHEAs组织与性能的影响,随烧结温度升高,合金的致密度、屈服强度均增高,2000 °C烧结时,合金的屈服强度为1314 MPa,断裂韧度为5~6 MPa·m^{1/2}。高楠等^[84]研究了烧结温度和O、N含量对TiVNbTa力学性能的影响,合金在1100 °C烧结时具有良好的综合力学性能,随烧结温度提高,合金发生了从准脆性到塑性再到脆性断裂方式的转变;O、N含量的增加对合金强度影响较小,但严重降低了合金的塑性。球磨转速能够显著影响RHEAs的力学性能,Shkodich等^[28]采用高能球磨(1388 r/min)和放电等离子烧结方法合成了TaTiNb、TaTiNbZr和TaTiNbZrX(X=Mo、W) RHEAs,与未经球磨的烧结态合金相比,室温抗压强度提高了30%。表2列出了采用粉末冶金方法制备RHEAs的相组成及力学性能,结果可以看出,粉末冶金方法制备的RHEAs不仅具有优异的室温和高温强度,同时兼具较好的延展性。

表2 粉末冶金制备RHEAs的相组成及力学性能
Table 2 Phase composition and mechanical properties of RHEAs prepared by powder metallurgy

RHEAs	Phase composition	Temperature/°C	Yield strength/MPa	Ultimate strength/MPa	$\epsilon/\%$	Ref
WTaMoNbVCr	BCC+Laves+oxide	25	3416	3834	5.3	[85]
C _{0.25} Hf _{0.25} NbTaW _{0.5}	BCC+carbide	1200	792		> 50	[53]
C _{0.25} Hf _{0.25} NbTaW _{0.5}	BCC+carbide	1400	749		> 50	[53]
MoNbTaTiV	BCC+FCC	25	2208	3238	24.9	[86]
WNbMoTaV	BCC	25	2612	3472	8.8	[87]
MoNbTaW	BCC	25	1314		> 25	[83]
TiVNbTa	BCC+FCC	25	1506		33.2	[84]
AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr	BCC1+BCC2	1000	964	1012	40	[88]
AlMo _{0.5} Nb(TaW) _{0.5} TiZr	BCC1+BCC2	1000	1080	1132	26.7	[88]
TiNbTa _{0.5} Zr	BCC	25	1310	> 2000	30	[81]
TiNbTa _{0.5} ZrAl _{0.2}	BCC	25	1500	> 2000	18	[81]
CrMoNbWTi	BCC+FCC+HCP	25		4345	> 15	[89]
Nb ₂₅ Mo ₂₅ Ta ₂₅ W ₂₅	BCC+carbide	25	2460	3016	16.8	[90]
Ti ₈ Nb ₂₃ Mo ₂₃ Ta ₂₃ W ₂₃	BCC+carbide	25	2377	3340	26.3	[90]
WTaMoNb	BCC	25	1217	1449	3.8	[91]
WTaMoNbSi _{0.75}	BCC+silicide	25	2483	2732	1.6	[91]

2.3 增材制造

增材制造不同于传统的减材加工,而是将计算机软件设计的三维数据模型用自上而下逐层累加的方式制造零件^[92],通过运用分层-叠加原理,热源逐层熔融粉末或丝材达到成型的目的。金属增材

制造过程具有大温度梯度、高冷却速率等特点,可以获得简单固溶体相和超细均质组织,适用于形状复杂的高熔点材料制备。目前,金属增材制造技术主要分为两种:一种是直接能量沉积技术(directed energy deposition, DED)^[93],包括电弧增材制造技

术(wire arc additive manufacturing, WAAM)、激光近净成形(laser engineered net shaping, LENS)、激光熔化沉积(laser metal deposition, LMD)、激光熔覆(laser cladding, LC)等;另一种是粉末床熔融技术(powder bed fusion, PBF)^[94],包括电子束选区熔化(electron beam selective melting, EBSM)和激光选区熔化(selective laser melting, SLM)。其中,DED是目前主流增材制造技术之一,具有操作简便、能量密度高、对原材料要求较低等优点,适于合金的复杂成形。Kunce等^[95]采用LMD制备的TiZrNbMoV RHEAs由BCC、NbTi₄相以及富Zr析出物组成。Li等^[96]采用LC制备了不同W含量的W_xNbMoTa RHEAs,合金由BCC结构的单相固溶体组成,由于LC的快速凝固特性,合金晶粒尺寸远小于电弧熔炼制备的RHEAs晶粒尺寸。Zhang等^[97]采用LC方法制备出TiZrNbWMo RHEAs涂层,合金涂层是由BCC和 β -Ti_xW_{1-x}沉淀相组成,经过800℃退火后,显微硬度达1300HV_{0.5}。Zhang等^[98]通过SLM技术合成了具有单一BCC结构的NbMoTaW RHEAs,由于快速凝固的优势,与传统方法制备的RHEAs相比,SLM制备的RHEAs晶粒更加细小,具有更高的显微硬度和耐腐蚀性能。Zhang等^[99]探究了SLM制备MoNbTaW RHEAs的热力学行为,结果表明,SLM工艺可以改善加工过程中温度分布不均匀现象,减少零件的开裂。

3 难熔高熵合金基复合材料及其强化机制

为了进一步提升RHEAs的力学性能,科研人员通过在合金中引入第二相来提高材料的强度。引入第二相的方法通常有两种:内生和外加^[100]。“内生”指过饱和固溶体通过时效析出有序固溶体或硬脆化合物,当合金受到应力作用时,位错线切过或绕过第二相粒子产生位错强化效应,能够有效提高RHEAs力学性能^[101]。外加第二相往往与基体非共格,而且大多数分布于RHEAs的晶界上而非晶粒内部,能够大幅度提高合金强度,尤其是选用具有较高刚度、强度以及耐高温抗氧化的难熔陶瓷相(难熔金属碳化物、氮化物、氧化物等)作为外加第二相粒子,使合金在高温下仍然具有良好的化学稳定性与力学性能^[102]。

3.1 氧化物增强难熔高熵合金

ZrO₂、TiO₂、Y₂O₃、Al₂O₃等细小氧化物颗粒在RHEAs中能够产生氧化物弥散强化,通过减小

晶粒尺寸以及引起Orowan效应来提高RHEAs的室温和高温强度^[103-104]。Zong等^[105]通过球磨和放电等离子烧结技术制备了添加1%(质量分数)ZrO₂的RHEAs(WMoNbTaV-1ZrO₂),研究表明,ZrO₂的加入使合金晶粒尺寸细化了31.5%,屈服强度、抗拉强度和伸长率分别提高了69%、62.5%和32.3%。纳米级颗粒ZrO₂在WMoNbTAV RHEAs中均匀分散有效抑制了高温烧结过程中晶粒的生长,起到晶粒细化效果;复合材料的强化机制为ZrO₂抑制晶粒生长提高了晶界强化和Orowan强化的作用^[106]。如图4^[105]所示,ZrO₂颗粒分散在晶粒内部和晶界处,有效阻碍了合金在单轴变形过程中位错的运动,当合金受到外力时,晶粒内部产生位错,并向晶界移动,晶粒内部分布的ZrO₂颗粒会阻碍位错滑移,减缓位错在晶界处的积累速率,延缓晶界处微裂纹的出现,提高复合材料的塑性;晶界分布的ZrO₂颗粒显著细化了晶粒尺寸,导致单位面积晶界数量增加,有更多的晶界参与变形,晶界阻碍位错运动,从而提高复合材料的强度,使复合材料表现出了高的强度和优异的延展性。在RHEAs中添加Al₂O₃不仅使其在晶界处弥散分布,细化合金的晶粒尺寸,而且Al₂O₃引起的Orowan强化导致合金屈服强度明显提高^[107-108]。Wang等^[109]对Al₂O₃-RHEAs室温和高温下的强化贡献进行了研究,Al₂O₃强化HfNbTaTiZrV RHEAs在室温和高温下的强化机理为固溶强化(solution strengthening, σ_{ss})、间隙强化(interstitial strengthening, σ_{is})、晶界强化(grain boundary strengthening, σ_{gb})和弥散强化(dispersion strengthening, σ_p)4部分;在室温下, σ_{ss} 、 σ_{is} 、 σ_{gb} 、 σ_p 的强化贡献比值分别为36%、47%、3%和14%;而在800℃压缩时, σ_{ss} 、 σ_{is} 、 σ_{gb} 和 σ_p 的强化贡献比值分别为27%、64%、2%和7%,可见,当温度变化时不同强化机制的贡献比例发生了明显变化。

3.2 碳化物增强难熔高熵合金

碳化物包括ZrC、HfC、NbC、TaC和TiC等均表现出高熔点、高硬度、高温强度的独特性能^[110]。Guo等^[111]采用电弧熔炼方法将C元素掺杂到Mo_{0.5}NbHf_{0.5}ZrTi RHEAs中,原位反应生成的碳化物颗粒(富含Zr、Hf及少量Nb、Ti元素)具有较高的结合强度,与基体相比,复合材料的抗压强度和塑性均有提高。Wei等^[112]采用电弧熔炼方法制备了新型MoNbRe_{0.5}W(TaC)_xRHEAs复合材料,TaC的添加使合金内部生成了多组分(Mo, Nb, W,

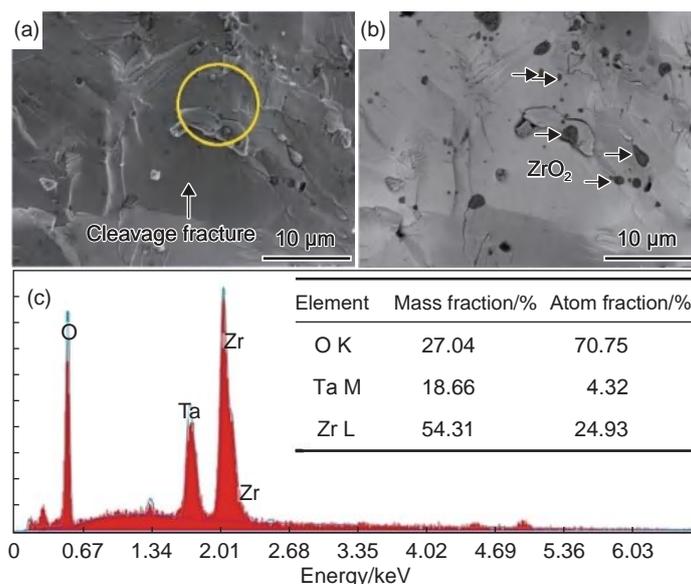


图 4 WMoNbTaV-1ZrO₂ 室温压缩断裂的 SEM (a), BSE(b)图像和 EDS(c)结果^[105]

Fig. 4 SEM-BSE images and EDS results of the room temperature compression fracture of WMoNbTaV-1ZrO₂^[105]
(a)SEM image of fracture; (b)BSE image of fracture; (c)EDS of the particles marked in Fig.4(a)

Ta)₂C 碳化物相, 合金的强度和延展性均得到提升, 强度的提升得益于基体晶粒细化及碳化物沉淀强化, 复合材料具有良好的延展性是由于 BCC 基体相的晶粒细化。吕莎莎等^[113] 采用放电等离子烧结技术制备了原位(Nb, Ti)(N, C)和 Ti₂O₃ 增强 Cr_{0.5}MoNbWTi RHEAs 复合材料, 高能球磨过程引入空气中的 N、O 元素并在高温烧结时形成的陶瓷增强相弥散分布于 BCC 基体中, 复合材料与其他典型 RHEAs 相比, 表现出较高的室温抗压强度 (4033 MPa) 和硬度 (11.57 GPa), 并且在 1400 °C 时依然具有优异力学性能 (屈服强度 572 MPa)。Liu 等^[114] 通过反应烧结方法制备了原位 TiC/RHEAs 复合材料, 复合材料展现出较高的室温压缩强度 (> 3000 MPa), 其强化效应归因于细晶强化和固溶强化。Fu 等^[115] 采用放电等离子烧结法合成由 Ti-C-O 颗粒增强的新型 NbTaTiV RHEAs 基复合材料, 其中 Ti-C-O 颗粒是由 NbTaTiV RHEAs 基体与 C 源(硬脂酸)原位反应形成, 该复合材料在室温下的屈服强度和抗拉强度分别为 1.76 GPa 和 2.27 GPa, 同时, 在高温 (1000 °C) 下也具有优异的力学性能 (屈服强度 685 MPa); (NbTaTiV)_{BCC}/Ti-C-O 复合材料的微观结构包含体心立方基体和分布在晶界和晶粒内部的 Ti-C-O 颗粒, 当颗粒坚硬且与基体非共格时, Orowan 机制占主导地位, 当颗粒细小且与基体共格时, 则发生剪切机制, 由于 Ti-C-O 颗粒坚硬, 强度高, 因此该类复合材料的强化机制主要由 Orowan 机制为主体。

3.3 氮化物增强难熔高熵合金

氮化物对 RHEAs 的强化一般可归因于载荷传递效应、位错强化效应和 Orowan 强化效应。当氮化物为细小颗粒时, Orowan 强化效应占主导地位; 当氮化物含量较多形成细小针状时, 位错强化和载荷传递效应为主要强化机制^[116]。Tian 等^[116] 采用电弧熔炼方法制备了氮化物增强 TiZrHfNbTa 复合材料, 复合材料由 BCC 基体和 FCC 氮化物相组成, 其室温和高温 (1000 °C) 强度均随氮化物含量增加而增加, 分别达到 2125 MPa 和 350 MPa, 且保持较高伸长率 (> 19.3%)。Smeltzer 等^[117] 通过低温机械合金化合成了 N 掺杂 MoNbTaW RHEAs, 原位生成的复合氮化物相 (Mo, W)(Nb, Ta)N 有效提高了合金硬度, 并通过长时间退火处理, 合金的热稳定性同时得到提高。Wang 等^[118] 对含氮化物的 RHEAs 进行了 1000 °C 退火处理, 复合材料的屈服强度和伸长率分别达到 1238 MPa 和 18.8%。目前, 氮化物对于 RHEAs 力学性能的影响报道较少, 尤其对原位生成复合氮化物相的强化效果和作用机理有待进一步研究。

4 未来发展趋势

RHEAs 具有高强度、优异耐蚀性和高温热稳定性, 作为新一代高温结构材料在航空航天、核工业、石油化工等领域具有潜在的应用前景。然而, 由于 RHEAs 制备成本较高、制备工艺不成熟, 目前

仍处于实验室阶段,难以得到广泛应用。基于现有研究技术,RHEAs的未来研究重点应集中在以下方面:

(1)目前,对RHEAs合金元素的作用机理认识不足,尤其是多组元合金协同强化机制的研究较少。由单相RHEAs逐渐发展为双相或多相,通过不同相之间的界面设计,多相协同增强RHEAs是未来探索的研究方向之一。

(2)RHEAs的研究集中在合金高温性能方面。然而,RHEAs的室温塑性较差,难以在室温下进行深加工。因此,设计并优化RHEAs的成分,寻求RHEAs高温强度和室温延展性之间的平衡,开发出室温易加工的RHEAs是至关重要的。

(3)大多数关于RHEAs的研究都是通过合金成分探索工艺-结构-性能关系,这些合金成分通常采用传统技术进行制备和加工,如熔炼和粉末冶金。据报道,RHEAs有数百万种独特的合金组合可用,这些传统的技术难以高效、快速地评估RHEAs的结构与性能。通过增材制造结合高通量计算方法,为RHEAs建立可靠而强大的数据库,快速筛选出所需的RHEAs成分和微观结构,缩短研究周期具有深远的意义。

(4)增材制造不仅能够制备形状复杂的RHEAs,而且制备出的合金组织细小;但是,增材制造制备RHEAs的研究仍处于初级阶段,增材制造过程中的快速凝固特征与缺陷控制等众多科学问题尚未明确。如何利用增材制造技术对RHEAs组织与结构进行调控,应当作为未来的研究重点之一。

(5)在RHEAs中添加陶瓷增强相可大幅提高其力学性能,但往往带来了延展性的损失。现有一些异质结构(砖砌、层状、网状、三维连通结构)金属基复合材料展现出较好的强塑性匹配。对RHEAs基复合材料进行结构设计,平衡RHEAs基复合材料的强度与塑性应是未来研究的重点方向之一。

参考文献:

- [1] HUDA Z, EDI P. Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts; a review[J]. *Materials & Design*, 2013, 46: 552-560.
- [2] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [3] LILENSTEN L, COUZINIE J P, PERRIÈRE L, et al. Study of a bcc multi-principal element alloy: tensile and simple shear properties and underlying deformation mechanisms[J]. *Acta Materialia*, 2018, 142: 131-141.
- [4] KIM I H, OH H S, LEE K S, et al. Optimization of conflicting properties *via* engineering compositional complexity in refractory high entropy alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 199: 113839.
- [5] SHAHMIR H, ASGHARI-RAD P, MEHRANPOUR M S, et al. Evidence of FCC to HCP and BCC-martensitic transformations in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy by severe plastic deformation[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 807140875.
- [6] CUI Z, MI Y, QIU D, et al. Microstructure and mechanical properties of additively manufactured CrMnFeCoNi high-entropy alloys after ultrasonic surface rolling process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 887: 161393.
- [7] JIN G, CAI Z, GUAN Y, et al. High temperature wear performance of laser-cladded FeNiCoAlCu high-entropy alloy coating[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 445: 113-122.
- [8] WANG S, CHEN Z, FENG L C, et al. Nano-phase formation accompanying phase separation in undercooled CoCrCuFeNi-3at.% Sn high entropy alloy[J]. *Materials Characterization*, 2018, 144: 516-521.
- [9] LIN C L, LEE J L, KUO S M, et al. Investigation on the thermal expansion behavior of FeCoNi and Fe₃₀Co₃₀Ni₃₀Cr_{10-x}Mn_x high entropy alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271: 124907.
- [10] QIU X. Microstructure and corrosion properties of Al₂CrFeCo_xCuNiTi high entropy alloys prepared by additive manufacturing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 887: 161422.
- [11] FAN R, WANG L, ZHAO L, et al. Synergistic effect of Nb and Mo alloying on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 829: 142153.
- [12] LIU D, JIN X, GUO N, et al. Non-equiatom FeMnCrNiAl high-entropy alloys with heterogeneous structures for strength and ductility combination[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 818: 141386.
- [13] LI T X, MIAO J W, GUO E Y, et al. Tungsten-containing high-entropy alloys: a focused review of manufacturing routes, phase selection, mechanical properties, and irradiation resistance properties[J]. *Tungsten*, 2021, 3(2): 181-196.
- [14] 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.

- [15] SENKOV O N, GORSSE S, MIRACLE D B. High temperature strength of refractory complex concentrated alloys[J]. *Acta Materialia*, 2019, 175: 394-405.
- [16] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [17] SENKOV O N, SENKOVA S V, DIMIDUK D M, et al. Oxidation behavior of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(18): 6522-6534.
- [18] JAYARAJ J, THINAHARAN C, NINGSHEN S, et al. Corrosion behavior and surface film characterization of TaNbHfZrTi high entropy alloy in aggressive nitric acid medium[J]. *Intermetallics*, 2017, 89: 123-132.
- [19] 李天昕, 卢一平, 曹志强, 等. 难熔高熵合金在反应堆结构材料领域的机遇与挑战 [J]. *金属学报*, 2021, 57(1): 42-54.
LI T X, LU Y P, CAO Z Q, et al. Opportunity and challenge of refractory high-entropy alloys in the field of reactor structural materials[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(1): 42-54.
- [20] 武俊霞, 李培友, 董洪峰, 等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及性能研究进展 [J]. *航空材料学报*, 2022, 42(6): 33-47.
WU J X, LI P Y, DONG H F, et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2022, 42(6): 33-47.
- [21] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [22] BHARDWAJ V, ZHOU Q, ZHANG F, et al. Effect of Al addition on the microstructure, mechanical and wear properties of TiZrNbHf refractory high entropy alloys [J]. *Tribology International*, 2021, 160: 107031.
- [23] LIN C M, JUAN C C, CHANG C H, et al. Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory Al_xHfNbTaTiZr alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 624: 100-107.
- [24] LI X, LI H, LI Q, et al. The determining role of Al addition on tribology properties and oxidation behavior at elevated temperatures of TiZrHfNb refractory high-entropy alloy[J]. *Materials Characterization*, 2022, 189: 111921.
- [25] JI G, ZHOU Z, MENG F, et al. Effect of Zr addition on the local structure and mechanical properties of Ti-Ta-Nb-Zr refractory high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 4428-4438.
- [26] LI T X, MIAO J W, LU Y P, et al. Effect of Zr on the as-cast microstructure and mechanical properties of lightweight Ti₂VNbMoZr_x refractory high-entropy alloys [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 103: 105762.
- [27] WU Y D, CAI Y H, WANG T, et al. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties[J]. *Materials Letters*, 2014, 130: 277-280.
- [28] SHKODICH N F, KUSKOV K V, SEDEGOV A S, et al. Refractory TaTiNb, TaTiNbZr, and TaTiNbZrX (X= Mo, W) high entropy alloys by combined use of high energy ball milling and spark plasma sintering: structural characterization, mechanical properties, electrical resistivity, and thermal conductivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162030.
- [29] TONG Y, BAI L, LIANG X, et al. Influence of alloying elements on mechanical and electronic properties of NbMoTaWX (X=Cr, Zr, V, Hf and Re) refractory high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2020, 126: 106928.
- [30] LI T X, JIAO W N, MIAO J W, et al. A novel ZrNbMoTaW refractory high-entropy alloy with *in-situ* forming heterogeneous structure[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 827: 142061.
- [31] YURCHENKO N Y, STEPANOV N D, ZHEREBTSOV S V, et al. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x (x=0-1.5) high-entropy alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 704: 82-90.
- [32] YU H, UKAI S, HAYASHI S, et al. Effect of Al content on the high-temperature oxidation of Co-20Cr-(5, 10) Al oxide dispersion strengthened superalloys[J]. *Corrosion Science*, 2017, 118: 49-59.
- [33] FAZAKAS E, ZADOROZHNYI V, VARGA L K, et al. Experimental and theoretical study of Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀X₂₀ (X=V or Cr) refractory high-entropy alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 47: 131-138.
- [34] GAO X J, WANG L, GUO N N, et al. Microstructure characteristics and mechanical properties of Hf_{0.5}Mo_{0.5}NbTiZr refractory high entropy alloy with Cr addition[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, 95: 105405.
- [35] MÜLLER F, GORR B, CHRIST H J, et al. Effect of microalloying with silicon on high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloy Ta-Mo-Cr-Ti-Al[J]. *Materials at High Temperatures*, 2018, 35(1/3): 168-176.
- [36] 克力木·吐鲁干, 张瑞阳, 韩杰胜. AlCrTiMoTa_x 难熔高熵合金的高温抗氧化性能 [J]. *新疆大学学报*, 2022, 39(3): 369-376.

- KELIMU T L G, ZHANG R Y, HAN J S. High temperature oxidation resistance of AlCrTiMoTa_x refractory high entropy alloys[J]. Journal of Xinjiang University, 2022, 39(3): 369-376.
- [37] LI T X, WANG S D, FAN W X, et al. CALPHAD-aided design for superior thermal stability and mechanical behavior in a TiZrHfNb refractory high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2023, 246: 118728.
- [38] CAO Y, YONG L I U, BIN L I U, et al. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(7): 1476-1483.
- [39] WASEEM O A, RYU H J. Combinatorial synthesis and analysis of Al_xTaYVZ-Cr₂₀Mo₂₀Nb₂₀Ti₂₀Zr₁₀ and Al₁₀CrMoXNbTiZr₁₀ refractory high-entropy alloys: Oxidation behavior[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154427.
- [40] SHAYSULTANOV D G, STEPANOV N D, KUZNETSOV A V, et al. Phase composition and superplastic behavior of a wrought AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy[J]. JOM, 2013, 65(12): 1815-1828.
- [41] LU S, LI X, LIANG X, et al. Effect of Y additions on the oxidation behavior of vacuum arc melted refractory high-entropy alloy AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr at elevated temperatures[J]. Vacuum, 2022, 201: 111069.
- [42] DU Y, DING D, LAI L, et al. Effect of Y on the high-temperature oxidation behavior of CrMoTaTi refractory high entropy alloy[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 103: 105755.
- [43] HAN Z D, CHEN N, ZHAO S F, et al. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2017, 84: 153-157.
- [44] LIU Q, WANG G, SUI X, et al. Ultra-fine grain Ti_xVNbMoTa refractory high-entropy alloys with superior mechanical properties fabricated by powder metallurgy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 865: 158592.
- [45] LIU C M, WANG H M, ZHANG S Q, et al. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 583: 162-169.
- [46] WANG M, MA Z L, XU Z Q, et al. Designing V_xNb-MoTa refractory high-entropy alloys with improved properties for high-temperature applications[J]. Scripta Materialia, 2021, 191: 131-136.
- [47] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.
- [48] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D B, et al. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 565: 51-62.
- [49] XU Q, CHEN D, WANG C, et al. Effects of La on microstructure and mechanical properties of NbMoTiVSi_{0.2} refractory high entropy alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(2): 512-520.
- [50] 曾琪皓, 张松, 胥永刚, 等. Hf含量对 NbMo_{0.5}Hf_x-TiZrCrAl 难熔高熵合金组织及力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(3): 1024-1030.
- ZENG Q H, ZHANG S, XU Y G, et al. Effects of Hf content on microstructure and mechanical properties of NbMo_{0.5}Hf_xTiZrCrAl refractory high-entropy alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(3): 1024-1030.
- [51] CUI Y, ZHU Q, XIAO G, et al. Interstitially carbon-alloyed refractory high-entropy alloys with a body-centered cubic structure[J]. Science China Materials, 2022, 65(2): 494-500.
- [52] CASILLAS-TRUJILLO L, JANSSON U, SAHLBERG M, et al. Interstitial carbon in bcc HfNbTiVZr high-entropy alloy from first principles[J]. Physical Review Materials, 2020, 4(12): 123601.
- [53] WU S, QIAO D, ZHANG H, et al. Microstructure and mechanical properties of C_xHf_{0.25}NbTaW_{0.5} refractory high-entropy alloys at room and high temperatures[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 97: 229-238.
- [54] 徐琴, 王琪, 李娟, 等. B对 NbMoTiVSi_{0.2} 难熔高熵合金组织与力学性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(3): 292-296.
- XU Q, WANG Q, LI J, et al. Effects of boron on the microstructure and mechanical properties of NbMoTiVSi_{0.2} refractory high entropy alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(3): 292-296.
- [55] 要玉宏, 梁霄羽, 金耀华, 等. 硼对 AlMo_{0.5}Nb-Ta_{0.5}TiZr 难熔高熵合金组织和高温氧化性能的影响 [J]. 表面技术, 2020, 49(2): 235-242.
- YAO Y H, LIANG X Y, JIN Y H, et al. Effect of B addition on microstructure and high temperature oxidation resistance of AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr refractory high-entropy alloys[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 235-242.
- [56] JAYARAJ J, THIRATHIPVIWAT P, HAN J, et al. Microstructure, mechanical and thermal oxidation behavior of AlNbTiZr high entropy alloy[J]. Inter-

- metallurg, 2018, 100: 9-19.
- [57] JODI D E, PARK J, PARK N. Strengthening of ultra-fine-grained equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy by nitrogen addition[J]. Materials Letters, 2020, 258: 126772.
- [58] DING Q, ZHANG Y, CHEN X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys[J]. Nature, 2019, 574(7777): 223-227.
- [59] LEE B J, SONG J S, MOON W J, et al. Modifications of partial-dislocation-induced defects and strength/ductility enhancement in metastable high entropy alloys through nitrogen doping[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 803: 140684.
- [60] HAN Y, LI H, FENG H, et al. Simultaneous enhancement in strength and ductility of Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ high-entropy alloy *via* nitrogen alloying[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 65: 210-215.
- [61] XU Q, CHEN D, TAN C, et al. NbMoTiVSi_x refractory high entropy alloys strengthened by forming BCC phase and silicide eutectic structure[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 60: 1-7.
- [62] ZHANG Y, LIU Y, LI Y, et al. Microstructure and mechanical properties of a refractory HfNbTiVSi_{0.5} high-entropy alloy composite[J]. Materials Letters, 2016, 174: 82-85.
- [63] FENG J, SONG K, LIANG S, et al. Electrical wear of TiB₂ particle-reinforced Cu and Cu-Cr composites prepared by vacuum arc melting[J]. Vacuum, 2020, 175: 109295.
- [64] YAO H W, QIAO J W, HAWK J A, et al. Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: experiments and modeling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 1139-1150.
- [65] SENKOV O N, SEMIATIN S L. Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 1110-1123.
- [66] MAITI S, STEURER W. Structural-disorder and its effect on mechanical properties in single-phase TaNbHfZr high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2016, 106: 87-97.
- [67] ZENG S, ZHU Y, LI W, et al. A single-phase Ti₃Zr_{1.5}NbVAl_{0.25} refractory high entropy alloy with excellent combination of strength and toughness[J]. Materials Letters, 2022: 132548.
- [68] HUANG W, WANG X, QIAO J, et al. Microstructures and mechanical properties of TiZrHfNbTaW_x refractory high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 914: 165187.
- [69] GUO Y, HE J, LI Z, et al. Strengthening and dynamic recrystallization mediated by Si-alloying in a refractory high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 832: 142480.
- [70] ZHENG W, LÜ S, WU S, et al. Development of MoNb VTa_x refractory high entropy alloy with high strength at elevated temperature[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 850: 143554.
- [71] ROH A, KIM D, NAM S, et al. NbMoTaW refractory high entropy alloy composites strengthened by *in-situ* metal-non-metal compounds[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 822: 153423.
- [72] ZHANG M, ZHOU X, LI J. Microstructure and mechanical properties of a refractory CoCrMoNbTi high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(8): 3657-3665.
- [73] YAO H W, QIAO J W, GAO M C, et al. NbTaV-(Ti, W) refractory high-entropy alloys: experiments and modeling[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 674: 203-211.
- [74] JUAN C C, TSAI M H, TSAI C W, et al. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTa TiZr refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2015, 62: 76-83.
- [75] 王睿鑫, 唐宇, 张虹. HfZrTiTa 难熔高熵合金的组织结构及其性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(4): 529-535.
- WANG R X, TANG Y, ZHANG H, et al. Microstructure and properties of HfZrTiTa high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2020, 38(4): 529-535.
- [76] PANINA E S, YURCHENKO N Y, ZHEREBTSOV S V, et al. Structures and mechanical properties of Ti-Nb-Cr-V-Ni-Al refractory high entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 786: 139409.
- [77] GUO N N, WANG L, LUO L S, et al. Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy[J]. Materials & Design, 2015, 81: 87-94.
- [78] HU X, LIU X, YAN D, et al. A high-density non-equiatomic WTaMoNbV high-entropy alloy: alloying behavior, microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 894: 162505.
- [79] GUO W, LIU B, LIU Y, et al. Microstructures and mechanical properties of ductile NbTaTiV refractory high entropy alloy prepared by powder metallurgy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 776: 428-436.
- [80] KANG B, LEE J, RYU H J, et al. Microstructure, mechanical property and Hall-Petch relationship of a light-weight refractory Al_{0.1}CrNbVMo high entropy alloy fabricated by powder metallurgical process[J].

- Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 1012-1021.
- [81] CAO Y, LIU Y, LIU B, et al. Precipitation behavior during hot deformation of powder metallurgy Ti-Nb-Ta-Zr-Al high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2018, 100: 95-103.
- [82] 彭海燕, 康志新, 李小珍, 等. 球磨时间对 NbMoTaWVCr 难熔高熵合金组织与性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2020, 25(6): 513-519.
PENG H Y, KANG Z X, LI X Z, et al. Effects of ball milling time on microstructure and properties of NbMoTaWVCr refractory high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2020, 25(6): 513-519.
- [83] 韩杰胜, 吴有智, 孟军虎, 等. 放电等离子烧结制备 MoNbTaW 难熔高熵合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(6): 2021-2026.
HAN J S, WU Y Z, MENG J H, et al. Preparation of MoNbTaW refractory high-entropy alloys by spark plasma sintering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(6): 2021-2026.
- [84] 高楠, 龙雁, 彭海燕, 等. 粉末冶金 TiVNbTa 难熔高熵合金的组织与力学性能[J]. 材料研究学报, 2019, 33(8): 572-578.
GAO N, LONG Y, PENG H Y, et al. Microstructure and mechanical properties of TiVNbTa refractory high-entropy alloy prepared by powder metallurgy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2019, 33(8): 572-578.
- [85] LONG Y, LIANG X, SU K, et al. A fine-grained NbMoTaWVCr refractory high-entropy alloy with ultra-high strength: microstructural evolution and mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780: 607-617.
- [86] LIU Q, WANG G, SUI X, et al. Microstructure and mechanical properties of ultra-fine grained MoNbTaTiV refractory high-entropy alloy fabricated by spark plasma sintering[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(11): 2600-2607.
- [87] KANG B, LEE J, RYU H J, et al. Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 712: 616-624.
- [88] LI Y, LEE J, KANG B, et al. Microstructure and elevated-temperature mechanical properties of refractory AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr high entropy alloy fabricated by powder metallurgy[J/OL]. (2017-12-31) [2023-10-11]. <https://arxiv.org/abs/1801.00263>.
- [89] LV S, ZU Y, CHEN G, et al. A multiple nonmetallic atoms co-doped CrMoNbWTi refractory high-entropy alloy with ultra-high strength and hardness[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 795: 140035.
- [90] PAN J, DAI T, LU T, et al. Microstructure and mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and Ti₈Nb₂₃Mo₂₃Ta₂₃W₂₃ high entropy alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 738: 362-366.
- [91] WANG S Q, CHEN L, YANG B, et al. Effect of Si addition on microstructure and mechanical properties of Ti-Al-N coating[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28(5): 593-596.
- [92] 雷聪蕊, 葛正浩, 魏林林, 等. 3D 打印模型切片及路径规划研究综述[J]. 计算机工程与应用, 2021, 57(3): 24-32.
LEI C R, GE Z H, WEI L L, et al. Review of 3D printing model slicing and path planning research[J]. Computer Engineering and Applications, 2021, 57(3): 24-32.
- [93] JIA H, SUN H, WANG H, et al. Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2021, 113(9): 2413-2435.
- [94] JIA Q, GU D. Selective laser melting additive manufacturing of Inconel 718 superalloy parts: densification, microstructure and properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 713-721.
- [95] KUNCE I, POLANSKI M, BYSTRZYCKI J. Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using laser engineered net shaping (LENS)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(18): 9904-9910.
- [96] LI Q, ZHANG H, LI D, et al. W_xNbMoTa refractory high-entropy alloys fabricated by laser cladding deposition[J]. Materials, 2019, 12(3): 533.
- [97] ZHANG M, ZHOU X, YU X, et al. Synthesis and characterization of refractory TiZrNbWMo high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 321-329.
- [98] ZHANG H, ZHAO Y, HUANG S, et al. Manufacturing and analysis of high-performance refractory high-entropy alloy *via* selective laser melting (SLM)[J]. Materials, 2019, 12(5): 720.
- [99] ZHANG H, XU W, XU Y P, et al. The thermal-mechanical behavior of WTaMoNb high-entropy alloy *via* selective laser melting (SLM): experiment and simulation[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 96(1/4): 461-474.
- [100] 吕昭平, 蒋虽合, 何骏阳, 等. 先进金属材料的第二相强化[J]. 金属学报, 2016, 52(10): 1183-1198.
LÜZ P, JIANG S H, HE J Y, et al. Second phase strengthening in advanced metal materials[J]. Acta Met-

- allurgica Sinica, 2016, 52(10): 1183-1198.
- [101] SENKOV O N, WOODWARD C, MIRACLE D B. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys[J]. JOM, 2014, 66(10): 2030-2042.
- [102] 高银, 刘涛, 韩勇, 等. TiC 对 W-7Cu 复合材料组织与性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(6): 1281-1288.
- GAO Y, LIU T, HAN Y, et al. Effects of TiC on microstructure and properties of W-Cu composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(6): 1281-1288.
- [103] LI M, GUO Y, LI W, et al. Property enhancement of CoCrNi medium-entropy alloy by introducing nano-scale features[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 817: 141368.
- [104] DUAN X, JIA D, WU Z, et al. Effect of sintering pressure on the texture of hot-press sintered hexagonal boron nitride composite ceramics[J]. Scripta Materialia, 2013, 68(2): 104-107.
- [105] ZONG L, XU L, LUO C, et al. Fabrication of nano-ZrO₂ strengthened WMoNbTaV refractory high-entropy alloy by spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 843: 143113.
- [106] SONG W, XU L, LI N, et al. Effect of zirconia on low cycle fatigue and energy absorption of molybdenum alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 867: 159118.
- [107] GWALANI B, POHAN R M, WASEEM O A, et al. Strengthening of Al_{0.3}CoCrFeMnNi-based ODS high entropy alloys with incremental changes in the concentration of Y₂O₃[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 477-481.
- [108] ROGAL Ł, KALITA D, LITYNSKA-DOBZYNSKA L. CoCrFeMnNi high entropy alloy matrix nanocomposite with addition of Al₂O₃[J]. Intermetallics, 2017, 86: 104-109.
- [109] WANG B, WANG Q, LU N, et al. Enhanced high-temperature strength of HfNbTaTiZrV refractory high-entropy alloy via Al₂O₃ reinforcement[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 123: 191-200.
- [110] POLAK M, RUBINOVICH L. Stabilization and transformation of asymmetric configurations in small-mismatch alloy nanoparticles: the role of coordination dependent energetics[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(4): 1569-1575.
- [111] GUO N N, WANG L, LUO L S, et al. Microstructure and mechanical properties of *in-situ* MC-carbide particulates-reinforced refractory high-entropy Mo_{0.5}NbHf_{0.5}ZrTi matrix alloy composite[J]. Intermetallics, 2016, 69: 74-77.
- [112] WEI Q, SHEN Q, ZHANG J, et al. Microstructure evolution, mechanical properties and strengthening mechanism of refractory high-entropy alloy matrix composites with addition of TaC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 1168-1175.
- [113] 吕莎莎, 祖宇飞, 陈国清, 等. 陶瓷颗粒增强 Cr_{0.5}MoNbWTi 难熔高熵合金复合材料的制备及其力学性能 [J]. 无机材料学报, 2021, 36(4): 386-392.
- LÜ S S, ZU Y F, CHEN G Q, et al. Preparation and mechanical property of the ceramic-reinforced Cr_{0.5}MoNbWTi refractory high-entropy alloy matrix composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(4): 386-392.
- [114] LIU B, WANG J, CHEN J, et al. Ultra-high strength TiC/refractory high-entropy-alloy composite prepared by powder metallurgy[J]. JOM, 2017, 69(4): 651-656.
- [115] FU A, GUO W, LIU B, et al. A particle reinforced NbTaTiV refractory high entropy alloy based composite with attractive mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152466.
- [116] TIAN Y, ZHOU W, WU M, et al. Microstructure and mechanical properties of *in-situ* nitride-reinforced refractory high-entropy alloy TiZrHfNbTa matrix composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 915: 165324.
- [117] SMELTZER J A, HORNBUCKLE B C, GIRI A K, et al. Nitrogen-induced hardening of refractory high entropy alloys containing laminar ordered phases[J]. Acta Materialia, 2021, 211: 116884.
- [118] WANG R, TANG Y, LEI Z, et al. Achieving high strength and ductility in nitrogen-doped refractory high-entropy alloys[J]. Materials & Design, 2022, 213: 110356.

收稿日期: 2023-10-08; 修订日期: 2024-02-06

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1901704)

通讯作者: 吴昊(1994—), 男, 硕士, 工程师, 稀有难熔金属、高熵合金的制备与加工, 联系地址: 陕西省西安市经开区泾渭新城泾高北路中段 18 号(710201), E-mail: 1130008652@qq.com; 于佳石(1992—), 男, 工程师, 博士, 粉末冶金、稀有金属的制备与加工, 联系地址: 陕西省西安市经开区泾渭新城泾高北路中段 18 号(710201), E-mail: yujiashi123@163.com

(责任编辑: 王俊丽)

引用格式: 邢清源, 臧金鑫, 陈军洲, 等. 超高强铝合金研究进展与发展趋势[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 60-71.
XING Qingyuan, ZANG Jinxin, CHEN Junzhou, et al. Research progress and development tendency of ultra-high strength aluminum alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 60-71.

超高强铝合金研究进展与发展趋势

邢清源^{1,2*}, 臧金鑫^{1,2}, 陈军洲^{1,2}, 杨守杰^{1,2}, 戴圣龙^{1,2*}

(1. 中国航发北京航空材料研究院 铝合金研究所, 北京 100095; 2. 北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

摘要: 超高强铝合金具有密度低、比强度高特点, 广泛应用于航空、航天、核工业等领域。合金的极限强度已从第四代铝合金的 600 MPa 级, 逐步发展到 650~700 MPa 级、750 MPa 级, 甚至 800 MPa 级及以上第五代铝合金。本文首先对超高强铝合金的发展历程和国内外发展现状进行概述; 随后, 从成分设计与优化、熔铸与均匀化技术、热变形技术、热处理技术、计算机辅助模拟计算共五个方面对近些年的研究进展和所遇到的问题进行了总结和讨论; 最后, 结合未来装备的发展需求和国内的技术现状, 指出“深入研究基础理论, 解决综合性能匹配等问题以及在特定应用场景下专用材料的推广应用”是超高强铝合金的发展趋势和重要方向。

关键词: 超高强铝合金; Al-Zn-Mg-Cu 系合金; 熔铸法; 高合金化

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000171

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0060-12

Research progress and development tendency of ultra-high strength aluminum alloys

XING Qingyuan^{1,2*}, ZANG Jinxin^{1,2}, CHEN Junzhou^{1,2}, YANG Shoujie^{1,2}, DAI Shenglong^{1,2*}

(1. Aluminum Alloy Institute, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Aluminum Alloys and Applications, Beijing 100095, China)

Abstract: Ultra-high strength aluminum alloy has achieved extensive application in the nuclear, aerospace, and aviation industries because of its high specific strength and low density. The fifth generation of ultra-high strength aluminum alloy has been produced, and in comparison to the fourth generation's 600 MPa level, its ultimate strength has been consistently redefined and increased from 650-700 MPa to 750 MPa or even 800 MPa. This paper reviews the history of the research on aluminum alloys with ultra-high strengths and introduces the current state of development both domestically and internationally. The key issues and recent research development are further explored, including computer simulation, thermal deformation, heat treatment, homogenization, melting, and casting, as well as composition design. Finally, combined with the development needs of future equipment and domestic technology status, it is pointed out that in-depth study of basic theory to solve the problem of comprehensive performance matching, the promotion and application of special materials in specific application scenarios are the development trend and important direction of ultra-high strength aluminum alloy.

Key words: ultra-high aluminum alloy; Al-Zn-Mg-Cu alloy; ingot metallurgy; high alloying

超高强铝合金属于 7×××系 (Al-Zn-Mg-Cu 系) 合金, 是该系列合金中的一个重要分支, 具有低密度、高比强度等特点, 被广泛用于航空、航天、核工业、兵器等领域, 按照航空铝合金代次的划分, 超高

强铝合金已发展至第五代合金。欧美等国家在该领域的研究基本沿着“高强→高强高韧→超高强”的发展路线, 实现了系列化的发展: 从 20 世纪初开发的 7075 合金, 发展到 20 世纪 70 年代的

500 MPa 级的 7475、7050 等合金、20 世纪 90 年代的 600 MPa 级的 7055、7150 等合金,再到 21 世纪的 700 MPa 级的 7136、7068、7095 等合金^[1]。国内在该领域同样开展了大量的研究工作,且发展十分迅速,目前已经实现了 500 MPa 和 600 MPa 级铝合金的成熟应用,并自主研发了多个 700 MPa 级以上的新型超高强铝合金,其中,700~750 MPa 级的合金正加速推广应用,800 MPa 级及以上的合金处于技术储备阶段。随着铝合金制备技术的不断发展和强度水平不断提升,业界对于超高强度铝合金的强度界定也从早先的 600 MPa,逐步提升至 650~700 MPa 及以上。

21 世纪以来,美国航空业提出了“20-20”计划,即飞机的结构质量和制备成本均降低 20%。同时,目前最先进的第五代战机的结构质量系数也从前代战机的 30%~31% 下降到 27%~28%。可以看出,无论军机还是民机,持续的结构减重和尽可能降低制造成本,始终是业界关注的重点。在此背景下,如何采用低成本的方式制造出更高强度级别的铝合金,是该领域的研究热点,具有广阔的发展空间。

超高强铝合金的制备主要包括传统熔铸法(ingot metallurgy, IM)、快速凝固(rapid solidification, RS)/粉末冶金(powder metallurgy, PM),喷射成形法(spray forming, SF),后两者的制备工艺相对复杂,制备成本也较高,同时半成品规格受到坯料的限制,使得其发展在一定程度上受到了影响。而 IM 法的工艺流程短,制备成本低,半成品种类全,规格大,仍是目前工程化推广程度最高的铝合金制备方法。

基于此,本文针对 IM 法制备的低成本超高强铝合金材料全流程“成分设计与优化、熔铸与均匀

化技术、热变形技术、热处理技术、计算机辅助模拟计算”共五个方面,介绍和分析近些年的研究进展,以期为超高强铝合金的进一步发展提供参考。

1 成分设计与优化

超高强铝合金的成分设计与优化主要包括主合金元素(Zn、Mg、Cu 等)成分范围调控和微合金化元素添加(Zr、Ti、Re 等)两个方面。为了追求合金更高的极限强度,主要通过调控主合金元素 Zn、Mg、Cu 的含量,提高 Zn、Mg 含量可以促进主要强化相 η 相($MgZn_2$)的析出,而 Cu 元素可以提高熔体的流动性来改善铸造性能,提高熔铸质量,同时影响 Zn、Mg 元素的固溶和析出,以及晶界晶内电位差等多个方面^[1]。此外 Zn/Mg 比、Cu/Mg 比的变化也将对合金的综合性能带来显著的影响。相关研究表明,Zn/Mg 比接近 2.71(质量比,下同)时,合金具有最好的综合性能,但同时也有研究认为 Zn/Mg 比约为 3.5 时,合金具有最优的综合力学性能^[2-3]。总体而言,超高强铝合金的主合金元素成分调控的发展趋势为:提高合金化元素总量,提高 Zn 含量,提高 Zn/Mg 比,调控 Cu/Mg 比。

北京航空材料研究院通过调控主合金元素含量,系统研究了合金化程度、Zn 含量、Zn/Mg 比、Cu/Mg 比等对 Al-Zn-Mg-Cu 合金强度极限的影响,相继开发了一系列新型超高强铝合金,如 7A60、7A36、7A95、7A96 和 7A34 合金等,将合金的强度极限从 600 MPa、700 MPa 逐渐向 800 MPa 发展,并推动其在航空、航天、核工业等领域获得应用,代表的合金成分范围、状态和主要性能见表 1^[4-8]。通过深入研究特征成分下超高强铝合金的时效析出序列,明确了在不同时效温度下,超高强铝合金

表 1 不同成分 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金挤压材的主要性能^[4-8]
Table 1 Main properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy extrusions with different compositions^[4-8]

Composition	Condition	R_m /MPa	$R_{P0.2}$ /MPa	A /%
7A60	T6	734	733	8.3
Al- (7.8-8.2) Zn- (2.2-2.4) Cu- (1.9-2.1) Mg	T77	737	715	9.9
7A95	T6	728	718	9.3
Al- (8.6-9.8) Zn- (2.0-2.8) Cu- (1.4-2.0) Mg	T77	764	749	7.2
7A96	T77	810	796	7.0
Al- (9.8-11.2) Zn- (1.2-2.1) Cu- (1.6-2.4) Mg				
7A34	T6	778	767	9.1
Al- (11.0-12.6) Zn- (0.8-1.4) Cu- (2.0-3.2) Mg	T77	792	774	8.6
Al- (15.9-16.2) Zn- (1.2-1.6) Cu- (2.9-3.1) Mg	T77	810	799	3.4

存在不同的时效析出序列,采用低温长时的时效处理工艺,将有利于进一步提高超高强铝合金的强度极限^[7]。

在追求该系列合金强度极限的同时,需要同时关注合金的韧性、耐蚀性和淬透性等综合性能,国内外诸多学者同样开展了大量的研究。Shu 等通过对比研究 Mg 和 Cu 含量对超高强铝合金微观组织和力学性能的影响发现:降低 Cu/Mg 比可提高沉淀强化析出相(matrix precipitates, MPs)的体积分数,合金硬度和强度随之提高,电导率和韧性随之下降, Mg 的作用要明显强于 Cu, Mg 含量的增加将显著提高晶界析出相(grain boundary precipitates, GBPs)的面积分数以及晶粒内和无沉淀析出带(precipitation-free zones, PFZs)之间的屈服应力比,促进沿晶断裂的发生,降低韧性^[9]。Yuan 等研究明确了 Zn 含量与超高强铝合金的应力腐蚀开裂(stress corrosion cracking, SCC)、晶界微区成分之间的关系,结果表明:MPs 的密度、GBPs 的尺寸和 PFZs 的宽度随 Zn 含量的增加而增加;由于 GBPs 中的 Zn 含量过高,以及 PFZs 较宽,使得 11.0% Zn 含量(质量分数,下同)合金的 SCC 平台扩展速率比 7.9%Zn 含量合金高约一个数量级,显著提高了合金的 SCC 敏感性^[10]。贾伟杰研究了 Zn/Mg 比和 Cu/Mg 比对 Al-xZn-3.0Mg-yCu-0.2Zr 合金淬透性和耐蚀性的影响,发现合金淬透性随合金主元素原子半径差(ΔR)的提高而下降,通过提高 Zn/Mg 比、降低 Cu/Mg 比可提高合金强度,降低晶间腐蚀(intergranular corrosion, IGC)和剥落腐蚀性能(exfoliation corrosion, EXCO),制备的 Al-11.2Zn-3.0Mg-1.3Cu-0.2Zr 超高强铝合金挤压材的抗拉强度和伸长率分别可达 827.9 MPa 和 8.1%,晶间最大腐蚀深度 126.9 μm ,剥落腐蚀 EA 级^[11]。

微合金化元素可以通过提高析出相的过饱和度和,改变析出相的析出进程,或促进新相的形成抑制再结晶等多种方式,影响合金的力学和耐蚀等性能^[12]。随着研究的不断深入,超高强铝合金的微合金化从之前的单一元素微合金化逐渐向二元复合微合金化发展。

针对单一元素微合金化的研究多集中在 Sc、Ti、Mn、Li 等元素,通过单一添加上述微合金化元素,有针对性的改善合金的室温力学性能、高低温力学性能、耐蚀性能或组织各向异性等方面。Won 等以 7056 合金为原型,通过优化 Cu/Mg 比以及 Sc 元素微合金化,分别开发了新型的 M7 合金(Al-8.7Zn-3.0Cu)和 M7Sc_{0.1}合金(Al-8.7Zn-3.0Cu-0.1Sc),两种合金的抗拉强度、屈服强度、伸长率分别达 645、621 MPa、6.4% 和 672、644 MPa、8.6%^[13]。Sun 等研究 Sc 元素对 Al-7.0Zn-3.0Mg-0.3Cu-0.12Zr 合金组织和性能影响,发现微量的 Sc 可以使 GBPs 变为断续状,同时减小其尺寸,所制备的 Al-7.0Zn-3.0Mg-0.3Cu-0.15Sc-0.12Zr 合金挤压材的抗拉强度、屈服强度、伸长率分别可达 731、724 MPa、8.4%,并兼具优异的 SCC 和 EXCO 性能^[14]。马志峰等通过微量的 Mn 对合金化总量约 15% 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金锻件力学性能各向异性影响的研究发现,微量的 Mn 可产生大量的含 Mn 第二相,促进再结晶,减弱变形织构强度,增强再结晶织构强度,显著降低超高强铝合金锻件力学性能的各向异性,提高伸长率^[15]。江苏大学课题组系统研究了不同 Ti 元素含量对梯度成分 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金组织和性能的影响,结果表明:随着 Ti 含量提高,合金细晶强化和位错强化效应提高,所制备的梯度成分合金挤压材表现出较好的室温拉伸、高温压缩和耐腐蚀性能,性能详见表 2^[16-18]。

表 2 不同梯度成分 Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Ti 合金挤压材的性能^[16-18]
Table 2 Properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Ti alloy extrusions with different gradient compositions^[16-18]

Alloy composition	R_m/MPa	$A/\%$	IGC, maximum depth/ μm	EXCO grade	Compressive strength at 250 °C/MPa
Al-9.1Zn-1.95Mg-1.14Cu-0.2Zr-0.85Ti	724.6	13.0	116.45	EA	211.5
Al-8.54Zn-2.45Mg-0.86Cu-0.196Zr-0.23Ti	725.5	7.4	156.89	EB	320.4
Al-10.2Zn-2.59Mg-0.92Cu-0.184Zr-0.34Ti	738.5	9.2	135.74	EB	357.4

由于单一元素微合金化在组织性能改善方面存在一定程度的限制,复合微合金化逐渐受到关注,目前研究主要集中在二元复合(Sc+Zr、Cr+Yb、Gd+Y、Er+Cr 和 Cr+Pr 等),在显著抑制合金的再

结晶行为的同时,通过亚结构强化、析出强化和细晶强化等方式,协同提升合金的力学性能和耐蚀性能。Zhang 等研究了 Sc+Zr 二元复合微合金化对 Al-9.0Zn-2.8Mg-2.5Cu 合金组织和性能的影响,结

果表明:添加 0.05%Sc 和 0.15%Zr, 可以形成 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子, 能强烈钉扎位错和亚晶界, 有效抑制再结晶, 显著提高合金的力学性能, 制备的挤压材抗拉强度、屈服强度、伸长率分别可达 790、719 MPa、7.8%, 与未微合金化的合金相比, 抗拉强度和屈服强度分别提高了 21.5% 和 39.6%^[19]。Liu 等研究发现: $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子随 Sc 和 Zr 含量的增加而增多, 显著抑制再结晶, 细化晶粒组织, 并通过亚晶强化和沉淀强化提高合金性能, 制备的冷轧板的抗拉强度和屈服强度分别可达 668 MPa 和 628 MPa^[20]。Peng 等研究了 Cr+Yb 二元复合微合金化对 Al-8.32Zn-2.47Mg-1.5Cu-0.15Zr 合金组织和性能的影响, 通过添加 0.2%Cr+0.3%Yb, 可形成 10~20 nm 球状弥散相, 制备挤压带板的抗拉强度、屈服强度、伸长率分别可达 753.1、752.9 MPa、10.3%, 断裂韧度、应力腐蚀开裂门槛值分别可达 23.4 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 15.5 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (分别提高了 13.0%、106.7%)^[21]。Zhang 等通过在 Al-7.3Zn-1.6Mg-1.6Cu-0.14Zr 合金中进行 Gd+Y 二元复合微合金化研究, 发现微量添加 0.13%Gd+0.07%Y 可以有效阻止回复过程中亚晶粒的合并和长大, 抑制再结晶, 所制备的热轧板拉伸性能随 Gd 和 Y 含量的增加而提高, 其抗拉强度、屈服强度、伸长率分别提高了 11.49%、14.61% 和 63.11%^[22]。Fang 等研究了 Er+Cr 二元复合微合金化对 Al-8.5Zn-2.4Mg-2.1Cu-0.16Zr 合金组织和性能的影响, 结果表明: 添加 0.28%Er+0.17%Cr, 同样可以显著抑制再结晶, 制备的挤压带板的抗拉强度、屈服强度、伸长率、断裂韧度和应力腐蚀开裂门槛值分别可达 743.9、728.1 MPa、9.2%、30.8、22.4 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 分别提高了 5.7%、6.5%、3.4%、24.2%、105.5%^[23]。Wang 等研究了 Cr+Pr 二元复合微合金化对 Al-8.6Zn-2.5Mg-2.1Cu-0.16Zr 合金组织和性能的影响, 结果表明: 添加 0.1%Cr+0.14%Pr 可以形成纳米级含 Cr、Pr 的 Al_3Zr 粒子和含 Zr 的 $\text{PrCr}_2\text{Al}_{20}$ 弥散相, 显著抑制再结晶和亚晶长大, 保留以小角度晶界为主的变形回复组织, 且在小角度晶界上显著抑制 PFZs 的形成, 提升 SCC、IGC、EXCO 性能, 应力腐蚀开裂门槛值从 7.8 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提升至 17.6 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, IGC 最大深度从 146.4 μm 降至 104.2 μm , EXCO 性能从 EB 级提升至 EA 级^[24]。

除了主合金元素成分和微合金化元素成分的设计与优化, 也有学者针对纳米颗粒复合设计和多级次纳米结构设计等方面开展了研究, 前者通过添加第二相陶瓷颗粒后形成的载荷传递机制和

Orowan 强化机制, 以及塑性变形中增加“几何必须位错”, 来协同提升强度; 后者则是通过设计超细晶晶粒组织、溶质原子充分固溶、晶内高密度位错和亚纳米尺寸的原子团簇, 以及晶界纳米溶质团簇的结构来提升合金强度, 两种方法的研究目前尚处于起步阶段, 面临诸多问题需要进一步研究攻克^[25-27]。

2 熔铸与均匀化技术

为了匹配大规格、高均匀性组织和性能的铝合金半成品的制备需要, 原始毛坯铸锭通常需要满足大规格、低偏析、少铸造缺陷等要求。但是, 超高强铝合金的合金化程度普遍较高 ($\geq 13.0\%$), 铸造应力导致的冷裂/热裂问题较为突出, 主合金元素 Zn、Mg、Cu 的偏析随之加剧, 铸造缺陷尺寸和数量也有所提高。相比之下, 铸造开裂是超高强铝合金熔铸面临的巨大挑战, Li 等对铝合金铸造热裂的机理和影响因素进行了分析, 对研究进展进行了系统的论述^[28]。

目前, 除了针对熔铸工艺参数不断的优化, 研究更多是围绕数值模拟和外场引入两个方面展开。其中, 数值模拟重点针对热场和流场进行计算, 通过将计算结果与工程实际相结合, 进行反复迭代后, 再指导直冷 (direct chill, DC) 半连续铸造 (简称 DC 铸造) 工艺参数的设计与优化; 而外场引入则集中在中频电磁场 (middle frequency electromagnetic field, MFEC)、低频电磁场 (low frequency electromagnetic field, LFEC) 和超声场 (ultrasonic field, UF) 等方面, 根据实际所需, 选择不同的物理场, 改善热裂/冷裂倾向的同时, 降低偏析程度, 减少铸造缺陷, 从而获得较高内外部质量的 DC 铸锭。

Xu 等研究了主合金元素 Zn、Mg、Cu 对 Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr 合金铸造性能的影响, 发现随着 Zn、Mg、Cu 含量的增加, 晶粒组织细化, 形态由等轴晶向细枝晶转变, 共晶相增多; Zn 含量增加将显著提高合金的热裂敏感性 (主要受合金潜热、黏度和表面张力影响)^[29]。Zhang 等通过数值模拟和实验相结合的方法, 针对 Al-10Zn-2.3Mg-2.4Cu-Zr 合金圆铸锭 ($\phi 200 \text{ mm}$), 研究了 LFEC 对 DC 铸造宏观物理场与铸锭组织和裂纹的影响, 发现在 LFEC 下, 熔体流动方向将改变, 流动速度提高, 温度梯度降低, 等温线提高, 液穴深度、铸造应力、铸造开裂倾向显著降低, 晶粒尺寸得到明显细化 (图 1)^[30]。

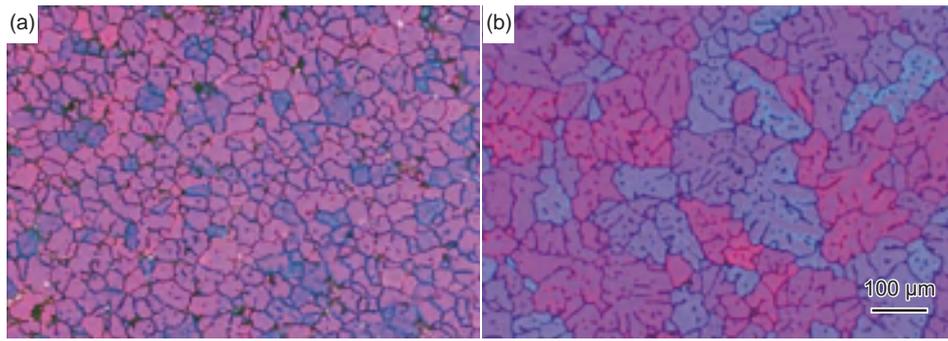


图1 LFEC和DC铸造 $\phi 200$ mm铸锭的显微组织^[30] (a)LFEC; (b)DC

Fig. 1 Microstructures of LFEC and DC billets^[30] (a)LFEC; (b)DC

但是,无论是数值模拟还是外场引入的发展同样面临诸多问题,比如:相比于传统试错法,数值模拟虽然可以在一定程度上降低成本,但其初始模拟结果与工程实际的偏离通常较大,需要反复迭代来提高准确性;而MFEC和LFEC所作用铸锭的规格通常存在一定的局限,UF所作用的区域也较为有限,同时外场的引入目前在工程化下尚不具备硬件条件基础,推广程度受限。如何有效地解决上述问题,改善超高强铝合金的熔铸质量将是未来的关注重点。

另一方面,均匀化热处理对于超高强铝合金铸锭至关重要。由于其合金化程度较高,采用DC法制备的铸锭组织中存在大量的枝晶现象,均匀化热处理可以较好地回溶低熔点共晶相,有效消除微观偏析。目前,超高强度铝合金的均匀化热处理工艺的设计趋势为:多级+高温长时。通常第一级设计在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,以促进 Al_3Zr 粒子的析出;第二级设计在差热分析(differential scanning calorimeter, DSC)第一个吸热峰拐点附近,充分地回溶低熔点共晶相(T相);第三级进一步提高温度,尽可能地回溶S相等。

Huang等研究了均匀化对高合金化合金中相的溶解和析出行为的影响,研究发现:区别于双级均匀化($400\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}+475\text{ }^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$),在单级($475\text{ }^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$)均匀化下加热速率对相的溶解产生显著影响,慢速加热有助于细化粒子尺寸,提高沉淀相密度和体积分数^[31]。Xu等研究了 $\text{Al-9.0Zn-2.1Mg-2.0Cu-0.1Zr}$ 超高强铝合金(7A56)铸锭在均匀化过程中的组织演变,发现在 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, AlZnMgCu 相向 Al_2CuMg 相转变;在 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, AlZnMgCu 相将直接回溶基体;这种差异主要是由于Zn和Cu元素的扩散速率差异导致的;同时,合金硬度的增加和电导率的降低与 AlZnMgCu 相的溶解高度相关^[32]。袁丁玲等针对几种典型的高Zn超强Al-Zn-Mg-Cu系合金的铸态和均匀化态组织开展了研究,结

果表明:高Zn低Cu含量的7037、7056、7097合金经过三级均匀化处理($410\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ h}+465\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}+470\text{ }^{\circ}\text{C}/36\text{ h}$)后,铸态组织主要存在的 $\alpha(\text{Al})$ 和 $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$ 相基本回溶,但高Zn高Cu含量的7095合金经过相同处理后,铸态组织主要存在的 $\alpha(\text{Al})$ 、 $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$ 相、 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相以及大部分的 $\text{T}(\text{AlZnMgCu})$ 相基本回溶,但仍会残留了少量的 $\text{T}(\text{AlZnMgCu})$ 相,高Zn低Cu含量合金铸态及均匀化组织中非平衡结晶相相对较少的主因是其成分远离极限固溶度曲线^[33]。李佳乐等通过对7136超高强铝合金组织和均匀化工艺的研究发现,7136铝合金铸态组织没有明显的层片状 $\alpha(\text{Al})+\text{T}$ 共晶相特征以及S相的存在,合金经过 $462\text{ }^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$ 单级均匀化,第二相基本回溶,均匀化时间的延长对残余相进一步回溶的作用相对较小,合金经过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}/24\text{ h}+470\text{ }^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$ 双级均匀化,除了少量高熔点 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相残留, Al_2Cu 等其他相基本回溶^[34]。张孝雷等针对 $\text{Al-(9.7-10.4)Zn-(1.8-2.3)Mg-(1.0-1.6)Cu-(0.12-0.14)Zr}$ 合金铸锭开展了双级均匀化热处理工艺研究,结果表明,采用 $400\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}+467\text{ }^{\circ}\text{C}/30\text{ h}$ 工艺处理后铸锭中的元素偏析明显消除,共晶相明显减少,最终制备的挤压材具有尺寸较小、分布均匀的析出相,力学性能得到明显改善^[35]。

3 热变形技术

变形技术是超高强铝合金调控微观组织结构的重要手段,其可以充分破碎晶粒和粗大第二相,提高位错密度,控制不同类型组织占比,影响回复再结晶行为等,主要围绕变形温度、应变速率和应变量的匹配关系开展相关研究。除了传统的试错法,新型超高强铝合金的研发通常需要借助热压缩模拟实验,构建本构方程,研究合金的流变特性和

软化/硬化机制,并通过构建热加工图,获得合适的热加工工艺参数窗口。

陈刚针对 Al-12Zn-2.4Mg-1.2Cu-0.3Zr-0.05Ni 超高强铝合金的流变特性进行了系统的研究,建立了综合考量应变补偿和应变速率指数修正的本构模型,提高了模型的预测精度;提出了状态参量(ϕ 和 ζ)和过程参量($\Delta\tilde{W}$)作为关联集成^[36]。Sun等通过对超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金在热压缩过程中扩散激活能和 Zener-Hollomon 参数演变规律的研究发现:温度越高,扩散激活能(Q)、稳态位错密度(ρ_{sat})、临界位错密度(ρ_c)越低,高温有助于位错重排和相消;当 $\ln Z$ 较高时,主要软化机制为动态回复,小角度晶界($2^\circ\sim 5^\circ$)转化为亚晶界,而随着 $\ln Z$ 的降低,主要软化机制逐渐向动态再结晶转化,亚晶转化为再结晶晶粒,连续动态再结晶和不连续动态再结晶同时发生,但连续动态再结晶占主导地位^[37]。Tang 等针对超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金,建立并验证了一种耦合静态回复、静态再结晶、析出演变的新型物理模型,预测不同合金元素含量对多阶段热变形后微观组织演变和静态软化行为的影响,研究发现:各元素对于抑制再结晶和静态软化行为的强弱顺序为 $\text{Zr} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Zn}$ ^[38],并进一步研究了 Zn 含量对热压缩变形过程中动态软化的影响^[39]。此外,Khan 等针对 Al-Zn-Mg-Cu 合金在高应变率压缩实验中的析出行为开展了研究,发现屈服强度随应变速率增加先升高后降低(临界点为 $4.0\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$),具有应变速率敏感性,析出相长大阻碍位错运动,促进位错繁殖导致应变速率敏感性增加,当应变速率增加到 $5.0\times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 时,粗大的析出物不再有效地钉扎位错,导致屈服强度降低^[40]。

虽然相关模型为超高强铝合金的热变形工艺设计提供了一定的帮助和指导,但随着超高强铝合金合金化程度的不断提高,传统的挤、锻、轧变形技术的应用遇到了一定的瓶颈。为了追求强度的提升,超高强铝合金通常需要较大的变形量,比如:轧制变形中提高总变形量和单次压下量;挤压变形中提高挤压比;锻造变形中提高总变形量和锻造次数等。为了进一步提高变形量,学者们开始研究“挤压+锻造”等复合热变形技术,但提升效果往往有限。如何开发新的变形技术,实现更强的变形,成为国内外关注的重点。在此背景下,等通道转角挤压(equal channel angular-pressing, ECAP)和高压扭转(high pressure torsion, HPT)等新型热变形技术应运而生。

Wang 等研究了 ECAP 对超高强度 Al-Zn-Mg-Cu 合金的力学性能及组织演变的影响,研究发现:合金经过 ECAP 后,从上通道到下通道区域,组织逐渐从 $90\sim 300 \mu\text{m}$ 宽剪切带 \rightarrow 较多较薄剪切带 \rightarrow 晶内变形带演变,上通道区域的微观组织在平均晶粒尺寸、析出相尺寸、晶界强化、沉淀强化方面均表现更优,ECAP 不仅可以细化组织,减少 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相占比,同时可以大幅缩短 T6 处理时间;此外研究还指出,超高强度 Al-Zn-Mg-Cu 合金 ECAP 通道直径应小于 20 mm ^[41]。王薄笑天等针对 ECAP 对超高强铝合金耐蚀性能的影响研究表明,ECAP 可以有效改善 T6 态的耐蚀性能,且变形量越大,改善效果越好;指出这种改善作用主要来源于 ECAP 形成的均匀细晶组织和高能缺陷,促进了高附着力和完整致密氧化膜的形成^[42]。Duchaussoy 等研究了 HPT 下 Al-Zn-Mg-Cu 合金中沉淀析出、晶粒长大和再结晶之间的复杂作用关系及其对力学行为的影响,提出了将超饱和固溶体转变为亚微米级晶粒尺寸与纳米级沉淀相结合的超细晶粒结构是获得超高强铝合金的关键,并特别强调沿晶界非均匀形核沉淀析出对合金性能提升的特殊贡献^[43]。ECAP 和 HPT 等新型热变形技术对合金强度的提升效果显著,但制品的规格通常较小,尚处在实验室研究阶段,如何在中试和工程化上推广应用,提高技术成熟度,将是发展的重点。

除此之外,也有学者针对超高强铝合金的各向异性,以及多性能的协同关系等方面开展了研究。马志锋等针对高合金含量超高强铝合金的织构与各向异性的研究发现,挤压形成的纤维组织是引起各向异性的主因,通过增强 $\{110\}\langle 112\rangle$ Brass 织构强度可以抵消一定程度的各向异性^[44]。江苏大学许晓静团队针对不同成分梯度 Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sr 超高强铝合金挤压材的变形开展了系统的研究,结果表明:Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sr 合金在力学性能和耐蚀性能(IGC 和 EXCO)上均存在各向异性,通过 ECAP 可以有效改善各向异性,并提升合金的塑性;此外,通过预压缩变形可以有效提升位错密度和小角度晶界占比,从而影响后续的时效析出行为,改善合金的力学性能和抗晶间腐蚀性能;但无论是 ECAP 还是预压缩变形,对合金抗剥落腐蚀性能的改善均不明显^[45-47]。

4 热处理技术

一般而言,变形铝合金的热处理技术主要包含

固溶和时效两部分。固溶处理可以使超高强铝合金获得过饱和甚至超饱和固溶体,为后续的时效析出做准备。随着超高强铝合金的合金化程度越来越高,提高固溶热处理的级数以及固溶温度,最大限度地回溶第二相,提高合金的固溶程度,是固溶工艺设计的主要趋势。常见的工艺有双级高温固溶处理:第一级固溶温度点为DSC的第一个吸热峰拐点附近,第二级固溶缓慢提高温度至吸热峰附近,该工艺一般要求设备可以实现精确控温(一级炉)。除了关注定温段的温度和保温时长,也有学者针对固溶工艺进行了更加细致的研究,比如升温段的升温速率等。许晓静团队研究了升温速率与固溶时间对不同梯度成分的Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sr超高强铝合金挤压材组织性能的影响,研究结果表明:Mg和Cu含量相对较高时,慢速升温+长时固溶的合金强度更高,反之,则快速升温+短时固溶的合金强度更高;研究认为为了获得更理想的性能,快速升温下应选择短时固溶,慢速升温下则应选择长时固溶^[48-52]。

超高强铝合金的时效响应特性十分突出,且时效种类较多,相比于固溶工艺,针对时效热处理的研究工作相对更多,主要包括传统的单级时效(T6),双级时效(T7X),三级时效(T77, RRA),以及新型的双级峰时效(T6+T6),加热/冷却非等温时效(heating aging treatment, HAT / cooling aging treatment, CAT)等,其中,非等温时效是目前的研究热点。

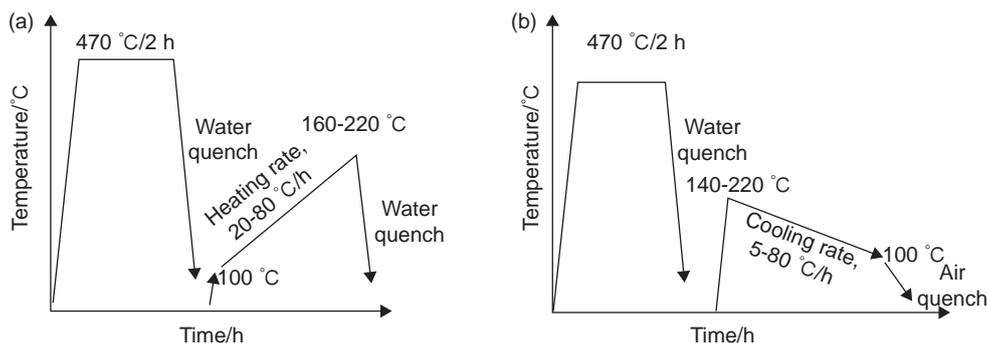
传统的T6处理可以使得合金获得峰值强度,T7X处理则会损失部分强度,显著提升合金的耐腐蚀性能。韦士龙等研究了单级时效(120℃/24h)和双级时效(110℃/8h+160℃/14h)对7056、7095合金组织、力学性能和SCC敏感性的影响,研究证实7056合金在单级时效下比7095合金具有更小的MPS平均尺寸、更高的MPs密度和更高的强度,但连续分布的GBPs使得合金的SCC敏感性较高;经双级时效后的7095合金MPs的粗化程度高于7056合金,粗化断续分布的GBPs显著降低SCC敏感性^[53]。T77处理则介于T6和T7X之间,提升合金耐腐蚀性的同时,尽可能减小强度的损失。无论何种时效工艺,都是旨在追求合金强度极限的同时,平衡断裂韧度和耐腐蚀等综合性能。戴圣龙团队针对700MPa级和800MPa级超高强铝合金挤压材的时效工艺和析出行为开展了系统的研究,确定了700MPa级超高强铝合金最优的T6工艺,并优化设计了新型的T77工艺:135℃/12h下,合金

的 R_m 、 $R_{p0.2}$ 、 A 分别可达728、718MPa和9.3%,120℃/24h+190℃/5~15min+135℃/3h下,合金的 R_m 、 $R_{p0.2}$ 、 A 分别可达764、749MPa和7.2%;不同于传统的第一、三级时效温度相同的T77工艺,经过新型T77工艺(第三级时效温度高于第一级)处理的合金,合金强度并未损失,反而获得了显著提升^[5];与此同时,研究明确了800MPa级超高强铝合金的时效析出行为:时效温度是影响析出相种类、密度和尺寸的主因,GP I、GP II区在110℃下时效96h仍能保持稳定,采用相对低的温度+长时保温的单级时效工艺(110℃/24h), R_m 、 $R_{p0.2}$ 、 A 分别可达808、785MPa与6.9%^[7]。

在新型时效工艺方面,同样开展了大量的研究。韩宝帅等研究了超高强Al-11.88Zn-2.85Mg-1.00Cu-0.13Zr合金的双级峰时效工艺,研究发现:相比于120℃/16h单级时效,双峰时效下(80℃/8~28h+120℃/4~16h)中的一级时效可析出高密度GP区,促进二级时效中晶内细小弥散 η' 相的形成,并显著降低PFZ的宽度,强度略微下降,但显著改善了合金的塑性和韧性^[54]。Liu等^[55-56]针对Al-8.35Zn-2.5Mg-2.25Cu-0.14Zr合金HAT和CAT下的析出行为和组织性能开展系统研究(图2),发现最终时效温度(final aging treatment, FAT)(160~220℃)低于180℃时,硬度随加热速率(20~80℃/h)的降低而增加,当FAT高于180℃时,硬度变化趋势相反;电导率则始终随加热速率的降低而增加,与FAT无关;与T6(120℃/24h)相比,经HAT(100~180℃,20℃/h)处理后的 R_m 、 $R_{p0.2}$ 、 A 分别提高了1.6%、4.5%和14.1%,HAT不会改变时效析出序列,随着FAT的增加和升温速率的降低,细小析出相将长大,晶界连续 η 相将转变为独立的大尺寸析出相;HAT处理时间较T6处理可缩短约80%。CAT处理表现出类似的影响规律,时间较T6处理可缩短约90%,在降低能耗的同时,提高力学性能、耐腐蚀性和生产效率,对于工程化低成本制备具有重要意义。如何制造精准控温的时效热处理炉对于非等温时效工艺在工程化上的推广至关重要。

5 计算机辅助模拟计算

随着材料认知水平及计算机技术水平的不断提高,合金的研发手段已由传统的实验试错法逐渐转向采用计算机辅助模拟计算和实验验证相结合的方式进行研究,可以实现降低合金研发成本的同

图 2 HAT 和 CAT 工艺示意图^[55-56] (a)HAT; (b)CATFig. 2 Process diagrams of HAT and CAT^[55-56] (a)HAT; (b)CAT

时, 缩短材料研制周期。超高强铝合金的计算机辅助模拟计算发展从最早的应用热动力学模拟相的稳定性及组织演变规律, 逐渐转向应用人工智能算法建立成分组织性能关联, 进而实现基于特征组织性能的成分设计。

在早起发展的热动力学模拟方面, Liu 等针对 Al-9.2Zn-1.7Mg-2.3Cu 合金的研究发现 η 相含量与 Zn、Mg 含量正相关(与 Cu 含量关系不大), 不同的 Mg 含量将影响析出相类型($\theta+\eta$ 、 $S+\eta$ 或 $\theta+S+\eta$), 并在非平衡条件下, 计算得到析出序列: $Al_3Zr \rightarrow \alpha(Al) \rightarrow Al_{13}Fe_4 \rightarrow \eta \rightarrow \alpha-AlFeSi \rightarrow Al_7Cu_2Fe \rightarrow \theta \rightarrow Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ ^[57]。Zhang 等以位错密度作为关键参数, 对 Al-Zn-Mg-Cu 合金的动态再结晶过程进行模拟计算, 构建了位错密度演化、形核和生长模型, 并验证了模型的准确性^[58]。Liu 等将 CALPHAD 数据库纳入相场模拟, 系统研究晶界溶质偏析与扩散、沉淀析出密度、基体成分对晶界处 η 相生长的作用和对力学、电化学性能的影响, 并结合实验结果验证模型预测的一致性^[59]。Johannes 等基于密度泛函理论模拟计算, 对 Al-Zn-Mg-Cu 四元系的相稳定性和力学性能进行研究, 发现随着 Cu 元素浓度降低, 面心立方(face-centered cubic, FCC)结构将向 FCC/BCC(体心立方, body-centered cubic, BCC)混晶结构进行转变, 力学性能随价电子浓度和原子尺寸差(δ_r)显著变化, 对 Al-Zn-Mg-Cu 四元系合金的模拟计算具有重要意义^[60]。Li 等通过第一性原理计算, 研究了 Mg、Zn、Cu 原子在 Al Σ 3(111)[110] 对称倾斜晶界上的共偏析行为及其对晶界强度的作用, 发现晶界的断裂能和抗拉强度先随 Mg 的优先偏析而降低, 后随 Zn 的共偏析而继续降低, 最后随 Cu 的共偏析而增加, 但总体呈降低趋势, 这种共偏析行为将使晶界脆化, 并降低合金的机械性能^[61]。Curle 等研究提出了一种基于析出相成分预测 Al-Zn-Mg-Cu 合金硬度和屈服强度的线

性单变量模型, 并结合 7075 和 7178 合金数据对模型的准确性进行了验证:

$$HV_{T6} = 9.03 \times f_{nT6}^b + 150 \quad (1)$$

$$YS_{T6} = 25.16 \times f_{nT6}^b + 382 \quad (2)$$

$$HV_{T73} = 11.33 \times f_{nT73}^b + 132 \quad (3)$$

$$YS(Zr)_{T6} = 65.74 \times f_{nT6}^b + 180 \quad (4)$$

式中: HV_{T6} 、 YS_{T6} 、 f_{nT6}^b 分别为 T6 态合金的硬度、屈服强度、沉淀强化原子分数; HV_{T73} 、 f_{nT73}^b 为 T73 态下的屈服强度、沉淀强化原子分数; $YS(Zr)_{T6}$ 为含 Zr 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金在 T6 态下的屈服强度、沉淀强化原子分数^[62]。

在应用机器学习建立成分组织性能关联方面, Lian 等构建了基于知识图谱的机器学习模型, 利用梯度增强回归算法, 仅使用成分和回火工艺参数作为输入, 成功预测了 7 种不同系列铝合金的疲劳寿命, 预测误差仅为 10.83 MPa^[63]。在合金设计方面, Park 等利用 7 维成分和 5 维工艺参数, 成功开发了深度神经网络模型来预测 7×××系铝合金的力学性能, 并进一步辅助合金的设计, 该方法显著缩短了研发周期, 所设计的合金具有良好的强度和延展性^[64]。Juan 等基于三种热处理强化铝合金构建数据库, 筛选出与力学性能相关的五个重要特征作为模型输入, 以强度为优化目标, 形成基于机器学习方法的铝合金设计系统, 促进了高强度铝合金的研发^[65]。Vahid 等在 7075 合金的基础上提出两种新型铝合金, 使用基于贝叶斯优化的自适应实验优化框架对合金的热处理工艺进行优化, 所设计合金的力学性能显著提升^[66]。Li 等提出结合机器学习和高效全局优化算法的自适应循环设计方法, 用以加速开发高强度铝合金, 并以 Al-Zn-Mg-Cu 合金体系的强度为优化目标, 利用该自适应方法成功研发了新型超高强铝合金材料^[67]。

6 结束语

经过多年的研究,低成本超高强铝合金材料在合金成分设计、熔铸成形、冷热变形和热处理等方面取得了诸多研究成果,但工程化上仍面临一系列的技术难点亟待攻克:(1)仅基本确定了主成分范围,可满足工程化制备的合金成分尚未定型;(2)高纯高合金化的铸锭制备工艺不稳定,开裂倾向仍然显著;(3)超高强铝合金材料的组织性能均匀性控制不足,各向异性较为显著;(4)超高强铝合金工程化应用技术研究不足,应用性能有待进一步验证。

从超高强铝合金推广应用的角度出发,一方面需要针对相关理论和作用机理进一步深入研究和探索,以期可以尽快解决铸造开裂、综合性能匹配和各向异性等问题;另一方面需要在应用端进一步的挖掘和推广,探索在特定应用场景(如无人机)下专用材料特定性能应用的可能性,推动超高强铝合金材料研发和应用的共同进步和发展,助力其早日工程化成熟应用。

参考文献:

- [1] 臧金鑫,陈军洲,韩凯,等.航空铝合金研究进展与发展趋势[J].中国材料进展,2022,41(10):769-777.
ZANG J X, CHEN J Z, HAN K, et al. Research progress and development tendency of aeronautical aluminum alloys[J]. Materials China, 2022, 41(10): 769-777.
- [2] GRUHL W. Stress-corrosion cracking of high-strength aluminum-alloys[J]. Zeitschrift fur Metallkunde, 1984, 75(11): 819-826.
- [3] ELAGIN V I, ZAKHAROV V V, ROSTOVA T D. Scandium-alloyed aluminum alloys[J]. Metal Science and Heat Treatment, 1992, 34(1): 37-45.
- [4] ZANG J X, ZHANG K, DAI S L. Precipitation behavior and properties of a new high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(11): 2638-2644.
- [5] 杨守杰,邢清源,于海军,等.一种新型高锌 Al-Zn-Mg-Cu 合金的热处理工艺[J].材料工程,2016,44(12):41-47.
YANG S J, XING Q Y, YU H J, et al. Heat-treatment process of a new high Zinc Al-Zn-Mg-Cu Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(12): 41-47.
- [6] 杨守杰,邢清源,于海军,等.800 MPa 级 Al-Zn-Mg-Cu 系合金[J].材料工程,2018,46(4):82-90.
YANG S J, XING Q Y, YU H J, et al. Al-Zn-Mg-Cu alloys with strength of 800 MPa[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(4): 82-90.
- [7] 臧金鑫,邢清源,陈军洲,等.800 MPa 级超高强铝合金的时效析出行为[J].材料工程,2021,49(4):71-77.
ZANG J X, XING Q Y, CHEN J Z, et al. Aging precipitation behavior of 800 MPa grade ultra high strength aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(4): 71-77.
- [8] 陈军洲,吕良星,甄良,等. AA7055 铝合金时效析出强化模型[J].金属学报,2021,57(3):353-362.
CHEN J Z, LV L X, ZHEN L, et al. Precipitation strength model of AA7055 aluminum alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(3): 353-362.
- [9] SHU W X, HOU L G, ZHANG C, et al. Tailored Mg and Cu contents affecting the microstructures and mechanical properties of high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 657: 269-283.
- [10] YUAN D L, CHEN S Y, CHEN G H, et al. Correlations among stress corrosion cracking, grain-boundary microchemistry, and Zn content in high Zn-containing Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(8): 2220-2231.
- [11] 贾伟杰.800MPa 级超高强铝合金成分设计、制备技术及组织性能研究[D].镇江:江苏大学.2018.
JIA W J. Composition design, preparation, microstructure and properties of 800MPa grade super strength aluminum Alloy [D]. Zhenjiang: Jiangsu University. 2018.
- [12] 燕云程,黄蓓,李维俊,等. Al-Zn-Mg-Cu 系超高强铝合金的研究进展[J].材料导报,2018:358-364.
YAN Y C, HUA B, LI W J, et al. Research progress of Al-Zn-Mg-Cu ultra-high strength aluminum alloy [J]. Materials Reports, 2018: 358-364.
- [13] SUNG-JAE W, HYEONGSUB S, LEESEUNG K, et al. Development of a high-strength Al-Zn-Mg-Cu-based alloy via multi-strengthening mechanisms[J]. Scripta Materialia, 2021.
- [14] SUN Y, LUO Y, PAN Q, et al. Effect of Sc content on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy[J]. Materials Today Communications, 2021, 26: 101899.
- [15] 马志锋,陆政,高文林,等.微量 Mn 元素对超高强铝合金锻件平面力学性能各向异性的影响[J].材料导报,2015,29(16):94-97.
MA Z F, LU Z, GAO W L, et al. Effect of the micro Mn element on in-plane anisotropy of ultra-high strength aluminum alloy forging piece[J]. Materials Reports, 2015, 29(16): 94-97.
- [16] 张可人. Al-8.5~10.5Zn-2.1Mg-1.0Cu-0.2Zr-0.09Ti 超高强铝合金挤压材组织性能研究[D].镇江:江苏大学.2019.
ZHANG K R. Study on microstructure and properties of

- Al-8.5~10.5Zn-2.1Mg-1.0Cu-0.2Zr-0~0.9Ti ultrahigh-strength aluminum alloy extrusion products [D]. Zhenjiang: Jiangsu University. 2019.
- [17] 陈汉辉. Al-8.9Zn-2.4Mg-0.8Cu-0.2Zr-xTi 超高强铝合金挤压材组织性能研究 [D]. 镇江: 江苏大学. 2019.
CHEN H H. Microstructure and properties of Al-8.9Zn-2.4Mg-0.8Cu-0.2Zr-xTi ultra-high strength aluminum alloy extruded materials [D]. Zhenjiang: Jiangsu University. 2019.
- [18] 王天伦. Al-9.6Zn-2.6Mg-0.9Cu-0.2Zr-xTi 超高强铝合金挤压材组织性能研究 [D]. 镇江: 江苏大学. 2019.
WANG T L. Microstructure and properties of Al-9.6Zn-2.6Mg-0.9Cu-0.2Zr-xTi ultra-high strength aluminum alloy extruded materials [D]. Zhenjiang: Jiangsu University. 2019.
- [19] ZHANG W, XING Y, JIA Z, et al. Effect of minor Sc and Zr addition on microstructure and properties of ultra-high strength aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12): 3866-3871.
- [20] LIU J, YAO P, ZHAO N, et al. Effect of minor Sc and Zr on recrystallization behavior and mechanical properties of novel Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 657: 717-725.
- [21] PENG G, CHEN K, FANG H, et al. Effect of Cr and Yb additions on microstructure and properties of low copper Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy[J]. Materials & Design, 2012, 36: 279-283.
- [22] ZHANG X, MEI F, ZHANG H, et al. Effects of Gd and Y additions on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 552: 230-235.
- [23] FANG H C, CHAO H, CHEN K H. Effect of Zr, Er and Cr additions on microstructures and properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 610: 10-16.
- [24] WANG M, LANPING H, KANGHUA C, et al. Influence of minor combined addition of Cr and Pr on microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of an ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy[J]. Micron, 2017, 104: 80-88.
- [25] 张琪, 王国军. 超高强铝合金的研究进展 [J]. 轻合金加工技术, 2021, 49(4): 13-18.
ZHANG Q, WANG G J. Recent progress in ultra-high strength aluminum alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2021, 49(4): 13-18.
- [26] LIDDICOAT P V, LIAO X Z, ZHAO Y H, et al. Nanostructural behavior of hierarchy increases the strength of aluminum alloys[J]. Nature Communications, 2010(1): 1-7.
- [27] CLYNE T W, WITHERS P J. An introduction to metal matrix composites[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- [28] LI Y, LI H, KATGERMAN L, et al. Recent advances in hot tearing during casting of aluminum alloys[J]. Progress in Materials Science, 2021, 117: 100741.
- [29] XU Y, ZHANG Z, GAO Z, et al. Effect of main elements (Zn, Mg and Cu) on the microstructure, castability and mechanical properties of 7××× series aluminum alloys with Zr and Sc[J]. Materials Characterization, 2021, 182: 111559.
- [30] ZHANG H T, CUI J Z. Production of super-high strength aluminum alloy billets by low frequency electromagnetic casting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10): 2134-2139.
- [31] HUANG Y, ZHANG C, MA Y, et al. Effects of homogenization on the dissolution and precipitation behaviors of intermetallic phase for a Zr and Er containing Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30(1): 47-53.
- [32] XU D, LI Z, WANG G, et al. Phase transformation and microstructure evolution of an ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu Alloy during homogenization[J]. Materials Characterization, 2017, 131: 285-297.
- [33] 袁丁玲, 陈送义, 周亮, 等. 高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的铸态及均匀化态组织 [J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(12): 2393-2403.
YUAN D L, CHEN S Y, ZHOU L, et al. Microstructures in as-cast and as-homogenized Al-Zn-Mg-Cu alloys with high zinc ultra-high strength [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(12): 2393-2403.
- [34] 李佳乐, 周成, 黄旭东, 等. 半连续铸造 7136 超高强铝合金的组织特征及均匀化处理工艺 [J]. 工程科学学报, 2019, 41(7): 914-921.
LI J L, ZHOU C, HUANG X D, et al. Microstructure and homogenization process of semi-continuous casting 7136 ultra high strength aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(7): 914-921.
- [35] 张孝雷, 夏涛, 陈子勇, 等. 高锌超高强铝合金的均匀化退火工艺 [J]. 材料热处理学报, 2014, 35(3): 63-67.
ZHANG X L, XIA T, CHEN Z Y, et al. Homogenization annealing process of high zinc and ultra-high strength aluminum alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(3): 63-67.
- [36] 陈刚. 超高强铝合金 Al-12Zn-2.4Mg-1.2Cu 热变形特性及应用研究 [D]. 太原: 中北大学. 2016.
CHEN G. Study on thermal deformation characteristics and application of the Al-12Zn-2.4Mg-1.2Cu ultra high strength aluminum alloy [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [37] SUN Y, PAN Q, HUANG Z, et al. Evolutions of diffu-

- sion activation energy and Zener-Hollomon parameter of ultra-high strength Al-Zn[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2018, 28(5): 635-646.
- [38] TANG J, JIANG F, LUO C, et al. Integrated physically based modeling for the multiple static softening mechanisms following multi-stage hot deformation in Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *International Journal of Plasticity*, 2020, 134: 102809.
- [39] TANG J, WANG J, TENG J, et al. Effect of Zn content on the dynamic softening of Al-Zn-Mg-Cu alloys during hot compression deformation[J]. *Vacuum*, 2021, 184: 109941.
- [40] KHAN M A, WANG Y, HAMZA M, et al. Precipitation behavior in an Al-Zn-Mg-Cu alloy subjected to high strain rate compression tests[J]. *Materials Characterization*, 2021, 180: 111398.
- [41] WANG W, PAN Q, WANG X, et al. Mechanical properties and microstructure evolution of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy processed by room temperature ECAP with post aging[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 731: 195-208.
- [42] 王薄笑天, 薛克敏, 严思梁, 等. 高能缺陷和第二相对新型超高强铝合金腐蚀行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(4): 693-699.
WANG B X X, XUE K M, YAN S L, et al. Corrosion behavior of a new ultra high strength aluminum alloy due to high energy defects and secondary phases [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(4): 693-699.
- [43] DUCHAUSSOY A, SAUVAGE X, DESCHAMPS A, et al. Complex interactions between precipitation, grain growth and recrystallization in a severely deformed Al-Zn-Mg-Cu alloy and consequences on the mechanical behavior[J]. *Materialia*, 2021, 15: 101028.
- [44] 马志锋, 赵唯一, 陆政. 织构及组织结构对超高强铝合金平面力学性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2015, 35(3): 1-6.
MA Z F, ZHAO W Y, LU Z. Impact of texture and microstructure on in-plane anisotropy of ultra-high strength aluminum alloy [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 2015, 35(3): 1-6.
- [45] 张景玉. 热变形(压缩、ECAP)-预回复对超高强铝合金 Al-10.78Zn-2.78Mg-2.59Cu-0.22Zr-0.047Sr 组织性能及各向异性的影响[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
ZHAO J Y. Effect of thermal deformation (compression, ECAP) -prerecovery on microstructure properties and anisotropy of ultra-high strength aluminum alloy Al-10.78Zn-2.78Mg-2.59Cu-0.22Zr-0.047Sr [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [46] 赵建吉, 许晓静, 陈洋, 等. 预变形对超高强铝合金 Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sr 组织与性能的影响[J]. *稀有金属*, 2016, 40(12): 1193-1199.
ZHAO J J, XU X J, CHEN Y, et al. Microstructures and properties of ultra-high-strength Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sr alloy with pre-deformation[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(12): 1193-1199.
- [47] 张香丽, 许晓静, 凌智勇, 等. 预变形对超高强铝合金挤压材组织性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(3): 507-515.
ZHANG X L, XU X J, LING Z Y, et al. Effect of pre-deformation on microstructure and properties of ultra-high strength aluminum alloy extrusion materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(3): 507-515.
- [48] 张香丽. 初始形变储能、升温速率和固溶保温时间对超高强铝合金 Al-10.78Zn-2.78Mg-2.59Cu-0.221Zr-0.047Sr 组织性能的影响[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
ZHANG X L. Effect of initial deformation energy storage, heating rate and holding time on microstructure and property of super-high strength Al-10.78Zn-2.78Mg-2.59Cu-0.221Zr-0.047Sr alloy [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [49] 赵建吉. 初始形变储能、升温速率和固溶保温时间对超高强铝合金 Al-11.54Zn-3.51Mg-2.26Cu-0.24Zr-0.0025Sr 组织性能的影响[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
ZHAO J J. Effect of initial deformation energy storage, heating rate and holding time on microstructure and property of super-high strength Al-11.54Zn-3.51Mg-2.26Cu-0.24Zr-0.0025Sr alloy [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [50] 许晓静, 赵建吉, 谈成, 等. 不同形变储能超高强铝合金在不同速度升温过程中的微结构演变[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(6): 1793-1799.
XU X J, ZHAO J J, TAN C, et al. microstructure evolution of different initial deformation energy storage super high strength aluminum alloy at different heating rates[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(6): 1793-1799.
- [51] 黄鹏, 许晓静, 崔熙贵, 等. 升温速率和固溶时间对超高强铝合金挤压材组织性能的影响[J]. *铸造技术*, 2018, 39(3): 687-690.
HUANG P, XU X J, CUI X G, et al. Effect of heating rate and solid solution time on the microstructure and properties of extruded ultra-high strength aluminum alloy[J]. *Foundry Technology*, 2018, 39(3): 687-690.
- [52] 许晓静, 杨帆, 赵建吉, 等. 升温速率与固溶时间对超高强铝合金挤压材组织性能的影响[J]. *稀有金属*, 2017, 42(3): 238-245.
XU X J, YANG F, ZHAO J J, et al. Microstructure and mechanical properties of ultrahigh strength aluminum

- alloy extrusion materials with different heating rates and solid solution time[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 42(3): 238-245.
- [53] 韦士龙, 冯艳, 王日初, 等. 热处理对 7056 和 7095 铝合金力学性能和 SCC 的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1739-1749.
- WEI S L, FENG Y, WANG R C, et al. Effect of heat treatment on mechanical properties and SCC of 7056 and 7095 aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1739-1749.
- [54] 韩宝帅, 曾元松, 荣刚, 等. 双级峰时效对超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金微观组织与力学性能影响 [J]. 中国有色金属学报, 2021: 15.
- HAN B S, ZENG Y S, RONG G, et al. Effect of two-stage peak ageing on microstructure and mechanical properties of the ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021: 15.
- [55] LIU Y, JIANG D, LI B, et al. Heating aging behavior of Al-8.35Zn-2.5Mg-2.25Cu alloy[J]. Materials & Design, 2014, 60: 116-124.
- [56] LIU Y, JIANG D, LI B, et al. Effect of cooling aging on microstructure and mechanical properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials & Design, 2014, 57: 79-86.
- [57] LIU J, ZHANG Y, LI X, et al. Thermodynamic calculation of high zinc-containing Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1481-1487.
- [58] ZHANG J, LI Z, WEN K, et al. Simulation of dynamic recrystallization for an Al-Zn-Mg-Cu alloy using cellular automaton[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2019, 29(4): 477-484.
- [59] CHUANLAI L, ALISTAIR G, HUAN Z, et al. CALPHAD-informed phase-field modeling of grain boundary microchemistry and precipitation in Al-Zn-Mg[J]. Acta Materialia, 2021, 214: 116966.
- [60] JOHANNES K, WERNFRIED M S, JOHANNES B, et al. Characterization of an Al-Cu-Mg-Zn multi principal element alloy by experimental and computational screening methods[J]. Acta Materialia, 2022, 224: 117510.
- [61] LI H, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Co-Segregation behavior and weakening effect of the major elements in Al-Zn-Mg-Cu series alloys on Al Σ 3(111) [110] symmetrical tilt grain boundary: a first-principles study[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18: 3158-3172.
- [62] CURLE U A, CORNISH L A, GOVENDER G. Predicting yield strengths of Al-Zn-Mg-Cu-(Zr) aluminum alloys based on alloy composition or hardness [J]. Materials & Design, 2016, 99(5): 211-218.
- [63] LIAN Z, LI M, LU W. Fatigue life prediction of aluminum alloy via knowledge-based machine learning[J]. International Journal of Fatigue, 2022, 157: 106716.
- [64] PARK S, KAYANI S H, EUH K, et al. High strength aluminum alloys design via explainable artificial intelligence[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 903: 163828.
- [65] JUAN Y, NIU G, YANG Y, et al. Knowledge-aware design of high-strength aviation aluminum alloys via machine learning[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 346-361.
- [66] VAHID A, RANA S, GUPTA S, et al. New bayesian-optimization-based design of high-strength 7xxx-series alloys from recycled aluminum[J]. JOM, 2018, 70: 2704-2709.
- [67] LI J, ZHANG Y, CAO X, et al. Accelerated discovery of high-strength aluminum alloys by machine learning[J]. Communications Materials, 2020, 1: 73.

收稿日期: 2023-10-07; 修订日期: 2023-12-19

通讯作者: 邢清源(1989—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事航空变形铝合金研制与应用研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 2 分箱, E-mail: 1851335590@163.com; 戴圣龙(1966—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为高性能铝合金研究, 联系地址: 北京市 81 信箱, E-mail: DaiShenglong@139.com

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 周俊键, 张学习, 钱明芳, 等. 常见结构材料低温性能研究进展[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 72-86.

ZHOU Junjian, ZHANG Xuexi, QIAN Mingfang, et al. Research progress on low-temperature properties of common structural materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 72-86.

常见结构材料低温性能研究进展

周俊键, 张学习*, 钱明芳, 李爱滨, 耿林*

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 随着深空探测、极地科考、低温贮运等低温领域的快速发展, 对低温材料的要求越来越高, 低温材料逐渐成为目前国内外的研究热点。本文综述低温钢、铝合金、钛合金、铝基复合材料以及树脂基复合材料等常见结构材料的低温性能, 归纳不同晶体结构、合金种类、合金元素等因素对结构材料的低温强度、塑性与韧性等力学性能的影响及低温变形和强韧化机理, 介绍不同种类低温结构材料在国内外重要领域的应用, 提出了低温材料未来的研究展望。

关键词: 低温性能; 钢; 钛合金; 铝合金; 铝基复合材料; 树脂基复合材料

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000218

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0072-15

Research progress on low-temperature properties of common structural materials

ZHOU Junjian, ZHANG Xuexi*, QIAN Mingfang, LI Aibin, GENG Lin*

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: With the rapid development of low-temperature fields such as deep space exploration, polar scientific research, low-temperature storage and transportation, the service conditions for low-temperature structural components are becoming increasingly stringent. Therefore, low-temperature materials have gradually become a research hotspot in the world. This article mainly summarizes the low-temperature performance and related mechanisms of common structural materials such as low-temperature steel, aluminum alloy, titanium alloy, aluminum matrix composites and resin matrix composites. The effects of different crystal structures, alloy types, alloying elements and other factors on the mechanical properties of structural materials such as low temperature strength, plasticity and toughness, and the mechanism of low temperature deformation, strengthening and toughening are concluded. The application and prospect of different grades of low-temperature structural materials in different fields at home and abroad are also briefly introduced. The future research prospect of low-temperature materials is put forward.

Key words: low temperature properties; steel; titanium alloy; aluminum alloy; aluminum matrix composites; resin matrix composites

深空探测、极地科考、低温贮运等领域需要大量高性能的低温结构材料^[1], 要求低温材料具有轻质、高强度与高韧性等优异力学性能^[2]。由于许多结构材料具有低温脆化倾向, 历史上曾多次发生低温环境下压力容器、船舶、桥梁等大型结构断裂导致的惨痛事故。目前, 深空探测已成为航天强国激烈竞争的重点领域, 需要大量新型低温材料。例如

航天火箭的液氮储箱的服役温度达 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、而液氢储箱的服役温度更低至 $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$, 嫦娥七号月球采样点——极地陨石坑底部永久阴影区的温度低至 $-233\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通常超低温指低于 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度^[3]。上述大量超低温应用环境, 对结构材料提出了重大需求。

20世纪60年代, 美国就开始系统研究材料低

温力学性能,低温材料受到广泛的关注;20世纪70年代以后,低温材料成为美国航天材料谱系中一类重要的特殊材料。1990年开始,我国也开展了低温材料的系统研究。目前,国内外对低温金属材料的研究主要集中在铝合金、钢、钛合金等常见结构材料,对于复合材料的研究主要集中于树脂基复合材料,对金属基复合材料的研究还很少。工程材料尤其是金属材料在低温下强度会提高,但是塑性和韧性往往会下降。不同材料其韧脆转变特性不同,例如铁素体钢在低温下强度会有明显提高,但其塑性韧性会明显下降;而铝合金被证实在极低的温度下也不会发生韧脆转变,相反还存在强韧性同步提高的“双增效应”。目前,这几类材料在低温和超低温极端服役条件下的性能与机理还需要开展大量的探究^[4]。本文综述常见结构材料的低温下力学性能、强韧化机理,并对其应用进行展望。

1 低温钢

1.1 低温钢的种类

钢是应用最广泛的金属材料之一。在低温环境下,一些钢的力学性能与常温环境下有所不同,主要表现为韧性降低、材料变脆。随着钢在低温应用领域的不断扩展,不同种类新型高性能钢的低温性能及其韧脆转变机理研究受到越来越多的重视^[5-6]。

纯铁的晶体结构为体心立方,而钢的晶体结构随成分而有所不同,低温钢有面心立方结构的奥氏体钢和体心立方结构的铁素体钢。面心立方结构的奥氏体钢一般具有较高的强度及塑性,低温下不发生韧脆转变,所以奥氏体钢大量应用于低温环境。奥氏体低温钢一般分为三个体系^[7]:(1) Fe-Cr-Ni系低温钢(例如304奥氏体不锈钢),这种钢低温韧性、耐腐蚀性和工艺性均较好,已广泛应用于各种深冷(约-150℃)条件;(2) Fe-Cr-Ni-Mn和Fe-Cr-Ni-Mn-N系低温钢(锰、氮置换部分镍来稳定奥氏体),氮起到强化、韧化、降低磁导率和稳定奥氏体组织等作用,适用于用作低温无磁钢;(3) Fe-Mn-Al系低温钢,这是我国研制的为节约铬、镍资源的新型无磁奥氏体钢,可部分代替铬镍奥氏体钢,应用于-196℃以下的超低温区,但这种钢的耐蚀能力仍有待进一步提高。

体心立方结构的铁素体钢一般具有较高的强度、硬度和耐磨性,但具有明显的低温韧脆转变现象,因此不适用超低温(低于-196℃)环境;若加入

Mn、Ni等元素降低其韧脆转变温度,可以使其具备更低温度应用的潜力。铁素体低温钢一般分为三个体系:(1)低碳锰钢(C 0.05%(质量分数,下同)~0.28%, Mn 0.6%~2%),两者含量比例约为1:10;同时加入少量铝、铌、钛、钒等元素以细化晶粒),最低使用温度-60℃左右;(2)低合金钢,最低使用温度可达-110℃;(3)中、高合金钢(Ni含量5%~36%,常见的有6%Ni钢、9%Ni钢、36%Ni钢),高镍钢(36%Ni)的使用温度可低至-196℃。

1.2 低温钢的力学性能

通常情况下随着温度降低,低温钢的强度升高而伸长率下降。表1^[8-14]中总结了几类奥氏体钢以及铁素体钢在低温下的拉伸力学性能。由表1可以发现,奥氏体钢和铁素体钢的低温强度较室温都有一定程度的增加,并且强度增加的幅度与温度关系密切,具体表现为:(1)相较于低碳钢和低合金钢,奥氏体钢及高合金铁素体钢的低温强度增加幅度更为显著;(2)温度越低,所有种类钢的强度增加幅度越大,尤其是温度低于-196℃以后,钢的强度呈指数增加。在低温下,部分钢的塑性略有下降,而一些钢的塑性则略有提高,但在温度低于-253℃后所有钢的塑性剧烈降低,说明在极低温下发生了韧脆转变现象。

许立雄^[15]研究了双相Fe-Mn-Al低温钢的强韧化机理,发现在低温变形过程中,变形初期阶段以位错滑移为主要变形机制;随着变形量的增加,铁素体的变形仍以位错滑移为主,但奥氏体的变形以应变诱导孪晶为主;因此在低温变形时奥氏体组织中产生大量变形孪晶,并观察到大量位错塞积现象,表明变形孪晶对于位错运动具有阻碍作用,并且变形孪晶密度越大,对位错运动的阻碍效果也就越强,加工硬化率也越高。这种孪晶诱导塑性(twinning induced plasticity, TWIP)效应是奥氏体钢低温强度显著提高的主要原因^[16]。同时,低温下可以发生进一步的马氏体相变,残余奥氏体相转变为 α -马氏体相,生成的 α -马氏体相与形变孪晶共同作用产生的相变诱导塑性(transformation induced plasticity, TRIP)效应,也可以显著提高钢的加工硬化率以及均匀塑性变形能力,在大幅提高钢强度的同时保证其一定的塑性^[16]。

分析低温下钢的韧脆转变温度、确定其应用温度区间具有重要的意义。冲击实验是检验低温钢韧脆转变温度的重要方法,典型钢的实验结果如表2^[8-9, 12, 14-15, 17-18]所示。由表2可以看出,不同种类钢发生韧脆转变的温度以及冲击功下降程度具

表1 低温钢在室温和低温下的拉伸性能^[8-14]
Table 1 Room temperature and low-temperature tensile properties of low-temperature steels^[8-14]

Steel	$T/^\circ\text{C}$	σ_{b1}/MPa	$\delta_1/\%$	$T/^\circ\text{C}$	σ_{b2}/MPa	$\delta_2/\%$	Ref
Q235 (F)	25	491.3	26.5	-60	561.7	22.7	[8-9]
16Mnq (F)	25	616.0	25.0	-60	688.0	22.9	[8-9]
14MnNbq (F)	25	653.3	25.3	-60	721.0	23.3	[8-9]
1Cr18Ni9Ti	25	800.0	53.0	-196	1540.0	24.0	[10]
Fe-Cr-Mn-N	25	945.0	54.4	-100	1258.6	40.0	[11]
Fe-Mn-C	25	901.0	54.0	-163	1125.0	45.0	[12]
Fe-Mn-C-Al	25	795.4	75.0	-196	1340.4	67.6	[12]
Fe-Mn-Cr-N	25	668.0	68.0	-196	1365.0	62.0	[12]
Fe-18Cr-8Ni	27	>600.0	65.0	-253	>1700.0	>25.0	[13]
Fe-20Mn-4Al	25	660.0	58.0	-196	1196.5	77.4	[14]
Fe-27Mn-4Al	25	678.1	49.0	-196	1173.0	68.0	[14]

Note: F refers to Ferrite.

表2 低温钢在室温和低温下的冲击功^[8-9, 12, 14-15, 17-18]
Table 2 Room and low-temperature impact properties of low-temperature steels^[8-9, 12, 14-15, 17-18]

Steel	$T/^\circ\text{C}$	A_{k1}/J	$T/^\circ\text{C}$	A_{k2}/J	Ref
Q460 (F)	25	58	-60	22	[8-9]
Q960 (F)	25	81	-60	28	[8-9]
25Cr2Ni4MoV (F)	-50	236	-160	85	[18]
Fe-Mn-C	25	290	-163	150	[12]
Fe-Mn-C-Al	25	253	-196	149	[12]
Fe-Mn-Cr-N	25	234	-196	128	[12]
Fe-Cr-Ni-Mo	25	150	-120	70	[17]
Fe-20Mn-4Al	25	150	-196	110	[14]
Fe-27Mn-4Al	25	320	-196	180	[14]
Fe-Mn-Al	25	207	-196	102	[15]

Note: F refers to Ferrite.

有明显差别,其中铁素体钢韧脆转变温度相对较高,其韧性相较于奥氏体钢本身就较低,在低温下脆化现象明显(<100 J),因此难以应用于超低温环境中。体心立方晶体结构的铁素体钢由于晶面原子少,对温度较为敏感,存在明显的低温韧脆转变温度。王元清等^[9]对 Q235、Q460、Q960 碳钢进行低温冲击韧性实验,基于 Boltzmann 函数和冲击功随温度变化曲线,确定碳钢的低温韧脆转变温度一般集中在-10~-30 °C 之间,低于该温度时钢材的韧性会有大幅度的下降,铁素体合金钢其韧脆转变

温度与合金元素含量有关,适当提高合金元素含量有利于降低铁素体钢的韧脆转变温度,提高其低温应用范围;面心立方奥氏体钢其晶体各面存在一个 Fe 原子,对温度不敏感,在低温下能够保持较好的韧性,虽然也存在一定程度的韧脆转变现象,但并不明显,通常不研究其韧脆转变温度^[7],其在低温下依然保有一定的韧性(>100 J),可以应用于低温环境中。

钢的低温脆性严重影响正常安全服役,因此低温脆性转变机理成为研究热点。目前关于低温脆性的产生主要有两种机制,一是晶格位错机制,温度降低时大量溶质原子在位错处偏聚形成柯氏气团、产生位错钉扎效应,表现为位错难以运动导致强度上升,此外裂纹容易萌生和扩展造成低温脆断现象;二是解理断裂机制,低碳钢低温下常发生解理断裂,解理面的表面能低,呈现出明显的韧脆转变现象,因此低温断裂伸长率有时远低于室温伸长率^[19-20]。

1.3 低温钢的应用及展望

目前低温钢已在国内外低温领域大量应用,除了较为常见的奥氏体不锈钢以外,比较有代表性的是富 Ni 钢种以及高锰奥氏体低温钢。一般来说,随着 Ni 含量的升高其应用温度也更低。表 3^[7]为不同质量分数 Ni 低温钢的应用温度及冲击功。应用较多的为低合金 Ni 系钢(Ni 为 0.5%~2.3%)、中高合金 Ni 系钢(Ni 为 3%、5%、9% 等)。然而 Ni 是较为宝贵的资源,采用与 Ni 元素化学物理特

表 3 国内外应用的低温 Ni 钢、高锰奥氏体钢及其不同低温下的冲击功^[7]

Steel	Country	T/°C	A _k /J
09MnNiDR (F)	China	-70	≥60
08Ni3DR (F)	China	-100	≥60
06Ni9DR (F)	China	-196	≥100
15MnNiDR	China	-45	≥60
45Mn24Cr4CuDR	China	-196	≥80
SL5N590 (F)	Japan	-130	≥34
SL5N440 (F)	Japan	-110	≥17
X12Ni5 (F)	Europe	-120	≥27
12Ni14 (F)	Europe	-100	≥40

Note: DR refers to steel used for low-temperature containers.

性相近的 Mn 元素替代 Ni 元素作为奥氏体化元素看降低成本,我国研发出了高锰奥氏体低温钢,具有代表性的牌号为 45Mn24Cr4CuDR,已经显示出广阔的应用前景。我国目前常见的低温钢应用温度区间涵盖-40~-196 °C,已经在船舶、石油、天然气、化工等领域得到广泛应用。图 1 为我国南极科考站以及超大型液化气运输船,其中应用了大量低温钢,为低温钢在我国后续重大工程中的应用提供了大量重要的参考数据。

总结低温钢的力学性能、微观机理以及应用情况,结果表明,面心立方奥氏体钢低温性能良好,其低温良好的强度和塑性可用位错与孪生交互作用理论(TWIP 效应和 TRIP 效应)进行解释^[16],体心立方铁素体钢低温下发生韧脆转变、韧性下降显著,限制其低温下的应用,其韧脆转变可用柯氏气团钉扎位错机制和部分低碳钢的解理断裂机制进行解释;后续研究中可以针对固溶元素、细化晶粒、相变等方法降低其转变温度,提高强度、韧性。此外,面心立方奥氏体钢低温性能较好,但在超低温环境下塑韧性仍然会发生降低,随着深空探测等超低温应用领域的发展(例如嫦娥七号和八号月球永久阴影区采样温度达到-233 °C),超低温钢的研发势在必行。低温钢相较于其他金属材料,其强度和塑性较高,阻碍其应用的主要问题在于低温下存在明显脆化现象,尤其是碳钢和低合金钢,韧脆转变温度较高,一定程度上限制其应用。基于前期的研究,从强度、塑性、韧性、应用温度等指标可以看出,低温钢已经能满足大部分低温环境中的应用。因此,在提高相关制造工艺和技术的基础上,后续研究可以关注通过加入奥氏体化元素 Mn、N 等途径进一步降低其韧脆转变温度、提高其超低温性能的手段,在保证生产成本的同时实现力学性的提升,研发出我国自主可控的超低温钢并实现在重大工程领域的应用。

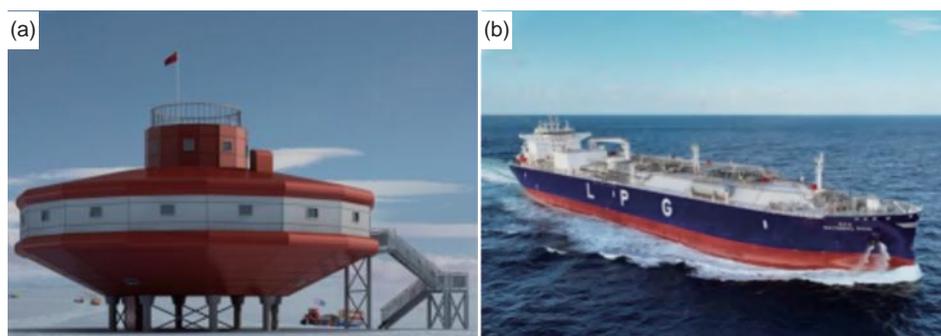


图 1 我国低温钢的典型应用 (a)南极科考站(泰山站);(b)超大型液化气运输船(VLGC)

Fig. 1 Typical applications of low-temperature steel in China (a) antarctic scientific research station(Mount Taishan Station); (b)very large gas carrier(VLGC)

2 低温钛合金

2.1 低温钛合金的种类

钛合金具有密度小、比强度高、耐腐蚀性强、耐高温等特点,适合作为低温材料应用于航空、航天、海洋及超导等领域^[21]。低温下钛合金的塑性和韧性会发生一定程度的下降,具有明显的低温韧

脆转变现象。间隙元素如 C、H、O 以及置换元素 Al^[22-23] 会显著减小钛合金的低温塑性,对低温性能影响较大。因此目前研发的低温钛合金均需要控制这些间隙或置换元素的含量,以实现保塑增强。

钛合金可分为 α 钛合金、 β 钛合金和 $\alpha+\beta$ 钛合金(含近 α 钛合金)。其中,密排六方结构的 α 钛合

金的韧脆转变温度普遍很低,且在低温下具有良好的塑性;而体心立方结构的 β 钛合金的韧脆转变温度较高,随着温度降低,塑韧性降低,一般不能在低温下使用^[24]。目前常用的低温钛合金都属于 α 钛合金或 $\alpha+\beta$ 钛合金。低温 α 钛合金的最常见牌号是 Ti-5Al-2.5Sn ELI(extra low interstitial,即超低C、H、O间隙元素含量),通过控制极低的间隙元素含量从而改善低温性能,可在低至-253℃的低温下使用; $\alpha+\beta$ 钛合金常见牌号为 Ti-6Al-4V ELI、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-3Al-2.5V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si等,最常用的 Ti-6Al-4V ELI钛合金可以在-250℃左右的超低温下使用^[25]。

2.2 低温钛合金的力学性能

钛合金的密度不到钢的二分之一,在低温下其屈服强度更高,为不锈钢的三倍。作为轻质高强度材料非常适合作为低温材料应用于一些低温下关键承载的构件。表4^[26-29]为不同牌号钛合金在低温下的力学性能,主要包括具有代表性的 α 钛合金和 $\alpha+\beta$ 钛合金。表4中所有钛合金在低温下的强度均有显著的提高,且 $\alpha+\beta$ 钛合金相较于 α 钛合金强度提高幅度更大;然而低温下表4中所有钛合金的

表4 常见钛合金的室温和低温力学性能^[26-29]

Table 4 Room and low temperature mechanical properties of common titanium alloys^[26-29]

Titanium alloy	$T/^\circ\text{C}$	σ_b/MPa	σ_s/MPa	$\delta/\%$
Ti-5Al-2.5Sn (α , rolled sheet)	25	850	795	16
	-253	1700	1590	7
Ti-5Al-2.5Sn (α) ELI	20	760	710	17
	-253	1540	1440	15
Ti-8Al-1Mo-1V ($\alpha+\beta$)	20	1030	970	16
	-253	1750	1620	2.4
Ti-2Al-2.5Zr ($\alpha+\beta$)	20	530	430	≥ 20
	-253	923.5	795.8	≥ 38
Ti-3Al-2.5Zr ($\alpha+\beta$)	20	580	480	34
	-253	1190	—	13
CT77 ($\alpha+\beta$)	20	≥ 950	≥ 850	≥ 16
	-253	≥ 1400	≥ 1300	≥ 14
Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$, rolled sheet)	20	960	890	12
	-253	1770	1700	4
Ti-6Al-4V ELI ($\alpha+\beta$, forged billet)	20	970	915	14
	-253	1650	1570	11

Note: ELI refers to "extra low interstitial"

伸长率有着不同程度的下降。与普通钛合金相比,具有超低间隙元素(ELI)的钛合金在低温下依旧能够保有较高的伸长率,显示出间隙元素控制对钛合金低温塑性的显著影响。

Sun等^[30]研究 α 钛合金TA7 ELI(Ti-5Al-2.5Sn)在低温下的变形机制,该合金是通过减少C、H、O等间隙元素含量,改善TA7合金低温塑性不足的缺点。该合金在20℃下拉伸时具有光滑的应力-应变曲线;而在液氮(-196℃)温度下拉伸时应力-应变曲线出现锯齿状特征,同时合金的强度显著升高,如图2(a-1)所示。张忠等^[31]研究了TA7 ELI(Ti-5Al-2.5Sn)合金在-253℃下的低温拉伸性能,发现拉伸过程中试样不同位置出现了多处颈缩现象,并观察到颈缩区出现大量的变形孪晶;这表明低温条件下颈缩区的应力集中会诱发金属的孪生变形。研究表明, α 钛合金低温强化行为以及拉伸曲线出现的锯齿特征源于变形机制的转变:锯齿形的应力上升阶段是由于位错滑移受阻、应力集中导致;应力下降是由于变形过程中的绝热温升引起位错坍塌、伴随着孪生现象导致(图2(a-2))。因此拉伸时应力-应变曲线锯齿的形成源于变形机制从室温下单一的位错滑移、转变为低温下的位错滑移与孪晶耦合作用的结果;同时,这种位错滑移与孪生耦合作用还起到了低温强化效果^[32-33]。

Singh等^[34]研究了典型 $\alpha+\beta$ 钛合金TC4 ELI(Ti-6Al-4V)拉伸过程的锯齿现象(图2(b-1)),认为孪晶(图2(b-2))是该合金低温下主要的变形机制,锯齿的形成也可以归纳为软化与硬化的交替作用,即低温下滑移受阻、应力(曲线)上升;形变过程绝热温升导致位错分解、应力(曲线)又下降,因此锯齿的形成是绝热过程导致的局部软化与加工硬化共同作用的结果。Ambard等^[35]发现TC4(Ti-6Al-4V)合金低温变形机制与 α 相的形态有关,当 α 相为球状时滑移面主要是棱柱系统,仅观察到少量基面滑移系统;当 α 相为板条状时则主要为基面滑移,并且在低温变形下没有观察到孪晶,主要变形机制为位错滑移。这种差异是由不同含量的间隙元素造成的,合金中的间隙元素可以抑制孪生过程,若间隙元素高则孪晶为低温下主要的变形机制^[36]。

2.3 低温钛合金的应用及展望

在低温钛合金的应用与开发方面,苏联为降低钛合金中Al元素的含量开发了不含Al的AT2系列合金^[37];美国在阿波罗计划任务期间开发出Ti-5Al-2.5Sn ELI、Ti-6Al-4V ELI和Ti-8Al-1Mo-1V等

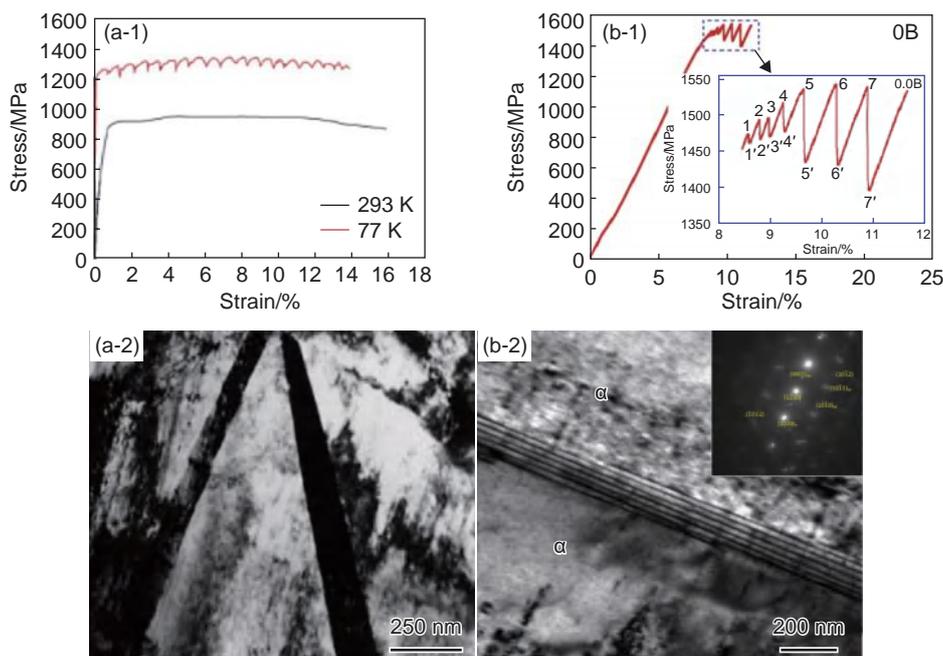


图2 TA7 ELI与TC4 ELI合金在 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下的拉伸应力-应变曲线与变形区的孪晶形态^[30-34]
(a)TA7 ELI; (b)TC4 ELI; (1)拉伸应力-应变曲线; (2)拉伸后的孪晶形态

Fig. 2 Tensile stress-strain curves and twin morphology of TA7 ELI and TC4 ELI alloys at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[30-34]
(a)TA7 ELI; (b)TC4 ELI; (1)tensile stress-strain curve; (2)twin morphology after tensile test

钛合金, 现在仍处于世界先进水平^[38]; 日本则在美国研究的合金基础上, 设计开发出了新型低温钛合金LT700, 并具有优异的强度与韧性^[39]。

国内低温钛合金的发展稍晚于美、俄、日等国家。西北有色金属研究院开发了Ti-2Al-2.5Zr、Ti-3Al-2.5Zr和CT20等钛合金^[40], 其中CT20能够在 $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温条件下使用, 可应用于火箭的低温燃料发动机管路系统; 同时, 间隙元素对CT20钛合金的影响得到了系统研究, 已经开发出CT77等低温钛合金, 低温性能进一步提高(表4)。目前, 低温钛合金在国内外的应用主要集中在航天航空与国防领域, 民用仍然较少, 应用成本高是制约低温钛合金民用的主要因素。降低材料成本、改善其成型工艺是国内外低温钛合金技术的主要发展方向。

钛合金相较于钢, 其低温屈服强度更高, 比钢更轻; 并且在与铝合金塑性相差无几的情况下, 低温强度可以达到铝的几倍之多, 并且没有明显的韧脆转变边界, 可以作为理想的航空航天低温应用材料, 但由于其价格昂贵限制了其应用范围。目前国内外常用的低温钛合金主要有 α 钛合金及 $\alpha+\beta$ 钛合金。相较于 α 钛合金, $\alpha+\beta$ 钛合金强塑性匹配更好。因此当前钛合金研究的一种思路是增加两相钛合金中 β 相的含量。提高钛合金低温性能的主要途径是调控间隙元素(C、H、O)和置换元素(Al)的含量, 其中降低间隙元素(C、H、O)含量可以显

著提高钛合金的低温塑性, 而提高Al元素的含量提高钛合金的低温强度, 如何平衡各类元素含量是当前的研究重点之一。此外, 制造工艺也应该得到重视, 目前较为前沿的粉末冶金技术以及增材制造较传统锻造、热成形有着显著的优势, 开发出成本更低, 工艺更简单的钛合金对其低温应用有较大影响。最后, 提高 $\alpha+\beta$ 钛合金中 β 稳定元素(Mo、V、Mn)的种类与含量, 有利于同步提高钛合金的低温强度和塑性, 同时保证其良好的成形性能。

3 低温铝合金

3.1 低温铝合金的种类

铝合金具有密度低、韧性好及强度高特点, 已经成为用量仅次于钢的金属材料。面心立方结构的铝合金具有较好的低温性能, 且没有韧脆转变现象, 因此铝合金在低温领域应用广泛。铝合金的种类多样, 分为1~9个系别, 每系的铝合金元素种类和含量、力学性能与应用领域都有所不同。近年来, 针对空间低温应用环境, 铝合金低温性能的研究受到越来越多的重视。其中, 2系(Al-Cu)、3系(Al-Mn)、5系(Al-Mg)、6系(Al-Mg-Si)、7系(Al-Zn-Mg)等铝合金在低温下具有较高的强度、塑性以及韧性, 综合性能最佳, 可以应用于航空航天、电子器件、极地科考等领域^[41]。

3.2 低温铝合金的力学性能

铝合金在低温下会出现伸长率与加工硬化率同时增加的情况,称为“双增效应”,因此表现出优异的低温性能,常见铝合金的室温和低温力学性能如表5所示^[3, 42-49]。由表5可以看出,铝合金在低温下强度和塑性与常温相比都有不同程度的提高,并且提高幅度与合金的热处理方式有关。温度

从25℃降低至-196℃,未经热处理或退火态铝合金的塑性显著提高,而强化热处理态铝合金的强度显著提高。例如Al-Cu-Li(O)合金的伸长率从室温下的12.8%增加到-196℃下的27.2%,提高了112.5%;而AA2219(T6)以及Al-Cu-Mn(W)合金的抗拉强度在-196℃下,相较于室温分别提高了26.5%和32.2%。

表5 常见铝合金的室温和低温力学性能^[3,42-49]
Table 5 Room and low temperature mechanical properties of aluminum alloys^[3, 42-49]

Aluminum alloy	T/°C	σ_{b1} /MPa	δ_1 /%	T/°C	σ_{b2} /MPa	δ_2 /%	Ref
Al-Cu-Li (T8)	25	589.9	10.1	-196	729.8	11.4	[3]
Al-Cu-Li (O)	25	211.7	12.8	-196	328.8	27.2	[3]
AA2219 (Al-Cu, T6)	25	381.0	25.6	-160	482.0	29.0	[42]
2024 (Al-Cu, O)	25	182.3	22.7	-196	287.4	33.6	[43]
Al-Cu-Mn	25	147.0	23.6	-196	254.0	39.2	[44]
Al-Cu-Mn (W)	25	304.8	<30	-196	413.0	34.2	[45]
Al-4.5Mg-0.4Mn	25	288.0	24.0	-196	428.0	42.0	[46]
Al-1.2Si-0.4Mg	25	226.0	24.0	-196	335.0	36.0	[46]
5083 (Al-Mg, O)	25	323.4	19.0	-268.8	557.1	32.0	[49]
5083 (Al-Mg, H113)	25	335.5	14.0	-268.8	591.6	29.0	[49]
6061 (Al-Mg-Si, T6)	25	228.2	19.2	-120	248.3	24.9	[47]
7075 (Al-Zn, W)	25	343.7	<25	-196	437.9	>25	[48]

Note: T6 and T8 refer to solution heat treatment; O refers to annealed state; H113 refers to work hardening state; W refers to solid solution treated state.

当铝合金处于退火态(O态)时,铝合金表现出尤其显著的低温“双增效应”(表5),如Al-Cu-Li(O)以及2024(O)合金在-196℃下的抗拉强度较室温分别提高了55.3%和57.6%,同时伸长率分别提高了112.5%和48.1%;张劲等^[3]研究不同热处理工艺下的Al-Cu-Li合金的低温性能及变形机制,发现-196℃低温下O态铝合金中有更多的晶粒参与了变形,形态由变形前的柱状晶变为变形后的等轴状晶,如图3所示,EBSD取向图中不同取向由不同颜色表示,O态合金在298K下变形的微观组织晶粒内部取向差较小,77K下变形的O态合金晶粒内部取向差增大,说明77K下O态合金的晶粒更多地参与变形,变形过程更加均匀,表现为低温塑性显著提高。而固溶时效态(T8态)的铝合金伸长率增幅较小,这是由于T8态铝合金含有大量析出相导致的:析出相钉扎了晶内位错结构,导致合金的变形集中在晶界处,晶内难以变形。这使得T8态铝合金在低温下塑性提高的幅度较为有限。

刘伟等^[48]研究了晶粒尺寸对铝合金低温性能的影响,发现在几微米到几十微米的粗晶-超细晶区,强度与塑性的提高幅度存在一定差异:当晶粒为20.8μm的粗晶时,其低温强度与塑性的增幅均最大;当晶粒尺寸为3.2μm的超细晶时,其室温强度虽为三种晶粒(20.8、8.8、3.2μm)尺寸中最高的,但其强塑性增幅最低;在晶粒尺寸为8.8μm的细晶时,在室温保有一定强度塑性的同时,还能在低温下保证优异的强塑性。因此晶粒尺寸控制对铝合金低温性能调控具有重要的作用。

Gruber等^[46]和Wang等^[43]研究低温下铝合金的“双增效应”机理,将铝合金低温下伸长率与加工硬化率的提高归结为动态回复过程受到抑制。铝合金在高温和常温塑性变形过程中,位错容易发生相消和重排行为;而在低温下,铝合金层错能降低,动态回复率降低,因此低温下铝合金变形过程可以保持高的位错密度,同时加工硬化率提升导致变形过程更加均匀,使得铝合金的伸长率、加

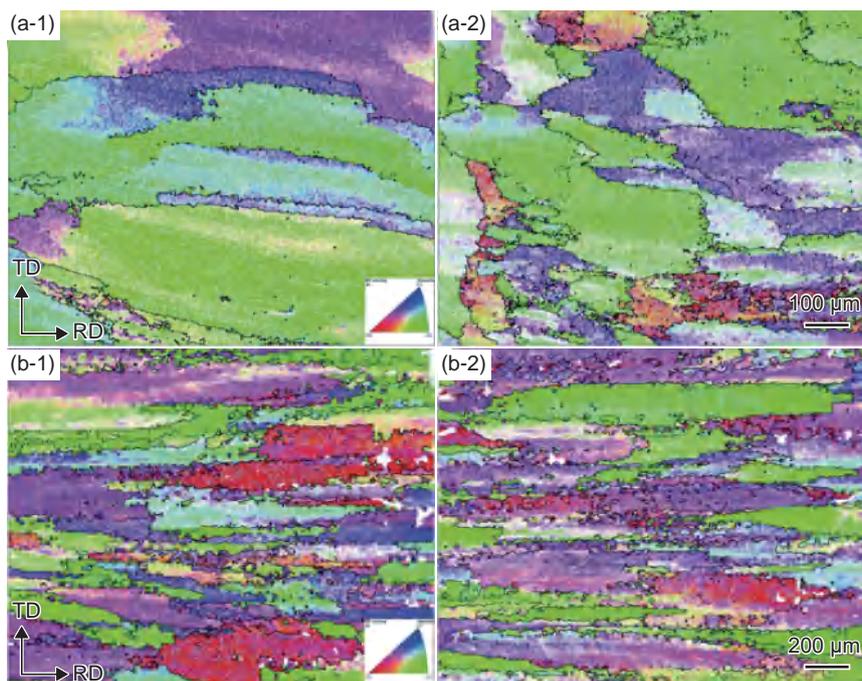


图3 退火(O)态和固溶时效(T8)态 Al-Cu-Li 合金在 25 °C 及-196 °C 拉伸后的 EBSD 晶粒取向图^[3]
(a)O 态; (b)T8 态; (1)25 °C; (2)-196 °C

Fig. 3 EBSD grain orientation maps of O- and T8-state Al-Cu-Li alloys after tensile test at 25 °C and -196 °C^[3]
(a)O-state; (b)T8-state; (1)25 °C; (2)-196 °C

工硬化率同步提高, 出现低温下的“双增效应”。

3.3 低温铝合金的应用及展望

国内外对于铝合金的低温性能的研究是近二十年才逐渐兴起, 实验数据不断丰富^[47], 促进了铝合金在低温领域越来越广泛的应用^[50]。目前应用的低温铝合金主要有 Al-4.5Mg(5083)、Al-Zn-Mg-Cu、Al-Cu(2219)和 Al-Li 等合金。Schneider^[51] 等对航空航天常用的 EN AW-1050、EN AW-5182、EN AW-6016、EN AW-7021 等铝合金在 -196~25 °C 温度下开展了系列力学性能实验, 发现低温下上述铝合金的强度和塑性均得到提升, 适合于低温应用。

由于低温下研究手段受限, 铝合金的低温研究目前还集中在单向拉压性能、材料制备、组织等方面, 还需要关注其服役性能、晶粒尺寸、热处理方法以及复杂加载下的低温实验研究。目前低温铝合金的应用主要面向航空、航天、国防等领域, 随着液化天然气(LNG)储罐、航天火箭燃料储箱等重大应用需求对轻质、高性能低温材料的要求越来越高, 低温铝合金能够在更广泛的领域中得到拓展应用。

与室温下塑性低、高温下加工软化现象不同, 铝合金低温下表现出伸长率和加工硬化指数同步提高的“双增效应”, 这源于动态回复抑制现象,

研究发现, 适中的晶粒尺寸对铝合金的“双增效应”增幅也具有较大的影响。低温下强度、塑性的同时提高是铝合金较其他金属的优势之处, 大部分金属材料低温下强度提高, 但塑性下降, 因此, 如何增强铝合金低温下“双增效应”的优势是后续研究应用中的重点。此外, 热处理工艺对铝合金的低温性能具有较大的影响, 探索不同热处理后的低温性能以及将不同热处理方式与低温服役要求相结合更有利于铝合金的低温应用。铝合金作为低温下少有的强度、塑性都有明显提高并且没有明显脆转变界限的金属材料, 在低温领域具有较为广阔的应用前景。

4 低温铝基复合材料

随着航空航天等技术的发展, 单一合金材料已经不能满足性能需求, 复合材料应运而生。复合材料是以金属、陶瓷或树脂为基体, 以颗粒、短纤维、长纤维等为增强体通过复合而制得的新材料, 具有高比强度、高比模量、低热膨胀系数、耐高温等优良性能^[52-54]。目前国内外对于金属基复合材料低温性能的研究仍较少, 主要集中在对于铝基复合材料低温性能的研究。目前常见低温铝基复合材料的低温力学性能如表 6^[55-58] 所示。

表6 常见铝基复合材料的室温和低温力学性能^[55-58]
Table 6 Room and low temperature mechanical properties of aluminum matrix composites(AMCs)^[55-58]

AMCs	T/°C	σ_b /MPa	δ /%	Ref
5%B ₄ C/6061Al	25	388.7	12.0	[55]
	-196	490.4	15.8	
SiC/Al	25	289.1 (σ_{bb})	7.5 (α_k)	[56]
	-196	353.5 (σ_{bb})	9.3 (α_k)	
15%B ₄ C/6061Al (Al-Mg-Si)	25	350.0	0.5	[57]
	-75	404.0	1.2	
15%B ₄ C/7075Al (Al-Zn)	25	322.0	6.0	[57]
	-100	350.0	8.4	
8.2%AlN/Al	25	251.0	13.6	[58]
	-196	469.0	7.1	
8.2%AlN/Al-1Mg	25	317.0	9.7	[58]
	-196	519.0	5.6	
8.2%AlN/Al-5Mg	25	485.0	7.6	[58]
	-196	611.0	5.7	

与铝合金相似,铝基复合材料低温下同样表现出一定的强化和韧化现象。从表6可以看出,铝基复合材料在低温下的强度提高,伸长率在大部分情况下也都提高。通过研究不同Mg含量的8.2%(质量分数)AlN_p/Al-Mg复合材料的低温性能^[58],发现伸长率的变化与增强相的含量及界面结合状态有关;低温下观察到AlN颗粒断裂的数目明显增多,表明铝合金基体在低温下得到强化,将更高的载荷从基体传递给颗粒,表现出低温强化现象。另一方面,由于增强体与基体的热膨胀系数具有一定差异,其界面处变形不协调,导致在界面处形成高密度位错,表现出强度增加但塑性下降的现象,此外低温下增强相颗粒与基体热膨胀不匹配引起的残余应力也与低温下断裂韧度的增强有着密不可分的关系^[56]。

Sun等^[58]的研究还发现复合材料加工硬化行为与低温下位错的分布和存储密度紧密相关,即在-196℃下的变形过程中,高位错密度更容易被存储,这也是低温强化的原因之一;此外,与铝合金相似,复合材料在-196℃下变形过程中,动态回复受到明显抑制、变形更加均匀,减少了局部剪切现象的发生,也有助于提高复合材料的塑性和韧性。Liu等^[56]制备了碳化硅颗粒增强铝基复合材料,研究其在低温下的强韧化机理,发现随着温度降低,

XRD没有检测到新的衍射峰,代表在低温下复合材料组元没有发生相变,而强度和塑性均有一定程度的提高,这也证实了在超低温下,合金及其复合材料的性能具有一定的相似性。Gao等^[59]研究了B₄C_p/6061Al复合材料的低温力学性能,发现在低温下的断裂机制与室温类似(图4),断裂方式主要包括基体的韧性断裂、颗粒脆性断裂以及界面脱粘。在缺口附近,发现断裂的B₄C颗粒的界面脱粘现象,且-196℃温度下断裂颗粒的比例有所增加,这是由于基体在低温下得到强化,允许承载更高载荷的原因,如图4(a)和(b)所示。此外,在断裂表面观察到断裂的B₄C颗粒以及基体的二次断裂现象,如图4(c)和(d)所示。这证实了一旦部分颗粒从基体上脱粘或破裂,余下的区域不足以抵抗变形,导致裂纹快速扩展。

综上所述,铝基复合材料低温下的强韧化机理主要与增强相与基体的界面结合情况、增强相与基体的变形协调能力以及动态回复过程等有关^[60],本质上受位错的增殖、存储和回复行为影响^[61];低温下动态回复受到抑制有利于复合材料实现塑性和韧性的提高。铝基复合材料在低温下具有铝合金相似的低温优势,且其模量和强度较铝合金要更高,在“模量设计、强度校核”的深空探测领域具有更加广阔的应用前景。铝基复合材料低温断裂还与界面结合强度有关,因此制备出界面结合更强的铝基复合材料,是其低温应用的主要思路之一。此外增强相与合金元素也是影响铝基复合材料低温性能较为关键的因素,可以通过原位自成一合金化等手段进一步优化制备工艺以提高其低温性能。目前铝基复合材料在低温领域的应用还处于探索阶段,但利用深冷处理提高合金及其复合材料的力学性能和成型能力,已经受到国内外广泛的关注^[62-64]。总的来说,铝基复合材料低温性能的研究还处于初始阶段,一些现象与机理解释的并不完全清晰,需要开展更多的理论和实验研究。

5 低温树脂基复合材料

5.1 低温树脂基复合材料的基体与增强体

树脂基复合材料是由有机聚合物作为基体、高性能纤维作为增强体的纤维增强复合材料。低温领域应用的树脂基复合材料主要有两大类:热塑性树脂和热固性树脂。研究发现,热塑性树脂在低温下性能不佳,在低温下的应用具有一定的局限性。而热固性树脂(如环氧树脂)力学性能好且能适应

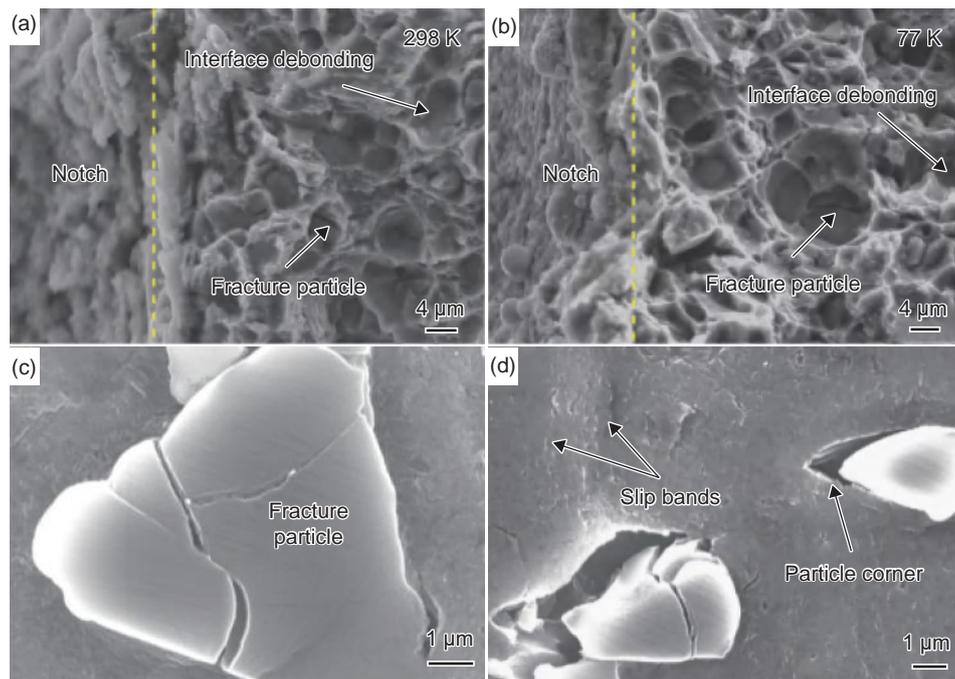


图 4 $B_4Cp/6061Al$ 复合材料室温(25 °C)和低温(-196 °C)拉伸断口形貌^[59] (a)25 °C 拉伸断口; (b)-196 °C 拉伸断口; (c)-196 °C 颗粒破碎现象; (d)-196 °C 界面脱粘现象;

Fig. 4 Fracture morphologies of $B_4Cp/6061Al$ composite at 25 °C and -196 °C^[59] (a)tensile fracture at 25 °C; (b)tensile fracture at -196 °C; (c)particle fracture at -196 °C; (d)interfacial debonding at -196 °C;

低温环境, 比较适合低温应用, 表 7 总结了一些常用树脂在低温下的力学性能^[65-66]。

树脂基复合材料的增强相大多为纤维等材料, 如碳纤维、玻璃纤维、氧化铝纤维等。碳纤维由有机纤维经过相转变而制成, 其性能优异、质轻且比强度大、模量高、稳定性高, 具有比钢强、比铝轻的特性。玻璃纤维增强复合材料具有强度高、质量轻、高比强度、高比模量、耐化学品腐蚀性等优点。这两种纤维是目前低温下较为常用的增强纤维, 其他纤维还有氧化铝纤维、Kevlar 纤维等, 上述纤维的性能如表 8^[65-66] 所示。

5.2 低温树脂基复合材料的力学性能

树脂基复合材料的低温性能主要取决于树脂基体的性能以及增强纤维的性能, 具有代表性的树脂基复合材料低温性能如表 9 所示^[67-70]。从表 9 中可以看出, 聚合物基体随着温度的降低, 强度和模量升高, 但塑性降低。提升树脂基复合材料的低温性能, 需要关注三方面问题: (1) 垂直纤维方向(横向)的力学性能与纤维增强关系较弱, 其强度、模量主要取决于树脂基体的自身性能; (2) 平行纤维方向(纵向)力学性能除了取决于纤维的性能外, 还与树脂基体本身的低温剪切性能相关; (3) 低温

表 7 常用树脂在低温下的力学性能^[65-66]
Table 7 Low temperature performance of commonly used resins^[65-66]

Resin	Density/ ($g \cdot cm^{-3}$)	$T/^\circ C$	σ_b/MPa	E/GPa	$\delta/\%$
Epoxy resin	1.2-1.3	25	55-130	2.75-4.15	2-2.5
		-196	160	6-8	4.0
Poly-ether-ether-ketone (PEEK)	1.27	25	105	3	60
		-196	156	5	5.5
Poly-ether-imide (PEI)	1.3-1.32	25	100	3.2	50
		-196	192	6.1	5.4
Poly-carbonate (PC)	1.2	25	100	3	55
		-196	160	5	8.0

表8 常用增强纤维的密度和力学性能^[65-66]
Table 8 Density and mechanical properties of reinforcing fibers^[65-66]

Fiber	Density/ (g · cm ⁻³)	σ_b /MPa	E/GPa	δ /%
Carbon fiber	1.47-1.83	2-8	300-900	0-2
Kevlar fiber	1.45	3-4	130-180	2-3
E glass fiber	2.5	3.45	73	3-5
S glass fiber	2.49	4.6	86	3-5
Al ₂ O ₃ fiber	3.2	2-3	200-350	<1

表9 典型树脂基复合材料在室温和低温下的力学性能^[67-70]
Table 9 Room and low temperature mechanical properties of typical resin matrix composites^[67-70]

Resin matrix composite	T/°C	Transverse σ_b /MPa	Longitudinal σ_b /MPa	Transverse E/GPa	Longitudinal E/GPa	Ref
Carbon fiber/epoxy	23	<30	2249.3	<9	<120	[67]
	-196	>45	2253.7	>12	>160	
Kevlar/epoxy	23	—	1400	—	80	[68]
	-196	—	1400	—	100	
Carbon fiber/MBI	25	58.3	>1900	10.8	—	[69]
	-130	48.1	<1500	13.4	—	
Glass fiber/epoxy	25	—	428.1	—	14.9	[70]
	-60	—	438.2	—	15.7	

下由于基体和增强纤维热膨胀系数的差异,其界面结合情况是影响树脂基复合材料力学性能的重要因素。

Yang等^[69]研究了碳纤维双马来酰亚胺树脂基复合材料的低温性能,发现横向与纵向拉伸时,低温下复合材料的强度均下降;然而横向与纵向的模量变化有所不同,复合材料的横向拉伸模量增加,而纵向模量几乎不变。原因在于在低温下,横向拉伸时承载为基体,高分子基体的分子链的自由运动受到限制,导致复合材料的横向拉伸模量增加;而纵向拉伸时承载材料为纤维,温度变化对其没有较大的影响,所以纵向模量几乎不变。

刘新等^[71]研究了低温下纤维增强树脂基复合材料在室温和低温下的力学性能,发现室温下拉伸时纤维强度利用率较高,而在低温下复合材料模量升高,但是由于无法使每根纤维发挥出其强度,纤维增强树脂基复合材料有时表现出低温下强度下降。上述模量和强度变化相关现象的解释是:一是树脂在低温下收缩量大,导致纤维和树脂间的界面结合力大幅提高,同时超低温也限制了树脂大分子链的运动,导致复合材料模量上升^[72];二是部分纤维断裂后,纤维间的基体内产生微裂纹,对复合材料的拉伸性能造成了一定影响,引起复合材料强度

的下降。

综上所述,树脂基复合材料在低温下强度普遍下降,模量有一定程度的提高,并且基体会展现出一定的脆性,因此高效利用低温下纤维的强度是提高复合材料低温性能的主要手段。近年纤维增强树脂基复合材料在低温下的应用逐渐受到关注,被应用于航天、航空领域先进结构件的制造,迫切需要改善其低温性能。可采用固化交联、嵌入柔性链等方法改善低温下分子链的韧性,因此对树脂基体进行必要的改性,优化树脂组分,特别是大力研发耐低温性相对较好的环氧树脂体系作为低温复合材料的基体,是树脂基复合材料低温性能研究领域的重要方向。

6 结束语

低温材料的出现契合了低温极端服役环境的重大需求,其系统研究已经有几十年的历史。目前,已经开发的低温材料仍不能满足越来越苛刻的超低温应用环境,并且随着应用领域的扩展,低温材料体系也亟需丰富完善。欲进一步提高低温材料性能、拓展应用领域,在结构材料低温强化机理研究方向,需要深入探究固溶元素、晶粒尺寸、

相变行为、变形机制、热处理、界面结合等参量对合金、树脂及其复合材料低温性能的影响规律,从而完善结构材料低温强韧化机理,指导高性能低温结构材料的研发;在低温结构材料智能设计方面,需要借助最新发展的数据技术,通过多尺度模拟实现组分的智能设计,结合最新材料基因技术,实现新体系低温材料组分的快速优化,改善以往炒菜式的研究方法,大幅度减小实验工作量;在材料绿色制造技术方面,需要结合高通量制备和表征技术,快速高效研发新型低温材料,以节省实验周期、降低研发成本,满足航天国防等领域产品小批量、多品种、个性化定制需求;在材料复合化方面,继续基于低温强韧化机理、利用多相有机复合途径,实现基体材料与增强材料的优势互补,特别是结合界面结构和性能的调控,获得轻质、高模量、高强韧高性能低温复合材料,满足工程领域极端低温环境对低温材料性能的综合要求。

参考文献:

- [1] 武湛君,陈铎,李世超,等.低温复合材料贮箱关键技术研究应用进展[J].航空制造技术,2021,64(11):14-23.
WU Z J, CHEN D, LI S C, et al. Advances in research and application of key technologies for cryogenic composite tanks[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(11): 14-23.
- [2] 王永青,郭东明,郭立杰,等.超低温加工技术的研究现状及发展趋势[J].上海航天,2020,37(3):1-21.
WANG Y Q, GUO D M, GUO L J, et al. Research status and development trend of cryogenic machining technology[J]. Aerospace Shanghai, 2020, 37(3): 1-21.
- [3] 张劲,祝春楠,易幼平,等. Al-Cu-Li 合金超低温变形行为和微观机制[J].中南大学学报(自然科学版),2022,53(7):2457-2466.
ZHANG J, ZHU C N, YI Y P, et al. Deformation behavior and micro mechanism of Al-Cu-Li alloy at cryogenic temperature[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(7): 2457-2466.
- [4] 吴英哲,赵钦宇,甘智华,等.材料低温力学性能测试技术研究进展[J].低温工程,2021(5):18-27.
WU Y Z, ZHAO Q Y, GAN Z H, et al. Advances in mechanical property testing at cryogenic temperature[J]. Cryogenics, 2021(5): 18-27.
- [5] 刘爽,顾祥林,黄庆华.超低温下钢筋力学性能的试验研究[J].建筑结构学报,2008,29(增刊1):47-51.
LIU S, GU X L, HUANG Q H. Experimental study on mechanical properties of steel bars at super-low temperature[J]. Journal of Building Structures, 2008, 29(Suppl 1): 47-51.
- [6] KAWASAKI T, NAKANISHI S, SAWAKI Y, et al. Fracture toughness and fatigue crack propagation in high strength steel from room temperature to $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ [J]. Engineering Fracture Mechanics, 1975, 7(3): 465-472.
- [7] 杨晓峰,班慧勇,陈宏,等.低温钢的机理及研发进展和展望[J].钢结构,2022,37(1):1-8.
YANG X F, BAN H Y, CHEN H, et al. The mechanism, research and development progress and prospects of low-temperature steel[J]. Steel Construction, 2022, 37(1): 1-8.
- [8] 王元清,武延民,石永久,等.低温对结构钢材主要力学性能影响的试验研究[J].铁道科学与工程学报,2005(1):1-4.
WANG Y Q, WU Y M, SHI Y J, et al. Experimental study on the influence of low temperature on the main mechanical properties of structural steel[J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2005(1): 1-4.
- [9] 王元清,廖小伟,贾单锋,等.钢结构的低温疲劳性能研究进展综述[J].建筑钢结构进展,2018,20(1):1-11.
WANG Y Q, LIAO X W, JIA S F, et al. Overview of research progress for the low-temperature fatigue performance of steel structures[J]. Progress in Steel Building Structures, 2018, 20(1): 1-11.
- [10] 王淑花,杨德庄,何世禹,等.1Cr18Ni9Ti钢的低温拉伸变形行为[J].材料科学与工艺,2004,12(6):579-582.
WANG S H, YANG D Z, HE S Y, et al. Tensile deformation behavior of 1Cr18Ni9Ti steel at low temperatures[J]. Materials Science and Technology, 2004, 12(6): 579-582.
- [11] 徐明舟,王立军,王建军,等.18%Cr-12%Mn-0.55%N高氮奥氏体不锈钢低温性能与组织稳定性[J].东北大学学报(自然科学版),2010,31(1):47-50.
XU M Z, WANG L J, WANG J J, et al. Low-temperature mechanical properties and microstructural stability of 18%Cr-12%Mn-0.55%N high-nitrogen austenitic stainless steel[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2010, 31(1): 47-50.
- [12] 郭伟,蔡艳,华学明.LNG用低温高锰钢及其焊接技术发展[J].电焊机,2020,50(11):7-11.
GUO W, CAI Y, HUA X M, et al. Low temperature high manganese steel for LNG and its welding technology development[J]. Electric Welding Machine, 2020, 50(11): 7-11.
- [13] QIU Y, YANG H, TONG L, et al. Research progress of cryogenic materials for storage and transportation of liquid hydrogen[J]. Metals-Open Access Metallurgy Journal, 2021, 11(7): 1101.
- [14] 王纪开. Fe-20/27Mn-4Al-0.3C 无磁钢的耐腐蚀性能及低温性能研究[D].沈阳:东北大学,2018.
WANG J K. Study on corrosion resistance and cryogenic properties of Fe-20/27Mn-4Al-0.3C non-magnetic steel [D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.

- [15] 许立雄. Fe-Mn-Al 系轻质低温钢的组织调控及强韧化机理研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
XU L X. Study on microstructure control and strengthening toughening mechanism of Fe-Mn-Al light-weight cryogenic steel [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [16] MA B, LI C, HAN Y, et al. $\gamma \rightarrow \alpha'$ Martensitic transformation and magnetic property of cold rolled Fe-20Mn-4Al-0.3C steel [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 419: 249-54.
- [17] SONG Y Y, PING D H, YIN F X, et al. Microstructural evolution and low temperature impact toughness of a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(3): 614-618.
- [18] 穆雷雅, 陈炜, 王思倩, 等. 低压转子用 25Cr2Ni4MoV 钢低温性能的研究 [J]. 热处理, 2020, 35(2): 13-16.
MU L Y, CHEN W, WANG S Q, et al. Low temperature mechanical properties of 25Cr2Ni4MoV steel used for low-pressure rotor [J]. Heat Treatment, 2020, 35(2): 13-16.
- [19] PARK S H, YUE S, JONAS J J. Continuous-cooling-precipitation kinetics of Nb(CN) in high-strength low-alloy steels [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(6): 1641-1651.
- [20] 张丽红, 陈芙蓉. 低温钢及其低温韧性研究现状 [J]. 电焊机, 2020, 50(12): 88-91.
ZHANG L H, CHEN F R. Current status of research on low-temperature steel and its low-temperature toughness [J]. Electric Welding Machine, 2020, 50(12): 88-91.
- [21] NAGAI K, YURI T, ISHIKAWA K, et al. Titanium and its alloys for cryogenic structural materials [J]. Teion Kogaku (Journal of the Cryogenic Society of Japan), 2010, 22(6): 347-353.
- [22] 张忠, 赵立中, 李来风. 控制间隙元素含量对于钛合金低温力学性能的影响 [J]. 低温物理学报, 1994(2): 157-160.
ZHANG Z, ZHAO L Z, LI L F. The influence of controlling the content of interstitial elements on the low-temperature mechanical properties of titanium alloys [J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 1994(2): 157-160.
- [23] OUCHI C, IIZUMI H, MITAO S. Effects of ultra-high purification and addition of interstitial elements on properties of pure titanium and titanium alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 243(1/2): 186-195.
- [24] 刘伟, 杜宇. 低温钛合金的研究现状 [J]. 稀有金属快报, 2007(9): 6-10.
LIU W, DU Y. Current research status of low-temperature titanium alloys [J]. Rare Metals Letters, 2007(9): 6-10.
- [25] 曲玉福, 袁晓光, 谢华生, 等. 低温钛合金的研究应用现状及发展趋势 [J]. 机械工程与自动化, 2009(1): 189-191.
QU Y F, YUAN X G, XIE H S, et al. Current status and development trends of research and application of low-temperature titanium alloys [J]. Mechanical Engineering & Automation, 2009(1): 189-191.
- [26] 史昆, 谢华生, 赵军, 等. 低温 Ti-5Al-2.5Sn ELI 的研究现状及应用 [J]. 铸造, 2008(8): 763-767.
SHI K, XIE H S, ZHAO J, et al. Research situation and application of cryogenic Ti-5Al-2.5Sn ELI [J]. Foundry, 2008(8): 763-767.
- [27] 陈鼎, 黄培云. 钛和钛合金在低温下的力学性能 [J]. 矿冶工程, 2002(3): 111-114.
CHEN D, HUANG P Y. Mechanical properties of pure titanium and titanium alloys at cryogenic temperatures [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002(3): 111-114.
- [28] 郁炎, 蒋鹏, 李士凯. 国内外低温钛合金的开发与应用现状 [J]. 材料开发与应用, 2014, 29(6): 118-122.
YU Y, JIANG P, LI S K. Recent advances in the development and application of cryogenic titanium alloys [J]. Development and Application of Materials, 2014, 29(6): 118-122.
- [29] 曲恒磊, 周廉, 周义刚, 等. 高强韧钛合金评述 [J]. 稀有金属快报, 2004(10): 5-9.
QU H L, ZHOU L, ZHOU Y G, et al. Review of high-strength and tough titanium alloys [J]. Rare Metals Letters, 2004(10): 5-9.
- [30] SUN Q Y, GU H C. Tensile and low-cycle fatigue behavior of commercially pure titanium and Ti-5Al-2.5Sn alloy at 293 and 77 K [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 316(1/2): 80-86.
- [31] 张忠, 涂志华, 李来风, 等. 钛合金低温拉伸中的多处颈缩 [J]. 低温物理学报, 1995(3): 238-241.
ZHANG Z, TU Z H, LI L F, et al. Multiple necking in low-temperature stretching of titanium alloy [J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 1995(3): 238-241.
- [32] MOSKALENKO V A, STARTSEV V I, KOVALEVA V N. Low temperature peculiarities of plastic deformation in titanium and its alloys [J]. Cryogenics, 1980, 20(9): 503-508.
- [33] LU Z, ZHANG X, JI W, et al. Investigation on the deformation mechanism of Ti-5Al-2.5Sn ELI titanium alloy at cryogenic and room temperatures [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 818: 141380.
- [34] SINGH G, BAJARGAN G, DATTA R, et al. Deformation and strength of Ti-6Al-4V alloyed with B at cryogenic temperatures [J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 611: 45-57.

- [35] AMBARD A, GUÉTAZ L, LOUCHET F, et al. Role of interphases in the deformation mechanisms of an α/β titanium alloy at 20 K[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 319: 404-408.
- [36] 许爱军, 万海峰, 梁春祖, 等. 低温钛合金材料应用现状及发展趋势 [J]. *精密成形工程*, 2020, 12(6): 145-156.
XU A J, WAN H F, LIANG C Z, et al. Application status and development trend of cryogenic titanium alloy[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2020, 12(6): 145-156.
- [37] OGATA T, YURI T, ONO Y, et al. Mechanical properties of titanium alloys for FTP of LE-7A at cryogenic temperature[C]//*Proceedings of the 23rd International Symposium on Space Technology and Science (selected papers)*. Matsue: [s. n.], 2002: 658-662.
- [38] 黄朝文, 葛鹏, 赵永庆, 等. 低温钛合金的研究进展 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(1): 254-260.
HUANG C W, GE P, ZHAO Y Q, et al. Research progress in low-temperature titanium alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(1): 254-260.
- [39] NAGAI K, YURI T, ISHIKAWA K, et al. Titanium and its alloys for cryogenic structural materials[J]. *Teion Kogaku (Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan)*, 1987, 22: 347-353.
- [40] 赵永庆, 杨冠军. 西北有色金属研究院研制的部分钛合金及产业化 [J]. *钛工业进展*, 2006(5): 14-18.
ZHAO Y Q, YANG G J. Partial titanium alloys developed by Northwest Nonferrous Metals Research Institute and their industrialization[J]. *Titanium Industry Progress*, 2006(5): 14-18.
- [41] PARK D H, CHOI S W, KIM J H, et al. Cryogenic mechanical behavior of 5000- and 6000-series aluminum alloys: issues on application to offshore plants[J]. *Cryogenics*, 2015, 68: 44-58.
- [42] YU H, LYU F, JIANG X, et al. Mechanical properties and microscopic mechanisms of 2219-T6 aluminum alloy under dynamic tension with cryogenic temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 891: 145920.
- [43] WANG C, YI Y, WANG H, et al. Investigation on the formability and deformation mechanism of aluminum alloy thin-walled parts at cryogenic temperature[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2023, 319: 118041.
- [44] CHENG W, LIU W, YUAN S. Deformation behavior of Al-Cu-Mn alloy sheets under biaxial stress at cryogenic temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 759: 357-67.
- [45] CHENG W, LIU W, FAN X, et al. Cooperative enhancements in ductility and strain hardening of a solution-treated Al-Cu-Mn alloy at cryogenic temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 790: 139707.
- [46] GRUBER B, WEISSENSTEINER I, KREMMER T, et al. Mechanism of low temperature deformation in aluminum alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 795: 139935.
- [47] 郭小农, 陶磊, 吴杰, 等. 国产结构用铝合金低温力学性能试验研究 [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2019, 46(1): 22-31.
GUO X N, TAO L, WU J, et al. Experimental study on mechanical property of Chinese structural aluminum alloy at low temperatures[J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, 2019, 46(1): 22-31.
- [48] 刘伟, 程旺军, 郝永刚, 等. 铝合金超低温双增效应与成形性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(7): 1845-1854.
LIU W, CHENG W J, HAO Y G, et al. Dual enhancement effect and formability of aluminum alloys at cryogenic temperatures[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(7): 1845-1854.
- [49] 陈鼎, 陈振华. 铝合金在低温下的力学性能 [J]. *宇航材料工艺*, 2000(4): 1-7.
CHEN D, CHEN Z H. Mechanical properties of pure aluminum alloys at cryogenic temperatures[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2000(4): 1-7.
- [50] 陈辉刚. 铝合金低温下力学性能综述 [J]. *机械*, 2016, 43(增刊1): 74-77.
CHEN H G. Overview on the mechanical properties of aluminum at low temperatures[J]. *Machinery*, 2016, 43(Suppl 1): 74-77.
- [51] SCHNEIDER R, HEINE B, GRANT R J, et al. Mechanical behavior of aircraft relevant aluminum wrought alloys at low temperatures[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L*, 2013, 229(2): 126-136.
- [52] 巢青, 孙剑芬, 孙志刚, 等. 金属基复合材料力学性能研究进展 [J]. *航空发动机*, 2018, 44(4): 91-98.
CHAO Q, SUN J F, SUN Z G, et al. Research progress in mechanical properties of metal matrix composites[J]. *Aeroengine*, 2018, 44(4): 91-98.
- [53] KIM M G, KANG S G, KIM C G, et al. Tensile response of graphite/epoxy composites at low temperatures[J]. *Composite Structures*, 2007, 79(1): 84-89.
- [54] 于欢, 周明哲, 夏金环, 等. 机械搅拌和烧结制备GNPs/Al复合材料力学性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(8): 3041-3048.
YU H, ZHOU M Z, XIA J H, et al. Mechanical properties of GNPs/Al composites prepared by mechanical stirring and sintering[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(8): 3041-3048.
- [55] GAO M, KANG H, CHEN Z, et al. Enhanced strength-ductility synergy in a boron carbide reinforced aluminum

- matrix composite at 77 K[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 818: 153310.
- [56] LIU Q, WANG F, WU W, et al. Enhanced mechanical properties of SiC/Al composites at cryogenic temperatures[J]. Ceramics International, 2019, 45(3): 4099-102.
- [57] 杨一. B₄C 颗粒增强 6061Al 和 7075Al 复合材料低温力学行为研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- YANG Y. Study on low temperature mechanical behaviors of B₄C particle reinforced 6061Al and 7075Al composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [58] SUN X, FAN Y, NIE J, et al. Significant improvement of the room and cryogenic mechanical properties of an AlN particle reinforced Al matrix composite by alloying element magnesium[J]. Composites Part B, 2024, 268: 111056.
- [59] GAO M, WANG C, YANG D, et al. Effect of stress concentration and deformation temperature on the tensile property and damage behavior of a B₄C_p/Al composite [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 2601-2610.
- [60] ARSENAULT R J, FISHMAN S, TAYA M. Deformation and fracture behavior of metal-ceramic matrix composite materials[J]. Prog Mater, 1994, 38: 1-157.
- [61] WANG Y M, MA E. Temperature and strain rate effects on the strength and ductility of nanostructured copper[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(15): 3165-3167.
- [62] ARUNKUMAR K N, KRISHNAPPA G B, KASTURIRENGAN S, et al. An experimental investigation on tensile and compression behavior of aluminum, silicon carbide, and graphite hybrid composite with and without cryogenic treatment[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(1): 904-910.
- [63] HONG T, SHEN Y, GENG J, et al. Effect of cryogenic pre-treatment on aging behavior of *in-situ* TiB₂/Al-Cu-Mg composites[J]. Materials Characterization, 2016, 119: 40-46.
- [64] ZHANG M, PAN R, LIU B, et al. The influence of cryogenic treatment on the microstructure and mechanical characteristics of aluminum silicon carbide matrix composites[J]. Materials, 2023, 16(1): 396.
- [65] 刘康, 汪荣顺, 石玉美, 等. 纤维增强聚合物基复合材料的低温性能 [J]. 低温工程, 2006(5): 35-44.
- LIU K, WANG R S, SHI Y M, et al. Cryogenic performances of fibre reinforced polymer matrix composites [J]. Cryogenics, 2006(5): 35-44.
- [66] HARTWIG G. Status and future of fiber composites [Z]. Advances in Cryogenic Engineering, 1994: 961-975
- [67] YAN M, JIAO W, YANG F, et al. Simulation and measurement of cryogenic-interfacial-properties of T700/modified epoxy for composite cryotanks[J]. Materials & Design, 2019, 182: 108050.
- [68] 刘璐, 王志瑾. 纤维增强环氧复合材料低温性能研究 [J]. 导弹与航天运载技术, 2022(6): 109-116.
- LIU L, WANG Z J. Review on low temperature properties of fiber reinforced epoxy composites[J]. Missiles and Space Vehicles, 2022(6): 109-116.
- [69] YANG B F, YUE Z F, GENG X L, et al. Effects of space environment temperature on the mechanical properties of carbon fiber/bismaleimide composites laminates[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 2018, 232(1): 3-16.
- [70] 孙阔, 树德军, 贺崇. 纳米 Al₂O₃ 改性玻璃纤维增强复合材料低温力学性能研究 [J]. 材料导报, 2017, 31(增刊2): 385-387.
- SUN K, SHU D J, HE C. Mechanical performance of nano-Al₂O₃-modified glass fiber composites at cryogenic polymer composites[J]. Materials Reports, 2017, 31(Suppl 2): 385-387.
- [71] 刘新, 武湛君, 何辉永, 等. 单向碳纤维增强树脂基复合材料的超低温力学性能 [J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2437-2445.
- LIU X, WU Z J, HE H Y, et al. Cryogenic mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced epoxy composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(11): 2437-2445.
- [72] YAN M, JIAO W, DING G, et al. High strength and toughness epoxy nanocomposites reinforced with graphene oxide-nanocellulose micro/nanoscale structures [J]. Applied Surface Science, 2019, 497: 143802.

收稿日期: 2023-12-18; 修订日期: 2024-01-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(3705701)

通讯作者: 张学习(1975—), 男, 教授、博士生导师, 研究方向为铝基复合材料, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市西大直街 92 号哈尔滨工业大学 433 信箱(150001), E-mail: xxzhang@hit.edu.cn; 耿林(1964—), 男, 教授、博士生导师, 研究方向为金属基复合材料, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市西大直街 92 号哈尔滨工业大学 433 信箱(150001), E-mail: genglin@hit.edu.cn

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 弭光宝, 孙若晨, 吴明宇, 等. 航空发动机钛合金分子动力学计算技术研究进展[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 87-103.

MI Guangbao, SUN Ruochen, WU Mingyu, et al. Research progress of molecular dynamic calculation on titanium alloys for aero-engine[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 87-103.

航空发动机钛合金分子动力学计算技术研究进展

弭光宝^{1*}, 孙若晨¹, 吴明宇^{1,2}, 谭勇^{1,2}, 邱越海^{1,2},
李培杰², 黄旭¹

(1. 中国航发北京航空材料研究院先进钛合金航空科技重点实验室, 北京 100095; 2. 清华大学新材料国际研发中心, 北京 100084)

摘要: 未来航空发动机推重比等性能不断提升, 对钛合金部件的高温力学及结构稳定性等提出更高的要求。传统实验在时间、空间尺度的局限性日益凸显, 对于微观瞬态现象及机理的深入研究存在一定难度。而分子动力学(molecular dynamics, MD)计算技术以原子/分子模型为计算对象, 在引入牛顿经典力学与经验参数的基础上, 较量子计算方法大幅度提高了计算效率, 从而成为实现航空发动机钛合金工艺参数优化与组织性能计算的重要技术途径。本文在概述 MD 计算空间与时间尺度优势基本原理的基础上, 重点介绍通过 MD 计算方法研究钛合金成形制造、微观组织与结构、力学与热力学性能、材料设计和力场开发等方面的研究进展, 以及有助于航空发动机钛合金耐高温性能提升的代表性结论。最后结合航空发动机钛合金对 MD 计算技术的需求, 展望未来研究方向, 指出基于 MD 计算方法的钛合金高通量成分设计、训练针对成熟钛合金成分体系的分子力场和将新型 ReaxFF(reactive force field)反应力场引入钛合金燃烧机理研究中面临的挑战。

关键词: 航空发动机钛合金; 分子动力学技术; 分子力场; 模拟计算

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000205

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0087-17

Research progress of molecular dynamic calculation on titanium alloys for aero-engine

MI Guangbao^{1*}, SUN Ruochen¹, WU Mingyu^{1,2}, TAN Yong^{1,2}, QIU Yuehai^{1,2}, LI Peijie², HUANG Xu¹

(1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Titanium Alloys, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. National Center of Novel Materials for International Research, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the improvement of thrust-to-weight ratio and other properties of future aero-engine, the high temperature mechanical property and structural stability of titanium alloy components are required. The limitation of traditional experiments in time and space scale has become increasingly prominent, and it is difficult to deeply study the microscopic transient phenomena and mechanisms. Moreover, the molecular dynamics(MD) calculation method takes the atomic/molecular model as the calculation object, on the basis of Newton classical mechanics and empirical parameters, the calculation efficiency is greatly improved compared with the quantum calculation method. Therefore, MD has become an important method to optimize the process parameters and calculate the microstructure properties of aero-engine titanium alloy. Based on an overview of the basic principle of MD computing space and time scale advantages, this paper reviews the relevant domestic and foreign achievements in the study of molding, microstructure characterization and performance testing of aero-engine titanium alloys by MD method in recent years, as well as representative conclusions that contribute to the improvement of high temperature resistance of aero-engine titanium alloys.

Finally, the future prospect is discussed based on the demand for MD computing technology for aircraft engine titanium alloys, thus pointing out the challenges faced on the following aspects, including high-throughput composition design based on MD computing method, training molecular force fields for mature titanium alloy systems, and introducing the new ReaxFF(Reactive Force Field) into the study of combustion mechanisms.

Key words: titanium alloy for aero-engine; molecular dynamics; molecular force field; numerical calculation

高性能航空发动机集成了大量尖端技术,在提升推重比、延长服役寿命、降低油耗的同时,对先进材料的轻量化、耐高温、高强度等指标也提出更高的要求。钛合金/钛基材料具有比强度高、耐腐蚀和使用温度宽等优势,因此被广泛应用于航空发动机压气机及其他零部件中。压气机作为航空发动机的核心机组件之一,其转子叶片具有弯、扭、掠等复杂构型,且需长时间暴露在高温气体环境中^[1]。另外,钛合金叶片与机匣之间非正常摩擦导致的钛火,也是限制钛合金大量应用的瓶颈之一^[2]。未来航空发动机钛合金部件,不仅应满足更高温度下的长寿命服役需求,也需要克服其固有不足(如导热系数低、燃烧敏感性高等)带来的安全隐患。而这些都与航空发动机钛合金成型制造、组织表征及性能测试等关键技术的发展进步紧密相关。

成型制造是航空发动机钛合金获得实际应用的前提条件。我国早期研制的550~600℃高温钛合金曾出现过焊缝区域晶界处稀土相偏聚的问题,并导致接头出现脆性断裂^[3],近年600℃高温钛合金的梯度热处理技术研究提升了组织协同控制能力^[4],而合金焊缝成形质量工艺的完善,也为其在航空中的应用提供技术基础^[5]。组织表征则是航空发动机钛合金性能优化的数据支撑。比如,近 α 型高温钛合金的燃烧机理在于富氧固溶体的产生,而对Ti、Al、Zr等合金元素的调控,则有利于致密富氧固溶体的产生^[6],进而影响合金的燃烧行为。性能测试更是航空发动机钛合金服役安全性与可靠性的重要保障。譬如在钛火防控技术中,摩擦法^[7]和激光法^[8]等钛火技术为航空发动机钛合金燃烧过程及机理研究提供了平台保障,在此基础上得到的航空发动机钛合金阻燃性能^[2,9]保障了钛合金部件在高温下的服役安全性与可靠性。

目前航空发动机钛合金材料基础数据多基于传统实验方法。而基于数值计算的航空发动机材料研究技术则属于新型技术途径^[10],可作为传统实验的有效补充和辅助,从而有效减少重复性实验,缩短研发周期,降低研发成本^[11]。其中,分子动力学(molecular dynamics, MD)计算^[12]方法由于具

备Ti及其他合金原子运动过程及状态的仿真计算能力,并可采用统计热力学理论得到微观系统的性能^[13],因而得到广泛关注。在纳米级空间尺度与纳秒级时间尺度层面,MD计算与钛合金部分瞬态特征,如相变、燃烧、裂纹扩展等相吻合。同时分子力场(原子间势)理论的引入,使MD计算中的钛合金微观模型规模扩大至十万,甚至百万数量级。

持续开展MD计算技术的理论及应用研究对航空发动机钛合金的发展具有重要的意义。目前基于电子显微镜的微观表征技术无法在模拟航空发动机的高温、高压气流环境下进行,更无法在这种严苛的环境下实现短时、高频率的微观图像采集。所以MD计算所呈现的结果是目前实验仪器难以观测的,可以为航空发动机钛合金研究提供全新的数据来源与分析工具。MD计算技术的广泛应用,可以提高航空发动机钛合金在成分设计及工艺优化中的参数精度,同时揭示航空发动机耐高温性能、抗氧化等关键性能提升的微观机理。

在航空发动机钛合金研究领域,MD计算技术具有独特的优势和不可替代性。基于航空发动机钛合金相关微观机理研究的实际需求,以及MD计算在该领域的技术特点,国内外相关机构已将此类钛合金MD模型逐步应用于成型制造、组织表征、性能测试等方面的研究中,并通过分子力场的开发,持续扩展钛合金MD模型的元素成分范围。这些成果将有助于钛合金耐高温性能的提升,从而适应未来航空发动机的设计需求。本文综述近年航空发动机钛合金MD计算领域的研究进展及应用潜力,并对未来研究方向做出进一步的阐述。

1 MD计算的基本理论

MD计算技术按照原子间作用计算理论的差异可分为:传统MD、从头算MD(*ab initio* molecular dynamics, AIMD)以及基于机器学习的MD等。其中AIMD由于计算效率限制,多适用于小分子体系,因此较少适用于钛合金研究。而基于机器学习的MD仍处于发展阶段,因而相关公开研究成果较

为有限。目前绝大部分的钛合金 MD 计算技术多基于传统 MD 计算。而传统 MD 计算作为一种以原子为研究对象的研究方法,其理论核心在于将各个原子的运动状态计算与牛顿经典力学相结合。如果将钛合金中的 Ti 及其他合金原子数量扩大至十万甚至百万数量级,则可以实现统计周期内合金局部微观模型的热力学与动力学参数计算。

在 MD 计算中,模型内所有 N 个 Ti 或其他合金原子会被简化成 N 个质点,并标记出每个质点的位置、属性及连接关系等。根据采用的经验或半经验分子力场,按式(1)可以得到每个质点所受原子间作用力的合力。

$$\mathbf{F} = -\nabla_i U = -\left(\frac{\partial}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y_j} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z_k} \mathbf{k}\right) U \quad (1)$$

式中: \mathbf{F} 为合力; \mathbf{i} 为 X 轴向量; \mathbf{j} 为 Y 轴向量; \mathbf{k} 为 Z 轴向量; U 为原子质量。

MD 计算的初始化阶段, Ti 及任意合金原子会受到晶格内其他原子间的束缚作用,这种束缚作用由吸引力和排斥力构成。MD 计算在处理其中每个原子运动状态时,依据牛顿运动方程,在初始原子坐标、加速度以及 Boltzmann 初始速度等参数的基础上,迭代出原子运动轨迹。

在 MD 计算中,最为关键的问题在于原子运动状态的求解和迭代。以钛合金相变为例,从固相到液相转化的本质就是 Ti 原子热能的持续增加,直至脱离晶格束缚,在 Ti 的液相团簇范围内运动。而在液相状态下各个 Ti 原子又始终受到周围原子的吸引与排斥作用,从而始终无法脱离团簇范围,因此原子运动轨迹始终在液相团簇范围以内。MD 计算中经典的运动状态数值解算法有: Verlet 算法^[14]、Leap-Frog 算法^[15]以及 Velocity-Verlet 算法^[16]等。由于 MD 计算程序 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) 在钛合金研究中有广泛的应用,而 LAMMPS 采用了基于 Velocity-Verlet 算法的计算方式,所以钛合金 MD 计算原子轨迹多基于 Velocity-Verlet 算法获得。在 Velocity-Verlet 算法中,原子坐标与速度的计算如式(2)与式(3)所示。

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (2)$$

$$\mathbf{v}(t+\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t+\Delta t)]\Delta t \quad (3)$$

式中: \mathbf{r} 为原子坐标; \mathbf{v} 为原子速度; t 为时间; \mathbf{a} 为加速度。

2 钛合金 MD 计算的空间与时间尺度优势

2.1 空间尺度优势

在空间尺度方面,如图 1 所示^[17], MD 计算在空间上的适用范围介于量子力学(quantum mechanics, QM)与细观力学(mesomechanics, MESO)之间,为 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ m,即 μm 、 nm 数量级。在该空间尺度内的研究多基于电子显微镜表征技术,如 TC11 钛合金摩擦点火影响区辨析^[18]及铸造 γ -TiAl 合金微裂纹表征^[19]等。而 MD 计算则恰恰可以实现该尺度内的钛合金建模,结合 OVITO^[20]等可视化程序,实现微观结构和热力学性质的进一步分析。

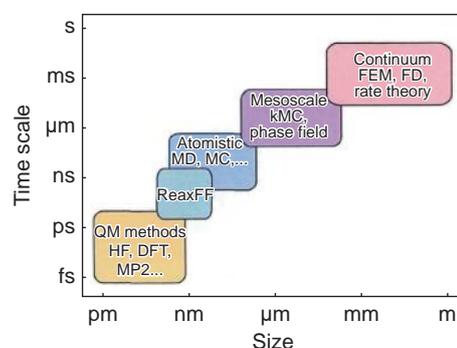


图 1 MD 计算及其他数值计算方法的空间-时间尺度对应关系^[17]

Fig. 1 Space-time scale correspondence in MD and other numerical calculation methods^[17]

此外,在微观尺度下的模拟计算方法还有分子力学(molecular mechanics, MM)与 QM(如密度泛函(density functional theory, DFT))等。与这些计算方法相比,MD 在微观尺度下的优势主要体现在两个方面:(1)动力学计算能力;(2)更高的计算效率。首先在动力学计算能力方面,MM 与 QM 只能计算特定条件下某一化学结构静态的结构特征与原子间作用能量,并不具备计算一定时间范围内原子、分子运动状态的能力。而 MD 通过引入牛顿运动方程,并结合 Velocity-Verlet 等求解算法,实现了微观尺度下动力学特性的计算能力。这一能力赋予了 MD 在计算金属组织相变、分子吸附、燃烧反应以及表面碰磨等方面独特的计算优势。其次在更高的计算效率方面,QM 方法由于需要近似求解 Schrödinger 方程,因此大大增加了计算量,降低了计算效率。即使后来基于 QM 发展出了 DFT 等方法,实现了以电子密度映射电子总能,提高了 QM 的计算效率,但依然在计算模型尺寸、原子数

量等方面有着严格的限制。相较之下,MD引入了分子力场理论,分子力场在开发过程中结合了QM数据和其他经验参数,实现了原子间相互作用的高效计算,从而大大提升了MD计算的运动状态迭代效率。使得MD在保证计算效率的前提下,能够计算更大范围的金属晶体模型或大分子聚合物模型。

2.2 时间尺度优势

在MD计算求解原子运动状态的计算中,每时间步长更新一次系统内原子的坐标及速度信息。在经典的Velocity-Verlet积分算法中,原子坐标(\mathbf{r})与速度(\mathbf{v})基本计算如式(2)和式(3)所示^[21]。而时间步长 Δt 需要与原子振动处在相同的时间尺度,时间步长跨度过大则会导致原子间的能量错误,导致计算中止。因此钛合金MD计算的时间步长一般在0~2 fs之间,总体迭代时间可以达到ps、ns数量级。在该时间尺度内,即使是高速摄像机也很难捕捉到钛合金表面及内部结构变化的细节,更难以实现极短时间内的二次处理分析。在微尺度下,钛合金的临界着火温度及延迟时间随着粒径的减小而不断降低,当粒径为82.5 μm 时,着火延迟时间在0.032~0.035 s左右^[22]。借助MD计算的时间尺度优势,则可以将着火延迟时间进行ps、ns数量级进一步细分,如每ps间隔下的原子运动状态与热力学参数演化趋势等。这些细微变化积累、叠加到宏观尺度,即为钛合金氧化反应、点火燃烧的完整过程。

3 钛合金制造工艺的MD计算

3.1 焊接工艺

钛合金虽然具有焊接质量好、应力变形小等优点,但工艺参数等因素将直接决定钛合金的焊接质量,进而影响高温状态下的接头力学性能及结构安全性。在航空发动机制造领域,扩散焊接技术因具

有较好的焊接效果而得到广泛应用。为了分析扩散焊接工艺参数对焊接效果的影响,同时优化焊接工艺理论,可以采用基于MD的扩散焊接模拟方法进行微观扩散及界面研究。

针对TC4(Ti-6Al-4V)钛合金扩散连接模拟显示,在焊接过程中,焊接界面的Ti原子产生明显扩散效应。在高温工艺条件(温度1100 K,压强3.5 MPa,恒温时间400 ps)下,TC4扩散焊接效果最优^[23]。当TC4扩散焊接头发生断裂时,过渡层存在大量的面心立方(face center cubic, FCC)及密排六方(hexagonal closest packed, HCP)交错结构。由于滑移带使滑移方向上出现位错等线性缺陷,导致过渡层产生断层、堆垛层错等面缺陷^[24]。同时针对TC4与TA17(Ti-4Al-2V)的焊接模拟表明,接头处原子扩散主要体现在Ti、Al原子,而V原子扩散不明显,焊接区的应力可达9.07 GPa,优于单一合金结构^[25]。另外Ti与Ti-Al合金直线摩擦焊接(linear friction welding, LFW)的MD计算同样证明了Ti原子较Al原子具有更高的扩散能力。在LFW的压力与往复运动中,大量Ti、Al原子被挤出LFW接触界面,图2为200~1200 ps时的LFW截面图^[26]。相较于扩散焊接与LFW,爆炸焊接界面的Ti/Al原子扩散行为与爆炸阶段密切相关,其中在加载阶段Ti/Al原子主要表现为平衡位置振动,而到了卸载阶段Ti/Al原子间发生互扩散行为^[27]。

3.2 切削与磨削工艺

除焊接以外,钛合金的切削与磨削等工艺,也可能产生微观结构缺陷或残余应力,进而影响钛合金的耐高温性能,因此同样可以在MD计算中进行工艺参数优化与机理分析。在切削过程中,刀具/切屑界面处的高温和高应力会激活界面附近的原子扩散。Simon等研究发现,HCP Ti(0001)晶面氧化层的破裂会诱导出1700 K的局部高温。这些高温会导致钛合金工件和刀具材料的相互扩散增强,

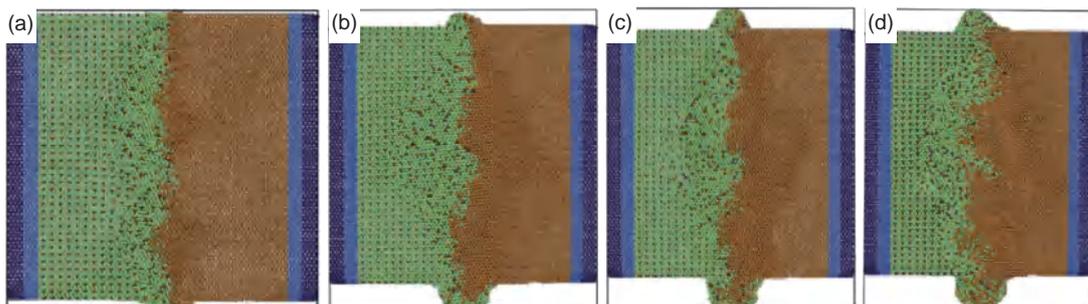


图2 不同时间直线摩擦焊接(linear friction welding, LFW)截面^[26] (a)200 ps; (b)500 ps; (c)800 ps; (d)1200 ps
Fig. 2 Linear friction welding(LFW) cross sections at different time^[26] (a)200 ps; (b)500 ps; (c)800 ps; (d)1200 ps

从而放大主要的刀具磨损机制^[28]。另外,随着切削速度的增加,原子在界面上的扩散更加明显,切削速度越快,扩散层越厚^[29]。在 γ -TiAl合金的磨粒微切削中,降低切削深度可以大大降低钛合金工件亚表面的变形程度,同时降低磨粒粒径,也可以减少位错的形核,进而优化钛合金表面加工质量^[30]。而在激光辅助切削中,激光功率过高会使其温度场与切削应力场产生竞争效应,导致TC17钛合金产生亚表面损伤。适当降低激光功率则可以提升激光辅助切削质量,提升材料去除率,降低亚表面损伤^[31]。除降低激光功率外,水射流技术同样可以减轻激光烧蚀对钛合金的热损伤。该技术的有效性已经得到实验验证^[32],未来仍可以采用 H_2O 分子结合的MD方法进行工艺参数的进一步优化。

另外,磨削是一种高效的钛合金精加工方法。然而由于冷态和柔性的特点,砂带磨削过程中残余应力随磨削参数的变化规律尚不清楚。Huang等^[33]基于相应的钛合金材料分子间势函数,建立了线性回归方程,得到了砂带磨削钛合金表面残余应力在分子水平上的表达式。当磨削线速度为8~24 m/s,进给速度为20~60 m/min时,TC17钛合金砂带磨削残余应力为169~254 MPa,模型预测误差在20%以内。

3.3 增材制造工艺

除传统加工工艺外,增材制造技术因其柔性高、成型速度快、材料利用率高等优势被应用于钛合金成形^[34]。钛合金增材制造常以金属粉末为原材料,颗粒粒径在微米甚至纳米级,空间尺度小;且在加工过程中,加热和冷却速率极高,能达到 $10^3 \sim 10^6$ K/s,时间尺度小^[35]。MD计算的空间和时间尺度优势有助于理解钛合金增材制造过程中微观尺度下的颗粒熔化行为、相变行为和变形机制。

研究表明,颗粒熔化行为很大程度上取决于其尺寸^[36-38]。例如对于小尺寸钛颗粒,其结构优选为二十面体构型。随着尺寸的增加,虽然颗粒中的大多数原子可以保持其HCP排列模式,但表面原子存在运动和结构重排^[37]。除尺寸外,原子的堆叠模式、加热速率和核/壳结构中的核体积分数都会对颗粒的熔化行为产生影响^[39-40]。

除颗粒熔化行为外,增材制造过程往往伴随复杂的相变过程,了解加工过程中材料相变行为及其影响因素对指导实际生产有重要意义。NiTi记忆合金拥有良好的力学性能和功能特性,其形状记忆效应和超弹性均源于合金可逆的热弹性马氏体相

变。采用MD研究NiTi合金在选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)加工过程中的马氏体相变行为^[41],发现马氏体相变受温度和应力控制,低温会抑制马氏体相变,高温会促进马氏体相变,揭示了应力诱导马氏体相变是通过不同马氏体变体之间的界面迁移实现的。

在钛合金增材制造领域,MD还可用于揭示特有的失效机制和强化机制。Zhu等^[42]通过激光粉末床熔化(laser powder bed fusion, LPBF)结合后热处理制备出了拉伸强度超过1600 MPa的 β 型钛合金,阐述了其优异性能源于内部纳米孪晶析出相,并通过MD模拟揭示了位错对纳米孪晶析出的促进作用。激光定向能量沉积(laser-assisted direct energy deposition, LDED)制备的Ti4822表现出柱状晶和等轴晶交替的显微组织,而拉伸断裂均发生在柱状晶区域。MD模拟结果表明 α_2 和 γ_m 界面强度较弱,尤其在半共格界面下,柱状晶区域众多的两相界面为裂纹提供了良好的形核位点^[43]。为改善电子束熔丝增材制造(electron beam additive manufacture, EBAM)TC4合金的力学性能,Alexey等^[44]采用超声冲击(ultrasonic impact treatment, UIT)进行表面处理,利用MD模拟Ti微晶单轴拉伸过程中塑性变形行为,得出晶界滑移和孪晶界迁移是主要的变形机制。除此之外,该团队还研究了连续电子束扫描(continuous electron beam scanning, CEBS)后处理对EBAM-TC4表面划痕恢复行为的影响,实验和计算结果表明经过后处理的样品具有更好的恢复能力,变形机制为可逆的 $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ 相变^[45]。

综上所述,MD计算在钛合金制造工艺中的应用可以分为焊接工艺、切削与磨削工艺、增材制造工艺等。首先在焊接工艺方面,基于MD计算的原子扩散分析是实现钛合金焊接机理研究的关键途径。因为钛合金焊接工艺中,焊接界面两侧必然存在接头原子间的对向扩散现象。这种对向扩散是实现两侧接头紧密结合的重要基础。而原子运动状态正是MD计算相较其他微观模拟计算方法的优点,因此MD计算在焊接工艺优化与焊接机理分析中具有较高的应用潜力。其次与焊接工艺相似的是,MD计算在应用于切削与磨削工艺优化也同样聚焦于产物组织的变化,如原子间扩散、晶体缺陷、亚表面损伤等。另外将原子间势转化为线性回归方程的方法,则成功实现了传统MD的扩展延伸,增加了MD计算的应用范围。最后在增材制造工艺方面,MD计算的聚集点从局部的界面,转到

了材料整体的分析研究。无论相变行为或是强化机制,本质都是在评估增材制造过程中的组织结构,减少缺陷损伤的产生,提升力学性能。

4 钛合金微观组织的 MD 计算

4.1 相变机制

相变演化机制研究常见于金属材料的 MD 计算,通常相界的迁移与原子热运动扩散及能量传递有关。利用 MD 计算程序 LAMMPS^[46-47] 计算的 TA1 钛合金熔点为 1975 K,与实验值(1948 K)误差约为 1.4%,证明了 MD 方法在钛合金相变研究中的适用性^[48]。

目前钛合金相变的 MD 计算多聚焦于 Ti-Al 合金方面,发现 Ti-Al 过冷熔体中的原子聚集和原子簇转变是晶核生长的关键,最终液态 Ti-Al 合金在 0.02 K/ps 的淬火速率下完全结晶^[49],而且 Ti-Al 合

金中 Al 含量能对形核过程产生较大影响。Ti-10Al 与 Ti-5Al 合金相比,新相形核生成时间更短,形核数量也明显增加,另外相变完成后 α 相含量也更高^[50]。Masato 等^[51] 研究了 Ti-Al 二元合金中 Al 原子分数 0%~100% 时的冷却速率,得到了每种成分生成晶态与非晶态组织的临界冷却速率。同时其几何分析表明,非晶态组织在纳米尺度上存在两个区域组成的不均匀性结构。其中一种以二十面体簇为主,另一种为近似结晶堆积组织。

Xie 等^[52] 针对液态 Ti_3Al 合金在快速凝固过程中纳米晶形成的 MD 结果表明, Ti_3Al 合金在 10^{11} K/s 的冷却速率下可实现从液相到完全结晶的相变演化(图 3)。该结果与 Masato 等的结晶临界冷却速率相吻合。同时,纳米晶 Ti_3Al 合金在快速凝固过程中出现了共格孪晶界。而在 Ti-Ni 合金模型中,温度对孪晶界的迁移速率有潜在影响。适当升高孪晶界温度,孪晶界迁移速率逐渐增加^[53]。

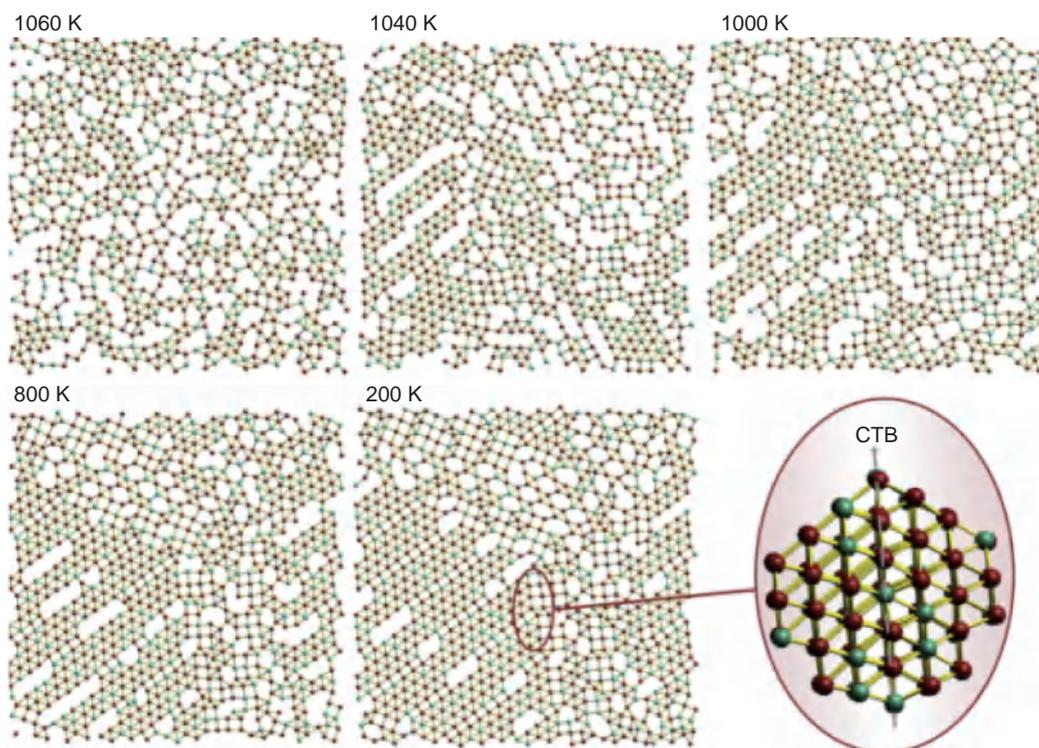


图 3 以 10^{11} K/s 冷却时 Ti_3Al 在不同温度下的微观结构^[52]

Fig. 3 Microstructures of Ti_3Al at different temperatures when cooled by 10^{11} K/s^[52]

4.2 晶体缺陷

除相变演化机制外,由退火、激光冲击、超声冲击、摩擦等外界条件造成的钛合金微观组织缺陷也是 MD 计算的重要研究方向。首先在退火方面,针对 γ -TiAl 合金微缺陷在退火过程中的动态演化过程和残余应力的分布结果显示,退火过程中没有发

生相变,但随着温度的变化 γ -TiAl 合金中出现了原子畸变,退火后平均晶粒尺寸略有增大。同时晶粒中存在少量原子团簇,以及少量点缺陷,且点缺陷浓度随温度升高而升高。另外,退火温度越高,退火后晶粒中的点缺陷越少^[54]。其次在激光冲击作用方面,激光冲击强化(laser shock peening, LSP)会

在钛合金表面产生应力波和位错(图4)。在LSP对Ti-6Al-4V合金的作用下, α -Ti单晶中的应力波平均速度在7.1~7.8 km/s之间,多晶中的应力波平均速度始终低于单晶中的应力波平均速度,并且随着晶粒数的增加,应力波平均速度有减小的趋势,直到稳定在6.0 km/s左右^[55]。与LSP相比,超声冲击则具备诱导钛合金发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的潜力。Alexey等^[56]基于MD计算结果,提出了在Ti-6Al-

4V合金中掺加钒钛晶体,并在超声冲击下诱导发生可逆性 $\beta \rightarrow \alpha$ 转化的机制。该机制为钛合金应变诱导相变的研究提供了理论基础。另外在接触摩擦行为方面, Kim等^[57]构建波纹纳米结构的接触面积和结构刚度对原子尺度上接触摩擦行为影响模型,证明了纳米结构的刚度是决定摩擦行为的重要变量。该研究方法对于钛火特性微观机理的揭示具有一定的参考意义。

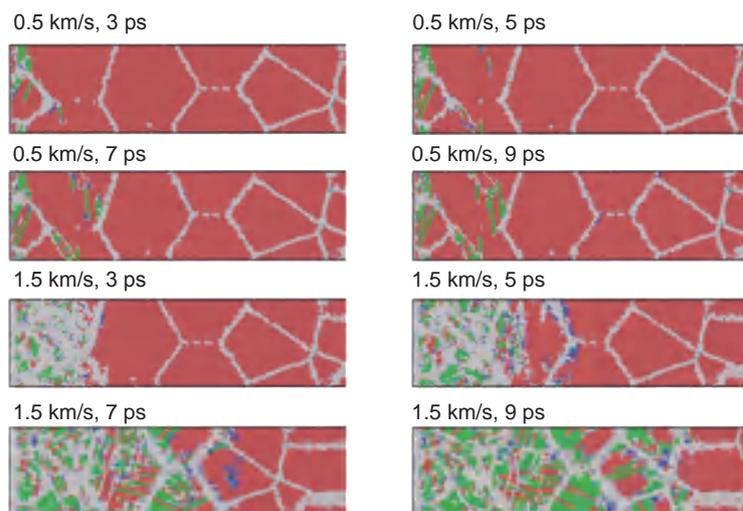


图4 不同传播速度下LSP诱导 α -Ti多晶的截面图^[55]

Fig. 4 Cross-sections of laser shock peening(LSP) induced α -Ti polycrystals at different propagation speeds^[55]

同时,MD计算也同样可应用于航空发动机钛基复合材料微裂纹扩展研究中。Mohamed等^[58]模拟了不同载荷下钛金属基复合材料Ti-6Al-4V/TiC界面预制裂纹在不同温度下的扩展机制。其中Ti-6Al-4V/TiC复合材料的原子间势由第二近邻修正嵌入原子方法(second nearest-neighbor modified embedded-atom method, 2NN MEAM)势以及Morse势确定。由于TiC的强界面和刚性特性,预制裂纹在Ti-6Al-4V/TiC界面沿 α -TiAl $\rightarrow\beta$ -TiV不对称扩展。另外由于 α -TiAl、 β -TiV和TiC的晶格常数和弹性常数的差异,导致复合材料出现了韧性断裂。基于上述结果,得出了Ti-6Al-4V/TiC界面的牵引分离关系。

综上所述,钛合金微观组织的MD计算主要聚焦于相变机制与晶体缺陷两个方面。在相关文献分析过程中更侧重可视化程序的分析应用。因为需要可视化程序的识别算法,分析相变过程中液相转化趋势、晶体的缺陷位置以及断裂裂纹扩展方向等。因此未来关于晶体结构模型可视化分析的算法与程序是影响组织结构MD计算的关键。例如在晶体缺陷的识别中,需要提升晶体类型识别的精

度,减少边界原子的误差,也需要开发扩展新的功能,例如对于多孔结构、金属间化合物等的识别统计。

5 钛合金力学与热力学性能的MD计算

5.1 力学性能与塑性变形机制

相比于常规实验手段,MD能够更好地揭示微观尺度程度上的塑性变形机制和宏观力学性能的对对应关系,其应用主要体现在以下三个方面:

(1)揭示塑性变形过程中缺陷的形成机制,建立材料成分组织与力学性能的对对应关系;

(2)分析塑性变形过程中界面结构的演变,既包括因温度变化和应力诱导的相变过程,也包括析出相/基体或复合材料中强化相/基体的应力分析;

(3)研究尺寸效应、特别是纳米尺寸晶粒对力学性能与塑性变形机理的影响。

在缺陷形成与力学性能的对对应关系方面,通过MD计算,从微观层面分析钛合金在拉伸、挤压过程中的应力、应变、能量和缺陷等细微变化趋势,

分析材料的形变与断裂机制,对研究钛合金在航空发动机高温与高载荷下的长寿命与高可靠性研究具有重要的指导意义。Estevez等^[59]对 α + β 及 β 钛合金的研究显示,MD计算的钛合金弹性模量与实验值吻合良好,表明MD计算是研究钛合金弹性性能的良好工具。在航空发动机中使用的TC4钛合金,其弹性模量受温度影响较小,但随着温度的升高,屈服与抗拉强度呈现降低趋势,而伸长率则有所升高。针对TC4钛合金 α 与 β 相的MD计算显示,在微观原子尺度上, α 相的弹性模量及抗拉强度随温度的变化趋势,与宏观力学结果相吻合。同时随着温度的升高出现了层错与孪晶现象。而 β 相的抗拉强度变化趋势与 α 相一致,且在升温作用下,原子间结构出现剪切带现象^[60]。朱雄卫^[60]研究了应变速率和变形温度对 α 相和 β 相热拉伸塑性变形的影响,塑性变形由位错与孪晶共同主导,所得到的力学性能变化规律与宏观实验一致。另外在600℃钛合金等高温结构材料中,通过 α_2 (Ti₃Al)相析出强化可以提高钛合金的高温强度,但同时MD计算表明, α_2 析出相与位错相互作用引起的平面滑移,可以导致钛合金塑性与疲劳性能的降低^[61]。

界面结构演变的MD研究方面,张斌^[50]发现固溶型Ti合金的 β → α 转变主要由切变相变所主导。除TC4钛合金以外,具备形状记忆特性的Ti-Ni合金也适用于基于MD计算的力学性能研究。Ti-Ni合金的形状记忆效应主要源于马氏体的可逆性相变。在1000K左右,Ti-Ni合金可实现超弹性,但高温对超弹性的稳定性有一定影响。在低温状态下,Ti-Ni合金超弹性的稳定性更优,加载与卸载路径呈现良好的一致性,但随着温度的升高,稳定性降低,滞后现象凸显。在多晶及固溶体Ti-Ni合金中马氏体相变分别受到晶粒间空间及固溶体随机结构限制^[62]。而在多态结构Ti-Ni合金中由应力导致的马氏体相变具有一定的取向依赖性,如[100]取向的单晶由于处在非择优取向,较难引起应力诱导的马氏体相变^[63]。另外Ti-Ni合金中的空隙结构也是引发马氏体相变的原因之一,并且对缓冲高应变率冲击有一定积极作用^[64]。Li等^[65]针对高速撞击条件下 ω 相的异常塑性进行研究,发现其成因为正向和反向 α - ω 马氏体相变以及随后的孪晶-孪晶相互作用,而不是传统的位错活动。Chen等^[66]采用MD计算研究了不同应变率下TiAl/Ti₃Al纳米层片结构的界面结构演变机制,发现低应变下单滑移系统上的位错滑移是主要的

变形模式;在中等应变下,相变控制塑性变形;在高应变下,与多滑移系统激活相关的变形孪晶是塑性后期的原因。相界面向 γ 相弯曲,然后 α_2 相长大,导致动态复杂微观结构的演变。

MD计算技术在Ti基复合材料方面具有较广泛应用,如对石墨烯^[67]、碳纳米管^[68]和Ti的界面结构的稳定性进行分析。部分研究者对TiB^[69]、TiC^[58]等增强相和钛基体的界面结合的强度进行计算,发现TiB界面强度足够保证增强相不会在变形过程中首先发生脱粘。TiC和Ti-6Al-4V界面会因TiC的强界面和刚性行为在界面处基体首先产生裂纹。此外,部分研究者^[70]研究了Ti₂AlN、Ti₂AlC等MAX相在TiAl塑性变形过程中对位错的形成和回复作用,揭示MAX相同时改善TiAl合金强度和塑性的作用机理。

在尺寸效应对力学性能和塑性变形机理的影响方面,储潜^[71]对单晶纳米钛的塑性变形机制进行研究,发现纳米钛因尺寸效应,其塑性变形几乎完全由锥面位错主导而难以形成变形孪晶,这与微米及以上尺寸晶粒的钛合金由位错和孪晶共同主导变形机制存在差别。Ren等^[72]基于MD模拟,在[11 $\bar{2}$ 0]和[0001]取向的 α -Ti单晶纳米柱中揭示了不同的尺寸效应和变形机制。当纳米柱的宽度从19nm减小到3nm时,强度-尺寸关系从越小越强变为越小越弱。越小越弱是由于表面原子的热振动引起的表面效应导致表面位错的萌生和生长。另外,TC4的晶粒尺寸对其流变应力机制有一定的影响。当平均晶粒大于15nm时,两者呈现正Hall-Petch关系,当平均晶粒小于15nm时,则为逆Hall-Petch关系^[73]。晶粒越小,在晶界迁移扩散时发生变形的阻碍越小。

MD在钛合金力学性能研究中的另一个方向为纳米压痕模拟。由于纳米压痕不需要获取压痕深度等宏观物理量,因此在全原子模型的MD计算中具有更突显的技术优势。Alexey等^[74]认为,在钛合金晶体表面,方形压头初始阶段是在线弹性状态下进行的,在压头移动过程中,载荷-位移曲线达到最大值;而锥形(图5)和球形压头从初始阶段开始即为塑性变形。因此纳米压痕的压头选择对钛合金硬度及弹性模量计算有较大影响。而除了压头形状外,晶向的选择也会对纳米压痕加载后的结构产生影响。基于此,黄思玲^[75]进行了纳米压痕后形成纳米孪晶的MD计算预测,发现在Ti-2Al-2.5Zr合金中,[0001]晶向上进行纳米压痕易导致相变,形成FCC形式孪晶,而[1 $\bar{2}$ 10]晶向上则易

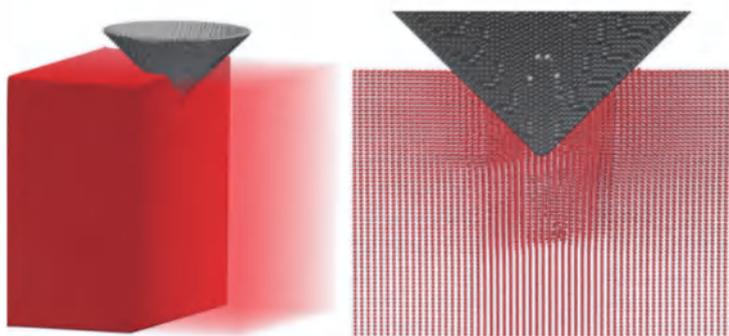


图5 锥形纳米压头垂直压入纳米压痕时的模型结构图^[74]

Fig. 5 Structure of model when conical nano-indenter is pressed vertically into nano-indentation^[74]

形成纳米晶粒带状结构。

5.2 热力学性能

用于航空发动机压气机的高温钛合金部件需要承受 600 °C 的长时间高温高载荷服役环境,而当转子叶片与机匣发生非正常摩擦时,局部峰值温度甚至可达到 1600 °C 以上^[76],从而引燃钛合金。因此,钛合金的比热、传热等热力学性能对于其在航空发动机中的应用具有重要意义。

目前针对 Ti-Al 合金的 MD 计算研究显示, Ti-Al 合金的比热随着 Al 含量的增加而下降,并在 Ti-50Al(原子分数 10%)合金时达到最大值,当 Ti-Al 合金处于熔滴状态时,不适用于 Neumann-Kopp 定律^[77]。另外,导热系数也是影响钛合金耐高温和阻燃性能的重要特性参数之一^[78]。由于钛合金的导热系数较低,在一定程度上限制了其在航空发动机中的应用。钛合金导热性能的 MD 计算可以采用两种计算模式^[79],即平衡状态下的 Green-Kubo 函数关系计算模式,以及非平衡态(non equilibrium molecular dynamics, NEMD)下的模型热响应模式。近期,本课题组采用固定域升温 NEMD 模式计算 Ti-6Al 与 Fe-12Cr 的对比结果显示:在等加热速率状态下 Ti-6Al 合金中加热端产生热量集中,并导致加热端的原子运动加剧,同时降低了 Ti-6Al 合金加热端的结构热稳定性,而同等状态下的 Fe-12Cr 合金传热性能优于 Ti-6Al 合金^[80]。当两种合金表面存在氧化层时,Fe-12Cr 合金相较 Ti-6Al 合金能够更有效抑制氧原子向合金基底的传输作用,提高阻燃性能。

在钛基复合材料方面,石墨烯由于具备较高的导热性能,由钛合金-石墨烯(Ti-Gr)界面的热导率 MD 计算结果表明^[81],界面的热边界传导(thermal boundary conductance, TBC)随着石墨烯层数的增加而降低,并在层数为 5 时达到稳定状态。在拉伸应变下, TBC 下降,反之在压缩应变下, TBC 增加。

该研究有助于石墨烯增强钛基复合材料在航空发动机耐高温及阻燃领域的进一步深入探讨^[82]。

6 钛合金成分设计的 MD 计算

MD 在钛合金设计方面也具有重要应用。一方面, MD 通过开发分子力场(原子间势)建立不同合金元素的相互作用规律,大幅简化了多组元钛合金实验研究的工作量;另一方面,在已开发分子力场的基础上,通过调整输入的钛合金组织结构(如相组成、晶粒尺寸、织构、梯度材料等),能够为通过组织调控改善钛合金性能提供理论支持。此外,近年来 MD 计算方法还在 Ti 基/Ti-Al 基复合材料中大量采用。

在合金元素优化方面,姚路^[83]采用 MD 计算针对航天用钛合金超低温环境下强度、塑性的不匹配性,研究 Al、V、Ta、Re、Fe、Ir 元素合金元素以及变形温度对堆垛层错能、孪晶界面能、孪晶形成能的影响规律。张隽等^[84]研究了片层 TiAl-Nb 合金的单轴拉伸行为,发现 Nb 元素会阻碍 γ/γ' 真孪晶界面的位错运动,并促进界面剪切带的形成。Nikonov 等^[85]基于 MD 研究了激光烧结 Ti-Nb 合金的力学性能。此外,部分研究基于 MD 对 Ti-V 体系^[86]、Ti-Ni-Cr-Al^[87]、Ti-Al-Nb 多晶及非晶合金^[88],以及 AlCoCuFeNi-(Cr, Ti)^[89]、(TiZrHf)_{100-x}Cu_x^[90]、Ta-Ti-V-Zr-X(X=Hf or W)^[91]、Zr-Hf-Ti-Al-Co-Ni-Cu^[92]、Nb-Ti-V-Zr^[93]、V-Ti-Ta-Nb^[94] 等高熵合金的成分设计提供参考。

在组织结构调控方面, Gao 等^[95]利用 MD 研究了 Ti-Al 梯度材料中分布函数对剪切力学行为的影响,发现当指数参数(exponential parameter, θ)从 0(对应于均匀分布的 Ti-Al 合金)增大到 1000 时(对应于相分离的理想 Ti-Al 层状复合材料),剪切强度逐渐下降,并且分布函数对合金的弹性模量和

抗拉强度有显著影响。An等^[96]利用MD研究了层厚对晶体Ti/非晶TiCu双相纳米层压材料的力学性能的影响,发现由于非晶/晶体界面的存在,层压材料的弹性模量比混合法则所计算的大;同时层厚对晶体塑性变形机制的影响可以忽略不计,而对非晶层塑性变形机制的影响明显。Somesh等^[97]利用MD研究了 α -Ti和表面有Si偏析的 α -Ti的氧化反应性质,发现Si可以减少Ti原子与O分子之间的电荷转移以及O的扩散,增强了 α -Ti在高温下的抗氧化能力,并提出在钛合金表面掺杂Si原子可以提高合金的高温抗氧化性能。

在钛基复合材料方面,通过掺杂碳化钛、石墨烯等也可改善钛合金的性能。Wei等^[98]利用MD研究了 δ -Ti₃C掺杂对Ti-6Al-4V的高温氧化性能的影响,发现长时氧化后,已氧化的Ti₂C可以起到异质形核作用,利于产生更致密的氧化物层,同时利于TiO₂的形成。王锐^[99]利用MD研究了镀层材料(镍、铜)对镀层石墨烯/钛复合材料的力学性能的影响,发现对石墨烯进行镀镍可以使得镀层优先承受更多的应力,进而提高材料的屈服强度,并且随着镀层厚度的增加而增加。Tang等^[100]利用MD研究了Ti-石墨烯纳米复合材料中石墨烯以及钛层厚度对力学性能的影响,发现石墨烯限制了应变诱导的位错运动和非晶化,从而提高了材料的力学性能。上述的研究结果表明MD有助于钛合金的优化设计。

除MD计算之外,能够实现钛合金成分设计的计算方法还包括机器学习、D电子理论等等。首先在机器学习的应用方面,李雅迪等^[101]采用支持向量机算法,分析了合金化元素为V、Al、Si、C对Ti-V-Cr系钛合金力学性能的影响规律;Zacharia等^[102]则通过人工神经网络(artificial neural network, ANN)等算法预测了Ti-6Al-4V等钛合金颤振的发生。Niu等^[103]则采用ANN、高斯处理回归、超级向量机和集成回归树等算法预测钛合金的 β 相转化温度。另外在D电子理论的应用方面,Li等^[104]以及Li等^[105]则分别针对Ti-Nb-Zr-Ta-Si合金以及Ti-xMo-4Al-4Zr-3Nb-2Cr-1Fe合金开展基于微观组织与力学性能预测的成分设计。

MD计算方法与机器学习、D电子理论相比,其在钛合金成分设计方面的特点在于一次性只能针对某一确定成分进行不同属性的参数计算。因此其劣势体现在无法同时计算多个组分,因此难以获得较大成分变化范围内的发展趋势预测;但其优势则体现在输出性质参数的多样性,可以针对两种

或多种确定的钛合金成分进行较为综合的评估比对。

7 钛合金的 ReaxFF 与 EAM 力场开发

7.1 EAM 力场

分子力场可用于描述体系内原子间相互作用势能大小,因而可视为MD计算的核心要素之一。分子力场的开发和训练,直接影响了MD计算的运算效率与精度。目前常用于钛合金的MD计算的分子力场种类包括:Lennard-Jones(L-J)力场、Tersoff力场、ReaxFF反应力场、EAM(embedded atom method)力场等。首先在EAM力场方面,该类型的力场属于多体作用势,其原理是将金属原子嵌于自由电子气中,同时兼顾原子间对势与背景电子密度^[106],因而广泛应用于金属材料计算中。目前钛合金的EAM及MEAM力场已经实现了Ti-Al-Nb^[107-108]、Ti-Al-Ni^[109]、Ti-Al^[110]、Ti-Fe-C^[111]、Ti-Co^[112]、Ti-Cu-N^[113]、Ti-Fe^[114]、Ti-Hf-Nb-Ta-Zr^[115]、Ti-N/C^[116]、Ti-Ni-V^[117]、Ti-O^[118]、Ti-Pd^[119]、Ti-Pt^[120]、meta-Ta-Hf-Zr-Ti^[121]等元素体系的覆盖。以航空发动机使用的Ti-Al系合金为例,首先Zope等^[122]通过拟合实验与从头算数据开发了Al、 α -Ti和 γ -TiAl的半经验EAM力场,该力场能够有效预测相平衡晶体结构,并准确再现基本晶格性质,因而被用于计算平衡结构中点缺陷、表面和平面断层的能量。随后Kim等^[109]基于2NN-MEAM方法开发了Ti-Al-Ni力场,该力场在结构、弹性、热力学和热稳定性模拟中,展现了与实验、第一性原理和热力学计算等结果良好的一致性。近几年,我国研究人员相继开发了适用于Ti-Al-Nb体系的EAM力场^[107-108]。这些Ti-Al-Nb力场可实现航空发动机用Ti₂AlNb合金的弹性模量、空位形成能、表面能及熔融相变模拟计算。

7.2 ReaxFF 力场

钛合金的ReaxFF反应力场具备模拟化学反应的能力,因此属于新型分子力场。虽然目前在化学和材料软件(software for chemistry and materials, SCM)库中尚未出现专用于钛合金开发的ReaxFF力场,但现有ReaxFF已可以为金属Ti的工艺及组织研究提供支持。Kim等^[123]开发了C-H-O-N-S-Mg-P-Na-Ti-Cl-F元素体系的力场,主要用于金属Ti及TiO₂的Cl₂及HCl刻蚀反应模拟,所得结果与实验值具备良好的一致性。

此外,航空发动机钛合金叶片与机匣异常摩擦

时,其表面会不断产生微米级的凸起和碎片等微凸体。当钛合金微凸体暴露在高温、高压和高速的气流环境中时,会引发闪燃。因此,研究微观尺度下的起燃特性对于深入认知航空发动机钛火燃烧的本质显得尤为重要。基于 ReaxFF 力场的 MD 模拟技术为深入剖析钛合金微粒在不同氧浓度及压强下的高温氧化及起燃特性研究提供了新的研究途径。在深入开展相关数值^[22]计算的同时,使得完整起燃过程下的动力学参数与微凸体结构可视化分析成为可能。未来开发适应 C-H-O-Ti-Al-V 或 C-H-O-Ti-V-Cr 等钛合金氧化燃烧反应元素体系的 ReaxFF 力场是扩大 MD 计算技术在航空发动机钛合金中应用的关键,也是将钛合金 MD 技术从物理性质计算,扩大到化学反应仿真的必由之路。

ReaxFF 与 EAM 力场均在当前钛合金 MD 计算研究中发挥了重要作用,且在未来具有持续深入发展的潜力。相比较之下,EAM 力场理论相对成熟,国内外研究团队较多,且覆盖的元素体系也比 ReaxFF 更广。ReaxFF 主要应用于钛合金化学反应模拟,而 EAM 主要应用于钛合金物理性质计算,两者各具所长。

8 未来研究展望

与航空发动机钛合金实物实验及其他数值仿真方法相比,MD 计算在其中的应用尚处于早期阶段。具体表现在:早期技术经验积累不足,绝大多数成果均出现于近几年;钛合金成分单一,难以满足 Ti-V-Cr-C-Si 等多元钛合金的计算需求;MD 模型的晶体结构多采用理想化单晶模型,与实际钛合金微观结构存在一定的差异性。但不可否认的是,随着计算技术的进步与分子模拟理论的完善,MD 计算方法将在航空发动机钛合金成分设计与工艺性能优化中,发挥愈加重要的作用。结合当前钛合金 MD 计算的现状,未来可以从以下几个方面开展重点研究:

(1) 开展基于 MD 计算方法的钛合金高通量成分设计

将 MD 计算应用于钛合金成分设计,通过高通量计算,对比不同钛合金成分体系及配比下的晶体结构、物理性能、化学性能等参数,同时建立相应的集成数据库进行管理和筛选。另外也可以与相场法(phase-field method, PFM)等^[124-125]计算技术相结合,从而提高计算精度和筛选效率。

(2) 训练针对已知牌号钛合金成分体系的分子

力场

分子力场是开展 MD 计算研究的先决条件。目前在航空发动机钛合金的 MD 计算中多采用了混合势,或简化二元模型(如 Ti-Al 二元合金)的方式开展研究工作。为提高计算精度,未来应针对已知牌号钛合金开展分子力场训练开发工作,如专门适用于 Ti-Al-V、Ti-V-Cr-C-Si 等元素体系的分子力场。

(3) 将新型 ReaxFF 反应力场引入钛合金燃烧机理研究中

由于钛合金具有反应热高、导热性差以及燃点低于熔点等特性,从而大大增加了其燃烧敏感性^[126]。在钛合金起燃理论中,氧分压是影响燃点的重要因素^[127]。而传统分子力场采用固定结键模型,无法计算 O₂ 从游离态到反应扩散的完整过程。Shin 等^[128-129]开发的 ReaxFF 反应力场通过引入 Bond-Order 与原子电荷极化的方式实现化学反应中成键与断键的模拟计算。目前该力场已在 Al 及其氧化物燃烧中成功应用^[130],完全具备模拟钛火现象及机理的技术可行性。

参考文献:

- [1] KUMAR M S, SUJATA M, VENKATASWAMY M A, et al. Coating failure in compressor rotor blades of an aeroengine[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2007, 14(5): 913-919.
- [2] 弭光宝, 黄旭, 曹京霞, 等. 航空发动机钛火试验技术研究新进展 [J]. *航空材料学报*, 2016, 36(3): 20-26.
MI G B, HUANG X, CAO J X, et al. Experimental technique of titanium fire in aero-engine[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(3): 20-26.
- [3] 曹京霞, 弭光宝, 蔡建明, 等. 高温钛合金制造技术研究进展 [J]. *钛工业进展*, 2018, 35(1): 1-10.
CAO J X, MI G B, CAI J M, et al. Progress on manufacturing technology of high temperature titanium alloys [J]. *Titanium Industry Progress*, 2018, 35(1): 1-10.
- [4] 蔡建明, 田丰, 刘东, 等. 600 °C 高温钛合金双性能整体叶盘锻件制备技术研究进展 [J]. *材料工程*, 2018, 46(5): 36-43.
CAI J M, TIAN F, LIU D, et al. Research progress in manufacturing technology of 600 °C high temperature titanium alloy dual property blisk forging[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(5): 36-43.
- [5] 鲁奔廷, 芦伟, 王彬, 等. 光束摆动对 Ti60 合金激光焊能量分布及焊缝成形的影响 [J]. *焊接学报*, 2023, 44(6): 95-102.
LU Y T, LU W, WANG B, et al. Effect of laser wobble

- on energy distribution and weld forming of Ti60 alloy laser welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2023, 44(6): 95-102.
- [6] 隋楠, 弭光宝, 曹京霞, 等. 近 α 型高温钛合金富氧燃烧组织特征及形成机制研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(9): 3263-3275.
- SUI N, MI G B, CAO J X, et al. Combustion microstructure characteristics and formation mechanism of near α type high temperature titanium alloy under oxygen enriched conditions[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(9): 3263-3275.
- [7] MI G B, HUANG X, CAO J X, et al. Frictional ignition of Ti40 fireproof titanium alloys for aero-engine in oxygen-containing media[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2270-2275.
- [8] 弭光宝, 陈航. 一种钛火试验用激光点火燃烧室: ZL201711188505.5[P]. 2017-11-23.
- [9] OUYANG P X, MI G B, CAO J X, et al. Microstructure characteristics after combustion and fireproof mechanism of TiAl-based alloys[J]. Materials Today Communication, 2018, 16: 364-373.
- [10] 刘大响, 金捷, 刘邓欢. 数值仿真技术在航空动力研制中的地位和作用 [J]. 航空动力学报, 2022, 37(10): 2017-2024.
- LIU D X, JIN J, LIU D H. Position and function of numerical simulation technology in aero-engine development[J]. Journal of Aerospace Power, 2022, 37(10): 2017-2024.
- [11] 曹建国. 航空发动机仿真技术研究现状、挑战和展望 [J]. 推进技术, 2018, 39(5): 961-970.
- CAO J G. Status, challenges and perspectives of aero-engine simulation technology[J]. Journal of Propulsion Technology, 2018, 39(5): 961-970.
- [12] SCOTT A H, RON O D. Molecular dynamics simulation for all[J]. Computing in Science & Engineering, 2018, 99(6): 1129-1143.
- [13] 刘俊鹏. 基于 ReaxFF 力场纳米铝颗粒包覆及燃烧分子动力学研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2021.
- LIU J P. Molecular dynamics study on coating and combustion of aluminum nanoparticles based on ReaxFF force field [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2021.
- [14] LOUP V. Computer “experiments” on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules [J]. Physical Review, 1967, 159: 98-103.
- [15] HOCKNEY R W. The potential calculation and some applications[J]. Methods Computational Physics, 1970, 9: 135-211.
- [16] WILLIAM C S, HANS C A, PETER H B, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters[J]. Journal of Chemical Physics, 1982, 76: 637-649.
- [17] 郑培儒. 基于反应力场的碳及碳化物纳米材料氧化腐蚀机理的原子尺度模拟 [D]. 济南: 山东大学, 2023.
- ZHENG P R. ReaxFF-based atomistic simulations of the oxidation and corrosion mechanism of carbon/carbide nanomaterials[D]. Jinan: Shandong University, 2023.
- [18] 弭光宝, 曹春晓, 黄旭, 等. 航空发动机用 TC11 钛合金抗点燃性能及机理研究 [J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 83-91.
- MI G B, CAO C X, HUANG X, et al. Ignition resistance performance and its mechanism of TC11 titanium alloy for aero-engine[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(4): 83-91.
- [19] 闫英唯. 钛铝合金中大长径比硼化物的结构表征 [D]. 北京: 北京交通大学, 2021.
- YAN Y W. Structural characterization of boride with large aspect ratio in titanium-aluminum alloy [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2021.
- [20] ALEXANDER S. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2010, 18: 1.
- [21] 张世旭. Cu 团簇沉积到 Fe(001) 表面的分子动力学模拟 [D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
- ZHANG S X. Molecular dynamic simulation of Cu clusters deposition on a Fe(001) surface[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014.
- [22] 弭光宝, 梁贤焯, 李培杰, 等. 航空发动机钛合金在微尺度下摩擦着火特性数值计算分析 [J]. 航空制造技术, 2020, 63(16): 68-74.
- MI G B, LIANG X Y, LI P J, et al. Numerical calculation and analysis of friction ignition characteristics of aero-engine titanium alloy at micro-scale[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2020, 63(16): 68-74.
- [23] SONG C B, LIN T S, HE P, et al. Molecular dynamics simulation of linear friction welding between dissimilar Ti-based alloys[J]. Computational Materials Science, 2014, 83: 35-38.
- [24] 张顺, 刘小刚, 郭海丁, 等. 基于分子动力学的钛合金扩散焊模拟研究 [J]. 能源化工, 2018, 39(2): 1-6.
- ZHANG S, LIU X G, GUO H D, et al. Simulation study on TC4 titanium alloy diffusion bonding process based on molecular dynamics[J]. Energy Chemical Industry, 2018, 39(2): 1-6.
- [25] 张顺. 基于分子动力学的钛合金扩散连接过程及力学性能研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
- ZHANG S. Study on diffusion bonding process and mechanical properties of titanium alloy based on molec-

- ular dynamics [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018
- [26] OU P, CAO Z Q, RONG J, et al. Molecular dynamics study on the welding behavior in dissimilar TC4-TA17 titanium alloys[J]. *Materials*, 2022, 15(16): 5606.
- [27] 李岩, 刘琪, 李聚才, 等. 钛/铝爆炸焊接界面扩散行为分子动力学模拟 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(6): 2017-2023.
- LI Y, LIU Q, LI J C, et al. Molecular dynamics simulation of diffusion behavior of Ti/Al explosive welding interface[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2023, 52(6): 2017-2023.
- [28] SIMON H, LUU H, NINA M. Molecular dynamics simulations of the machining of oxidized and deoxidized titanium work pieces [J]. *Results in Surfaces and Interfaces*, 2022, 9: 100085.
- [29] BAI D S, SUN J F, CHEN W Y, et al. Molecular dynamics simulation of the diffusion behavior between Co and Ti and its effect on the wear of WC/Co tools when titanium alloy is machined[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15): 17754-17763.
- [30] 解鸿德. 微观尺度下磨粒流加工钛合金的力学行为和特性数值研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2021.
- XIE H C. Numerical investigate on mechanical behavior and characteristics of titanium alloy processed by abrasive flow machining at microscopic scale [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2021.
- [31] HE Y, XIAO G J, LIU Z Y, et al. Subsurface damage in laser-assisted machining titanium alloys[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 258: 108576.
- [32] WANG J Q, XU J K, CHEN G J, et al. Microstructural evolution, mechanical properties and surface quality of TC11 titanium alloy subjected to waterjet-assisted laser direct inscription[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 4986-5006.
- [33] HUANG Y, LIU S, XIAO G J, et al. Prediction of surface residual stress on titanium alloy generated by belt grinding using molecular system dynamics[J]. *Procedia CIRP*, 2020, 87: 480-484.
- [34] NGUYEN H D, PRAMANIK A, BASAKA K, et al. A critical review on additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloy: microstructure and mechanical properties[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 4641-4661.
- [35] HEBERT R J. Viewpoint: metallurgical aspects of powder bed metal additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(3): 1165-1175.
- [36] 王亚明, 刘永利, 张林. Ti 纳米粒子熔化与凝结的原子尺度模拟 [J]. *物理学报*, 2019, 68(16): 192-199.
- WANG Y M, LIU Y L, ZHANG L. Simulations of Ti nanoparticles upon heating and cooling on an atomic scale[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(16): 192-199.
- [37] ZHANG L. Studying stability of atom packing for Ti nanoparticles on heating by molecular dynamics simulations[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(4): 1800531.
- [38] YIN X Y, YAO Q, LIU J J, et al. Atomic simulations of melting behaviors for TiAl alloy nanoparticles during heating[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2020, 43(1): 241.
- [39] ZHANG H D, JEON J, RAHMANI F, et al. Sintered Ti/Al core/shell nanoparticles: computational investigation of the effects of core volume fraction, heating rate, and room-temperature relaxation on tensile properties [J]. *Journal of Physics D*, 2022, 55(2): 25302.
- [40] ZHANG H D, SU Y C, HAN Y W, et al. Molecular dynamics study of melting behavior of planar stacked Ti-Al core-shell nanoparticles[J]. *Journal of Composites Science*, 2022, 6(5): 126.
- [41] CHE J W, SHI G F, LI L X, et al. Molecular dynamics study on martensitic transformation behavior of SLM-NiTi alloy induced by temperature and stress[J]. *Physica Scripta*, 2023, 98: 9.
- [42] ZHU Y M, ZHANG K, MENG Z C, et al. Ultrastrong nanotwinned titanium alloys through additive manufacturing[J]. *Nature Materials*, 2022, 21(11): 1258-1262.
- [43] WANG J W, LUO Q, WANG H M, et al. Microstructure characteristics and failure mechanisms of Ti-48Al-2Nb-2Cr titanium aluminide intermetallic alloy fabricated by directed energy deposition technique[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 101007.
- [44] ALEXEY V P, MARINA S K, ANDREY I D, et al. The effect of ultrasonic impact treatment on deformation and fracture of electron beam additive manufactured Ti-6Al-4V under uniaxial tension[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 832: 142458.
- [45] ARTUR R S, ANTON Y N, ANDREY I D. The effect of electron-beam treatment on the deformation behavior of the EBAM Ti-6Al-4V under scratching [J]. *Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering*, 2022, 20(2): 307-319.
- [46] STEVE P. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [47] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. *Computer Physics Communications*, 2022,

- 271; 108171.
- [48] ZENG X G, HAN T X, GUO Y, et al. Molecular dynamics modeling of crack propagation in titanium alloys by using an experiment-based Monte Carlo model[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2018, 190: 120-133.
- [49] LI P T, YANG Y Q, XI Z H, et al. Molecular dynamic simulation of nanocrystal formation and tensile deformation of TiAl alloy[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(76): 48315-48323.
- [50] 张斌. Ti-Al 合金相变行为与拉伸变形行为的分子动力学模拟 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
ZHANG B. Molecular dynamic simulation of phase transformation and tensile deformation of Ti-Al alloy [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [51] MASATO S, HIDEHIRO O. Molecular dynamics study on formation and crystallization of Ti-Al amorphous alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 304/305/306: 515-519.
- [52] XIE Z C, GAO T H, GUO X T, et al. Molecular dynamics simulation of nanocrystal formation and deformation behavior of Ti₃Al alloy[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 98: 245-251.
- [53] 张慧识. 原子模拟金属材料中原子重组机制相关的界面演化行为 [D]. 北京: 北京交通大学, 2022.
ZHANG H S. Atomic simulations on interface evolution related to atomic shuffling mechanism in metals [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2022.
- [54] FENG R C, SONG W Y, LI H Y, et al. Effects of annealing on the residual stress in γ -TiAl alloy by molecular dynamics simulation[J]. *Materials*, 2018, 11: 1025.
- [55] GU C, SU M H, TIAN Z H, et al. Multi-scale simulation study on the evolution of stress waves and dislocations in Ti alloy during laser shock peening processing[J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, 165: 109629.
- [56] ALEXEY P, ANDREY D, ANTON N, et al. Transformations of the microstructure and phase compositions of titanium alloys during ultrasonic impact treatment part II: Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. *Metals*, 2022, 12: 732.
- [57] KIM H J, KIM D E. Molecular dynamics simulation of atomic-scale frictional behavior of corrugated nanostructured surfaces[J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 3937.
- [58] MOHAMED G E, YUNG C S. Molecular dynamics-based cohesive zone representation of Ti6Al4V/TiC composite interface[J]. *Materials & Design*, 2018, 155: 161-169.
- [59] ESTEVEZ E P, BURGANOVAR M, LYSOGORSKII Y V. Computer simulation of the elastic properties of titanium alloys for medical applications[J]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2016, 89(5): 1344-1348.
- [60] 朱雄卫. TC4 钛合金热拉伸实验研究与分子动力学模拟 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2021.
ZHU X W. Experimental study and molecular dynamics simulation on hot tensile of TC4 titanium alloy [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2021.
- [61] GUOH, ZHANG M, XUD S, et al. Planar slip triggered by successive dislocation-precipitate interaction in titanium alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 882: 145468.
- [62] 李明和. 镍钛合金形状记忆效应和循环超弹性的分子动力学模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2021.
LI M H. Molecular dynamics simulation on shape memory effect and cyclic superelasticity of NiTi alloys [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2021.
- [63] 王满. 含纳米晶和非晶镍钛合金相变及力学行为分子动力学模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2022.
WANG M. Molecular dynamics simulation of phase transition and mechanical behavior of NiTi alloy containing nanocrystalline and amorphous phase [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2022.
- [64] WU Z W, CHEN X, FU T, et al. Molecular dynamics investigation of the influence of voids on the impact mechanical behavior of NiTi shape-memory alloy[J]. *Materials*, 2021, 14: 4020.
- [65] LI T Q, ZONG H X. Phase transformation mediated anomalous plasticity of titanium under severe loading conditions[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 237: 107799.
- [66] CHEN Y, LI J, LIU B, et al. Unraveling hot deformation behavior and microstructure evolution of nanolamellar TiAl/Ti₃Al composites[J]. *Intermetallics*, 2022, 150: 107685.
- [67] ZHANG Z Y, LIANG Y L. Interfacial mechanical properties of graphene/titanium in composites based on beam search algorithm[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2020, 15(Suppl 1): 2495.
- [68] SUMIT S, PRAMOD K, RAKESH C. Carbon nanotube reinforced titanium composites: an experimental and molecular dynamics study[J]. *Journal of Composite Materials*, 2018, 52(29): 4117-4123.
- [69] ATTARIAN S, XIAO S. Investigating the strength of Ti/TiB interfaces at multiple scales using density functional theory, molecular dynamics, and cohesive zone modeling[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(22): 33185-33199.
- [70] LIU P, HAN X L, SUN D L, et al. The effect of interface atomic structure on the deformation mechanisms of

- Ti₂AlN/TiAl composite under nanoindentation using MD simulations[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2019, 31(12): 125002.
- [71] 储潜. 基于分子动力学的单晶纳米钛塑性变形研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
- CHU Q. Study on the plastic deformation of single-crystal nanoscale titanium with molecular dynamics method[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020.
- [72] REN J Q, SUN Q Y, XIAO L, et al. Size-dependent of compression yield strength and deformation mechanism in titanium single-crystal nanopillars orientated [0001] and [11 $\bar{2}$ 0][J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 615: 22-28.
- [73] MA K, SUN H Y, QI Y, et al. Grain size dependence of microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TC4 alloy studied by molecular dynamic simulation[J]. *Physics Letters A*, 2023, 481: 129000.
- [74] ALEXEY V V, ALEXANDER V Y, GENNADY B S, et al. Molecular dynamics simulations of the nanoindentation process of titanium crystal[J]. *Computational Materials Science*, 2013, 76: 20-26.
- [75] 黄思玲. 三元合金的纳米压痕分子动力学模拟及实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- HUANG S L. Study of ternary alloy nanoindentation by molecular dynamics simulation and experiment[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [76] 梁贤焯, 弭光宝, 李培杰, 等. 阻燃钛合金摩擦着火热源模型及仿真分析[J]. *钛工业进展*, 2019, 36(6): 1-6.
- LIANG X Y, MI G B, LI P J, et al. Numerical model and analysis of friction ignition process of fireproof titanium alloy[J]. *Titanium Industry Progress*, 2019, 36(6): 1-6.
- [77] HANX J, CHEN M, GUOZ Y. A molecular dynamics study for the thermophysical properties of liquid Ti-Al alloys[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2005, 26(3): 869-880.
- [78] 梁贤焯, 弭光宝, 李培杰, 等. 航空发动机钛火特性理论计算研究[J]. *航空材料学报*, 2021, 41(6): 59-67.
- LIANG X Y, MI G B, LI P J, et al. Theoretical calculation of characteristics on titanium fire in aero-engine[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(6): 59-67.
- [79] AMIT S, ELLAD B T. Thermal parameter identification for non-Fourier heat transfer from molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 2015, 299: 667-686.
- [80] SUN R C, MI G B, HUANG X, et al. Molecular dynamic simulations of Ti-6Al and Fe-12Cr alloys for their heat transfer and oxygen transport behaviors[J]. *Modern Physics Letters B*, 2024, 38: 2350263.
- [81] OU B X, YAN J X, WANG Q S, et al. Thermal conductance of graphene-titanium interface: a molecular simulation[J]. *Molecules*, 2022, 27: 905.
- [82] 弭光宝, 陈航, 李培杰, 等. 石墨烯增强钛基复合材料界面调控及强韧化机理研究进展[J]. *航空材料学报*, 2023, 43(6): 20-35.
- MI G B, CHEN H, LI P J, et al. Interface controlling and mechanisms of strengthening and toughening of graphene reinforced titanium matrix composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2023, 43(6): 20-35.
- [83] 姚路. 新型超低温高强高韧钛合金的成分设计与优化[D]. 北京: 北方工业大学, 2023.
- YAO L. Composition design and optimization of a new ultra-low temperature high strength and high toughness titanium alloy[D]. Beijing: North China University of Technology, 2023.
- [84] 张隽, 冯瑞成, 姚永军, 等. 片层状 TiAl-Nb 合金中 γ/γ 界面体系拉伸行为的原子模拟[J]. *材料导报*, 2023, 37(6): 125-130.
- ZHANG J, FENG R C, YAO Y J, et al. Atomic simulation of tensile behavior of γ/γ interface system in lamellar TiAl-Nb alloy[J]. *Materials Report*, 2023, 37(6): 125-130.
- [85] NIKONOVA Y, ZHARMUKHAMBETOVA A M, PONOMAREVA A V, et al. Numerical study of mechanical properties of nanoparticles of β -type Ti-Nb alloy under conditions identical to laser sintering. Multi-level approach[J]. *Physical Mesomechanics*, 2018, 21: 43-51.
- [86] SKRIPNYAKN V, PONOMAREVAA V, BELOVM P, et al. Mixing enthalpies of alloys with dynamical instability: bcc Ti-V system[J]. *Acta Materialia*, 2020, 188: 145-154.
- [87] XIAO R L, WANG Q, QIN J Y, et al. A deep learning approach to predict thermophysical properties of metastable liquid Ti-Ni-Cr-Al alloy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2023, 133(8): 085102.
- [88] SONG Q, LIU L H, WEN D S, et al. Fretting wear behaviors and mechanism of a high Nb-TiAl alloy with full lamellar microstructure at ambient temperature[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57: 15636-15650.
- [89] XIAO D H, ZHOU P F, WU W Q, et al. Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi-(Cr, Ti) high entropy alloys[J]. *Materials & Design*, 2017, 116: 438-447.
- [90] GUD, MA Z L, LIX Y, et al. Designing (TiZrHf)_{100-x}Cu_x high entropy alloys with abnormal as-cast divorced eutectoid microstructure and balanced mechanical properties[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 879: 145217.

- [91] ADITYA A, RIYADH S, SAIDEEP M, et al. Low activation high entropy alloys for next generation nuclear applications[J]. *Materialia*, 2018, 4: 99-103.
- [92] TAKESHI W, JING J, KUNIO Y, et al. Septenary Zr-Hf-Ti-Al-Co-Ni-Cu high-entropy bulk metallic glasses with centimeter-scale glass-forming ability[J]. *Materialia*, 2019, 7: 100372.
- [93] MICHAEL W. Entropy and diffuse scattering: comparison of NbTiVZr and CrMoNbV[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47: 3306-3311.
- [94] QIU R Y, CHEN Y C, LIAO X C, et al. Development of a semi-empirical interatomic potential appropriate for the radiation defects in V-Ti-Ta-Nb high-entropy alloy [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2023, 35: 055701.
- [95] GAO Y, XIE Q, GAO T H, et al. Design of functionally graded Ti-Al alloy with adjustable mechanical properties: a molecular dynamics insights [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 258-267.
- [96] AN M R, LEI Y F, SU M J, et al. Layer thickness dependent plastic deformation mechanism in Ti/TiCu dual-phase nano-laminates[J]. *Chinese Physics B*, 2023, 32: 6.
- [97] SOMESH K B, RYOJI S, SATOSHI S, et al. Mechanisms of oxidation of pure and Si-segregated α -Ti surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 686-692.
- [98] WEI S L, HUANG L J, ZHU Y T, et al. Sub-stoichiometry-facilitated oxidation kinetics in a δ -Ti_xC-doped Ti-based alloy[J]. *npj Materials Degradation*, 2019, 3: 3.
- [99] 王锐. 镀层石墨烯/钛复合材料力学性质的分子动力学模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- WANG R. Molecular dynamics simulation of mechanical properties of coated graphene/Ti composites [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [100] TANG W H, ZHANG J, WU J Y, et al. Mechanical properties and enhancement mechanisms of titanium-graphene nanocomposites[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2020, 36: 855-865.
- [101] 李雅迪, 弭光宝, 李培杰, 等. 航空发动机阻燃钛合金力学性能预测及成分优化 [J]. *工程科学学报*, 2022, 44(6): 1036-1043.
- LI Y D, MI G B, LI P J, et al. Predicting the mechanical properties and composition optimization of a burn-resistant titanium alloy for aero-engines[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(6): 1036-1043.
- [102] ZACHARIA K, KRISHNAKUMAR P. Chatter prediction in high speed machining of titanium alloy (Ti-6Al-4V) using machine learning techniques[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 24: 350-358.
- [103] NIU Y, HONG Z Q, WANG Y Q, et al. Machine learning-based beta transus temperature prediction for titanium alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 515-529.
- [104] LI Y H, YANG C, WANG F, et al. Biomedical TiNbZr-TaSi alloys designed by D-electron alloy design theory[J]. *Materials and Design*, 2015, 85: 7-13.
- [105] LI Y L, FANG H Z, CHEN R R, et al. Optimization of (a+b) microstructure and trade-off between strength and toughness: based on Mo[eq] and D-electron theory in β -Ti alloy[J]. *Materials & Design*, 2023, 231: 112022.
- [106] 吕方伟. 电爆炸法制备纳米铝粉的分子动力学模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2020.
- LV F W. Molecular dynamics simulation of Al nanopowder preparation by exploding wire [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2020.
- [107] LIU J, LIU Y X. Embedded-atom method potential for Ti₂AlNb alloys[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(20): 203401.
- [108] CHENG C, MA Y L, BAO Q L, et al. Development and application of EAM potentials for Ti, Al and Nb with enhanced planar fault energy of Ti[J]. *Computational Materials Science*, 2020, 173: 109432.
- [109] KIM Y K, KIM H K, JUNG W S, et al. Development and application of Ni-Ti and Ni-Al-Ti 2NN-MEAM interatomic potentials for Ni-base superalloys[J]. *Computational Materials Science*, 2017, 139: 225-233.
- [110] FEREDONNEJAD R, MOGHADDAMA O, MOADDELI M. Modified embedded-atom method interatomic potentials for Al-Ti, Al-Ta, Al-Zr, Al-Nb and Al-Hf binary intermetallic systems[J]. *Computational Materials Science*, 2022, 213: 111685.
- [111] KIM H K, JUNG W S, LEE B J. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Fe-Ti-C and Fe-Ti-N ternary systems[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(11): 3140-3147.
- [112] OH S H, SEOL D, LEE B J. Second nearest-neighbor modified embedded-atom method interatomic potentials for the Co-M (M=Ti, V) binary systems[J]. *Calphad*, 2020, 70: 101791.
- [113] MIRAZA S M, DHARIWAL N, MENG W J, et al. Development and application of interatomic potentials to study the stability and shear strength of Ti/TiN and Cu/TiN interfaces[J]. *Materials & Design*, 2020, 196: 109123.
- [114] SA I, LEE B. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Fe-Nb and Fe-Ti binary systems[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(6): 595-598.
- [115] HUANG X, LIU L, DUAN X, et al. Atomistic simulation of chemical short-range order in HfNbTaZr high entropy alloy based on a newly-developed interatomic

- potential[J]. *Materials & Design*, 2021, 202: 109560.
- [116] KIM Y M, LEE B J. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Ti-C and Ti-N binary systems[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(14): 3481-3489.
- [117] MAISELS B, KO W S, ZHANG J L, et al. Thermomechanical response of NiTi shape-memory nanoprecipitates in TiV alloys[J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1: 033610.
- [118] LEE E, LEE K R, BASKES M I, et al. A modified embedded-atom method interatomic potential for ionic systems: 2NNMEAM+Qeq[J]. *Physical Review B*, 2016, 93: 144110.
- [119] JEONG G U, PARK C S, DO H S, et al. Second nearest-neighbor modified embedded-atom method interatomic potentials for the Pd-*M* (*M* = Al, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Ti) binary systems[J]. *Calphad*, 2018, 62: 172-186.
- [120] KIM J S, SEOL D, JI J, et al. Second nearest-neighbor modified embedded-atom method interatomic potentials for the Pt-*M* (*M* = Al, Co, Cu, Mo, Ni, Ti, V) binary systems[J]. *Calphad*, 2017, 59: 131-141.
- [121] WANG P, BU Y, LIU J, et al. Atomic deformation mechanism and interface toughening in metastable high entropy alloy[J]. *Materials Today*, 2020, 37: 64-73.
- [122] ZOPE R R, MISHIN Y. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system[J]. *Physical Review B*, 2003, 68: 024102.
- [123] KIM S Y, VANDUINA C T. Simulation of titanium metal/titanium dioxide etching with chlorine and hydrogen chloride gases using the Reaxff reactive force field[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(27): 5655-5663.
- [124] ZHAOY H. Understanding and design of metallic alloys guided by phase-field simulations[J]. *npj Computational Materials*, 2023, 9: 94.
- [125] GUO Q W, HOU H, WANG K L, et al. Coalescence of Al_{0.3}CoCrFeNi polycrystalline high-entropy alloy in hot-pressed sintering: a molecular dynamics and phasefield study[J]. *npj Computational Materials*, 2023, 9: 185.
- [126] 梁贤焯, 弭光宝, 李培杰, 等. 钛合金高温摩擦着火理论研究[J]. *物理学报*, 2020, 69: 216101.
- LIANG X Y, MI G B, LI P J, et al. Theoretical study on ignition of titanium alloy under high temperature friction condition[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69: 216101.
- [127] BOLOBOVV I. Mechanism of self-ignition of titanium alloys in oxygen [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2002, 38: 639-645.
- [128] SHIN Y K, KWAK H, VASENKOV A V, et al. Development of a ReaxFF reactive force field for Fe/Cr/O/S and application to oxidation of butane over a pyrite-covered Cr₂O₃ catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 7226-7236.
- [129] SHIN Y K, SENGUL M Y, JONAYATA S M. , et al. Development of a ReaxFF reactive force field for lithium ion conducting solid electrolyte Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (LATP) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20: 22134.
- [130] LIU P A, LIU J P, WANG M L. Ignition and combustion of nano-sized aluminum particles: a reactive molecular dynamics study[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 201: 276-289.

收稿日期: 2023-11-21; 修订日期: 2024-01-20

基金项目: 国家自然科学基金“叶企孙”科学基金(U2141222); 国家科技重大专项(J2019-VIII-0003-0165); 中国航发自主创新专项(CXPT-2022-034)

通讯作者: 弭光宝(1981—), 男, 博士, 研究员, 主要从事航空发动机钛合金及其纳米复合材料、阻燃机理等方面研究, 联系地址: 北京市海淀区温泉镇环山村 8 号院(100095), E-mail: miguangbao@163.com

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 武珈羽, 杨金水, 陈丁丁, 等. 航空复合材料螺旋桨叶片制造工艺研究进展[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 104-116.
WU Jiayu, YANG Jinshui, CHEN Dingding, et al. Research progress in manufacturing technology of aviation composite propeller blade[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 104-116.

航空复合材料螺旋桨叶片制造工艺研究进展

武珈羽, 杨金水*, 陈丁丁, 郭书君, 尹昌平

(国防科技大学 空天科学学院 材料科学与工程系, 长沙 410073)

摘要: 螺旋桨推进方式在航空领域占有重要地位。复合材料具有高比强度、高比模量、高阻尼、可设计性等特性, 复合材料螺旋桨叶片能够提升螺旋桨减重效率、推进效率、耐腐蚀性、降噪等方面性能, 已成为大势所趋。本文对国内外航空复合材料螺旋桨叶片的研究成果进行回顾和总结, 基于传统飞机螺旋桨叶片和旋翼桨叶, 对航空螺旋桨叶片材料体系、结构设计和制造工艺进行分类阐述, 重点总结复合材料螺旋桨制造工艺中的关键技术问题, 概述桨叶制造工艺方面的仿真模拟研究, 最后从健全材料体系、优化结构设计、深入工艺研究和加强数值模拟技术的工程化应用几个方面提出了国产化复合材料航空螺旋桨的未来发展方向。

关键词: 复合材料; 螺旋桨叶片; 复合材料螺旋桨; 成型工艺

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000042

中图分类号: V258

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0104-13

Research progress in manufacturing technology of aviation composite propeller blade

WU Jiayu, YANG Jinshui*, CHEN Dingding, GUO Shujun, YIN Changping

(Department of Material Science and Engineering, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Propeller propulsion technology plays an important role in aviation field. Composite materials have the characteristics of high specific strength, high specific modulus, high damping, designability and so on. The use of composite material propeller blades can further improve the performance of propeller in terms of mass reduction efficiency, propulsion efficiency, corrosion resistance, noise reduction. Composite material propeller blades have become the general trend. Based on aircraft propeller blades and rotor blades, this paper aims to perform a brief review of the research achievements of aviation composite propeller blades at home and abroad, classifies and expounds the material systems, structural design and molding processes of aviation propellers. The key technical problems and the simulation research on manufacturing process of propeller at home and abroad are summarized. Finally, the future development direction of domestic composite propellers from the aspects of improving the material system, optimizing the structure design, deepening the process research and strengthening the engineering application of numerical simulation technology are concluded.

Key words: composite material; propeller blade; composite propeller; molding process

螺旋桨是一种通过把流动介质向后推去而使桨叶产生反方向力的推进装置。按流动介质分类, 螺旋桨分为航空螺旋桨(流体介质为空气)和船用螺旋桨(流体介质为水), 两类螺旋桨使用场景不同, 工作原理也有一定区别, 因此桨叶外形差异很

大。航空螺旋桨叶身细而长, 船用螺旋桨叶身则较为宽大, 这主要是因为航空螺旋桨需要很大的空气通量和极高的转速来为旋转提供动力, 宽大桨叶无法承受如此巨大的压力; 而宽大桨叶的淌水效率则远远高于细长的航空螺旋桨, 因此船用螺旋桨采用

较为宽大的翼型。最早的螺旋桨可追溯到我国古代的竹蜻蜓玩具,后来在航天和船舶领域都得到了发展和应用,航空螺旋桨广泛应用于飞机、飞艇和直升机,船用螺旋桨则应用于潜艇、气垫艇等装备。目前,船用螺旋桨是现代船舶普遍采用的推进器^[1],而在航空发动机领域,喷气技术问世前,螺旋桨是产生推动力必备的装置,随着涡喷和涡扇技术的崛起,对螺旋桨发动机的研究和应用产生了暂时的停滞,但由于石油危机的爆发,航空螺旋桨以其低耗油量的优势在廉价通勤航空方面重新获得重视。至今,螺旋桨发动机仍在通用飞机、教练机、侦察机、无人机等机种上占有相当比例^[2],在亚音速飞行中占有重要地位。

航空螺旋桨常见于固定翼机,以螺旋桨作为重要部件的发动机由最早的活塞式螺旋桨发动机,逐渐发展为涡轮螺旋桨发动机(简称涡桨发动机)。直升机旋翼也可以看作一种特殊的航空螺旋桨,特别之处在于,旋翼直接靠旋转为直升机提供升力,而非只产生推进力或拉力^[3]。航空螺旋桨理论的发展始于18至19世纪工业革命,在20世纪30年代迎来了发展的黄金时期,由于当时冶金技术的发展,金属桨叶得到了普遍应用。随着轻量化、易维修、高阻尼的复合材料进入人们的视野,20世纪60年代,国外研究人员开始了对复合材料航空螺旋桨的研究工作,至今,国外航空复合材料螺旋桨领域的材料体系、成型工艺及设施、实验技术等方面逐渐完备、成熟。20世纪50年代,国外中断了对我国航空螺旋桨的供应,我国当即开始了自主研制航空螺旋桨之路,历经木质桨、金属桨、尼龙桨,目前对碳纤维/玻璃纤维复合材料螺旋桨的研发也进入了起步阶段。本文针对国内外航空类复合材料螺旋桨叶片材料体系变迁、结构设计、成型工艺及成型关键技术方面进行总结和概括。

1 航空螺旋桨的材料体系和结构设计变迁

1.1 航空螺旋桨的材料体系

最早的航空螺旋桨叶片为木质桨叶,多为力学

性能良好的榉木或桦木。强度低、吸湿、加工精度低是木质桨叶的通病,二战以后,冶金技术的发展导致金属桨叶大规模普及,现在木桨已较为少见。铝合金以其良好的导热性和减重效率成为金属桨叶的首选材质,航空航天领域常用的铝合金为镁铝合金,牌号主要为LY11或LY12,国外对铝制螺旋桨叶片的制造体系已趋于成熟。然而,螺旋桨需求的增长和技术的蓬勃发展,使得各国对螺旋桨叶片的服役性能提出更高要求。

自20世纪40年代复合材料问世以来,人们逐渐发现在减重降噪方面复材桨叶较金属桨叶具有突出优势:(1)复合材料螺旋桨较硬铝螺旋桨可减重约50%;(2)噪音大是螺旋桨推进系统的一大短板,金属螺旋桨要达到航空噪音相关法规的要求,需要通过降低转速或减小桨叶直径来降低叶尖速度,为保证不损失效率,就需要增加螺旋桨叶片数量,这就使得金属螺旋桨叶片的减重效率更低^[4],而低阻尼的复合材料则会大大降低螺旋桨的鸣音现象^[5]。不仅如此,这种低阻尼的特性还会提高螺旋桨叶片的安全裕度,Ganesh等^[6]通过Ansys软件对碳纤维复合材料螺旋桨和铝制螺旋桨进行了静态和模态分析,计算出复合材料螺旋桨的固有频率为107.27 Hz,比铝桨高9%。Rao等^[7]进一步对两种螺旋桨做谐波分析,发现一定频率范围内,相同节点处,铝制螺旋桨在 x 、 y 、 z 三个方向上的位移分量均显著大于复合材料螺旋桨,如表1^[7]所示,这说明由于复合材料螺旋桨叶片阻尼效应更强,叶片振动缺陷得到控制,复合材料螺旋桨在共振现象下是安全的。此外,作者还计算出复合材料螺旋桨的质量比铝制螺旋桨轻42%。在设计性方面,复合材料螺旋桨不同于各向同性的铝制螺旋桨,其铺层的可设计性使得研发人员对螺旋桨叶片的气动结构有更多发挥空间。Jiao等^[8]结合有限元分析程序与遗传算法(MIGA)开发了一种复合材料桨叶优化工具,通过优化高空飞艇(HAA)螺旋桨叶片铺层设计和气动外形,使得优化后的螺旋桨在各推进比下的气动效率均高于初始值:在设计点的气动效率约为69%,比原方案提高了2%。

复合材料螺旋桨桨叶还具有易修复、高耐疲劳

表1 铝制螺旋桨和复合材料螺旋桨在相同节点处的最大位移^[7]
Table 1 Maximum displacements of aluminum propeller and composite propeller^[7]

Propeller	Maximum displacement/mm		
	X-direction	Y-direction	Z-direction
Aluminum propeller	0.1784	0.5025	0.3250
Composite propeller	0.0819	0.0723	0.0293

性等优势,“一代材料,一代装备”,桨叶材料体系的变迁也导致螺旋桨叶片厚度、掠角、数量、叶尖速度发生了更新迭代,从各方面改进了航空螺旋桨性能,复合材料航空螺旋桨应运而生。

美国为确保其通用航空飞机在世界市场上保持竞争力和主导地位,率先对复合材料螺旋桨开展了大量引入新概念的技术研究,最早进入复合材料航空螺旋桨研发行列之一的是当时以生产铝合金螺旋桨著名的美国 Hartzell 公司,该公司起初选用最先兴起的、力学性能优良的玻璃纤维复合材料作为桨叶材料,主要为 E-玻璃纤维,后来改用杜邦公司生产的凯夫拉纤维作为主要承载材料,成功研发出一款复合材料航空螺旋桨叶片,这是因为尽管凯夫拉纤维成本略高于玻纤桨叶,但具有更好的比强度、抗冲击性、耐疲劳性和减振性。该叶片使用聚氨酯泡沫填充桨叶内部,为防止叶片遭到腐蚀、雷击或其他冲击破坏,其前缘带使用不锈钢材质^[4]。1978年, Hartzell 公司又制造了首个尼龙纤维增强复合材料航空螺旋桨,也是首个获 FAA 型号认证的复合材料螺旋桨。2010年,该公司公布了一种碳、芳纶纤维混杂的复合材料螺旋桨,商标命名为 ASC-II,意为第二代先进结构复合材料(Advanced Structural Composite-II)。Hartzell 公司将其专用气动设计程序 PROP Code 与 ANSYS 软件相关联,模拟叶片中的应力分布,从而调整复合材料层合板的固有频率,使叶片能够承受高周疲劳载荷,并抑制不理想的弯曲和扭转。ASC-II 桨叶是 Hartzell 公司在先进结构复合螺旋桨的设计和制造方面近 30 年经验的结果,经过了 FAA 严格的鸟撞、雷击和压力测试^[9],与同类型、三叶配置的铝制螺旋桨相比,ASC-II 能够减少 7.3kg 的质量。并且,得益于复合材料的可修复性,ASC-II 已被证明具有持续飞行超过 5 万小时的潜力,远远超过金属螺旋桨

叶片的使用寿命^[10]。该型叶片采用混编织物和单向带兼具的材料形式,为节约预浸料和铺设成本,选用树脂传递模塑成型(RTM)工艺成型。叶柄仍为不锈钢材质,叶片前缘的外侧半部采用共模电铸镍以增加耐蚀性和发挥屏蔽保护作用,并将铝网嵌入到复合材料蒙皮中,以防止雷击。2016年,该公司为其研发的碳桨叶片开发了新型注射树脂,使得成型后的叶片翼型更薄^[11]。该螺旋桨叶片抗拉强度达到 1.2 GPa,采用防雷击镍网和能够现场更换的镍-钴罩保护叶片,叶柄同样为不锈钢材质。这种新型五叶螺旋桨在运转时噪声更低、爬升和巡航速度更快,已应用于 TBM 700/850 飞机上,与其他可用的螺旋桨相比,从 0 到 90 节的起飞加速度提高了 10%,爬升速度每分钟提高了 100 英尺。

英国 Dowty 公司也是最早开始研制复合材料航空螺旋桨的厂商之一。1965年, Dowty 公司就开始为两栖气垫船设计生产玻璃纤维复合材料螺旋桨叶片,不同于金属桨叶尖而锋利的外观,该叶片被设计成宽而钝的叶型,但经测试后发现该叶片只能在较低转速下使用,且易受水汽侵蚀,并未投入使用。1973年,该公司委托 Bedford 公司设计与复合材料结构设计技术相适的叶片截面,其中就有著名的 ARA-D 翼型,如图 1(a)所示,该翼型使得螺旋桨可以在更高的升力系数下工作,因此在给定螺旋桨直径的情况下,设计者可以减少叶片弦长从而减少质量。与早期的叶片相比,它的叶片很薄,入口更锋利。随着复合材料螺旋桨叶片结构的更新换代,ARA-D 截面与这些结构设计相适应产生了一系列与其相适应的具有轻、窄特征的高效螺旋桨,1978年, Dowty 生产出材料形式和结构设计更复杂的代表性的螺旋桨叶片,如图 1(b)所示,该叶片由两根单向碳纤维增强复合材料作为大梁,玻纤、碳纤增强复合材料作为叶片蒙皮,用特制的聚

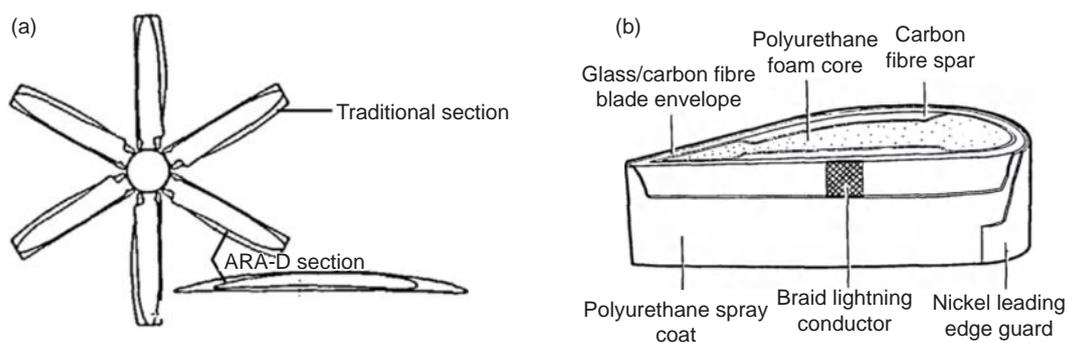


图1 Dowty 公司螺旋桨叶片的翼型和结构^[12] (a)传统叶型和 ARA-D 叶型截面对比; (b)新结构复合材料螺旋桨叶片
Fig. 1 Airfoil and structure of Dowty propeller blades^[12] (a)comparison of orthodox blade section with ARA-D;
(b)section of composite propeller blade

氨基泡沫作为填充芯,桨叶表面涂覆聚氨酯涂层以防止水、沙子和灰尘的侵蚀,根据桨叶服役环境改变涂层厚度。在经过大量测试和两栖气垫船的实船检验后,该螺旋桨于 20 世纪 70 年代正式应用于飞机上^[12]。1984 年, Dowty 公司生产的全复合材料螺旋桨叶片第一次正式应用于涡桨飞机“Saab-340”,后来 C-130 飞机上的金属螺旋桨也被该公司生产的复合材料螺旋桨替换^[13]。一直以来, Dowty 公司延续了其研发的螺旋桨能适应两栖环境的特色,例如其生产的 US-2 型飞机螺旋桨也可以适应海上环境。

由于碳纤维价格昂贵,非必要情况下,很少有复合材料螺旋桨大量使用碳纤维,除非对螺旋桨强度有特殊要求,例如,为装配 C-130J“超级大力神”大型运输机,美国 Hamilton 公司生产的 NP2000 螺旋桨就曾使用碳纤维增强环氧树脂复合材料作为桨叶大梁、凯夫拉纤维增强复合材料作为蒙皮。生产复合材料航空螺旋桨的企业比生产金属航空螺旋桨的更多,除 Hartzell 公司和 Dowty 公司外,还有德国 MT 螺旋桨公司、俄罗斯 AEROSILA 公司等,其中, AEROSILA 公司既生产航空螺旋桨,也生产非航空螺旋桨,我国生产复合材料航空螺旋桨叶片的厂商有惠阳航空螺旋桨有限责任公司、安徽羲禾航空科技有限公司等。从全球范围来看,至 2019 年,复合材料航空螺旋桨产值在全球航空螺旋桨市场中的占比已超过 50%,复合材料用量已成为衡量飞机先进性标志。我国在复合材料和航空螺旋桨领域均起步较晚,国内各院所和研究机构对复合材料螺旋桨展开了起步性研究,但还未形成完善的生产体系,难以做到量产,2021 年,航空工业惠阳自主研发的 JL-4A/1 型螺旋桨成功获批,并宣布将应用于“鲲鹏”AG600 两栖飞机,作为国内首款获批的复合材料航空螺旋桨, JL-4A/1 型螺旋桨是中国螺旋桨发展史上的一大创举^[14]。

由于航空推进技术早已由活塞时代进入喷气时代,近年来,国内外对固定翼螺旋桨的研究和记录较少,但在中低速飞行状态下,涡轮螺旋桨发动机仍然以优异的推动能力和低油耗的优势在航空发动机中占有一席之地。

螺旋桨系统只是航空器可选的发动机系统之一,而旋翼作为广义上的螺旋桨,能直接为直升机飞行提供所需的升力和推进力。早期的直升机旋翼也使用木材作为桨叶,结构简单,原美国贝尔直升机公司(现改称达信集团贝尔直升机公司)于 20 世纪 40 年代研制的 Bell-47 型直升机即选用木

质桨叶。金属桨叶时代,裂纹扩展成为旋翼桨叶的致命伤,随着直升机质量的增加,为对升力的同步提升,旋翼桨叶的总面积必须增加,但旋翼桨叶宽度的过度增加不利于螺距变动,桨叶需要设计得很长,这就导致旋翼与固定翼飞机螺旋桨在外形上差异更加明显,例如 Bell-47 型直升机旋翼桨叶直径为 11.32 m,当前质量最大、服役时间最长的米-26 直升机旋翼桨叶直径达到了 32 m,而固定翼飞机螺旋桨叶片直径通常不超过 5 m。因此,为防止细长的旋翼桨叶在停放和飞行时出现过度形变,就需要增加桨叶刚度。对于传统金属桨叶而言,提升刚度不可回避的代价就是增重,因此,1960 年,轻质高强的复合材料旋翼桨叶使得直升机迎来了一次新的技术飞跃^[15],其可设计性为旋翼桨叶气动外形的优化提供了便利,卓越的耐交变疲劳特性也使得旋翼桨叶的寿命得到了大幅提升。

和传统固定翼飞机螺旋桨叶片一样,复合材料旋翼桨叶也采用玻璃纤维复合材料或碳纤维复合材料作为蒙皮材料。1967 年,德国原 MMB 公司为 BO-105 直升机成功研制了玻璃纤维增强复合材料旋翼桨叶,标志着复合材料旋翼桨叶的第一次正式使用,该桨叶采用玻璃纤维复合材料单向带和织物作为蒙皮。碳纤维问世后,研发人员发现碳纤维较玻璃纤维的比强度、比模量更高,能更好地减重,但不足之处在于脆性大、成本大, Vasudevan 等^[16]使用动态力学分析仪(DMA)研究了 E-玻纤、S-玻纤、碳纤维、凯夫拉纤维在不同组合方式下的层间混杂增强环氧树脂复合材料,发现在 30~150 ℃内,1、10、50、100 Hz 的频率下,铺层为 $[0_1^C/0_{14}^E/0_1^C]$ 的碳纤/E-玻纤/环氧树脂复合材料与 E-玻纤环氧树脂复合材料相比,损耗模量峰值可达后者的 1.7 倍,且界面粘接性良好,能兼顾强度和断裂韧性。玻纤、碳纤混杂复合材料能综合二者的优异特性,陆续受到了研发人员的关注,后来 BO-108 直升机选择了碳纤/玻纤混杂复合材料作为蒙皮,使桨叶质量减轻了 50%。由于直升机旋翼桨叶直径很大,设计人员需要更多地考虑柔性旋翼桨叶的扭转、挥舞和摆振,桨叶还需要有很高的抗冲击损伤性能,因此绝大多数复合材料旋翼桨叶的大梁都采用玻璃纤维复合材料,这是因为玻璃纤维复合材料应变值更大、抗损伤性更好^[17]。

1967 年 4 月 1 日,法国 Aerospatiale 公司(现空中客车直升机公司)生产的 Gazelle 直升机在首次飞行时,使用了其生产的第一批连续投入使用的复材叶片,随后该公司直升机旋翼桨叶均大规模采用

复合材料。1970 年,各公司研制的第三代直升机旋翼桨叶几乎全部使用复合材料^[18]。1974 年,法国 Ecureuil 直升机的首飞宣告复合材料螺旋桨正式从军用推广至民用领域。1978 年,装备了玻璃纤维复合材料旋翼叶片的 CH-47 型直升机首次顺利完成飞行^[19]。1989 年首飞的 V-22 “鱼鹰”采用全碳复合材料蒙皮和主梁,在蒙皮外包覆铜保护层,以屏蔽电磁干扰^[20]。发展到了第四代直升机,复合材料所占的结构质量分数已达到 50%^[21]。国外部分复合材料旋翼桨叶材料体系和制造工艺如表 2^[18,22-24]所示。我国最早应用复合材料桨叶的是直-9 直升机,采用的是玻璃纤维桨叶,AC-313、直-20 等新一代直升机则采用碳纤桨叶,减重效率更高,力学性能更优异。

桨叶的增强纤维型号较为统一,玻璃纤维主要为 S 级(美国 OCV 公司)和 R 级(法国 Saint-gobain 公司)高强玻璃纤维;各国生产的碳纤维通常对标日本东丽公司的 T 系列碳纤维,目前 T700 级碳纤维广泛应用于航空航天领域,少数对强度有特殊要求的构件使用 T800 及以上碳纤维;树脂基体多为

中温固化环氧树脂,固定翼飞机螺旋桨叶片的填充芯材多为聚氨酯泡沫,有些也用更轻、更强、更昂贵的聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫(PMI 泡沫);旋翼桨叶的大尺寸特性使其对质量大小非常敏感,同时,这种大尺寸限制了其成型工艺基本为模压成型,而模压成型工艺对填充芯材的力学和热学性能要求高,加之其作为直升机最重要的动力系统,对桨叶强度要求更高,因此通常都选用 PMI 泡沫作为填充芯材,德国赢创工业集团(曾为德固赛公司)专为航空航天领域研发了 ROHACELL WF 系列 PMI 泡沫。目前,我国玻璃纤维产量逐年上升,完成了关键的技术突破,已进入高质量发展期;吉林化纤、中复神鹰、光威复材等公司逐渐打破技术封锁,已实现对 T800 级以下级别碳纤维的产业化,当前致力于推动 T800 以上级别和小丝束碳纤维的产业化进程;树脂基体方面,我国的环氧树脂供应商众多,产品质量能很好地满足复合材料桨叶要求;泡沫芯材方面,聚氨酯泡沫产能进入爆发期,发展迅猛,兆恒科技、中科恒泰等少数公司也能够自主生产 PMI 泡沫,迈入产业化阶段。

表 2 国外部分复合材料旋翼桨叶材料体系和制造工艺^[18,22-24]
Table 2 Some foreign composite rotor blade material systems and manufacturing processes^[18,22-24]

Company	Country	Material	Application	Molding process
Boeing	US	Composite material	SB-1 Defiant	Automated fiber placement (AFP) , Autoclave processing
Sikorsky & Bell	US	CFRP	V-280 Valor	Hand lay-up/automated tape laying (ATL)
Sikorsky	US	—	CH-53K	ATL
Sikorsky	US	—	UH-60A Black Hawk	—
Sikorsky	US	CFRP (high tenacity and high modulus)	S-97	—
Air France	France	GFRP	SA365 Dolphin	—
Boeing & Sikorsky	US	CFRP/GFRP	RAH-66	—
NH Helicopter	Europe	CFRP/GFRP	NH-90	—

1.2 航空螺旋桨的结构设计

传统航空螺旋桨制造技术发达的国家主要为英、美、俄,这三个国家制造的桨叶也代表了复合材料螺旋桨主流的结构形式:一类为以美国公司为代表的梁壳结构螺旋桨,大梁为铝合金或钛合金,蒙皮为玻璃纤维复合材料;另一类是英、俄研制的全复合材料桨叶,以碳纤维作为大梁,玻璃纤维复合材料作为蒙皮^[25],两种结构的螺旋桨叶片内腔通常用泡沫填充。美国生产的螺旋桨叶片大梁以金属材质为始,但自 20 世纪 70 年代开始,美国的

Bell 公司、Sikorsky 公司等均成功研发了复合材料作为大梁的螺旋桨叶片并投入使用,以 1991 年 Sikorsky 公司为“黑鹰”直升机研制的全复合材料桨叶为例,使用复合材料大梁的新叶片的使用寿命为 1 万小时左右,而钛梁叶片的使用寿命仅为 1900 小时^[26],全复合材料桨叶逐渐成为全世界航空螺旋桨叶片制造趋势。为区别于传统层合结构复合材料螺旋桨 (conventional composite propeller, CMP),这种由轻质芯材填充内腔的复材桨被称作“三明治结构复合材料螺旋桨”(sandwich composite

propeller, SCMP), 也叫夹层结构复合材料螺旋桨。三明治结构最先由 Theodore Von Karman 提出, 其减重效率在航空航天领域已得到了普遍认可和应用, 2019年, Neveu 等^[27] 提出了专门针对三明治复合材料结构的“GAP”结构设计方法, 这种方法基于几何形状、结构和制造过程三个基本变量, 对三明治复合材料从设计到制造的全生命周期进行评估和审视, 作者通过这种方法成功分析了复合材料整流罩案例。

1959年, Vosteen 等^[28] 在 XCH47 直升机上测试了第一个三明治复合材料桨叶, 到 20 世纪 70 年代中期, 一些型号的直升机上共计 4130 个钢叶片都被复合材料叶片取代。Hartzell 公司曾公布其研发的 ASC-II 复合材料桨叶采用聚氨酯泡沫夹芯结构^[29]。Dowty 公司详细公布了其设计制造的一款三明治结构飞机螺旋桨, 碳梁贯穿整个叶片, 桨叶内部同样由聚氨酯泡沫填充。韩国中高速型涡轮螺旋桨飞机中的螺旋桨叶片也采用泡沫夹芯的三明治结构^[30]。惠阳航空螺旋桨有限责任公司研究人员提到我国一种复合材料螺旋桨典型的结构设计方案^[31], 与图 1(b)类似, 桨叶蒙皮结构选用玻纤、碳纤混编而成, 承受桨叶气动扭矩和部分气动弯矩; 主承力梁结构选用碳纤维复合材料, 负责承载桨叶旋转时的离心力和气动弯矩; 桨叶内由泡沫或蜂窝作为填充。碳梁由碳纤维单向布和缎纹布交替铺放成形, 在桨叶正、反面沿桨叶轴向变厚度展开, 至桨根过渡为圆形。

在填充芯材的选择上, 从力学性能角度出发,

用蜂窝作为填充芯是最佳选择, 但蜂窝的开孔结构不利于液体成型工艺的实施, 工艺性较差, 且金属蜂窝容易与碳纤维复合材料产生电偶腐蚀且易遭受雷击^[32], 因此航空航天领域常用聚合物泡沫和纸蜂窝作为桨叶填充芯。早期选择聚氨酯泡沫作为填充芯的原因是其在闭模加热过程中, 能够通过自身的膨胀力为预浸料提供固化压力。然而, 聚氨酯泡沫的不足之处在于几乎无法为结构强度起到作用, 且耐温性不高, 难以适应共固化模压工艺的发展, 随着力学性能更优异的 PMI 泡沫的研发和产业化, PMI 泡沫也被归为复合材料螺旋桨领域芯材的主要选择对象, 几种常见填充芯的性能数据见表 3^[33], 在航空工业中, 可以使用 $70\sim 80\text{ kg/m}^3$ 的 PMI 泡沫代替 48 kg/m^3 的蜂窝以达到与后者力学性能相当的效果^[34]。以 PMI 泡沫作为旋翼桨叶填充材料的结构形式主要见于法国欧直公司, 英国 Westland 公司和欧直公司研制的多用途直升机“山猫”, 就曾选用 PMI 泡沫来代替原来的芳纶纸蜂窝作为主桨叶填充芯材, 创造了当时直升机飞行速度的世界纪录^[35]。欧直公司以共固化闭模热压成型作为直升机旋翼桨叶制造工艺, 我国也基本沿袭了这种结构形式和工艺手段, 于 90 年代自主研发了 25B1 旋翼原理样机复合材料桨叶。2014 年, 中航昌河飞机工业集团在为大型民机 AC313 研发大尺寸复合材料桨叶时, 成功采用共固化模压法制造了亚洲最大的复合材料旋翼叶片, 并推广到 AC311A 直升机旋翼桨叶进行首飞, 该桨叶可以达到无限寿命, 基本达到国际先进水平^[36], 这是我国制造大尺寸复合材

表 3 填充芯材基本性能数据对比^[33]

Table 3 Comparison of basic performance data between honeycomb and PMI foam^[33]

Material	Density/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Compression strength /MPa	Tensile strength /MPa		Shear strength /MPa		Shear modulus/MPa	
			L	W	L	W	L	W
Nomex honeycomb	49.5	2.07			1.31	0.69	48	24
	66	3.45			1.86	0.97	63	32
	99	7.41			2.55	1.38	90	41
	148.5	12.89			3.48	2.41	117	62
PMI foam	52	0.8	1.6		0.8		24	
	75	1.7	2.2		1.3		42	
	110	3.6	3.7		2.4		70	
	205	9.0	6.8		5.0		150	
PU foam	50	0.3	—		0.23		2.4	
	200	2.9	—		0.7		10	

料桨叶方面的重大突破。目前,我国在直升机旋翼桨叶方面的制造体系正逐渐完备,复合材料桨叶的质量能够满足设计要求,研究人员还在不断发掘可用的高性能填充结构,如点阵结构、缝合结构等。

2 航空复合材料螺旋桨制造工艺

复合材料成型方法种类较多,主要为热压固化法和液体成型法。按生产过程分类,复合材料成型可分为开模成型和闭模成型。由于桨叶的气动外形和尺寸精度有严格要求,桨叶的成型方法主要是闭模成型,如模压成型、树脂传递模塑成型(RTM),此外也有研究人员尝试使用热压罐工艺和由RTM工艺派生的真空辅助树脂传递模塑(VARTM)、真空辅助树脂灌注成型技术(VARI)等单面模具成型工艺。表4总结了复合材料桨叶常用的几种成型方法工艺特点。具体到不同尺寸、功能的航空螺旋桨,各国研究人员在成型方法的选择上也有差异。

2.1 热压成型

由于航空螺旋桨叶片三维结构和型面复杂,考虑到桨叶严格的动力性能需求,采用闭模成型工艺制备复合材料桨叶是最可靠的成型方法。闭模成型工艺中,模压成型是发展最早、应用最广泛的工艺,桨叶能通过模压成型获得精密的气动外形,使航空器增加起飞质量和降低燃料消耗成为可能^[37]。按成型方式分类,泡沫夹层结构的模压工艺分为分步固化和共固化两类,国外也有研究人员将分步固化细分为共粘接固化(co-bonding process)和二次固化(secondary bonding)^[38],两者的区别在于固化次数不同,前者是将一侧的复合材料层板固化后,预先与泡沫芯材粘接后共固化,后者是将两侧的层板分别都固化后再与芯材粘接。分步固化成型主要见于美、意制造公司,共固化法起源于法国欧直公司,这两种方法各有优劣,分步固化法容错性高,风险小,但制造周期长;共固化法制造周期短,成本低,适于商业化,但存在一定的制造风险,且不易检

验各部分成型状况。过去,由于带有D形梁结构的桨叶更为复杂,更倾向于选择分步固化法,但随着成型工艺的进步和成熟,共固化模压成型逐渐成为泡沫夹芯结构桨叶成型方法公认的发展趋势^[39]。共固化模压工艺包含两种成型方法,一种是成型压力完全由压机提供;另一种是热膨胀模压法,也叫热膨胀模塑法或热胀成型法。成型原理是只需要给予材料很小的初压,然后利用芯材的热膨胀效应为预浸料蒙皮提供成型压力^[40-41]。

用第一种方法进行泡沫夹层结构复合材料桨叶的共固化成型时,需要通过预留泡沫过盈量为预浸料蒙皮提供固化压力,WESTLAND直升机公司和德固赛公司合作时,曾提到使PMI泡沫内芯尺寸稍大于设计尺寸以提供复合材料面层稳定、足够大的成型反压力,图2为桨叶叶尖到叶身的过盈量示意图^[42]。过盈量的设置应尽可能精确,如果过盈量过小,影响制品孔隙率和尺寸精度,过盈量过大,则会导致制品存在过大的内应力^[43]。过盈量的选择是泡沫夹层结构复合材料螺旋桨成型的关键技术,螺旋桨型面复杂,对泡沫芯过盈量的设计就更为困难,针对这一点,昌河飞机工业公司研究人员^[44]考虑到不同密度泡沫在桨叶不同位置产生的固化压力,做了大量实验,将桨叶过盈量设置为非常量,使制品达到更好的成型质量,通过将同种材料、密度的泡沫芯零件在相同的压力下,对不同厚度尺寸进行压缩,在大量摸索实验后,将模压过程中实验所得的压缩变形量与泡沫厚度值进行线性相关,得到厚度方向泡沫过盈量 Δm 与零件厚度 δ 间的尺寸关系:

$$\Delta m = a \times \delta + b \quad (1)$$

式中: a 为系数; b 为常量。

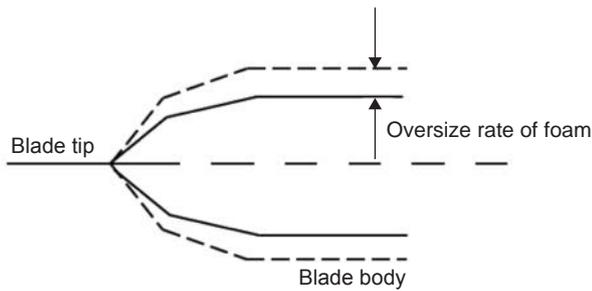
这种设置过盈量的方法可以使得变厚度尺寸的复合材料旋翼桨叶在进行模压时能够得到更加均匀、可控的内应力,使得制品表面性能提升。

第二种热膨胀模压法主要见于使用硅橡胶作

表4 几种复合材料桨叶成型工艺特点

Table 4 Characteristics of several composite paddle forming processes

Molding method	Advantage	Disadvantage
Mould pressing	High product accuracy, efficiency and yield	For large size paddles, the moulds are costly to make and transport, and difficult to open and close
RTM	Capable of forming large and complex components in one go	High design requirements for materials, moulds and processes, high resin content of products
Autoclave molding	Uniform pressure and temperature distribution, low porosity and consistent product quality	High costs and long period

图2 叶尖到叶身的过盈量过渡^[42]Fig. 2 Transition of interference from blade tip to blade body^[42]

为热膨胀源成型简单构件。有研究人员将聚合物泡沫发泡时产生的压力作为成型压力。张钟等^[40]将可发性聚苯乙烯(EPS)泡沫作为夹芯材料,利用残余发泡剂在加热时产生的压力作为成型压力,实现了对预浸料蒙皮的固化;也可以通过将泡沫加热至热弹性温度以上进行预压缩,再在升温过程中使泡沫产生更大的热膨胀力作为成型反压力,Zhang等^[45]在热变形温度下对PMI泡沫施加预压缩应变,发现预压缩应变越大,产生的热膨胀力越大,当预压缩应变25%时,能产生合适的热膨胀力(0.25 MPa),成功制备了缝合PMI泡沫夹层结构;Lee等^[46]也采用这种成型方法成功制造了聚氨酯泡沫夹层结构机械臂。采用这种成型方式前,需要预先探索聚合物泡沫预压缩应变和产生的热膨胀力间的量化关系。

螺旋桨叶片的工艺复杂,蒙皮、外层平纹织物、大梁、填充芯、防腐蚀包边的铺设、放置和成型都要考虑在内。模压成型螺旋桨叶片时,通常预先将聚氨酯泡沫在模具内发泡成型,再铺设预浸料,最后通过对模具加热,利用聚氨酯泡沫的热膨胀力将多层复合材料压实,完成桨叶的成型。Hartzell公司和Dowty公司早期均采用这种方式成型复合材料螺旋桨,但实际上共固化模压法成型风险很大。

NASA 航天局评估出一种复合材料螺旋桨最有前景的装配方法,即对大梁预先固化,形成密闭内腔,再进行最外层蒙皮的包覆和装配件的加压固化,这种方式虽然要经历两次固化,但制品最轻,且成品率较高^[5]。

热压成型中的热压罐成型工艺是将层合复合材料毛坯、夹层结构或胶接结构复合材料用真空袋密封在模具上置于热压罐中,经加温加压、降温卸压来成型制品的过程,热压罐系统如图3所示,由壳体、加热系统、增压系统、真空系统、鼓风系统、冷却系统、控制系统等组成。热压罐内部温度、压力均匀,几乎可成型各种复杂的结构及不同尺寸的构件,制品孔隙率较低、质量稳定。美国普渡大学的研究团队^[47]采用热压罐、VARTM、非热压罐成型(out of autoclave, OOA)和模压成型四种成型方式(简称为A、V、OOA、C)进行复合材料螺旋桨的成型。图4为采用这四种成型方式制得的螺旋桨叶片的叶尖和叶根截面图,四只螺旋桨叶片均有较好的尺寸公差和气动外形。但在实际的商业化过程中,由于只有单面模具,桨叶叶身和叶根的连接难度增加,叶片表面质量难以得到保证,而表面粗糙度对螺旋桨叶片在服役时受到的阻力有显著影响,并且热压罐成本远高于模压和RTM工艺,因此热压罐成型复合材料螺旋桨的资料鲜有报道。

随着仿真手段兴起,通过有限元软件模拟热压罐固化复合材料过程已取得一定研究进展,但叶片是复杂构件,有限元模拟比较困难。常见的用于模拟热压罐成型复合材料过程的软件有主流CAE软件如Abaqus、Ansys、MSC等,Barari等^[48]将其开发的本构模型编写为ABAQUS/Standard的UMAT子程序,并提出了一种数值方法来模拟角落或特定复杂几何区域的非均匀树脂压力而导致的局部空洞演变问题。ESI集团开发的Pamautoclave、Pamdistorion专用于预测模拟热压

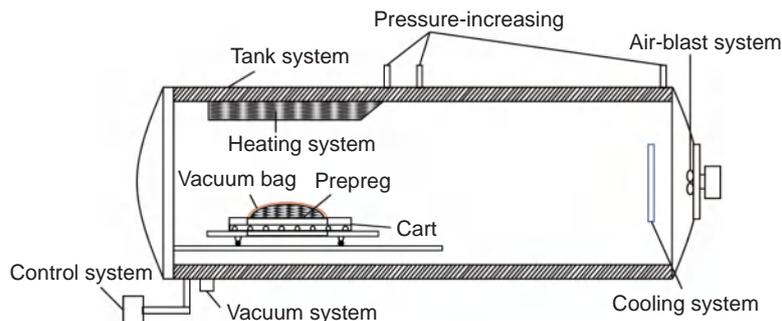
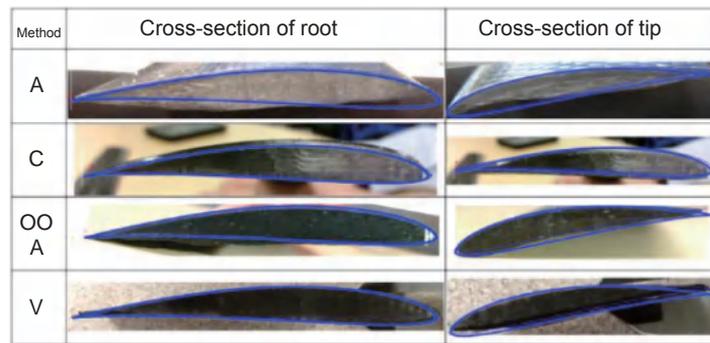


图3 热压罐工艺示意图

Fig. 3 Schematic diagram of autoclave process

图4 采用四种工艺成型的复合材料螺旋桨实物图^[47]Fig. 4 Composite propeller formed by four kinds of technology^[47]

罐内热空气流动、传热、复合材料固化及制造过程中的残余应力等问题。这种通过商业有限元软件模拟复合材料平板、U型等简单构件的制造问题已进入初步研究,但对于复杂构件,应用于分析实际工程问题的很少。

2.2 液体成型

为了寻求成本更低的复合材料构件成型方法,国外在很早就开始了液体成型复合材料螺旋桨的研究工作。在液体成型工艺中,RTM工艺开发时间最早。RTM工艺是在一定温度、压力下将低黏度树脂注射进闭合模腔内,使树脂充分浸渍复合材料预制体,然后通过升温使树脂固化,最后脱模形成制品的一种最常见的液体成型法,这种工艺较传统预浸料热压成型工艺成本低30%~50%,解决了预浸料制作成本大、不易储存、固化过程耗能大的缺点。Dowty公司采用RTM工艺制造复合材料螺旋桨,预先使聚氨酯泡沫在碳纤、玻纤预制件内原位发泡,然后将加强边、防雷网等部件一起放入模具内,以与复合材料自然浸泡速率相匹配的速度注射树脂,注射过程中加热模具以降低树脂黏度,当树脂由出胶口排出时,RTM工艺完成^[12,49]。Hartzell公司也采用RTM工艺取代共固化模压技术,成功制造出ASC-II型航空螺旋桨叶片^[8],既不需要更改螺旋桨叶片的设计,又极大地节约了成本。近年来,三维编织和RTM组合的成型方式受到了国防军工领域的重视,被称为3-DW/RTM技术。采用这种方法成型叶片的代表型号是SNECMA公司的LEAP-X发动机风扇叶片,这种成型方式解决了在热压固化过程中纤维铺层紊乱和热变形现象,减少了铺层设计,降低产生分层缺陷的可能性。中国商飞C919双发单通道旅客机即选用装备该款风扇叶片的发动机^[50],研究人员对该技术成型复合材料螺旋桨方面也进行了探索。Ong等^[51]针对聚氨酯(PU)泡沫芯飞机螺旋桨的RTM工艺进行研究,采

用三维编织法分别将碳纤维、玻璃纤维和凯夫拉纤维围绕泡沫芯编织成预制棒,然后灌注环氧树脂进行RTM成型,研究发现高密度的泡沫芯和碳纤维的组合能够提供夹芯梁更高的固有频率(95.1 Hz)和更高的剪切强度(4.02 MPa)。朱锡等^[52]在芯模上采用多种纤维混杂的三维编织工艺编织预制体后,结合真空辅助树脂灌注(VARI)工艺制造了船用复合材料螺旋桨叶片。

不同于成型全复合材料构件,液体成型法制备泡沫夹芯结构复合材料桨叶需要额外考虑树脂过量浸入芯材的问题,一方面,泡沫吸胶能够在一定程度上改善泡沫与复合材料面板的粘接性能,另一方面,泡沫孔隙中浸入过多的树脂会使夹心结构整体出现明显的增重,这与使用夹心结构减重的初衷相悖,如何权衡这两方面影响,是工艺上的难点。即使是100%闭孔的PMI泡沫或闭孔PVC泡沫,由于切削加工,泡沫表面也会留下一部分开孔,此时树脂不仅需要填充纤维之间的间隙,还会填满夹芯结构预成型件里面的所有空隙,造成制品的过度增重,这也是液体成型时需慎重选择开孔的芳纶蜂窝作为填充芯的原因之一。德固赛公司研发人员认为孔隙直径的减少能从根本上解决泡沫吸胶量过大问题,不必增加额外工序,也不用改变原有工艺过程,于是德固赛公司专为RTM工艺研发了两款中等孔径ROHACELL泡沫,型号分别为RIST(resin infusion structural)和RIMA(resin infusion manufacturing aid)。使用这两种泡沫作为芯材对夹芯结构进行RTM成型,的确能够明显减低泡沫表面树脂吸收量,但研究人员发现这两种新型泡沫表现出与复合材料面层较差的粘接强度(表5)^[53]。除了对泡沫进行本征改性外,也可以通过预先在泡沫芯与蒙皮间铺设一层可密封、轻质且与树脂兼容的聚醚酰亚胺(PEI)薄膜来达到阻碍泡沫芯吸胶的目的^[54]。Dowty公司生产通勤飞机的螺旋桨叶片

表5 不同 ROHACELL 型号芯材的夹芯结构的剥离强度^[53]
Table 5 Peel strength of sandwich structure of core materials with different ROHACELL models^[53]

ROHACELL	Density / (kg · m ⁻³)	Peeling strength / (N · mm · mm ⁻¹)	Failure position	Surface resin absorption / (g · m ⁻²)
71WF	70	35.7	Foam	550
71RIST	76	28.8	Foam	280
71 RIMA	72	3.5	Foam	<50

时也曾提到,预先在泡沫与碳纤维大梁、玻璃纤维蒙皮界面处放置不影响界面粘接性能的特殊膜层,来防止泡沫过量吸胶增重,再进行 RTM 工艺^[49]。一些研究人员尝试开发 RTM 派生的工艺来制备复合材料浆叶。Dwi 等^[55]对比了手糊和 VARTM 工艺两种方法制造飞机螺旋桨,VARTM 工艺是 RTM 工艺的派生,在 RTM 的基础上通过压力差使树脂充分浸渍纤维,减少空隙的产生。研究发现 VARTM 工艺制得的螺旋桨更轻、孔隙率更低、纤维含量更高,虽然制造成本比手糊成型高,但总生产成本会随着生产螺旋桨的数量增多而降低。

国外在使用 RTM 工艺成型复合材料飞机螺旋桨方面已有较为成熟完备的工艺体系,但通过 RTM 工艺成型旋翼浆叶是很困难的,这是因为旋翼浆叶尺寸远大于固定翼螺旋桨,采用液体成型工艺生产大尺寸制品时,若树脂在模腔内沿大尺寸方向流动,流动路径长,树脂流动时间长、情况复杂,易受纤维织物阻碍,对加压和真空辅助设备要求高,难以浸透整个预制件;若树脂在模具内沿垂直于大尺寸方向流动,则树脂流动前锋尺寸大,树脂流动同样难以均匀、充分^[56]。因此,对于旋翼浆叶,虽然采用模压共固化的方式成型相对 RTM 工艺成本高,但能够很好地保证成品率。

实际上,树脂均匀充模是 RTM 工艺成型大尺寸构件共同的关技术难点,由于 RTM 工艺的成型模具大多为钢材,无法观测到充模过程中树脂流动情况,国内外一些研究人员通过 Ansys、PAM-RTM 等软件针对树脂填充过程的模拟计算工作,以进行对缺陷的预测和探究缺陷形成机制。张鸿名^[57]用 Ansys 软件对全复合材料船用螺旋桨 RTM 制造过程中树脂在模腔内的流动情况和产生干斑的情况进行模拟和预测,在不同的组合下,确定了最优的注胶口和排气口使得树脂填充浆叶的效果最好,并使复材浆叶较传统金属浆叶减重 30% 以上。PAM-RTM 软件专用于模拟 RTM 及其派生工艺,且计算快速、操作简便。宋国莲等^[58]通过这种手段模拟了 RTM 工艺成型复合材料机翼过程,并通过数值模拟分析出干斑形成是由于局部纤

维体积分数较高以及边缘效应,发现前缘线注射能明显减少干斑区域。张曼曼^[59]通过 PAM-RTM 软件模拟了 VARI 工艺成型汽车底盘构件树脂充模过程中压力场的变化,选出兼具充模效率和成型质量、压力分布均匀的长中心轴注方案。

3 结束语

尽管使用热压罐工艺的模具成本低,但在大尺寸变截面的复杂复合材料浆叶的成型上,难以保证叶片两面的表面粗糙度和质量,并且工艺本身耗能大、成本高。RTM 和模压都是闭模工艺,成型精度高,更容易满足浆叶扭角、剖面精度和表面粗糙度等关键外形参数,也更加经济,所以更常用于航空复合材料螺旋桨叶片的成型。当前,国外的航空先进复合材料螺旋桨在军用、民用领域发挥着越来越重要的作用,复合材料螺旋桨叶片已成为衡量螺旋桨技术的先进标志,未来国内在国产化复合材料航空螺旋桨领域的主要研究方向有:

(1)健全材料体系。随着高性能碳纤维(高强中模、高强高模)在航空航天构件的研发和工程化应用,我国将不断完善碳纤维体系,未来将致力于对小丝束“宇航级”碳纤维进行技术攻关,并从树脂和增强纤维两方面解决 CFRP 材料的脆性问题。

(2)攻关结构设计。在结构设计方面,我国正在经历仿制到自主研发的关键阶段。21 世纪以来,国外航空复合材料螺旋桨方面公开资料越来越少,我国各公司企业和高校应加强合作交流,共同突破结构设计难关。

(3)完善工艺研究。在航空复合材料螺旋桨叶片工艺研究中,我国在闭模成型领域进入起步阶段,已掌握模压成型技术,对 RTM 成型复杂结构和装配件的航空螺旋桨的理论和工艺研究还要继续深入探索。

(4)加强数值模拟技术的工程化应用。数值模拟技术是降低结构设计和制造方面试错成本的最有效手段,当前航空制造业和各高校展开了对复合

材料属性参数、固化过程温度和压力场变化以及模具和复合材料相互作用的各项研究, 但还停留在对原理和过程的探索上, 在未来应用于螺旋桨叶片实际工程项目上有巨大潜力。

参考文献:

- [1] HARSHA V, RAMESH A, CHANDRA M R. A review on materials used for marine propellers[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 18: 4482-4490.
- [2] WISNIEWSKI C, VAN TREUREN K. Novel unmanned aircraft system propeller design—part 1: using an unloaded tip to reduce power requirements and lower generated sound levels for propellers designed for minimum induced drag[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2023, 145(2): 021026.
- [3] 毛景刚. 螺旋桨/旋翼的气动特性分析 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
MAO J G. Analysis of the aerodynamic characteristics of propeller and rotor [D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [4] HARLAMERT W B, EDINGER R. Development of an aircraft composite propeller[J]. *SAE Transactions*, 1979, 88(3): 790527-790858.
- [5] IRA D K. Impact of advanced propeller technology on aircraft/mission characteristics of several general aviation aircraft[R]. Warrendale, PA : SAE International, 1981.
- [6] GANESH V, PRADEEP K, SRINIVASULU K. Modeling and analysis of propeller blade for its strength[J]. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 2014, 3(2): 291-300.
- [7] RAO Y S, REDDY B S. Harmonic analysis of composite propeller for marine applications[J]. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 2012, 1(3): 257-260.
- [8] JIAO J, MA X P, SONG B F, et al. Aerodynamic and structural design of the composite propeller for near space vehicles[C]//32nd Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences. [S. l.]: [s. n.], 2021.
- [9] HARTZELL PROPELLER INC. Hartzell earns place for its ASC-II composite propellers on Vans R V kit planes [J]. *Aircraft Engineering & Aerospace Technology*, 2009, 81(4): 375-376.
- [10] BLACK S. Digital design, RTM update aircraft propeller[J]. *High Performance Composites*, 2010, 18(4): 46-48.
- [11] HARTZELL PROPELLER INC. Hartzell's TBM composite 5-blade swept prop earns STC, deliveries set to begin[J]. *Military Technology*, 2014, 28(5): 10.
- [12] DOWTY ROTOL and CHELTENHAM. Composite materials in propellers[J]. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology* 1989, 61(11): 10-15.
- [13] LANCE B, JAMES A, KEVIN W, et al. Flight test evaluation and aerodynamic performance modeling of a C-130H with an advanced propeller[C]//11th AIAA Aviation Technology, Integration, and Operations (ATIO) Conference. [S. l.]: [s. n.], 2011.
- [14] 黄领才, 雍明培, 张昊. AG600 的关键技术 [J]. *国际航空*, 2016(11): 60-64.
HUANG L C, YONG M P, ZHANG H. Key technologies of AG600[J]. *International Aviation*, 2016(11): 60-64.
- [15] DOMINY J. Structural composites in civil gas turbine aero engines[J]. *Composites Manufacturing*, 1994, 5(2): 69-72.
- [16] VASUDEVAN A, SENTHIL KUMARAN S, NARESH K, et al. Experimental and analytical investigation of thermo-mechanical responses of pure epoxy and carbon/Kevlar/S-glass/E-glass/epoxy interply hybrid laminated composites for aerospace applications[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2018, 23(7): 591-605.
- [17] 孟雷, 程小全, 胡仁伟, 等. 直升机旋翼复合材料桨叶结构设计及选材分析 [J]. *高科技纤维与应用*, 2014, 39(2): 16-23.
MENG L, CHENG X Q, HU R W, et al. Material selection in helicopter composite rotor blade structure design[J]. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2014, 39(2): 16-23.
- [18] 吴伟晨. 基于碳纤维复合材料的模型旋翼桨叶研制 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2021.
WU W C. Development of model rotor blade based on CFRP [D]. Nanjing : Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2021.
- [19] SPRING S C, NIEMANN J R, WILSON G W. Preliminary airworthiness evaluation CH-47C with fiberglass rotor blades (with T55-L-712 engines) [R]//United States Army Aviation Engineering Flight Activity Project. [S. l.]: [s. n.], 1979: 77-31.
- [20] MIDDLETON D H. Composite developments in aircraft structures—Part 3[J]. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 1992, 64(8): 10-14.
- [21] 黄文俊, 何志平, 程小全. 直升机复合材料应用现状与发展 [J]. *高科技纤维与应用*, 2016, 41(5): 7-14.
HUANG W J, HE Z P, CHENG X Q. Development and application analysis of high modulus glass fiber for helicopter blade[J]. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2016, 41(5): 7-14.
- [22] 李科, 翟晓凡, 管方, 等. 船用螺旋桨防护技术及其材料研究进展 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2017, 37(6): 495-503.

- LI K, ZHAI X F, GUAN F, et al. Progress on materials and protection technologies for marine propeller[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(6): 495-503.
- [23] GARDINER G. Automating the CH-53K's composite flexbeams[J]. High-performance Composites, 2014, 22(5): 74-79.
- [24] MAKEEV A, BAKIS C E, STRAUCH E, et al. Advanced composite materials technology for rotorcraft [C]//39th European Rotorcraft Forum 2013, ERF 2013. [S. l.]: [s. n.], 2013: 365-375.
- [25] 李家树. 航空螺旋桨技术的应用 [J]. 航空科学技术, 1995(2): 18-20.
- LI J S. Application of aero-propeller technology[J]. Aeronautical Science and Technology, 1995(2): 18-20.
- [26] ZHANG X, HONG Y, YANG F, et al. Propulsive efficiency and structural response of a sandwich composite propeller[J]. Applied Ocean Research, 2019, 84: 250-258.
- [27] NEVEU F, CASTANIÉ B, OLIVIER P. The GAP methodology: a new way to design composite structures [J]. Materials & Design, 2019, 172: 107755.
- [28] VOSTEEN L F, HADCOCK R N. Composite chronicles: a study of the lessons learned in the development, production, and service of composite structures[R]. NASA, 1994.
- [29] HARTZELL PROPELLER INC. ASC-II second generation advanced structural composite propeller[J]. Aircraft Engineering and Aerospace Technology, 2007, 79(1): 115-116.
- [30] KONG C D, LEE K S, PARK H B, et al. Design on high efficiency and light composite propeller blade of high speed turboprop aircraft[J]. Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers, 2012, 16(3): 57-68.
- [31] 王慧玲, 张亮, 姜雪肖. 螺旋桨复合材料桨叶结构优化关键技术与设计方案 [C]//第九届中国航空学会青年科技论坛论文集. 北京: 中航出版传媒有限责任公司, 2020: 1080-1084.
- WANG H L, ZHANG L, JIANG X X. Key technologies and design solutions for optimization of propeller composite blade structures[C]//Proceedings of the Youth Science and Technology Forum of the Chinese Society of Aeronautics and Astronautics. Beijing: AVIC Publishing and Media Co. LTD, 2020: 1080-1084.
- [32] 佟刚, 郝旭. 旋翼机复合材料旋翼桨叶设计制造及展望 [J]. 航空制造技术, 2014(增刊2): 84-86.
- TONG G, HAO X. Design manufacture and prospect of composites rotor blade of rotorcraft[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014(Suppl 2): 84-86.
- [33] 贾欲明, 韩全民, 李巧, 等. 泡沫夹层结构在飞机次承力结构中的应用 [J]. 航空制造技术, 2009(增刊1): 8-12.
- JIA Y M, HAN Q M, LI Q, et al. Application of foam sandwich structure in aircraft secondary bearing structure[J]. Aviation Manufacturing Technology, 2009(Suppl 1): 8-12.
- [34] ALTADT V, DIEDRICHES F, LENZ T, et al. Polymer foams as core materials in sandwich laminates comparison with honeycomb[J]. Polymer & polymer Composites, 1998, 6(5): 295-304.
- [35] SEIBERT H F. Manufacturing of advanced helicopter rotor blades using high-performance foam cores based on PMI[J]. SAMPE Journal, 2006, 42(1): 18-19.
- [36] 戴周军, 钱栋祥, 许漂, 等. 先进复合材料旋翼桨叶制造技术研究 [C]//第八届中国航空学会青年科技论坛论文集. 北京: 中国航空学会, 2018: 377-381.
- DAI Z J, QIAN D X, XU P, et al. Advanced composite rotor blade manufacturing technology research[C]//Proceedings of the Eighth China Aviation Society Youth Science and Technology Forum. Beijing: Chinese Society of Aeronautics and Astronautics, 2018: 377-381.
- [37] CINQUIN J. Les composites en aérospatiale[M]. Paris: Techniques Ingénieur, 2002.
- [38] CASTANIÉ B, BOUVET C, GINOT M. Review of composite sandwich structure in aeronautic applications[J]. Composites Part C, 2020, 1: 100004.
- [39] 王凯, 贺强. 聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫夹层结构全生命周期的关键技术研究进展 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(8): 1805-1822.
- WANG K, HE Q. Progress on study of key technologies for polymethacrylimide foam core sandwich lifecycle[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(8): 1805-1822.
- [40] 张钟, 李勇, 肖军, 等. 泡沫夹层结构复合材料热膨胀模压法工艺研究 [J]. 南京航空航天大学学报, 2007(5): 670-675.
- ZHANG Z, LI Y, XIAO J, et al. Study on thermal expansion molding process of foam sandwich structure composite[J]. Transactions of Nanjing University of Aeronautics, 2007(5): 670-675.
- [41] 胡培, 陈志东, 薛元德, 等. 泡沫夹层结构的模压共固化成型工艺及参数选定 [J]. 工程塑料应用, 2007(8): 25-28.
- HU P, CHEN Z D, XUE Y D, et al. Press molding curing processing method and specification determination of foam-cored sandwich structure[J]. Engineering Plastics Application, 2007(8): 25-28.
- [42] MAIER L, 胡培, SEIBERT H. 采用不同的制造方法生产的 PMI 泡沫芯夹芯结构 [J]. 材料工程, 2006(5): 37-40.
- MAIER L, HU P, SEIBERT H. PMI foam cored sand-

- wich components produced by means of different manufacturing methods[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2006(5): 37-40.
- [43] 漆军. 复合材料桨叶夹芯泡沫过盈量的试验[J]. *材料工程*, 1997(增刊): 277-278.
- QI J. Composite pulp leaf sandwich: test of foam's over-size rage[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1997 (Suppl): 277-278.
- [44] 戴周军, 周阳富, 谈健, 等. 一种复合材料旋翼桨叶泡沫工艺数模过盈量的确定方法: CN111216382A[P]. 2020-06-02.
- [45] ZHANG Z G, HAO Z Z, SUN Z J, et al. Thermal expansion process for manufacturing of stitched sandwich structures[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29(9): 1418-1427.
- [46] LEE C S, LEE D G, OH J H. Co-cure bonding method for foam core composite sandwich manufacturing[J]. *Composite Structures*, 2004, 66(1/4): 231-238.
- [47] KNAUF M, BAROCIO E, MILLER J, et al. Uniting composite manufacturing theory and application: practical manufacturing methods in a team-based curriculum [C]//*Proceedings of the American Society for Composites—31st Technical Conference*. [S. l.]: [s. n.], 2016.
- [48] BARARI B, SIMACEK P, YARLAGADDA S, et al. Prediction of process-induced void formation in anisotropic fiber-reinforced autoclave composite parts [J]. *International Journal of Material Forming*, 2020, 13: 143-158.
- [49] MCCARTHY R. *Manufacture of composite propeller blades for commuter aircraft*[R]. Warrendale: SAE International, 1985.
- [50] 周何, 李小兵, 张婷, 等. 航空发动机复合材料风扇叶片制造工艺应用进展[J]. *航空制造技术*, 2022, 65(13): 84-91.
- ZHOU H, LI X B, ZHANG T, et al. Application progress on manufacturing technology of composite fan blades for aero-engine[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2022, 65(13): 84-91.
- [51] ONG C L, CHIU T S, ZHO B S. The development of resin transfer molded sandwich propellers for light aircrafts[C]//*Creating New Opportunities for the World Economy*. [S. l.]: SAMPE, 2006.
- [52] 朱锡, 王静南, 李永清, 等. 一种多叶复合材料螺旋桨成型方法: CN201610991987.7[P]. 2017-07-21.
- [53] 胡培. 为树脂转移注射工艺开发的新型 PMI 泡沫[J]. *航空制造技术*, 2008(15): 99-101.
- HU P. New PMI foam developed for resin transfer injection process[J]. *Aviation Manufacturing Technology*, 2008(15): 99-101.
- [54] ANDERSON A, LONGO C, TEUFEL P. New composite design and manufacturing methods for general aviation aircraft structures[C]//*24th International Conference on Aeronautical Sciences*. [S. l.]: [s. n.], 2004.
- [55] DWI A Z, SYAMSUDIN H. Manufacturing fiberglass-epoxy LSU-03 aircraft propeller using hand lay-up and vacuum assisted resin transfer moulding (VARTM) methods[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 645: 012018.
- [56] 刘振国, 欧家骏, 胡龙, 等. 一种大尺寸复合材料制件整体步进 RTM 工艺方法: CN104175575A[P]. 2014-12-03.
- [57] 张鸿名. 船用复合材料螺旋桨成型工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- ZHANG H M. *Manufacture and technique of marine composite material propeller*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [58] 宋国莲, 郑锡涛, 刘振东, 等. 树脂传递模塑成型复合材料机翼干斑成因及控制方法[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(3): 809-815
- SONG G L, ZHENG X T, LIU Z D, et al. Formation and control of dry spot in resin transfer molding process of composite wings[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(3): 809-815.
- [59] 张曼曼. 真空辅助树脂注射成型技术的实验与模拟研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- ZHANG M M. *Experimental and simulation study of vacuum-assisted resin injection molding technology*[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.

收稿日期: 2023-03-28; 修订日期: 2023-07-20

通讯作者: 杨金水(1982—), 男, 博士, 副教授, 主要从事聚合物基复合材料的研究与应用, 联系地址: 湖南省长沙市开福区德雅路 109 号国防科技大学(410073), E-mail: yangjinshui@nudt.edu.cn

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 罗龙波, 吕钧炜, 翟文, 等. 提升杂环芳纶复合性能的研究进展[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 117-124.
LUO Longbo, LYU Junwei, ZHAI Wen, et al. Advancement in enhancing composite performance of heterocyclic aramid fibers[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 117-124.

提升杂环芳纶复合性能的研究进展

罗龙波^{1,2*}, 吕钧炜^{1,2}, 翟文³, 张殿波³, 刘向阳^{1,2*}

(1. 四川大学 高分子科学与工程学院, 成都 610065; 2. 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065; 3. 中国兵器工业集团第53所, 济南 250031)

摘要: 杂环芳纶是指主链中含有芳杂环(通常为苯并咪唑)的一类对位芳纶, 其具有轻质、高强高模、高耐热、耐溶剂等优异性能。相比典型的芳纶 II 纤维, 杂环芳纶具有更加优异的力学性能, 目前在我国的航空航天和防弹防护等领域得到了实际的应用。然而, 与其他有机纤维类似, 杂环芳纶由于表面惰性, 其与树脂的复合性能相对较低, 限制了其在先进复合材料领域的应用。本文从杂环芳纶表面改性和结构设计两方面出发, 总结近年来提高杂环芳纶复合性能的设计思路、技术手段和研究成果, 展望其在先进复合材料应用领域的发展趋势, 为有机纤维的界面设计及改善界面粘接性提供帮助和参考。

关键词: 杂环芳纶; 树脂基复合材料; 直接氟化; 层间剪切强度

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000215

中图分类号: TS195.6; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0117-08

Advancement in enhancing composite performance of heterocyclic aramid fibers

LUO Longbo^{1,2*}, LYU Junwei^{1,2}, ZHAI Wen³, ZHANG Dianbo³, LIU Xiangyang^{1,2*}

(1. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China; 3. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: Heterocyclic aramid refers to a type of para-aramid containing aromatic heterocycles(usually benzimidazole units) in the main chain, which has excellent properties of lightweight, high strength and modulus, high thermal resistance and good solvent resistance. Compared to the typical aramid fiber II, heterocyclic aramid exhibits superior mechanical properties and has been practically applied in the fields such as aerospace and bulletproof protection in China. However, similar to other organic fibers, the composite performance of heterocyclic aramids with resins is relatively low due to their inert surface, which limits their application in the field of advanced composite materials. This article from two aspects of surface modification and structural design, the design ideas, technical means and research results to enhance the composite performance of heterocyclic aramids in recent years are summarized, and the development trend of its application in the field of advanced composite materials is forecast, so as to provide assistance and reference for the interface design and improvement of interfacial adhesion of organic fibers.

Key words: heterocyclic aramid fiber; resin-based composite material; direct fluorination; interlaminar shear strength

芳香族聚酰胺纤维, 简称芳纶, 指其结构中至少有 85% 的酰胺键(—CONH—)直接与两苯环相连的一类纤维。芳纶的类型主要分为对位芳纶和间位芳纶, 其中对位芳纶(美国杜邦公司的

Kevlar®, 国内称为芳纶 II)以其高强、高模、高耐热、优异的耐化学性、良好的尺寸稳定性、耐摩擦、电绝缘等特性而广泛应用于防弹防护领域、增强电缆、降落伞用绳索及航空航天领域的纤维增强复合

材料等^[1-2]。

杂环芳纶是一类主链上含有芳杂环的对位芳纶,其中最典型的芳杂环为苯并咪唑环。在20世纪70年代,苏联科学家率先开发了三元共聚型杂环芳纶,商品名为 Armos®,化学结构如图1所示。俄罗斯继续将 Armos®纤维进行了性能优化和产能扩充,并研发出新型杂环芳纶 Rusar®纤维^[3]。2003年,中蓝晨光化工研究设计院有限公司成功开发了国内的杂环芳纶,并将其命名为芳纶Ⅲ,其化学结构与 Armos®类似。杂环芳纶具有非常优异的

综合性能,其纤维拉伸强度可高达4.5 GPa以上,相比芳纶Ⅱ的拉伸强度提高20%以上^[4-5]。与树脂复合后的界面剪切强度(interfacial shear strength, IFSS)也有所提高^[6]。此外,杂环芳纶还具有出色的耐热性与尺寸稳定性,使用温度可达到300℃,即使在350~400℃下也几乎不会发生收缩。杂环芳纶具有良好的自熄性,不易燃烧,其极限氧指数(LOI)为39%~42%,比芳纶Ⅱ纤维高出10%~12%^[7]。在我国,杂环芳纶已在战略武器、航空航天和防弹防护等领域得到了实际应用。

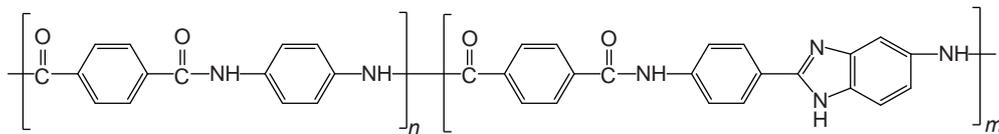


图1 杂环芳纶的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of heterocyclic aramid

尽管杂环芳纶具有出色的耐热性、轻质高强等特性,然而杂环芳纶表面惰性以及湿法纺丝带来的皮-芯异质结构,使得纤维与树脂之间粘接性和复合性能较差,限制了杂环芳纶在先进复合材料领域的应用。因此,通过纤维表面处理改善界面粘接性一直是芳纶复合材料研究领域的重要问题^[8-9]。近年来,四川大学研究团队利用直接氟化表面处理和杂环芳纶中咪唑基团,系统性开展了杂环芳纶表面改性和界面设计的研究。本文从杂环芳纶表面改性和本体增强两方面出发,总结该领域内提高杂环芳纶复合性能的设计思路、技术手段和研究成果,展望其在先进复合材料应用领域的发展趋势。

1 纤维表面物理化学改性

1.1 直接氟化表面处理改性

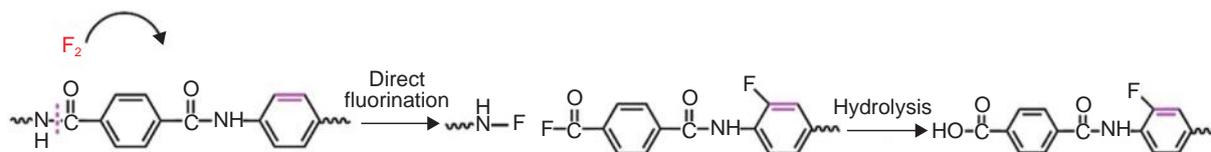
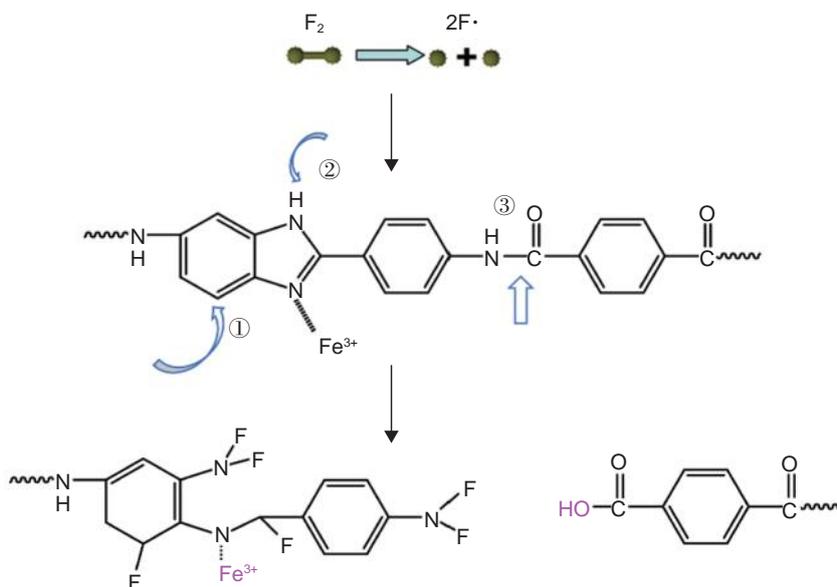
表面处理是改善有机纤维与树脂复合性能常用方法之一。表面处理技术有等离子体、辐照、酸碱刻蚀、直接氟化等。其中直接氟化是采用氟或氟/氯/氧混合气对纤维表面进行化学反应的一种可工业化的表面处理技术,通过化学反应在纤维的纳米层表面生成C—F或—COOH等极性基团,改性后长期存放稳定性好,对纤维力学性能损伤较小。

Gao等^[10]通过氟化和氧氟化对杂环芳纶进行表面处理,并研究了纤维除去水分对氟化后极性基团及IFSS的影响,将杂环芳纶与环氧树脂之间的IFSS值从38.5 MPa提高到了51.0 MPa。Cheng等^[11]

研究了不同的F₂/N₂浓度对杂环芳纶表面反应及结构-性能的影响。随着氟化程度增加,纤维表面粗糙度先增加后减少,这是由于氟化反应程度较高时,会对纤维表面起到刻蚀作用。同时通过光电子能谱(XPS)表征纤维表面的化学基团变化,C—F和—COOH(来源于反应生成酰氟键的水解)都随着氟化程度增加而增加(图2)。通过相关系数分析,表面的—COOH基团对纤维与环氧树脂之间的拔出强度贡献更大。然而,随着氟化程度增加,不可避免地会产生部分酰胺键的断链,这可能会影响杂环芳纶本体的力学性能。为了抑制氟化过程中分子链的断链,Cheng等^[12]将Fe³⁺络合到杂环芳纶的苯并咪唑结构上,改变了链结构上的电子云分布,实现对氟化反应位点的有效调控,从而提出了一种抑制氟化断链行为增强纤维界面性能的催化氟化新策略(图3),结果表明,苯并咪唑络合Fe³⁺后,氟气优先进攻苯并咪唑结构(开环而不断链),可减少对酰胺键的进攻,实现催化选择性氟化,同时抑制分子链的断链。纤维拉伸强度保持率达到99.3%,界面拔出强度提高了36%。

1.2 共价键接枝改性

利用表面接枝实现纤维与树脂之间的共价键连接能有效提高其复合性能。苯并咪唑环与苯环相比,其N—H基团本身具有一定的反应活性,为杂环芳纶表面的共价接枝带来反应位点。Cheng等^[13]将溴丙烯与苯并咪唑N—H进行反应,然后与含巯基的硅氧烷再次反应,从而将Si—OH接枝

图 2 氟气与芳纶分子反应示意图^[11]Fig. 2 Schematic diagram of the reaction of fluorine gas with aramid^[11]图 3 Fe^{3+} 催化选择性氟化杂环芳纶反应示意图^[12]Fig. 3 Reaction scheme of direct fluorination induced by Fe^{3+} coordination^[12]

到纤维表面,如图 4 所示。进一步通过硅烷偶联剂(KH550 和 KH570)的接枝反应,可在纤维表面接枝上氨基/乙烯基双活性基团。相比于未处理纤维,该方法构筑的 SiO_2 粗糙结构提升了纤维与基体树脂在界面的物理锁结作用,而且氨基/乙烯基的同时引入使得纤维可以与宽极性范围的基体树脂(包括环氧树脂、天然橡胶、双马树脂)发生界面化学键合,其与环氧、天然橡胶和双马树脂的复合材料界面粘接强度分别提升了 43%、166% 和 117%,从而制备出一种可适用于增强宽极性范围基体树脂的杂环芳纶。

直接氟化产生的 C—F 基团同样具有反应活性,可与氨基等发生亲核接枝反应^[14-15]。Cheng 等^[15]采用直接氟化表面处理杂环芳纶,表面生成的 C—F 键作为活性反应位点再与聚乙烯亚胺(PEI)进行反应,从而在纤维表面接枝上大量的氨基,进而与环氧树脂形成共价键连接而提高界面粘接强度。

1.3 表面微纳结构的设计及界面应力传递

复合材料的冲击性能不仅依赖较高的界面剪切强度,还依赖良好的界面韧性。如何提高复合材

料的界面韧性受到越来越多的关注^[16-19]。目前常采用热塑性聚合物粒子“离位(*ex-situ*)”的方法对复合材料界面进行增韧^[20-21],然而,热塑性聚合物粒子往往难以与纤维形成牢固的粘接,这可能会削弱界面剪切强度。

近年来,四川大学研究团队^[22-24]采用衍生接枝技术,在纤维表面构筑特定的微纳结构,改善界面应力传递,从而形成又强又韧的界面。由于苯并咪唑 N—H 具有一定的化学反应活性,能够与强亲电试剂发生反应。Lv 等^[24]利用异氰酸基团与苯并咪唑 N—H 基团反应,将已二异氰酸酯(HDI)接枝到纤维表面。然后,他们将改性后的纤维浸入对苯二胺溶液中,诱导聚合发泡反应,在纤维表面形成了刚-柔互锁的多孔微结构,这种表面多孔结构有利于环氧树脂的渗透和包覆,经过环氧树脂填充的聚脲呈现出海岛状的分布,既能保留聚脲的柔韧性,又能增强环氧树脂的刚性,形成了一种协同增强的互锁结构(图 5)。单纤维拔出实验结果表明,这种刚-柔互锁的多孔界面微结构使得纤维的剪切强度和界面剪切韧性分别提高了 115.9% 和 493.2%。有限元结果表明,柔性聚脲层和多孔结构

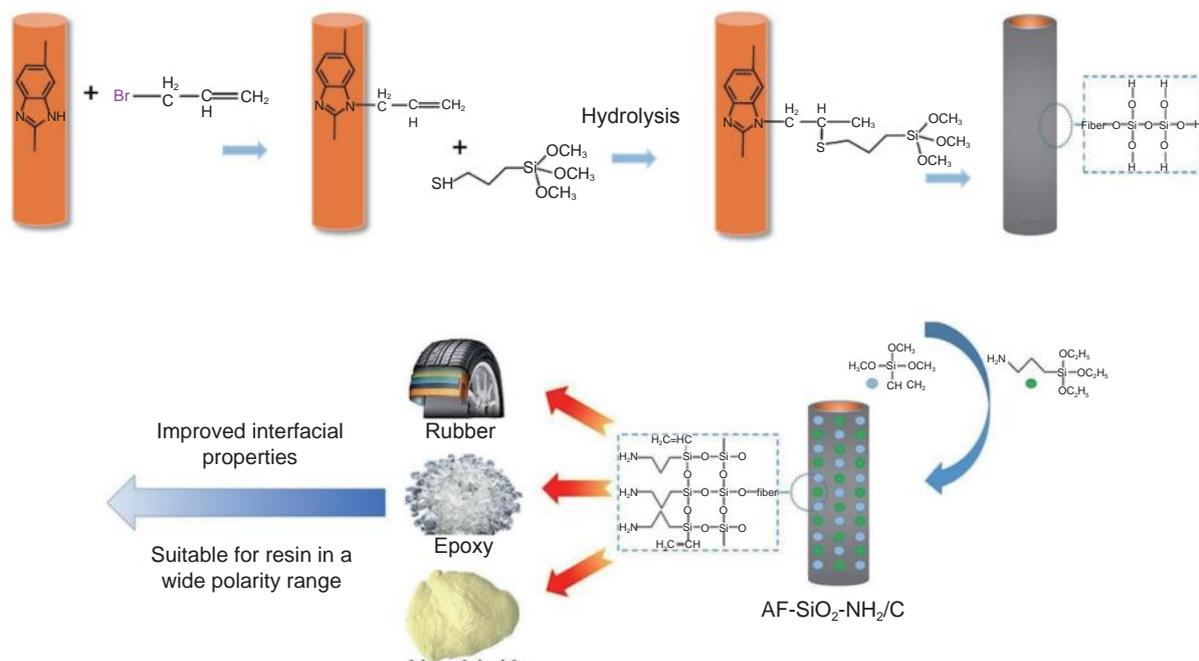


图4 利用苯并咪唑衍生接枝反应提高杂环芳纶与多种树脂复合性能^[13]

Fig. 4 Improvement of composite properties of heterocyclic aramid and various resins by benzimidazole derived grafting^[13]

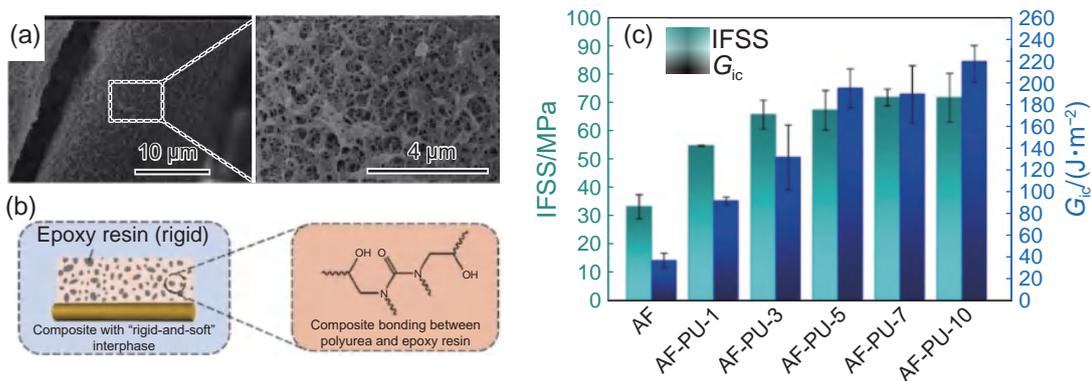


图5 己二异氰酸酯(HDI)改性杂环芳纶/环氧树脂^[24] (a)杂环芳纶表面构筑刚-柔互锁的多孔微结构(AF-PU-10);(b)刚-柔互锁的多孔微结构与环氧树脂共价结合示意图;(c)层间剪切强度(IFSS)及韧性(G_{ic})

Fig. 5 Heterocyclic aramid/epoxy resin modified with hexamethylene diisocyanate(HDI)^[24] (a)stiff-flexible interlocking porous microstructure(AF-PU-10) constructed on the surface of heterocycle aramid fiber;(b)rigid and flexible interlocking porous microstructure and epoxy resin covalent binding diagram;(c)interlaminar shear strength(IFSS) and toughness(G_{ic}) of modified heterocyclic aramid/epoxy resin

分散了界面处应力,避免应力集中,从而大幅度提高界面剪切强度,尤其是剪切韧性。

Fan等^[23]合成了直径约2 μm的聚酰胺微球,这些微球展现出分形结构的结晶形貌,表面呈多孔状并含有氨基(—NH₂),他们采用一种直接氟化技术对聚酰胺微球进行表面改性,将其成功接枝到纤维表面,并在此基础上进行第二次氟化,以在微球表面生成活性基团。这种方法使得杂环芳纶、表面多孔的微球和环氧树脂之间形成共价键连接。经此处理的层压板复合材料,其层间剪切强度增加了100.5%,冲击韧性提高了13.5%。此外,通过仿真

模拟结果表明结晶微球结构对于提升界面处的应力传递起到关键作用,是复合材料冲击韧性增加的主要因素。

2 抑制纤维皮层撕裂的改性研究

尽管芳纶纤维表面改性后可一定程度提升其复合材料界面粘接性,但是这时纤维/树脂界面发生了皮层从纤维本体的剥离破坏^[25-26],即通过表面改性后,复合材料界面破坏模式发生了变化,由改性前的纤维与树脂剥离破坏转变为纤维表面区域

的皮芯层剥离破坏,这表明单纯通过表面处理提高界面复合性能存在上限,此时皮层和芯层间较低的撕裂强度是限制芳纶这类纤维复合材料界面性能进一步提升的最大障碍。

Cheng 等^[27] 基于增强大分子链间相互作用的设计思想,在杂环芳纶大分子链间引入配位相互作用,通过增强纤维皮芯层结构间的连接力,来抑制杂环芳纶皮芯层的剥离,进一步提升杂环芳纶的复合材料界面性能。具体采用 Cu^{2+} 与苯并咪唑 $\text{C}=\text{N}$ 进行配位,形成配位交联结构。含有多配位结构杂环芳纶(AF-2)呈现出更优异的耐溶剂性、耐热性和轴向力学性能,其成品丝玻璃化温度

T_g 提升了 $15\text{ }^\circ\text{C}$, 轴向拉伸强度和压缩强度分别提升了 5.65% 和 47.1% 。由于这种多配位结构的引入,其环氧树脂界面剪切强度提升到 46.7 MPa , 且其复合材料界面破坏时的皮芯层剥离现象得到有效遏制(图 6), 由改性前局部少量的皮芯层剥离(图 6(a))转变为极少区域细微的皮芯层剥离(图 6(b)), 此时纤维/树脂界面脱粘行为变得更为彻底(图 6(c)), 这表明纤维/树脂的界面粘接性还需要得到提升。于是,再次利用直接氟化的方法对含有多配位结构的纤维进行表面改性处理,制备出表面/本体均改性的杂环芳纶,其界面剪切强度达到了 57.1 MPa 。

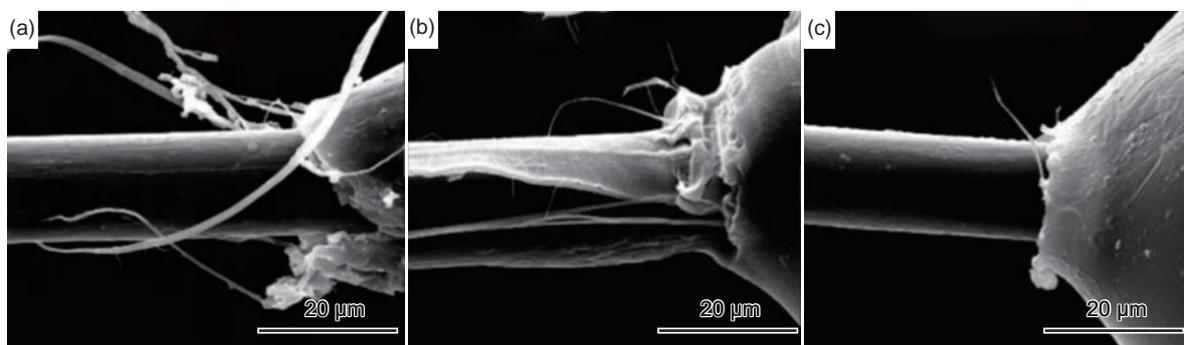


图 6 Cu^{2+} 改性杂环芳纶/环氧树脂^[27] (a)未改性样品(AF)从树脂拔出后形貌; (b)单配位 Cu^{2+} (AF-1)拔出后形貌; (c)多配位 Cu^{2+} (AF-2)拔出后形貌

Fig. 6 Heterocyclic aramid/epoxy resin modified with Cu^{2+} ^[27] (a)morphology of the unmodified sample(AF) after being pulled out of the resin; (b)morphology of single coordination Cu^{2+} (AF-1) after being pulled out; (c)morphology of multi-coordination Cu^{2+} (AF-2) after being pulled out

Lv 等^[28] 将甲基丙烯酸甲酯(MMA)和二乙烯基苯(DVB)通过溶剂浸泡方式扩散到杂环芳纶内部,加热到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 引发 MMA 和 DVB 聚合,得到支化交联的聚合物分子链,从而将多个微纤及皮芯层“缠绕编织”起来,增强皮芯层间结合力。单丝拔出实验结果表明,原始纤维从环氧树脂中拔出时,出现了少量的皮-芯层撕裂和剥离;而内部含有 PMMA/DVB 分子链编织结构的纤维从树脂中拔出则仅出现界面脱粘。

从上面的结果可知,杂环芳纶皮芯层在剪切作用下的撕裂强度较低,这主要是由于表皮层分子链高度取向,分子链间作用力较弱。为此,在纤维表皮层构筑一层低取向度的杂环芳纶“新皮层”,并调控“新皮层”中分子链的取向度^[29]。相比于旧皮层,这种通过涂覆获得的新皮层低取向性赋予了其更强的抗撕裂性能,因此可以更为有效地抵抗施加在皮层的剪切应力破坏。复合材料界面破坏模式出现了显著变化,由旧皮层的撕裂转变为新皮层

的“套筒式”脱离,显示出明显的皮层“抗撕裂”效果。之后,通过优化设计(直接氟化旧皮层和碳管衍生物纳米复合增强新皮层),进一步提升了新/旧皮层之间的粘接性以及新皮层的力学性能,最终制备出具有更优异界面性能的新皮层杂环芳纶,其界面剪切强度最高提升到了 59.65 MPa ^[29]。

3 杂环芳纶复合材料的应用

杂环芳纶作为一种轻质、高强高模和耐热的新型材料,其复合材料目前已在航空航天、防弹防护等领域得到实际应用^[30]。在航空航天领域的应用包括:

(1) 固体火箭发动机壳体。杂环芳纶与环氧树脂复合后,能够降低发动机的质量,提高发动机的性能质量比^[31-32]。

(2) 雷达罩等透波设备。杂环芳纶具有高抗冲击性和低介电常数,使其复合材料具有良好的透

波性能^[30, 33-34]。

在防弹防护领域的应用包括:

(1) 单兵防护。刘克杰等将杂环芳纶Ⅲ用于武警的软质防弹衣^[35], 他们对比了芳纶Ⅱ(Twaron2000)和芳纶Ⅲ的防弹效果, 发现芳纶Ⅲ在达到NIJⅢA标准的同时, 其面密度比芳纶Ⅱ低了33.9%, 说明杂环芳纶复合材料的防弹性能明显优于芳纶Ⅱ纤维。

(2) 坦克、装甲车和方舱等装甲防护^[36]。杂环芳纶复合材料能够抵御核爆炸、化学生化武器和常规武器的攻击。例如, 应用于方舱的芳纶Ⅲ层压板能够抵御核爆炸带来的压力波和高温热辐射, 同时防御化学、生化武器及常规子弹和弹片等^[30]。

4 结束语

杂环芳纶由于其表面惰性及皮-芯层异质结构, 导致其与树脂间界面复合性能较差, 纤维/树脂界面易脱粘导致其复合材料使用性能受到影响。这也是有机纤维比如芳纶Ⅱ、聚对苯撑苯并噁唑(PBO)等面临的共性问题。因此, 提升杂环芳纶等有机纤维树脂基复合材料的复合性能, 仍是材料科学领域的一大挑战。

从结构上分析, 杂环芳纶存在苯并咪唑环的活性位点, 这为其表面改性提供了更多的可能。目前行业内主要通过纤维表面处理和界面共价接枝技术增强芳纶与树脂间的复合性能, 但研究者发现这些方法存在着界面剪切强度(IFSS)的上限瓶颈^[25-26]。这主要是因为湿法纺丝制备的纤维始终存在皮-芯异质结构, 且皮层具有高度的取向性, 因此抗撕裂能力较弱。当界面粘接强度超过其皮层与内部芯层的撕裂强度时, 界面破坏将转变为皮层的撕裂, 此时IFSS值实际反映的是皮层的撕裂强度。近年来, 研究者们开始关注到皮层抗撕裂的问题, 并初步通过纤维本体改性增强皮层与芯层间的结合力, 抑制纤维皮层在复合材料剪切作用下剥离失效, 进而提升复合性能。

为了进一步提升杂环芳纶界面粘接性能及深入理解有机纤维的复合性能, 该领域未来的发展方向有如下三方面:

(1) 提高皮层的抗撕裂能力。皮层在剪切作用下容易破坏, 影响复合材料的性能。为了增强皮层的抗撕裂能力, 可以从纤维的生产和后期处理工艺入手, 探索新的技术方法。例如, 可以通过加强分子间的氢键和交联, 或者引入碳纳米材料和调节

纳米填料的排列方式^[37-40], 来实现皮层和界面的增强。

(2) 优化界面应力传递。界面应力传递的特征和调控是一项技术挑战, 其影响了复合材料的强度和韧性。为了优化界面应力传递, 可以通过精确设计界面结构, 使其能够有效地分散和传递应力, 从而提高复合材料的性能。这可能是未来制备高性能复合材料的重要指导原则。

(3) 由于杂环芳纶等芳纶类纤维具有一定的吸湿性, 在实际使用过程中, 芳纶纤维/树脂复合材料的界面性能也会受到湿热环境的影响, 目前这方面的研究还很少, 温度和湿度耦合因素对老化性能的影响机制也不清楚。因此, 为了实现复合材料在特殊环境下的使用稳定性, 未来亟需研究界面在湿热条件下的破坏机制及改善界面耐湿热老化性能的新方法。

参考文献:

- [1] 张清华. 高性能化学纤维生产及应用 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2018.
- [2] HEARLE J W. Aramids, high-performance fibres [M]. [S. l.]: Elsevier, 2001.
- [3] MACHALABA N N, PEREPELKIN K E. Heterocyclic aramide fibers —production principles, properties and application[J]. Journal of Industrial Textiles, 2002, 31(3): 189-204.
- [4] 王凤德, 陈超峰, 彭涛, 等. 苯并咪唑杂环改性芳纶的结构与性能 [J]. 固体火箭技术, 2012, 35(4): 536-540.
WANG F D, CHEN C F, PENG T, et al. Structure and properties of modified aramid fibers by benzoquinolizine heterocycle[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2012, 35(4): 536-540.
- [5] PEREPELKIN K E, MACHALABA N N. Recent achievements in structure ordering and control of properties of para-aramide fibres[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000, 353(1): 275-286.
- [6] LEAL A A, DEITZEL J M, MCKNIGHT S H, et al. Interfacial behavior of high performance organic fibers[J]. Polymer, 2009, 50(5): 1228-1235.
- [7] PEREPELKIN K E, MACHALABA N N, KVART-SKHELIYA V A. Properties of aramos para-aramid fibres in conditions of use[J]. Fibre Chemistry, 2001, 33(2): 105-114.
- [8] 弭光宝, 陈航, 李培杰, 等. 石墨烯增强钛基复合材料界面调控及强韧化机理研究进展 [J]. 航空材料学报, 2023, 43(6): 20-35.
MI G B, CHEN H, LI P J, et al. Interface controlling and mechanisms of strengthening and toughening of graphene

- reinforced titanium matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2023, 43(6): 20-35.
- [9] 王敏涓, 黄浩, 王宝, 等. 连续 SiC 纤维增强钛基复合材料应用及研究进展 [J]. 航空材料学报, 2023, 43(6): 1-19.
- WANG M J, HUANG H, WANG B, et al. Application and research progress of continuous SiC fiber reinforced titanium matrix composite materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2023, 43(6): 1-19.
- [10] GAO J, XU X, FAN C, et al. Surface modification of fluoroelastomer by direct fluorination with fluorine gas[J]. Materials Letters, 2014, 121: 219-222.
- [11] CHENG Z, WU P, GAO J, et al. Structural evolution of fluorinated aramid fibers with fluorination degree and dominant factor for its adhesion property[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2016, 188: 139-146.
- [12] CHENG Z, JIANG C, DAI Y, et al. Fe³⁺ coordination induced selective fluorination of aramid fiber to suppress surface chain scission behavior and improve surface polarity[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 221-229.
- [13] CHENG Z, ZHANG L, JIANG C, et al. Aramid fiber with excellent interfacial properties suitable for resin composite in a wide polarity range[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 483-492.
- [14] CHENG Z, LI B Y, HUANG J Y, et al. Covalent modification of Aramid fibers' surface *via* direct fluorination to enhance composite interfacial properties[J]. Materials & Design, 2016, 106: 216-225.
- [15] CHENG Z, HAN Y, LUO L B, et al. Grafting degradable coordination polymer on aramid fiber surface to improve its interfacial properties[J]. Materials Letters, 2018, 233: 102-106.
- [16] IRVEN G, CAROLAN D, FERGUSSON A, et al. Fracture performance of fibre-reinforced epoxy foam[J]. Composites Part B, 2023, 250: 110433.
- [17] 陆承志, 赵乐, 杨雪勤, 等. 碳纤维增强聚醚醚酮模压复合材料结构与性能调控 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(8): 3684-3694.
- LU C Z, ZHAO L, YANG X Q, et al. Study on structure and performance control of carbon fiber reinforced poly(ether ketone ketone) molding composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(8): 3684-3694.
- [18] 王淑霞, 于航, 商云龙, 等. 石墨烯及其衍生物在碳纤维增强复合材料中的处理技术及应用 [J]. 复合材料科学与工程, 2021(5): 120-128.
- WANG S X, YU H, SHANG Y L, et al. Progress technology and application of graphene and its derivatives in carbon fiber reinforced composite materials[J]. Composites Science and Engineering, 2021(5): 120-128.
- [19] WANG H X, WANG C Z, HAZELL P J, et al. Insights into the high-velocity impact behaviour of bio-inspired composite laminates with helicoidal lay-ups[J]. Polymer Testing, 2021, 103: 107348.
- [20] YI X S, AN X, TANG B, et al. *Ex-situ* formation periodic interlayer structure to improve significantly the impact damage resistance of carbon laminates[J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(10): 729-732.
- [21] WU Z, YI X S, WILKINSON A. Interlaminar fracture toughness of carbon fibre/RTM6-2 composites toughened with thermoplastic-coated fabric reinforcement[J]. Composites Part B, 2017, 130: 192-199.
- [22] LYU J W, LIU B Y, HUANG X Y, et al. Protonated benzimidazole segment induced interfacial limited linear grafting in aramid fiber/epoxy resin interface towards strong and tough composites[J]. Polymer, 2023, 282: 126147.
- [23] FAN C L, LYU J W, LI Z, et al. Synthesis of fractal crystallized organic microspheres together with constructing full covalent bonding at the interface to strengthen and toughen aramid fiber composites[J]. Composites Science Technology, 2023, 244: 110313.
- [24] LV J W, LIU Y S, QIN Y, et al. Constructing "rigid-and-soft" interlocking stereoscopic interphase structure of aramid fiber composites with high interfacial shear strength and toughness[J]. Composites Part A, 2021, 145: 106386.
- [25] LUO L B, YUAN Y H, DAI Y, et al. The novel high performance aramid fibers containing benzimidazole moieties and chloride substitutions[J]. Materials & Design, 2018, 158: 127-135.
- [26] DAI Y, MENG C B, CHENG Z, et al. Nondestructive modification of aramid fiber based on selective reaction of external cross-linker to improve interfacial shear strength and compressive strength[J]. Composites Part A, 2019, 119: 217-224.
- [27] CHENG Z, YIN Q, WU H, et al. Regulating Cu(II)-benzimidazole coordination structure in rigid-rod aramid fiber and its composites enhancement effects[J]. Composites Science Technology, 2019, 184: 107837.
- [28] LV J W, YIN J Y, QIN Y T, et al. Post-construction of weaving structure in aramid fiber towards improvements of its transverse properties[J]. Composites Science Technology, 2021, 208: 108780.
- [29] CHENG Z, LI X, LV J W, et al. Constructing a new tear-resistant skin for aramid fiber to enhance composites interfacial performance based on the interfacial shear stability[J]. Applied Surface Science, 2021, 544: 148935.
- [30] 王誉天, 唐剑兰, 刘鑫. 基于芳纶被复线远距离排爆头盔语音通信系统设计及应用 [J]. 无线通信, 2021,

- 11(2): 17-25.
WANG Y T, TANG L J, LIU X. Design and application of an ultra distance voice wire communication system based on aramid linear connection for explosive disposal helmet[J]. *Hans Journal of Wireless Communications*, 2021, 11(2): 17-25.
- [31] 王煦怡, 陈超峰, 彭涛, 等. 芳纶Ⅲ在复合材料领域应用的优势探讨 [J]. *合成纤维*, 2016, 45(1): 22-25.
WANG X Y, CHEN C F, PENG T, et al. Advantage application of aramid Ⅲ in the field of composite materials[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2016, 45(1): 22-25.
- [32] 罗益峰. 超纤维及其先进复合材料的最新进展 [J]. *纺织导报*, 2017(2): 44-47.
LUO Y F. The latest development of super fibers and related advanced composite materials[J]. *China Textile Leader*, 2017(2): 44-47.
- [33] 邢丽英, 李亚锋, 陈祥宝. 先进复合材料在航空装备发展中的地位与作用 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(9): 4179-4186.
XING L Y, LI Y F, CHEN X B. Status and role of the advanced composite materials in the development of aviation equipment[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(9): 4179-4186.
- [34] 季家友. 芳纶Ⅲ表面改性及其与环氧复合体系的结构与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
JI J Y. Effects of modification on aramid fiber and properties and structures of aramid/epoxy resin composites performance[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [35] 刘克杰, 高虹, 黄继庆, 等. 芳纶Ⅲ与芳纶Ⅱ防弹性能研究 [J]. *高科技纤维与应用*, 2014, 39(1): 40-44.
LIU K J, GAO H, HUANG J Q, et al. Study on bullet-proof performances of aramid Ⅲ and aramid Ⅱ [J]. *Hi-Tech Fiber and Application*, 2014, 39(1): 40-44.
- [36] 何业茂. 高性能纤维增强树脂基复合材料防弹装甲的研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2017.
HE Y M. Research on high performance fiber reinforced resin matrix composite bulletproof armor[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2017.
- [37] YUAN Y H, DAI Y, MENG C B, et al. Improving compressive strength of aramid fiber by introducing carbon nanotube derivates grafted with oligomers of different conformations and controlling its alignment[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(7): 1900127.
- [38] XIAO Z H, SUN Y K, LI Z C, et al. *In situ* reinforced heterocyclic aramid fiber with nanosized graphene whiskers: small addition, big gains[J/OL]. *Advanced Functional Materials*, 2023: 2313351. <https://doi.org/10.1002/adfm.202313351>.
- [39] LUO J J, WEN Y Y, JIA X Z, et al. Fabricating strong and tough aramid fibers by small addition of carbon nanotubes[J]. *Nature Communications* 2023, 14(1): 3019.
- [40] LI J Q, WEN Y Y, XIAO Z H, et al. Holey reduced graphene oxide scaffolded heterocyclic aramid fibers with enhanced mechanical performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(42): 2200937.

收稿日期: 2023-12-08; 修订日期: 2024-02-28

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目(2022 YFB3707900); 国家自然科学基金重点项目(51633004)

通讯作者: 罗龙波(1987—), 男, 博士, 副研究员, 博导, 主要从事杂环芳纶制备及复合材料研究, 联系地址: 四川省成都市一环路南一段24号, E-mail: luolongbo@scu.edu.cn; 刘向阳(1969—), 男, 博士, 教授/博导, 主要从事耐热高分子及先进复合材料研究, 联系地址: 四川省成都市一环路南一段24号, E-mail: lxy@scu.edu.cn

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 李龙飞, 喻遥, 闫春雷, 等. 基于 EBM 增材制造 CoNi 基高温合金组织与力学性能[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 125-132.

LI Longfei, YU Yao, YAN Chunlei, et al. Microstructures and mechanical properties of AMed CoNi-base superalloy based on EBM[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 125-132.

基于 EBM 增材制造 CoNi 基高温合金 组织与力学性能

李龙飞*, 喻遥, 闫春雷, 冯强

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 增材制造技术为发展高性能高温合金材料及部件提供了新的途径。本工作开发一种适于增材制造工艺条件的 γ' 相强化 CoNi 基高温合金, 并结合电子束熔化 (electron beam melting, EBM) 技术的工艺参数优化, 制备出无裂纹的合金块体材料。结果表明: 扫描速度为 2000 mm/s 时, 合金孔隙率最低, 约为 0.14%; 打印态 CoNi 基合金显微组织为沿 $\langle 001 \rangle$ 方向生长的柱状晶粒, 平均晶粒宽度约为 235 μm , γ' 相体积分数约为 30%; 经过热等静压及固溶时效处理后, 孔隙率进一步降低至约 0.09%, 柱状晶粒基本没有变化; γ' 相的平均尺寸为 (70 ± 18) nm, 体积分数为 $(32 \pm 3.6)\%$ 。室温拉伸实验结果表明, 增材制造 γ' 相强化 CoNi 基高温合金展示出优异的强塑性配合, 展示出良好的工业应用前景。

关键词: CoNi 基高温合金; 增材制造; 裂纹敏感性; 显微组织; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000203

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0125-08

Microstructures and mechanical properties of AMed CoNi-base superalloy based on EBM

LI Longfei*, YU Yao, YAN Chunlei, FENG Qiang

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Additive manufacturing provides a new way to develop high-performance superalloys and components. A γ' -strengthened CoNi-base superalloy suitable for additive manufacturing was developed, and a crack-free block material was prepared by optimizing the parameters of electron beam melting (EBM) technology. The experimental results show that the lowest porosity of the alloy is about 0.14% when the scanning speed is 2000 mm/s. The microstructures of the as-printed CoNi-base alloy are columnar grains growing along the $\langle 001 \rangle$ direction, the average grain width is about 235 μm , and the volume fraction of γ' phase is about 30%. After hot isostatic pressing and solution aging treatment, the porosity of the alloy is further reduced to about 0.09% with unobvious change of columnar grains. The average size of γ' phases is about (70 ± 18) nm with the volume fraction of about $(32 \pm 3.6)\%$. The results of room temperature tensile tests show that the additive manufactured γ' -strengthened CoNi-base superalloy exhibits excellent strength and ductility, showing a good potential of industrial application.

Key words: CoNi-based superalloy; additive manufacturing; cracking susceptibility; microstructure; mechanical property

增材制造技术可实现高温合金复杂结构件的一体化成形制备, 不仅能够缩短生产时间、降低生产成本, 还能突破传统加工技术的限制, 实现结构

功能一体化设计, 非常适用于制备航空发动机、燃气轮机以及航天飞行器、火箭发动机等国家重要装备所需的复杂结构热端部件^[1-3]。目前, 部分高温

合金增材制造构件已在航空发动机、燃气轮机和火箭发动机的关键零部件得到测试或应用^[4]。

增材制造是通过激光或电子束能量源局部熔化金属粉末来实现逐层生长,具有复杂的热条件和超常的物理冶金过程。从根本上说,金属增材制造是一个重复焊接过程。在这个过程中,定向能量被用来局部熔化和连接材料。因此,增材制造的候选材料往往是可焊合金。目前,增材制造高温合金的研究主要集中于 IN718、IN625 等具有良好焊接性能的高温合金^[5-6]。这与两种合金中 γ' 强化相较少、焊接成形成容易有关。在抑制高 γ' 相体积分数镍基高温合金的增材制造热裂倾向方面已开展了相关研究。Park 等^[7] 通过热力学计算,设计了一种适用于电子束熔化 (electron beam melting, EBM) 的高 γ' 相体积分数的镍基高温合金。Yu 等^[8] 通过调整微量元素 Hf 的含量,在较宽的工艺参数范围,制造出了无裂纹、较低孔隙率的 IN738LC 合金。另外,对于难焊接高温合金,电子束熔化 (EBM) 技术拥有更高的预热温度,合金内部残余应力较小^[7],更适用于热裂倾向高的金属材料^[9-10]。

与镍基高温合金相比,钴基高温合金具有更高的熔化温度和优异的耐蚀性、抗热疲劳性、可铸性及焊接性,在复杂服役条件下仍然具有一定的优势,但缺乏 γ' 相强化机制限制了钴基高温合金的工程应用^[11]。Sato 等在 Co-Al-W 基合金中发现了溶解温度达到 990 °C 的 γ' -Co₃(Al, W) 相,预示其承温能力将显著提高^[12]。随着国内外的深入研究, γ' 相强化钴基高温合金已逐渐由低组元 Co 基合金体系 (3~5 元) 向复杂多组元 CoNi 基合金体系 (≥ 7 元) 发展。引入元素 Ni 可提高 γ' 相溶解温度和扩大 $\gamma+\gamma'$ 两相区,引入元素 Cr 可提高抗氧化和抗腐蚀性能,利用材料基因工程研究方法设计优化了 CoNi 基钴基合金,使之表现出优良的综合高温性能^[13-16]。Murray 等^[17] 基于材料基因工程理念设计了一种适用于增材制造技术的 γ' 相强化 CoNi 基高温合金,展示出优异的力学性能。

目前,关于增材制造用 γ' 相强化 CoNi 基高温合金的研究仍然处于起步阶段。为了促进增材制造用 γ' 相强化 CoNi 基高温合金的工程应用,作者在本课题组 γ' 相强化 CoNi 基变形合金数据库基础上,设计一种适用于增材制造的 γ' 相强化 CoNi 基高温合金,分析 EBM 技术参数和热等静压处理对合金组织、性能的影响作用,为设计出符合增材制造过程物理冶金特点的 γ' 相强化高温合金提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验材料为氩气雾化法 (AA) 制备的粒径为 53~150 μm 的 γ' 相强化 CoNi 基高温合金粉末。通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测量高温合金粉末化学成分,结果如表 1 所示。图 1 为 CoNi 基高温合金粉末微观形貌,粉末存在部分卫星粉但整体粒径分布较为均匀,粉末粒径分布 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为 35、62 μm 和 100 μm 。对实验粉末进行流动性和松装密度测量,流动性结果为 24.5 s/50 g,流动性较优,松装密度为 3.67 g/cm³。

表 1 CoNi 基高温合金粉末化学成分 (原子分数/%)
Table 1 Chemical composition of CoNi-based superalloy powder (atom fraction/%)

Ni	Cr	Al+Ti+Ta+Nb	W	Mo	C	B	Co
32.1	13.8	10.6	2.3	2.5	0.18	0.056	Bal



图 1 CoNi 基高温合金粉末微观形貌
Fig. 1 Morphology of CoNi-based superalloy powder

1.2 实验方法

实验设备为 Qbeam Lab200 电子束打印设备,工作电压为 60 kV,成形精度为 ± 0.2 mm,扫描方式为蛇形扫描,相邻层间旋转角度为 90°,仪器预热温度为 1000 °C,可以减小合金内部热应力,抑制热裂纹的产生。表 2 为 EBM 成型工艺参数,线能量密度计算如式 1 所示。

表 2 EBM 成型工艺参数
Table 2 Process parameters in EBM procedure

Sample	Scanning speed / (mm · s ⁻¹)	Current /mA	Linear energy / (J · mm ⁻²)
1	1500	10.75	4.3
2	2000	14.33	4.3
3	2500	17.92	4.3
4	3000	21.5	4.3

$$E_L = \frac{UI}{Vd} \quad (1)$$

式中: E_L 为线能量密度, J/mm^2 ; U 为电压, 60 kV; I 为电子束电流, mA; V 为电子束扫描速度, mm/s; d 为扫描间距, 设置为 0.1 mm。

通过快速差示扫描量热仪(DSC)测量打印态 CoNi 基高温合金相转变温度。CoNi 基高温合金的 γ' 相溶解温度、固相线和液相线温度分别为 1038、1311 $^{\circ}C$ 和 1375 $^{\circ}C$ 。对打印态 CoNi 基高温合金进行热等静压+固溶时效处理。热等静压设备为 MINI HIP QIH-9, 处理参数为 1100 $^{\circ}C/100$ MPa/4 h。随后进行固溶时效, 固溶制度为 1050 $^{\circ}C/4$ h/AC, 时效制度分别为 900 $^{\circ}C/4$ h/AC, 750 $^{\circ}C/16$ h/AC。

对打印态、热等静压+固溶时效态 CoNi 基高温合金块状样品, 经镶嵌后对样品进行打磨、抛光和侵蚀。侵蚀液体积比 $HF:CH_3COOH:HNO_3:H_2O=1:33:33:33$, 侵蚀时间为 60 s。利用 ZEISS-SUPARA55 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)二次电子成像模式观察合金显微组织形貌。采用振动抛光, 消除材料表面应力, 抛光时间为 4 h。利用 Gemini 型场发射扫描电子显微镜的背散射衍射探头(EBSD)观察样品, 扫描步长为 1 μm 。随后, 通过 EBSD 数据后处理软件 AZtecCrystal 获取样

品晶粒尺寸、晶粒取向等信息。利用 Image-Pro plus 6.0 软件统计 CoNi 基高温合金的 γ' 相的体积分数与尺寸, 测量三张图片, 取平均值。

为保证力学性能测试结果的准确性, 利用电火花线切割设备在拉伸性能测试样品的相同位置加工两个拉伸样品, 拉伸方向垂直于打印方向。拉伸实验采用 DDL-50 型电子万能拉伸机, 样品标距为 25 mm, 应变速率为 $0.8 \times 10^{-4} s^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 打印态 CoNi 基高温合金微观组织

图 2 为不同扫描速度下的打印态 CoNi 基高温合金金相组织形貌, 图中黑色斑点为内部孔洞。根据孔洞尺寸, 将孔洞分为两种: 一种较大尺寸孔洞, 推测可能是粉末内部的 Ar 气残留; 另一种是由于凝固后期枝晶间补缩不足形成的较小尺寸孔洞。由图 2 可看出, 在线能量密度 4.3 J/mm^2 条件下, 随着扫描速度的增加, 孔隙率先降低后升高。当扫描速度为 2000 mm/s 时, 孔隙率最低, 为 $(0.14 \pm 0.12)\%$ 。因此, 选择该打印参数作为后续的打印工艺参数。

图 3 为打印态 CoNi 基高温合金平行于打印方向的纵截面 EBSD 取向分析结果。由图 3(a) 看出, 打印态 CoNi 基高温合金表现出强烈的 $\langle 001 \rangle$ 方

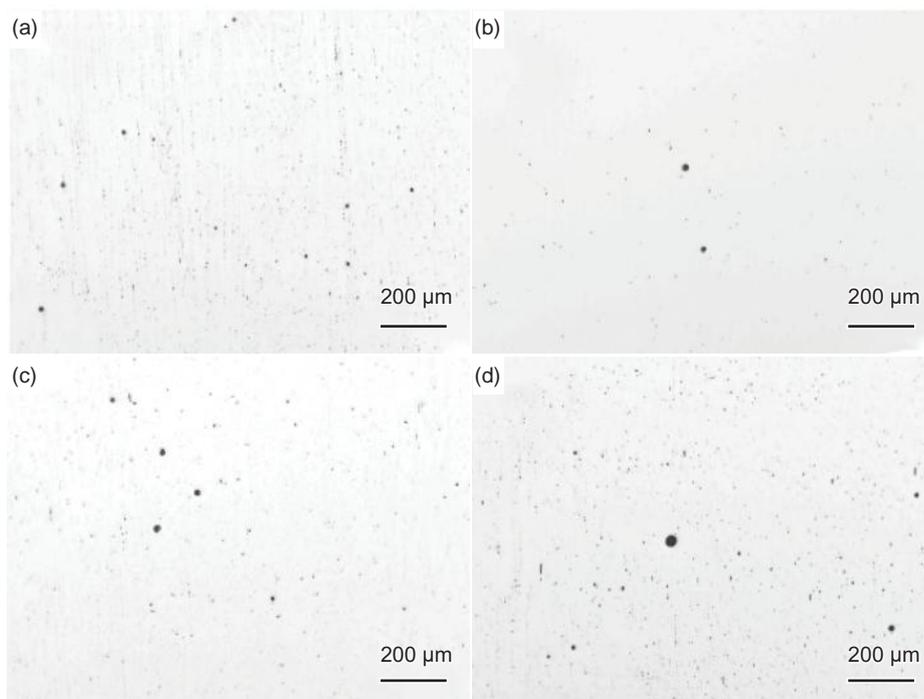


图 2 不同扫描速度下的打印态 CoNi 基高温合金金相组织形貌 (a)1500 mm/s; (b)2000 mm/s; (c)2500 mm/s; (d)3000 mm/s

Fig. 2 Metallographic of CoNi-based superalloy samples at different scanning speeds (a)1500 mm/s; (b)2000 mm/s; (c)2500 mm/s; (d)3000 mm/s

向的织构,同时合金存在少量等轴晶,平均晶粒宽度为 $(235\pm 32)\mu\text{m}$,平均晶粒长度为 $(1109\pm 50)\mu\text{m}$,晶粒长宽比为3。打印过程中晶粒沿着打印方向进行外延生长,是由于增材制造过程中,具有较高的温度梯度和较高的冷却速率,导致合金柱状晶粒逆着热流方向穿过熔池边界向外延伸生长^[9-10]。图3(b)为打印态 CoNi 基高温合金核平均取向差(KAM)图。KAM图可以定性反映塑性变形的均匀化程度,通过对打印态 CoNi 基高温合金内部应变分布分析表明,打印过程中合金内部残余应变较小。由此可以看出,由于EBM技术具有较高的预热温度,打印过程中热应力较小,使打印态 CoNi 基高温合金内部塑性变形较小。

图4为打印态 CoNi 基高温合金纵截面的显微组织。如图4(a)所示,CoNi 基高温合金在晶界与枝晶间区域存在白色析出相,对白色析出相 EDS 成分鉴定结果可知,白色析出相为富集 Ti、Ta 和 Nb 元素的 MC 型碳化物。在电子束打印过程中,

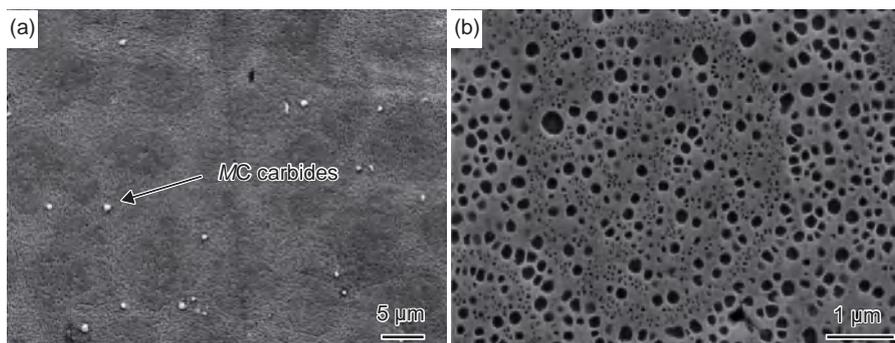


图4 打印态 CoNi 基高温合金横截面显微组织 (a)碳化物;(b) γ' 相

Fig. 4 Cross-sectional microstructures of as-printed CoNi-based superalloy sample (a)carbide;(b) γ' phase

图5为打印态 CoNi 基高温合金沿打印方向不同位置的 γ' 相显微组织形貌。由图5(a)看出,打印态 CoNi 基高温合金组织为 γ/γ' 两相组织,其中枝晶间区域的 γ' 相呈不规则形状,枝晶间区域的 γ' 相

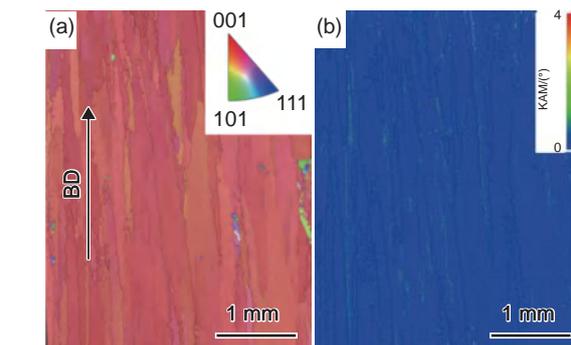


图3 打印态 CoNi 基高温合金纵截面的 EBSD 图 (a)衍射反极图(IPF+GB);(b)核平均取向差图(KAM)

Fig. 3 EBSD maps of longitudinal section macrostructure of as-printed CoNi-based superalloy sample (a)diffraction inverse pole figures(IPF+GB);(b)Kernel average misorientation angle maps(KAM)

预热温度可以达到 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,低于 γ' 相溶解温度 $1038\text{ }^{\circ}\text{C}$,产生类似于时效效果。因此,打印态 CoNi 基高温合金析出了较多的 γ' 相^[9], γ' 相尺寸呈双峰分布, γ' 相体积分数为30%,如图4(b)所示。

尺寸明显大于枝晶干区域的 γ' 相尺寸。距离底部 1 mm 处打印态 CoNi 基高温合金枝晶间区域的 γ' 相平均尺寸为 $(206\pm 45)\text{ nm}$ 。图5(b)和(c)分别为距离底部 5 mm 和 9 mm 处打印态 CoNi 基高温

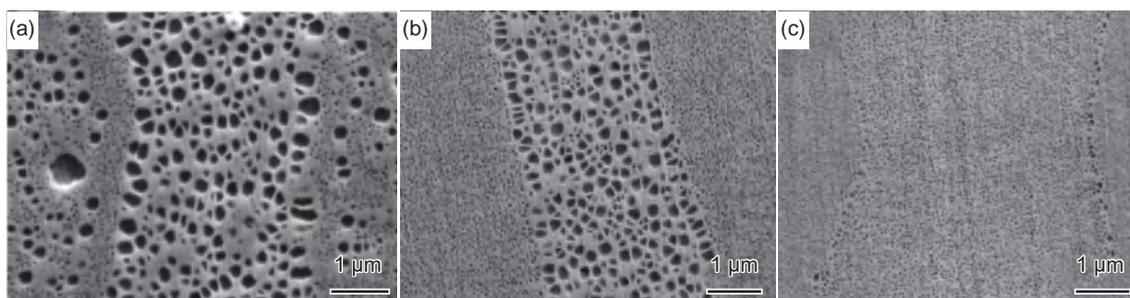


图5 打印态 CoNi 基高温合金沿打印方向距离底部不同位置的 γ' 相显微形貌 (a) 1 mm ;(b) 5 mm ;(c) 9 mm

Fig. 5 Morphologies of the γ' phase of CoNi-based superalloy as-printed at different positions along distance from bottom in build direction (a) 1 mm ;(b) 5 mm ;(c) 9 mm

合金 γ' 相显微形貌, 枝晶间 γ' 相平均尺寸分别为 (152 ± 20) nm 和 (45 ± 10) nm。在电子束打印过程中, 存在较高的预热温度, 之前的打印层会经历更久时间的高温。因此, 随着样品高度的增加, γ' 相尺寸逐渐减小。

2.2 热处理态 CoNi 基高温合金微观组织

为了进一步消除增材制造 CoNi 基高温合金内部的孔洞, 对打印态样品进行热等静压处理。图 6 为 CoNi 基高温合金经过热等静压后纵截面组织。图 6(a) 为热等静压后 CoNi 基高温合金金相

组织图, 孔隙率明显低于打印态合金, 为 $(0.09\pm 0.02)\%$ 。热等静压消除孔洞的原理为: 在高温、高压的条件下, 孔洞附近发生由位错滑移所引起的塑性变形, 从而闭合孔洞^[18]。图 6(b) 为热等静压后纵截面的 EBSD 取向图。合金沿打印方向(BD)仍显示出很强的 $\langle 001 \rangle$ 织构, 平均晶粒宽度较打印态合金未发生明显变化, 平均晶粒长度为 (884 ± 30) μm , 晶粒长宽比为 7。说明热等静压后, 合金未发生再结晶。这是由于打印态合金中的残余应变较低, 不能促进再结晶核心的形成。

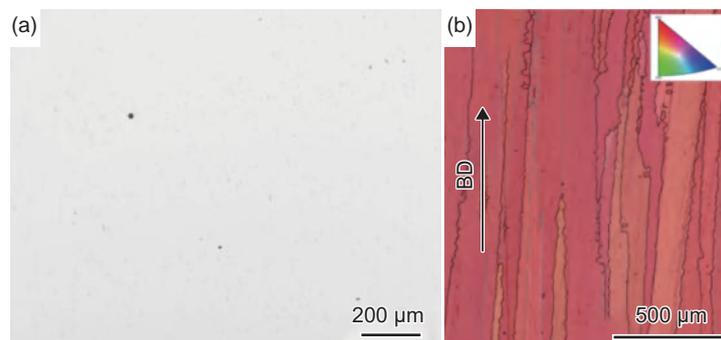


图 6 CoNi 基高温合金经过热等静压后的纵截面的组织图 (a)金相组织图(OM); (b)衍射反极图(IPF+GB)

Fig. 6 EBSD maps of longitudinal sections of CoNi-based superalloy after HIP (a)metallographic(OM); (b)diffraction inverse pole figures(IPF+GB)

图 7 为不同热处理态的 CoNi 基高温合金的 γ' 相显微形貌。由于热等静压的温度高于 γ' 相溶解温度, 打印态合金中的 γ' 相均溶解在基体中, 消除了打印态中的粗大 γ' 相。热等静压后, 合金保持 γ/γ' 两相组织, 但 γ' 相尺寸由双峰分布转变为单峰分布, γ' 相体积分数增大, γ' 相平均尺寸减小。图

7(a) 为热等静压态 CoNi 基高温合金 γ' 相显微形貌, γ' 相体积分数为 $(33\pm 2.1)\%$ 。 γ' 相平均尺寸为 (68 ± 10) nm。图 7(b) 为热等静压及固溶时效态 CoNi 基高温合金 γ' 相显微形貌, 热等静压后进行固溶、时效处理, γ' 相尺寸呈单峰分布, γ' 相体积分数为 $(32\pm 3.6)\%$, γ' 相平均尺寸为 (70 ± 18) nm。

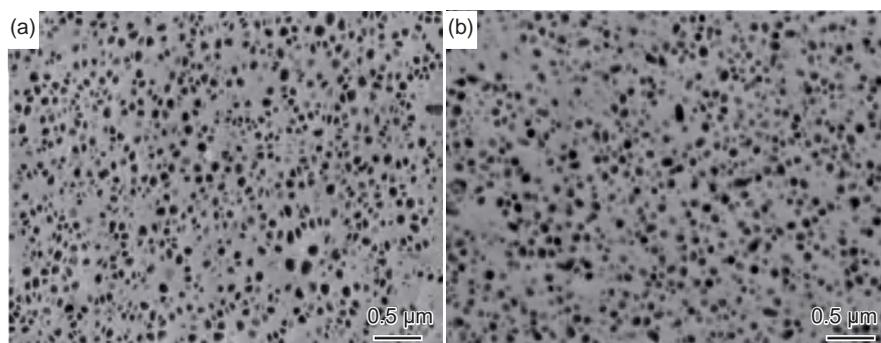


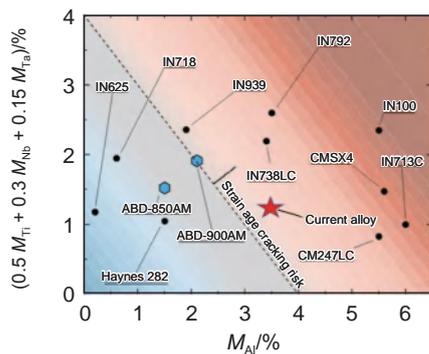
图 7 不同热处理态 CoNi 基高温合金 γ' 相显微形貌 (a)热等静压态; (b)热等静压+固溶时效态

Fig. 7 Micrographs of γ' phase of CoNi-based superalloy under different conditions (a)HIP; (b)HIP+SHT

2.3 CoNi 基高温合金打印性能

对于镍基高温合金, 当 Al、Ti 元素质量分数之和超过 6% 时, 合金裂纹敏感性增加。高温合金焊接性能与 Al、Ti 元素含量关系图如图 8 所示^[19]。

由图 8 可知, γ' 相强化 CoNi 基高温合金成分中 Al、Ti 元素含量位于应变时效裂纹风险线右端, 为难焊接高温合金。然而, 实验结果表明, 本工作自主设计的 CoNi 基高温合金可以实现无裂纹打印。因

图 8 高温合金焊接性能与 Al、Ti 含量关系图^[19]Fig. 8 Relationship between welding property of superalloy with Al and Ti contents^[19]

此,有必要深入研究 γ' 相强化 CoNi 基高温合金的打印性能^[19-20]。

Scheil-Gulliver 模型假设凝固过程固态中溶质没有扩散,而液态中溶质有无限扩散。固相中的溶质扩散非常慢,以至于可以忽略,同时液相中的溶质扩散非常快,以至于完全扩散^[7, 21]。采用 ΔT_{Scheil} 温度范围表征凝裂纹敏感性, ΔT_{Scheil} 定义为液态到固体分数 99% 时的温度之差。合金凝固温度区间越大,表明在更低的温度下,液态薄膜可以在较低的温度下稳定存在,增材制造过程中合金冷却速率快、温度梯度较高,内部残余应力容易将存在于枝晶间的液膜撕裂,进而发生热裂现象^[22-24]。图 9 为 CoNi 基高温合金基于平衡凝固和 Scheil-Gulliver 模型热力学计算的凝固温度范围。由图 9 可知,本工作开发的增材制造用 CoNi 基高温合金的非平衡凝固温度区间为 259 °C,平衡凝固温度区间为 78 °C。与镍基合金相比, γ' 相强化 CoNi 基高温合金的凝固温度区间较低,热裂倾向较小。

2.4 CoNi 基高温合金室温力学性能

表 3 为不同状态的增材制造 CoNi 基高温合金的室温拉伸性能。由表 3 可知,打印态 CoNi 基高

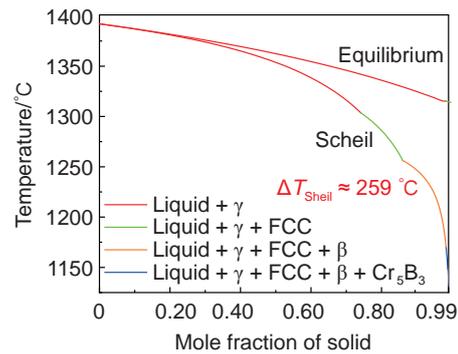


图 9 基于平衡凝固和 Scheil-Gulliver 模型的热力学计算的 CoNi 基高温合金凝固温度范围

Fig. 9 Solidification temperature range of CoNi-based superalloy for thermodynamic calculations based on equilibrium and Scheil-Gulliver modeling

温合金室温屈服强度为 772 MPa,抗拉强度为 1199 MPa,断后伸长率为 35.6%,在室温下合金表现出良好的塑性。经过热等静压及固溶时效后,合金屈服强度升高至 812 MPa,抗拉强度为 1192 MPa,断后伸长率为 34.9%。由于本工作 CoNi 基高温合金组织为柱状晶,可能存在拉伸性能的各向异性。通常情况下,与平行于打印方向(Z 方向)拉伸相比,垂直于打印方向(XY 方向)拉伸,通常表现出更高的室温强度与更低的室温塑性。室温下,平行于打印方向拉伸时,合金内平行于拉伸方向的晶界相对较少,而当拉伸方向垂直于打印方向,大量晶界垂直于载荷方向,在拉伸方向晶界阻碍了位错的滑移,提高材料的强度。当垂直于打印方向(XY 方向)拉伸时,由于位错塞积,容易在晶界处形成微裂纹,因此合金 XY 方向塑性较低^[25]。在室温下,两种状态下 CoNi 基高温合金的 XY 方向屈服强度均优于 SB-CoNi-10 合金(Z 方向)^[26],推测是由于合金中 W、Mo 元素含量较高。

图 10 为 CoNi 基高温合金室温拉伸断口形貌。由图 10(a)可以看出,裂纹沿着枝晶干扩展,

表 3 CoNi 基高温合金室温拉伸性能

Table 3 Tensile properties of CoNi-based superalloy at room temperature

Alloy	Category	Orientation	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%
This study	As-printed	XY	772	1199	35.6
This study	As-printed	XY	770	1181	35
This study	EBM+HIP+SHT	XY	812	1192	34.9
This study	EBM+HIP+SHT	XY	820	1185	32
SB-CoNi-10 ^[22]	As-printed	Z	593	1281	33.2
SB-CoNi-10 ^[22]	HIP+SHT	Z	518	1183	32
SB-CoNi-10 ^[22]	HIP+SHT	Z	525	1185	35.7

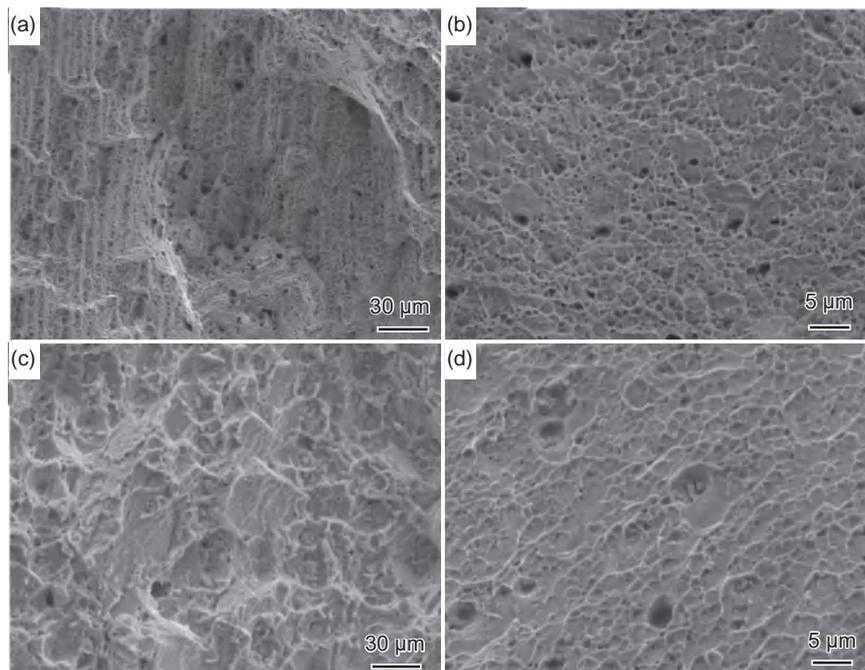


图 10 CoNi 基高温合金室温拉伸断口形貌 (a)、(b)打印态; (c)、(d)热等静压+固溶时效态
Fig. 10 Room temperature tensile fracture morphologies of CoNi-based superalloy samples (a), (b)as-printed; (c), (d)HIP+SHT

存在细小的韧窝, 打印态合金在室温下的断裂形式应为韧性穿晶断裂。由图 10(c)、(d)看出, 在放射区存在明显的韧窝结构且韧窝沿着枝晶方向排列, 在瞬断区也存在细小的韧窝结构, 该合金在室温下断裂模式为韧性韧窝断裂。

3 结论

(1)通过成分设计和打印工艺参数优化, 利用 EBM 技术成功打印出无裂纹的 γ' 相强化 CoNi 基高温合金。

(2)打印态 CoNi 基高温合金组织由外延生长的柱状晶组成, 存在较强的 $\langle 001 \rangle$ 方向织构。

(3)经过热等静压之后, 合金孔隙率由 $(0.14 \pm 0.12)\%$ 进一步降至 $(0.09 \pm 0.02)\%$, 并且未发生再结晶, 仍保持 $\langle 001 \rangle$ 织构的柱状晶。

(4)室温下, 打印态 CoNi 基高温合金屈服强度、抗拉强度及断后伸长率分别为 772 MPa、1199 MPa、35.6%, 在室温下合金表现出良好的塑性。经过热等静压及固溶时效后, 合金屈服强度升高至 812 MPa, 抗拉强度为 1192 MPa, 断后伸长率为 34.9%, 在室温下表现出优良的强塑性配合。

参考文献:

- [1] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. *Acta Materialia*, 2016, 117: 371-392.
- [2] PANWISAWAS C, TANG Y T, REED R C. Metal 3D printing as a disruptive technology for superalloys[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2327.
- [3] SANCHEZ S, SMITH P, XU Z, et al. Powder bed fusion of nickel-based superalloys: a review[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2021, 165: 103729.
- [4] BLAKEY-MILNER B, GRADL P, SNEDDEN G, et al. Metal additive manufacturing in aerospace: a review[J]. *Materials & Design*, 2021, 209: 110008.
- [5] HU Y L, LIN X, YU X B, et al. Effect of Ti addition on cracking and microhardness of Inconel 625 during the laser solid forming processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 711: 267-277.
- [6] ZHANG W, LIU F, LIU F, et al. Effect of Al content on microstructure and microhardness of Inconel 718 superalloy fabricated by laser additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 16: 1832-1845.
- [7] PARK J U, JUN S Y, LEE B H, et al. Alloy design of Ni-based superalloy with high γ' volume fraction suitable for additive manufacturing and its deformation behavior[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 52: 102680.
- [8] YU Z, GUO C, HAN S, et al. The effect of Hf on solidification cracking inhibition of IN738LC processed by selective laser melting[J]. *Materials Science and Engi-*

- neering; A, 2021, 804: 140733.
- [9] RUTTERT B, RAMSPERGER M, MUJICA RONCERY L, et al. Impact of hot isostatic pressing on microstructures of CMSX-4 Ni-base superalloy fabricated by selective electron beam melting[J]. *Materials & Design*, 2016, 110: 720-727.
- [10] GRIFFITHS S, GHASEMI TABASI H, IVAS T, et al. Combining alloy and process modification for microcrack mitigation in an additively manufactured Ni-base superalloy[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101443.
- [11] 冯强, 路松, 李文道, 等. γ' 相强化钴基高温合金成分设计与蠕变机理研究进展 [J]. *金属学报*, 2023, 59(9): 1125-1149.
- FENG Q, LU S, LI W D, et al. Recent progress in alloy design and creep mechanism of γ' -strengthened Co-based superalloys[J]. *ACTA METALLURGICA SINICA*, 2023, 59(9): 1125-1149.
- [12] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, et al. Cobalt-base high-temperature alloys[J]. *Science*, 2006, 312(5770): 90-91.
- [13] LI W D, LI L F, ANTONOV S, et al. Effective design of a Co-Ni-Al-W-Ta-Ti alloy with high γ' solvus temperature and microstructural stability using combined CALPHAD and experimental approaches[J]. *Materials & Design*, 2019, 180: 107912.
- [14] LI W D, LI L F, ANTONOV S, et al. Effects of Cr and Al/W ratio on the microstructural stability, oxidation property and γ' phase nano-hardness of multi-component CoNi-base superalloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826: 154182.
- [15] ZHUANG X L, ANTONOV S, LI L F, et al. Effect of alloying elements on the coarsening rate of γ' precipitates in multi-component CoNi-based superalloys with high Cr content[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 202: 114004.
- [16] ZHUANG X L, LU S, LI L F, et al. Microstructures and properties of a novel γ' -strengthened multi-component CoNi-based wrought superalloy designed by CALPHAD method[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 780: 139219.
- [17] MURRAY S P, PUSCH K M, POLONSKY A T, et al. A defect-resistant Co-Ni superalloy for 3D printing[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4975.
- [18] HE S L, LI L F, ZHAO Y S, et al. Low-cycle fatigue behavior of a solution-treated and HIPped nickel-based single-crystal superalloy at 760 °C[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 881: 145369.
- [19] TANG Y T, PANWISAWAS C, GHOUSSOUB J N, et al. Alloys-by-design: application to new superalloys for additive manufacturing[J]. *Acta Materialia*, 2021, 202: 417-436.
- [20] XU J, KONTIS P, PENG R L, et al. Modelling of additive manufacturability of nickel-based superalloys for laser powder bed fusion[J]. *Acta Materialia*, 2022, 240: 118307.
- [21] ZHAO Y, MA Z, YU L, et al. New alloy design approach to inhibiting hot cracking in laser additive manufactured nickel-based superalloys[J]. *Acta Materialia*, 2023, 247: 118736.
- [22] RAPPAZ M D J M, GREMAUD M. A new hot-tearing criterion[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30(2): 449-455.
- [23] ZHANG J, SINGER R F. Hot tearing of nickel-based superalloys during directional solidification[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(7): 1869-1879.
- [24] 祝国梁, 罗桦, 贺戩, 等. 镍基高温合金增材制造研究进展 [J]. *材料工程*, 2024, 52(2): 1-15.
- ZHU G L, LUO H, HE J, et al. Advances in additive manufacturing of nickel-based high-temperature alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(2): 1-15.
- [25] NIM M, CHEN C, WANG X, et al. Anisotropic tensile behavior of in situ precipitation strengthened Inconel 718 fabricated by additive manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering*, 2017, 701: 344-351.
- [26] MURRAY S P, PUSCH K M, POLONSKY A T, et al. Microstructure and tensile properties of a CoNi-based superalloy fabricated by selective electron beam melting [C]// *Superalloys 2020*. [S. l.]: [s. n.], 2020: 880-90.

收稿日期: 2023-11-14; 修订日期: 2024-01-02
基金项目: 国家重点研发计划项目课题(2022YFB3707104); 国家自然科学基金(92060113)
通讯作者: 李龙飞(1977—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为高温合金, 联系地址: 北京市海淀区学院路30号北京科技大学新金属材料国家重点实验室(100083), E-mail: lilf@skl.ustb.edu.cn

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 李楠, 陈竞炜, 曲敬龙, 等. 真空粉末锻造成型 FG H95 合金的流变行为和组织演变[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 133-142.

LI Nan, CHEN Jingwei, QU Jinglong, et al. Flow behavior and microstructure evolution of FG H95 alloy formed by vacuum powder forging[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 133-142.

真空粉末锻造成型 FG H95 合金的 流变行为和组织演变

李楠¹, 陈竞炜², 曲敬龙³, 贾建³, 盛利文⁴, 杨树峰^{1*}

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南 株洲 412000; 3. 北京钢研高纳科技股份有限公司, 北京 100081; 4. 株洲万融新材料科技有限公司, 湖南 株洲 412000)

摘要: 利用 Gleeble-3800 热模拟试验机对真空粉末锻造成型 FG H95 合金的高温变形行为进行研究, 在变形温度为 1090~1170 °C、应变速率为 0.01~10 s⁻¹ 条件下进行热压缩实验, 得到相应条件下流变应力-应变曲线, 采用 EBSD 分析变形条件对真空粉末锻造成型 FG H95 合金微观组织演变的影响。在考虑温度、应变速率、应变对合金流变行为的影响后, 选择 Arrhenius 方程建立真空粉末锻造成型 FG H95 合金的本构模型, 得出真空粉末锻造成型 FG H95 合金的材料参数, 拟合出材料参数和应变之间的关系并对得出的本构方程进行验证。结果表明: 采用真空粉末锻造成形工艺制备的 FG H95 合金, 在热变形过程中的流变应力随着温度的升高而减小, 随着应变速率的升高而升高。变形后组织内的再结晶晶粒的尺寸随着温度的升高而减小, 随着应变速率的降低而增大。经过计算得出变形激活能 Q 为 685.7787 kJ·mol⁻¹, 真空粉末锻造成型 FG H95 合金流变应力的预测值和实验值的误差为 6.33%, 预测值和实验值吻合较好。

关键词: FG H95 合金; 高温变形; 本构模型; 动态再结晶

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000192

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0133-10

Flow behavior and microstructure evolution of FG H95 alloy formed by vacuum powder forging

LI Nan¹, CHEN Jingwei², QU Jinglong³, JIA Jian³, SHENG Liwen⁴, YANG Shufeng^{1*}

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. AECC Hunan Aviation Powerplant Research Institute, Zhuzhou 412000, Hunan, China; 3. Beijing GAONA Material and Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China; 4. Zhuzhou Wanrong New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412000, Hunan, China)

Abstract: The high temperature deformation behavior of vacuum powder forging FG H95 alloy was studied by Gleeble-3800 thermal simulation testing machine. The hot compression test was carried out at the deformation temperature of 1090-1170 °C and the strain rate of 0.01-10 s⁻¹. The flow stress-strain curves under the corresponding conditions were obtained. The effects of deformation conditions on the microstructure evolution of vacuum powder forging FG H95 alloy were analyzed by EBSD. After considering the influence of temperature, strain rate and strain on the flow behavior of the alloy, the Arrhenius equation was selected to establish the constitutive model of vacuum powder forging FG H95 alloy, and the parameters of vacuum powder forging FG H95 alloy were obtained. The relationship between material parameters and strain was fitted and the obtained constitutive equation was verified. The results show that the flow stress of FG H95 alloy prepared by vacuum powder forging process decreases with the increase of temperature and increases with the increase of strain rate. The size of recrystallized grains in the deformed microstructure decreases with the increase of temperature and increases with the decrease of strain rate. The error between the predicted value and

the experimental value of the flow stress of the vacuum powder forging FGH95 alloy is 6.33%, and the predicted value is in good agreement with the experimental value.

Key words: FGH95 alloy; high temperature deformation; constitutive model; dynamic recrystallization

FGH95合金是我国自主研发的高合金化沉淀强化型镍基高温合金,采用粉末冶金工艺制备,其中析出强化相 γ' 含量为50%~55%(体积分数)。FGH95合金与同类铸、锻高温合金相比,改善了力学性能,具有晶粒细小、疲劳性能好等优势,是制造高性能航空涡轮盘的优选材料^[1-5]。FGH95合金传统的制备方法主要是氩气雾化法/等离子旋转电极法+热等静压+热挤压+等温锻造+热处理^[6-7]。真空粉末锻造成型技术是近些年来出现的一种新的粉末高温合金的粉末成型技术,是在高温高真空的条件下采用交变的机械冲击对高温合金粉末进行致密化成型的技术^[8]。与传统工艺相比,真空粉末锻造成型技术无需热等静压和热挤压设备,缩短了工艺路线,提高了材料利用率,节约了生产成本。

热模拟压缩实验经常用于模拟锻造和挤压过程,适用于不同热变形条件下变形行为的分析。研究材料在不同热变形条件下的流变行为,对材料制定合理的热加工工艺具有重要意义,同时为金属材料的高温塑性变形理论研究提供参考。在热变形过程中,变形温度和应变速率对加工硬化机制以及动态再结晶(dynamic recrystallization, DRX)或动态回复(dynamic recovery, DRV)引起的动态软化机制有很大的影响^[9-11]。本构模型可以描述流变应力与应变量、应变速率和温度之间的关系,可用于研究热变形行为。Arrhenius本构方程是目前用于描述镍基高温合金变形过程中真应力、真应变与变形温度关系最广泛的现象学模型之一^[12]。目前,国内外的学者及研究机构在镍基粉末高温合金热变形行为及变形机理方面展开了研究工作^[13-18]。孙兴等^[15]研究了镍基高温合金的高温变形行为和微观组织,聂飞龙^[16]研究了FGH96热变形行为,Alniak等^[17]模拟了FGH95等温锻造过程。Guo等^[18]建立了喷射成型FGH95合金本构方程,同时,采用有限元法对FGH95的热压缩过程进行模拟,与实验结果吻合较好。从目前研究来

看,关于真空粉末锻造成型FGH95合金的热变形行为报道较少。

本工作通过热压缩模拟实验,研究真空粉末锻造成型FGH95合金在变形温度为1090~1170℃、应变速率为0.01~10 s⁻¹条件下的流变行为,结合EBSD表征分析变形参数对真空粉末锻造成型FGH95合金微观组织的影响。选择Arrhenius方程建立该合金的本构模型,通过计算得出材料参数与应变量的关系并对本构方程进行验证,为真空粉末锻造成型FGH95合金实际生产提供理论基础支撑。

1 实验材料及方法

实验材料采用真空粉末锻造成型的FGH95合金,其成分如表1所示。采用真空感应熔炼的方法制备母合金,随后采用氩气雾化制粉的方法获得所需粉末,并将粉末颗粒在真空粉末锻造成型设备中进行真空脱气后叠加20~50 MPa交变循环压力,在1110~1170℃温度下持续2~7 h后得到样品。图1为试样的初始微观组织,平均晶粒尺寸为20.5 μm,在晶界处存在大尺寸一次 γ' 相,呈块状或细长条状,晶内存在二次 γ' 相以及三次 γ' 相。图2为实验方案,将真空粉末锻造成型FGH95合金加工成尺寸为 $\phi 8$ mm×12 mm的试样,随后将试样表面打磨光亮,然后在Gleeble-3800热物理模拟试验机上进行5个温度(1090、1110、1130、1150、1170℃)、4个应变速率(0.01、0.1、1、10 s⁻¹)、真应变为0.6的热压缩模拟实验。将每个热压缩试样以10℃/s的升温速率升温到相应的变形温度,并恒温5 min,得到真空粉末锻造成型FGH95合金流变应力-应变曲线,将热变形后的试样立即水冷以保持高温变形后的组织。为了研究变形参数对微观结构演变的影响,对压缩试样的径向截面进行机械抛光和腐蚀,采用配备电子背散射衍射(EBSD)探头的场发射扫描电镜进行观察。电子背散射衍射(EBSD)试

表1 FGH95涡轮盘毛坯化学成分(质量分数/%)
Table 1 Chemical composition of FGH95 turbine disk (mass fraction/%)

Cr	Co	Al	Ti	Nb	W	B	C	Mo	Zr	Ni
12.94	7.97	3.51	2.50	3.53	3.45	0.0096	0.058	3.50	0.048	Bal

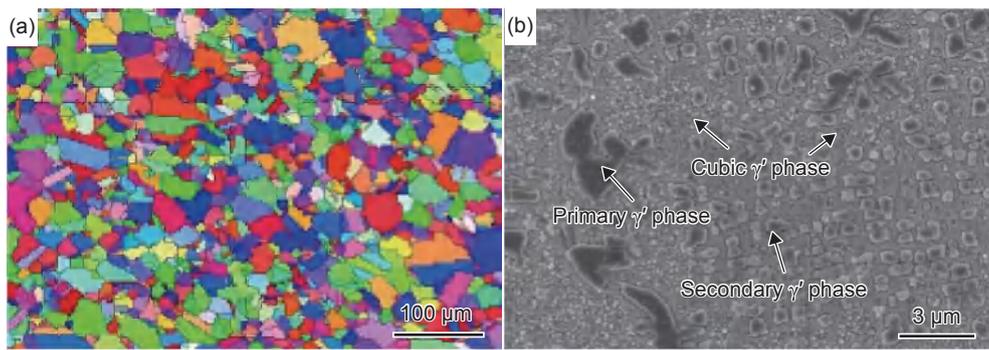


图 1 FGH95 合金原始组织 (a)IPF 图; (b)γ'相微观形貌

Fig. 1 Original microstructure of FGH95 alloy (a)IPF map; (b)γ' phase microstructure

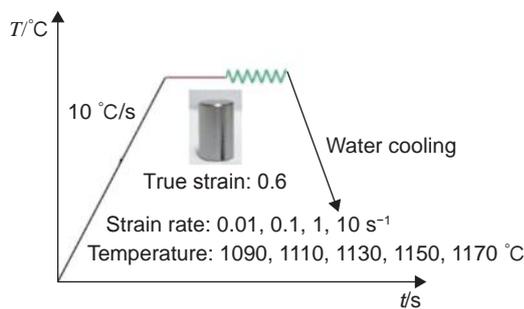


图 2 实验方案

Fig. 2 Test procedure

样在 90% C_2H_5OH +10% $HClO_4$ (体积分数)溶液中电解腐蚀(电压为 15 V、电流为 3 A)15 s 后,使用 GeminiSEM500 扫描显微镜进行观测,并采用 AZ Tec Crystal 对采集的 EBSD 数据进行处理。

2 结果及讨论

2.1 应力-应变曲线

图 3 为真空粉末锻造成型 FGH95 合金在不同变形条件下的流变应力-应变曲线。从图 3 可以看出,在不同变形条件下合金的流变应力-应变变化趋势基本一致,为典型的 DRX 型流变应力-应变曲线^[19]:在开始变形阶段,合金的流变应力随着应变量的增加而迅速增加并达到峰值,在流变应力增加到峰值后,流变应力随着应变量的增加持续下降或保持稳态。这是由于在达到峰值应力之前,加工硬化作用占主导。随着应变量的增大,材料内部的位错大量增殖和运动,促进了动态软化作用的进行,加工硬化作用减弱,流变应力缓慢增加并且逐渐达到峰值。当试样的应变量大于峰值应力所对应的

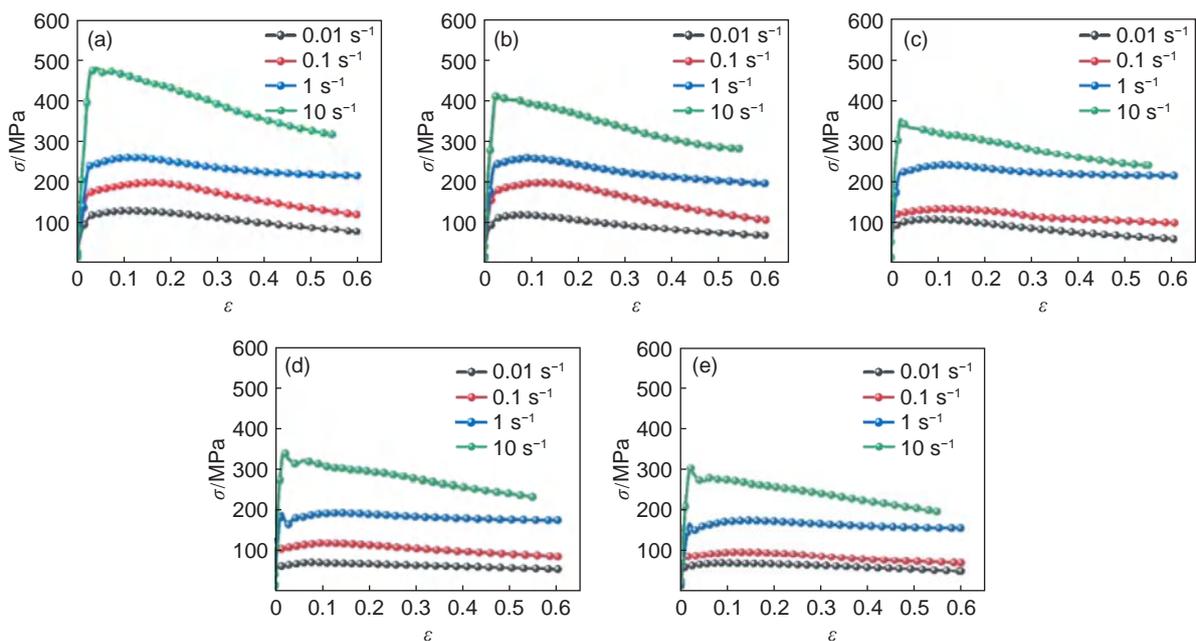


图 3 FGH95 合金不同变形温度下的流变应力-应变曲线 (a)1090 °C; (b)1110 °C; (c)1130 °C; (d)1150 °C; (e)1170 °C

Fig. 3 Flow stress-strain curves FGH95 alloy at different deformation temperatures (a)1090 °C; (b)1110 °C; (c)1130 °C; (d)1150 °C; (e)1170 °C

应变量时,动态软化机制替代加工硬化发挥主导作用。随着动态再结晶作用的进行,应力值逐渐减小或保持稳定^[20]。在高温低应变速率下(在变形温度为1150~1170℃,变形速率为0.01~0.1 s⁻¹的条件下),随着应变量的进一步增加,产生的加工硬化作用和动态软化作用相互抵消,逐渐达到稳态。在高应变速率下(变形速率为10 s⁻¹),随着应变量的增加,软化机制所产生的软化作用大于加工硬化作用,流变曲线持续下降。

另外,通过流变应力-应变曲线可以得出,对流变应力有着显著影响的因素是热变形过程中的变形温度和应变速率。从图3中各曲线的变化趋势可以看出,在变形温度一定的情况下,流变应力会随着应变速率的增大而迅速增大。这种现象产生的原因是:在高的应变速率下(变形速率为10 s⁻¹),位错大量增殖并缠结,晶粒内部储存的畸变能迅速增大,然而此时动态软化机制较弱,从而导致流变应力增大。当应变速率一定时,流变应力会随温度的升高而减小。导致这种情况的原因是:在较高的温度条件下,热激活作用的增强使得原子的动能和扩散速率增大,晶界迁移速率变大,发生动态再结晶的临界切应力减小,合金的流变应力降低^[21-25]。

2.2 变形条件对微观组织的影响

由于在热变形过程中镍基高温合金难以通过位错运动进行动态回复,所以在热变形过程中,层

错能低材料(如镍基高温合金)组织的主要演变机制是动态再结晶,影响动态再结晶的主要因素是变形温度和应变速率。

应变速率为0.1 s⁻¹,变形温度为1090、1110、1130、1170℃条件下微观组织的IPF图见图4;应变速率为0.1 s⁻¹,变形温度为1130、1170℃条件下微观组织的KAM图和几何必需位错(GND)密度数据图见图5。从图4(a)、(b)可以看出在变形温度为1090℃和1110℃时,原始晶界周围产生很多细小的再结晶晶粒,但是在整个组织的内部并没有完全再结晶,形成了典型的“项链”结构^[26]。从图4可以看出,当合金应变速率不变时,随着温度的升高,再结晶晶粒长大,晶粒尺寸变大;从图5可以看出,变形速率一定时,随着温度的升高,KAM值降低,平均几何必需位错密度从 $1.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 降低到 $0.43 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$,位错密度降低。这是由于温度升高, γ' 相大量溶解使得失去钉扎作用的晶界较容易发生滑移并吸收更多的变形激活能^[27],进而再结晶驱动力大幅度升高,再结晶程度升高,再结晶晶粒长大。同时,变形过程中可开动更多数量的滑移系^[23,28],晶界间易于滑行,增强了合金的动态软化作用,流变应力整体降低。变形温度升高,增大了原子、空位扩散驱动力,位错运动更容易,位错密度降低。

变形温度为1150℃,变形速率为0.1 s⁻¹和1 s⁻¹

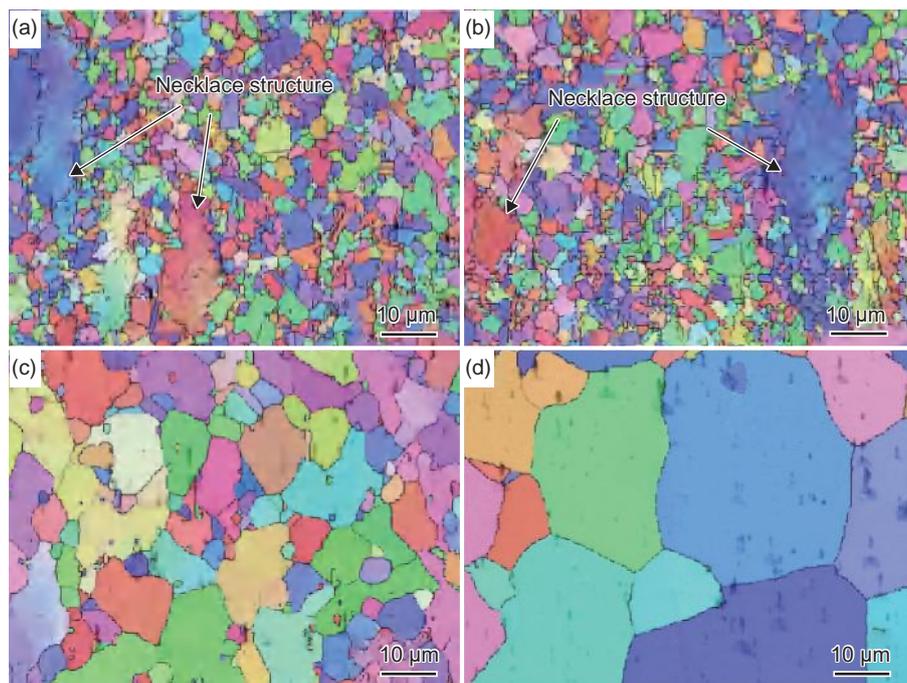


图4 应变速率0.1 s⁻¹时FGH95合金不同变形温度下微观组织的IPF图 (a)1090℃;(b)1110℃;(c)1130℃;(d)1170℃

Fig. 4 IPF map of microstructure of FGH95 alloy with strain rate of 0.1 s⁻¹ at different deformation temperatures (a)1090℃;(b)1110℃;(c)1130℃;(d)1170℃

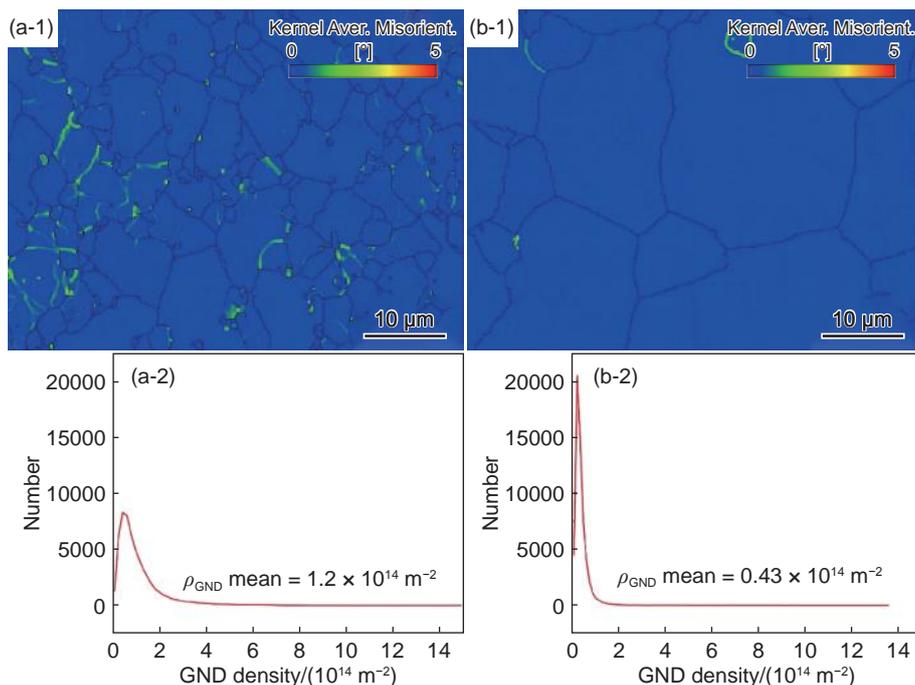


图5 应变速率 0.1 s^{-1} 时不同变形温度下 FGH95 合金的 KAM 图和几何位错密度
(a) 1130 °C; (b) 1170 °C; (1) KAM 图; (2) 几何位错密度

Fig. 5 KAM map and geometrically necessary dislocation (GND) density of FGH95 alloy with strain rate of 0.1 s^{-1} at different deformation temperatures (a) 1130 °C; (b) 1170 °C; (1) KAM map; (2) GND

条件下合金的微观组织的 IPF 图见图 6, KAM 图和几何必需位错密度数据图见图 7。从图 6 可以看出变形温度一定时, 随着变形速率的升高, 合金微观组织的再结晶晶粒尺寸减小。从图 7 可以看出变形温度一定时, 随着变形速率的升高, KAM 值升高, 平均几何必需位错密度从 $0.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 升高到 $0.3 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, 位错密度升高。这是由于在高的应变速率下, 变形组织的晶格畸变能促进再结晶晶粒的形核。此时在组织的内部, 新生成的再结晶晶粒生长时间短, 因此新生成的再结晶晶粒尺寸较小。应变速率较低时, 晶界迁移容易, 而晶界迁移的过程消耗了位错密度使 DRX 形核率降低, 位错密度降低, 流变应力降低。

2.3 本构模型建立

在高温下, 流动应力、应变速率与温度的关系可以用 Arrhenius 方程来描述^[29], 如式(1)~(3)。在本实验中, 选择峰值应力作为 Arrhenius 方程的应力值。

$$\dot{\epsilon} = A_1 \sigma^{n_1} \exp(-Q/RT), \quad \alpha\sigma < 0.8 \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon} = A_2 \exp(\beta\sigma) \exp(-Q/RT), \quad \alpha\sigma > 1.2 \quad (2)$$

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp(-Q/RT), \quad \text{对应所有应力值} \quad (3)$$

式中: Q 表示材料的变形激活能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\dot{\epsilon}$ 表示应变速率, s^{-1} ; σ 表示流变应力, MPa ; $A_1, A_2, A, a, \beta, n_1$ 均表示与温度无关的材料常数; T 为绝对温度, K ; R 为摩尔气体常数, $R=8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; n 表示应变硬化指数, 且 $\beta=an_1$ 。

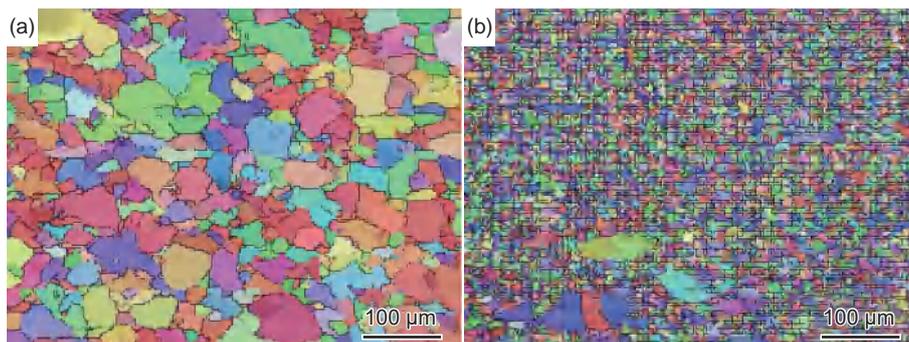


图6 变形温度为 1150 °C 不同应变速率条件下 FGH95 合金的微观组织 (a) 0.1 s^{-1} ; (b) 1 s^{-1}

Fig. 6 Microstructure of FGH95 alloy with deformation temperature of 1150 °C and different strain rates (a) 0.1 s^{-1} ; (b) 1 s^{-1}

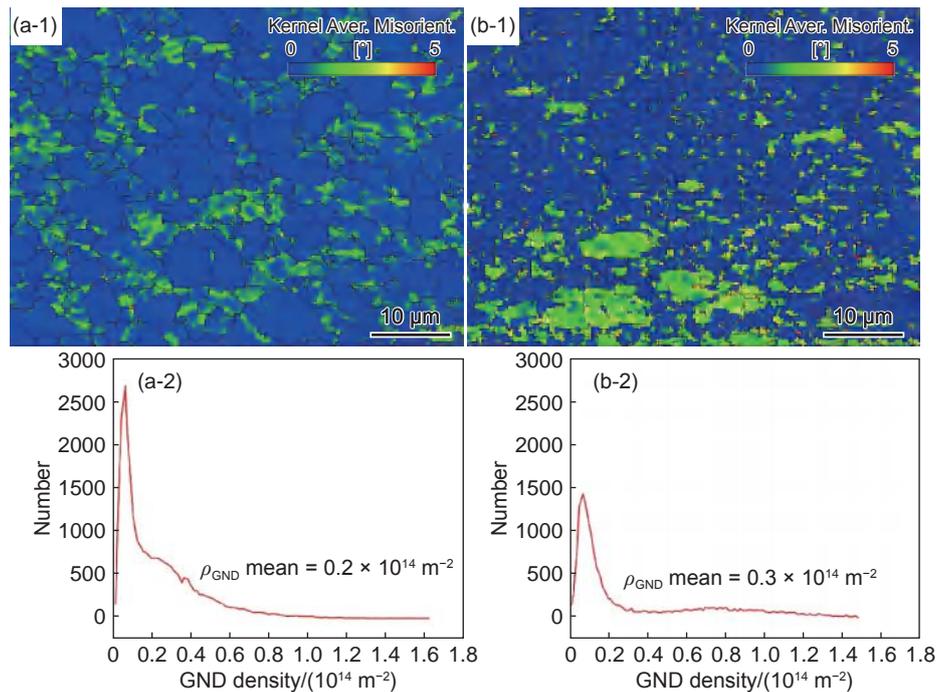


图7 变形温度 1150 °C 不同应变速率下 FG95 合金 KAM 图和几何必需位错密度 (a)0.1 s⁻¹; (b)1 s⁻¹; (1)KAM 图; (2)几何必需位错密度

Fig. 7 KAM map and geometrically necessary dislocation(GND) density of FG95 alloy with different strain rates at deformation temperature of 1150 °C (a)0.1 s⁻¹; (b)1 s⁻¹; (1) KAM map; (2)GND

对式(1)~(3)取自然对数变换后可知: T 一定时 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 、 $\sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 、 $\ln [\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\epsilon}$ 、 $\ln [\sinh(\alpha\sigma) - \left(\frac{1000}{T}\right)]$ 、 $\ln Z - \ln [\sinh(\alpha\sigma)]$ 呈线性关系。将各变形条件下所获得的峰值应力代入式(1)~(3)中用 origin 软件进行线性拟合, 绘制出线性回归直线, 见图 8(a)~(d)。对图 8 中直线斜率取平均值可得到材料参数 α 、 β 、 $\ln A$ 、 n 和 Q 的值。其中, 变形激活能 Q 可以表征材料在进行热变形时的难易程度, 变形激活能 Q 的值越高, 材料的变形越困难, 真空粉末锻造成型 FG95 合金的变形激活能低于郭彪等^[22]提出的喷射成型 FG95 合金的变形激活能和王旭青等^[30]提出的热等静压成型 FG95 合金的变形激活能。

Zener 等^[31] 考虑到合金在热变形过程中变形温度对应变速率的影响, 给出了温度补偿应变速率因子 Z 参数关系式。

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \quad (4)$$

根据上述过程所求得参数值, 求出不同变形温度及应变速率下 $\ln Z$ 的值, 对所得的数据进行线性拟合。最终可以得到线性拟合的直线, 如图 8(e) 所示, 截距即为参数 $\ln A$ 的值。真空粉末锻造成型 FG95 合金本构方程的系数如表 2 所示。

将所有参数值代入式(3), 可以得到变形温度变化范围为 1090~1170 °C, 应变速率变化范围为 0.01~10 s⁻¹ 条件下真空粉末锻造成型 FG95 合金的本构关系, 见式(5)。

$$\dot{\epsilon} = \exp(57.0904)[\sinh(0.0052\sigma)]^{3.9114} \exp(-6.8578 \times 10^5 / RT) \quad (5)$$

2.4 本构模型预测和验证

传统的计算方法只考虑应变所对应的峰值应力, 没有考虑到其他应变。本工作分别计算出应变量为 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5 的材料参数, 取应变量所对应的应力值进行计算, 计算方法和上述计算方法一致。对计算出的材料参数进行 5 次多项式拟合, 材料参数与真应变的关系如图 9 所示, 材料参数的 5 次多项式见式(6)~(9)。

$$\alpha = -0.24863x^5 + 0.39412x^4 - 0.25354x^3 + 0.0854x^2 - 0.00993x + 0.00559 \quad (6)$$

$$n = 182.90173x^5 - 306.30427x^4 + 201.02059x^3 - 65.46765x^2 + 9.66185x + 3.45418 \quad (7)$$

$$Q = -43660.78715x^5 + 50849.85277x^4 - 15124.78405x^3 - 1768.17336x^2 + 745.12702x + 626.16336 \quad (8)$$

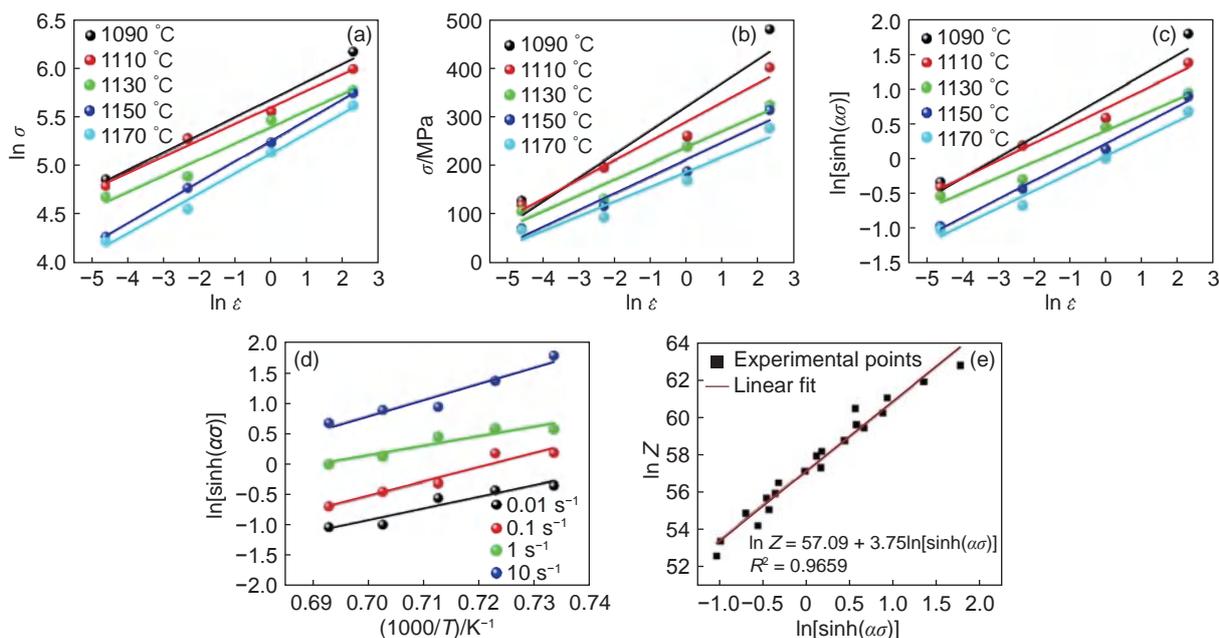


图 8 本构方程参数的关系曲线 (a) $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$; (b) $\sigma - \ln \dot{\epsilon}$; (c) $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\epsilon}$; (d) $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - (1000/T)$; (e) $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$

Fig. 8 Relationship curves of constitutive model parameters (a) $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$; (b) $\sigma - \ln \dot{\epsilon}$; (c) $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\epsilon}$; (d) $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - (1000/T)$; (e) $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$

$$\ln A = -3651.02769x^5 + 4266.15049x^4 - 1278.21532x^3 - 144.26658x^2 + 60.76466x + 52.18366 \quad (9)$$

将计算出的各应变量下材料参数值代入式 (10), 即可求出不同真应变在不同加工参数下所对应的流变应力的预测值。合金在不同变形条件下

表 2 本构方程系数

Table 2 Coefficients of constitutive equation

a/MPa^{-1}	β/MPa^{-1}	n	n_1	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$
0.0052	0.0276	3.9114	5.3409	685.7787	57.0904

的应变量对应的流变应力预测值和实验值之间的

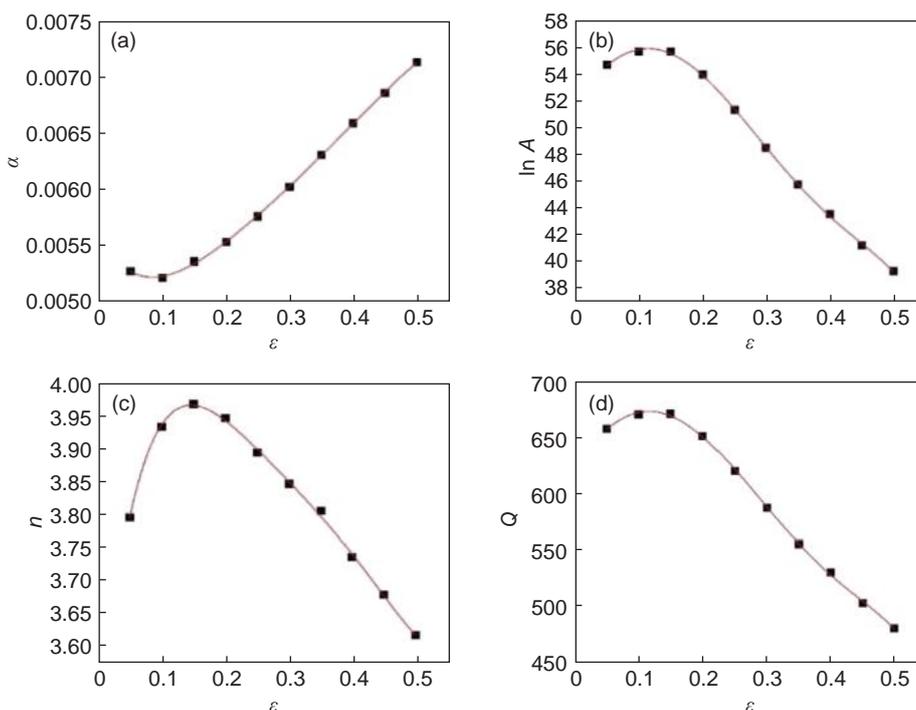


图 9 不同应变下流变应力模型参数的拟合曲线 (a) α ; (b) $\ln A$; (c) n ; (d) Q

Fig. 9 Fitting curves of flow stress model parameters under different strains (a) α ; (b) $\ln A$; (c) n ; (d) Q

误差可以通过式(11)和式(12)进行计算:

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \ln\left\{\left(\frac{Z}{A}\right)^{\frac{1}{n}} + \left[\left(\frac{Z}{A}\right)^{\frac{2}{n}} + 1\right]^{\frac{1}{2}}\right\} \quad (10)$$

$$\delta_i = \left| \frac{E_i - C_i}{E_i} \right| \quad (11)$$

$$\delta_{\text{ave}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{E_i - C_i}{E_i} \right| \quad (12)$$

式(11)中的 δ_i 代表每个数据点所对应的误差

值, E_i 代表实验值, C_i 则代表预测值。式(12)中, δ_{ave} 代表平均误差, N 为实验点个数。

图 10 为流变应力预测结果与实验结果的比较。实验值与预测值的平均误差为 6.33%, 实验值和预测值吻合较好, 该本构方程可以用于预测真空粉末锻造成型 FGH95 合金在高温变形过程中的流变应力, 为实际生产工艺提供一定的理论指导作用。

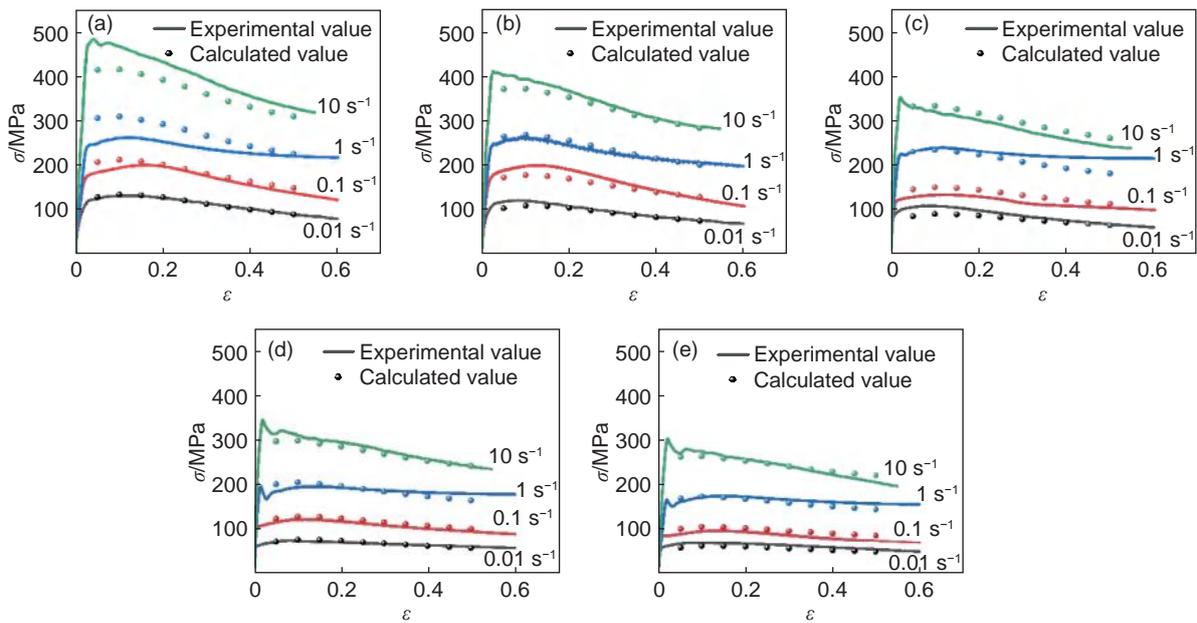


图 10 不同温度下流变应力模型预测结果与实验结果 (a)1090 °C; (b)1110 °C; (c)1130 °C; (d)1150 °C; (e)1170 °C

Fig. 10 Model prediction and experimental results of flow stress at different temperatures (a)1090 °C; (b)1110 °C; (c)1130 °C; (d)1150 °C; (e)1170 °C

3 结论

(1)真空粉末锻造成型 FGH95 合金在不同变形条件下的流变应力-应变曲线均呈现相同趋势: 在热变形开始阶段, 流变应力随着应变的增加而迅速增加; 峰值后, 流变应力随着应变的持续增加呈持续下降或保持稳态的趋势。

(2)在应变速率一定的热变形过程中, 随着变形温度升高, 结晶晶粒尺寸变大; 在变形温度一定的热变形过程中, 随着应变速率的增大, 再结晶晶粒尺寸减小。

(3)根据真空粉末锻造成型 FGH95 合金应力-应变数据计算出在真应变为 0.6, 变形温度为 1090~1170 °C, 应变速率为 0.01~10 s⁻¹ 条件下的材料参数: $Q=685.7787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln A=57.0904$, $\alpha=0.0052 \text{ MPa}^{-1}$, $n=3.9114$, 建立真空粉末锻造成型 FGH95 合金的本构方程, 预测值和实验值吻合较

好, 平均误差为 6.33%。

参考文献:

- [1] 张梦迪, 刘建涛, 张义文, 等. 粉末高温合金原始颗粒边界与 MC 型碳化物溶解度的关系 [J]. 材料热处理学报, 2021, 42(5): 50-57.
ZHANG M D, LIU J T, ZHANG Y W, et al. The relationship between the original particle boundary of powder superalloys and the solubility of MC-type carbides [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2021, 42(5): 50-57.
- [2] 霍万晨, 刘建涛, 张明, 等. 一种新型镍基粉末高温合金热变形行为研究 [J]. 粉末冶金工业, 2021, 31(6): 104-109.
HUO W C, LIU J T, ZHANG M, et al. Hot deformation behavior of a new nickel-based powder superalloy [J]. Powder Metallurgy Industry, 2021, 31(6): 104-109.
- [3] 张义文, 刘建涛, 贾建, 等. 粉末高温合金研究进展 [J].

- 粉末冶金工业, 2022, 32(6): 150-156.
- ZHANG Y W, LIU J T, JIA J, et al. Research progress of P / M superalloys[J]. Powder Metallurgy Industry, 2022, 32(6): 150-156.
- [4] LIN C H, WU H B, LI Z G, et al. Evaluation of oblique laser shock peening effect of FGH95 superalloy turbine disk material[J]. Materials Today Communications, 2022, 31: 103534.
- [5] LI H Z, YANG L, WANG Y, et al. Thermal deformation and dynamic recrystallization of a novel HEXed P/M nickel-based superalloy[J]. Materials Characterization, 2020, 163: 110285.
- [6] 滕庆. 热等静压制镍基粉末高温合金的工艺与组织性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
- TENG Q. Study on the process, microstructure and properties of nickel-based powder superalloy prepared by hot isostatic pressing[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.
- [7] 马向东, 肖磊, 杨金龙, 等. 新型第3代镍基粉末高温合金的热变形行为及本构方程[J]. 塑性工程学报, 2022, 29(5): 143-152.
- MA X D, XIAO L, YANG J L, et al. Hot deformation behavior and constitutive equation of the new third generation nickel-based powder superalloy[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2022, 29(5): 143-152.
- [8] BAI Q, LIN J, JIANG J, et al. A study of direct forging process for powder superalloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 621: 68-75.
- [9] ALI S, REZA M T, MARIEH A. Hot deformation behavior of FeCrCuMnNi high entropy alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 295: 127213.
- [10] ALI S S, REZA M T, AHMAD R, et al. Research on hot deformation behavior and constitutive model to predict flow stress of an annealed FeCrCuNi₂Mn₂ high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 937: 168217.
- [11] SHI J D, ZHANG F, HE Z Y, et al. Constitutive equation and dynamic recovery mechanism of high strength cast Al-Cu-Mn alloy during hot deformation[J]. Materials Today Communications, 2022, 33: 104199.
- [12] ZHOU Z J, ZHANG R, CUI C Y, et al. Hot compression behaviors and deformation mechanisms of a Ni-Co-based superalloy with columnar grains[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 833: 142370.
- [13] JIANG J F, XIAO G F, WANG Y, et al. High temperature deformation behavior and microstructure evolution of wrought nickel-based superalloy GH4037 in solid and semi-solid states[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(3): 710-726.
- [14] 任帅. 镍基高温合金的热变形行为及热变形过程中组织演变[D]. 烟台: 烟台大学, 2023.
- REN S. The hot deformation behavior and microstructure evolution of nickel-based superalloys during hot deformation[D]. Yantai: Yantai University, 2023.
- [15] 孙兴, 于秋颖, 兰博, 等. 镍基高温合金高温塑性变形的流动应力变化及微观组织特征[J]. 热加工工艺, 2021, 50(9): 54-60.
- SUN X, YU Q Y, LAN B, et al. Flow stress changes and microstructure characteristics of nickel-based superalloys during high temperature plastic deformation[J]. Hot Working Technology, 2021, 50(9): 54-60.
- [16] 聂龙飞. FGH96 粉末高温合金热变形及动态再结晶演化研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- NIE F L. Study on hot deformation and dynamic recrystallization evolution of FGH96 powder superalloy[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [17] ALNIAK M O, BEDIR F. Modelling of deformation and microstructural changes in P/M Rene 95 under isothermal forging conditions[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 429(1/2): 295-303.
- [18] GUO B, GE C C, YI X. Flow behavior and numerical simulation of spray-formed FGH95 superalloy under hot compression[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2013, 20(12): 69-74.
- [19] HU Y L, LIN X, LI Y L, et al. Plastic deformation behavior and dynamic recrystallization of Inconel 625 superalloy fabricated by directed energy deposition[J]. Materials & Design, 2020, 186:108359.
- [20] 刘昭昭, 王森, 刘延辉. 镍基高温合金 GH4133B 本构模型及热加工图的热模拟研究[J]. 航空材料学报, 2021, 41(6): 44-50.
- LIU Z Z, WANG M, LIU Y H. Thermal simulation of constitutive model and processing map of nickel-based superalloy GH4133B[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2021, 41(6): 44-50.
- [21] 张婧, 王存宇, 王辉, 等. 奥氏体型 Fe30Mn9Al0.9C 低密度钢的热变形行为研究[J]. 钢铁研究学报, 2023, 35(4): 434-442.
- ZHANG J, WANG C Y, WANG H, et al. Hot deformation behavior of austenitic Fe30Mn9Al0.9C low density steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2023, 35(4): 434-442.
- [22] 郭彪, 葛昌纯, 徐轶, 等. 喷射成形 FGH95 高温变形流变应力行为与预测[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3029-3037.
- GUO B, GE C C, XU Y, et al. Flow stress behavior and prediction of spray formed FGH95 during high temperature deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3029-3037.
- [23] 吕少敏. GH4151 合金高温变形行为及组织与性能控制

- 研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
- LV S M. Research on high temperature deformation behavior and microstructure and properties control of GH4151 alloy [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [24] JIANG F, FEI L Y, JIANG H, et al. Constitutive model research on the hot deformation behavior of Ti6Al4V alloy under wide temperatures [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 1062-1074.
- [25] 王博, 易丹青, 丁学锋, 等. FGH4169 合金的高温变形行为 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(11): 4408-4414.
- WANG B, YI D Q, DING X F, et al. High temperature deformation behavior of FGH4169 alloy [J]. *Journal of Central South University(Natural Science Edition)*, 2013, 44(11): 4408-4414.
- [26] JIA D, SUN W R, XU D S, et al. Dynamic recrystallization behavior of GH4169G alloy during hot compressive deformation [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(9): 1851-1859.
- [27] 刘延辉. FGH4096 合金高温变形行为及形变裂纹的开裂机理 [D]. 西安: 西北工业大学, 2019.
- LIU Y H. High temperature deformation behavior and deformation crack cracking mechanism of FGH4096 alloy [D]. Xi'an: Northwest Polytechnical University, 2019.
- [28] 仇建波. Ni-Cr-Co 基高温合金热变形行为及其对微观组织的影响 [D]. 天津: 河北工业大学, 2023.
- ZHANG J B. Hot deformation behavior of Ni-Cr-Co-based superalloy and its effect on microstructure [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2023.
- [29] YANG W C, QU P F, LIU C, et al. The temperature dependence of compressive behavior and deformed microstructure of nickel-based single crystal superalloys with low stacking fault energy [J]. *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*, 2023, 33(1): 157-167.
- [30] 王旭青, 张敏聪, 罗俊鹏, 等. 氩气雾化 FGH95 合金的热模拟实验 [J]. *航空材料学报*, 2016, 36(6): 9-14.
- WANG X Q, ZHANG M C, LUO J P, et al. Thermal simulation experiment of argon atomized FGH95 alloy [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(6): 9-14.
- [31] ZENER C, HOLLOMON J H. Effect of strain rate upon plastic flow of steel [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 15(1): 22-32.

收稿日期: 2023-10-30; 修订日期: 2024-02-06

基金项目: 湖南省技术攻关“揭榜挂帅”项目 (2021GK1240)

通讯作者: 杨树峰(1981—), 男, 博士, 教授, 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: yangshufeng@ustb.edu.cn

(责任编辑: 王俊丽)

引用格式: 隋大山, 麻晋源, 许圆, 等. 镍基高温合金反重力铸造压力曲线设计与验证[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 143-150.
SUI Dashan, MA Jinyuan, XU Yuan, et al. Design and verification of pressure curve for anti-gravity casting of nickel-base superalloy [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 143-150.

镍基高温合金反重力铸造压力曲线设计与验证

隋大山^{1*}, 麻晋源¹, 许圆¹, 王迪², 董安平³, 孙宝德³

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院 塑性成形技术与装备研究院, 上海 200030; 2. 上海工程技术大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 3. 上海交通大学材料科学与工程学院 上海市先进高温材料与精密成形重点实验室, 上海 200240)

摘要: 针对镍基高温合金反重力铸造工艺中传统压力曲线设计方法的不足, 充分考虑铸件沿充型方向的变截面结构特征, 通过 CAD 软件的二次开发, 实现铸件截面积的自动计算, 以量化描述铸件的截面变化特征。基于伯努利方程和流量守恒方程, 推导出充型压力与金属液面上升速度之间的关系, 提出基于铸件截面积自动计算的新型压力曲线设计方法。在此基础上, 对镍基高温合金铸件的反重力铸造过程进行数值分析。充型模拟结果表明: 与传统压力曲线设计方法相比, 新型设计方法确定的压力曲线能使最小截面处充型速度峰值由 0.611 m/s 降至 0.439 m/s, 降幅达 28.15%, 有效避免金属液震荡和飞溅; 同时可缩短充型时间, 确保金属液快速平稳充型。水力学实验和浇注实验表明, 新型压力曲线的充型液面更平稳, 能有效抑制铸造缺陷, 证明新型压力曲线设计方法的有效性, 为合理设计反重力压力曲线提供依据。

关键词: 镍基高温合金; 反重力铸造; 压力曲线; 变截面; 数值模拟

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2021.000190

中图分类号: TG244

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0143-08

Design and verification of pressure curve for anti-gravity casting of nickel-base superalloy

SUI Dashan^{1*}, MA Jinyuan¹, XU Yuan¹, WANG Di², DONG Anping³, SUN Baode³

(1. Institute of Forming Technology & Equipment, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 3. Shanghai Key Laboratory of Advanced High-temperature Materials and Precision Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In view of the shortage of conventional design methods of pressure curve in the anti-gravity precision casting and taking the structural characteristics of the casting with variable cross-sections into account, automatic calculation of cross-sectional areas was implemented for the casting and gating system by the secondary development of CAD software, and quantitatively describing the variable feature of cross-sections of casting was realized. Based on Bernoulli and flow conservation equations, the relationship between the filling pressure and the rising speed of metal liquid level was deduced. A new design method of pressure curve based on the automatic calculation of cross-sectional areas of the casting was proposed. The simulation results of anti-gravity casting for nickel-based superalloy demonstrate that, compared with the pressure curve of the conventional design method, the new curve can reduce the peak value of filling speed from 0.611 m/s to 0.439 m/s at the minimum cross-sectional area, the falling range of which is 28.15%. It meant that the new method can effectively avoid the shock and splash of liquid metal, meanwhile, shorten the filling time, then the filling process is fast and stable. The hydraulic experiment and pouring experiment show that the new pressure curve has a smoother filling liquid level and can effectively avoid casting defects. Therefore, it proves the effectiveness of the new pressure curve design method and provides a basis for rational design of anti-gravity pressure curve.

Key words: nickel-base superalloy; anti-gravity casting; pressure curve; variable cross-section; numerical simulation

反重力铸造是使金属液逆重力方向流动并充型的一类铸造方法。科技工作者将重力精密铸造与反重力铸造工艺相结合,开发出反重力精密铸造工艺^[1]。根据外力形式的不同,反重力铸造又分为低压铸造^[2-3]、差压铸造^[4-5]、调压铸造^[6-7]和真空吸铸^[8-11]等。这类铸造方法具有充型可控、组织致密、铸造缺陷少等优点,广泛用于生产铝、镁等轻合金铸件^[12-14]。随着镍基高温合金铸件结构向着一体化和轻量化方向发展,铸件轮廓尺寸不断增大,不同部位的截面积变化也相应增加,铸件结构表现出明显的变截面效应,铸造难度相应增大。由于镍基高温合金密度大、浇注温度高,反重力精密铸造需要的充型压力更大,这对充型压力曲线的合理设计提出了更高要求。

金属液的平稳充型是反重力铸造工艺的关键问题之一。Zhang等^[15]采用数值模拟技术研究了Ti-6Al-4V钛合金反重力充型和凝固行为,预测分析铸造缺陷,优化铸造工艺,获得尺寸精确的铸件。蹇西昌等^[16]对反重力铸造条件下合金液充型过程进行了数值模拟,并进行浇注验证。徐杨^[17]研究了型腔截面变化和加压速度对金属液充型状态和表面湍流的影响。对于截面缩小的铸件结构,金属液面的前沿速度快速增加,易发生卷气等现象。吕衣礼等^[18]采用水力模拟和快速摄影等方法研究了反重力充型阶段的裹气机制,确定了充型稳定性的影响因素。

上述研究表明,金属液充型平稳性与铸件结构特征密不可分,然而反重力铸造的传统压力曲线设计忽略了铸件截面积变化对金属液流场的影响。本工作研究具有变截面特征的铸件在反重力充型过程升液速度与加压速度之间的定量关系,提出压

力曲线的新型设计方法,并针对镍基高温合金反重力精密铸造的充型过程进行数值模拟与验证。

1 设计方法与数值建模

1.1 铸件截面积的自动计算

反重力铸造过程中,当铸件截面积沿充型方向剧烈变化时,若保持恒定的增压速度,会导致金属液产生震荡、飞溅甚至喷射现象,造成金属液面氧化膜破裂并进入熔体内,同时加剧气体的卷入,过高的熔体速度也会对模壳表面造成冲刷破坏。传统方法由于忽略了铸件截面积沿充型方向的变化特征,设计出的压力曲线无法保证平稳充型。

为研究铸件截面积沿充型方向的变化特点,通过UG二次开发,实现自动计算铸件CAD模型的等距截面面积,并绘制出铸件截面积沿充型方向的变化曲线,以识别铸件截面积的突变位置。

现以回转体铸件为例,如图1(a)所示,该铸件底部法兰外径为245 mm,顶端直筒外径为135 mm,铸件高度为126 mm,法兰垂直方向厚度为6 mm,锥形筒壁厚为5 mm,直筒壁厚为2.5 mm,直筒均布有4个高20 mm,外弧长52 mm的矩形孔。铸件和浇注系统CAD模型如图1(b)所示。铸件和浇注系统截面积的自动计算方法是:首先利用VS2013编写并生成dll(dynamic link library)库文件;在UG中打开如图1(b)所示的CAD模型,调用该库文件,在相应对话框中,分别选择基准面,输入等距截面之间的距离,设置截面数量,选择体,即可输出交线、有界平面模型以及截面积结果。具体步骤为:(1)建立等距基准面;(2)求基准面与铸件相交曲线;(3)所求交线进行分组;(4)由闭合曲线建立有

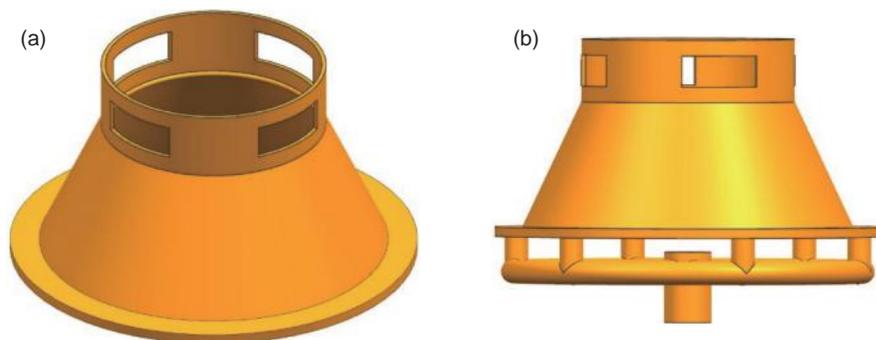


图1 回转体铸件CAD模型 (a)铸件;(b)铸件和浇注系统

Fig. 1 CAD model of rotating body castings (a) casting; (b) casting and gating system

界平面并自动计算其面积。

针对图 1 所示的 CAD 模型, 自动计算模型截面积的步骤为: (1) 求多个等距基准平面与体模型的交线, 如图 2 所示; (2) 由闭合曲线构成二维有界平面, 自动计算平面面积并将结果输出; (3) 绘制出截面面积沿充型方向的变化曲线, 分析铸件和浇注系统截面积的变化特征, 如图 3 所示。

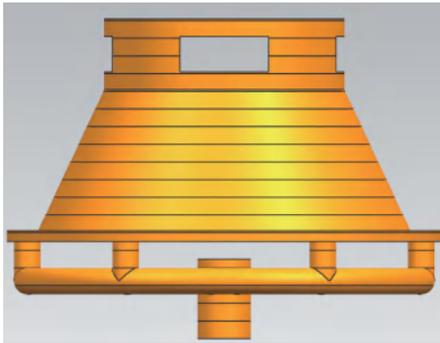


图 2 自动生成分割模型的等距交线
Fig. 2 Intersecting curves with equal distance

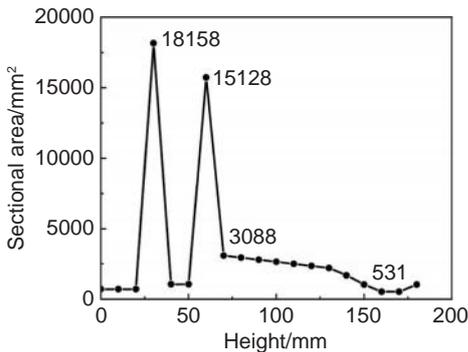


图 3 铸件截面积沿充型方向的变化曲线
Fig. 3 Curve of cross-sectional areas along filling direction

由图 3 可知, 铸件和浇注系统的截面积沿充型方向总体呈下降趋势, 相应地, 截面积逐步减小。其中, 最大截面积位于浇注系统横浇道位置, 为 18158 mm², 铸件本体的最大截面积位于法兰段,

为 15128 mm², 最小截面积位于直筒段矩形孔, 为 531 mm²。铸件本体的最大和最小截面积之比为 28.5。

1.2 充型压力曲线设计

传统的反重力铸造压力曲线如图 4(a) 所示。压力曲线通常包括升液 *OA*、充型 *AB*、结壳增压 *BC*、结壳保压 *CD*、结晶增压 *DE*、结晶保压 *EF* 及卸压 *FG* 等。对于各升压阶段, 如 *OA*、*AB*、*BC* 和 *DE* 段, 传统方法通常设计为直线段, 这意味着压力线性增加。对于充型直线段 *AB*, 设计时仅通过定义平均升液速度来确定 *AB* 段的起点和终点数值, 从而忽略了铸件截面积变化对金属液流场的不利影响。

根据对传统压力曲线设计方法的分析, 本工作提出一种反重力铸造压力曲线的新型设计方法。该方法能够考虑铸件截面积沿充型方向的变化特征, 保证金属液充型快速平稳。

反重力铸造的充型过程如图 5 所示, 反重力铸造通过控制铸型与坩埚间不同的气体压强差为金属液提供充型动力, 因此压力变化对金属液在型腔内的平稳流动起关键作用。采用伯努利方程与流量守恒方程, 推导出加压速度与充型速度、截面变化之间的关系。

以坩埚内金属液面 I 为基准面, 如图 5 所示, 根据伯努利方程, 截面 I 和截面 II 处的相互关系为:

$$p_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 = p_2 + \frac{1}{2}\rho v_2^2 + \rho gh \quad (1)$$

式中: p_1 为坩埚内压力, Pa; ρ 为金属液密度, kg/m³; v_1 为坩埚中金属液面下降速度, m/s; p_2 为铸型内压力, Pa; v_2 为充型速度, m/s; g 为重力加速度, m/s²; h 为截面 I、II 间的高度差, m。

同时, 由流量守恒方程得:

$$v_1 S_I = v_2 S_{II} \quad (2)$$

式中, S_I 和 S_{II} 分别为金属液面 I 与 II 处的截面积。

对于铸件结构、浇注系统与坩埚尺寸均已确定

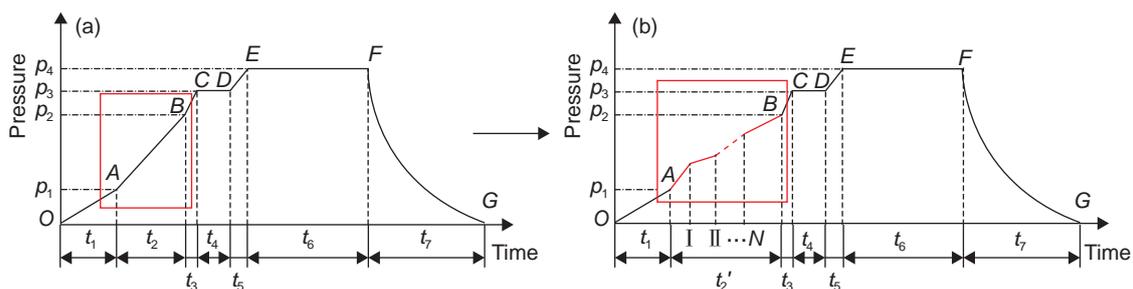


图 4 压力曲线 (a)传统压力曲线; (b)新型压力曲线
Fig. 4 Pressure curves (a)conventional pressure curve; (b)new pressure curve

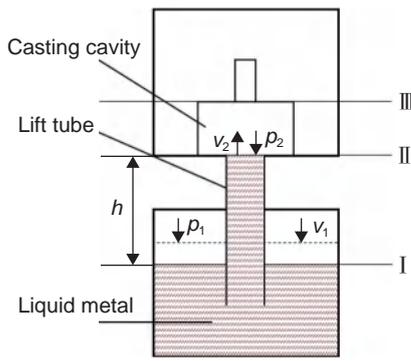


图5 反重力铸造充型过程示意图

Fig. 5 Diagram of filling process of anti-gravity casting

的情况,两截面面积之比可以设为:

$$\text{令 } C=S_{\text{I}}/S_{\text{II}}, \text{ 则 } v_2=Cv_1。$$

两液面 I、II 相对速度为 $v=v_1+v_2$, 则两液面高度差:

$$h = (1 + C)v_1 t \quad (3)$$

又因为 $p_1=p_2+\Delta p$, 将式(2)与式(3)代入式(1), 得:

$$\Delta p = (1 + C)\rho g v_1 t + \frac{1}{2}\rho(v_2^2 - v_1^2) \quad (4)$$

式(4)两边对时间求导得:

$$\frac{dp}{dt} = (1 + C)\rho g v_1 + \frac{1}{2}\rho \frac{d(v_2^2 - v_1^2)}{dt} \quad (5)$$

当液面匀速上升, 充型速度平稳时, 认为 v_1 、 v_2 恒定, 则 $\frac{d(v_2^2 - v_1^2)}{dt} = 0$ 。

由式(5)得:

$$\frac{dp}{dt} = (1 + C)\rho g v_1 \quad (6)$$

由式(6)可知, 加压曲线呈线性增加, 斜率为 $(1 + C)\rho g v_1$, 令 $M_0 = (1 + C)\rho g$, 则斜率为 $M_0 v_1$ 。

由流量守恒方程可知:

$v_2 S_{\text{II}} = v_3 S_{\text{III}}$, 令 $M_1 = S_{\text{II}}/S_{\text{III}}$, 则 $v_3 = M_1 v_2$, 此时:

$$\frac{dp}{dt} = M_0 M_1 v_1 \quad (7)$$

为使充型平稳, 理想状态是使 v_3 尽可能与 v_2 相等, 此时可以通过改变升压速度进而改变 v_3 , 因此将 dp/dt 调整为 $M_0 M_1 v_1$, 使充型速度 v_3 与 v_2 相近, 即可实现自适应增压。

利用 UG 二次开发的铸件截面积自动计算功能, 辅助识别铸件截面积突变位置, 在此基础上改变升压速度, 设计出随铸件截面积变化而变化的自适应压力曲线, 如图 4(b) 所示, 进而改变金属液充型速度, 使充型速度在截面变化前后的波动尽可能

小, 以实现平稳充型。

1.3 有限元分析

根据图 1(b) 所示的铸件和浇注系统 CAD 模型, 在 ProCAST 软件中进行网格划分, 保证铸件壁厚方向划分三层单元, 铸件和浇注系统共划分了 564076 个四面体单元, 有限元模型如图 6 所示。同时建立了壁厚为 10 mm 的模壳, 模壳共划分了 1258601 个四面体单元。



图6 铸件和浇注系统的有限元模型

Fig. 6 Finite element model of casting and gating system

铸件材料选用 K4169 镍基高温合金, 型壳材料选用熔融石英耐火材料。金属液浇注温度为 1500 °C, 模壳预热温度为 900 °C。铸件与模壳之间的界面换热系数随温度变化, 当温度高于液相线温度时, 换热系数为 1000 W/m²·K; 当温度低于固相线温度时, 换热系数为 400 W/m²·K; 当温度介于液相线温度和固相线温度时, 换热系数与温度呈线性关系。模壳与扣箱之间的传热边界条件考虑了对流与辐射换热两种方式, 模壳外表面辐射系数设为 0.8, 对流换热系数为 20 W/m²·K。

根据铸件和浇注系统高度、金属液密度并考虑压力损失, 铸件完全充满所需充型压力约为 15 kPa, 具体计算公式为:

$$P_{\text{filling}} = C\rho gh \quad (8)$$

式中: C 为阻力系数, 取 1.1; ρ 为金属液密度, 取 7500 kg/m³; g 为重力加速度; h 为铸件和浇注系统总高度, 为 181 mm。根据压力曲线传统设计方法, 金属液的平均升液速度设为 90 mm/s, 则充型时间约为 2 s, 传统压力曲线如图 7 中的黑线所示。根据图 3 得到的铸件和浇注系统截面积变化曲线, 对铸件进行分级充型, 即保证总充型时间不变, 通过改变升液速度调节充型速度。在铸件截面积较大结构段设计较快升液速度, 在截面积较小结构段设计较低升液速度, 设计出分级压力曲线, 如图 7 中的红线所示。

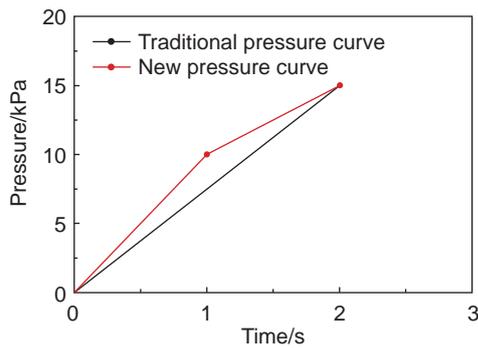


图 7 两种充型压力曲线

Fig. 7 Two kinds of filling pressure curves

2 结果与讨论

2.1 数值模拟结果

采用 ProCAST 铸造模拟软件, 针对上述有限元模型, 分别采用图 7 所示的两种压力曲线, 进行充型过程数值模拟, 通过模拟结果对比分析两种压力曲线的充型效果。

两种压力曲线对应的充型时间模拟结果如图 8 所示。由图 8(a)可知, 传统压力曲线的充型时间为 1.608 s; 由图 8(b)可知, 新型压力曲线的充

型时间为 1.436 s, 比传统压力曲线的充型时间缩短了 0.172 s。并且, 两种压力曲线的模拟充型时间均低于 2 s, 说明充满型腔所需的压力低于 15 kPa, 这与式(8)计算得到的充型压力存在一定偏差。这主要是因为式(8)中的阻力系数 C 是一个经验值, 难以精确取值。

当型腔充满度为 97.3% 时, 两种压力曲线对应的充型速度模拟结果如图 9 所示。其中, 图 9(a)为传统压力曲线的速度场分布状态, 对应的充型时间为 1.5245 s; 图 9(b)为新型压力曲线的速度场分布状态, 对应的充型时间为 1.3164 s。综合分析图 9(a)、(b)可知, 当铸型充满度为 97.3% 时, 铸件直筒段以下位置, 两种压力曲线的充型速度均低于 0.24 m/s, 并且新型压力曲线对应的充型速度要更低一些。因为铸件锥形筒段的壁厚为 5 mm, 直筒段的壁厚为 2.5 mm, 截面积下降明显, 导致充型速度大幅升高, 因此, 两种压力曲线的直筒段, 充型速度均较高, 达到 0.6 m/s。并且, 传统压力曲线对应的直筒段充型速度, 明显高于新型压力曲线对应的结果。

根据图 9 充型速度场的分布状态, 在铸件直筒段沿充型方向截面积变化较大的位置, 在壁厚中性

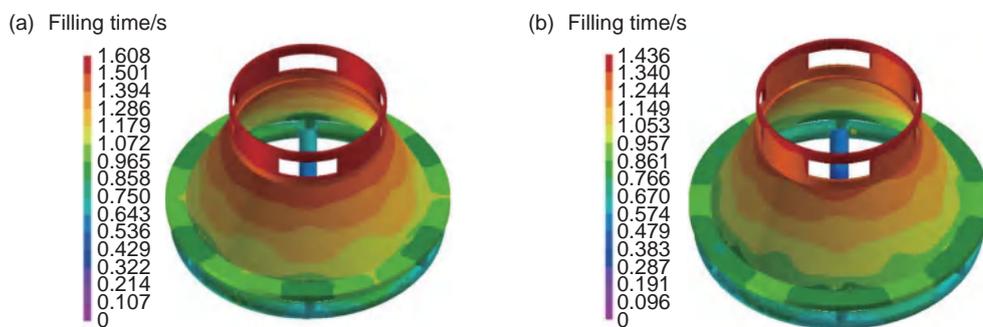


图 8 两种压力曲线的充型时间模拟结果 (a)传统压力曲线; (b)新型压力曲线

Fig. 8 Simulation results of filling time for two pressure curves (a)conventional curve; (b)new curve

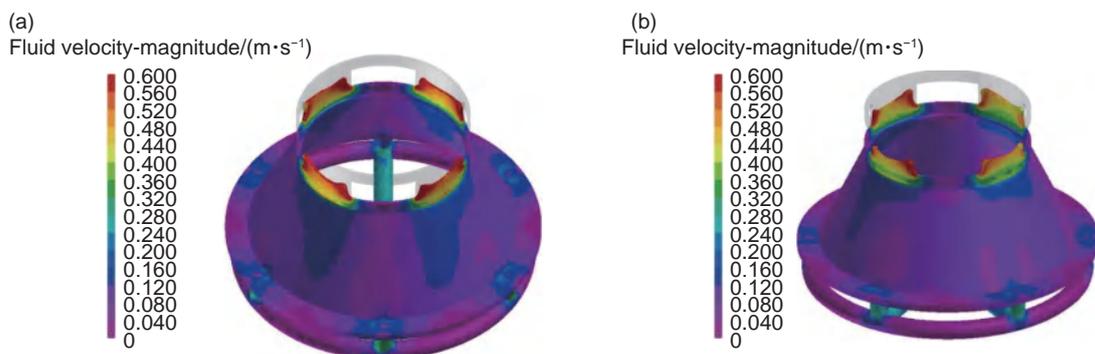


图 9 型腔充满度 97.3% 时充型速度模拟结果 (a)传统压力曲线, $t=1.5245$ s; (b)新型压力曲线, $t=1.3164$ s

Fig. 9 Simulation results of filling velocity at 97.3% filling fraction (a)conventional curve, $t=1.5245$ s; (b)new curve, $t=1.3164$ s

面上,沿垂直方向等距离选取3个点:P1、P2和P3,相邻两点的垂直间距为10 mm,3个点与相邻矩形窗口的垂直边水平距离均为7.5 mm,具体位置如图10所示。

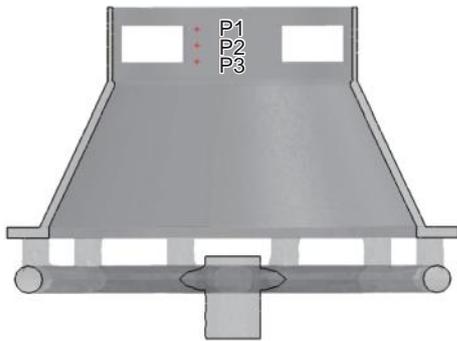


图10 铸件最小截面积附近3个点的位置
Fig. 10 Location of three points near the minimum cross-sectional area

根据两种压力曲线的速度场模拟结果,分别绘制出P1、P2和P3点的充型速度随时间变化曲线,如图11所示。由图11可知,传统压力曲线下3个点的充型速度峰值由高到低依次为P2、P3和P1;新型压力曲线下3个点的充型速度峰值由高到低依次为P3、P2和P1。两种条件下,3个点充型速度峰值排序不同,体现的正是两种压力曲线的差异。综合分析图11中的曲线可知,新型压力曲线条件下,P1、P2和P3点的充型速度峰值明显更低,这说明新型压力曲线能有效降低铸件最小截面处的充型速度,当铸件截面积由大变小时,能够有效避免金属液剧烈波动、震荡和飞溅等,保证金属液快速平稳充型。

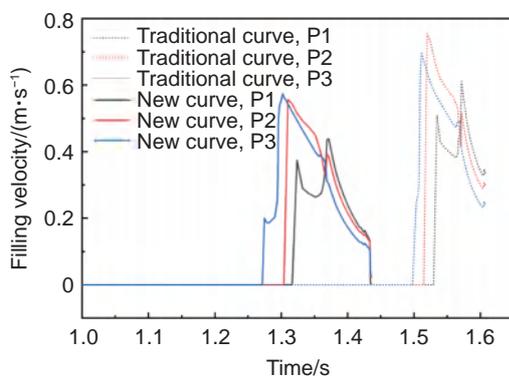


图11 两种压力曲线下3个点的充型速度曲线
Fig. 11 Filling velocity curves at three points under two pressure curves

由图11获得了P1、P2和P3点在两种压力曲线下的最大充型速度,如表1所示。新型压力曲线条件均能显著降低3个点的充型速度峰值,最大下

降幅度达28.15%。这说明,压力曲线的新型设计方法,由于充分考虑了铸件沿充型方向的截面积变化特征,能有效降低金属液的充型速度峰值,有利于平稳充型。

表1 两种压力曲线下P1、P2和P3点处的最大充型速度
Table 1 Maximum filling velocity at point P1, P2, and P3 for both pressure curves

Point	Traditional pressure curve / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	New pressure curve / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Decreasing percent/%
P1	0.611	0.439	28.15
P2	0.755	0.557	26.22
P3	0.696	0.574	17.46

综合以上分析可知,相对于反重力铸造的充型压力曲线设计,传统方法仅考虑平均升液速度,没有考虑铸件截面变化的结构特征,设计得到的直线段型压力曲线,在铸件截面积突变处,金属液充型速度会产生较大波动,不利于平稳充型。而新型压力曲线设计方法,通过定量化描述铸件沿充型方向的截面积变化特征;采用伯努利方程和流量守恒方程,确定出充型压力与金属液面上升速度之间的关系,设计出的新型压力曲线使金属液在铸件截面积突变前后的充型速度波动较小,能够有效避免金属液的震荡和飞溅现象,确保金属液快速平稳充型。

2.2 实验验证

徐杨^[17]通过水力学实验和高速粒子图像测速仪,获得不同反重力铸造工艺的充型速度曲线。并分别采用Fluent软件和ProCAST软件对水力学实验进行数值模拟。结果表明水力学实验与两种数值模拟结果的充型速度曲线结果基本一致。该研究成果为数值模拟验证代替铸造实验验证提供了理论依据。

结合参考文献[18]进行水力学模拟实验。实验材料为铅基巴士合金,熔点约90℃;模型采用耐高温透明有机玻璃制作,模型的小截面与大截面的面积比为1:10,型腔壁厚3 mm,如图12(a)所示。实验时,将有机玻璃模型固定在坩埚上方,通过升液管与坩埚内金属液连通,分别采用传统压力曲线和新型压力曲线,进行反重力充型水力学实验。实验过程使用高速摄像机记录合金液面状态,传统压力曲线对应的液面状态如图12(b)、(c)所示,新型压力曲线对应的液面状态如图12(d)、(e)所示。

综合对比两种压力曲线下的合金液面状态变化可以看出,传统压力曲线作用下,型腔截面发生变化时,合金液面出现了明显的波动,中心波与边

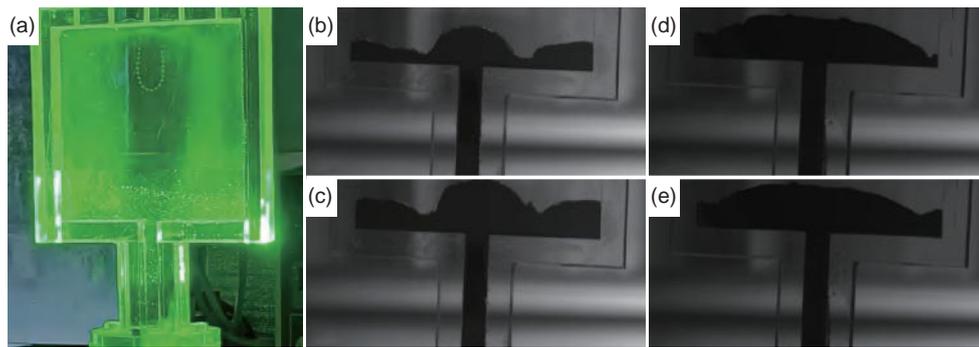


图 12 两种压力曲线的水力学实验结果 (a)有机玻璃模型; (b), (c)传统压力曲线不同时刻的液面状态; (d), (e)新型压力曲线不同时刻的液面状态

Fig. 12 Hydraulic experimental results of two pressure curves (a)perspex model; (b), (c)filling states at different time of traditional pressure curve; (d), (e)filling states at different time of new pressure curve

波相遇时易产生裹气现象,如果裹入金属液的气体在合金凝固来不及溢出,则容易产生气孔缺陷;而新型压力曲线作用下,当型腔截面由小变大时,液面不会产生明显的中心波和边波,液面上升更平稳。

在水力学实验基础上,分别采用传统压力曲线和新型压力曲线对图 6 所示的铸件进行反重力铸造实验。实验过程,除了压力曲线不同外,其他工艺参数均保持一致。根据实验得到的两种铸件,分别在每种铸件的 P1 点位置(如图 10 所示)切取了试样,采用光学显微镜观察分析微观组织特征,结果如图 13 所示。由图 13(a)可知,传统压力曲线在 P1 点处的充型速度较大,极易裹气;并且,由于 P1 位置的壁厚较薄,凝固速度较快,气体难以在短时间内从金属液中溢出,导致此处产生了气孔缺陷。而图 13(b)的新型压力曲线铸件在 P1 点处组织致密,没有铸造缺陷。这间接证明新型压力曲线能有效保证充型平稳、避免充型速度过大而导致铸造缺陷。

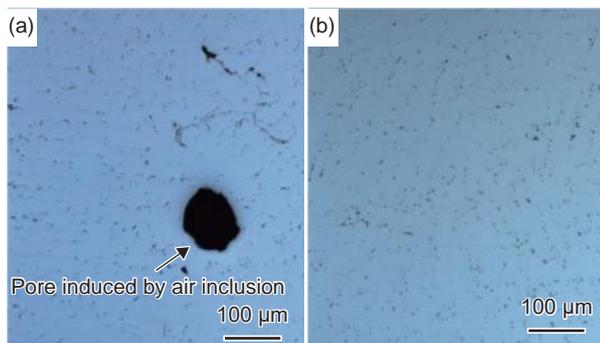


图 13 两种压力曲线下 P1 点处的微观组织 (a)传统压力曲线; (b)新型压力曲线

Fig. 13 Microstructures at P1 of two pressure curves (a)conventional curve; (b)new curve

3 结论

(1)反重力铸造充型压力曲线的传统设计方法,仅考虑金属液的平均升液速度,没有考虑铸件截面沿充型方向的变化特征,使得金属液在铸件截面面积突变处的充型速度波动较大,不利于平稳充型。通过 CAD 软件二次开发,实现铸件沿充型方向的截面面积自动计算,定量化描述铸件截面面积的变化特征,以确定截面面积突变位置,并提出基于铸件截面面积自动计算的新型压力曲线设计方法。

(2)通过镍基高温合金反重力精密铸造充型过程数值模拟,对比分析传统压力曲线与新型压力曲线的充型效果。模拟结果表明,新型压力曲线能使铸件最小截面处充型速度峰值降幅达到 28.15%,有效避免了由于铸件截面面积变小而导致的金属液震荡和飞溅等现象,确保快速平稳充型。

(3)水力学模拟实验和铸件浇注实验表明,新型压力曲线使金属液充型过程更平稳,能够有效抑制金属液飞溅和卷气等现象,消除铸造缺陷,从而证明新型压力曲线设计方法的有效性。

参考文献:

- [1] 吴江,冯志军,闫卫平,等.调压铸造技术的研究现状及发展[J].铸造,2009,58(8):804-809.
WU J, FENG Z J, YAN W P, et al. Research status and development of adjusted pressure casting technology[J]. Foundry, 2009, 58(8): 804-809.
- [2] 刘闪光,罗传彪,李国爱,等.低压铸造充型过程动力学模型[J].铸造技术,2018,39(1):100-103.
LIU S G, LUO C B, LI G A, et al. Dynamic model of mold filling process under low pressure casting[J]. Foundry Technology, 2018, 39(1): 100-103.
- [3] JIANG W M, FAN Z T, LIAO D F, et al. A new shell

- casting process based on expendable pattern with vacuum and low-pressure casting for aluminum and magnesium alloys[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2010, 51(1/4): 25-34.
- [4] 双建伟. 差压铸造在铝合金后下摆臂的应用[J]. *铸造*, 2021, 70(6): 731-735.
SHUANG J W. Application of counter-pressure casting to aluminum alloy rear lower arm casting[J]. *Foundry*, 2021, 70(6): 731-735.
- [5] LIU S G, CAO F Y, YI J Y, et al. Effect of depressurizing speed on mold filling behavior and entrainment of oxide film in vacuum suction casting of A356 alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(12): 3292-3298.
- [6] 曾建民, 周尧和. 航空铸件成形新技术—调压精铸法[J]. *航空制造工程*, 1997(10): 18-19.
ZENG J M, ZHOU Y H. A new forming technology for aviation castings—pressure regulating precision casting[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 1997(10): 18-19.
- [7] 余志文, 李发国, 张佼, 等. 高温合金大型薄壁铸件反重力铸造技术进展[J]. *特种铸造及有色合金*, 2012, 32(12): 1103-1107.
YU Z W, LI F G, ZHANG J, et al. Progress of the counter gravity casting technology in the superalloy large complicated thin-walled castings[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2012, 32(12): 1103-1107.
- [8] 洪润洲, 周永江, 姚惟斌. 真空吸铸条件下充型速度对薄壁铝合金铸件内部质量的影响[J]. *材料工程*, 2006(增刊1): 294-296.
HONG R Z, ZHOU Y J, YAO W B. Effect of filling velocity on metallurgical quality of thin wall aluminium alloy casting in vacuum suction[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2006(Suppl 1): 294-296.
- [9] 叶喜葱, 赵光伟, 吴海华, 等. 真空吸铸过程中TiAl合金熔体流动状态[J]. *航空材料学报*, 2015, 35(2): 28-33.
YE X C, ZHAO G W, WU H H, et al. Flowage of molten TiAl based alloy by suction casting[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2015, 35(2): 28-33.
- [10] 李新雷, 李世新, 尹承泽. 熔模精铸薄壁铸件真空吸铸工艺研究[J]. *铸造*, 2020, 69(12): 1312-1318.
LI X L, LI S X, YI C Z. Study on vacuum suction casting process of investment mold thin-wall precision castings[J]. *Foundry*, 2020, 69(12): 1312-1318.
- [11] 骆良顺, 韩宝帅, 王亮, 等. 工艺参数对真空吸铸TiAl基合金连杆铸造过程的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2013, 21(4): 76-79.
LUO L S, HAN B S, WANG L, et al. The influence of process parameters on the vacuum suction casting titanium aluminum connecting rod[J]. *Materials Science & Technology*, 2013, 21(4): 76-79.
- [12] 洪润洲, 周永江, 姚惟斌. 大尺寸复杂筒状铝合金精铸件浇注系统设计方法研究[J]. *航空材料学报*, 2006, 26(4): 43-45.
HONG R Z, ZHOU Y J, YAO W B. Study on pouring system design method of large dementional complicate aluminium precision castings with barrel structure[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006, 26(4): 43-45.
- [13] 宋和谦, 王玉凤, 王悦博, 等. 大型镁合金铸件的充型模拟及缺陷分析[J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40(6): 587-590.
SONG H Q, WANG Y F, WANG Y B, et al. Numerical simulation and defect analysis of large-size magnesium alloy castings[J]. *Special casting & Nonferrous alloys*, 2020, 40(6): 587-590.
- [14] 邓攀科, 杨智勇, 韩建民, 等. ZL205A真空调压铸造有效应力控制与性能研究[J]. *铸造*, 2019, 68(12): 1368-1373.
DENG P K, YANG Z Y, HAN J M, et al. Study on effective stress control and properties of vacuum pressure regulating casting ZL205A[J]. *Foundry*, 2019, 68(12): 1368-1373.
- [15] ZHANG S, LI J, KOU H, et al. Numerical modeling and experiment of counter-gravity casting for titanium alloys[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, 85(5): 1877-1885.
- [16] 蹇西昌, 王英杰. 铝合金反重力铸造充型过程数值模拟[J]. *航空材料学报*, 2003, 23(增刊1): 55-57.
QIAN X C, WANG Y J. Numerical simulation of counter gravity casting of aluminum alloy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2003, 23(Suppl 1): 55-57.
- [17] 徐杨. 铸件结构与反重力铸造液面加压工艺参数作用规律研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
XU Y. Study on the relationship between casting structures and pressurization parameter of counter gravity casting[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [18] 吕衣礼, 周尧和. 薄壁件反重力充型过程中的裹气机理研究[J]. *铸造*, 1995(9): 1-5.
LV Y L, ZHOU Y H. Gas trapping mechanism of thin-walled castings during anti-gravity mould filling[J]. *Foundry*, 1995(9): 1-5.

收稿日期: 2021-11-29; 修订日期: 2024-02-07

基金项目: 国家科技重大专项(J2019-VI-0004-0117)

通讯作者: 隋大山(1972—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为铸造过程数值建模与工艺优化, 联系地址: 上海市华山路1954号(200030), E-mail: dasui@sjtu.edu.cn

(责任编辑: 王俊丽)

引用格式: 耿如明, 崔永恩, 吴冰, 等. 3 GPa 超高强度马氏体时效钢组织性能[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 151-158.

GENG Ruming, CUI Yongen, WU Bing, et al. Characteristics of microstructures and mechanical properties of 3 GPa ultrahigh strength maraging steel[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 151-158.

3 GPa 超高强度马氏体时效钢组织性能

耿如明^{1*}, 崔永恩^{1,2}, 吴冰³, 李岩³, 王春旭^{1*}, 厉勇¹

(1. 钢铁研究总院有限公司 特殊钢研究院, 北京 100081; 2. 燕山大学 先进锻压成形技术与科学教育部重点实验室, 河北秦皇岛 066004; 3. 中国空间技术研究院, 北京 100094)

摘要: 航空航天系统的小型化、轻量化发展趋势对动力轴材料的强塑性提出了更高的要求。为了开发 3 GPa 级的马氏体时效钢, 设计一种高 Co、Ni、Mo 的马氏体时效钢, 其成分为 14Ni-15Co-9Mo-0.86Ti-0.35Al-Fe。通过锻比大于 10 的高温大塑性变形尽可能细化晶粒, 并结合预拉伸变形及深冷+时效的热处理工艺调控, 实验钢抗拉强度达到 3.076 GPa, 断后伸长率 5.5%, 表现出了优异的强塑性。通过对其显微组织进行分析表征, 发现其基体组织为高位错密度的板条马氏体结构, 平均晶粒尺寸为 0.47 μm 。透射电镜及 3DAP 结果表明, 基体中分布着大量的 $\text{Ni}_3(\text{Mo}, \text{Ti})$, 析出相平均直径为 6~7 nm。析出强化、细晶强化及位错强化是其主要的强化机制, 保证了合金超过 3 GPa 的超高强度, 同时极细的亚微米级晶粒保证了材料良好的塑性。

关键词: 马氏体时效钢; 3 GPa 级超高强度钢; 析出相; 强化机制

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000197

中图分类号: TG142.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0151-08

Characteristics of microstructures and mechanical properties of 3 GPa ultrahigh strength maraging steel

GENG Ruming^{1*}, CUI Yongen^{1,2}, WU Bing³, LI Yan³, WANG Chunxu^{1*}, LI Yong¹

(1. Institute of Special steels, Central Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Beijing 100081, China; 2. Key Laboratory of Advanced Forging & Stamping Technology and Science, Ministry of Education of China, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China; 3. China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China)

Abstract: The miniaturization and lightweight development of aerospace systems have raised higher requirements for the strength and ductility of power shaft materials. In order to develop maraging steel with the strength exceeded 3 GPa, an experimental maraging steel with high contents of Co, Ni, and Mo elements was designed. Its chemical composition is 4Ni-15Co-9Mo-0.86Ti-0.35Al-Fe. Through the high-temperature and large-scale plastic deformation with forging ratio greater than 10, the grains were refined as much as possible. Combining with pre-stretching deformation and cryogenic treatment followed by aging treatment, the tensile strength of the experimental steel reached 3.076 GPa, with the elongation at break of 5.5%, exhibiting excellent strength and plasticity. The analysis and characterization of the microstructures indicated that the lath martensitic microstructure with high dislocation was formed in the experimental steel, and obtained extra fined grains with the average grain diameter of 0.47 μm . TEM and 3DAP results show that a large number of $\text{Ni}_3(\text{Mo}, \text{Ti})$ precipitates is distributed in the matrix, with the average precipitate diameter of 6-7 nm. Precipitation strengthening, grain refinement strengthening and dislocation strengthening are the main strengthening mechanisms, which ensure an ultrahigh strength over 3 GPa of the experimental steel, while the extremely fine submicron grains also ensure the good ductility of the steel.

Key words: maraging steel; 3 GPa ultra-high strength steel; precipitations; strengthening mechanisms

超高强度钢广泛应用于航空航天、能源交通、机械装备等关键承力部件,如发动机轴、飞机起落架、空间站机械臂等,其服役过程中往往承受循环载荷。作为发动机的核心,航空航天动力轴服役过程承受强应变疲劳,研究表明其应变疲劳开裂更多与材料的强塑性相关。马氏体时效钢是一种靠金属间化合物沉淀硬化来获得强度的超高强度钢,由于其具有优异的力学性能以及热处理工艺简单的特点,被广泛应用于航空航天、军工国防等领域^[1]。从材料的发展趋势来看,自2000年以来,以GE1014、ML340等为代表的二次硬化型超高强度钢,展现出了高强度、高韧性、高塑性和优异的应变疲劳性能,已经成为目前先进的航空航天发动机动力轴主要选型材料,如应用于英国罗罗公司瑞达1000发动机,法国LEAP-1发动机低压涡轮轴等^[2]。目前,强度在2 GPa左右的马氏体时效钢已经得到广泛的使用^[3],但更高强度的马氏体时效钢应用较少。进一步提高强度是航空航天动力轴材料未来的发展趋势,对于发动机动力轴-齿-键一体化、发动机的小型化轻量化等意义重大。

为了提高马氏体时效钢的强度,Niu等^[4]通过加入质量分数6.6%的Mo和1.0%的Ti,控制时效过程中形成Ni₃Ti及富Mo析出相,实验钢抗拉强度达到了2.5 GPa;He等^[5]在18Ni马氏体时效钢的基础上,结合锻造及热处理工艺调整,实验钢抗拉强度达到了2.7 GPa,但此时材料的伸长率为6%;Wang等^[6]通过加入一定量的Cu促进B2-NiAl相的沉淀析出,开发了2 GPa级Fe-Ni-Al系马氏体时效钢;Jiang等^[7]设计了一种基于最小晶格错配的高密度纳米沉淀超高强度钢,其强度可达2.2 GPa,均匀伸长率3.8%,断后总伸长率为8.2%。

马氏体时效钢的主要强化为析出强化,其强度增量可以达到1000 MPa以上^[8-9]。但从目前报道的结果可以看出,过多的单一依靠析出强化虽然可以显著提升强度,但塑性的大幅度降低限制了其应用。因此,开发3 GPa以上强度等级的超高强度马氏体时效钢需要结合其他强化方式。基于此,本工作设计一种高Mo、Co的3 GPa级超高强度马氏体时效钢,结合大塑性变形工艺,实现了屈服强度3000 MPa以上且具有优异的塑性,通过使用电子背散射衍射(EBSD)、X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、三维原子探针(3DAP)等对实验钢的晶粒、微观组织以及析出物进行表征研究,阐明其强化机制。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验钢设计成分为00Ni14Co15Mo9Ti,使用25 kg真空感应炉熔炼(VIM),之后进行锻造、热处理等,其实测成分如表1所示。在坯料锻造阶段,采用六墩六拔的多次墩拔工艺细化晶粒,控制终锻温度小于900 °C,总锻比大于10,最后一火次锻比大于4,以尽可能细化晶粒,并提供较高的形变强化效果。锻后直接进行-73 °C×2 h深冷处理及480 °C×6 h的时效处理。为了进一步提高材料强度,选择一组试样在锻造后进行冷变形+深冷+时效处理,其中,为了实验方便,冷变形工艺是将锻造后的试样加工成拉伸毛坯,进行预拉伸变形,预拉伸变形量为1.8%,确保试样拉伸过程中未过最大力处,以免使得拉伸试样形成颈缩及内部缺陷。预拉伸变形后进行相同的深冷+时效处理。

表1 00Ni14Co15Mo9Ti钢化学成分(质量分数/%)
Table 1 Chemical composition of 00Ni14Co15Mo9Ti steel (mass fraction/%)

Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	Fe
14.0	14.97	9.08	0.86	0.35	0.0008	Bal

1.2 实验方法

拉伸实验依照《金属材料室温拉伸试验方法》GB/T 228.1—2010进行,使用GNT50电子万能拉伸试验机进行测试,测试温度为室温,拉伸速率0.00025 s⁻¹,拉伸试样图纸如图1所示。使用Thermo-calc软件对实验钢进行热力学计算,分析其在时效过程中的相组成;通过电子背散射衍射技术(EBSD)观察并分析锻态以及预拉伸后的试样晶

粒,对不同状态下的晶粒尺寸进行统计;使用X射线衍射(XRD)进行位错密度的测量,探测器为Lynxeye XE,靶材料为Co,管电流40 mA,管电压35 kV,扫描速度2 (°)/min;使用F20型透射电镜(TEM)对试样析出相进行观察并对不同的析出相进行能谱(EDS)分析;使用三维原子探针技术(3DAP)对试样的析出物尺寸、分布以及成分等进行研究。

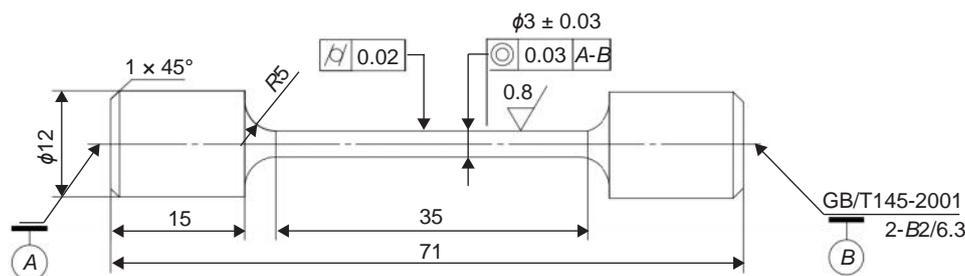


图 1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 Size of tensile test specimen

2 结果与分析

2.1 热力学计算结果

基于表 1 中所示的实验钢成分, 使用 Thermo-calc 软件对实验钢进行热力学计算, 分析其在时效过程中的相组成, 计算分析结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着温度的降低, 钢中形成的主要析出相依次为 Laves 相、 Ni_3Ti 、FCC-L12、Mu D85。

进一步分析各相的主要成分, 结果如表 2 所示。由图 2 和表 2 看到, 480 °C 时, Laves 相主要成分为 Mo、Fe, 将质量比换算为原子比的话, 其成分化学式为 Fe_2Mo ; Ni_3Ti 和 FCC-L12 均为富 Ni、Ti 相, 其区别在于 FCC-L12 相中含有 3.7% 的 Al 元素; 随着温度降低至 465 °C, Laves 相转变为 MU D85 相, 从化学成分上看, MU D85 相中的 Mo 含量进一步提高。

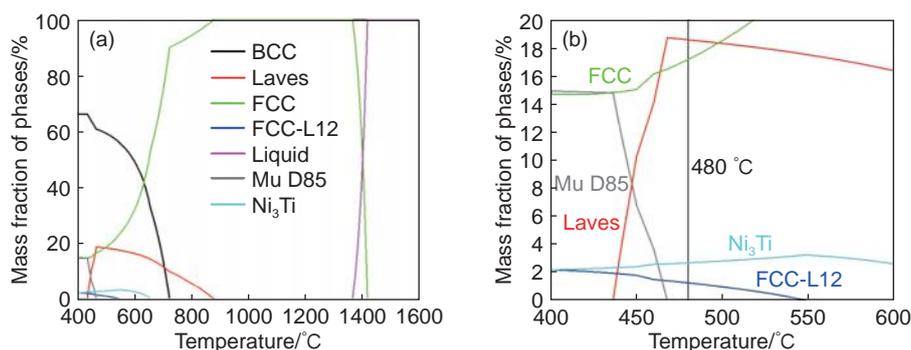


图 2 实验钢 00Ni14Co15Mo9Ti 相图 (a)相析出变化;(b)局部放大图

Fig. 2 Equilibrium formation of phases of 00Ni14Co15Mo9Ti steel during cooling process (a) change of phase formation; (b) partial enlarged view

表 2 00Ni14Co15Mo9Ti 钢各平衡相元素组成 (质量分数/%)

Table 2 Compositions of equilibrium phases in 00Ni14Co15Mo9Ti steel (mass fraction/%)

Phase	Temperature/°C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe
Laves	480	4.48	4.37	45.65	0.04	0	45.46
Ni_3Ti	480	77.37	0	0	21.39	0	1.24
FCC-L12	480	78.63	1.06	0.08	15.35	3.71	1.17
MU D85	420	3.99	4.14	59.10	0	0	32.77

对实验钢进行相变点的测试, 其热膨胀曲线结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 由于钢中含有较多的如 Mo、Ni 等元素, 因此实验钢的 M_s 点很低, 正常淬火到室温时钢中必然还有大量未转变的残余奥氏体, 因此需在淬火后通过 -73 °C 的深冷处理促进残余奥氏体向马氏体的转变。

2.2 力学性能

图 4 为 00Ni14Co15Mo9Ti 钢与部分马氏体超高强度钢力学性能^[4,6,10-19]。由图 4(a)可以看出, 锻态试样屈服强度为 970 MPa, 抗拉强度为 1308 MPa, 在经过深冷及 480 °C 时效处理后, 实验钢强度大幅度提高, 屈服强度为 2758 MPa, 抗拉强度为

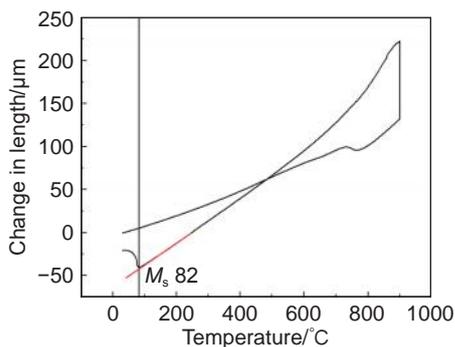


图3 实验钢 00Ni14Co15Mo9Ti 热膨胀曲线

Fig. 3 Thermal expansion curve of experimental steel 00Ni14Co15Mo9Ti

2818 MPa。对于马氏体时效钢,析出强化是其主要的强化机制,在时效过程中有大量金属间化合物的

析出,因此,经过时效处理后,实验钢强度会有显著的提升,对于本实验钢,时效后的抗拉强度和屈服强度增量分别为 1510 MPa 和 1788 MPa。

由图 4(a)、(b)还可以看出,经过预拉伸处理后,实验钢的抗拉强度可达 3076 MPa,屈服强度可到 3064 MPa,断后总伸长率为 5.5%。图 4(c)所示为实验钢不同状态下的应力-应变曲线。由图 4(c)看出,预拉伸处理后屈服强度进一步提高,基本与抗拉强度一致。由图 4(d)可以看出,相较于传统的中低合金体系的回火马氏体型超高强度钢,通过形成富 Co、Ni 的逆转变奥氏体韧化的二次硬化型超高强度钢的塑性更优,而马氏体时效钢则有更高的强度。与目前已有的马氏体时效钢相比,本工作开发的马氏体时效钢强塑性更优。

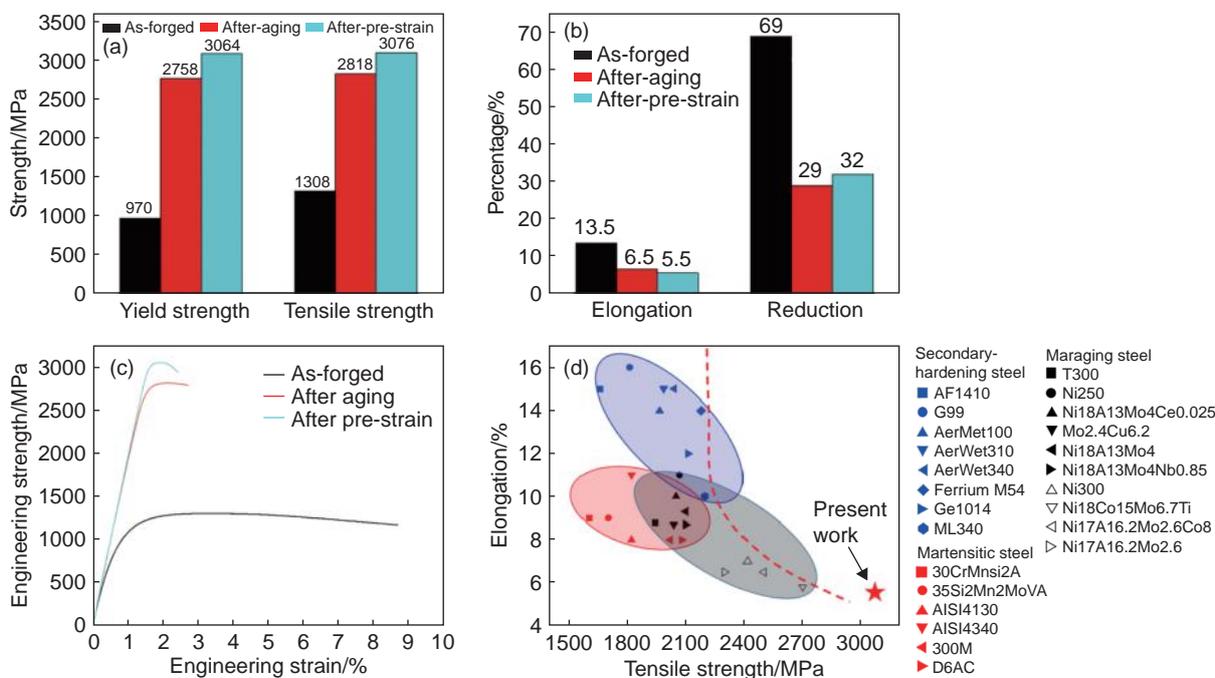


图4 00Ni14Co15Mo9Ti 钢与部分超高强度钢力学性能 (a)实验钢强度;(b)实验钢断后伸长率与断面收缩率;(c)实验钢应力-应变曲线;(d)部分超高强度钢性能(低合金超高强度钢^[10-13],二次硬化型超高强度钢^[14],马氏体时效钢^[4,6,15-19])

Fig. 4 Mechanical properties of 00Ni14Co15Mo9Ti steel and some reported ultrahigh strength steels (a) strength of experimental steel; (b) elongation and area reduction after fracture of experimental steel; (c) stress-strain curves of experimental steel; (d) mechanical properties summarization of some reported ultrahigh strength steels (low-alloy ultrahigh strength steels^[10-13], secondary-hardening ultrahigh strength steels^[14], maraging steels^[4,6,15-19])

2.3 组织结构

2.3.1 EBSD 表征

图 5 为 00Ni14Co15Mo9Ti 钢预拉伸处理后的 EBSD 分析结果。由于实验钢的合金含量较高,其基体组织为马氏体组织,由束(packet)、块(block)、板条(lath)等多级结构组成,单个的马氏体束中包含了多个马氏体块,而马氏体的块和束之间的界面基本均为大角度晶界。这些大角度晶界在解理裂

纹的扩展过程中可以起到有效的偏折作用,因此,马氏体组织的有效晶粒尺寸即为计算大角度界面所包围的晶粒尺寸。

由图 5(a)和(b)可以看出,经过大塑性变形及预拉伸处理后,实验钢获得了极细的晶粒,基本均小于 2 μm。从图 5(c)可以看出,预拉伸后实验钢大于 15°的大角度晶界占比为 48%。进一步统计其有效晶粒尺寸,由图 5(d)可以看出,预拉伸后实验

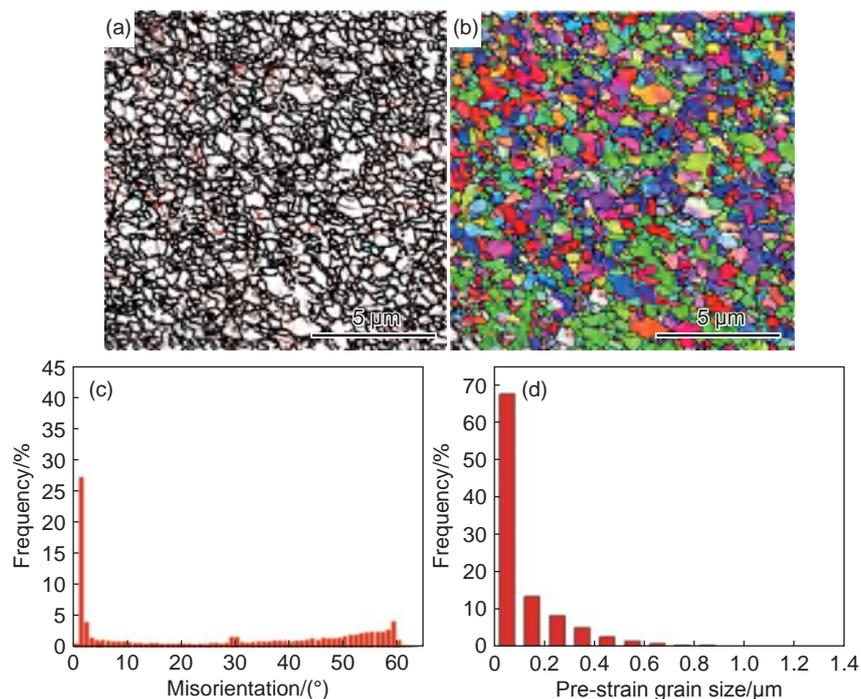


图5 00Ni14Co15Mo9Ti 钢预拉伸后试样 EBSD 表征结果 (a)大小角度晶界示意图; (b)EBSD 的 IPF 图; (c)大小角度晶界统计; (d)晶粒尺寸比例

Fig. 5 EBSD results of 00Ni14Co15Mo9Ti steel specimen after pre-stretching (a)schematic diagram of grain boundaries; (b) IPF diagram of EBSD; (c)proportion of boundaries angles; (d)proportion of grain size

钢最大晶粒尺寸不超过 $1.5 \mu\text{m}$, 其中晶粒尺寸在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下的约占 96.9%。

2.3.2 TEM 及 3DAP 表征

图 6 为 00Ni14Co15Mo9Ti 钢基体组织及析出相的透射电镜(TEM)图像。由图 6(a)可以看出, 其晶粒尺寸在亚微米级, 与 EBSD 扫描得到的晶粒

尺寸一致。图 6(b)为纳米析出相的暗场形貌, 图 6(c)为对应的高分辨透射图像(HRTEM)及其傅里叶变化图像(FTT), 可以看到在基体上分布有大量的针状和棒状析出相, 通过 HRTEM 图像标定衍射斑及后续的 3DAP 的成分分析确定析出相为富 Mo 的 $\text{Ni}_3(\text{Mo}, \text{Ti})$ 。

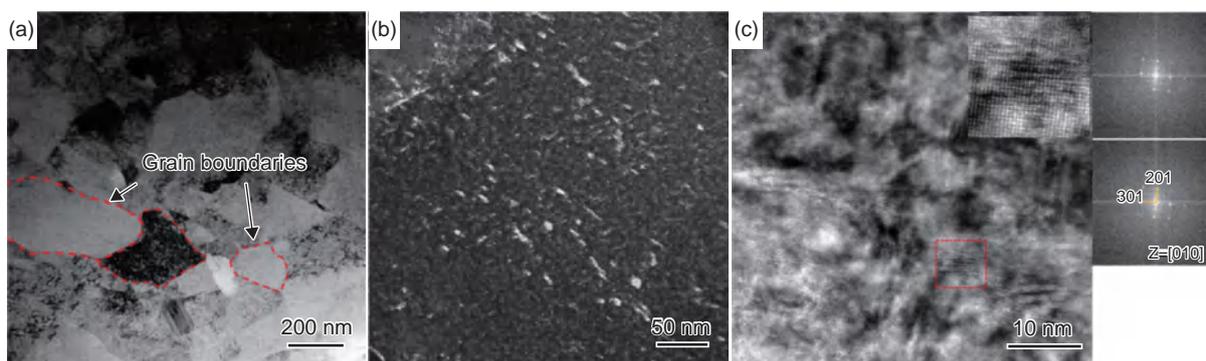


图6 00Ni14Co15Mo9Ti 钢基体组织及析出相的透射电镜表征 (a)基体组织; (b)析出相暗场形貌; (c)高分辨透射图像及傅里叶变化图像

Fig. 6 TEM characterization of matrix microstructures and precipitates in 00Ni14Co15Mo9Ti steel (a)matrix microstructure; (b)dark field morphology of precipitates; (c)high resolution transmission image and fourier transform image

为了进一步对钢中的析出相成分进行分析, 使用 3DAP 从原子尺度对其进行了表征, 图 7 为 00Ni14Co15Mo9Ti 钢 3DAP 分析结果。由图 7(a)可以看出, Al、Co 的分布较为均匀, 没有出现明显

的团簇, 这主要是因为本实验钢中 Al 含量较低, 因此未形成明显富 Al 的析出相, 而 Co 元素则不会形成析出相。选择原子分数为 2.4%Ti、9%Mo 以及 22%Ni 的等浓度面来观察析出相, 如图 7(b)所示,

可以看出,富 Ni 与富 Ti 的团簇分布位置较为重合,而富 Mo 团簇则处在富 Ni-Ti 团簇与基体中间,该现象与 Ni、Mo、Ti 体系中的金属间化合物的析出过程相关。Niu 等^[20]指出,在 Ni_3Ti 析出早期,Mo 偏聚在 Ni_3Ti 的核心,而随着 Ni_3Ti 的析出,Mo 原子从 Ni_3Ti 的核心被排斥到 Ni_3Ti 与基体的界面处,促进了富 Mo 相在 Ni_3Ti 析出相与基体界

面处的异质形核。图 7(c)给出了从基体到团簇位置的各元素含量变化,可以看出,从基体至团簇位置,Ni、Mo、Ti 含量表现为同时升高。表 3 给出了该团簇位置组成元素的定量统计结果,可以看出,该团簇位置主要析出相为 Ni 和 Mo 以及少量的 Ti,这是由于实验钢 Mo 含量远高于 Ti 含量,因此析出相类型为 $Ni_3(Mo, Ti)$,其尺寸约为 6~7 nm。

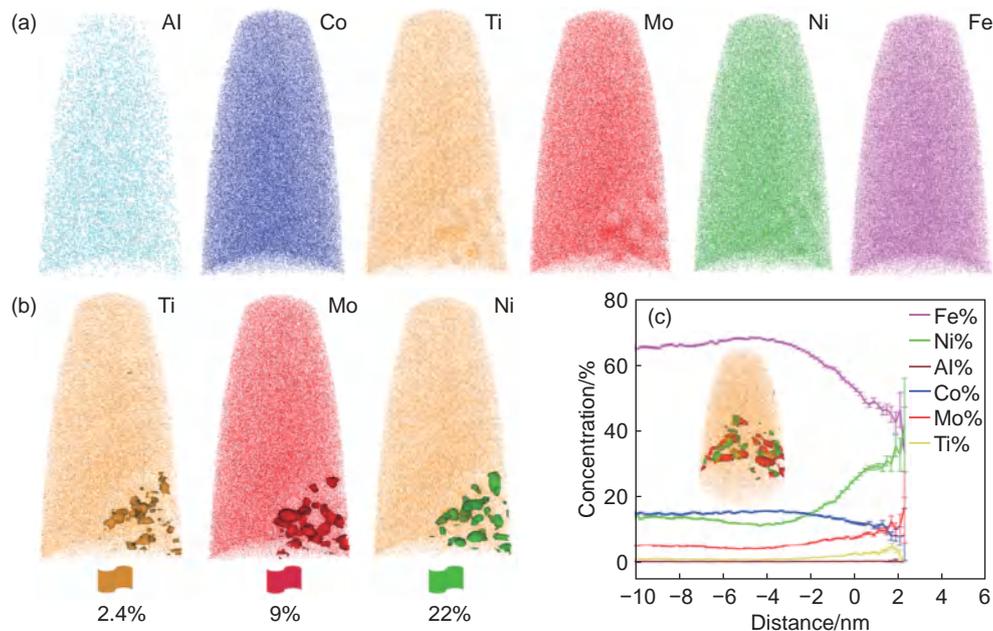


图7 00Ni14Co15Mo9Ti 钢 3DAP 分析结果 (a)各元素分布;(b)团簇分布;(c)团簇元素组成

Fig. 7 3DAP analysis results of 00Ni14Co15Mo9Ti steel (a)distribution of each element; (b)distribution of clusters; (c)composition of cluster elements

表3 团簇位置组成元素的定量统计
Table 3 Quantitative statistics of cluster compositions

Distance/nm	Atom fraction%					
	Fe	Ni	Al	Co	Mo	Ti
0.50	48.72	27.93	0.19	11.54	8.77	2.63
0.70	47.53	28.57	0.22	11.93	8.92	2.54
0.90	48.87	28.73	0.16	10.76	8.32	2.92
1.10	47.37	29.08	0.24	10.97	9.59	2.51
1.30	45.86	28.66	0.23	11.92	9.82	3.29
1.50	46.21	30.74	0.11	9.89	9.37	3.58
1.70	44.74	29.75	0.22	8.05	12.53	4.70
1.90	42.17	35.22	0.43	8.26	10.00	3.91
2.10	46.07	32.58	0.00	7.87	11.24	2.25

2.4 强化机理分析

马氏体时效钢的强化方式为固溶强化、相变强化以及析出强化,马氏体时效钢形成的板条马氏体

对基体强度有明显提升,其相变强化效果来源于晶粒的细化及位错强化。其中,细晶强化满足 Hall-Petch 关系:

$$\sigma_{\text{Boundary}} = \frac{K_{\text{h-p}}}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

式中: $K_{\text{h-p}}$ 为 Hall-Petch 系数, 一般取 $300 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$; d 为晶粒尺寸, 其平均晶粒尺寸为 $0.47 \mu\text{m}$ 。

位错强化符合 K-M 模型:

$$\sigma_{\text{dislocation}} = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (2)$$

式中: α 为位错交互作用参数, 取 0.25; $M=3$ 为泰勒因子; G 为剪切模量, 对于马氏体时效钢 G 取 71 GPa; b 为柏氏矢量, 一般取 0.248 nm ; ρ 为位错面密度, 经实测时效后位错密度为 $2.98 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。

析出强化根据析出相的尺寸分为两种类型, 一种是剪切机制, 另一种是 Orowan 绕过机制。根据 3DAP 及透射暗场像估算了 $\text{Ni}_3(\text{Mo}, \text{Ti})$ 相的尺寸, 平均直径约为 $6 \sim 7 \text{ nm}$, 按 6.5 nm 计算, 其析出相体积分数为 0.167。析出强化以 Orowan 绕过机制为主。

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = M \frac{0.4Gb}{\pi \sqrt{1-\nu} L} \ln\left(\frac{2r_s}{b}\right) \quad (3)$$

式中: $r_s=(2/3)^{1/2}r$ 为位错滑移面上的平均粒子半径; L 为平均粒子间距, $0.886/(r \cdot n)^{1/2}$; $\nu=0.3$ 为泊松比^[19-22]。

在马氏体时效钢中固溶强化方式以置换固溶方式进行, 综合各固溶元素的强化效果, 其计算公式如下:

$$\Delta\sigma_b = \sum k_i M_i^{3/4} \quad (4)$$

式中: $\Delta\sigma_b$ 为所有溶质元素固溶强化提供屈服强度总和; k_i 为固溶强化系数, 对于 Ni、Co、Mo 元素其值分别为 17.5、8.8、11; M_i 为溶质元素的质量分数^[23]。

图 8 为不同强化方式提供的强度增量, 其中, 相变强化为 1159 MPa, 其中位错强化提供强度值

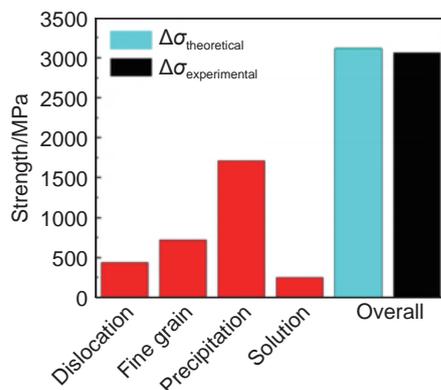


图 8 强化机理分析

Fig. 8 Strengthening mechanism analysis

为 721 MPa, 细晶强化提供强度值为 438 MPa。固溶强化提供强度值为 251 MPa, 时效过程中析出相提供强度值为 1707 MPa, 四种强化方式提供的总强度值为 3117 MPa, 与实测结果基本接近。

3 结论

(1) 设计开发了一种 3 GPa 级超高强度马氏体时效钢 00Ni14Co15Mo9Ti, 利用大塑性变形及预拉伸工艺处理, 抗拉强度可达 3076 MPa, 屈服强度 3064 MPa, 断后伸长率为 5.5%。

(2) 析出强化仍为 00Ni14Co15Mo9Ti 钢的主要强化方式, 细晶强化和位错强化也分别提供了 438 MPa 和 721 MPa 的强度增量; 超细的晶粒保证了实验钢在具备 3 GPa 的超高强度的同时具有良好的塑性。

(3) 经过大塑性变形及预拉伸处理后, 00Ni14Co15Mo9Ti 钢存在大量亚微米级晶粒, 平均晶粒尺寸为 $0.47 \mu\text{m}$; 利用透射电镜和 3DAP 原子探针观察到基体上形成了大量小尺寸 $\text{Ni}_3(\text{Mo}, \text{Ti})$ 析出相, 平均直径约 $6 \sim 7 \text{ nm}$ 。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 赵博, 许广兴, 贺飞, 等. 飞机起落架用超高强度钢应用现状及展望 [J]. 航空材料学报, 2017, 37(6): 1-6. ZHAO B, XU G X, HE F, et al. Present status and prospect of ultra high strength steel applied to aircraft landing gear[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(6): 1-6.
- [3] LI H, LIU Y, LIU B, et al. Synergistic enhancement of strength and ductility of cobalt-free maraging steel via nanometer-scaled microstructures[J]. Materials Science & Engineering: A, 2022, 842: 143099.
- [4] NIU M C, ZHOU G, WANG W, et al. Precipitate evolution and strengthening behavior during aging process in a 2.5 GPa grade maraging steel[J]. Acta Materialia, 2019, 179: 296-307.
- [5] HE Y, YANG K, QU W S, et al. Strengthening and toughening of a 2800-MPa grade maraging steel[J]. Materials Letters, 2002, 56: 763-769.
- [6] WANG L J, LIU X J, JIANG S H, et al. Influences of Cu on microstructure and mechanical properties in Fe-Ni-Al ultra-strong maraging steels[J]. Materials Science & Engineering: A, 2023, 886: 145724.

- [7] JIANG S H, WANG H, WU Y, et al. Ultrastrong steel *via* minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation [J]. *Nature*, 2017, 544(2): 460-464.
- [8] WANG W, YAN W, DUAN Q Q, et al. Study on fatigue property of a new 2.8 GPa grade maraging steel[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2010, 527(13/14): 3057-3063.
- [9] YANG M J, ZHANG D B, YAO Z F, et al. Precipitation behavior of the G-phase strengthened 7Ni maraging steels[J]. *Journal of Materials Research & Technology*, 2023, 26: 9261-9275.
- [10] 黎秀球, 吴静贞. 国外几种二次硬化型高断裂韧性超高强度钢 [J]. *钢铁研究学报*, 1994(2): 84-89.
LI X Q, WU J Z. Several secondary hardening high fracture toughness ultra high-strength steels abroad[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 1994(2): 84-89.
- [11] 石琳. 下一代飞机用超高强度钢 [J]. *航空工程与维修*, 2000(3): 39-40.
SHI L. Ultra-high tensile steel for next generation aircraft[J]. *Aviation Engineering and Maintenance*, 2000(3): 39-40.
- [12] 苏杰, 陈嘉视, 李荣. G99 钢的合金设计及性能研究 [C]//中国金属学会. 2001 中国钢铁年会论文集(下卷). 北京: 冶金工业出版社, 2001: 4.
SU J, CHEN J Y, LI R. Alloy design and properties of G99 steel[C]//Chinese Metallurgical Society. Proceedings of the 2001 China Steel Annual Conference (Volume 2). Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 4.
- [13] 王涛亮, 路妍, 任凤章, 等. 低合金超高强度钢研究进展 [J]. *金属热处理*, 2015, 40(2): 13-20.
WANG T L, LU Y, REN F Z, et al. Research progress of ultra-high strength low alloy steels[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2015, 40(2): 13-20.
- [14] 王飞, 杨卓越, 庞学东, 等. 时效温度对二次硬化超高强度钢 M54 力学性能和组织的影响 [J]. *特殊钢*, 2017, 38(6): 67-70.
WANG F, YANG Z Y, PANG X D, et al. Effect of aging temperature on mechanical properties and structure of secondary-hardening ultra-high strength steel M54[J]. *Special Steel*, 2017, 38(6): 67-70.
- [15] 梁冬梅, 朱远志, 刘光辉. 马氏体时效钢的研究进展 [J]. *金属热处理*, 2010, 35(12): 34-39.
LIANG D M, ZHU Y Z, LIU G H. Development and application of maraging steels[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2010, 35(12): 34-39.
- [16] GAO X, WANG H, LI J, et al. Cerium-alloyed ultra-high strength maraging steel with good ductility: experiments, first-principles calculations and phase-field simulations[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2022(846): 143306.
- [17] NIU M C, CHEN C J, LI W, et al. Atomic-scale understanding of solute interaction effects on grain boundary segregation, precipitation, and fracture of ultrahigh-strength maraging steels[J]. *Acta Materialia*, 2023, 253: 118972.
- [18] 尹航, 李金许, 宿彦京, 等. 马氏体时效钢的研究现状与发展 [J]. *钢铁研究学报*, 2014, 26(3): 1-4.
YIN H, LI J X, SU Y J, et al. Current situation and development of maraging steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2014, 26(3): 1-4.
- [19] TEWARI R, MAZUMDER S, BATRA I S, et al. Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350 [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 1187-1200.
- [20] NIU M C, YIN L C, YANG K, et al. Synergistic alloying effects on nanoscale precipitation and mechanical properties of ultrahigh-strength steels strengthened by Ni₃Ti, Mo-enriched, and Cr-rich co-precipitates[J]. *Acta Materialia*, 2021, 209: 116788.
- [21] ZEISL S, LANDEFELD A, Van STEENBERGE N, et al. The role of alloying elements in NiAl and Ni₃Ti strengthened Co-free maraging steels[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2022, 861: 124313.
- [22] KATSICHA C, BADISCHA E, MNNISH R, et al. Erosive wear of hardfaced Fe-Cr-C alloys at elevated temperature[J]. *Wear*, 2009, 267(6): 1856-1864.
- [23] 周蓓蓓. 马氏体时效不锈钢强韧化机理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2014.
ZHOU B B. Study on the strengthening and toughening mechanism of maraging stainless steel [D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2014.

收稿日期: 2023-11-15; 修订日期: 2024-01-09

基金项目: “十四五”国家重点研发计划(2022YFB3705200)

通讯作者: 王春旭(1971—), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向为航空航天超高强度钢, 联系地址: 北京市海淀区气象路9号钢铁研究总院南院(100081), E-mail: wangchunxu@nercast.com; 耿如明(1996—), 男, 博士, 工程师, 研究方向为航空航天超高强度钢, 联系地址: 北京市海淀区气象路9号钢铁研究总院南院(100081), E-mail: gengruming@nercast.com

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 胡明, 邱建科, 雷晓飞, 等. 高强 TB9 钛合金次生 α 相析出行为及力学性能[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 159-168.

HU Ming, QIU Jianke, LEI Xiaofei, et al. Precipitation behavior of secondary α phase and mechanical properties of high strength TB9 titanium alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 159-168.

高强 TB9 钛合金次生 α 相析出行为及力学性能

胡明, 邱建科*, 雷晓飞, 张金虎, 董利民*, 杨锐

(中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心, 沈阳 110016)

摘要: 研究单/双重时效热处理对 TB9 合金次生 α 相形貌及力学性能的影响规律。借助 XRD 分析合金相组成, 采用光学显微镜和扫描电子显微镜观察显微组织, 着重分析显微组织形貌随时效温度变化的演变特征, 测试室温拉伸性能和断裂韧性。研究表明: 单重时效时, 晶粒内次生 α 相呈锯齿状和片层状析出, 随着时效温度升高, α 相尺寸增大, 片层状 α 相含量增加; 430 °C 时效时, 合金强度较低, 塑性较好, 在 470 °C 时效时合金强度最高; 随时效温度的提高, 强度先增大后维持在同一强度水平。双重时效时, 晶粒内次生 α 相主要呈锯齿状析出, 随时效温度升高, α 相尺寸增大, 抗拉强度先升高后降低, 最高可达 1542 MPa, 且塑性变化较小。双重时效下合金的抗拉强度较单重时效大幅提高, 这主要是由于晶界附近第二相析出强化和晶内锯齿结构 α 相的共同作用。

关键词: TB9 合金; 次生 α 相; 显微组织; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000175

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0159-10

Precipitation behavior of secondary α phase and mechanical properties of high strength TB9 titanium alloy

HU Ming, QIU Jianke*, LEI Xiaofei, ZHANG Jinhu, DONG Limin*, YANG Rui

(Shi-Changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The precipitation behavior of secondary α phase and mechanical properties of high strength TB9 titanium alloy were investigated during single aging and duplex aging. The alloy phase constitution was analyzed by XRD, and the microstructure was observed by optical microscopy and scanning electron microscopy. The evolution characteristics of the microstructure with aging temperature were mainly analyzed. The room temperature tensile properties and fracture toughness were tested. The research results indicate that during single aging, secondary α phase exhibits serrated and layered precipitation. With increasing aging temperature, the size of α phase increases, and the content of layered α phase increases. The strength at 430 °C aging is lower and the plasticity is higher. The strength at 470 °C aging is the highest. With increasing aging temperature, the strength first increases and then maintains at the similar level. During duplex aging, most of secondary α phases precipitate in a serrated shape within the grains. With increasing aging temperature, the size of α phase increases, the tensile strength first increases and then decreases, reaching a maximum of 1542 MPa. The tensile strength of duplex aging is significantly higher than that of single aging, which is mainly due to the combined strengthening effect of second phases near grain boundaries and intragranular α phases with serrated shape.

Key words: TB9 alloy; secondary α phase; microstructure; mechanical property

随着航空航天技术的进步, 对高强度、高塑性和高韧性材料需求越加迫切^[1]。亚稳 β 钛合金因

其加工性能好、淬透性佳及最终热处理后强度高、优异的综合性能, 在强韧性要求极高的航空航天结

构件获得重要应用^[2]。常见的高强亚稳 β 钛合金有 β -21S(Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si)、Ti-5553(Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr)、Ti-1023(Ti-10V-2Fe-3Al)和TB9(Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr)等,强度可达1100 MPa,伸长率6%^[3-5]。亚稳 β 钛合金相组成较多,可通过固溶+时效的热处理方式调节组织结构,获得高强度高韧力学性能^[6-8]。近年来, Li等^[9]、Zheng等^[10]及Mantri等^[11]研究了 ω 相对时效强化的影响,结果表明 β -21S、Ti-9.87V-1.78Fe-3.20Al等亚稳 β 钛合金可通过低温时效+高温时效两步时效的方式达到更高强度,低温时效可析出 ω 相前驱体,高温时效时则以 ω 相为基础析出更弥散的次生 α 相强化合金。

TB9合金是美国RMI公司20世纪60年代以Ti-3Al-13V-11Cr合金为基础开发的亚稳 β 钛合金,钼当量接近20,具有强度高、塑性好和耐腐蚀等优点,在航空航天和海洋工程等领域得到广泛的应用^[12-14]。在亚稳 β 钛合金中,TB9合金强度水平较高,其热处理强化研究主要集中在固溶冷拉+时效方面。郭金明等^[15]研究了固溶温度对TB9合金棒材显微组织和力学性能的影响,高文静^[16]研究了变形量和时效对TB9合金组织和性能的影响,尚庆慧等^[13]研究了时效温度对TB9合金显微组织和力学性能的影响。然而,针对TB9合金双重时效研究报道较少,双重时效强化机理尚不清楚。本工作针对TB9合金,采用XRD、光学显微镜、扫描显微镜和万能试验机等分析测试手段,研究单重时效和双重时效温度对次生 α 相析出行为及力学性能的影响,旨在探明合金强化机理,为合金热处理强化提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验材料为 $\phi 11$ mm TB9合金退火棒材,名义成分为Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo,显微组织如图1所示,晶粒尺寸约为25 μm 。金相法测得TB9合金 β 转变温度为(750 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 实验方法

截取 $\phi 11$ mm \times 60 mm TB9合金棒材试样进行固溶时效热处理实验,热处理制度及相应样品编号如表1所示,WQ表示淬火,AC表示空冷。1 $^{\#}$ 至5 $^{\#}$ 样品为单重时效,6 $^{\#}$ 至9 $^{\#}$ 样品为双重时效。

采用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)对试样进行显微组织分析。OM的设备型

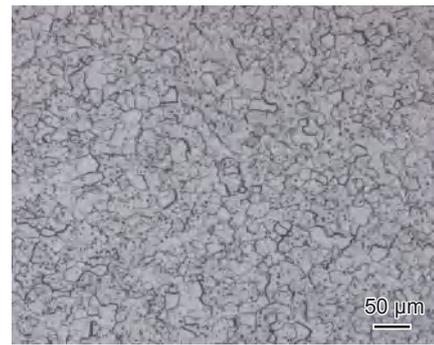


图1 TB9合金原始组织

Fig. 1 Initial microstructure of TB9 alloy

表1 TB9合金热处理制度
Table 1 Heat treatments for TB9 alloy

Sample	Heat treatment
1 $^{\#}$	760 $^{\circ}\text{C}$ /1 h/WQ+430 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC
2 $^{\#}$	760 $^{\circ}\text{C}$ /1 h/WQ+450 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC
3 $^{\#}$	760 $^{\circ}\text{C}$ /1 h/WQ+460 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC
4 $^{\#}$	760 $^{\circ}\text{C}$ /1 h/WQ+470 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC
5 $^{\#}$	760 $^{\circ}\text{C}$ /1 h/WQ+480 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC
6 $^{\#}$	760 $^{\circ}\text{C}$ /1 h/WQ+430 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC+450 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC
7 $^{\#}$	760 $^{\circ}\text{C}$ /1 h/WQ+430 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC+460 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC
8 $^{\#}$	760 $^{\circ}\text{C}$ /1 h/WQ+430 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC+470 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC
9 $^{\#}$	760 $^{\circ}\text{C}$ /1 h/WQ+430 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC+480 $^{\circ}\text{C}$ /10 h/AC

号为Zeiss Axiovert 200MAT,制备OM样品的过程为:将待观察截面进行磨光、抛光,随后将样品置于成分为5%HF、10% HNO_3 和85%水(体积分数)的腐蚀液中,腐蚀时间约为10 s。SEM设备型号为Zeiss Merlin Compact,SEM样品制备过程与制备OM样品相同。此外,采用SEM配备的EDS进行元素分析。

采用XRD对试样进行物相分析。XRD样品的待观察截面需进行打磨,最终使用2000号砂纸进行磨光。XRD设备型号为RIGAKU D/Max-2500PC,采用铜靶 $\text{K}\alpha$,扫描速度4($^{\circ}$)/min,扫描角度范围30 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 。

采用电子万能试验机进行室温拉伸力学性能测试。设备型号为SHIMADZU AG-Xplus TSE504D,棒材加工为M10标准拉伸试样,试样直径为5 mm、标距为25 mm。根据国标GB/T 228.1—2010,测试其屈服强度、抗拉强度、伸长率和断面收缩率。

采用液压疲劳机进行室温断裂韧性测试。设备型号为INSTRON 8872,测试采用三点弯曲标准试样,根据GB/T 21143—2014标准测试。

2 结果与分析

2.1 单重时效次生 α 相析出行为及力学性能

图2为单重时效TB9合金XRD谱图。430℃至480℃单重时效样品中,所有谱图均可见 β 相的(110)峰,说明430℃至480℃单重时效样品存在 β 相。430℃时效时 α 相的(100)峰强度较弱,480℃时效时 α 相的(100)峰强度较强,随时效温度升高, α 相(100)峰强度增加。所有的单重时效样品均可见 α 和 β 特征峰,单重时效组织基本由 α 和 β 相组成。

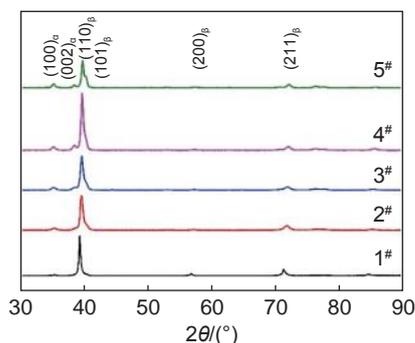


图2 单重时效TB9合金XRD谱
Fig. 2 XRD patterns of single aged TB9 alloy

图3为单重时效TB9合金OM形貌。430℃至480℃单重时效样品中,晶粒尺寸均约为25 μm ,时效温度对晶粒尺寸影响不大。430℃和450℃单重时效样品中,可见明显清晰的白色晶界。430℃单重时效样品中,部分晶粒颜色较白,晶粒内 α 相析出不均匀,表明晶粒内 α 相析出较少。随时效温度升高,晶界模糊,晶粒内黑色区域较为均匀,表明

晶粒内 α 相析出不均匀现象减少。

图4为单重时效TB9合金SEM形貌。晶粒内颜色较亮的块状基体相为 β 相,颜色较暗的析出相为 α 相,430℃至470℃单重时效样品晶界附近 β 相的二次电子形貌像颜色较黑。430℃单重时效样品中,晶粒内可见细小的 α 相在 β 相基体中析出,大部分呈不规则麻坑状,部分呈颗粒状和短片层状析出。晶界处 α 相密集的析出,但晶界附近 β 相存在无 α 相析出区域,无析出区域宽度约为1 μm 。450℃单重时效样品中,析出 α 相形貌与430℃区别较大,晶粒内 α 相大部分呈锯齿状析出且锯齿较为尖锐,部分呈短片层状析出,短片层间易相交,多数夹角约为60°,晶界上的析出 α 相片层长度较长,约为0.8 μm ,晶界附近 β 相无析出区域面积减少。460℃至480℃单重时效样品的显微组织形貌与450℃样品相似,但随着时效温度升高,析出 α 相尺寸增加,晶界附近无析出区减少,短片层变为长片层。

图5为单重时效TB9合金室温拉伸性能与断裂韧度。430℃单重时效样品屈服强度和抗拉强度较低,分别为1128 MPa和1176 MPa,塑性较好,伸长率和断面收缩率分别为13%和31%。450℃单重时效样品强度较430℃单重时效样品大幅提高,提高幅度约为200 MPa,分别为1301 MPa和1400 MPa。470℃单重时效样品强度最高,分别为1395 MPa和1463 MPa。随时效温度提高,强度先增加后维持在同一强度水平,伸长率和断面收缩率先降低,在450℃存在极小值,后增加至同一塑性

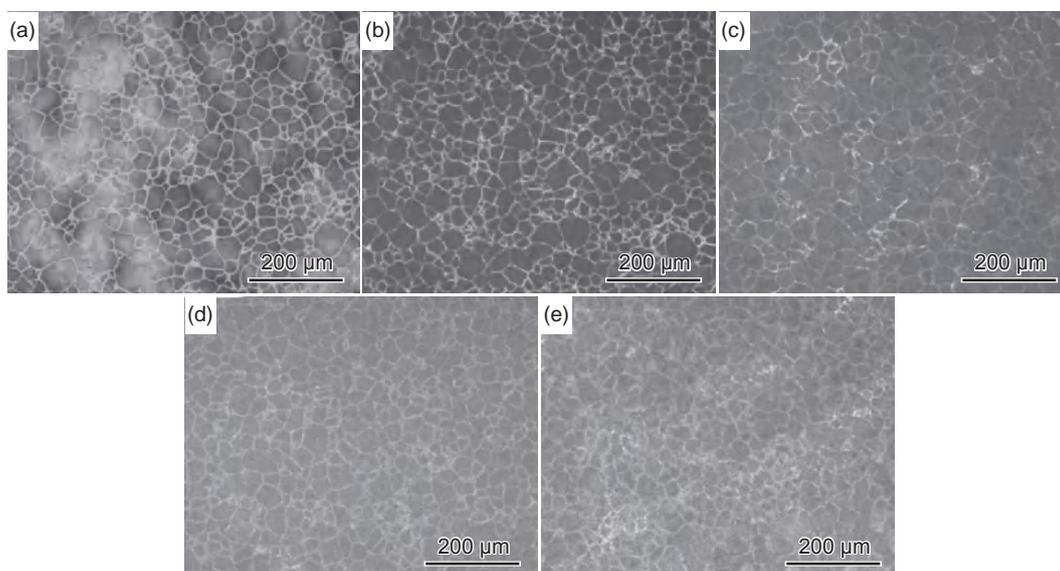


图3 单重时效TB9合金OM形貌 (a)1#;(b)2#;(c)3#;(d)4#;(e)5#
Fig. 3 OM images of single aged TB9 alloy (a)1#;(b)2#;(c)3#;(d)4#;(e)5#

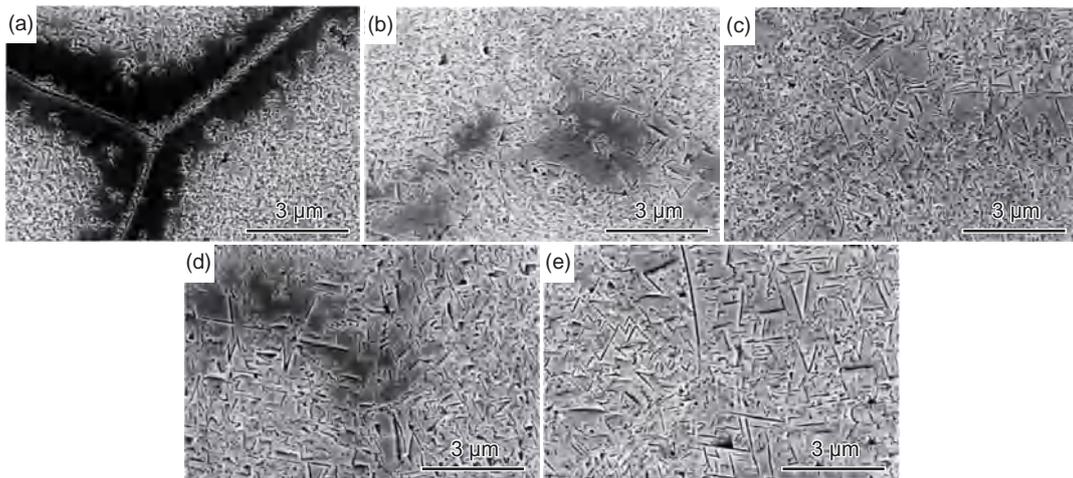


图4 单重时效TB9合金SEM形貌 (a)1#;(b)2#;(c)3#;(d)4#;(e)5#

Fig. 4 SEM images of single aged TB9 alloy (a)1#;(b)2#;(c)3#;(d)4#;(e)5#

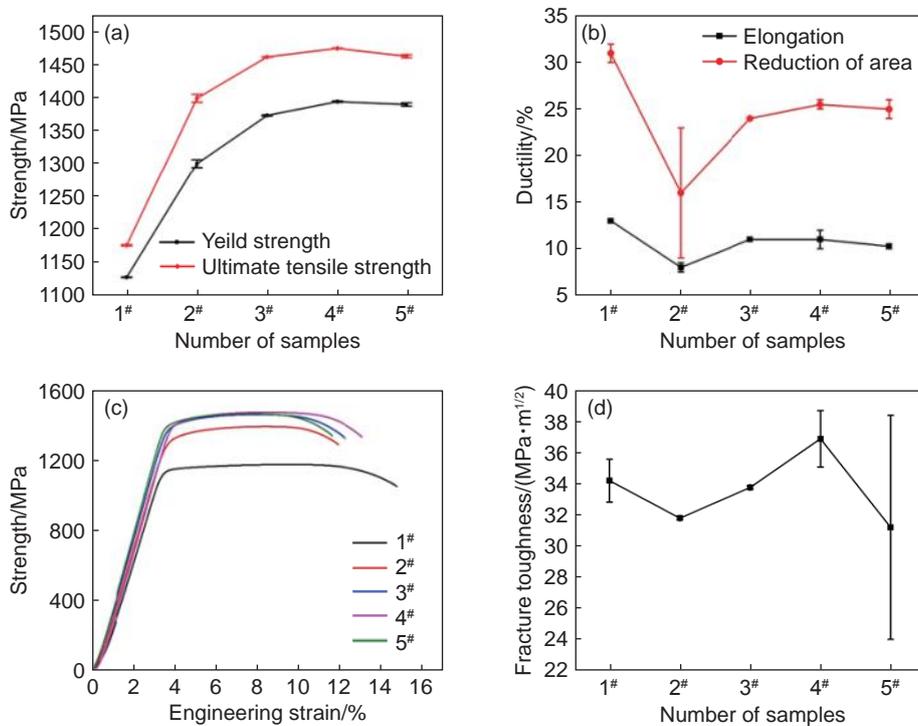


图5 单重时效TB9合金力学性能 (a)强度;(b)塑性;(c)应力-应变曲线;(d)断裂韧度

Fig. 5 Mechanical properties of single aged TB9 alloy (a)strength; (b)plasticity; (c)stress-strain curves; (d)fracture toughness

水平。断裂韧度大约在 $30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 至 $38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 之间,变化规律不明显。

图6为单重时效TB9合金拉伸试样断口形貌。从断口形貌可以看出,430℃单重时效样品等轴韧窝比例较高且韧窝深度较深,表明合金具有较好的塑性。450℃至480℃单重时效样品中,可以同时观察到等轴韧窝和解理面特征,表明合金具有一定的塑性。

图7为单重时效TB9合金断裂韧度断口形貌。从断口形貌可以看出,430℃至480℃单重时

效样品中,断口形貌特征区别不大。

2.2 双重时效次生 α 相析出行为及力学性能

图8为双重时效TB9合金XRD谱图。450℃至480℃双重时效样品中,所有谱图均可见 β 相的(110)、(200)、(211)和(220)峰, α 相的(100)和(002)峰,未见其他特征峰,说明450℃至480℃双重时效组织主要由 β 相和 α 相组成。

图9为双重时效TB9合金OM形貌。与430℃单重时效样品相比,450℃至480℃双重时效样品晶界模糊。此外,450℃双重时效样品晶界较

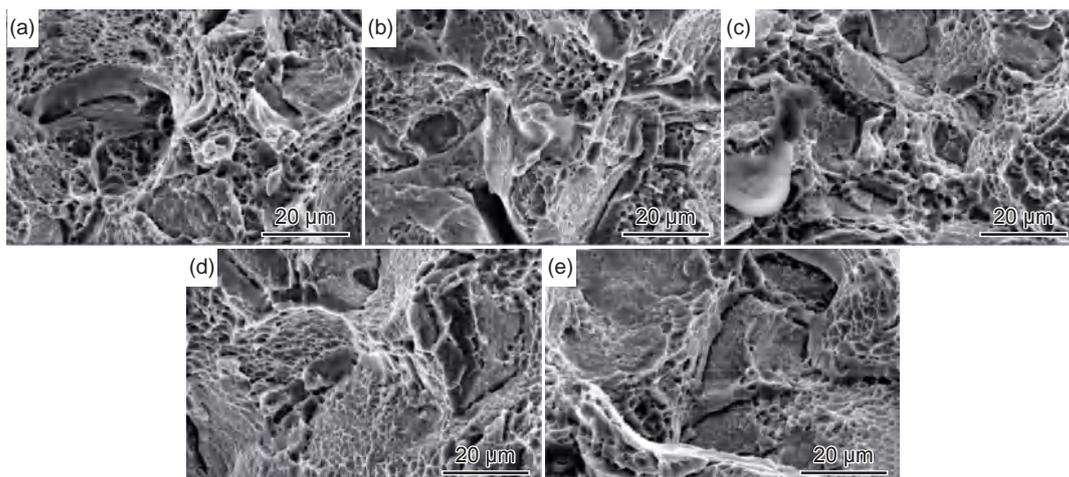


图 6 单重时效 TB9 合金拉伸试样断口形貌 (a)1[#]; (b)2[#]; (c)3[#]; (d)4[#]; (e)5[#]

Fig. 6 Fracture images of tensile samples of single aged TB9 alloy (a)1[#]; (b)2[#]; (c)3[#]; (d)4[#]; (e)5[#]

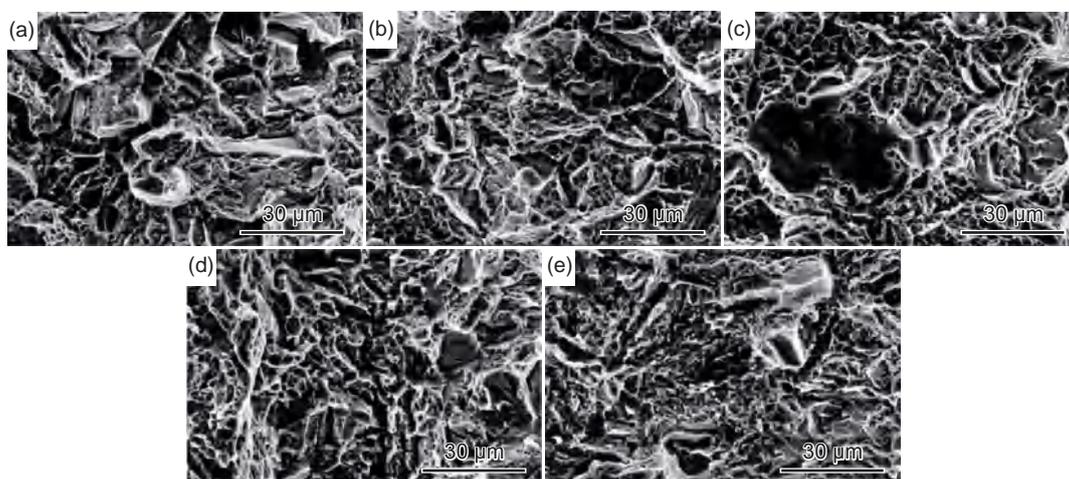


图 7 单重时效 TB9 合金断裂韧性试样断口形貌 (a)1[#]; (b)2[#]; (c)3[#]; (d)4[#]; (e)5[#]

Fig. 7 Fracture images of toughness samples of single aged TB9 alloy (a)1[#]; (b)2[#]; (c)3[#]; (d)4[#]; (e)5[#]

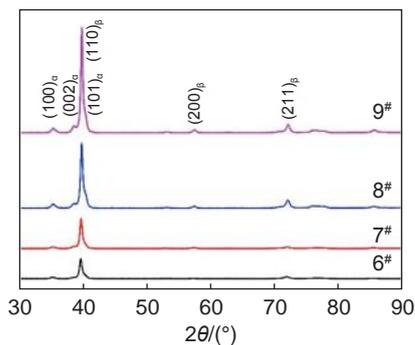


图 8 双重时效 TB9 合金 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of duplex aged TB9 alloy

450 °C 单重时效样品模糊。450 °C 至 480 °C 双重时效样品中, 晶粒内黑色区域较为均匀, 表明析出相分布较为均匀。

图 10 为双重时效 TB9 合金 SEM 形貌。晶粒内颜色较亮的块状基体相为 β 相, 颜色较暗的析出

相为 α 相。二次电子形貌像中, 450 °C 和 460 °C 双重时效样品晶界附近存在黑色 β 相。450 °C 双重时效样品中, 析出 α 相形貌与 430 °C 单重时效样品区别较大, 晶粒内 α 相大部分呈锯齿状且锯齿较为尖锐, 与 450 °C 单重时效样品相比, 短片层 α 相减少, 晶界附近析出片层 α 相较多, 片层尺寸较大。460 °C 至 480 °C 双重时效样品的显微组织形貌与 450 °C 双重时效样品相似, 但析出 α 相尺寸变大。

图 11 为双重时效 TB9 合金室温拉伸性能与断裂韧性。双重时效 TB9 合金强度较高, 塑性较低。450 °C 至 480 °C 双重时效样品抗拉强度均超过 1500 MPa, 屈服强度超过 1400 MPa。随双重时效温度升高, 抗拉强度先增加后降低, 但幅度不大, 塑性变化差别不大。断裂韧性在 $22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 至 $32 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 之间, 随双重时效温度升高, 先增加后降低。

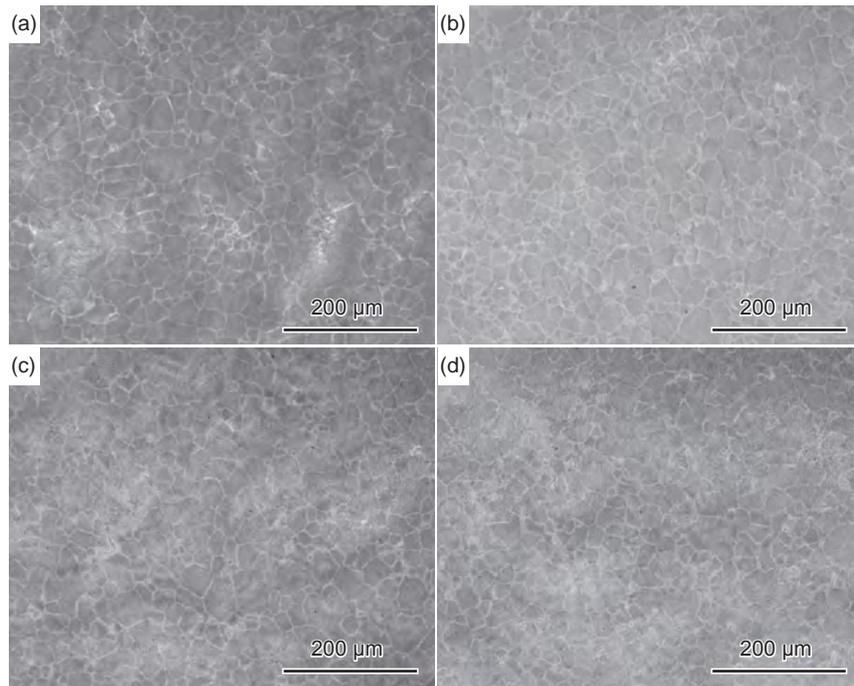


图9 双重时效 TB9 合金 OM 形貌 (a)6[#]; (b)7[#]; (c)8[#]; (d)9[#]

Fig. 9 OM images of duplex aged TB9 alloy (a)6[#]; (b)7[#]; (c)8[#]; (d)9[#]

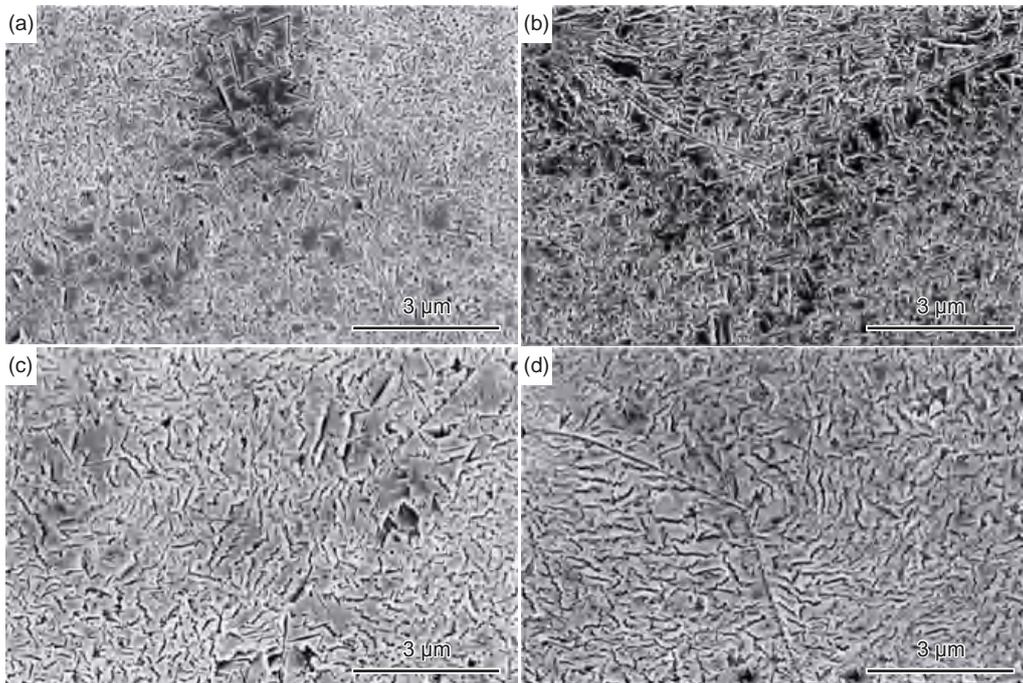


图10 双重时效 TB9 合金 SEM 形貌 (a)6[#]; (b)7[#]; (c)8[#]; (d)9[#]

Fig. 10 SEM images of duplex aged TB9 alloy (a)6[#]; (b)7[#]; (c)8[#]; (d)9[#]

图12为双重时效TB9合金拉伸试样断口形貌。从断口形貌可以看出,相对于单重时效样品,双重时效样品的等轴韧窝比例更低,韧窝较浅且分布更加不均匀,因此单重时效样品的伸长率低,塑性变差。

图13为双重时效TB9合金断裂韧度断口形

貌。从断口形貌可以看出,450℃至480℃双重时效样品中,断口形貌特征区别不大,有较多的层状纹路。与单重时效样品相比,双重时效后的样品,次生 α 相尺寸细小均匀,断口表面更为平坦,裂纹扩展路径更直,断裂过程吸收的能量少,使得断裂韧度略有降低。

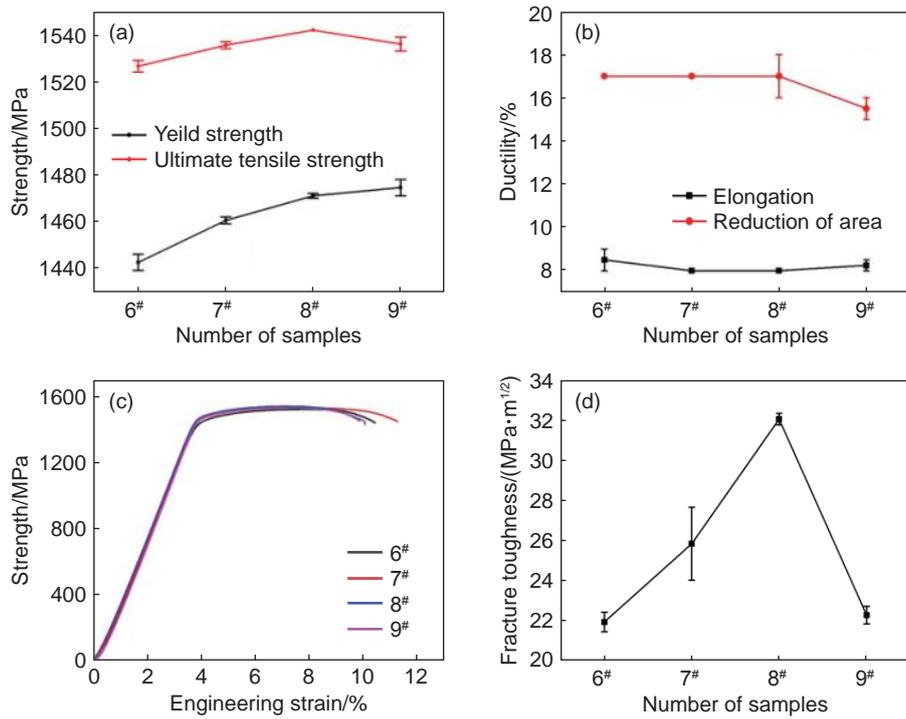


图 11 双重时效 TB9 合金力学性能 (a)强度; (b)塑性; (c)应力-应变曲线; (d)断裂韧度
 Fig. 11 Mechanical properties of duplex aged TB9 alloy (a)strength; (b)plasticity; (c)stress-strain curves; (d)fracture toughness

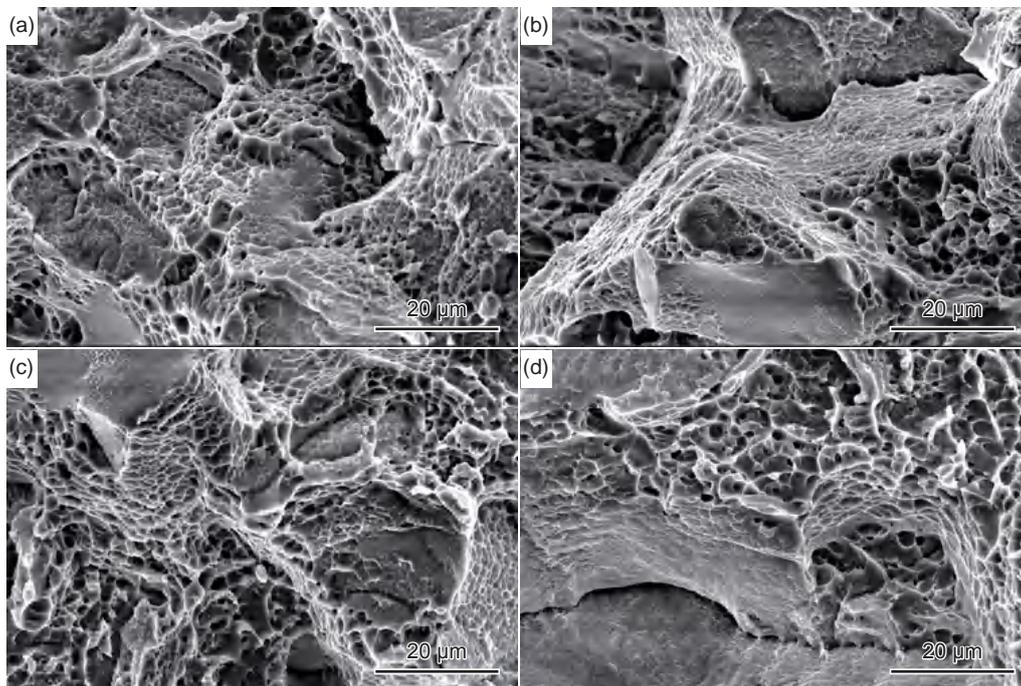


图 12 双重时效 TB9 合金拉伸试样断口形貌 (a)6#; (b)7#; (c)8#; (d)9#
 Fig. 12 Fracture images of tensile samples of duplex aged TB9 alloy (a)6#; (b)7#; (c)8#; (d)9#

2.3 分析讨论

图 2 中, 随着单重时效温度的升高, α 相特征峰的强度逐渐增加。该原因是 TB9 合金淬火后为过饱和 β 相组织, 时效时, 温度越高, α 相析出量越多, XRD 特征峰强度与相含量成一定关系, 该现象

在其他钛合金中也有报道^[17]。图 4 中, 430 °C 单重时效时, 晶界附近处存在约 1 μm 宽的无 α 相析出区, 该无析出区产生的原因是高温淬火过程中该区域的空位等缺陷易向晶界处扩散, 造成晶界附近区域缺陷减少, 不利于随后时效过程中 α 相在该区域

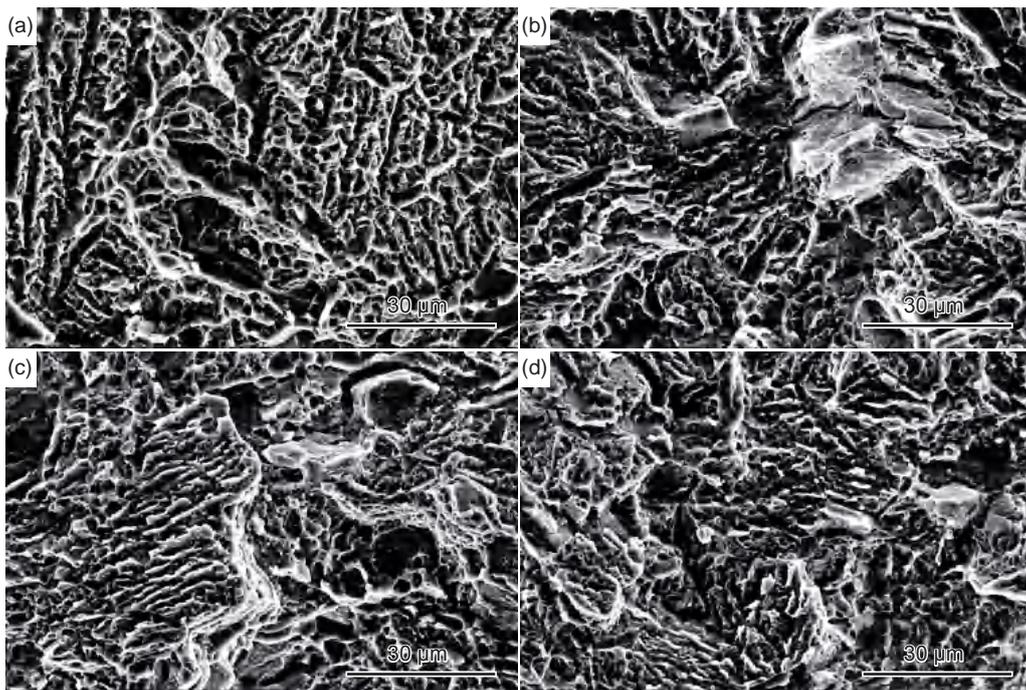


图 13 双重时效 TB9 合金断裂韧性试样断口形貌 (a)6[#]; (b)7[#]; (c)8[#]; (d)9[#]

Fig. 13 Fracture images of toughness samples of duplex aged TB9 alloy (a)6[#]; (b)7[#]; (c)8[#]; (d)9[#]

形核及长大,故该区域没有 α 相析出。图 14 为 430 °C 单重时效样品三叉晶界二次电子形貌和背散射形貌,表 2 为对应图 14(a)白框处位置 1 和 2 的能谱结果。晶界附近无 α 相析出区在背散射下颜色较亮,表明该处高原子序数元素较多,能谱结果显示 V、Zr 元素浓度较晶内稍高。较高的 β 相稳定元素含量也可能是导致晶界附近 α 相析出较少的原因之一。随着单重时效温度的升高,扩散系数增加,空位等缺陷扩散更容易, α 相在晶界附近的析出区形核长大,最终形成片层状 α 相。晶界附近的片层 α 相较晶粒内 α 相尺寸大,其可能原因是该区域形核点少,片层生长空间较大,易于形成较大片层。随着单重时效温度的升高,晶界附近 β 相面积减少,是由于元素扩散和 α 相析出的结果。450 °C

至 480 °C 时效样品中,片层之间成一定角度夹角,主要原因是 α 相析出存在择优析出,某些特殊取向 α 片层择优析出,且成约 60°夹角的片层比例较多^[18]。这主要是由于具有 60°取向差的 α/α 变体间界面能较低的缘故。

450 °C 单重时效样品抗拉强度较 430 °C 单重时效样品大幅提高,提高幅度约为 230 MPa。其主要原因是,430 °C 单重时效样品晶界存在明显的无 α 相析出区,晶界附近区域缺少第二相强化,室温拉伸时较为薄弱,强度较低,450 °C 单重时效样品晶界附近处有较多的 α 相析出,晶界存在第二相强化作用。450 °C 至 480 °C 单重时效样品,随时效温度升高,强度先增加后维持在同一强度水平。其主要原因是,在 450 °C 至 470 °C 温度范围内,晶界附

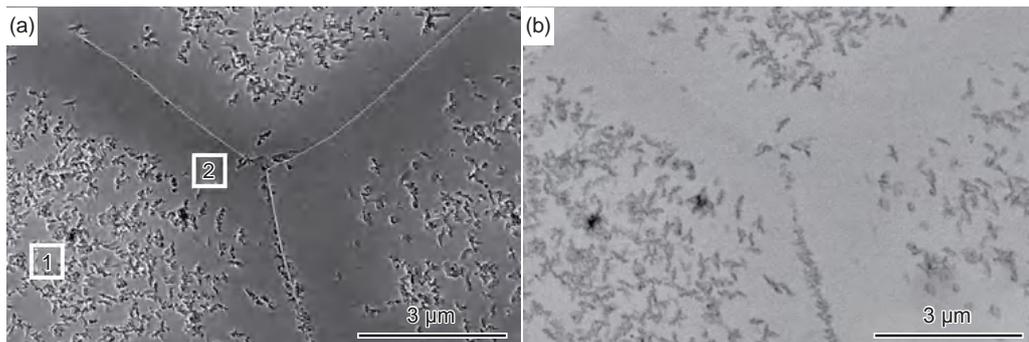


图 14 430 °C 单重时效 TB9 合金 SEM 形貌 (a)二次电子形貌; (b)背散射形貌

Fig. 14 SEM images of 430 °C single aged TB9 alloy (a)secondary electron morphology; (b)backscattered morphology

近无 α 相析出现象进一步改善, 时效温度越高, 晶界附近 α 相析出越多, 强化效果越好; 480 °C 时, α 相析出情况与 470 °C 相当, 故强度接近。

表2 对应图 14 (a) 中能谱结果 (质量分数/%)
Table 2 EDS results corresponding to the locations marked in Fig. 14(a) (mass fraction/ %)

Location	Ti	Al	V	Cr	Zr	Mo
1	74.56	3.24	8.46	6.00	4.04	3.70
2	74.95	3.25	8.32	6.00	3.76	3.72

图 10 双重时效样品 SEM 显微组织形貌与图 4 单重时效样品对比, 存在较大的不同。晶界附近无 α 相析出区现象明显改善, 较多的 α 相在晶界附近呈锯齿状析出。单重时效时, 晶粒内析出 α 相形貌由锯齿状和片层状构成, 随时效温度增加, 片层结构比例增加。双重时效时, 晶粒内析出 α 相以锯齿状为主, 短片层结构较少, 随时效温度增加, 锯齿状 α 相发生长大, 但片层结构 α 相并未增加。其主要原因是, 单重时效时, 随着温度升高, α 相析出的相变驱动力增大, 利于新的 α 片层形核长大; 双重时效时, α 相析出的驱动力在第一次 430 °C 时效时已得到释放, 二次时效处理的 α 相析出演化通过扩散机制在已有 430 °C 组织基础上进行, 难有新的片层 α 相形核, 故不产生新的片层结构。

双重时效样品抗拉强度较单重时效样品进一步提高, 提高幅度约为 100 MPa。其主要原因是, 双重时效样品晶界附近无 α 相析出现象明显减少, α 相在晶界附近大量析出, 起到明显的第二相强化作用。此外, 样品经 430 °C 单重时效已出现锯齿状组织形貌, 双重时效时该锯齿片层组织增多, 该结构也能起到一定强化效果。晶界附近第二相强化和晶内 α 相“锯齿”结构的共同作用, 使得 TB9 合金达到 1542 MPa 高强水平。双重时效时, 采用第一次低温时效+第二次高温时效的方式, 可以改善次生 α 相析出行为, 大幅提高强度。

3 结论

(1) TB9 合金单重时效时, 晶粒内次生 α 相呈锯齿状和片层状析出, 随时效温度升高, α 相尺寸增大, 片层状比例增加。对于单重时效, 430 °C 时效的屈服强度和抗拉强度较低, 分别为 1128 MPa 和 1176 MPa, 塑性较好; 470 °C 时效的强度最高, 分别为 1395 MPa 和 1463 MPa。随时效温度升高,

强度先增大后维持在同一强度水平, 伸长率和断面收缩率先降低, 在 450 °C 出现极小值, 后增加至同一塑性水平; 断裂韧度在 30~38 MPa·m^{1/2} 之间。

(2) TB9 合金双重时效时, 晶粒内次生 α 相大部分呈锯齿状析出, 随时效温度升高, α 相尺寸增大。双重时效时, 随二次时效温度升高, 抗拉强度先增大后降低, 最大抗拉强度可达 1542 MPa, 塑性变化较小; 断裂韧度在 22~32 MPa·m^{1/2} 之间, 也随时效温度升高, 先增加后降低。

(3) TB9 合金双重时效样品抗拉强度较单重时效样品大幅提高, 主要原因是晶界附近第二相析出强化和晶内锯齿结构 α 相的共同作用。

参考文献:

- [1] 李金山, 唐斌, 樊江昆, 等. 高强亚稳 β 钛合金变形机制及其组织调控方法 [J]. 金属学报, 2021, 57(11): 1438-1454.
LI J S, TANG B, FAN J K, et al. Deformation mechanism and microstructure control of high strength metastable β titanium alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(11): 1438-1454.
- [2] 陈玮, 刘运玺, 李志强. 高强 β 钛合金的研究现状与发展趋势 [J]. 航空材料学报, 2020, 40(3): 63-76.
CHEN W, LIU Y X, LI Z Q. Research status and development trend of high-strength β titanium alloys [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2020, 40(3): 63-76.
- [3] GHOSH A, SIVAPRASAD A, BHATTACHARJEE A, et al. Microstructure-fracture toughness correlation in an aircraft structural component alloy Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 568: 61-67.
- [4] BOYER R R. Design properties of a high-strength titanium-alloy Ti-10V-2Fe-3Al [J]. Journal of Metals, 1980, 32(3): 61-65.
- [5] RHODES C G, PATON N E. Influence of microstructure on mechanical-properties in Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Beta-c) [J]. Metallurgical Transactions A, 1977, 8(11): 1749-1761.
- [6] ZHAO Q Y, SUN Q Y, XIN S W, et al. High-strength titanium alloys for aerospace engineering applications: a review on melting-forging process [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 845: 143260.
- [7] BARRIOBERO-VILA P, REQUENA G, WARCHOMICKA F, et al. Phase transformation kinetics during continuous heating of a β -quenched Ti-10V-2Fe-3Al alloy [J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(3): 1412-1426.
- [8] GROSDIDIER T, COMBRES Y, GAUTIER E, et al.

- Effect of microstructure variations on the formation of deformation-induced martensite and associated tensile properties in a β metastable Ti alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31(4): 1095-1106.
- [9] LI T, KENT D, SHA G, et al. The mechanism of ω -assisted α phase formation in near β -Ti alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 104: 75-78.
- [10] ZHENG Y F, CHOUDHURI D, ALAM T, et al. The role of the ω phase on the non-classical precipitation of the α phase in metastable β -titanium alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 111: 81-84.
- [11] MANTRI S A, CHOUDHURI D, ALAM T, et al. Tuning the scale of α precipitates in β -titanium alloys for achieving high strength[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 154: 139-144.
- [12] EYLON D, VASSEL A, COMBRES Y, et al. Issues in the development of beta titanium alloys[J]. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 1994, 46(7): 14-15.
- [13] 尚庆慧, 郭金明, 王国栋, 等. 固溶和时效处理对 TB9 钛合金显微组织及力学性能的影响 [J]. *热加工工艺*, 2023, 52(14): 147-149.
- SHANG Q H, GUO J M, WANG G D, et al. Effects of solution and aging treatment on microstructure and mechanical properties of TB9 titanium alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2023, 52(14): 147-149.
- [14] XU X, DONG L M, BA H B, et al. Hot deformation behavior and microstructural evolution of beta C titanium alloy in beta phase field[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(11): 2874-2882.
- [15] 郭金明, 尚庆慧, 王国栋, 等. 热处理工艺对 TB9 钛合金棒材组织和性能的影响 [J]. *湖南有色金属*, 2023, 39(2): 44-46.
- GUO J M, SHANG Q H, WANG G D, et al. The effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of TB9 titanium alloy rod[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2023, 39(2): 44-46.
- [16] 高文静. 变形量和时效对 TB9 钛合金丝材组织和性能影响 [J]. *世界有色金属*, 2020(12): 154-155.
- GUO W J. Impact of cold drawing deformation and aging on microstructure and mechanical property of TB9 titanium alloy[J]. *World Nonferrous Metals*, 2020(12): 154-155.
- [17] LAN C, CHEN F, CHEN H, et al. Influence of oxygen content on the microstructure and mechanical properties of cold rolled Ti-32.5Nb-6.8Zr-2.7Sn-xO alloys after aging treatment[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34: 2100-2106.
- [18] SHANOOB B, ANKUSH K, ABHIK C, et al. On variant distribution and coarsening behavior of the α phase in a metastable β titanium alloy[J]. *Acta Material*, 2016, 106: 374-387.

收稿日期: 2023-10-07; 修订日期: 2024-01-23

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目 (2022YFB3708300); 中国科学院青年创新促进会项目 (2022188)

通讯作者: 邱建科 (1987—), 男, 博士, 研究员, 主要从事钛合金研究, 联系地址: 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号 (110016), E-mail: jkqiu@imr.ac.cn; 董利民 (1967—), 男, 博士, 研究员, 主要从事钛合金研究, 联系地址: 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号 (110016), E-mail: lmdong@imr.ac.cn

(责任编辑: 王俊丽)

引用格式: 陈新, 赵勇铭, 赵春玲, 等. 传动系统用 TC4 钛合金的缺陷容限性能[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 169-175.
CHEN Xin, ZHAO Yongming, ZHAO Chunling, et al. Flaw tolerance performance of TC4 alloy used in transmission system[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 169-175.

传动系统用 TC4 钛合金的缺陷容限性能

陈新^{1,2,3}, 赵勇铭⁴, 赵春玲⁴, 叶序彬^{1,2,3}, 许巍^{1,2,3*}, 何玉怀^{1,2,3*}

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 中国航空发动机集团材料检测与评价重点实验室, 北京 100095; 3. 航空材料检测与评价北京市重点实验室, 北京 100095; 4. 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南 株洲 412002)

摘要: 航空材料的缺陷容限性能是航空产品结构设计的重要依据。以直升机传动系统用 TC4 钛合金作为对象, 开展材料冲击和划痕两种预损伤条件下的缺陷容限性能研究。选取缺陷容限设计典型缺陷尺寸参数制备疲劳试样并开展高周疲劳 $S-N$ 曲线测试, 结果表明: 缺陷显著降低 TC4 钛合金的疲劳极限值, 在相同缺陷深度条件下, 划痕缺陷的缺陷影响系数 K_{flaw} 值为 2.29, 显著高于冲击坑缺陷的 K_{flaw} 值 1.75。通过对典型试件断口进行分析, 获得划痕和冲击坑缺陷疲劳裂纹萌生和扩展规律。其中划痕缺陷失效以多源特征为主, 萌生于划痕缺口根部; 而冲击坑缺陷疲劳裂纹萌生特征随疲劳加载应力变化, 高应力下呈现多源特征, 裂纹萌生于缺口表面, 低应力下裂纹萌生于缺口次表面位置。

关键词: 钛合金; 缺陷容限; 划痕; 冲击坑; 疲劳

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000196

中图分类号: TG115.5⁵

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0169-07

Flaw tolerance performance of TC4 alloy used in transmission system

CHEN Xin^{1,2,3}, ZHAO Yongming⁴, ZHAO Chunling⁴, YE Xubin^{1,2,3}, XU Wei^{1,2,3*}, HE Yuhuai^{1,2,3*}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation, Aero Engine Corporation of China, Beijing 100095, China; 3. Beijing Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation, Beijing 100095, China; 4. AECC Hunan Aviation Power Plant Research Institute, Zhuzhou 412002, Hunan, China)

Abstract: Flaw tolerance performance of TC4 alloy was investigated for helicopter transmission systems design. The impact pit flaws and scratch flaws were investigated by fatigue specimens with same flaw depth for flaw tolerance design, and high-cycle fatigue $S-N$ curve tests were conducted. The results show that both scratch flaws and impact pit flaws significantly reduce the fatigue limit of the TC4 titanium alloy. The scratch flaw has a higher flaw influence factor (K_{flaw}) of 2.29 compared to the impact pit flaw's K_{flaw} value of 1.75 under the same flaw depth conditions. Fracture surface analysis provided laws of the fatigue crack initiation and propagation associated with these flaws. Scratch flaws mainly exhibit multiple sources, with crack initiated at the root of the scratch, while the characteristics of fatigue crack initiation for impact pit flaws vary with the applied stress. Multiple sources are observed under high stress level, with crack initiated on the surface of the pit, while under low stress, the crack initiates at a subsurface of the pit.

Key words: titanium alloy; flaw tolerance; scratch; impact pit; fatigue

传动系统是直升机的三大关键动部件, 服役中承受着来自旋翼、尾桨和各附件的动、静态载荷, 直接影响直升机的性能与可靠性^[1-2]。由于直升机零部件使用中可能存在的各种微小损伤, 缺陷

容限设计相对传统的安全寿命设计具有更高的可靠性^[3-9]。其中, 材料的缺陷容限性能参数是缺陷容限设计中的一个关键参量, 也是结构设计的重要依据, 获取传动系统典型材料的缺陷容限性能参

数,对传动系统设计具有重要意义。

开展材料的缺陷容限验证时,首先依据结构件制造和使用情况选择缺陷类型和参数,进行带缺陷试样的 $S-N$ 曲线测试,确定材料缺陷容限安全 $S-N$ 曲线,再结合结构载荷谱进行结构件的缺陷容限验证^[3-4]。缺陷的类型和参数可以通过外场服役报告、制造记录、故障调查等大量数据进行统计分析获得。高雅等^[10]通过梳理国内主要生产厂家的生产、维修中的缺陷记录,获得直升机结构典型缺陷类型以及尺寸分布特征。其中划痕和冲击坑是直升机金属结构最常见的典型缺陷,它们因加工、装配或维护过程中的轻微刮碰或硬质物体的撞击、磕碰等而产生,是潜在的疲劳裂纹源。

钛合金具有高强度、相对低的密度、很好的抗高温氧化能力等优异的综合性能^[11],大量应用于传动系统中。在生产制造或服役中,当材料表面遭受损伤时,会造成明显的划痕、冲击等缺陷,这些缺陷在疲劳载荷下会造成微疲劳裂纹的萌生和早期扩展,显著降低构件的疲劳寿命。刘小丰等^[12]对 TB6 钛合金的划伤和冲击两种典型缺陷容限性能进行了研究,并对比疲劳缺口系数 K_f 与理论应力集中系数 K_t 之间的关系。目前,针对 TC4 钛合金材料 (Ti6Al4V) 的缺陷容限性能研究较少。而针对其遭受损伤后的性能退化问题,有研究表明^[13-17] Ti6Al4V 遭受外物损伤 (FOD) 后会在材料局部引起应力集中、微裂纹、残余应力及绝热剪切带等损伤。然而, FOD 的缺陷尺寸在数个毫米量级,与传动系统缺陷容限设计参考的缺陷尺寸量级 (多小于 1 mm) 存在较大差异。实践中,此类缺陷发现难度大,实际生产或维护中容易发生漏检情况,给飞行安全带来隐患^[3]。相比之下,外物损伤 (FOD) 导致的疲劳失效与缺陷容限设计考虑的疲劳失效行为和机理存在较大差异。因此,有必要针对传动系统典型缺陷类型和尺寸开展 TC4 材料的缺陷容限性能研究,进一步揭示缺陷特征对疲劳性能的影响规律。

本工作以发动机传动系统用 TC4 钛合金作为对象,研究划痕和冲击两种典型缺陷对 TC4 疲劳性能的影响,并对两种缺陷疲劳断裂失效机理进行分析,获取 TC4 钛合金材料的缺陷容限特性。

1 实验材料与方法

实验材料为直升机发动机传动系统用 TC4 钛合金,其主要成分见表 1。根据传动系统部件典型缺陷特征,设计加工含划痕缺陷和冲击坑缺陷的疲劳试样,同时准备一组无缺陷试样用于对比,3 种试样如图 1 所示。试样缺陷的制备参考直升机金属结构中典型的缺陷类型及尺寸。其中,划痕缺陷位于试样中部,以试样轴线为中心,沿表面呈周向分布,缺口为半圆形,缺口半径为 0.25 mm (即划痕深度);冲击坑缺陷采用半圆形冲头冲击而成,冲击坑直径为 6 mm,深度为 0.25 mm,每个缺陷试样含 1 个冲击坑。

表 1 实验用 TC4 钛合金主要成分 (质量分数/%)
Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy (mass fraction/%)

Al	V	Fe	C	O	Ti
6.00	3.80	0.018	0.018	0.18	Bal

对含有划痕、冲击缺陷的 TC4 钛合金的试样进行室温高周疲劳测试,最大循环数 10^7 周。测试 $S-N$ 曲线的中、短寿命区采用成组法测试;长寿命区采用升降法测定 10^7 循环周次对应的疲劳极限。高周疲劳测试在 QBG-100 高频疲劳试验机上进行,疲劳应力比 R 均为 -1 ,载荷波形采用正弦波,频率约 120 Hz,按照国家标准 GB/T 3075—2021《金属材料疲劳试验轴向应力控制方法》进行。

针对不同缺陷、实验载荷下的疲劳断口,分别采用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 进行宏微观观察,研究缺陷试样的断口微

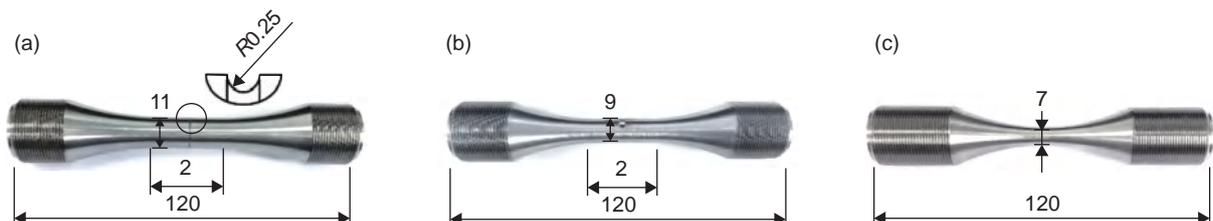


图 1 TC4 钛合金轴向疲劳试样 (a)含划痕缺陷;(b)含冲击坑缺陷;(c)光滑无缺陷

Fig. 1 Axial fatigue specimens of TC4 alloy (a)with scratch flaw;(b)with impact pit flaw;(c)without flaw

观特征规律。

2 结果及分析

2.1 TC4 钛合金缺陷容限性能

2.1.1 疲劳性能

对含有划痕、冲击坑的试样以及光滑完好的试样进行成组法和升降法测试,得到缺陷试样的 $S-N$ 曲线。采用式(1)所示的三参数幂函数对 $S-N$ 曲线进行拟合^[18-19],

$$\lg N = A_1 + A_2 \lg(\sigma_{\max} - A_3) \quad (1)$$

式中: A_1 、 A_2 、 A_3 为待定常数。在缺陷容限设计中,通常采用缺陷影响系数 K_{flaw} 来表征缺陷对金属疲劳性能的影响^[3], K_{flaw} 按照式(2)计算:

$$K_{\text{flaw}} = \frac{\sigma_{\text{smooth}}}{\sigma_{\text{flaw}}} \quad (2)$$

式中: σ_{smooth} 、 σ_{flaw} 分别为光滑试样和缺陷试样的疲劳极限。

TC4 合金光滑、划痕、冲击缺陷试样拟合得到的 $S-N$ 曲线方程如表 2 所示,相应的缺陷影响系数 K_{flaw} 计算结果也列于表 2, $S-N$ 曲线见图 2。对比可见,在划痕和冲击坑缺陷的影响下,TC4 钛合金的疲劳性能显著下降。

2.1.2 材料缺陷容限性能

本研究采用含缺陷试样的划痕、冲击坑缺陷的深度相同,但缺陷的缺口半径存在明显差异。其中划痕缺陷的缺口半径为 0.25 mm,而冲击坑缺陷为 6 mm,划痕缺陷的应力集中程度明显高于冲击坑缺陷。由于划痕缺陷的半圆形缺口沿试样周向环形分布,其潜在疲劳裂纹源也明显多于冲击坑缺陷。

表 2 TC4 钛合金试样疲劳实验结果
Table 2 Fatigue test results of TC4 alloy specimens

Flaw type	$S-N$ curve	Flaw depth/mm	Fatigue limit/MPa	K_{flaw}
Scratch	$\lg N=8.901-2.063\lg(\sigma_{\max}-223.3)$	0.25	231.7	2.29
Impact	$\lg N=8.753-1.648\lg(\sigma_{\max}-290.9)$	0.25	302.5	1.75
Smooth	$\lg N=9.449-2.078\lg(\sigma_{\max}-491.5)$	—	530.0	—

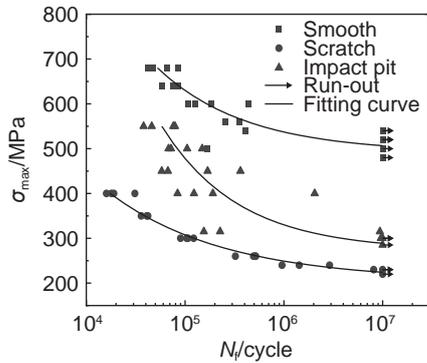


图 2 TC4 钛合金含缺陷试样 $S-N$ 曲线
Fig. 2 $S-N$ curve of TC4 alloy specimens with flaws

由图 2 可以看出 TC4 钛合金划痕缺陷的 $S-N$ 曲线明显低于冲击坑缺陷。从表 2 的数据可见,0.25 mm 的划痕缺陷使得合金的疲劳极限下降了 56.3%,对应的缺陷影响系数为 2.29。0.25 mm 的冲击坑缺陷使得合金的疲劳极限下降了 42.9%,对应的缺陷影响系数为 1.75,显著小于划痕缺陷。

2.2 疲劳断口特征

2.2.1 划痕缺陷试样疲劳断口特征

通过光学显微镜对划痕缺陷试样疲劳断口进

行宏观观察,如图 3 所示。划痕缺陷疲劳断裂的宏观断面较平坦,断口呈暗灰色并呈现多源特征,疲劳裂纹于划痕缺陷位置萌生,疲劳源区可见疲劳扩

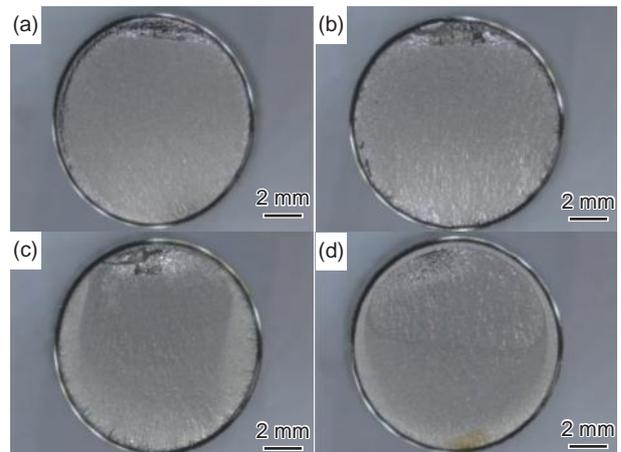


图 3 TC4 钛合金含划痕缺陷的疲劳试样断口宏观形貌
(a) $\sigma=230$ MPa, $N_f=8.11 \times 10^6$ 周; (b) $\sigma=300$ MPa, $N_f=1.22 \times 10^5$ 周;
(c) $\sigma=350$ MPa, $N_f=4.2 \times 10^4$ 周; (d) $\sigma=500$ MPa, $N_f=7 \times 10^3$ 周
Fig. 3 Macroscopic morphologies of fatigue fracture of TC4 alloy specimens with scratch flaw (a) $\sigma=230$ MPa, $N_f=8.11 \times 10^6$ cycles; (b) $\sigma=300$ MPa, $N_f=1.22 \times 10^5$ cycles; (c) $\sigma=350$ MPa, $N_f=4.2 \times 10^4$ cycles; (d) $\sigma=500$ MPa, $N_f=7 \times 10^3$ cycles

展棱线。应力幅较小时，源区由一侧向另一侧扩展，见图3(a)、(b)。随着应力幅增大，试样从周向起源，裂纹源位置逐渐增多，瞬断区面积逐渐增大，见图3(c)、(d)。扫描电镜下划痕缺陷试样断口源区呈多源特征，疲劳裂纹于划痕缺陷位置萌生，如图4(a)、(b)所示；随着裂纹的扩展，疲劳条带间距逐渐变宽，并有较多的二次裂纹，瞬断区为韧窝形貌，见图4(c)、(d)。

2.2.2 冲击坑缺陷试样疲劳断口特征

通过光学显微镜对冲击坑缺陷试样疲劳断口进行宏观观察，如图5所示。冲击坑缺陷疲劳断裂的宏观断面较平坦，断口有明显的疲劳源区、扩展区和瞬断区。应力幅较小时，疲劳裂纹源位于冲击坑附近，从试样的次表面起源，呈点源特征，见图5(a)、(b)。随着应力幅增大，疲劳裂纹源位于冲击坑表面位置，呈线源特征，瞬断区面积逐渐增大，见图5(c)、(d)。扫描电镜下对试样的断口进行微观观察，可见疲劳源区有明显的放射棱线特征。低应力下，疲劳裂纹萌生于试样次表面位置，距离缺陷根部约2 mm，见图6(a)。高应力下，疲劳裂纹萌生于缺陷根部的表面位置，见图7(a)。随着裂纹的扩展，疲劳条带间距逐渐变宽，可见二次裂纹特征，如图8所示。瞬断区为韧窝形貌。

2.3 TC4 合金划痕、冲击坑缺陷疲劳失效机理

表3总结了两种试样疲劳断口的疲劳裂纹萌生位置和的疲劳裂纹扩展长度。两种缺陷试样的疲劳裂纹均萌生于缺口附近，表明缺口造成的应力集中诱使裂纹优先在缺口附近萌生并导致最终疲

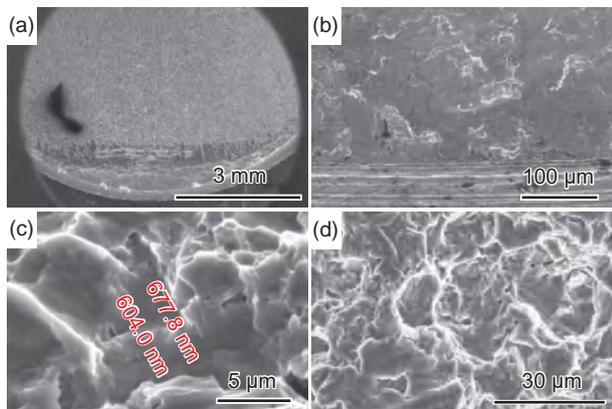


图4 含划痕缺陷的TC4合金疲劳试样断口形貌($\sigma=230$ MPa, $N_f=8.11 \times 10^6$ 周) (a)疲劳裂纹源; (b)高倍率下的疲劳裂纹源区; (c)疲劳裂纹扩展区域; (d)瞬断区

Fig. 4 Morphologies of fatigue fracture of TC4 alloy specimens with scratch flaw ($\sigma=230$ MPa, $N_f=8.11 \times 10^6$ cycles) (a) fatigue source; (b) fatigue source at high scope; (c) fatigue crack growth area; (d) fracture area

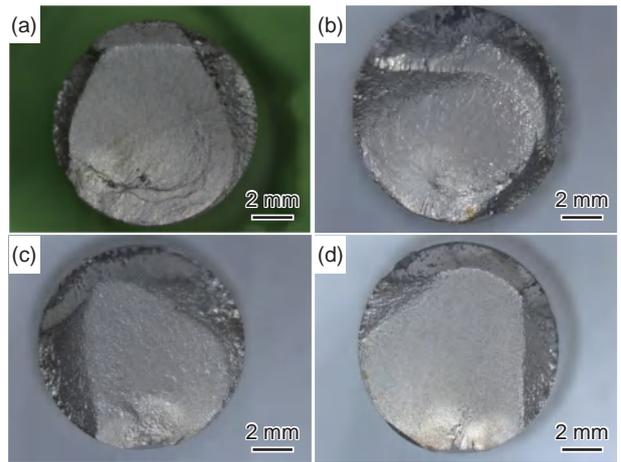


图5 TC4钛合金含冲击坑缺陷的疲劳试样断口宏观形貌 (a) $\sigma=300$ MPa, $N_f=9.59 \times 10^6$ 周; (b) $\sigma=400$ MPa, $N_f=2.05 \times 10^6$ 周; (c) $\sigma=500$ MPa, $N_f=1.05 \times 10^5$ 周; (d) $\sigma=550$ MPa, $N_f=3.8 \times 10^4$ 周

Fig. 5 Macroscopic morphologies of fatigue fracture of TC4 alloy specimens with impact pit flaw (a) $\sigma=300$ MPa, $N_f=9.59 \times 10^6$ cycles; (b) $\sigma=400$ MPa, $N_f=2.05 \times 10^6$ cycles; (c) $\sigma=500$ MPa, $N_f=1.05 \times 10^5$ cycles; (d) $\sigma=550$ MPa, $N_f=3.8 \times 10^4$ cycles

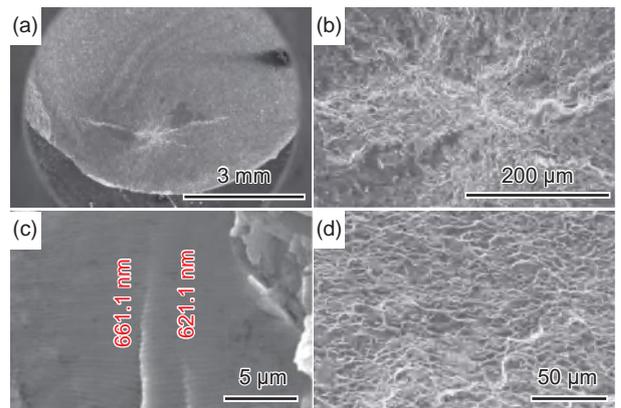


图6 低应力水平下含冲击坑缺陷TC4合金疲劳试样断口形貌($\sigma=300$ MPa, $N_f=9.59 \times 10^6$ 周) (a)疲劳裂纹源; (b)高倍率下的疲劳裂纹源区; (c)疲劳裂纹扩展区域; (d)瞬断区

Fig. 6 Morphologies of fatigue fracture of TC4 alloy specimens with impact pit flaw at low stress level ($\sigma=300$ MPa, $N_f=9.59 \times 10^6$ cycles) (a) fatigue source; (b) fatigue source at high scope; (c) fatigue crack growth area; (d) fracture area

劳失效。通过对两种缺陷断口的进一步观察，可见TC4钛合金划痕损伤疲劳断口均起源于划痕损伤处，呈线源特征。划痕缺口在试样中央环绕一周的范围内均造成了应力集中，潜在的裂纹源较多。当应力较大时，环形缺口内多个裂纹源短时间内相继萌生并随之扩展，最终形成图3(c)、(d)所示的宏观断口形貌；而当应力较小时，仅有部分位置萌生裂纹并扩展，呈现出裂纹从一侧表面起源后往另一侧扩展的断口形貌，见图3(a)、(b)。

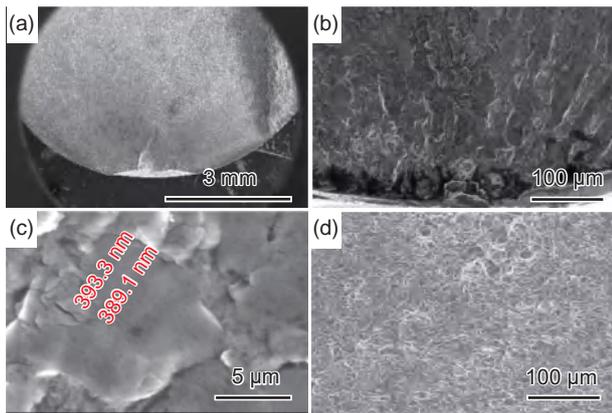


图 7 高应力水平下含冲击坑缺陷 TC4 合金疲劳试样断口形貌($\sigma=550$ MPa, $N_f=3.8\times 10^4$ 周) (a)疲劳裂纹源; (b)高倍率下的疲劳裂纹源区; (c)疲劳裂纹扩展区域; (d)瞬断区

Fig. 7 Morphologies of fatigue test fracture of TC4 alloy specimens with impact pit flaw under $\sigma=550$ MPa (a) fatigue source; (b) fatigue source at high scope; (c) fatigue crack growth area; (d) fracture area

表 3 TC4 钛合金含划痕、冲击坑缺陷疲劳试样疲劳裂纹扩展分析

Table 3 Fracture analysis results of fatigue specimens of TC4 alloy with scratch flaw and impact pit flaw

Flaw type	σ /MPa	Crack initiation position	Crack length/mm
Scratch	230	Root of scratch	6.3
	260		6.1
	350		7.2
	500		5.0
Impact pit	300	Sub surface of pit	6.1
	400		6.0
	450	Surface of pit	6.0
	600		4.0

TC4 钛合金冲击缺陷试样的疲劳测试过程中, 应力较大时, 疲劳裂纹萌生于冲击坑表面, 呈多源特征; 应力较小时, 裂纹萌生于冲击坑的次表面位置。然而对次表面裂纹源放大后并未看到明显的缺陷, 其能谱分析结果也表明该裂纹源不存在夹杂缺陷, 能谱分析结果见图 9 及表 4。Boyce 等^[13] 采用有限元方法计算了冲击缺陷的残余应力场分布, 结果表明冲击坑两侧的尖角表面和冲击坑附近次表面区域应力状态为残余拉应力。对比观察图 10 中次表面和表面的裂纹萌生位置, 含冲击坑缺陷试样疲劳裂纹均起源于冲击坑残余拉应力区域。其中应力较高时疲劳裂纹萌生于冲击坑表面位置, 而应力较低时萌生于冲击坑次表面。因此, 可见冲击

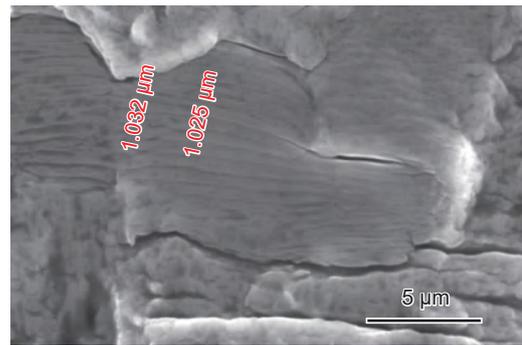


图 8 扩展后期疲劳条带特征及二次裂纹特征($\sigma=550$ MPa, $N_f=3.8\times 10^4$ 周)

Fig. 8 Features of fatigue bands and secondary cracks in the late stage of fatigue crack growth ($\sigma=550$ MPa, $N_f=3.8\times 10^4$ cycles)

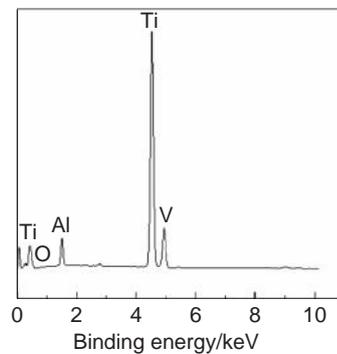


图 9 含冲击坑缺陷 TC4 钛合金试样次表面裂纹源能谱图 ($\sigma=300$ MPa, $N_f=9.59\times 10^6$ 周)

Fig. 9 EDS figure of crack source at subsurface of TC4 alloy specimen with impact pit flaw ($\sigma=300$ MPa, $N_f=9.59\times 10^6$ cycles)

表 4 含冲击坑缺陷 TC4 钛合金试样次表面裂纹源能谱分析 ($\sigma=300$ MPa, $N_f=9.59\times 10^6$ 周)

Table 4 EDS result of crack source at subsurface of TC4 alloy specimen with impact pit flaw ($\sigma=300$ MPa, $N_f=9.59\times 10^6$ cycles)

Element	Mass fraction/%
Ti	88.60
Al	5.19
V	4.41
O	1.80

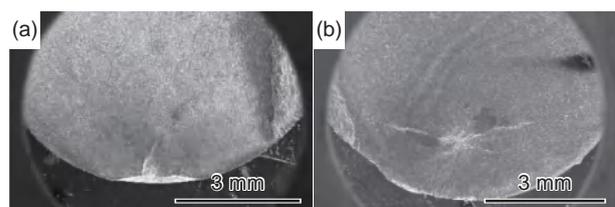


图 10 含冲击坑缺陷 TC4 钛合金试样轴向疲劳裂纹源形貌 (a)高应力水平; (b)低应力水平

Fig. 10 Fatigue fracture source zone of TC4 alloy with impact pit flaw (a) high stress level; (b) low stress level

坑造成的应力集中和拉向残余应力的叠加作用是造成疲劳失效的主要原因。

3 结论

(1)采用缺陷影响系数 K_{flaw} 评估不同缺陷对 TC4 钛合金疲劳性能的影响。结果表明,缺陷显著降低了 TC4 钛合金的疲劳极限,在相同缺陷深度条件下,划痕缺陷的缺陷影响系数 K_{flaw} 值为 2.29,显著高于冲击坑缺陷的 K_{flaw} 值 1.75;划痕缺陷应力集中大、潜在的裂纹源多,造成了疲劳性能的显著下降。

(2)选取 TC4 钛合金典型试样断口分析了划痕、冲击坑缺陷疲劳裂纹萌生和扩展规律。结果表明,划痕缺陷裂纹萌生于划痕根部的高应力区域,随着实验应力的增加裂纹源数量不断增加,呈现多源特征;冲击坑缺陷试样疲劳裂纹萌生于冲击坑附近,高应力条件下裂纹呈多源特征,裂纹源位于冲击坑表面区域;低应力条件下裂纹呈单源特征,在冲击坑残余应力作用下裂纹萌生于冲击坑次表面的残余拉应力位置。

参考文献:

- [1] 丁文强. 直升机传动系统发展概述 [J]. 航空动力, 2018(3): 65.
(DING W Q. Helicopter transmission system overview[J]. Aerospace Power, 2018(3): 65.
- [2] 潘光奇, 朱勇. 直升机传动系统现状和发展综述 [J]. 舰船电子工程, 2009, 29(11): 33-36.
PAN G Q, ZHU Y. Present situation & development summarization of the helicopter transmission system[J]. Ship Electronic Engineering, 2009, 29(11): 33-36.
- [3] 顾文标, 喻澹鉴, 邹静, 等. 直升机金属结构缺陷容限验证技术研究 [J]. 直升机技术, 2013(1): 20-25.
GU W B, YU J J, ZOU J, et al. The study on flaw tolerance substantiation of helicopter metallic structure[J]. Helicopter Technique, 2013(1): 20-25.
- [4] LAZZERI L, MARIANI U. Application of damage tolerance principles to the design of helicopters[J]. International Journal of Fatigue, 2009, 31(6): 1039-1045
- [5] 康丽霞, 曹义华, 宁向荣. 直升机传动系统疲劳定寿技术 [J]. 航空动力学报, 2011, 26(6): 1431-1435.
KANG L X, CAO Y H, NING X R. Fatigue evaluation of helicopter transmission system[J]. Journal of Aerospace Power, 2011, 26(6): 1431-1435.
- [6] 金平, 陈跃良, 段成美. 直升机动部件定寿技术研究 [J]. 航空学报, 2002, 23(3): 255-258.
JIN P, CHEN Y L, DUAN C M. Research about life-deciding technology on helicopters[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2002, 23(3): 255-258.
- [7] 柳文林, 穆志韬, 段成美. 直升机动部件寿命管理的损伤容限方法 [J]. 中国工程科学, 2005, 7(2): 80-84.
LIU W L, MU Z T, DUAN C M. Damage tolerance approach in life management of helicopter dynamic components[J]. Engineering Science, 2005, 7(2): 80-84.
- [8] 孔焕平, 姜涛, 刘昌奎, 等. 多轴复杂应力形式下 TB6 高强钛合金耳片的微动疲劳断裂研究 [J]. 材料导报, 2020, 34(7): 14134-14139.
KONG H P, JIANG T, LIU C K, et al. Study on fretting fatigue fracture of TB6 high strength titanium alloy lug-sunder multiaxial complex stress[J]. Materials Reports, 2020, 34(7): 14134-14139.
- [9] 胡本润, 马少俊, 童第华, 等. 7050 铝合金锻件缺陷容限值试验方法研究 [J]. 航空材料学报, 2015, 35(1): 82-86.
HU B R, MA S J, TONG D H, et al. Test methods for determining flaw tolerance value of 7050 aluminum alloy forging[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2015, 35(1): 82-86.
- [10] 高雅, 喻澹鉴. 直升机金属结构缺陷深度统计分析 [J]. 直升机技术, 2018(1): 55-59.
GAO Y, YU J J. Statistical analysis on flaw depth of helicopter metallic structure[J]. Helicopter Technique, 2018(1): 55-59.
- [11] 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): 44-45.
ZHU Z S. Recent research and development of titanium alloys for aviation application in China[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(4): 44-45.
- [12] 刘晓丰, 田雅馨, 邹静, 等. 直升机关键金属 TB6 钛合金的划伤、冲击缺陷容限性能 [J]. 科学技术与工程, 2019, 19(29): 359-354
LIU X F, TIAN X Y, ZOU J, et al. The influence of impact or scratch flaw on the fatigue performance of TB6 used in helicopter[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(29): 359-354
- [13] BOYCE B L, CHEN X, HUTCHINSON J W, et al. The residual stress state due to a spherical hard-body impact [J]. Mechanics of Materials, 2001, 33(8): 441-454.
- [14] PETERS J O, RITCHIE R O. Foreign object damage and high-cycle fatigue: role of micro-structure in Ti-6Al-4V [J]. International Journal of Fatigue, 2001, 23: 413-421.
- [15] BOYCE B L, CHEN X, PETERS J O, et al. Mechanical relaxation of localized residual stresses associated with foreign object damage[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 349(1/2): 48-58.
- [16] ZHAN Z, HU W, SHEN F, et al. Fatigue life calculation

- for a specimen with an impact pit considering impact damage, residual stress relaxation and elastic-plastic fatigue damage[J]. *International Journal of Fatigue*, 2017, 96: 208-223.
- [17] 施晓萌, 张钧贺, 丁振东, 等. 钛合金外物损伤下的显微组织及绝热剪切带 [J]. *金属热处理*, 2019, 44(8): 221-228.
- SHI X M, ZHANG J H, DING Z D, et al. Microstructure and ASB of TC4 titanium alloy under foreign object damage[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2019, 44(8): 221-228.
- [18] 高镇同, 熊峻江. 疲劳可靠性 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2002.
- GAO Z T, XIONG J J. *Fatigue reliability*[M]. Beijing: Beihang University Press, 2002.
- [19] 许巍, 陈新, 李旭东, 等. 发动机材料高周疲劳 $P-S-N$ 曲线优化处理方法 [J]. *航空材料学报*, 2020, 40(5): 96-103.
- XU W, CHEN X, LI X D, et al. Optimized processing method of $P-S-N$ curves for high cycle fatigue of aero-engine materials[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2020, 40(5): 96-103.

收稿日期: 2023-11-08; 修订日期: 2024-02-07

基金项目: 国家科技重大专项(J2019-VIII-0002-0163); 军工院所稳定支持项目(KZ0C231713)

通讯作者: 许巍(1983—), 男, 博士, 研究员, 研究领域为金属材料的疲劳与断裂, 联系地址: 中国航发北京航空材料研究院(100095), E-mail: wxu621@163.com; 何玉怀(1973—), 男, 硕士, 研究员, 研究领域为金属材料的疲劳与断裂, 联系地址: 中国航发北京航空材料研究院(100095), E-mail: heyuhuai@163.com

(责任编辑: 王俊丽)

引用格式: 王欢, 辛社伟, 郭萍, 等. 一种高强钛合金疲劳裂纹扩展行为[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 176-183.

WANG Huan, XIN Shewei, GUO Ping, et al. Fatigue crack propagation behavior of high strength titanium alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 176-183.

一种高强钛合金疲劳裂纹扩展行为

王欢, 辛社伟, 郭萍, 强菲, 张磊, 乔忠立, 赵永庆*

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 高强 Ti-5Al-3Mo-3V-2Zr-2Cr-1Nb-1Fe(Ti-5321)合金是顺应我国新一代飞机对高性能钛合金的需求设计而开发的一种新型高强损伤容限型钛合金。以 Ti-5321 合金为研究对象, 构造等轴组织(EM)、网篮组织(BW)和细网篮组织(F-BW)三种典型组织, 研究拉伸及疲劳裂纹扩展行为, 利用光学显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)观察组织和断口, 揭示高强钛合金 Paris 及失稳扩展区的疲劳裂纹扩展机制。结果表明: 三种组织试样的抗拉强度均在 1200 MPa 以上, 且整个裂纹扩展阶段均表现出优异的疲劳裂纹扩展抗力; 细网篮组织疲劳裂纹扩展抗力最高, 等轴组织疲劳裂纹扩展抗力最低; Paris 区及失稳扩展区疲劳裂纹主要以穿过初生 α 相和沿着初生 α 相两种方式进行扩展, 裂纹扩展方式与 α 相的晶体学取向密切相关, 裂纹倾向于穿过有利于 $(\bar{1}011)\langle 12\bar{1}0\rangle$ 锥滑移的 α 丛域, 绕过有利于 $(10\bar{1}0)\langle 12\bar{1}0\rangle$ 柱滑移的 α 丛域。

关键词: Ti-5321 合金; 细网篮组织; 断口形貌; 疲劳裂纹扩展机制

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000154

中图分类号: TG146.2^{†3}

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0176-08

Fatigue crack propagation behavior of high strength titanium alloy

WANG Huan, XIN Shewei, GUO Ping, QIANG Fei, ZHANG Lei, QIAO Zhongli, ZHAO Yongqing*

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: High strength Ti-5Al-3Mo-3V-2Zr-2Cr-1Nb-1Fe(Ti-5321) alloy is a new type of high strength tolerance titanium alloy designed and developed to meet the demand of high performance titanium alloy for new generation aircraft in China. Ti-5321 alloy with equiaxed microstructure(EM), basket-weave microstructure(BW) and fine basket-weave microstructure(F-BW) was obtained by forging and heat treatment, and the tensile properties and fatigue crack growth behavior were studied. Fatigue crack propagation mechanisms in Paris and unstable propagation regimes were revealed by analyzing the microstructures and fracture morphology using optical microscopy(OM) and scanning electron microscopy(SEM). The results show that the samples with EM, BW and F-BW exhibit the excellent fatigue crack propagation resistance with the tensile strength of 1200 MPa. The sample with F-BW presents the highest fatigue crack propagation resistance in Paris and rapid growth regimes, while the sample with EM presents the lowest fatigue crack propagation resistance. In F-BW, the crack mainly propagates through and along α phase. Crack tends to propagate across colony oriented for $(\bar{1}011)\langle 12\bar{1}0\rangle$ pyramidal slip and propagates along colony oriented for $(10\bar{1}0)\langle 12\bar{1}0\rangle$ prismatic planes.

Key words: Ti-5321 alloy; fine basket-weave microstructure; fracture morphology; fatigue crack growth mechanism

钛合金因具有较好的综合力学性能、耐腐蚀以及易加工等优良性能, 在航空领域应用广泛^[1]。高强钛合金因具有高的强度、良好的疲劳性能等优异

的综合性能, 常用于制备航空结构零部件^[2]。

目前国内外典型损伤容限型钛合金有 Ti-6Al-4V ELI、Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.2Si(Ti-622-22S)

和 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Cr-Nb(TC21) 等。Ti-6Al-4V ELI 为典型的 900 MPa 强度级别损伤容限型钛合金; Ti-622-22S 为典型的 1000 MPa 强度级别损伤容限型钛合金; TC21 为典型的 1100 MPa 强度级别损伤容限型钛合金^[3]。随着新一代飞机对合金性能的要求越来越高, 开发 1200 MPa 级别的损伤容限型钛合金是结构用钛合金的重要发展方向。

西北有色金属研究院以自主开发的高强合金 Ti-1300 和 TC21 为原型基础合金, 设计了一种新型高强钛合金 Ti-5321(Ti-5Al-3Mo-3V-2Zr-2Cr-1Nb-1Fe)^[4]。国内学者对 Ti-5321 合金已经进行了初步的探索和研究。周伟等^[5-6]研究了 Ti-5321 合金片层组织的热变形行为。Wu 等^[7-8]采用非等温转变法对 Ti-5321 合金双态及等轴 β 组织在连续升温过程中的组织演变规律及晶体学特性进行了研究。Ren 等^[9]通过改变热处理工艺参数, 研究 α 相对 Ti-5321 合金组织与断裂方式的影响。Song 等^[10]探索了深冷热处理工艺对 Ti-5321 合金的组织及性能的影响。本课题组^[11-15]通过不同热机械加工工艺构造了几种典型组织形态, 研究合金热机械加工-组织-性能关系及准静态加载条件下的裂纹扩展机制。这些研究主要集中在相变机理及组织-力学性能关系等方面, 为进一步改进工艺、优化合金性能提供了一定的参考。然而, 目前还缺乏针对该损伤容限型合金疲劳裂纹扩展行为的系统性研究, 导致该合金的工程结构可靠性设计的相关理论基础不够完善。作为损伤容限性能的重要指标, 疲劳裂纹扩展速率反映了已损伤材料的疲劳性能。影响疲劳裂纹扩展行为的因素大致可归为内因和外因^[16]。内因主要包括裂纹尖端塑性区的大小、塑性变形以及塑性区的应变分布等, 通常是在裂纹尖端或裂纹前端起作用^[17]。外因包括裂纹偏转、裂纹桥接等, 其主要通过改变裂纹尖端有效应力场强度因子, 从而影响裂纹扩展速率, 通常在裂纹后端起作用^[18]。无论是内因还是裂纹偏转等外因都与材料的显微组织特征密切相关。因此, 研究合金疲劳裂纹扩展行为的显微组织控制因素、揭示合金不同扩展阶段裂纹扩展机理、为材料的损伤容限设计提供理论依据, 成为目前需要解决的关键问题。

本工作以 Ti-5321 合金作为研究对象, 通过改变锻造及热处理工艺, 构造出抗拉强度大于 1200 MPa、伸长率大于 12% 的典型组织形貌, 测试几种典型组织模式下 Paris 区及失稳扩展区的疲劳裂纹扩展速率, 选取性能匹配最好的组织模式, 通过表征该样品的裂纹扩展路径及断口形貌, 揭示 Ti-5321 合

金高强高耐损伤组织模式在 Paris 区及失稳扩展区的疲劳裂纹扩展机制。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

原材料为西北有色金属研究院制备的 Ti-5Al-3Mo-3V-2Zr-2Cr-1Nb-1Fe(Ti-5321) 合金。该合金 Mo 当量为 11.5, 属于近 β 钛合金, 合金相变点为 $(860\pm 5)^\circ\text{C}$ ^[4]。通过真空自耗电弧炉熔炼出 300 kg 铸锭, 对其多处取样进行合金成分检测, 测得的成分结果如表 1 所示。合金铸锭首先在 β 单相区进行多次开坯、自由锻造加工成棒材, 使原始组织充分破碎, 改锻在 $\alpha+\beta$ 相区进行, 采用反复墩拔以破碎粗大的铸态组织, 获得 $\phi 120\text{ mm}$ 棒材。

表 1 Ti-5321 合金化学成分 (质量分数/%)
Table 1 Chemical composition of Ti-5321 alloy
(mass fraction/%)

Al	Mo	V	Zr	Cr	Nb	Fe	O	Ti
5.05	2.93	2.95	2.03	2.03	1.23	1.03	0.064	Bal

对经开坯及改锻之后的锻件进行不同工艺的终锻及热处理。终锻是在西北有色金属研究院锻造厂的 3 吨自由锻锤上进行。选取 810°C ($T_\beta-50^\circ\text{C}$)、 870°C ($T_\beta+10^\circ\text{C}$) 和 890°C ($T_\beta+30^\circ\text{C}$) 三个终锻温度, 分别称为常规锻、准 β 锻及 β 锻。锻造过程均进行三墩三拔, 常规锻和准 β 锻采用锻后空冷的冷却方式, β 锻采用锻后水冷的冷却方式。锻后进行 AC 两相区固溶时效 ($800^\circ\text{C}/1.5\text{ h}$ 、AC+ $580^\circ\text{C}/6\text{ h}$) 的热处理工艺对组织进行调整。

1.2 实验方法

室温拉伸测试在 Instron1195 万能电子试验机上进行。试样尺寸及测试标准按照 GB/T 228.1—2021《金属材料室温拉伸试验方法》进行。每组测试三个拉伸试样, 测定试样的抗拉强度(UTS)、屈服强度(YS), 伸长率(EI)和断面收缩率(RA)。拉伸试样尺寸如图 1 所示。

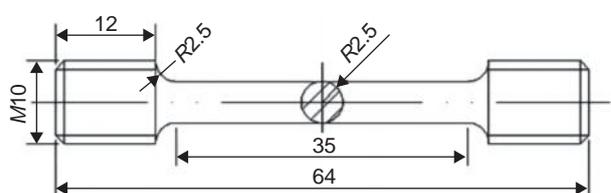


图 1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 Dimension of tensile specimen

疲劳裂纹扩展速率实验参照 GB/T 6398—2000 《金属材料疲劳裂纹扩展速率试验方法》标准,在 MTS Landmark Servo Hydraulic Test System(液压伺服实验系统)上进行,采用标准 CT 试样,具体尺寸如图 2 所示。疲劳裂纹扩展测试试样为 L-R 方向。在 MTS 370.10 低周疲劳试验机以应力比 $R=0.1$ 预制 2~3 mm 长度的疲劳裂纹,然后再进行疲劳裂纹扩展速率测试。疲劳裂纹扩展速率测试为增 ΔK 实验,应力比 R 为 0.1,疲劳裂纹长度 a ,相应的循环周次 N ,载荷值 P 等相关参数由 COD 规及计算机系统自动采集。

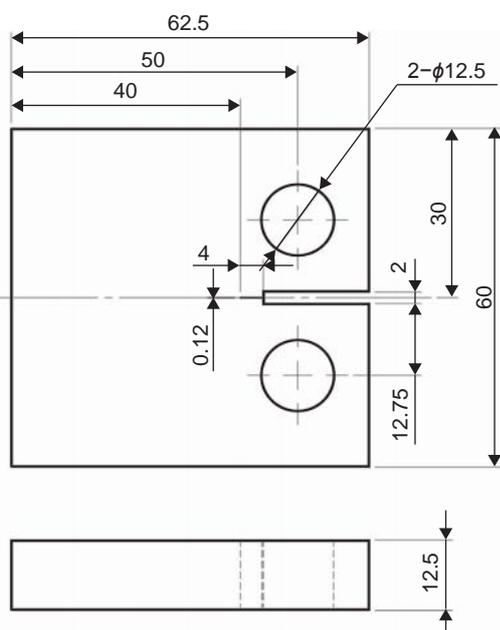


图 2 疲劳裂纹扩展的紧凑拉伸试样

Fig. 2 Compact tension specimen for fatigue crack growth

采用 OLYMPUS PMG3 光学显微镜 (OM) 和 JMS-6460 型扫描电镜 (SEM) 观察组织形貌变化特征。通过 JMS-6460 型扫描电镜对疲劳裂纹扩展试样进行裂纹扩展路径和断口形貌的观察和分析。

通过 EBSD 分析其取向信息,再和所有可能产生的滑移系进行对比,最终得到裂纹面的晶体学信息。塑性变形过程中, α 相滑移面的施密特因子可由式(1)获得:

$$\mu = |(\mathbf{F}_{\text{crystal}} \cdot \mathbf{P}) \times (\mathbf{F}_{\text{crystal}} \cdot \mathbf{D})| \quad (1)$$

式中: μ 是施密特因子; \mathbf{P} 是滑移面法线在三轴正交晶体坐标系中的单位向量; \mathbf{D} 是滑移方向在三轴正交晶体坐标系中的单位向量; $\mathbf{F}_{\text{crystal}}$ 是应力在三轴正交晶体坐标系中的单位方向向量。

裂纹在多晶体扩展的过程中,需要相邻两个晶粒之间进行协调变形。为了衡量相邻晶粒之间的协调变形能力,提出了几何协调因子 (geometrical

compatibility factor, m) 这一概念。几何协调因子 m 的取值在 0 到 1 之间, m 值越高,相邻晶粒之间的协调变形能力越强。 m 值可以由式(2)计算得到:

$$m = \cos \alpha \cdot \cos \beta \quad (2)$$

式中: α 为相邻晶粒中激发滑移系的滑移面法向的夹角; β 为相邻晶粒中激发滑移系的滑移方向的夹角。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 3 为 Ti-5321 合金经过不同锻造及热处理工艺处理后的显微组织形貌图。图 3(a) 为经过 810 °C 锻造及固溶时效处理后的等轴组织 (EM) 形貌图,可以看出,初生等轴 α 相球化良好,且分布均匀,直径约为 2 μm ,体积分数为 34.5%。图 3(b) 为经过 870 °C 锻造及固溶时效处理后的网篮组织 (BW) 形貌图,可以看出,该组织主要是由交错分布的网篮状的初生条状 α 构成,初生条状 α 长宽比约为 11.5,平均宽度为 1.5 μm 左右。图 3(c) 为经过 890 °C 锻造及固溶时效处理后获得的细网篮组织 (F-BW) 低倍形貌图。该组织由拔长的 β 晶粒、不连续的晶界 α 、丛域结构及网篮结构的晶内 α 构成。 β 晶粒尺寸很不均匀,大小在 100~600 μm 范围不等。 β 晶界比较模糊,不易分辨。晶界 α 是一种典型的项链结构,宽度大约为 1.5 μm 。在拉长的 β 晶粒内部存在很多细小的 α 片,晶内 α 片长宽比约为 5.2,平均宽度为 1 μm 左右,如图 3(d) 所示。由于 α 相在 β 晶界处优先形核,晶界 α 相的厚度比晶内 α 相更厚。另外, α 片层的平均宽度和长宽比均比前面所述的网篮组织小。这可能与锻造后的水淬冷却方式有关。锻后水冷具有形变热处理的作用,可提高过冷度,增加结晶核心,得到混乱交织的细小条状 α 相^[19]。

2.2 力学性能

表 2 为 Ti-5321 合金经过不同热机械加工工艺处理后的拉伸性能。抗拉强度在 1206~1285 MPa 范围内波动,屈服强度在 1173~1225 MPa 之间,伸长率在 12%~16% 范围之内。

β 锻造获得的细网篮组织的强度和塑性较其他两种组织差,这与锻造温度过高有关。当锻造温度高于相变点 30 °C,锻造时会沿原始 β 晶界缺陷处析出大量晶界 α 相。塑性变形过程中,滑移容易在晶界 α 相与 β 转变基体的界面处进行,出现沿晶断裂的倾向^[20],降低合金的强度和塑性,但该细网篮

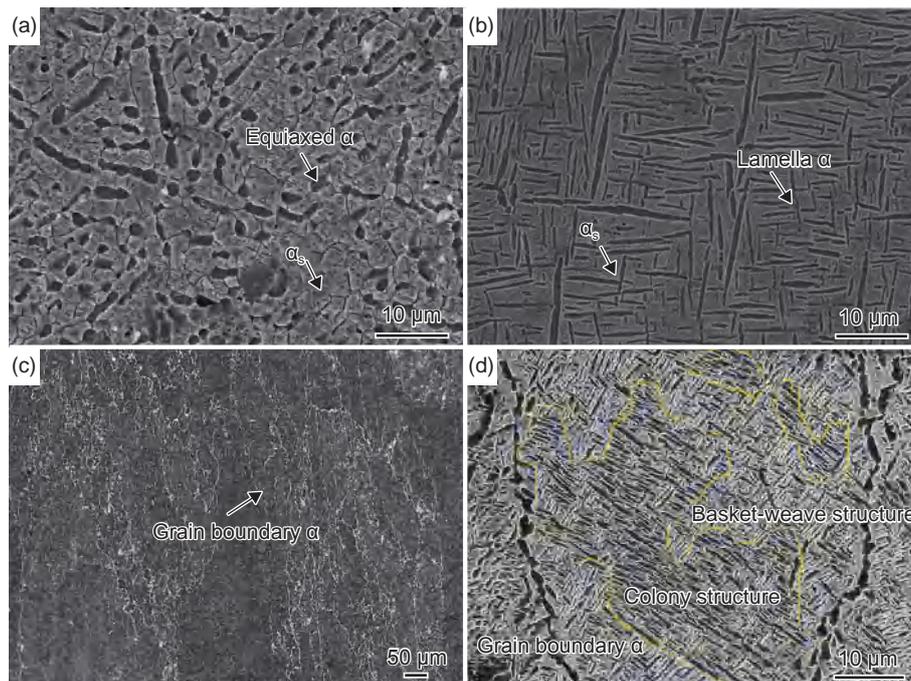


图 3 不同温度锻造及固溶时效处理后 Ti-5321 合金典型显微组织形貌 (a)810 °C 处理后等轴组织(EM); (b)870 °C 处理后网篮组织(BW); (c), (d)890 °C 处理后细网篮组织(F-BW)

Fig. 3 Typical microstructure morphologies in Ti-5321 alloy obtained by forging and heat treatment at different temperatures (a)equiaxed microstructure(EM) obtained at 810 °C; (b)basket-weave microstructure(BW) obtained at 870 °C; (c), (d)fine basket-weave microstructure(F-BW) obtained at 890 °C

表 2 Ti-5321 合金拉伸性能
Table 2 Tensile properties of Ti-5321 alloy

Microstructure	YS/MPa	UTS/MPa	El/%	RA/%
EM	1225 ±10	1285±19	16±2	51±3
BW	1210±13	1248±16	12±1	48±1
F-BW	1173±12	1206±15	12±2	42±4

组织试样的抗拉强度仍然保持在 1200 MPa 以上,这与锻后冷却方式有关。锻后水冷可以抑制次生 α 相的析出和长大,在后续的固溶时效处理后片层更为细密,弥散强化效果更强,因此 β 锻造后采用水冷工艺和两相区的固溶时效处理合金仍然具有较高的强度^[14]。

图 4 为 Ti-5321 合金三种组织的 Paris 区和失稳扩展区疲劳裂纹扩展速率(da/dN)随裂纹尖端区域的应力强度因子范围 ΔK 的变化曲线。疲劳加载的频率 $f=15$ Hz, 应力比 $R=0.1$ 。当应力强度因子范围 ΔK 在 $15\sim 47$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 之间时,三种组织状态的疲劳裂纹扩展处于稳态扩展阶段。随着 ΔK 的增加,三种组织状态的疲劳裂纹扩展速率持续上升,疲劳裂纹扩展处于失稳扩展阶段。疲劳裂纹扩展速率从高到低分别为 $\text{EM} > \text{BW} > \text{F-BW}$, 其中, EM 的疲劳裂纹扩展速率最高, F-BW 疲劳裂纹扩展速

率最低。

2.3 Ti-5321 合金典型组织的断裂行为

图 5 为 Ti-5321 合金三种典型组织疲劳裂纹扩展速率测试后的宏观断口和裂纹扩展路径。根据图 5 宏观断口表面形貌,该断口可分为三个区域:预制裂纹区、Paris 区和失稳扩展区。不同组织的宏观断口形貌各不相同。图 5(a-1)为等轴组织试样的宏观断口形貌,断口表面较为平整,且 Paris 区与快速扩展区有明显的差别,在 Paris 区内还可以明显地看到呈弧形的疲劳贝纹线,且贝纹线的间距随着裂纹长度的变大而变宽。疲劳贝纹线的出现

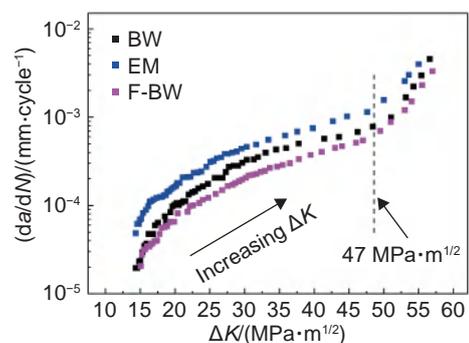


图 4 Ti-5321 合金等轴组织、网篮组织及细网篮组织疲劳裂纹扩展速率曲线

Fig. 4 Fatigue crack growth rates during increasing ΔK tests for Ti-5321 alloy with EM, BW and F-BW

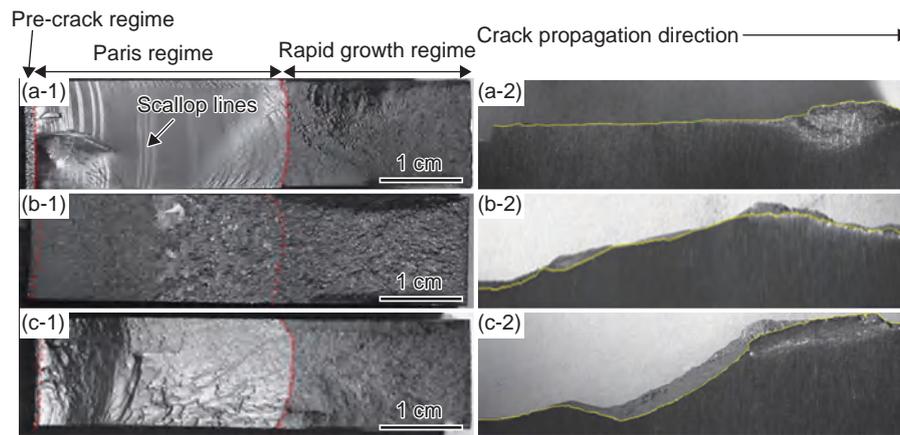


图5 Ti-5321合金三种典型组织宏观断口形貌和裂纹扩展形貌 (a)等轴组织; (b)网篮组织; (c)细网篮组织; (1)断口形貌; (2)宏观裂纹扩展形貌

Fig. 5 Macroscopic fractographs and crack geometries of Ti-5321 alloy in different microstructures (a)EM; (b)BW; (c)F-BW; (1)macroscopic fractographs; (2)crack geometries

是裂纹扩展不断改变方向的结果,与外载荷大小、方向的变化以及材料均匀性有关。图5(a-2)显示了等轴组织的裂纹扩展的宏观路径,可以看出该路径非常平直。

与等轴组织断口中的形貌不同,其余两种组织中的宏观断口中均没有发现明显的疲劳贝纹线特征。图5(b-1)、(c-1)分别显示了网篮组织和细网篮组织的宏观断口形貌,该两种网篮组织断口形貌均比较粗糙,且Paris区与失稳扩展区之间的分界比较明显,裂纹路径也更加曲折(图5(b-2)、(c-2))。从图5可以看出,F-BW试样的疲劳裂纹扩展的曲折程度最大,其次是BW试样,EM试样的疲劳裂纹扩展曲折程度最低。通过对比图4中的 da/dN 曲线可以发现,裂纹扩展路径的曲折程度与疲劳裂纹扩展抗力呈正相关。存在这一现象,归因于两方面的因素:裂纹尖端的有效驱动力以及能量角度。裂纹尖端的有效驱动力角度是指裂纹扩展路径越曲折,裂纹长度越长,在相同的远场应力下,单位长度裂纹尖端的有效驱动力越小,裂纹扩展速率越低^[21]。另一方面,曲折路径裂纹扩展单位长度所增加的表面能大于平直裂纹扩展单位长度所增加的表面能,因此,综合以上两方面因素,裂纹扩展路径越曲折,裂纹扩展抗力越强。

2.4 细网篮组织的断裂机制

结合表2中的数据及图4中的疲劳裂纹扩展速率曲线,可以看出F-BW组织试样的强度-韧性-疲劳裂纹扩展抗力性能匹配最好。为了进一步揭示Ti-5321合金在循环载荷下的疲劳裂纹扩展及断裂机制,选取性能匹配最好的F-BW组织断口试样进行 da/dN 断口及裂纹扩展路径表面形貌观察及分析,从而揭示Ti-5321合金的断裂行为及疲劳裂

纹扩展机制。

图6为Ti-5321合金细网篮组织试样不同应力强度因子 ΔK 附近的断口形貌。其中,图6(a)~(c)分别选取Paris区 ΔK 约20、30 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 及40 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 附近的疲劳断口。 ΔK 在20 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 左右时,断口主要特征是更加细小的疲劳条带和沿界面分布的二次裂纹(图6(a))。由于细网篮组织的疲劳裂纹扩展速率低,故而疲劳条带较为细小,且在该区域断口上出现比较少,但依旧可以观察到。随着裂纹尖端应力强度因子的增大,裂纹长度及裂纹扩展速率逐渐增大,二次裂纹逐渐加粗加深(图6(b))。从二次裂纹的分布来看,这些二次裂纹大多分布在网篮状 α 界面处,呈现出沿界面开裂的特征。这是因为在应力作用下,晶界本身是薄弱环节,容易形成应力集中从而产生微裂纹。随着应力强度因子的进一步提高,裂纹扩展速率进一步增加,当 ΔK 约为40 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 时,疲劳裂纹处于稳态扩展的后期,此时可以发现,疲劳条带间距进一步增加,二次裂纹更大更深(图6(c))。图6(d)是失稳扩展区的断口形貌,在此区域 ΔK 约为50 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,此时疲劳裂纹进入到失稳扩展阶段,断口形貌发生显著的变化,出现明显的静载断裂特征,表面分布了很多的韧窝及二次裂纹。

2.5 晶体学取向对裂纹扩展及影响机理

除了相的组织形貌,晶体学取向也与裂纹扩展行为紧密相关。图7为Ti-5321合金细网篮组织中裂纹与 β 晶界交互作用图。由图7(a)细网篮组织中裂纹路径的SEM图可以看出,裂纹在细网篮组织中主要是穿过原始 β 晶粒扩展。图7(b)为图(a)黄色矩形框中 β 晶粒的IPF图,对相邻晶粒间的取向差角度进行统计(图7(c)),发现裂纹穿

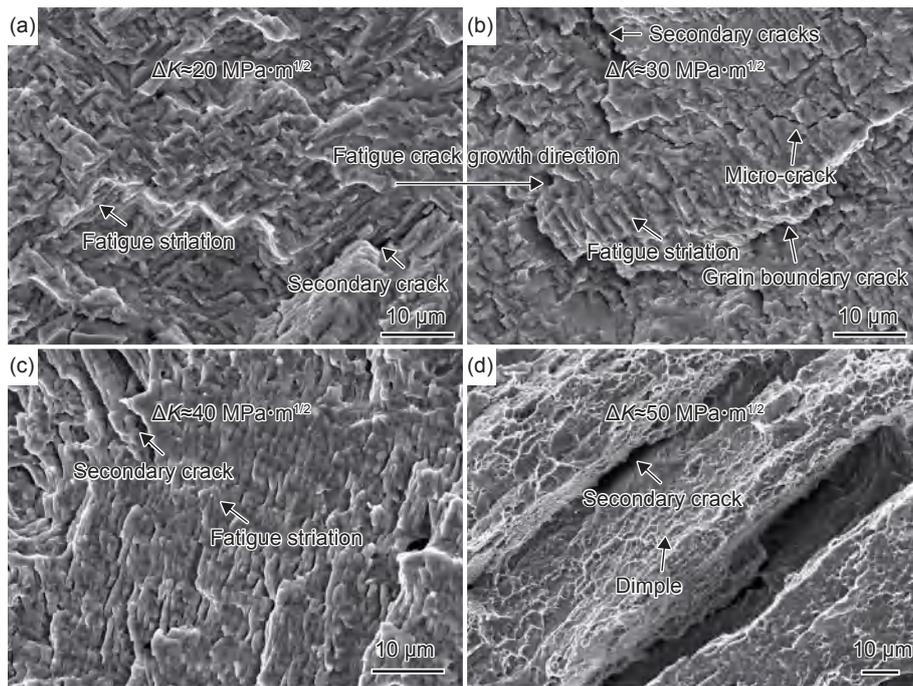


图 6 Ti-5321 合金细网篮组织不同应力强度因子 ΔK 附近的断口形貌 (a) $\Delta K \approx 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; (b) $\Delta K \approx 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; (c) $\Delta K \approx 40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; (d) $\Delta K \approx 50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

Fig. 6 Microscopic fractographs of da/dN fractured sample with F-BW in Ti-5321 alloy (a) $\Delta K \approx 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; (b) $\Delta K \approx 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; (c) $\Delta K \approx 40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; (d) $\Delta K \approx 50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

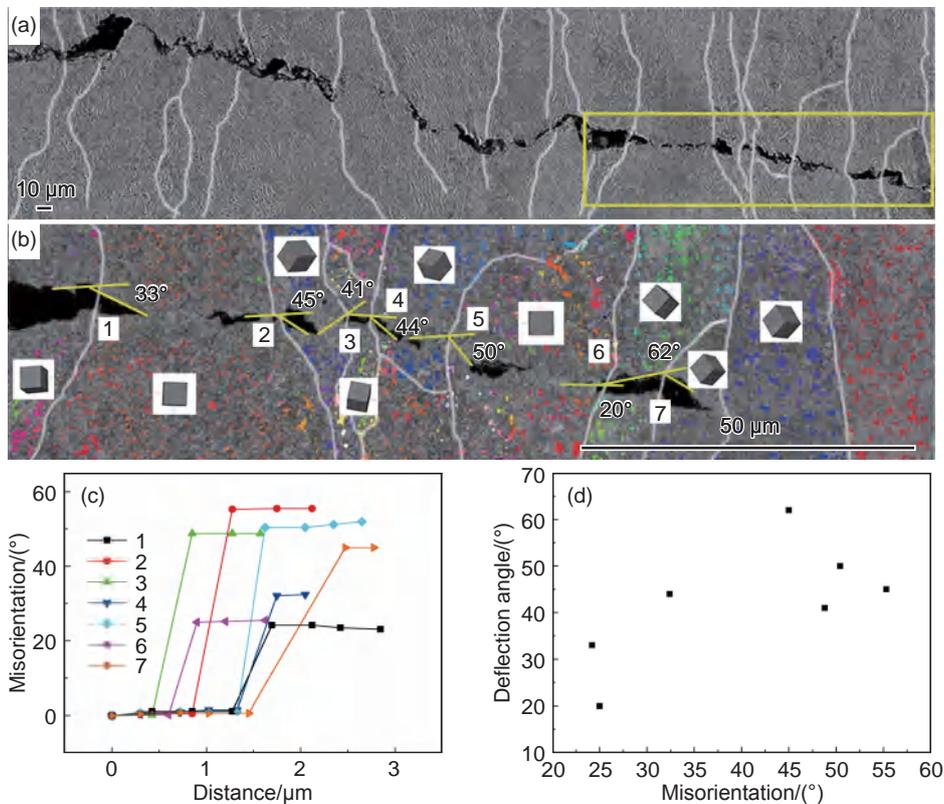


图 7 Ti-5321 合金细网篮组织中裂纹与 β 晶界交互作用图 (a) 裂纹路径的 SEM 图; (b) 图(a)中矩形部分 IPF 图; (c) 图(b)中相邻 β 晶粒间取向差角; (d) 裂纹偏转角与取向差角关系

Fig. 7 Crack path/prior β grain boundaries interaction in F-BW of Ti-5321 alloy (a) SEM of crack path; (b) IPF map of β grains for rectangle in Fig. (a); (c) misorientation angles between adjacent β grains of Fig. (b); (d) correlation between crack deflection angles and misorientation angles

β 晶粒扩展过程中的偏折角度与取向差成正相关 (图 7(d)), 即相邻晶粒间取向差越大, 裂纹偏转角度则越大。因此, 细网篮组织中相邻 β 晶粒间的大取向差一定程度上增加了裂纹偏转。

图 8 为 Ti-5321 合金细网篮组织中裂纹扩展与 α 丛域的交互作用。图 8(a)、(b) 分别为裂纹在 β 晶粒内部扩展路径 SEM 图及反极图。将图 8(a) 中所示的裂纹路径进行放大并重新绘出, 如图 8(c) 所示。可以看出, 首先裂纹穿过丛域 $\alpha_{\text{col.}(I)}$,

扩展到 $\alpha_{\text{col.}(I)}$ 与 $\alpha_{\text{col.}(II)}$ 的界面附近发生偏折, 同时可以观察到, 二次裂纹形成并继续沿着之前的方向增长。 $\alpha_{\text{col.}(I)}$ 与 $\alpha_{\text{col.}(II)}$ 之间的取向差很小, 只有 22° 。随后, 裂纹继续沿 $\alpha_{\text{col.}(II)}$ 扩展, 扩展了一定距离后改变方向, 开始垂直于片层扩展了一小段距离, 最后重新沿着 α 片层扩展, 直到遇到 $\alpha_{\text{col.}(III)}$ 。遇到 $\alpha_{\text{col.}(III)}$ 之后, 裂纹开始沿着 $\alpha_{\text{col.}(III)}$ 继续扩展, 直到再次扩展到 $\alpha_{\text{col.}(III)}$ 与 $\alpha_{\text{col.}(II)}$ 的界面附近。最后, 裂纹穿过该界面又开始沿着 $\alpha_{\text{col.}(II)}$ 方向扩展。

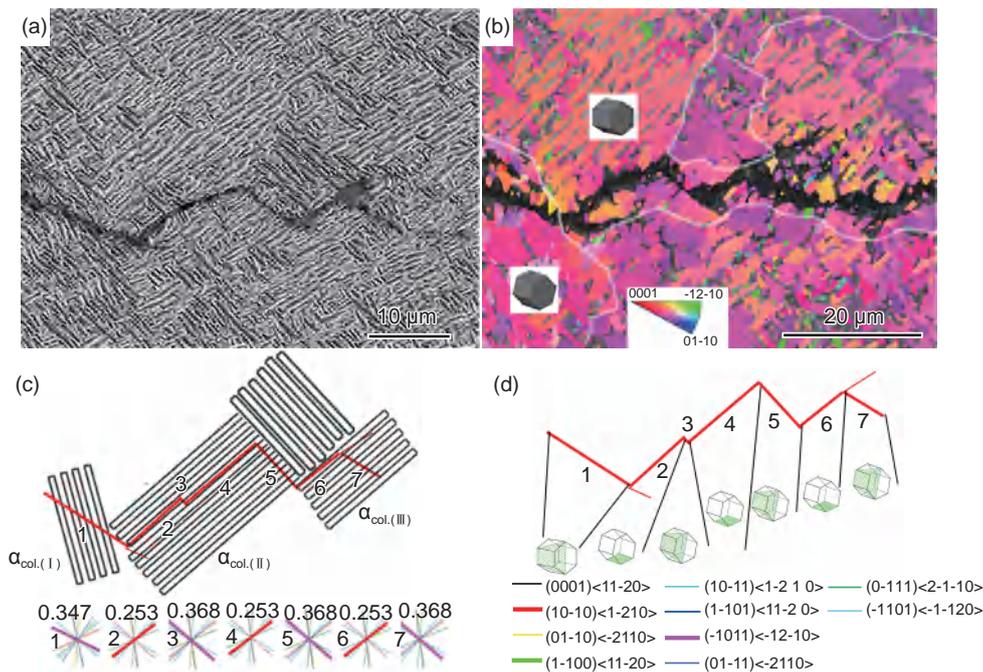


图 8 Ti-5321 合金细网篮组织中裂纹扩展与 α 丛域的交互作用 (a) 裂纹路径的 SEM 图; (b) α 相的反极图; (c) 裂纹路径与 α 丛域结构的交互作用示意图

Fig. 8 Crack path/colonies microstructure interaction in F-BW of Ti-5321 alloy (a) SEM images of crack path; (b) IPF map of α phase; (c) schematic illustration of crack path/lamellar microstructure interaction

考虑到塑性变形过程中的滑移行为, 可以发现, α 丛域中的大部分裂纹路径都平行于该晶粒某个滑移迹线, 这说明裂纹扩展是与晶体学取向密切相关的。在图 8(c) 中, 有些裂纹片段倾向于沿锥面 $(\bar{1}011)\langle 12\bar{1}0\rangle$ 扩展, 如裂纹片段 1、3、5、7。有些裂纹片段倾向于沿柱面 $(10\bar{1}0)\langle 1\bar{2}10\rangle$ 扩展, 如裂纹片段 2、4、6。对于穿晶裂纹扩展行为, 即在 $\alpha_{\text{col.}(I)}$ 中的裂纹片段 1 和在 $\alpha_{\text{col.}(II)}$ 中的裂纹片段 3, 其裂纹扩展方向都平行于 $(\bar{1}011)\langle 12\bar{1}0\rangle$ 锥面, 通过式 (1) 计算得到在 $\alpha_{\text{col.}(I)}$ 和 $\alpha_{\text{col.}(II)}$ 中, $(\bar{1}011)\langle 12\bar{1}0\rangle$ 锥面的施密特因子分别为 0.347 和 0.368, 这满足了施密特因子最大的滑移传递定律。对于沿晶扩展行为, 例如在 $\alpha_{\text{col.}(II)}$ 中裂纹片段 2、4、6, $(10\bar{1}0)\langle 1\bar{2}10\rangle$ 柱面的施密特因子仅仅为 0.253, 施密特因子并不高, 通过式 (2), 可以计算 $\alpha_{\text{col.}(II)}$ 中,

$(10\bar{1}0)\langle 1\bar{2}10\rangle$ 柱面和 $(\bar{1}011)\langle 12\bar{1}0\rangle$ 锥面之间的几何协调因子为 0.878, 这表明尽管 $(10\bar{1}0)\langle 1\bar{2}10\rangle$ 柱面的施密特因子较低, 但是两个滑移面间的排列良好, 即位错很容易从 $(\bar{1}011)\langle 12\bar{1}0\rangle$ 锥体滑移传递到 $(10\bar{1}0)\langle 1\bar{2}10\rangle$ 柱体滑移。因此, 滑移行为不仅取决于施密特因子的高低, 还取决于相邻滑移面间的几何协调因子。

3 结论

(1) Ti-5321 合金等轴组织、网篮组织及细网篮组织试样均表现出优异的强-塑性匹配, 抗拉强度大于 1200 MPa, 伸长率大于 12%。

(1) 在 Paris 区及失稳扩展区, 疲劳裂纹扩展抗力从高到低分别为 F-BW > BW > EM, F-BW 疲劳

裂纹扩展抗力最高。

(2) 裂纹扩展方式与 α 相的晶体学取向密切相关。在细网篮组织中, 裂纹倾向于穿过有利于 $(\bar{1}011)\langle 12\bar{1}0\rangle$ 锥滑移的 α 丛域, 绕过有利于 $(10\bar{1}0)\langle 1\bar{2}10\rangle$ 柱滑移的 α 丛域。

参考文献:

- [1] BANERJEE D, WILLIAMS J. Perspective on titanium science and technology[J]. *Acta Materials*, 2013, 61(3): 844-879.
- [2] 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.
- [3] 赵永庆, 曲恒磊, 冯亮, 等. 高强高韧损伤容限型钛合金 TC21 研制[J]. *钛工业进展*, 2004, 21(1): 22-24.
ZHAO Y Q, QU H L, FENG L, et al. Research on high strength, high toughness and high damage-tolerant titanium alloy-TC21[J]. *Titanium Industry Progress*, 2004, 21(1): 22-24.
- [4] 赵永庆, 马朝利, 常辉, 等. 1200 MPa 级新型高强韧钛合金[J]. *中国材料进展*, 2016, 35(12): 914-918.
ZHAO Y Q, MA C L, CHANG H, et al. New high strength and high toughness titanium alloy with 1200 MPa[J]. *Materials China*, 2016, 35(12): 914-918.
- [5] 周伟, 赵永庆, 辛社伟, 等. Ti5321 钛合金 BASCA 处理不同冷却速度下的片层形态和性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(7): 2314-2381.
ZHOU W, ZHAO Y Q, XIN S W, et al. Lamellar features and mechanical properties of Ti5321 alloy at different cooling rates of BASCA treatment[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(7): 2314-2381.
- [6] 周伟, 赵永庆, 辛社伟, 等. 新型 Ti5321 合金片层组织的热变形行为[J]. *钛工业进展*, 2018, 35(5): 25-28.
ZHOU W, ZHAO Y Q, XIN S W, et al. Hot deformation behavior in Ti5321 alloy with coarse lamellar microstructure[J]. *Titanium Industry Progress*, 2018, 35(5): 25-28.
- [7] WU C, ZHAO Y Q, HUANG S X, et al. Effect of cooling rate on α variant selection and microstructure evolution in a near β Ti-5Al-3Mo-3V-2Cr-2Zr-1Nb-1Fe alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 841: 155728.
- [8] WU C, ZHAO Q Y, ZHAO Y Q, et al. New insight in the development of α phase during continuously heating in a β -quenched Ti-5321 alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 103: 29-33.
- [9] REN L, XIAO W L, CHANG H, et al. Microstructural tailoring and mechanical properties of a multialloyed near β titanium alloy Ti-5321 with various heat treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 711: 553-561.
- [10] SONG B, XIAO W L, WANG J S, et al. Effects of cryogenic treatments on phase transformations, microstructure and mechanical properties of near β Ti alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 879: 160495.
- [11] WANG H, ZHAO Q Y, XIN S W, et al. Microstructural morphology effects on fracture toughness and crack growth behaviors in a high strength titanium alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 821: 141626.
- [12] WANG H, XIN S W, ZHAO Y Q, et al. Plane strain fracture behavior of a new high strength Ti-5Al-3Mo-3V-2Zr-2Cr-1Nb-1Fe alloy during heat treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 797: 140080.
- [13] WANG H, ZHAO Y Q, ZHAO Q Y, et al. Microstructure evolution and fracture behavior of Ti-5Al-3Mo-3V-2Zr-2Cr-1Nb-1Fe alloy during BASCA heat treatments[J]. *Materials Characterization*, 2021, 174: 11075.
- [14] WANG H, XIN S W, ZHAO Y Q, et al. Forging-microstructure-tensile properties correlation in a new near β high strength titanium alloy[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(8): 2109-2117.
- [15] 王欢, 赵永庆, 辛社伟, 等. 高强韧钛合金热加工技术与显微组织[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(4): 56-63.
WANG H, ZHAO Y Q, XIN S W, et al. Review thermo-mechanical processing and microstructure of high strength-toughness titanium alloy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(4): 56-63.
- [16] MEYERS M A, CHAWLA K K. Mechanical behavior of materials[J]. *Materials Today*, 2005, 8(2): 83-85.
- [17] LAUNEY M E, RITCHIE R O. On the fracture toughness of advanced materials[J]. *Advance Materials*, 2009, 21(20): 2103-2110.
- [18] SADANANDA K, VASUDEVAN A K. Fatigue crack growth behavior of titanium alloys[J]. *International Journal of Fatigue*, 2005, 27(10/12): 1255-1266.
- [19] LÜTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium [M]. Berlin: Springer, 2007: 182-185.
- [20] SAUER C, LÜTJERING G. Influence of α layers at β grain boundaries on mechanical properties of Ti-alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 319: 393-397.
- [21] SURESH S W. 材料的疲劳 [M]. 王中光, 译. 第 2 版. 北京: 国防工业出版社, 1999: 502.

收稿日期: 2023-08-17; 修订日期: 2024-02-27

基金项目: 国家科技部重点研发项目(2022YFB3705601); 陕西省博士后科研项目(2023BSHGZZHQYXMZZ30)

通讯作者: 赵永庆(1966—), 男, 教授, 主要从事方向为钛合金制备工艺技术及组织结构研究, 联系地址: 陕西省西安市西北有色金属研究院(710016), E-mail: trc@c-nin.com

(责任编辑: 王俊丽)

引用格式: 秦艳利, 贾煜琦, 张昊, 等. 热处理对激光粉末床熔融 AlSi10Mg 合金热物理性能的影响[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 184-191.

QIN Yanli, JIA Yuqi, ZHANG Hao, et al. Effect of heat treatment on thermophysical properties of laser powder bed fusion formed AlSi10Mg alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 184-191.

热处理对激光粉末床熔融 AlSi10Mg 合金 热物理性能的影响

秦艳利^{1*}, 贾煜琦¹, 张昊^{2*}, 倪丁瑞², 肖伯律², 马宗义²

(1. 沈阳理工大学理学院, 沈阳 110158; 2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 采用激光粉末床熔融(laser powder bed fusion, LPBF)法成功制备 AlSi10Mg 合金样品, 研究 130 °C/4 h 时效处理、236 °C/10 h 退火处理和 540 °C/1 h 固溶处理三种热处理工艺对 AlSi10Mg 合金样品的微观组织的影响, 以及热处理后 AlSi10Mg 合金在室温~400 °C 的温度范围内热膨胀系数和热导率演变规律。结果表明: 时效处理后铝基体中析出球状的 Si 颗粒, 仍然保留完整的网状共晶硅组织; 退火后, 网状共晶硅完全消失, 球化 Si 颗粒均匀分布在基体中; 固溶处理后出现大的块状 Si 颗粒, 尺寸在 1~3 μm; 经过热处理之后 AlSi10Mg 合金的热物理性能均优于打印态。退火处理后的合金样品在室温到 400 °C 的热膨胀系数为 $1.64 \times 10^{-5} \sim 2.1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 平均热导率为 $179.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 性能优于时效处理和固溶处理。

关键词: AlSi10Mg; 激光粉末床熔融; 热处理; 微观结构; 热物理性能

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000174

中图分类号: 0436

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0184-08

Effect of heat treatment on thermophysical properties of laser powder bed fusion formed AlSi10Mg alloy

QIN Yanli^{1*}, JIA Yuqi¹, ZHANG Hao^{2*}, NI Dingrui², XIAO Bolyu², MA Zongyi²

(1. College of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110158, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The AlSi10Mg alloy samples were successfully prepared by laser powder bed fusion(LPBF). The effects of three kinds of heat treatment process, namely 130 °C/4 h aging treatment, 236 °C/10 h annealing treatment, and 540 °C/1 h solid solution treatment on the microstructure of the AlSi10Mg samples were investigated. After heat treatment, the evolution of coefficient of thermal expansion(CTE) and thermal conductivity of the AlSi10Mg alloy in the temperature range from room temperature to 400 °C was examined. The results show that spherical Si particles are precipitated within the aluminum matrix, while the complete network-like eutectic silicon structure is retained after aging treatment. After annealing, the network-like silicon structure is disappeared completely, and spherical Si particles are uniformly distributed within the matrix. After solution treatment, large blocky Si particles with the sizes from 1 μm to 3 μm appear. The thermal properties of the AlSi10Mg alloy have been improved significantly after heat treatment compared to the as-printed state. In particular, the CTE of alloy subjected to annealing is $1.64 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ to $2.1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ within the temperature range from room temperature to 400 °C, the average thermal conductivity is $179.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, the performance is superior to ageing and solution treatments.

Key words: AlSi10Mg; laser powder bed fusion; heat treatment; microstructure; thermophysical property

增材制造是 20 世纪 80 年代出现的新型制造技术^[1], 可实现复杂零部件材料、结构一体化设计与成形, 以应对当前迅速发展的工业需求。近年来, 增材制造技术已经在航空航天、军事装备、生物医学和新能源等领域^[2-5] 的关键部件制造取得了快速的发展。激光粉末床熔融 (laser powder bed fusion, LPBF) 作为一种代表性的增材制造技术, 通过粉床逐层铺粉、经激光熔化层层堆叠的方式来制造复杂精密结构 (如薄壁结构、复杂曲面、空间点阵等)^[6-7]。这种具有独特微观结构的复杂形状组件在中小型构件成形中变得越来越重要, 能够实现航空航天领域轻量化、高精度、一体化零件的快速制造。通过 LPBF 可快速高效地制备个性化定制的复杂零件, 有效减少成本和缩短制造时间^[8]。

铝合金具有相对低的密度、高导热和耐腐蚀等优点^[9-10], 是航空航天领域常用的轻质材料, 但对于 LPBF 而言, 打印过程中激光能量密度高, 冷却速率快, 同时由于铝合金独特的物理性质如: 低激光吸收率、高导热且易氧化等, 使得打印样品中容易出现气孔、裂纹等缺陷, 增材制造难度非常高。在 Al-Si 系共晶或近共晶合金中由于液相线和固相线温度之间的差异较小, 铸造性能良好^[11], 使得 Al-Si 合金成为目前 LPBF 广泛研究的铝合金材料。其中 AlSi10Mg 合金作为一种亚共晶合金, 具有良好的铸造性能和焊接性能, 能够在 LPBF 的熔化、凝固冶金过程中展现良好的成形性^[12]。然而较高的热膨胀系数 (coefficient of thermal expansion, CTE) 限制了其在高尺寸稳定性要求领域的应用, 如热交换器件和光机遥感零部件等。由于 LPBF 冷却速率快会使合金中产生较大的残余应力, 因此需要对成形样品进行后续的热处理进行性能优化。AlSi10Mg 作为可热处理的合金, 现有研究集中在优化工艺参数和热处理后改变组织结构来改善其力学性能等方面。王悦等^[13] 对比不同热处理工艺对组织与性能的影响, 分析网状 Si 及其他析出相的演化规律, 探讨了性能提高机制。Kempen 等^[14] 通过优化参数, 提供了 AlSi10Mg 的工艺参数窗口, Zhuo 等^[15] 通过 A1 和 A2 退火方式, 使 Si 相从铝基体中析出从而减少了残余应力。然而, 不同的热处理工艺使得微观组织发生变化, 这可能导致热物理性能也发生改变。金属材料的热物理性能主要为热膨胀性和导热性, 热膨胀是指金属体积随温度升高而增大的特性, 导热性反映了金属在温度变化下的导热能力。较低的热膨胀系数可以在金属受热时保证较高的尺寸稳定性, 较

高的热导率可以提高材料快速适应温度变化的能力。Kim^[16] 研究调整 LPBF 中扫描速度、扫描间距和成形角度等加工参数, 通过改变熔池内微观组织结构提高 AlSi10Mg 合金的热导率。Strumza 等^[17] 分析了 AlSi10Mg 组织特征和内部孔隙分布对 XOZ (堆垛) 方向和 XOY (铺粉) 方向各向异性的影响, 并解释了高温热处理对热物理性能的增强作用。目前通过热处理工艺提高 AlSi10Mg 热物理性能的研究较少, 对热物理性能的精确调控是目前亟需的技术手段, 因此采用合适的热处理工艺有望成为提高 LPBF 成形 AlSi10Mg 合金热物理性能的简单有效方式。

本工作通过 LPBF 制备 AlSi10Mg 合金样品, 进行时效处理、退火处理和固溶处理三种后续热处理, 研究不同热处理工艺对 AlSi10Mg 合金热膨胀系数和热导率的影响。

1 实验材料与方法

采用的 LPBF 成形设备为 Renishaw AM 400, 光斑直径为 70 μm 、最大功率为 400 W、激光波长 1070 nm。打印过程中持续向工作仓内通入高纯度氩气, 使氧含量保持在 0.1% 以下。所使用的 AlSi10Mg 商用合金粉末由 Renishaw 公司提供。采用 FEI Quanta F50 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金粉末的微观形貌, 并通过 BT-9300ST 型激光粒度分析仪对粉末的粒径分布进行统计, 结果如图 1 所示。由图 1(a) 可观察到, 粉末颗粒的形态近似球形, 尺寸相对均匀, 少量小颗粒与大颗粒粘连, 呈“卫星球”状。粉末的粒度分布在 10~60 μm 范围内, 其平均粒径约为 40.64 μm , 如图 1(b) 所示。在 LPBF 成形之前, 需将粉末置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h。经过工艺优化, 采用加工参数为激光功率 (P) 为 275 W, 扫描速度 (v) 为 1.6 m/s, 铺粉层厚度 (t) 为 30 μm , 并结合平面式扫描策略, 每层加工完成后激光角度旋转 67 $^{\circ}$, 保证扫描轨迹不会与先前熔凝层的扫描轨迹重叠。LPBF 成形 AlSi10Mg 合金样品尺寸为 30 mm \times 20 mm \times 10 mm。之后对打印样品进行三种不同方式的热处理, 热处理工艺参数及使用设备如表 1 所示。

将成形态及热处理后的 AlSi10Mg 合金试样进行打磨并抛光, 用 Keller 试剂 (95 mL H_2O + 2.5 mL HNO_3 + 1.5 mL HCl + 1.0 mL HF) 进行腐蚀。采用 Axiovert 200 MAT 光学显微镜 (OM) 和 FEI Apreo 型 SEM 观察样品的微观组织。使用 MAXima

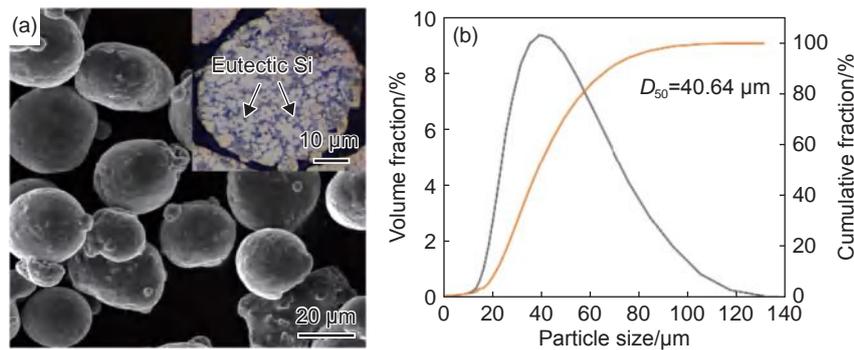


图1 AlSi10Mg合金粉末 (a)微观形貌; (b)粒度分布

Fig. 1 AlSi10Mg alloy powder (a)micromorphology; (b)particle size distribution

表1 热处理工艺参数

Table 1 Parameters of heat treatment process

Heat treatment	Parameter	Equipment
As-built	No heat treatment	—
Aging	130 °C, 4 h, air cooling	DHF-4-3 aging oven
Annealing	236 °C, 10 h, air cooling	DHF-3-5 high-temperature furnace
Solid solution	540 °C, 1 h, water cooling	DHF-3-5 high-temperature furnace

XRD-7000型X射线衍射仪(XRD)在 $10(^{\circ})/\text{min}$ 的连续扫描条件下对样品进行物相分析。

使用UNITHERM 1000石英膨胀仪测量样品在室温(27°C)到 400°C 的线性热膨胀系数,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。通过测量与温度变化 ΔT 相应的样品长度变化 ΔL ,得到样品的线性热膨胀系数: $\Delta L/L_0$,通过式(1)计算室温到 400°C 的平均线膨胀系数 α 。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad (1)$$

式中: L_0 为试样原始长度。

在相同温度下使用DXF-200低温热导测试仪测试样品的导热系数,试样尺寸为 $\phi 4\text{ mm} \times 48\text{ mm}$,每 50°C 取一次测量值。每个参数均选择三个样品进行热物理性能重复实验。

2 结果与分析

2.1 物相与显微组织

由于独特的逐层堆叠方式,LPBF成形样品沿着不同的取向通常具有明显的组织各向异性。因此,对LPBF成形AlSi10Mg合金样品分别取平行于构建方向(XOZ面)和垂直于构建方向(XOY面)的截面组织进行金相观察,结果如图2(a)和(b)所示。LPBF成形AlSi10Mg合金样品XOZ面的

OM图像显示出由多个小尺寸熔池组成的不规则的“鱼鳞”状形貌。这种特殊的组织形貌主要是由于激光光斑的能量呈高斯分布,激光束中心区域的能量密度最高,而向两侧逐渐降低形成扇形熔池,这些微小熔池层层堆叠形成了所观察到的特殊结构。熔池最大深度约为 $70\text{ }\mu\text{m}$,远大于铺粉层厚度,表明在成形过程中,激光不仅对粉末层进行了充分熔融,并对先前的凝固层产生了重熔效果。试样的XOY面呈现出相互交叉分布的旋转扫描轨迹。良好的重熔效果和合理的轨道搭接率可以有效避免未熔粉末、球化现象以及冶金缺陷的产生。因此,该样品具有规则且致密的结构,熔融层之间具有良好的连通性,仅有少量难以避免的气孔随机且弥散分布于样品内部,它们主要是由于熔体在凝固过程中气体来不及溢出所产生的。

图2(c)~(e)分别为经时效处理、退火处理及固溶处理后样品XOY面的微观形貌。可以发现,经时效处理后成形样品的熔池边界发生轻微弱化(图2(c)),但基本上保留了原有的熔池结构,而退火处理和固溶处理对样品的微观形貌产生显著的影响。经退火处理后,样品的熔池边界变得模糊,熔池中心及边界区域生成大量细小的析出相(图2(d))。与直接成形的样品相比,退火样品的组织明显均匀化。经固溶处理后,样品熔池结构特征完全消失,析出相形貌、尺寸及含量均发生明显

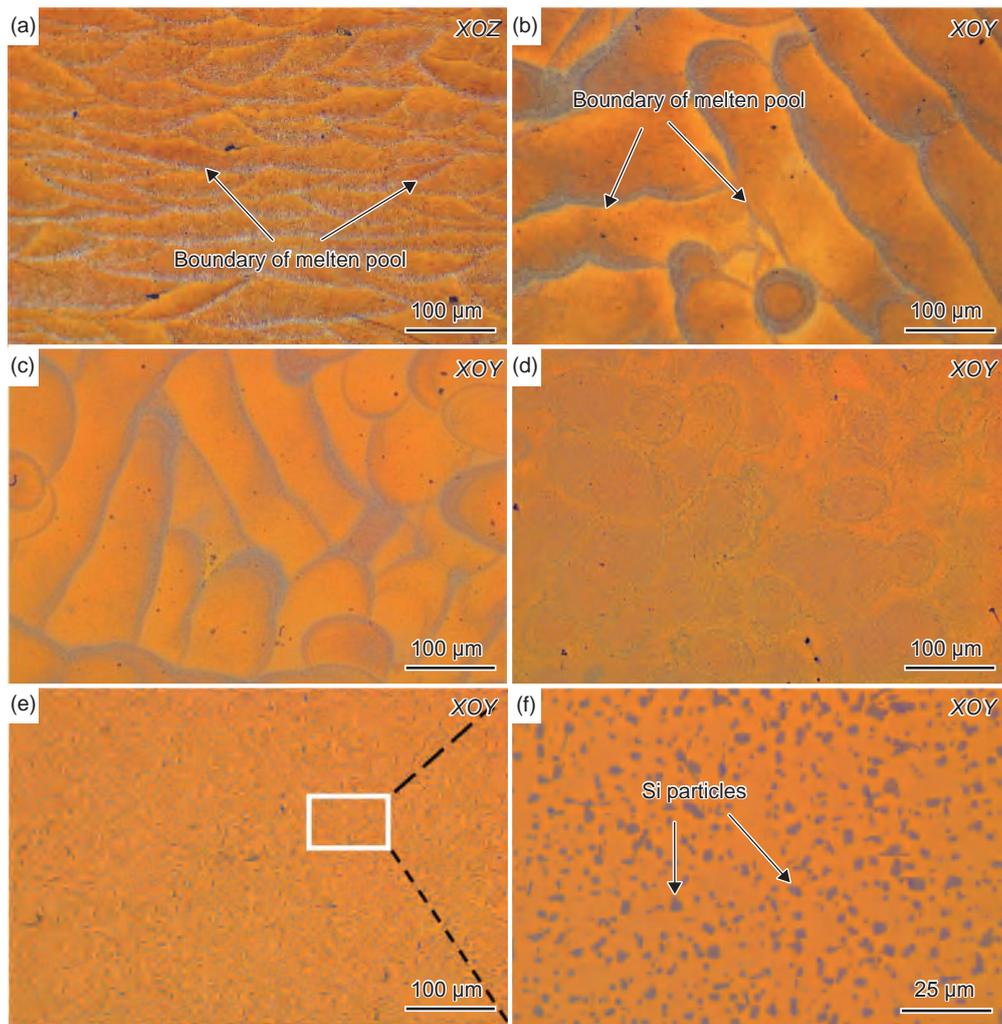


图 2 AlSi10Mg 合金微观组织 (a)打印态 XZOZ 面; (b)打印态 XOY 面; (c)时效样品 XOY 面; (d)退火样品 XOY 面; (e)固溶样品 XOY 面; (f)为(e)图的放大图

Fig. 2 Microstructure of AlSi10Mg alloy (a)XZOZ section of as-fabricated sample; (b) XOY section of as-fabricated sample; (c)XOY section of ageing sample; (d)XOY section of annealing sample; (e)XOY section of solid solution sample; (f)magnified morphology of Fig. (e)

变化(图 2(e))。对固溶处理后样品的组织进行局部放大观察(图 2(f)),发现析出相主要呈颗粒状或短棒状,尺寸约在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 之间,并均匀分布于合金内部。

图 3 为 AlSi10Mg 粉末、直接成形以及不同热处理后的 AlSi10Mg 合金试样的 XRD 衍射图谱。样品中均检测出 $\alpha\text{-Al}$ 、Si 以及 Mg_2Si 相的衍射峰。然而,观察到不同样品中的 $\alpha\text{-Al}$ 和 Si 衍射峰强度存在较大差异。可以发现,与粉末及热处理后的样品相比,成形态样品中 Si 相衍射峰较为微弱,这主要是由于 LPBF 成形过程中极快的冷却速率 ($10^5\sim 10^7\ \text{K/s}$)^[18] 导致 Si 原子来不及析出,固溶于 $\alpha\text{-Al}$ 基体中而形成过饱和固溶体。经时效处理后的样品中发现了宽而弱的 Si 衍射峰,表明时效处理析出少量的 Si 相。随着热处理温度的升高,

Si 进一步从 Al 基体大量析出,使得 Si 衍射峰的强度显著提高。此外,发现热处理后样品的衍射峰明显向左发生偏移,这是由于过饱和 Si 的析出导致 Al 基体的晶格畸变减小。Al 的原子半径大于 Si,使基体的晶面间距增加。由布拉格方程可知,晶面间距与衍射角成反比,因此衍射角 (2θ) 向小角度发生移动,这进一步证明了 Si 相的大量析出。同时看到,不同的热处理工艺没有对样品中 Mg_2Si 相的含量产生明显影响,主要原因是样品中 Mg 含量相对较低,因此生成的 Mg_2Si 总量在达到一定量后就保持不变。

图 4 为直接成形及不同热处理工艺后 AlSi10Mg 合金 XZOZ 面的 SEM 图像及其 EDS 分析。由图 4 可以看出,成形样品显示出由共晶 Si 网格包围的 $\alpha\text{-Al}$ 基体所构成的微观组织。由于共晶 Si 网格的

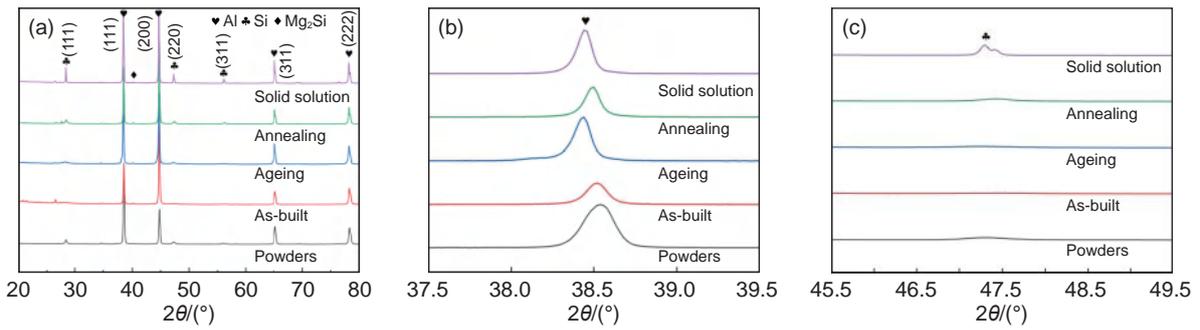


图 3 AlSi10Mg 粉末、成形态和不同热处理态合金 *XOY* 面 (a)XRD 图谱; (b)图(a)中 2θ 范围为 $37.5^{\circ}\sim 39.5^{\circ}$ 放大图; (c)图(a)中 2θ 范围为 $45.5^{\circ}\sim 49.5^{\circ}$ 放大图

Fig. 3 *XOY* sections of AlSi10Mg powder, as-built alloy and alloys heat-treated in different conditions (a)XRD patterns; (b)magnified patterns within range of $37.5^{\circ}\sim 39.5^{\circ}$ of 2θ in Fig. (a); (c)magnified patterns within range of $45.5^{\circ}\sim 49.5^{\circ}$ of 2θ in Fig. (a)

形态会随着温度梯度和凝固速率的变化而变化,因此可根据组织的形态和尺寸,将组织分为细胞区 (fine cell zone, FZ)、热影响区 (heat affected zone, HAZ) 和粗胞区 (coarse cell zone, CZ) (图 4(a))。共晶 Si 网络是由于熔池中局部 Si 浓度增加形成饱和固溶体, Si 向共晶浓度梯度小的 α -Al 外侧扩散并沿凝固的 α -Al 晶粒边界形核而产生的。由于在 LPBF 成形过程中冷却速率较高,其中熔池中心区域的温度梯度最大 ($\approx 10^6$ K/m)^[19], Si 来不及扩散并迅速析出形成 FZ。当激光熔化下一粉末层时,会对先前已凝固的组织进行局部重熔,重熔区域的凝固速率相对较低,使得胞状组织在此处表现出明

显的粗化,形成了 CZ 区。此外,在 HAZ 中观察到网状共晶 Si 发生断裂,这可能归因于 Si 从铝基体中析出并聚集后形成不连续的 Si 颗粒。

图 4(b)为时效处理后成形 AlSi10Mg 合金的显微组织。可以看出,合金中保留了网状 Si 结构,其微观组织与成形样品相似。然而, α -Al 基体周围的网状 Si 边界处发生部分断裂,并且析出少量纳米级的近球形 Si 颗粒,并以不连续状态存在。成形样品经退火处理后,网状共晶 Si 组织被分解为平均尺寸约为 200 nm 的离散分布的球形 Si 颗粒。根据 Gibbs-Thompson 效应^[20],在枝晶生长过程中,温度和 Si 浓度发生变化,表面曲率也随之变化,大

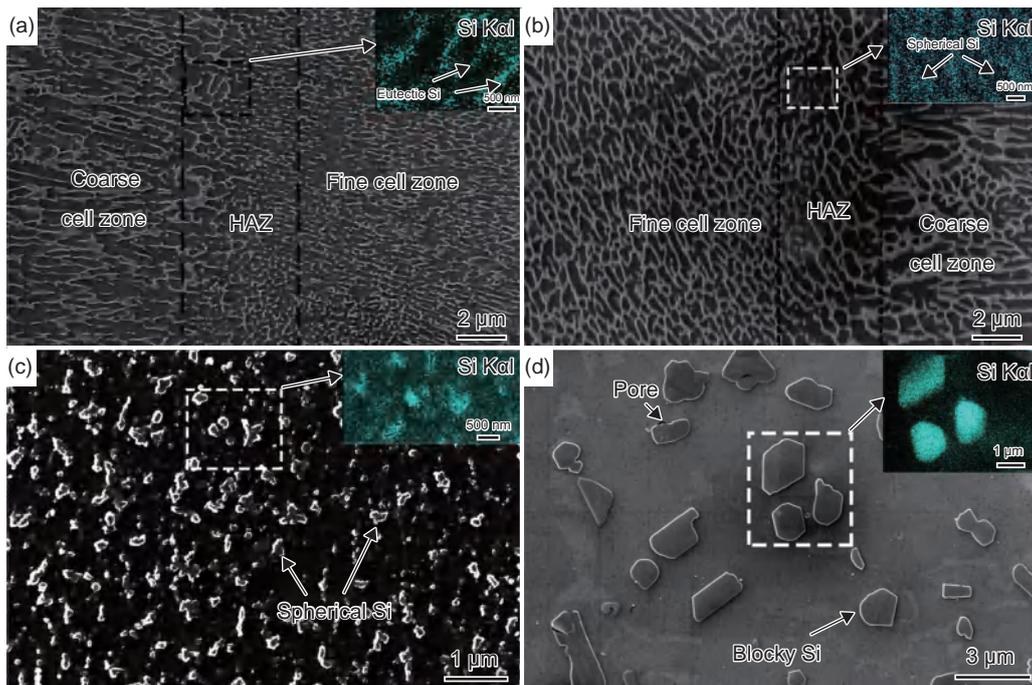


图 4 LPBF AlSi10Mg 合金 *XOZ* 面显微组织形貌及 EDS 分析 (a)打印态; (b)时效处理; (c)退火处理; (d)固溶处理
Fig. 4 Microstructures and EDS analysis of *XOZ* sections of LPBF AlSi10Mg alloy (a)as-built; (b)aging; (c)annealing; (d)solid solution

曲率处对应的基体中 Si 浓度相对其他部位较高。当温度升高时,基体中浓度高的 Si 向浓度低的地方扩散,此时该处的 Si 网络溶解补充 Si 浓度的不足以保持平衡,网状共晶 Si 边缘曲率最大。在退火过程中,网状共晶 Si 边缘的凹槽处发生溶解, Si 颗粒将自发向球状演变并聚集长大(图 4(c))。与时效处理相比,退火处理使 LPBF 成形 AlSi10Mg 合金的组织均匀性显著提高, FZ、HAZ 和 CZ 区域几乎无法区分。图 4(d)为固溶处理后样品的微观组织,观察到合金中的胞状结构完全消失, Si 颗粒显著粗化,尺寸约在 1~5 μm 范围内。这主要归因于较高的热处理温度使共晶 Si 发生溶解、断裂、球化, Al 基体中固溶的 Si 元素会不断析出,聚集成生长为块状的硅颗粒。由于铝基体和 Si 颗粒的 CTE 不匹配,冷却时可能会在 Si 颗粒周围形成孔隙缺陷。

2.2 热物理性能

图 5 为直接成形与不同热处理工艺后 AlSi10Mg

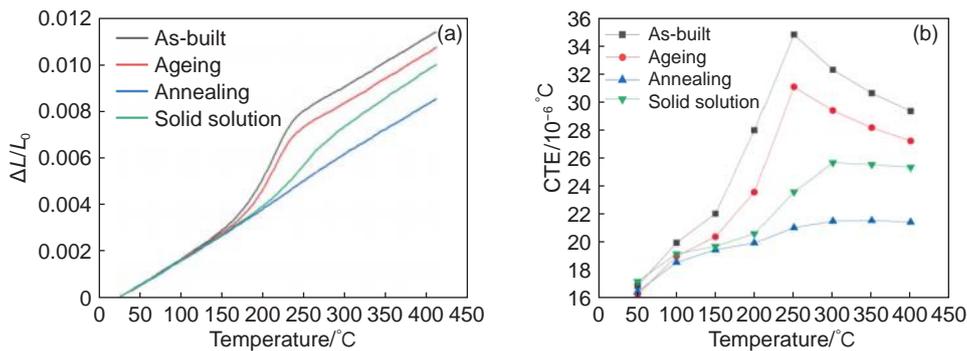


图 5 不同状态 AlSi10Mg 合金 (a)热应变; (b)热膨胀系数(CTE)

Fig. 5 AlSi10Mg alloy with different heat treatments (a)linear thermal expansion; (b)coefficient of thermal expansion(CTE)

由图 5(b)可以看出,在相同温度下,与直接成形的样品相比,经过热处理后样品的 CTE 均有所降低,其中退火处理后样品的 CTE 明显优于其他样品,为 $16.4 \times 10^{-6} \sim 21 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ 范围。已知 CTE 与材料的微观组织的演变相关。由微观组织分析结果可知,经过时效处理后的样品在网状共晶 Si 的内部析出球状的 Si 颗粒,这些 Si 颗粒对 Al 原子的非简谐振动起到抑制作用,使时效处理后样品的 CTE 降低。而在退火处理后,共晶 Si 发生球化,此时可将合金看作是 Si 颗粒增强的铝基复合材料,球化的 Si 颗粒提升了对 Al 原子非简谐振动的抑制效果。固溶处理后的基体中,块状的 Si 颗粒与铝基体间易于出现孔隙缺陷,导致界面的结合强度降低。因此在受热膨胀时,基体受到界面的约束减小,从而提高了 CTE。

样品的热应变曲线和平均热膨胀系数(CTE)曲线。由图 5(a)可以观察到,合金样品的热应变随着温度的升高而呈上升趋势,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 以下,样品的热应变-温度曲线基本呈线性关系。当温度超过 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,成形和时效样品的曲线均呈现出较大的线性偏差,表明样品产生了额外的热应变,这与 Si 原子和 Mg 原子从过饱和的 $\alpha\text{-Al}$ 基体中析出导致 Al 晶格参数发生变化有关^[21]。由于原子半径不同($\text{Mg} > \text{Al} > \text{Si}$), Si 原子和 Mg 原子析出后,晶格参数先递增后递减,从而导致产生热应变。固态材料热膨胀的实质是由晶格非简谐振动引起的,因此当晶格参数发生变化时,热膨胀系数也发生改变。随温度升高, Si 和 Mg 原子逐渐从 $\alpha\text{-Al}$ 基体中析出。当溶质原子析出达到平衡后,热应变曲线也重新回归线性增长。经过退火和固溶处理的合金样品,由于在热处理过程中溶质原子已经析出,因此热应变曲线没有打印态和时效处理的偏差明显。

图 6 为成形及不同热处理后 AlSi10Mg 样品的热导率随温度变化曲线。由图 6 可以看出,退火处理后样品具有较高且相对平稳的热导率。通常情况下,合金主要依靠自由电子传递热量^[22]。随着温度升高,核外电子振动逐渐加剧,最终将脱离原子核并以自由电子形式存在。对于直接成形的 AlSi10Mg 样品,由于大量 Si 固溶于 $\alpha\text{-Al}$ 基体中,使基体产生较大的晶格畸变。过多的晶格缺陷将增大电子-声子,电子-电子之间的散射,从而减小电子的平均自由程^[23]。同时分布于晶界处的网状 Si 也阻碍了自由电子的运动,导致电子的碰撞和散射概率增加,使样品的热导率较低。经过热处理后, Si 逐渐从铝基体中析出,降低了基体的晶格畸变程度,并且网状 Si 组织逐渐溶解和断裂使基体变得连续,因此提高了合金的热导率。时效处理后的样品中仅有

少量的网状共晶 Si 发生断裂,大量 Si 仍固溶于基体中,因此样品的热导率没有改善。经退火处理和固溶处理后,合金样品热导率随温度变化波动范围逐渐减少。通过上述微观组织观察,退火和固溶处理可使 Si 和 Mg 从 α -Al 基体中析出,并促使网状共晶 Si 全部溶解,从而形成颗粒 Si 相。通常第二相所引入的相界面对自由电子的散射作用要远远小于晶格缺陷对自由电子的散射作用,但是固溶处理后合金的相界面处产生了孔隙缺陷,使传热行为在局部受到影响,因此退火处理后样品的热导率显著高于其他样品。此外,退火样品的平均热导率约为 $179.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,高于目前传统铸造 AlSi10Mg 合金的热导率^[24],表明本实验所制备的合金及后续热处理合金具备良好的热物理性能。

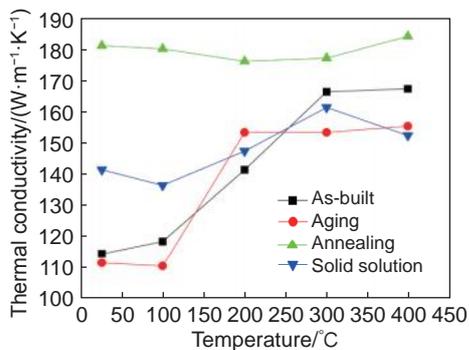


图6 AlSi10Mg合金样品打印态和不同热处理后的热导率
Fig. 6 Thermal conductivities of AlSi10Mg alloy samples in states of as-built and after different heat treatments

3 结论

(1)利用 LPBF 成形 AlSi10Mg 合金,通过三种不同的热处理工艺改变其微观结构从而改善合金的热物理性能。经时效处理后,LPBF 成形 AlSi10Mg 合金中保留了与成型态相似的 Si 网络,但析出了少部分 Si 颗粒,使得合金 CTE 略微降低,由于网状 Si 仍然存在阻碍电子运动,热导率并无较大改善。

(2)经过固溶处理后,LPBF 成形 AlSi10Mg 中析出块状的 Si 颗粒,相比之下一一定程度抑制了铝基体膨胀,进一步降低了 CTE。而固溶后块状 Si 与 Al 基体之间的孔隙缺陷影响了传热效率。

(3)经过 236 °C/10 h 退火后, Si 从基体中析出并聚集成球化的 Si 颗粒, Si 颗粒均匀分布在基体中,有效抑制铝基体的膨胀,基体中的网状共晶硅组织消失,增加了自由电子的运动,有利于传热。

退火后的合金样品在室温(27 °C)~400 °C 的 CTE 为 $1.64 \times 10^{-5} \sim 2.1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 范围,平均热导率为 $179.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,使合金材料性能更加稳定。

参考文献:

- [1] RAO B S, RAO T B. Mechanical and tribological properties of 3D printed Al-Si alloys and composites: a review[J]. Silicon, 2021, 14(11): 5751-5782.
- [2] WANG X, XU S, ZHOU S, et al. Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopedic implants: a review[J]. Biomaterials, 2016, 83: 127-141.
- [3] SING S L, AN J, YEONG W Y, et al. Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: a review on processes, materials and designs[J]. Journal of Orthopaedic Research, 2016, 34(3): 369-385.
- [4] TOFAIL S A M, KOUMOULOS E P, BANDYOPADHYAY A, et al. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities[J]. Materials Today, 2018, 21(1): 22-37.
- [5] MURR L E. Frontiers of 3D printing/additive manufacturing: from human organs to aircraft fabrication[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(10): 987-995.
- [6] BENEDETTI M, PLESSIS A D, RITCHIE R O, et al. Architected cellular materials: a review on their mechanical properties towards fatigue-tolerant design and fabrication[J]. Materials Science and Engineering: R, 2021, 144: 100606.
- [7] MACONACHIE T, LEARY M, LOZANOVSKI B, et al. LPBF lattice structures: properties, performance, applications and challenges[J]. Materials & Design, 2019, 183: 108137.
- [8] 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.
- [9] LIU A, CHUA C K, LEONG K F. Properties of test coupons fabricated by selective laser melting[J]. Key Engineering Materials, 2010, 447/448: 780-784.
- [10] DADBAKHS S, HAO L. Effect of Al alloys on selective laser melting behavior and microstructure of *in situ* formed particle reinforced composites[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2012, 541: 328-334.
- [11] GALY C, GUEN E L, LACOSTE E, et al. Main defects observed in aluminum alloy parts produced by LPBF:

- from causes to consequences[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 165-175.
- [12] WU J, WANG X Q, WANG W, et al. Microstructure and strength of selectively laser melted AlSi10Mg[J]. *Acta Materialia*, 2016, 117: 311-320.
- [13] 王悦, 王继杰, 张昊, 等. 热处理对激光选区熔化 AlSi10Mg 合金显微组织及力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2021, 57(5): 613-622.
- WANG Y, WANG J J, ZHANG H, et al. Effects of heat treatments on microstructure and mechanical properties of AlSi10Mg alloy produced by selective laser melting[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(5): 613-622.
- [14] KEMPEN K, THIJS L, HUMBEECK J V, et al. Processing AlSi10Mg by selective laser melting: parameter optimization and material characterization[J]. *Materials Science and Technology*, 2014, 31(8): 917-923.
- [15] ZHOU L, WANG Z, ZHANG H, et al. Effect of post-process heat treatment on microstructure and properties of selective laser melted AlSi10Mg alloy[J]. *Materials Letters*, 2019, 234: 196-200.
- [16] KIM M S. Effects of processing parameters of selective laser melting process on thermal conductivity of AlSi10Mg alloy[J]. *Materials*, 2021, 14(9): 2410.
- [17] STRUMZA E, YEHESKEL O, HAYUN S. The effect of texture on the anisotropy of thermophysical properties of additively manufactured AlSi10Mg[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 29: 100762.
- [18] LI X P, KANG C W, HUANG H, et al. The role of a low-energy-density re-scan in fabricating crack-free Al85Ni5Y6Co2Fe2 bulk metallic glass composites via selective laser melting[J]. *Materials & Design*, 2014, 63: 407.
- [19] DAI K, SHAW L. Thermal and stress modeling of multi-material laser processing[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(20): 4171.
- [20] 李卫超, 邹勇志, 曾建民. 固溶温度和时间对 ZL114A 合金组织的影响[J]. *机械工程材料*, 2008(11): 25-27.
- LI W C, ZHOU Y Z, ZENG J M. Influence of solution temperature and time on microstructure of ZL114A alloy[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2008(11): 25-27.
- [21] TIWARI J K, MANDAL A, SATHISH N, et al. Effect of graphene addition on thermal behavior of 3D printed graphene/AlSi10Mg composite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 890: 161725.
- [22] LUMLEY R N, POLMEAR I J, GROOT H, et al. Thermal characteristics of heat-treated aluminum high-pressure die-castings[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58(11): 1006-1009.
- [23] YANG P, DEIBLER L A, BRADLEY D R, et al. Microstructure evolution and thermal properties of an additively manufactured, solution treatable AlSi10Mg part[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(23): 4040-4052.
- [24] 石帅, 闫俊, 范卫忠, 等. 浇注温度对重力铸造 Al-10Si-0.3Mg 合金力学性能和热导率的影响[J]. *铸造*, 2021, 70(6): 695-699.
- SHI S, YAN J, FAN W Z, et al. Effect of pouring temperature on mechanical properties and thermal conductivity of gravity cast Al-10Si-0.3Mg alloy[J]. *Foundry*, 2021, 70(6): 695-699.

收稿日期: 2023-10-07; 修订日期: 2023-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(U21A2043); 中国科学院青年创新促进会项目(2022191); 魏桥国科高研院-中科院金属所研发项目(GYY-JSBU-2022-010); 辽宁省教育厅面上重点项目(LJKZ0238)

通讯作者: 秦艳利(1979—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为半导体纳米复合材料的光电学特性, 联系地址: 辽宁省沈阳市南屏中路六号沈阳理工大学理学院(110158), E-mail: qylndr0628@163.com; 张昊(1988—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为激光增材制造, 联系地址: 辽宁省沈阳市沈河区文化路72号(110016), E-mail: haozhang@imr.ac.cn

(责任编辑: 徐永祥)

引用格式: 雷越, 臧金鑫, 邢清源, 等. Al-Cu-Mg-Ag 轮毂锻件的热稳定性[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 192-200.

LEI Yue, ZANG Jinxin, XING Qingyuan, et al. Thermal stability of Al-Cu-Mg-Ag hub forgings[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 192-200.

Al-Cu-Mg-Ag 轮毂锻件的热稳定性

雷越^{1,2*}, 臧金鑫^{1,2}, 邢清源^{1,2}, 郝敏^{1,2}, 陈高红^{1,2}

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

摘要: 以峰时效态的 Al-Cu-Mg-Ag 轮毂锻件为研究对象, 研究锻件不同热暴露温度和热暴露时间的室温拉伸性能和高温拉伸性能, 并对锻件在不同温度下的热稳定性进行对比和分析, 结果表明: Al-Cu-Mg-Ag 锻件具有良好的热稳定性, 在 150 °C 暴露 1~100 h 后, 室温拉伸性能和高温拉伸性能无显著变化; 在 150~200 °C 短时间热暴露 1 h 不会降低综合性能, 但随着热暴露温度的升高和热暴露时间的延长, Al-Cu-Mg-Ag 锻件强度产生不同程度的下降; 在 200 °C 和 250 °C 暴露 100 h 后, 室温屈服强度分别剩余 61.1% 和 37.2%, 室温抗拉强度分别剩余 77.8% 和 60.8%, 高温屈服强度分别剩余 61.6% 和 42.8%, 高温抗拉强度分别剩余 67.5% 和 47.6%; Al-Cu-Mg-Ag 锻件的主要析出相为 Ω 相和 θ' 相, 在 $K_T=1$ 和 $R=0.1$ 的实验条件下, 200 °C/10 h 热暴露后的室温疲劳极限为 278 MPa, 相比热暴露前的疲劳极限 311 MPa 降低了 10.6%。

关键词: Al-Cu-Mg-Ag; 热稳定性; 高温拉伸性能; 疲劳性能; 剩余强度

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000136

中图分类号: TG146.2^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)02-0192-09

Thermal stability of Al-Cu-Mg-Ag hub forgings

LEI Yue^{1,2*}, ZANG Jinxin^{1,2}, XING Qingyuan^{1,2}, HAO Min^{1,2}, CHEN Gaohong^{1,2}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Aluminum Alloys and Applications, Beijing 100095, China)

Abstract: The room temperature tensile properties and elevated temperature tensile properties of peak aged Al-Cu-Mg-Ag hub forgings after different heat exposure temperatures and heat exposure time were tested, and the thermal stabilities of the forgings at different temperatures were compared and analyzed. The results show that Al-Cu-Mg-Ag forgings exhibit good thermal stability. After exposure at 150 °C for 1 to 100 h, there were no significant changes in room temperature tensile properties and elevated temperature tensile properties. Short time heat exposure at 150-200 °C for 1 h does not reduce the overall performance, but the strength of Al-Cu-Mg-Ag forgings decreases with the increase of heat exposure temperature and the extension of heat exposure time. After 100 h of exposure at 200 °C and 250 °C, the room temperature yield strength remains 61.1% and 37.2%, and the room temperature tensile strength remains 77.8% and 60.8%, the elevated temperature yield strength remains 61.6% and 42.8%, and the elevated temperature tensile strength remains 67.5% and 47.6%, respectively. The main precipitates of Al-Cu-Mg-Ag forgings are Ω phase and θ' phase. Under the experimental conditions of $K_T=1$ and $R=0.1$, the room temperature fatigue limit after 200 °C/10 h heat exposure is 278 MPa, which is 10.6% lower than the fatigue limit of 311 MPa before heat exposure.

Key words: Al-Cu-Mg-Ag; thermal stability; elevated temperature performance; fatigue performance; residual strength

随着航空航天技术的发展迭代, 飞机的载重量不断提升。根据目前公开的报道显示, 我国自主研发的 C919 大飞机起飞质量可达 70 吨, 而下一代

C929 客机的起飞质量有望突破 200 吨。飞机运载能力的提升势必对刹车制动系统提出更高要求, 受刹车过程中的传热影响, 轮毂材料需要在一定温度

下仍保持高强度,钢材和钛合金显然满足要求,但考虑到机体结构减重和成本控制,轻质高强耐热铝合金在这一领域更具优势。

目前航空轮毂最广泛应用的耐热铝合金材料为 Al-Cu-Mg-Si 合金,该系合金具有强度高、成形性好、成本低等优点^[1-3],但其耐热性能有限,在 150~250 °C 强度损失较大。Al-Cu-Mg-Ag 合金作为耐热铝合金领域的研究热点,展现出了替代 Al-Cu-Mg-Si 合金的潜质。得益于 Ag 元素的微合金化,Al-Cu-Mg-Ag 合金在人工时效过程中析出了 Mg₂Ag 原子团簇,这些团簇进而聚集 Cu 元素和 Al 元素,发展成细小弥散 Ω 相,Ω 相是 θ' 相的含 Ag 微畸变态^[4-6]。相比于 Al-Cu-Mg-Si 系合金中常见的 θ' 相和 Al-Zn-Mg-Cu 合金中常见的 η' 相,Ω 相在 150~200 °C 温度范围内仍能保持良好的热稳定性,发生粗化的速率相对较低^[7],意味着该系合金在较高温下具有更优的力学性能。考虑到服役温度升高带来的性能下降,Al-Cu-Mg-Si 合金的使用温度一般不超过 150 °C,Al-Zn-Mg-Cu 合金的使用温度一般不超过 120 °C,而 Al-Cu-Mg-Ag 合金有望在 150~200 °C 稳定应用。

Al-Cu-Mg-Ag 合金中 Ag 元素含量的提高、微量稀土元素 Sc、Zr、Er 的添加均有利于提升合金的高温性能、改善成形性能和腐蚀性能^[8-10],而 Si、Fe 元素过高会导致合金中出现 Mg₂Si 粒子和粗大的 AlFeMnSi 粒子,Mg₂Si 粒子抑制了 Ω 相的析出,反而降低合金的高温强度和塑性^[11]。Al-Cu-Mg-Ag 合金的固溶温度一般为 500~520 °C,在 160~195 °C 时效处理不等时间后,基体中均会析出 Ω 相和部分 θ' 相,无论低温长时效或高温短时效,似乎很难控制只析出 Ω 相^[12-13]。现有报道中,国内外对于 Al-Cu-Mg-Ag 合金的研究主要集中于成分优化和热处理工艺,而对成品构件在长期服役过程中的耐热性能关注较少,鲜有热暴露后大型 Al-Cu-Mg-Ag 锻件的高温性能报道。

本工作以峰时效态的 Al-Cu-Mg-Ag 轮毂锻件为研究对象,研究锻件不同热暴露温度和热暴露时间后的室温拉伸性能和高温拉伸性能,通过剩余强度百分比评估了 Al-Cu-Mg-Ag 轮毂锻件在不同温度下的热稳定性。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验材料为 φ630 mm 的峰时效态 Al-Cu-Mg-

Ag 轮毂锻件,合金成分如表 1 所示。力学性能试样均取自轮毂锻件的外圆周相同位置,平行于晶粒流向方向(RD 方向)取样。将试样在不同温度(150、200、250 °C)热暴露 1~100 h 后测试硬度、室温拉伸性能、高温拉伸性能和室温疲劳性能。拉伸性能每组取 3 个平行试样,疲劳性能每组取 40 个平行试样。

表 1 Al-Cu-Mg-Ag 锻件成分(质量分数/%)
Table 1 Composition of Al-Cu-Mg-Ag forging(mass fraction/%)

Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Ag	Zr	Al
0.05	0.07	5.10	0.80	0.55	0.60	0.12	Bal

1.2 实验方法

热暴露后的试样空冷后在 25 °C 下进行室温拉伸测试。热暴露后的试样空冷至 25 °C 后重新加热至热暴露温度,试样到温后保温 15 min 进行高温拉伸测试。热暴露后的试样空冷后在 25 °C 下进行室温疲劳性能测试,应力集中系数 $K_t=1$,应力比 $R=0.1$,置信度为 95%,最大循环周次为 $N=10^7$,采用升降法计算疲劳极限,采用成组法测试 S-N 曲线。

力学性能测试采用 Instron 5887 电子万能试验机进行,组织观察采用 ZEISS Sigma 300 场发射扫描电镜和 G20 场发射透射电镜进行。

2 实验结果

2.1 Al-Cu-Mg-Ag 锻件的力学性能稳定性

图 1 为热暴露后的 Al-Cu-Mg-Ag 锻件的硬度。由图 1 可以看出,当热暴露温度为 150 °C 时,随着热暴露时间从 1 h 延长至 100 h,硬度无明显变化,保持在约 163HBW。当热暴露温度升高至 200 °C,

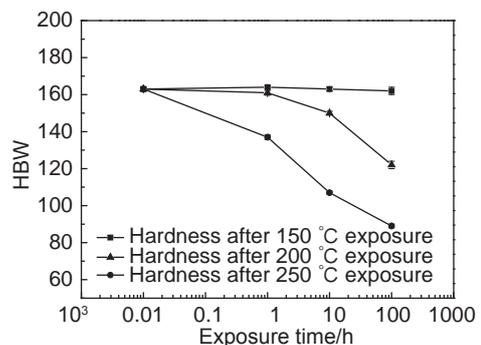


图 1 热暴露对 Al-Cu-Mg-Ag 锻件硬度的影响
Fig. 1 Effect of thermal exposure on hardness of Al-Cu-Mg-Ag forgings

热暴露时间在 1 h 以内时, 硬度无明显变化, 热暴露 10 h 后, 硬度小幅度下降至 150HBW。热暴露 100 h 后, 硬度大幅度下降至 122HBW。当热暴露温度进一步升高至 250 °C, 硬度随热暴露时间变化趋势明显, 仅热暴露 1 h 后, 硬度下降至 137HBW。热暴露 100 h 后, 硬度大幅度下降至 89HBW。

图 2 为热暴露对 Al-Cu-Mg-Ag 锻件室温和高温拉伸性能的影响。由图 2 可见, 当热暴露时间相同时, 随着热暴露温度由 150 °C 升高至 250 °C, 合金的室温强度和高温强度呈下降趋势, 伸长率、断面收缩率呈上升趋势。温度越高, 性能变化趋势越明显。Al-Cu-Mg-Ag 锻件在 150 °C 及以下温度可保持较高的力学性能, 在 150 °C 热暴露不同时间(1~100 h)后, 室温屈服强度(yield strength, YS)和抗拉强度(tensile strength, TS)分别保持在 462 MPa 和 501 MPa 以上, 高温屈服强度和抗拉强度分别保持在 427 MPa 和 450 MPa 以上, 室温拉伸性能和高温拉伸性能均无明显变化, 表明 Al-Cu-Mg-Ag 铝合

金锻件具有良好的热稳定性。当热暴露温度为 200 °C, 热暴露 1 h 后的强度无明显变化。随着热暴露温度延长至 10 h 后, 合金的强度小幅度下降。当热暴露温度为 100 h 时, 合金的室温屈服强度和抗拉强度分别下降至 287 MPa 和 397 MPa, 高温屈服强度和抗拉强度分别下降至 239 MPa 和 285 MPa。综合考虑锻件在 200 °C 下的强度, Al-Cu-Mg-Ag 合金锻件可在 200 °C 较短时的使用, 但不能长期在该温度下服役。当热暴露温度升高至 250 °C, 热暴露 1 h 后材料的强度已大幅下降, 室温屈服强度和抗拉强度分别下降至 311 MPa 和 414 MPa, 高温屈服和抗拉强度分别下降至 230 MPa 和 255 MPa。当热暴露时间为 100 h, 合金的强度进一步降低, 室温屈服强度和抗拉强度分别下降至 175 MPa 和 310 MPa, 高温屈服强度和抗拉强度分别下降至 131 MPa 和 162 MPa。由于该温度下合金性能随温度变化较为敏感, 因此不推荐合金在该温度下使用。

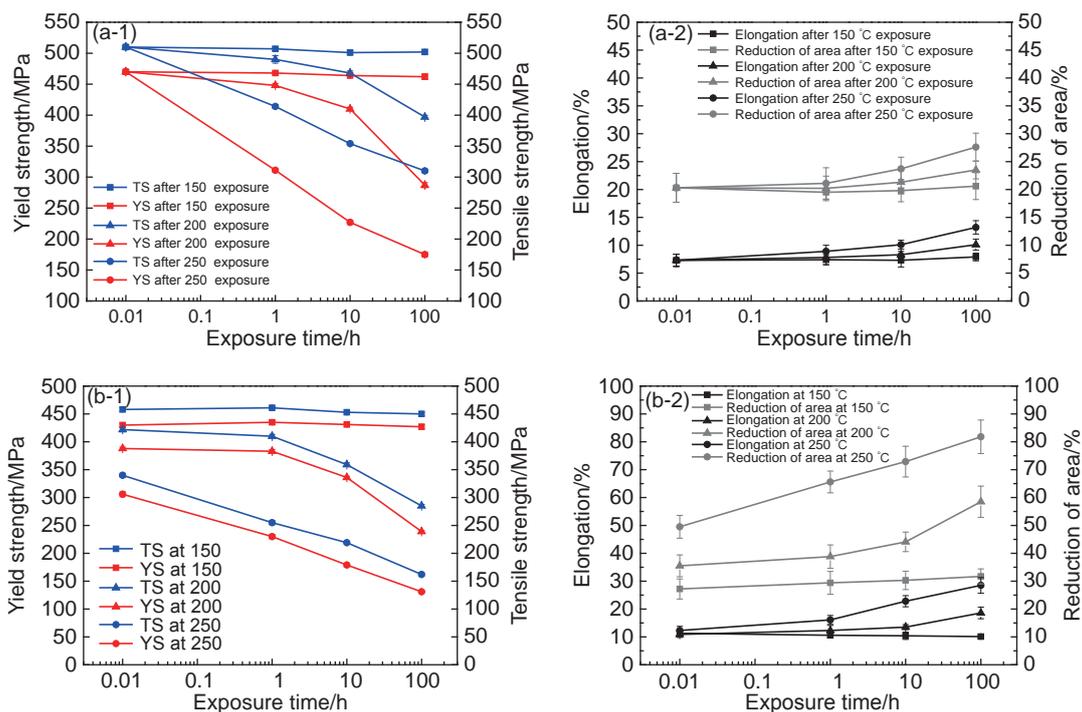


图 2 热暴露对 Al-Cu-Mg-Ag 锻件室温和高温拉伸性能的影响 (a)室温; (b)高温; (1)屈服强度和抗拉强度; (2)伸长率和断面收缩率

Fig. 2 Effect of thermal exposure on room temperature and elevated temperature tensile properties of Al-Cu-Mg-Ag forgings (a)room temperature; (b)elevated temperature; (1)yield strength and tensile strength; (2)elongation and reduction of area

Al-Cu-Mg-Ag 锻件在不同温度下热暴露后的室温抗拉强度高于高温的, 室温断裂伸长率和断面收缩率低于高温的, 这是由于在高温作用下, 合金发生软化使变形抗力降低, 基体更容易产生变形, 从而表现出强度低但塑性好的特征。热暴露过程

中发生的组织和性能演变通常是不可逆过程, 因此, 统计各个温度热暴露不同时间后的剩余强度百分比对锻件的应用具有十分重要的意义, 室温拉伸和高温拉伸的剩余强度百分比统计见图 3。由图 3 可知, Al-Cu-Mg-Ag 锻件在 150 °C 暴露 1~

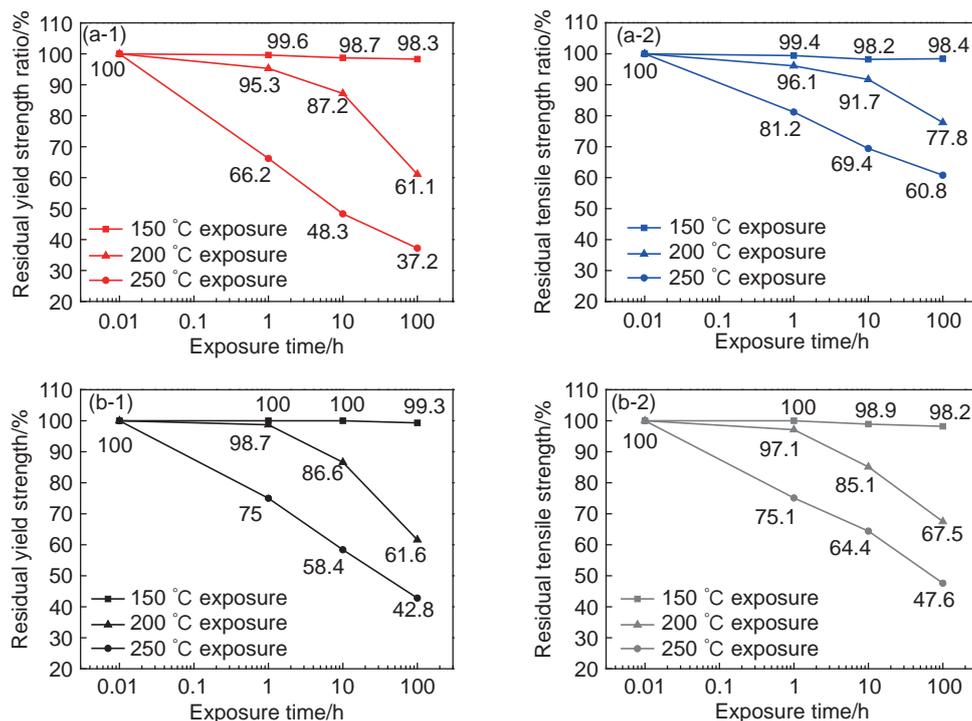


图 3 Al-Cu-Mg-Ag 锻件热暴露剩余强度百分比 (a)室温剩余强度; (b)高温剩余强度; (1)屈服强度; (2)抗拉强度
 Fig. 3 Percentage of residual strength after thermal exposure of Al-Cu-Mg-Ag forgings (a)room temperature residual strength; (b)elevated temperature residual strength; (1)yield strength; (2)tensile strength

100 h 后, 室温拉伸性能、高温拉伸性能无显著变化。在 200~250 °C 暴露 1~100 h, 合金强度产生不同程度的下降, 在 200 °C 和 250 °C 暴露 100 h 后, 室温屈服强度分别剩余 61.1% 和 37.2%, 室温抗拉强度分别剩余 77.8% 和 60.8%。高温屈服强度分别剩余 61.6% 和 42.8%, 高温抗拉强度分别剩余 67.5% 和 47.6%。

图 4 为 Al-Cu-Mg-Ag 合金锻件在热暴露前和 200 °C/10 h 热暴露后的室温疲劳 S-N 曲线, 其中, 疲劳极限由升降法计算获得, 图中右下角箭头标注了升降法在不同应力下循环 10⁷ 周次后未发生断裂的试样数量。表 2 给出 K_t=1, R=0.1 条件下, 循环周次为 N=10⁷ 的疲劳极限, 可见, 200 °C/10 h 热暴露后的疲劳极限为 278 MPa, 相比于热暴露前的疲劳极限 311 MPa, 下降了 10.6%。

2.2 Al-Cu-Mg-Ag 锻件的组织稳定性

图 5 为 Al-Cu-Mg-Ag 锻件 200 °C/10h 热暴露前后的扫描电镜微观组织, 表 3 为 Al-Cu-Mg-Ag 锻件 200 °C/10 h 热暴露前后的再结晶面积分数统计。由图 5 和表 3 可以看出, 热暴露前后锻件的微观组织以纤维状变形组织为主, 面积分数达到 81.7%, 细小的再结晶晶粒附着于变形组织附近, 面积分数为 18.3%。经过 200 °C/10 h 热暴露后, 锻件在晶粒形貌上没有明显变化, 变形组织含量为 80.2%,

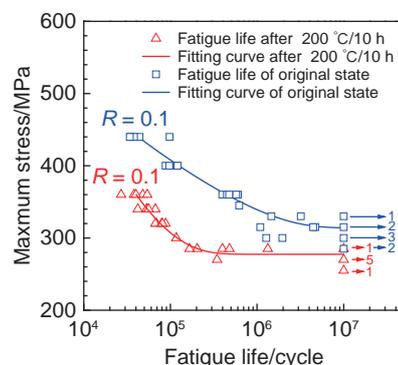


图 4 200 °C/10 h 热暴露对 Al-Cu-Mg-Ag 锻件疲劳性能的影响

Fig. 4 Effect of 200 °C/10 h thermal exposure on fatigue properties of Al-Cu-Mg-Ag forgings

表 2 200 °C/10 h 热暴露对 Al-Cu-Mg-Ag 疲劳极限的影响
 Table 2 Effect of 200 °C/10 h heat exposure on fatigue limit of Al-Cu-Mg-Ag forgings

Material condition	Stress ratio	K _t	Fatigue limit/MPa
Original state	0.1	1	311
After 200 °C/10 h	0.1	1	278

再结晶面积分数为 19.8%。图 6 为 Al-Cu-Mg-Ag 锻件热暴露前后拉伸断口组织。从图 6 可以看出, 200 °C/10 h 热暴露前后的室温拉伸断口组织无明显变化, 均呈现沿晶断裂和穿晶断裂相混合的状

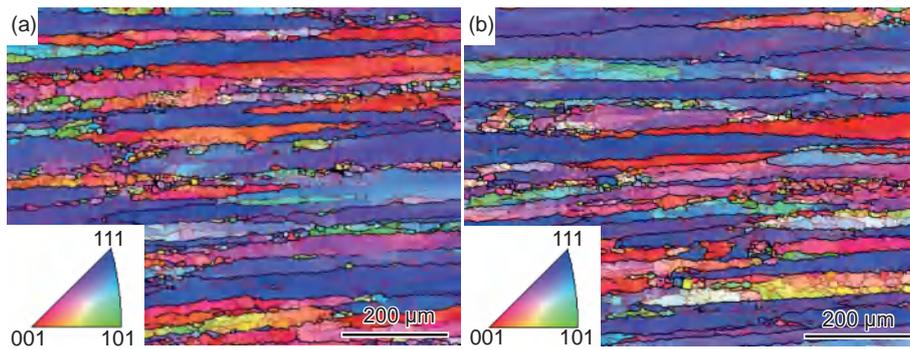


图5 Al-Cu-Mg-Ag 锻件热暴露前后扫描电镜微观组织 (a)热暴露前;(b)200 °C/10 h 热暴露后

Fig. 5 SEM microstructures of Al-Cu-Mg-Ag forgings before and after heat exposure (a)before thermal exposure; (b)after 200 °C/10 h thermal exposure

表3 热暴露 200 °C/10 h 前后 Al-Cu-Mg-Ag 锻件再结晶面积
Table 3 Recrystallization area fraction of Al-Cu-Mg-Ag forgings before and after 200 °C/10 h heat exposure

Condition	Recrystallization area fraction/%	Deformation area fraction/%
Original state	18.3	81.7
After 200 °C/10 h	19.8	80.2

态, 韧窝不明显, 但在大量区域可观察到条状变形晶粒沿晶界被撕裂后遗留的断口特征, 表明室温拉伸状态下, 沿晶断裂为主要的断裂形式。相比于室温拉伸断口, 高温拉伸断口的条状变形晶粒撕裂特

征不明显, 沿晶断裂相对较少, 但存在大量的韧窝, 穿晶断裂是主要的断裂形式。室温拉伸断口与高温拉伸断口形貌差异主要是由于实验温度不同, 拉伸断裂模型如图 7 所示。室温下晶内析出相细小弥散, 和晶界的强度差相对较大, 承受拉应力时, 裂纹不容易发生穿晶而更倾向于沿着较软的晶界扩展, 因此室温拉伸断口主要呈现沿晶断裂特征(图 7(a))。而在高温作用下, 晶内和晶界同时发生软化, 但由于晶内析出相的粗化, 晶内强度下降更大, 晶内和晶界强度差相对减小, 承受拉应力时, 裂纹可以穿晶而过, 断口组织出现了穿晶断裂特征

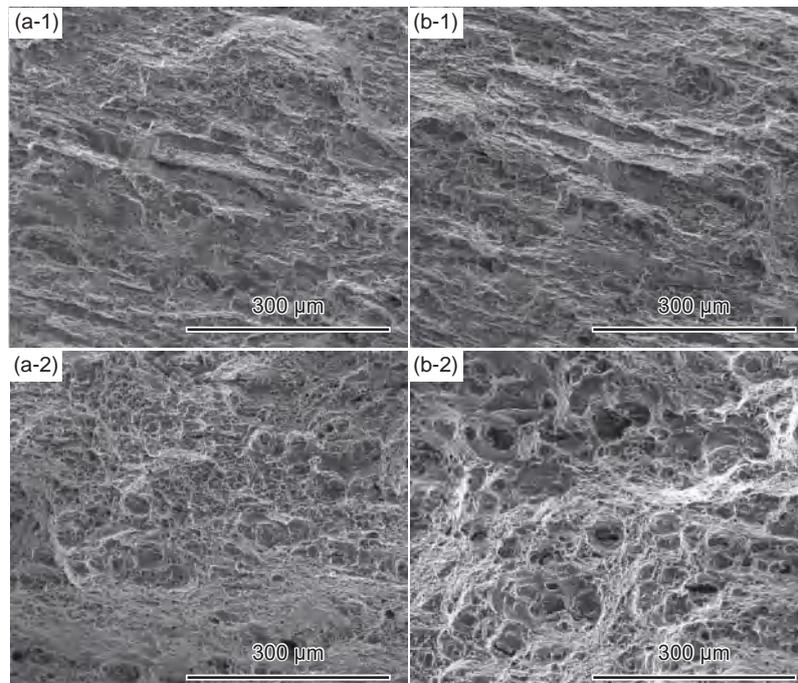


图6 Al-Cu-Mg-Ag 锻件热暴露 200 °C/10 h 前后拉伸断口 (a)热暴露前;(b)200 °C/10 h 热暴露后; (1)室温拉伸断口;(2)高温拉伸断口

Fig. 6 Tensile fractographs of Al-Cu-Mg-Ag forgings before and after 200 °C/10 h thermal exposure (a)before thermal exposure; (b)after 200 °C/10 h thermal exposure; (1)room temperature tensile fractograph; (2)elevated temperature tensile fractograph

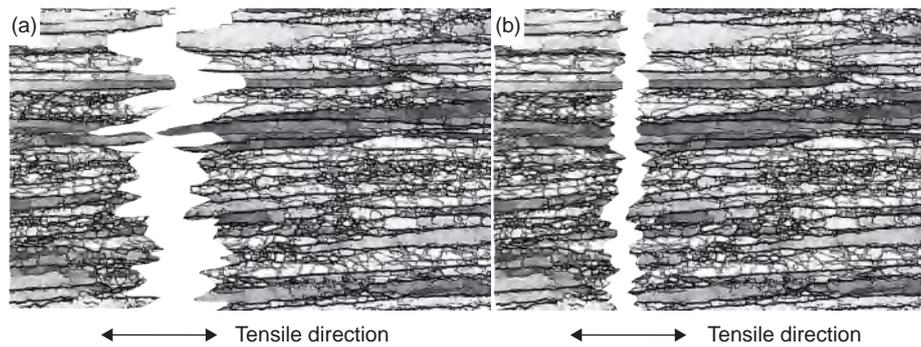


图 7 拉伸断裂示意图 (a)室温拉伸断裂; (b)高温拉伸断裂

Fig. 7 Schematic diagrams of tensile fracture (a) room temperature tensile fracture; (b) elevated temperature tensile fracture

(图 7(b))。

经过 200 °C/10 h 热暴露后, 高温拉伸断口中的韧窝数量增多, 韧窝尺寸有一定程度的增大, 而且韧窝深度增加, 锻件的塑性有一定程度的提高。结合拉伸性能来看, 200 °C/10 h 热暴露后室温拉伸强度和高温拉伸强度均有一定程度下降, 室温拉伸伸长率提高了 1.0%, 而高温拉伸伸长率提高了 2.6%。热暴露前后扫描电镜微观组织和室温拉伸断口并无晶粒级的明显改变, 高温拉伸断口仅呈现韧窝状的变化, 因此推断强度下降可能与晶粒内部析出相的关联更大。事实上, 在 150~250 °C 热暴露 1~100 h 对材料基体整体晶粒尺寸无明显影响, 仅会引起微观析出相尺寸的变化。这是因为, 热处理状

态下的晶粒尺寸及形貌变化通常需要回复和再结晶实现, 而 Al-Cu-Mg-Ag 合金的回复温度一般在 320 °C 以上, 而再结晶温度高于 400 °C。因此, 当温度高于 300 °C 热暴露后, 有可能出现晶粒尺寸及形貌变化, 而 200 °C/10 h 热暴露后晶粒尺寸及形貌无明显变化, 室温断口亦无明显变化, 高温断口的韧窝深度增加, 数量增多, 仅能反映高温下金属塑性的提高。

图 8 为 200 °C/10 h 热暴露前后近基体 $\langle 110 \rangle$ 方向的典型透射电镜微观组织和电子衍射斑点。由图 8 可以看出, Al-Cu-Mg-Ag 合金锻件的主要强化第二相为 Ω 相和 θ' 相, 且 Ω 相和 θ' 相与基体具有一定的位向关系, 标注于图 8(a) 和图 8(b) 的右下角。 Ω 相在衍射斑点中表现为沿着 $[110]$ 方向

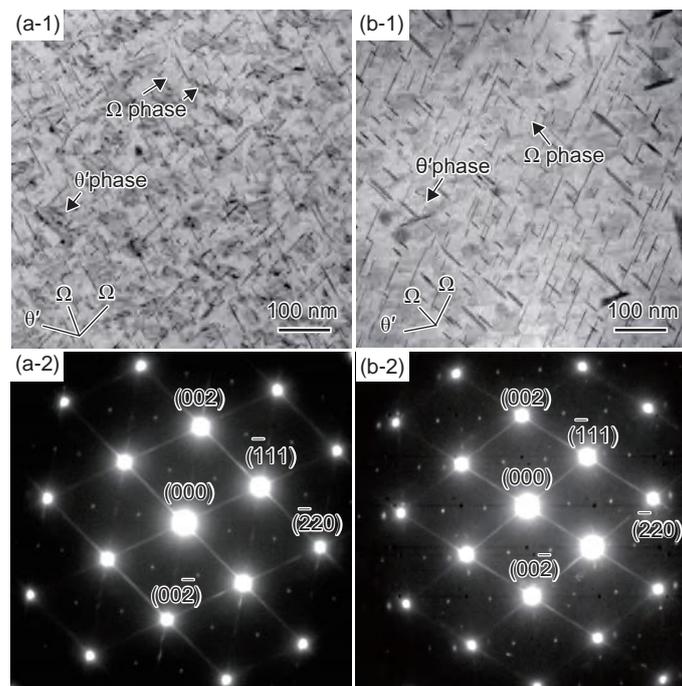


图 8 Al-Cu-Mg-Ag 合金近基体 $\langle 110 \rangle$ 方向热暴露 200 °C/10 h 前后微观组织 (a)热暴露前; (b)热暴露后; (1)微观组织; (2)衍射斑点

Fig. 8 Microstructures of Al-Cu-Mg-Ag alloy near the $\langle 110 \rangle$ direction before and after thermal exposure of 200 °C/10 h (a) before thermal exposure; (b) after thermal exposure; (1) microstructure; (2) diffraction spots

的衍射条纹和 $1/3\{220\}$ 、 $2/3\{220\}$ 的衍射斑点^[14]。 θ' 相在衍射斑点中表现为沿着 $[001]$ 方向的衍射条纹和 $1/2\{002\}$ 的衍射斑点^[14-15]，第二相衍射斑点的强弱标志着基体析出相的数量多少。热暴露前组织如图 8(a) 所示，基体内部遍布着大量的 Ω 相和部分 θ' 相， Ω 相在基体 $\{111\}$ 方向生长，呈细小弥散状，可以有效地强化合金并提高合金的耐高温性能。经过 200 °C/10 h 热暴露后，基体的 Ω 相和 θ' 析出相均发生明显粗化并长大。统计热暴露前后多张 $[110]$ 方向透射电镜照片中的 Ω 相和 θ' 相尺寸和面积分数，如表 4 所示。由表 4 可以看出，在热暴露前， Ω 相和 θ' 相的总面积分数在 27%， Ω 相相比于 θ' 相尺寸更小，长径在 100 nm 以内，宽径在 6 nm 以内。经过 200 °C/10 h 后， Ω 相和 θ' 相的总

面积分数在 24%，相比于热暴露前略有降低，考虑为部分强化相已转化为粗大的球状或盘状析出相，与基体位向关系不明确，这种平衡析出相未纳入强化相统计范围。主要强化相 Ω 相尺寸和 θ' 相尺寸均有所增加，长径上尺寸可达到 120~130 nm，而宽径的尺寸增加了 1~3 倍，粗化效应明显。强化相的粗化长大通常需要吸收周围的溶质原子，造成固溶强化效果减弱，也使第二相的分布不再细小弥散^[16]（图 8(b)）。此外，由图 8(c)、(d) 可知，在 Ω 相衍射斑点附近出现了散乱的斑点，证明经热暴露后基体中出现了一定量的平衡相^[17]。这些平衡相通常与基体非共格，对合金的强化效果有限，在交变应力作用下阻碍位错运动的能力远不如半共格相，是热暴露后疲劳性能下降的主要原因之一。

表 4 200 °C/10 h 热暴露对析出相尺寸的影响
Table 4 Effect of 200 °C/10 h thermal exposure on size of precipitated phase

Condition	Precipitate phase	Area fraction/%	Length/nm	Width/nm
Original state	Ω phase	11%	11-95	2-6
	θ' phase	16%	16-110	11-26
Exposure 200 °C/10 h	Ω phase	10%	16-121	5-20
	θ' phase	14%	21-131	16-42

Al-Cu-Mg-Ag 锻件的耐热性能优劣主要取决于基体中析出相的热稳定性， Ω 相相比于 θ' 相具有更高的热稳定性，在较高温下粗化和长大的速率更低，能较好地保持尺寸稳定性和结构稳定性。因此，想要获得更优的耐热性能，应使微观组织中 Ω 相的含量尽可能高，这一过程可通过增加 Ag 元素含量和提高时效温度来实现^[18]。然而，出于成本考虑，Ag 元素的添加不宜过多，仅使性能达到使用标准即可。时效温度提高至 180~190 °C 可有效地促进 Ω 相的析出，但较高温短时时效虽然增加了 Ω 相含量，却对大型构件的整体性能均匀性不利，表层容易获得更高性能，而心部由于传热效应导致时效程度不够。较低温 160~170 °C 长时更有利于锻件的整体性能均匀性。综合考虑成本和性能均匀性，本工作使用的峰时效态 Al-Cu-Mg-Ag 锻件的 Ag 元素质量分数为 0.6%，采用的时效制度为 165 °C/16 h。对于其他 Al-Cu-Mg-Ag 合金的小规格构件，可通过调控成分和时效制度获得更优的耐热性能。Al-Cu-Mg-Ag 锻件在 150 °C 热暴露后的综合性能无明显变化，表明 Ω 相和 θ' 相混合的微观组织在这一温度较稳定。在 200 °C 热暴露后，合金在 1 h 以内的性能变化不明显，而超过 1 h 后，力学性

能逐渐下降。可以推断，在 150~200 °C 的范围内，随着热暴露温度的升高和时间的延长， Ω 相和 θ' 相可能会进一步粗化并降低锻件的力学性能，然而这一趋势是相对缓慢的。Al-Cu-Mg-Ag 合金获得较高的力学性能主要受三方面影响：形变强化、固溶强化和析出相强化。由于 300 °C 以下热暴露对合金的晶粒级形貌影响不大，因此，Al-Cu-Mg-Ag 合金锻件的强度损失主要归因于固溶强化和析出相强化的变化。根据析出动力学原理，随着温度升高和保温时间延长，临界尺寸以上的较大第二相粒子吸收周围基体中的溶质原子粗化长大，而临界尺寸以下的微小第二相粒子倾向于发生溶解，溶于基体。半共格析出相的强化效果显著高于非共格平衡相，而 Ω 相和 θ' 相均属于半共格强化相。在 150~200 °C 区间热暴露，相当于对峰时效态 Al-Cu-Mg-Ag 进一步“过时效”， Ω 相和 θ' 相析出相逐渐粗化，同时促进半共格弥散相 θ' 相向非共格平衡 θ 相转变。在较短时 1~10 h 的作用下， Ω 相和 θ' 相仍能保持一定的热稳定性，粗化效应有限，析出相粒子仍呈细小弥散状，能起到良好的强化作用，合金的强度下降幅度不大。但随着热暴露时间延长至 100 h，析出相长时间吸收基体中的溶质原子并向平

衡相转变,造成了固溶强化效果减弱,强度损失较大。在 200~250 °C 热暴露过程中,此时热暴露温度已超过时效温度区间,Ω 相和 θ' 相不再保持稳定,快速转变为平衡相后继续吸收溶质原子快速长大,这些平衡相的强化效果较差,却吸收了大量基体中的溶质原子,即减弱了析出相的强化效果,又减弱了固溶强化效果,使锻件的力学性能快速下降,因此,不建议锻件在 200~250 °C 温度范围内使用。

3 结论

(1) Al-Cu-Mg-Ag 锻件具有良好的热稳定性,可在 150 °C 及以下温度保持较高的力学性能,在 150~200 °C 短时间热暴露 1 h 不会降低综合性能。随着温度从 150 °C 提高到 250 °C, Al-Cu-Mg-Ag 铝合金锻件的硬度、室温拉伸和高温拉伸性能均呈下降趋势。

(2) Al-Cu-Mg-Ag 锻件在 150 °C 暴露 1~100 h 后,室温拉伸性能、高温拉伸性能无显著变化。在 200~250 °C 暴露 1~100 h,合金强度产生不同程度的下降,在 200 °C 和 250 °C 暴露 100 h 后,室温屈服强度分别剩余 61.1% 和 37.2%,室温抗拉强度分别剩余 77.8% 和 60.8%。高温屈服强度分别剩余 61.6% 和 42.8%,高温抗拉强度分别剩余 67.5% 和 47.6%。

(3) Al-Cu-Mg-Ag 锻件的主要析出相为 Ω 相和 θ' 相,在 200 °C/10 h 热暴露后,析出相的粗化和平衡相的出现导致合金的力学性能下降。在 $K_t=1$ 和 $R=0.1$ 的实验条件下,200 °C/10 h 热暴露后的室温疲劳极限为 278 MPa,比热暴露前 311 MPa 的疲劳极限降低了 10.6%。

参考文献:

- [1] LI P W, LI H Z, LIAN X P. Enhanced low-cycle fatigue and crack propagation resistance of an Al-Cu-Mg-Si forging alloy by non-isothermal aging[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2018, 732: 341-349.
- [2] LI H Z, ZHU Z X, LIANG X P, et al. Effect of T6-treatments on microstructure and mechanical properties of forged Al-4.4Cu-0.7Mg-0.6Si alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(12): 2539-2547.
- [3] ZHAN X, TANG J G, LI H Z, et al. Effects of non-isothermal aging on mechanical properties, corrosion behavior and microstructures of Al-Cu-Mg-Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 152960-152960.
- [4] YANG S L, WILSON N, NIE J F. Revisit of the structure of Ω precipitate in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 205: 114204.
- [5] GAZIZOV M R, BOEV A O, MARIOARA C D, et al. Edge interfaces of the Ω plates in a peak-aged Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Materials Characterization*, 2022, 185: 111747.
- [6] 徐浩楠,杜翥,何雨,等. Al-Cu-Mg-Ag 耐热铝合金研究进展[J]. *信息记录材料*, 2022, 23(10): 8-10.
XU H N, DU Z, HE Y, et al. Research progress of Al-Cu-Mg-Ag heat resistant aluminum alloy[J]. *Information Recording Materials*, 2022, 23(10): 8-10.
- [7] WANG J S. Kinetic and strength calculation of age-hardening phases in heat-resistant aluminum alloys with silver[J]. *Materials Science Forum*, 2020, 5930: 1051-1056.
- [8] 谢浩宇,刘志义,赵娟刚,等. 稀土 Er 对 Al-Cu-Mg-Ag 合金微观组织和力学性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(1): 140-143.
XIR H Y, LIU Z Y, ZHAO J G, et al. Effect of Er addition on microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022, 42(1): 140-143.
- [9] 刘来梅,王杰芳,郭巧能,等. Zr、Sc 对 Al-Cu-Mg-Ag-Ti 合金耐蚀性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2018, 38(7): 779-783.
LIU L M, WANG J F, GUO Q N, et al. Effects of Zr, Sc on corrosion resistance of Al-Cu-Mg-Ag-Ti alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2018, 38(7): 779-783.
- [10] L B, LIANG S S, WEN S P, et al. Competition between precipitation and segregation of Sc and its effects on thermal stability of Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Materials Letters*, 2021, 297.
- [11] 刘铜铜,刘志义,柏松,等. Si 含量对 Al-Cu-Mg-Ag 合金微观组织与力学性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(4): 137-140.
LIU T T, LIUZ Y, B S, et al. Effect of Si addition on microstructure and properties of Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(4): 137-140.
- [12] 刘冠华,刘志义,柏松,等. 不同峰时效处理后 Al-Cu-Mg-Ag 合金的显微组织和晶间腐蚀性能[J]. *矿冶工程*, 2020, 40(3): 116-119.
LIU G H, LIU Z Y, B S, et al. Microstructure and intergranular corrosion of Al-Cu-Mg-Ag alloy after different peak aging condition[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(3): 116-119.

- [13] GAZIZOV M R, BOEY A O, MARIOARA C D, et al. The unique hybrid precipitate in a peak-aged Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 194: 113669.
- [14] YING P Y, LIN C H, LIU Z Y, et al. Pre-aging effect on the formation of Ω phase and mechanical properties of the Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Metals*, 2022, 12(7): 1208.
- [15] LI J Y, CHEN S Y, LI F S, et al. Synergy effect of Si addition and pre-straining on microstructure and properties of Al-Cu-Mg alloys with a medium Cu/Mg ratio[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2019, 767(C): 138429.
- [16] SONG Y F, PAN Q L, W Y, et al. Elevated-temperature mechanical properties and thermal stability of Al-Cu-Mg-Ag heat-resistant alloy[J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(9): 3434-3441.
- [17] SONG S Y, GAO D L, F C, et al. Effects of thermal exposure on the mechanical properties and microstructure stability of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 1915(554/556): 671-681.
- [18] 赵凯. 不同 Ag 含量 Al-Cu-Mg-Ag 合金的组织 and 耐热性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
ZHAO K. Microstructure and heat resistance of Al-Cu-Mg-Ag alloys with different Ag contents [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022.

收稿日期: 2023-07-27; 修订日期: 2023-10-06

通讯作者: 雷越(1991—), 男, 硕士, 工程师, 从事变形铝合金研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 2 分箱(100095), E-mail: leiyue621@sina.com

(责任编辑: 徐永祥)



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.

《航空材料学报》编辑委员会

主 任 戴圣龙
副 主 任 陈祥宝 吴文生 李兴无 刘晓光
顾 问 委 员 (以姓氏笔画为序)
丁文江 才鸿年 王华明 卢秉恒 叶恒强 李贺军
张立同 张立群 周 玉 周 济 柯 伟 柳百新
宫声凯 聂祚仁 黄伯云 崔 崑 屠海令 董绍明
傅正义 傅恒志
国 内 委 员 (以姓氏笔画为序)
丁鹤雁 介万奇 孔凡涛 卢少微 曲选辉 朱知寿
汤海波 杜 勇 李 勇 李晓红 李嘉荣 杨冠军
何利民 张永安 张雨雷 国为民 郑海忠 秦发祥
栗付平 贾德昌 郭洪波 黄陆军 梁 波 焦 健
曾小勤 曾荣昌 雷力明 熊艳才 颜 悦 潘 峰
薛文斌
国 际 委 员 (以字母顺序为序)
Jianguo Lin (UK) Sam Zhang (Singapore) Steve Shi (UK)
Xiaorong Zhou (UK) Yip-Wah Chung (USA)
主 编 戴圣龙
副 主 编 陶春虎 陆 峰 李 岩
执 行 副 主 编 王俊丽 赵 森
编 辑 部 成 员 徐永祥 高 磊 辛玉婷 齐书涵 解 宏 寇凤梅
王 晶 张宝玲 齐 新

航空材料学报

(双月刊) (1981年创刊)

第44卷 第2期 2024年4月

JOURNAL OF AERONAUTICAL MATERIALS

(Bimonthly) (Started in 1981)

Vol.44, No.2 April, 2024

主 管 中国科学技术协会
主 办 中国航空学会
中国航发北京航空材料研究院
编辑出版 《航空材料学报》编辑部
主 编 戴 圣 龙
发 行 《航空材料学报》编辑部
地 址 北京 81 信箱 44 分箱, 100095
电 话 (010) 62496277
传 真 (010) 62496289
网 址 <http://jam.biam.ac.cn>
印 刷 北京科信印刷有限公司

Superintended by China Association for Science and Technology
Sponsored by Chinese Society of Aeronautics and Astronautics & AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials
Edited and Published by Editorial Board of *Journal of Aeronautical Materials*
Edited-in-Chief: Professor DAI Shenglong
Address: P. O. Box 81-44, Beijing 100095, China
Tel: +8610-62496277
Fax: +8610-62496289
E-mail: hkclxb@biam.ac.cn
Website: <http://jam.biam.ac.cn>
Printery: Beijing Kexin Printing Co., Ltd.