1956年创刊 ESCI, EI 收录期刊 CSCD, 中文核心期刊 ISSN 1001-4381 CODEN CAGOEW







罗炳威,中国航发北京航空材料研究院钢与稀贵金属研究所副所长,高级工程师,硕士生导师。担任《材料工程》 《航空材料学报》《海军航空大学学报》青年编委。 长期从事薄膜功能材料及器件的制备和性能方面的研究工作。近年来主持或完成国家自然科学基金、中国航空发动机集团创新基金、中国航发航材院创新基金等多个项目。 以第一/通讯作者在ACS Applied Materials & Interfaces, ACS Applied Nano Materials, Journal of Alloys and Compounds 等SCI期刊发表论文20余篇,授权国家发明专利7项。



"航空发动机传感器材料技术"专题序言

智能发动机概念重点关注通过主动控制技术打造航空发动机的自适应能力。航空发动机的主动控 制决策由反馈的运行状态数据分析而来,反馈数据的实时性、可靠性决定主动控制的水平。传感器信 号作为反馈数据的唯一直接来源,其性能水平从根本上决定了发动机的智能水平,也是当前航空发动 机研制实验过程中必不可少的关键元器件。传感器一般由传感器材料、信号处理和传输系统组成,其 中传感器材料技术水平直接决定传感器的性能,是传感器研制的关键核心技术。

在高性能发动机的研制过程中,超温和振动两大难题给发动机的实验验证带来极大的风险和挑战。利用先进的温度和振动传感器对实验过程中航空发动机关键部件的表面瞬态温度和振动状态进行 实时监测,并通过监测信号的分析,由试验台控制系统对发动机做出相应反馈,是解决航空发动机实 验过程中超温和振动问题及判断振动是否由超温引起的有效途径。薄膜热电偶材料和压电材料是实现 温度和振动监测的优选材料。随着新一代航空发动机推重比的不断提高,航空发动机传感器材料技术 将朝着具有更高耐温能力、精度及灵敏度的方向发展。

"航空发动机传感器材料技术"专题包括1篇综述性论文和3篇研究性论文,涵盖了压电晶体、陶瓷、薄膜热电偶等材料。希望本专题能够帮助读者更好地了解航空发动机温度和振动传感材料技术领域的现状、发展趋势以及面临的挑战,推动航空发动机传感材料技术的发展。

最后,对组织和支持本专题的所有专家学者表示衷心感谢!特别感谢《材料工程》编辑部及其编辑的辛勤付出!

中国航发北京航空材料研究院

CAILIAO GONGCHENG

2024年第52卷第9期(总第496期)

次 目

航空发动机传感器材料技术专栏

材料工程 (月刊)

硅酸钛钡高温压电晶体及其传感器件研究进展 …………… 李亚楠, 彭向康, 姜 超, 赵 显, 于法鹏(1) 基于沉积温度的氧化铟锡微结构调控及性能

综 述

定向凝固结构功能一体化氧化铝基共晶复合陶瓷研究进展 ······ 谭 雪,苏海军,刘 园,姚佳彤,姜 浩,余明辉(34) 合金化元素 Sn 对镁合金组织与性能影响的研究进展 离子导电凝胶在柔性压力与应变传感器中的应用及研究进展 ••••••••••••赵 苑,尚 琼,刘现玉,陈 洁,冯辉霞(58) 碳纤维增强树脂基复合材料界面改性及应用进展 ••••••••••••••••••••••• 刘柳薪,卢晓英,吴 颖,荔栓红,吴谨好,袁文静,高 源(70) 空心轴塑性成形技术应用进展及发展趋势 ······ 左锦荣,梅碧舟,张 松,徐海洁,束学道,杨 晨,张庆东,韦静新(82) 热障涂层与单晶高温合金互扩散控制方法研究进展 …… 李崎顺,姚红蕊,王 娜,鲍泽斌,朱圣龙,王福会(94) 微纳结构类石墨氮化碳的合成方法研究进展 ……… 程 思,苗立锋,包镇红,王继刚,陈云霞,余永志(104) 研究论文 微量 Sm元素对 TiC_p/Al-Cu-Mg-Mn复合材料微观组织和力学性能的影响 ······ 刘 强,易 格,冯佳文,郗洪雷,严 鹏,肖文龙,马朝利(116) 淬火冷却方式及宏观取向对 Al-Zn-Mg-Cu 合金力学性能的影响 微量 Zr添加对 6082铝合金热变形再结晶组织演变的影响 Nb含量对多孔 Ti-Nb 合金组织与力学性能的影响 …… 苏 苏,李明骜,刘俊逸,李 娟,高 宇,康文武 (141) 热敏变色调温双功能性微胶囊的制备及其应用 ………… 蔡钦泽, 叶景鹏, 张国庆, 刘国金, 周 岚 (150) 石墨相氮化碳/壳聚糖复合材料对水中U(YI)的吸附性能与机理 王 悦,彭 琳,刘金香,王劲松,鲜 寒,刘迎九(158) 含缺陷C/C-SiC缎纹编织复合材料的压缩损伤及失效机制 Gd掺杂对Ni-Mn-In磁性形状记忆合金电子结构、磁性与马氏体相变影响:第一性原理计算和实验 ······ 徐阳睿,辛向阳,郭 欣,高 丽,许竞翔 (180) 高强衣康酸基环氧类玻璃高分子的制备与性能 ………………………………………杨伟明,任 赓,义泉茜,曾艳宁(190)

封面图片由《材料工程》编辑部提供

责任编辑 寇凤梅

期刊参数: CN 11-1800/TB * 1956 * m * A4 * 202 * zh * P * ¥80.00 * 6500 * 20 * 2024-09

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING (Monthly)

Vol. 52 No. 9(Sum 496) September 2024

CONTENTS

AERO ENGINE SENSOR MATERIALS TECHNOLOGY COLUMN

Research progress in fresnoite high-temperature piezoelectric crystal and its sensors
LI Yanan, PENG Xiangkang, JIANG Chao, ZHAO Xian, YU Fapeng (1
ITO microstructures regulation and properties based on deposition temperature
11MA Kexin, CAO Lili, LUO Fei, ZHOU Haitao, WANG Yao, LUO Bingwei, XU Yi, LIU Song, SUN Kun تتتت Effect of ZnO submicron spheres addition on structure and properties of PZT ceramics prepared by spark
plasma sintering
Integration technique of Pt/PtRh high-temperature thin film thermocouple sensors fabricated via
magnetron sputtering ······DENG Yuan (27 Wenqi, SHEN Tong, WANG Linbin, ZHAO Weiyun, DENG Yuan (27
REVIEW
Research progress in directionally solidified structure-function integrated alumina based eutectic
composite ceramics
Research progress in effects of alloying element Sn on microstructures and properties of Mg alloys
CAI Wenlong, SHI Zhangzhi, ZHAO Anqi, LI Meng, ZHAO Zhijun, WANG Luning (47
Research progress and application in ionic conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensors
ZHAO Yuan, SHANG Qiong, LIU Xianyu, CHEN Jie, FENG Huixia (58
Progress in interface modification and application of carbon fiber reinforced resin matrix composites
LIU Liuxin, LU Xiaoying, WU Ying, LI Shuanhong, WU Jinyu, YUAN Wenjing, GAO Yuan (70
Advancements and development trends in plastic forming technologies of hollow shafts
······ZUO Jinrong, MEI Bizhou, ZHANG Song, XU Haijie, SHU Xuedao, YANG Chen, ZHANG Qingdong, WEI Jingxin (82
Research progress in methods for inhibiting interdiffusion between single crystal superalloys and thermal
barrier coatings ·······LI Qishun, YAO Hongrui, WANG Na, BAO Zebin, ZHU Shenglong, WANG Fuhui (94
Progress in synthesis method of micro/nano-structured graphitic carbon nitride
······CHENG Si, MIAO Lifeng, BAO Zhenhong, WANG Jigang, CHEN Yunxia, YU Yongzhi (104
RESEARCH ARTICLE
Effect of trace Sm elements on microstructure and mechanical properties of ${ m TiC}_p/{ m Al-Cu-Mg-Mn}$
composite materials ······LIU Qiang, YI Ge, FENG Jiawen, XI Honglei, YAN Peng, XIAO Wenlong, MA Chaoli (116
Effects of quenching cooling method and macro-orientation on mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys
LIU Jingxin, ZHU Shize, XIAO Bolyu, MA Zongyi (124
Effect of minor Zr addition on recrystallization microstructure evolution of 6082 aluminum alloy during
hot deformation
LIU Jiayi, GUO Xiaobin, DENG Yunlai (133
Effect of Nb content on microstructure and mechanical properties of porous Ti-Nb alloys
SU Su, LI Ming'ao, LIU Junyi, LI Juan, GAO Yu, KANG Wenwu (141
Preparation and application of thermochromic and thermoregulation bi-functional microcapsules
CAI Qinze, YE Jingpeng, ZHANG Guoqing, LIU Guojin, ZHOU Lan (150
Adsorption performance and mechanism of $g-U_3N_4/US$ composite for U(VI) from aqueous solution
WANG Yue, PENG Lin, LIU Jinxiang, WANG Jinsong, XIAN Han, LIU Yingjiu (158
Compression damage and failure mechanism of C/C-SiC satin woven composites with void defects

.....XU Zhiyuan, TAN Zhiyong, XU Peifei, ZHANG Dahai, FEI Qingguo (169) Impacts of Gd doping on electronic structure, magnetism, and martensitic phase transition in Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys: first-principles calculations and experiment

第 52 卷	第9期	材 料 工 程	Vol. 52	No. 9
2024 年 9 月	第 1-10 页	Journal of Materials Engineering	Sep. 2024	pp. 1-10

引用格式:李亚楠,彭向康,姜超,等. 硅酸钛钡高温压电晶体及其传感器件研究进展[J]. 材料工程,2024,52(9):1-10. LI Yanan, PENG Xiangkang, JIANG Chao, et al. Research progress in fresnoite high-temperature piezoelectric crystal and its sensors[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):1-10.

硅酸钛钡高温压电晶体及其传感 器件研究进展

Research progress in fresnoite high-temperature piezoelectric crystal and its sensors

李亚楠¹,彭向康¹,姜 超²,赵 显^{1,3*},于法鹏^{1,4*} (1山东大学 晶体材料研究院,济南 250100;2中国科学院 深圳先进技术研究院,广东 深圳 518000;3山东大学 光学高等研究中心,山东 青岛 266200;4 山东新港 电子科技有限公司,山东 潍坊 261000) LI Yanan¹,PENG Xiangkang¹,JIANG Chao², ZHAO Xian^{1,3*},YU Fapeng^{1,4*} (1 School of Crystal Materials,Shandong University,Jinan 250100,China; 2 Shenzhen Institute of Advanced Technology,Chinese Academy of Sciences,Shenzhen 518000,Guangdong,China; 3 Center for Optics Research and Engineering,Shandong University,Qingdao 266200,Shandong,China;4 Shandong Xingang Electronics Technology Co.,Ltd., Weifang 261000,Shandong,China)

摘要:压电材料作为重要的功能材料,由其制备的结构健康检测器件已被广泛应用于国民经济的诸多领域。随着现代工 业技术特别是航空航天、核电能源和智能制造等的发展,各类高温工况环境对压电材料的性能提出了更高的要求,因此 研制综合性能优异的高温压电材料并将其应用到具有更高服役温度的传感器件中受到了研究者的广泛关注。硅酸钛钡 (Ba₂TiSi₂O₈, BTS)晶体具有较高的电阻率、较低的介电损耗和优良的压电性能,是一种具有良好应用前景的高温压电单 晶材料。本文主要介绍了BTS晶体的提拉法生长制备工艺、单晶电弹性能表征、材料相变调控以及采用该晶体为核心元 件研制的声表面波传感器和高温振动传感器的研究进展,最后对新型高温压电晶体及其传感器件的研发进行了总结和 展望。

关键词:硅酸钛钡晶体;提拉法;晶体生长;相变调控;高温压电传感器 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000506

中图分类号: O738 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)09-0001-10

Abstract: Piezoelectric materials, as important functional materials, have been widely used in various fields of the national economy for the preparation of structural health detection devices. With the development of modern industrial technology, especially aerospace, nuclear energy, and intelligent manufacturing, various high-temperature conditions have put forward higher requirements for the performance of piezoelectric materials. Therefore, the development of high-temperature piezoelectric materials with excellent comprehensive performance and their application in sensor devices with higher service temperatures have received widespread attention from researchers. Fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈, BTS) crystal is a kind of promising piezoelectric material for high-temperature sensing applications due to its high electrical resistivity, low dielectric loss, and excellent piezoelectric properties. The preparation process of BTS

crystal by Czochralski method, characterization of single crystal electro-elastic properties, phase transition regulation, and the research progress of surface acoustic wave sensors and high-temperature vibration sensors based on BTS piezoelectric crystal were introduced in this paper. Finally, the research and development of new high-temperature piezoelectric crystals and their sensors were summarized and presented.

Key words: fresnoite crystal; Czochralski method; crystal growth; phase transition regulation; high-temperature piezoelectric sensor

压电效应是指具有非中心对称结构的电介质材 料在沿一定方向上受到外力的作用时,其内部会产生 极化,同时在它的两个相对表面上产生正负相反电荷 的现象。1880年,居里兄弟在研究石英晶体时发现了 压电效应现象,后来根据能量守恒原理,推测某些材 料在受到外加电场时也会产生相应的机械形变,并通 过实验测试证实了逆压电效应的存在[1]。压电材料可 以因机械变形产生电场,也可以因电场作用产生机械 变形,这种固有的机电耦合效应[2]使得压电材料在传 感器件、智能结构等工程领域得到了广泛的应用。随 着科技技术的快速发展,压电材料的应用场景已经不 仅仅局限于较为常规的工作环境[3-5]。在一些特殊领 域,系统结构需要在高温下长时作业,这就对内部压 电传感元件的性能提出了更为苛刻的要求(长时工作 温度>482℃)。例如在航空航天领域,压电传感器 直接安放在发动机或火箭喷嘴附近,用于发动机的 检测或者燃料燃烧效率的智能管理。由于压电传感 元件大多是输出电荷信号,故其核心压电材料在高 温使役环境下必须具备以下条件[6]:(1)材料应具有 优异的物化稳定性,使其在高温环境中应用时能够 保持稳定的物化性质;(2)在较宽的温度范围内,特 别是高温区,材料应具有较为稳定的压电性能,以 保证器件的可靠性,并且有较小的介电损耗;(3)材 料应具有较大的电阻率,以保证电荷能在元件表面 滞留足够长的时间,以提高工作元件的灵敏性和准 确性。

面对日益增长的高温(>482 ℃)应用需求,研究 人员探究了成本较低且具有较高压电系数的压电 陶瓷材料,但由于其居里温度较低,并且在高温下 容易发生退极化,导致压电陶瓷的实际使用温度偏 低(≤ 400 ℃)。高性能弛豫铁电单晶虽可获得高的压 电活性(d_{33} >3000 pC/N)^[7],但同样受居里温度影响, 不适于高温环境下的应用。相比于上述压电材料,非 弛豫压电单晶虽然压电系数偏低,但不易发生退极 化,并且能在高温、低压等严苛环境中保持性能相对 稳定,因此成为研制高温压电传感器的首选材料。铌 酸锂 LiNbO₃(LN)晶体具有较高的压电活性(d_{22} = 20 pC/N, d₁₅=68 pC/N), 但由于Li离子在高温环境 下容易挥发,导致LN在高温下的物化性质不稳 定^[8-10];硅酸铝钙(Ca₂Al₂SiO₇,CAS)晶体在700℃下表 现出较好的压电性能($d_{11}>3.1\,\text{pC/N}$),然而该系列晶 体易解理,力学性质不稳定^[11-13];氮化铝(AlN)晶体具 有适中的压电活性、高的熔点和电阻率,目前已有耐 温1000℃的压电振动传感器的测试报道,但传感器的 灵敏度温漂偏大(>30%@1000℃),且受晶体对称性 影响,性能难以继续优化^[14-17];磷酸镓(GaPO₄)晶体具 有较优的压电性能($d_{11}>4.5$ pC/N)、高的相变温度 (933℃),然而受单晶生长工艺影响,采用助溶剂法和 水热法较难在短周期内获得大尺寸优质单晶[18-22];稀 土钙氧硼酸盐(RECa4O(BO3)3, RE是稀土元素)晶体 具有高的电阻率、适中的压电性能^[23-25]和优异的热稳 定性,基于该晶体已成功研制出耐温1000℃的振动传 感器,但该晶体各向异性强、敏感元件加工困难、压电 灵敏度偏低[26-30]。

Ba₂TiSi₂O₈ (BTS) 晶体具有较高的熔点(约 1475℃)、优异的压电活性和高温压电稳定性。采用 提拉法能够生长出大尺寸的单晶,成本相对低廉,因 此受到研究人员的关注。BTS作为硅钛钡石矿物的 主要成分,于20世纪60年代被发现。Alfors等^[31]研究 了BTS的晶格参数和空间群 P4bm。Moore 等[32]详细 分析了BTS晶体的结构,并发现在理想的BTS晶体 中共有三种格位:Ti-O五面体,Si-O四面体,Ba-O 十面体。Kimura等^[33-34]通过提拉法成功生长了较大 尺寸的BTS晶体,并采用谐振法测定了晶体的弹性 柔顺常数、介电常数和压电常数。Halliyal等^[35]研究 了BTS晶体和玻璃在-150~200℃范围内的介电常 数、压电常数以及热释电系数随温度的变化,其中热 释电系数在190℃附近发生转变,介电常数、机电耦 合系数和热释电系数在160℃时达到最大,随后缓慢 减小。Chang 等^[36]测试了室温到 200 ℃范围内 BTS 晶体不同方向上的声速,由实验结果推测,无公度相 变的影响导致在相变温度点处出现异常的弹性波。 Cao等[37]通过测量晶体组分,研究了晶体生长过程中 出现的偏析现象。Jiang等^[38]研究了BTS掺杂晶体 的生长工艺,并研发了耐温650℃的压电振动传感器件,开启了该晶体在高温压电传感技术领域中的探索研究。

本文主要介绍了BTS系列晶体的提拉法生长工艺、晶体电弹性能参数的表征方法、相变调控,阐述了 晶体相变产生的机理,总结了以该晶体为基础的高温 压电传感器件的设计及研究进展。

1 BTS系列晶体的生长

1.1 多晶料的合成

一般采用固相反应法制备 BTS 系列晶体生长 用多晶料,即把晶体生长所需要的原料按照化学 反应方程式计算配比,通过机械搅拌混合均匀后, 在高温下进行烧结反应,即可生成所需要的多 晶料。

用于生长 BTS 晶体所用的原料主要有:SiO₂, BaCO₃和 TiO₂,纯度均为 4N 级别。在合成 BTS 多 晶料时,考虑到 TiO₂的分凝系数较高,在晶体生长



过程中容易导致组分偏析,影响单晶质量,因此在 配料过程中用2%过量TiO2质量配比进行固相反 应。多晶料的反应方程式如式(1)所示。

 $2BaCO_3 + TiO_2 + 2SiO_2 = Ba_2TiSi_2O_8 + 2CO_2$

(1)

将按照质量配比称量好的粉末置于机械混料机 中充分混合 20~30 h,然后将混合均匀的粉末放置于 马弗炉中进行预烧,预烧温度为 1000 ℃,烧结时间为 12 h。对预烧后的粉末进行研磨,再次置于混料机中 混合均匀,为了增大原料间的接触面积,将原料粉末 置于压片机中,在 300 kN的压力下制成料饼。最后将 料饼置于刚玉坩埚中进行二次烧结,烧结温度为 1280 ℃,烧结时间为 24~30 h。固相反应的时间和温 度对于晶体生长所用多晶料的合成有着重要影响,固 相反应越充分,获得的多晶原料物相越纯,单晶的生 长质量越高。

1.2 晶体的生长

由于水热法和助溶剂法的局限性,一般采用提拉 法制备大尺寸、高质量的BTS单晶,如图1所示。



图 1 提拉法制备 BTS 示意图(a)及实物图(b) Fig. 1 Diagram of preparation BTS by Czochralski pulling method(a) and its photograph(b)

晶体生长所用设备为80型单晶提拉炉,炉内生 长气氛通常由98.0%(体积分数,下同)的氮气和 2.0%的氧气组成。在进行晶体生长时,将合成的目 标物相多晶料以20℃/h的升温速率升至高于熔点 20~30℃附近,选用[001]方向籽晶进行引晶生长。 在引晶阶段,为了减少晶体中的缺陷,需要采用相对 较高的晶升速率达到收细籽晶的效果,即"收颈"。晶 体在生长一段优质的颈部后,进行缓慢降温,降温速 率一般控制在0.5~2.0℃/h,生长进入放肩阶段。通 过控制放肩阶段的降温速率、晶升速率以及晶转速率 来达到理想的肩角(一般<90°)。当晶体肩部生长到 预期形状尺寸之后,开始转入恒温等径生长阶段,生 长到理想长度后将晶体从熔体中升温,缓慢提出脱离 熔体,恒温3~5h后进行分段降温,逐渐释放晶体中的热应力,降温速率为3~20℃/h,以防止晶体开裂。

2 BTS系列晶体电弹性能

2.1 室温电弹性能

BTS 晶体属于四方晶系 4mm 点群, 具有 2 个相 对介电常数 $\epsilon(\epsilon_{11}, \epsilon_{33})$ 、3 个压电常数 $d(d_{15}, d_{31}, d_{33})$ 和 6 个弹性柔顺常数 $s(s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}, s_{44}, s_{66})$ 。

根据 IEEE 压电测试标准(ANSI/IEEE standard 176),设计一系列晶体切型(图2),对BTS晶体电弹性能进行测算表征。BTS系列压电晶体的电弹矩阵常数形式如式(2)~(4)所示。



a-Z square plate b-Z-rod c-X square plate d-ZX plate e-(ZX*t*/30°) plate f-(ZX*t*/45°) plate g-(ZY*w*/45°) plate h-(XZ*t*/45°) plate i-XZ plate

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{11} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$
(2)

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
(3)
$$s_{ij} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{bmatrix}$$
(4)

BTS系列晶体的相对介电常数、弹性常数、机电耦合系数和压电常数的计算方法和步骤为:

(1)采用平衡电桥法测定 X方片和 Z方片的电容 $C, 然后按照式(5)求算相对介电常数 <math>\epsilon_{11}^{T} \pi \epsilon_{33}^{T}$ 。

$$\frac{\varepsilon_{ii}^{T}}{\varepsilon_{0}} = \frac{C_{ii}t}{A\varepsilon_{0}}(i=1,3)$$
(5)

式中: ϵ_0 为真空介电常数,取8.85 pF/m;上角T为应 力分量;t为厚度;A为表面积。

(2)沿着X方片厚度方向施加电场,激励厚度切变 振动模态,按照式(6)~(8)计算机电耦合系数 k、压电 常数 d₁₅和弹性柔顺常数 s^E₅₅;对Z棒施加纵向电场,激 发纵向长度伸缩振动模态,按照式(6),(9)测量机电 耦合系数 k₃₃和压电常数 d₃₃;对 ZX 片沿厚度方向施加 电场,激发长度伸缩振动模态,按照式(10)~(12)测量 压电常数 d₃₁和弹性柔顺常数 s^E₁₁, s^E₃₃₀。

$$k_{1i}^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \cot \frac{\pi}{2} \left(\frac{f_r}{f_a} \right) (i = 1, 5) \tag{6}$$

$$d_{15} = k_{15} \sqrt{\varepsilon_{11}^T \varepsilon_{55}^E}$$
 (7)

$$s_{55}^{E} = \frac{1}{4\rho \left(tf_{a}\right)^{2} \left(1 - k_{15}^{2}\right)} \tag{8}$$

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\varepsilon_{33}^T s_{33}^E}$$
(9)

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\varepsilon_{33}^T s_{11}^E} \tag{10}$$

$$s_{11}^{E} = \frac{1}{4\rho \left(lf_{r}\right)^{2}}$$
 (11)

$$s_{33}^{E} = \frac{1}{4\rho \left(tf_{s}\right)^{2} \left(1 - k_{33}^{2}\right)}$$
(12)

式中:f_a和f_r分别为谐振频率和反谐振频率;上标E为电场强度;p为晶片电阻率;l为晶片长度。

(3)弹性柔顺常数 s_{11}^{E} 利用 d_{31} 激发的横向长度伸 缩振动模式测量得到, s_{33}^{E} 利用 d_{33} 激发的纵向长度伸缩 振动模式测量得到, s_{44}^{E} (= s_{55}^{E})由 d_{15} 激发厚度切变模式 测量得到, s_{12}^{E} , s_{66}^{E} 通过测量旋转切型(ZX t/θ)(θ =30°/ 45°), s_{13}^{E} 通过测量旋转切型(ZY w/φ)(φ =45°),联立式 (13)~(16)得到。

$$s_{11}^{E'}(\theta) = \frac{1}{4\rho \left(lf_r\right)^2}$$
 (13)

$$s_{11}^{E'}(\theta) = s_{11}^{E}(\cos^{4}\theta + \sin^{4}\theta) + (2s_{12}^{E} + s_{66}^{E})\cos^{2}\theta\sin^{2}\theta$$

(14)

$$S_{22}^{E'}(\varphi) = \frac{1}{4\rho (lf_r)^2}$$
 (15)

$$s_{22}^{E'}(\varphi) = s_{11}^{E} \cos^{4}\varphi + s_{33}^{E} \sin^{4}\varphi + (2s_{13}^{E} + s_{55}^{E}) \cos^{2}\varphi \sin^{2}\varphi$$
(16)

通过谐振法结合上述公式,计算得到BTS晶体的 相对介电常数、压电常数和弹性常数,如表1所示^[38]。

表1 BTS晶体室温下的相对介电常数、压电常数和弹性常数^[38]

Table 1 Relative dielectric permittivities, piezoelectric coefficients and elastic constants of BTS crystal at room temperature^[38]

$\mathbf{\varepsilon}_{ii}^{T}/\mathbf{\varepsilon}_{0}(100 \text{ kHz})$		$d_{ij}/(\mathrm{pC}\cdot \mathbf{I})$	$N^{-1})$		$s_{ij}^E / (pm)$	$n^2 \cdot N^{-1}$)				
$\boldsymbol{\varepsilon}_{11}^T/\boldsymbol{\varepsilon}_0$	$\boldsymbol{\varepsilon}_{33}^{T}/\boldsymbol{\varepsilon}_{0}$	$\overline{d_{15}}$	d_{31}	d_{33}	s ^E ₁₁	s_{12}^{E}	s_{13}^{E}	\$ ^E ₃₃	s_{44}^{E}	s^{E}_{66}
16.3	11.8	17.8	2.9	4.0	7.5	-1.5	-3.2	13	25.5	14.3

2.2 BTS 晶体电弹性能的温度依赖性

为开发 BTS 晶体在高温压电传感领域的潜在应用, Jiang 等^[38]探究了 100 kHz下 BTS 晶体的相对介电常数 $\epsilon_{ii}^{T}/\epsilon_{0}$ 在室温至 900 ℃范围内的变化规律,并表征

了压电常数 d_{15} , d_{31} 和 d_{33} 在室温至700 ℃范围内随温 度的变化,如图3所示。由图3(a)可知, $\epsilon_{11}^{T}/\epsilon_{0}$ 和 $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$ 在室温下分别为16.3和11.8。与 $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$ 相比, $\epsilon_{11}^{T}/\epsilon_{0}$ 随 温度上升的变化趋势较为稳定, $\epsilon_{11}^{T}/\epsilon_{0}$ 在600℃时为





16.1,变化率小于 2%。而 $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_0$ 在室温到 200 ℃范围 内先缓慢增大至峰值然后减小。这是由于,无公度相 变的存在导致 BTS 晶体的相对介电常数在 160 ℃附 近存在突变,直至 900 ℃介电常数基本保持稳定,变化 率小于 3%。在室温至 700 ℃范围内 BTS 晶体压电常 数随温度的变化如图 3(b)所示。研究证实,在此温度 范围内压电常数 d_{15} 由 17.8 pC/N 缓慢降低至 14.9 pC/N,并在 140 ℃附近出现一个异常峰,原因是晶体 发生无公度相变。 d_{31} 和 d_{33} 的稳定性较差,整体变化 率约为 30%,在 140 ℃附近有明显的突变,同样与晶体 的无公度相变有关。

3 BTS晶体的相变调控

3.1 BTS晶体相变研究

针对晶体中发现的无公度相变问题,国内外研究 人员开展了大量工作。Halliyal等^[35]在研究BTS晶体 时发现,其介电常数、机电耦合系数和热释电系数在升 温过程中存在拐点(位于160℃附近)。Chang等^[36]测 试发现,BTS晶体的无公度相变导致在升温过程中弹 性波的传播速度出现异常。Hoche等^[39]对BTS晶体的 结构进行了分析,衍射斑点发现BTS晶体在常温下存 在非常明显的伴随卫星峰,说明其在常温下处于无公 度相变。Shen等^[40]测试了BTS晶体电弹性能,发现 BTS单晶具有非常高的高温电阻率、较为稳定的机电 性能和较低的介电损耗,指出BTS晶体应用于高温压 电传感领域的潜力,然而,相变影响了晶体的热膨胀线 性,使得机电性能在升温过程中发生突变,限制了该晶 体在高温环境下的应用。

为 探 究 BTS 晶 体 相 变 机 理, Jiang 等^[38] 利 用 Fabry-Perot 干涉仪结合光学显微镜和单频 YAG 激光 器(波长 532 nm),对[100]和[001]方向的 BTS 晶体薄 片样品进行了布里渊散射实验,结果表明,[100]方向 只出现对应弹性刚度系数 c₁₁的纵向声子模,峰位约在 42.5 GHz处,而[001]方向在整个温度范围内都出现 了比较微弱的横向声子模,峰位约在 19.1 GHz处,表 明 BTS 单晶在整个温度范围内仍然是四方对称性。 33.8 GHz处的峰位为沿[001]方向传播的纵向声子 模,可明显观察到,[100]方向的纵向声子模的频移在 接近相变温度时出现异常现象,而[001]方向的纵向 声子模在升温过程中并无明显异常。

通过将[100]方向的布里渊光谱与高斯仪器函数 卷积拟合得到布里渊频移 $\nu_{\rm B}$ 和半峰宽 Γ ,如图4(a)所 示^[41],相变温度处的半峰宽约为1.5 GHz,小于 Ca₂ZnSi₂O₇晶体(约3 GHz)和Ca₂MgSi₂O₇晶体(约 2 GHz),这是由于,BTS晶体的无公度相变调制程度 比较弱。分析观察到的布里渊频移和半峰宽,通过式 (17)得到纵向声子模的弛豫时间 $\tau_{\rm o}$

$$\frac{1}{2\pi\tau} = \frac{\nu_{\infty}^2 - \nu_0^2}{\Gamma_0 - \Gamma_{\infty}} \tag{17}$$

式中: ν_{∞} 和 Γ_{∞} 分别为不受相变影响的频移和半峰宽; ν_{0} 和 Γ_{0} 分别为实验观察得到的频移和半峰宽。 ν_{∞} 值 是在远高于相变温度下通过拟合得到的,确定为 44.434 GHz, Γ_{∞} 取最高温度432 ℃处的值,为0.9688 GHz。 τ 与温度之间的关系,如图4(b)所示^[41]。可以 看出,接近相变温度时, τ 增大,纵向声子模恢复到平 衡态所用的时间增加,表现为声子软模。说明BTS 晶体中存在刚性多面体旋转的"刚性单元"模式。 BTS 晶体发生相变的原因主要与两个"刚性单元" [SiO₄]⁻⁴和[TiO₅]⁻⁶有关,当多面体偏离原始平衡位 置,通过绕Z轴旋转或围绕氧原子平移(到达一定温 度)时,不再受到恢复力(即声子软模化),最终导致相 变发生。

3.2 Sr取代浓度对BTS相变的影响

压电性能与晶格参数比(c/a)有关。理论上,BTS 晶体的晶格参数比会随Sr取代浓度的增加而减小,因 此Sr取代后压电系数会增大。此外,Sr离子比Ba离



图 4 BTS晶体的布里渊频移、半峰宽(a)和声子弛豫时间(b)与温度的关系^[41] Fig. 4 Temperature dependence of Brillouin frequency shift, half-peak width(a) and phonon relaxation time(b) of BTS crystal^[41]

子具有更高的电负性,这表明 Ba 格位上的 Sr 取代对 BTS 晶体相变的调控以及压电性能的提高具有实质 性的作用。为此, Jiang 等^[38]采用提拉法生长了不同 Sr 取代浓度(x)的 Ba_{2-x}Sr_xTiSi₂O₈(<math>x=0,0.2,0.4,0.6) 晶体,评测其关键电弹常数性能,研究 Sr 取代对 BTS 晶体性能的影响规律,测试结果如表 2 所示。可知,随 着 Sr 取代的增加,厚度剪切模式压电常数 d_{15} 和纵向 长度伸缩模式压电常数 d_{33} 显著增加,x=0.6时, d_{15} 和 d_{33} 分别为 22.4 pC/N和 5.8 pC/N。</sub>

通过介电温谱进一步评估 Ba_{2-x}Sr_xTiSi₂O₈晶体掺 杂前后的变化,结果如图 5 所示^[38]。研究发现,Sr 取 代的 BTS 晶体的相对介电常数 $\epsilon_{11}^{T}/\epsilon_{0}$ 在室温至 700 ℃

表 2 室温下 Ba_{2-x}Sr_xTiSi₂O₈(x=0,0.2,0.4,0.6) 晶体相对介电常数和压电常数^[38]

Table 2 Relative dielectric permittivity and piezoelectric

coefficient of $Ba_{2-x}Sr_xTiSi_2O_8$ (x=0,0.2,0.4,0.6)

crystals at room temperature^[40]

	$\boldsymbol{\varepsilon}_{ii}^{T}/\boldsymbol{\varepsilon}_{0}$ (100 kHz)	$d_{ij}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$		
x	$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	d_{15}	d_{33}	
0	16.3	10.8	17.8	4.0	
0.2	16.2	10.4	18.7	4.7	
0.4	16.5	11.4	20.7	5.3	
0.6	17.2	11.7	22.4	5.8	

的测试范围内变化不大,并未受到无公度相变的影响。相比之下, ε₃₃^T/ε₀表现出与无公度相变有关的介电



异常,超过相变温度之后介电常数保持稳定。随着 Sr 取代浓度的增加,相对介电常数的异常温度点逐渐向高 温区移动。当x=0.6时,Ba_{1.4}Sr_{0.6}TiSi₂O₈晶体的无公 度相变温度超过400℃,证明Sr取代可以调节BTS型 晶体的相变。

 $Ba_{2-x}Sr_{x}TiSi_{2}O_{8}$ 晶体的压电常数 d_{15} 和弹性柔顺 常数 s_{55} 随温度的变化,如图6所示^[38]。对于不同的取 代浓度,压电常数 d_{15} 表现出相似的变化趋势,即在相 变之前压电常数 d_{15} 略有增加,之后随着温度的升高逐 渐减小。图 6(a)中插图为压电常数 d_{15} 在整个温度区间内的变化率,可知,当x=0.2时,压电常数 d_{15} 的变化率为7.4%,是BTS 晶体(17.5%)的一半,证实Sr 取代的BTS 晶体的压电常数稳定性有所提高,这对在 很宽温度范围内进行的剪切模式振动传感有较大帮助。由图 6(b)可知,随温度的升高,Ba_{2-x}Sr_xTiSi₂O₈晶体的 s_{55} 最大变化率小于 5.2%。随着 Sr 取代浓度的 增加,相变点随之提高,这对调控BTS 晶体性能、拓宽 应用温度范围具有一定意义。



图 6 Ba_{2-x}Sr_xTiSi₂O₈晶体的压电常数 d₁₅(a)和弹性柔顺常数 s₅₅(b)随温度变化(插图为 d₁₅的变化率)^[38] Fig. 6 Temperature dependence of piezoelectric coefficient d₁₅(a) and elastic compliance constant s₅₅(b) for Ba_{2-x}Sr_xTiSi₂O₈ crystal (the inset is variation of d₁₅)^[38]

4 BTS基高温压电传感器件研究

4.1 声表面波传感器研究

声表面波(surface acoustic wave, SAW)传感器^[42] 是利用声-电换能器的特征对压电材料基片表面上传 播的声信号进行处理的一种传感器件。Sagnard等^[43] 以BTS晶体为基底,设计了声表面波谐振器,并以此 为基础设计了通过无线链路进行探测的无源传感器。 SAW 传感器测量温度的方法有两种:使用延迟线和 使用谐振器。图7(a)为使用延迟线的原理示意图^[42]。 可知,一个换能器向两组反射器发送信号,测量两组 反射器的飞行时间(τ_1 , τ_2),经过数值模拟和设备校准, 得到飞行时间 $\tau_2 - \tau_1$ 的差值。图7(b)为使用谐振器的 原理示意图^[42]。可知,在同一片晶圆上设计了两个不 同取向、不同频率的谐振腔,测量这两个谐振腔的反射 系数($|s_{11}|$),可以得到谐振频率 $f_2 - f_1$ 的差值。图7(c)为 Ba₂TiSi₂O₈谐振器在[433.05~434.79 MHz]频段的传 递函数^[42]。结果显示,该谐振器的谐振频率为433.92 MHz处在频段中间,并且插入损耗对于商用设备来说 足够小,表明BTS晶体能够满足高温SAW传感器的 应用需求,并且基于此晶体研制的传感器在[433.05~ 434.79 MHz]频段的实际使用温度能够达到700 °C。





4.2 高温振动传感器研究

结构健康监测用压电振动传感器主要有两种类 型:设计-剪切式和压缩式[44-46]。相比剪切式传感器, 压缩式振动传感器是由质量块和压电元件通过螺栓固 定在底座上,可测量较大的冲击,灵敏度和稳定性较 好。姜超^[47]基于BTS晶体研究了新型压电振动传感 器。在对BTS晶体高温压电性能研究过程中,根据晶 体性能空间各向异性,不断进行晶体切型优化,设计了 一种高温压电性能稳定且具有线性热膨胀系数的压电 敏感切型传感器(ZX/47°),并通过谐振法测算最优晶 体切型的有效压电常数 d33 和有效弹性柔顺常数 s33 及 其温度依赖性。结果显示,在测试温度范围内,s*3未见 明显异常波动,变化率<4%。另外,值得注意的是,d^{*}33 在室温下约为8.8 pC/N,650 ℃时约为7.7 pC/N,相 对于初始未优化切型,最优晶体切型的压电性能稳定 性提高了15%。Jiang等^[41]研制了以BTS晶体为核心 敏感元件的压缩式高温振动传感器,其三维示意图如图 8(a)所示。其中,传感器用敏感元件的尺寸为9.5 mm (外径)×4.5mm(内径)×0.9mm(厚度),选用三片圆 形压电晶环并联,压电圆环表面采用磁控溅射方法镀

铂金电极,压电圆环和激振质量块组装在中心柱上,并 用螺栓刚性固定,中心柱套用氧化铝绝缘陶瓷管,以防 止短路。采用垂直压缩设计将压电晶体夹在激振质量 块和刚性基座之间,通过预紧螺母将其固定在底座上。 当传感器加速时,会使质量块作用在晶体环上的力增 大或减小,同时产生成比例的电荷输出。传感器的 所有部件均由 Inconel 601 合金制成,该合金在高温 (<1300 ℃)下具有优异的耐腐蚀和抗氧化性能,可以 保护电缆。研制传感器在充满纯氩气的手套箱中由激 光焊机密封封装。图8(b)为25℃和650℃下输出电荷 随加速度g变化曲线。结果表明,传感器输出的电荷 信号具有优异的线性度。同时测试了BTS基高温压 电振动传感器在不同频率下灵敏度随温度的变化,如 图 8(c) 所示。可知, 从室温至 650 ℃范围内, 采用 120~520 Hz的不同频率激励,传感器灵敏度的最大温 度偏差σ约为1.8%,表明该传感器具有良好的温度稳 定性。该传感器在600℃和650℃高温下驻留实验如 图 8(d)所示,结果表明,传感器可在 600 ℃下长时间工 作超200h,并保持相当高的稳定性,650℃下可持续工 作超过1h,重复测试发现灵敏度没有降低。



图 8 压缩式振动传感器的分解示意图(a),25 ℃和650 ℃下输出电荷随加速度变化(b), 不同频率下灵敏度随温度变化(c)及传感器在600 ℃和650 ℃下的驻留实验结果(d)^[41]

Fig. 8 Exploded view of compression vibration sensor(a), variation of sensor charge as a function of acceleration at 25 $^{\circ}$ C and 650 $^{\circ}$ C(b), temperature dependence of sensitivity at different frequencies(c) and temperature stability of sensitivity as a function of dwelling time at 600 $^{\circ}$ C and 650 $^{\circ}$ C(d)^[41]

5 结束语

高温压电传感技术对航空航天和核电能源等多

个特殊领域意义重大,在实现对系统的状态监测与故 障诊断、建立完整闭环的结构健康管理系统等方面具 有重要价值。本文以新型高温振动传感器研制为例, 介绍了硅酸钛钡(Ba₂TiSi₂O₈)压电晶体的研究进展, 包括晶体生长工艺、电弹性能表征及相变调控,并对 BTS基高温压电传感器件,如声表面波传感器、高温 振动传感器的研发和应用进行了总结。

目前,我国在新型高温压电晶体传感器件研发及 应用方面仍面临着许多问题亟待解决,主要包括以下3 个方面:(1)严苛环境中压电传感器的工作精度及稳定 性;(2)特殊条件下传感器工作性能的稳定性及抗疲劳 特性;(3)压电传感器抗热冲击性以及电磁场等条件下 传感器信号抗干扰性能等。随着我国航空航天和核电 技术的发展,对高温压电传感器的应用需求增大,而该 类传感器的研发尚处于实验阶段,工艺还未达到产业 化标准。因此,深入开展对BTS系列高温压电晶体的 相变调控研究,通过挌位掺杂、离子取代等手段进一步 调控材料的相变温度,提高材料性能,从而拓宽传感器 服役温度,对于推动我国新型高温振动传感器的研发 及应用具有重要意义。

参考文献

- TURNER R C, FUIERER P A, NEWNHAM R E, et al. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: a review
 [J]. Appl Acoust, 1994, 41: 299-324.
- [2] UCHINO K. Advanced piezoelectric materials: science and technology[M]. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2010:30-66.
- [3] YUN C H, ISHII T, NAKAMURA K, et al. A high power ultrasonic linear motor using a longitudinal and bending hybrid boltclamped Langevin type transducer[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2001, 40(5):3773.
- [4] QIU C R, WANG B, ZHANG N, et al. Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity [J]. Nature, 2020, 577: 350-354.
- [5] KIM S, MIYAUCHI R, STAO Y, et al. Piezoelectric actuation mechanism involving extrinsic nanodomain dynamics in lead-free piezoelectric [J]. Advance Materials, 2023,35: 2208717.
- [6] 于法鹏.高温压电晶体的生长、性能表征和应用研究[D].济南: 山东大学,2011.
 YUFP. Investigation of the high temperature piezoelectric crystals: growth, properties and applications [D]. Jinan: Shandong University, 2011.
- [7] LI F, LIN D B, CHEN Z B, et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design [J]. Nat Mater, 2018, 17 (4): 349-354.
- [8] BABA A, SEARFASS C T, TITTMANN B R. High temperature ultrasonic transducer up to 1000 °C using lithium niobate single crystal[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(23): 232901.
- [9] MOHIMI A, GAN T H, BALACHANDRAN W. Development of high temperature ultrasonic guided wave transducer for continuous in service monitoring of steam lines using non-stoichiometric lithium niobate piezoelectric ceramic [J]. Sensors and Actuators: A, 2014, 216: 432-442.

- [10] AMINI M H, SINCLAIR A N, COYLE T W. A new hightemperature ultrasonic transducer for continuous inspection [J].
 IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2016, 63(3): 448-455.
- [11] TAKEDA H, HAGIWARA M, NOGUCHI H, et al. Calcium aluminate silicate Ca₂Al₂SiO₇ single crystal applicable to piezoelectric sensors at high temperature[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(24): 242907.
- [12] LI N, SHINDO I. Single crystal growth of akermanite (Ca₂MgSi₂O₇) and gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇) by the floating zone method [J]. Journal of Crystal Growth, 1979, 46(4): 569-574.
- [13] TAKEDA H, YOSHIDA K, OKUDERA H, et al. Growth and characterization of strontium-substituted Ca₂Al₂SiO₇ piezoelectric single crystals [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2017, 125(1): 23-24.
- [14] KIM T, KIM J, DALMAU R, et al. High-temperature electromechanical characterization of AlN single crystals [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2015, 62(10): 1880-1887.
- [15] KIM H, KERRIGAN S, BOURHAM M. AlN single crystal accelerometer for nuclear power plants[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2021,68(6):5346-5354.
- [16] GUERIN S, O'DONNELL J, HAQ E U, et al. Racemic amino acid piezoelectric transducer[J]. Phys Rev Lett, 2019, 122(4): 047701.
- [17] ZU H F, WU H Y, WANG Q M. High-temperature piezoelectric crystals for acoustic wave sensor applications [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2016, 63(3): 486-505.
- [18] BALITSKY D, PHILIPPOT E, BALITSKY V, et al. GaPO₄ single crystals: growth condition by hydrothermal refluxing method[J]. Molecules, 2020, 25(19):4518.
- [19] KREMPL P, SCHJEINZER G, WAJLNOFER W. Gallium phosphate, GaPO₄: a new piezoelectric crystal material for hightemperature sensorics[J]. Sensors and Actuators: A, 1997, 61: 361-363.
- [20] THANNER H, KREMPL P W, SELIC R, et al. GaPO₄ high temperature crystal microbalance demonstration up to 720 °C [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 71: 53-59.
- [21] DELMAS L, STHAL F, BIGLER E, et al. Temperaturecompensated cuts for length-extensional and flexural vibrating modes in GaPO₄ beam resonators [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2005, 52(4): 666-671.
- [22] TROLIER-MCKINSTRY S, ZHANG S J, BELL A J, et al. High-performance piezoelectric crystals, ceramics, and films[J]. Annu Rev Mater Res, 2018, 48(1): 191-217.
- [23] ZHANG S J, FEI Y T, FRANTZ E, et al. High-temperature piezoelectric single crystal ReCa₄O(BO₃)₃ for sensor applications
 [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2008, 55(12): 2703-2708.
- [24] YU F P, HOU S, ZHAO X, et al. High-temperature piezoelectric crystals ReCa₄O(BO₃)₃: a review[J]. IEEE Transactions on

Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2014, 61(8): 1344-1356.

- [25] MOCKEL R, REUTHER C, GOTZE J. RECOB: 20 years of rare earth element calcium oxo borates crystal growth research [J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 371: 70-76.
- [26] ZU H F, ZHENG Y Q, WANG Q M. Characterization of the electromechanical properties of YCa₄O (BO₃)₃ single crystals up to 800 °C[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(4): 045104.
- YU F P, HOU S, ZHANG S, et al. Electro-elastic properties of YCa₄O(BO₃)₃piezoelectric crystals[J]. Physical Status Solidi: A, 2014, 211(3): 574-579.
- [28] YU F P, ZHANG S J, ZHAO X, et al. Dielectric and electromechanical properties of rare earth calcium oxyborate piezoelectric crystals at high temperatures [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2011, 58(4): 868-873.
- [29] ZHANG S J, YU F P, XIA R, et al. High temperature ReCOB piezocrystals: recent developments [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 318(1): 884-889.
- [30] YU F P, ZHANG S J, ZHAO X, et al. Characterization of neodymium calcium oxyborate piezoelectric crystal with monoclinic phase [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(4): 1871-1877.
- [31] ALFORS J T, STINSON M C, MATTHEWS R A, et al. Seven new barium minerals from eastern Fresno County, California [J]. American Mineralogist, 1965, 50: 314-340.
- [32] MOORE P, LOUISNATHAN S. The crystal structure of fresnoite Ba₂(TiO)Si₂O₇ [J]. Zeitschrift fur Kristall Ographie-Crystalline Materials, 1969, 130(1/6):438-448.
- [33] KIMURA M, FUJINO Y, KAWAMURA T. New piezoelectric crystal:synthetic fresnoite(Ba₂Si₂TiO₈)[J]. Applied Physics Letters, 1976,29(4):227-228.
- [34] KIMURA M. Elastic and piezoelectric properties of Ba₂Si₂TiO₈
 [J]. Journal of Applied Physics, 1977, 48(7): 2850-2856.
- [35] HALLIYAL A, BHALLA A, MARKGRAE S, et al. Unusual pyroelectric and piezoelectric properties of fesnoite (Ba₂TiSi₂O₈) single crystal and polar glass-ceramics [J]. Ferroelectrics, 1985, 62(1):27-38.
- [36] CHANG Z P, BHALLA S. Elastic anomaly in fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈) single crystal[J]. Materials Letters, 1989,8(10): 418-420.
- [37] CAO S L, JIANG B H, ZHENG Y Q, et al. The growth and thermal, electrical properties characterization of Ba₂TiSi₂O₈ piezoelectric crystal [J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 451:207-213.
- [38] JIANG C, ZHANG C Z, LI F L, et al. Phase transition regulation and piezoelectric performance optimization of fresnoite crystals for high-temperature acceleration sensing[J]. Journal of Ma-

terials Chemistry C, 2022, 10(1): 180-190.

- [39] HOCHE T, RUSSEL C, NEUMANN W. Incommensurate modulations in Ba₂TiSi₂O₈, Sr₂TiSi₂O₈, and Ba₂TiGe₂O₈ [J].
 Solid State Communications, 1999, 110 (12): 651-656.
- [40] SHEN C Y, ZHANG H J, CONG H J, et al. Investigations on the thermal and piezoelectric properties of fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ single crystals[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116 (4): 044106.
- [41] JIANG C, LIU X L, YU F P, et al. High-temperature vibration sensor based on Ba₂TiSi₂O₈ piezoelectric crystal with ultrastable sensing performance up to 650 °C [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2020, 68(12): 12850-12859.
- YONG G, MICHIO K, SHUJI T, et al. Hetero acoustic layer surface acoustic wave resonator composed of LiNbO₃ and quartz
 [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2024,71(1): 182-190.
- [43] SAGNARD M, LAROCHE T, BALLANDRAS S. Surface acoustic waves properties on Ba₂TiSi₂O₈ for high temperature sensors [J]. IEEE International Ultrasonics Symposium, 2016, 75 (9):121-128.
- [44] JIANG X N, KIM K, ZHANG S J, et al. High-temperature piezoelectric sensing[J]. Sensors, 2014, 14: 144-169.
- [45] ZHANG S J, YU F P. Piezoelectric materials for high temperature sensors[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(10): 3153-3170.
- [46] KIM K, ZHANG S J, SALAZAR G, et al. Design, fabrication and characterization of high temperature piezoelectric vibration sensor using YCOB crystals [J]. Sensors and Actuators: A, 2012, 178: 40-48.
- [47] 姜超. 高质量CAS和BTS压电单晶的生长、性能表征和传感应用基础研究[D]. 济南:山东大学,2019.
 JIANG C. Crystal growth, property characterization and sensing applications of CAS and BTS piezoelectric crystals[D]. Jinan: Shandong University, 2019.

基金项目:国家自然科学基金(52372008);山东省自然科学基金(ZR2020KA003,ZR2023QE165)

收稿日期:2023-08-01;修订日期:2023-12-27

通讯作者:于法鹏(1982—),男,教授,博士,研究方向为压电晶体生长、性能表征及传感应用,联系地址:山东省济南市山东大学中心校区晶体材料研究院(250100),E-mail:fapengyu@sdu.edu.cn;赵显(1970—), 男,教授,博士,研究方向为光电功能晶体材料与器件技术,联系地址: 山东省青岛市山东大学青岛校区光学高等研究中心(266200),E-mail: zhaoxian@sdu.edu.cn

(本文责编:王 晶)

第 52 卷	第9期	材 料 工 程	Vol. 52	No. 9
2024 年 9 月	第 11-18 页	Journal of Materials Engineering	Sep. 2024	pp. 11-18

引用格式:马可欣,曹丽莉,罗飞,等. 基于沉积温度的氧化铟锡微结构调控及性能[J]. 材料工程,2024,52(9):11-18. MA Kexin, CAO Lili, LUO Fei, et al. ITO microstructures regulation and properties based on deposition temperature[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):11-18.

基于沉积温度的氧化铟锡微结构 调控及性能

ITO microstructures regulation and properties based on deposition temperature

马可欣^{1,2},曹丽莉³,罗 飞²,周海涛²,王 瑶¹,罗炳威^{2*}, 徐 毅⁴,刘 松⁴,孙 坤⁵ (1北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京100083; 2中国航发北京航空材料研究院,北京100095;3北京 信息科技大学 光电测试技术及仪器教育部重点 实验室,北京100192;4中国航发四川燃气涡轮 研究院,四川 绵阳 621000:5 中国航发沈阳 发动机研究所,沈阳110015) MA Kexin^{1,2}, CAO Lili³, LUO Fei², ZHOU Haitao², WANG Yao¹, LUO Bingwei^{2*}, XU Yi⁴, LIU Song⁴, SUN Kun⁵ (1 Institute of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China; 2 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 3 Key Laboratory of the Ministry of Education for Optoelectronic Measurement Technology and Instrument, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China; 4 AECC Sichuan Gas Turbine Establishment, Mianyang 621000, Sichuan, China; 5 AECC Shenyang Engine Research Institute, Shenyang 110015, China)

摘要:为提高薄膜热电偶在航空发动机高温零部件表面瞬时测温的性能,采用直流磁控溅射法制备氧化铟锡(ITO)薄膜。 通过沉积温度变化调控薄膜的微结构,并采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、塞贝克测试仪、纳米划痕测试仪等分别表 征薄膜的微观结构、表面形貌、热电性能及界面结合力。结果表明:沉积温度直接决定溅射原子的表面扩散、生长能力及 ITO载流子迁移率,从而改善其结晶性和热电性能。沉积温度为450℃时,ITO薄膜表面呈三角形晶粒形貌,薄膜中 In₂O₃沿(400)择优取向,相比低温沉积的薄膜展现出优异的结晶性,界面结合力达到10.89 mN,同时ITO功率因子显著 提高,在900℃测试温度下功率因子约为400 μW/(m·K²),表现出较好的热电性能和高温结构稳定性。 关键词:ITO薄膜;薄膜热电偶;沉积温度;热电性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000842

中图分类号:TN377 文献标识码:A 文章编号:1001-4381(2024)09-0011-08

Abstract: To improve the performance of thin film thermocouples for instantaneous temperature measurement on the surface of high temperature components of aeroengine, the indium tin oxide (ITO) thin films were prepared by DC magnetron sputtering. The microstructure of the thin film was regulated by the deposition temperature. The microstructure, surface morphology, thermoelectric properties and the bonding force of the films were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, Seebeck tester and nanoscratch test, respectively. The results show that the deposition temperature

directly determines the surface diffusion and growth capability of sputtering atoms, and carrier mobility of ITO, thereby improving their crystallinity and thermoelectric properties. The surface of the film presents a triangular grains morphology with a (400) preferred orientation at a deposition temperature of 450 °C. Compared with the thin film sputtered at low temperature, it exhibits excellent crystallinity, with an interface bonding force of 10.89 mN. At the same time, the power factor of ITO significantly improves, with 400 μ W/(m·K²) at 900 °C testing temperature, it shows good thermoelectric properties and high temperature stability.

Key words: ITO film; thin film thermocouple; deposition temperature; thermoelectric property

实时监测航空发动机高温部件的表面瞬态工作 温度,对发动机安全监控及性能验证具有重要意 义[1-2]。薄膜热电偶具有体积小,响应快、不影响被测 物表面流场的特点,是实现航空发动机高温部件温度 监测的有效方法。将国际标准分度热电偶薄膜化是 薄膜热电偶研制的一个主要方向[3]。然而,金属基薄 膜热电偶存在高温下的氧化偏析,进而导致薄膜热电 偶不稳定^[4-5]。氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)陶瓷 薄膜热电偶材料具有高熔点、抗氧化、低成本和高塞 贝克系数(a)的特点,与发动机陶瓷热障涂层的热膨 胀系数更为接近,高温下与基底有较强的结合力,成 为高温薄膜热电偶中最有前景的材料^[2,6-8]。ITO薄膜 常用的制备方法主要有磁控溅射、反应热蒸发、电子 束蒸发及化学气相沉积等,其中磁控溅射具有成膜效 率高、膜层质量好以及附着力强等优点,成为ITO薄 膜制备常用的方法^[6,9]。ITO薄膜制备过程中,沉积温 度影响衬底表面粒子到达基底时的能量和活性,进而 影响其生长、表面迁移能力及结晶性,是决定薄膜性 能的关键参数之一[10-13]。曾维强等[14]通过直流磁控溅 射制备ITO薄膜时发现,结晶性随着沉积温度的升高 而提高,适当的沉积温度能够使薄膜获得较低的电阻 率。Kreider等^[15]制备了ITO/ATO(Sb掺杂的SnO₂) 薄膜热电偶,结果表明基底温度、溅射气氛、溅射速率 等制备工艺参数对其热电性能都有影响,不同参数制 备的薄膜热电偶塞贝克系数在12~80 µV/℃范围内变 化。Gregory等^[16-17]利用磁控溅射研究了不同电子浓 度组成的ITO薄膜热电偶,发现其在氧气气氛中能够 承受1250℃的高温,但存在稳定性较差的问题。虽然 ITO薄膜热电偶较金属热电偶具有较大的热电势输 出,但高温下容易发生元素偏析,导致薄膜热电偶稳 定性变差。因此,研究人员通过退火、元素掺杂等 方法来提高 ITO 薄膜的热稳定性^[18-21]。近年来, Luo 等^[8,22]研究了ITO薄膜微结构对热电偶材料性能的影 响,发现高度有序柱状结构和层柱复合结构的ITO薄 膜具有良好的热电灵敏性和稳定性。

本工作采用磁控溅射法,通过调控ITO薄膜的沉积温度获得具有不同薄膜结构、热电性能、界面结合

力及高温稳定性的ITO薄膜。利用XRD、SEM、热电 材料测试系统、纳米划痕测试仪分别对ITO薄膜热电 偶材料的成分、微观结构、表面形貌、热电性能、界面 结合力进行表征,为高性能ITO薄膜热电偶的研制提 供技术支撑。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用薄膜沉积系统(沈阳鹏程,CK-450D型),利 用直流磁控溅射法制备ITO薄膜。靶材为ITO陶瓷 靶(中诺新材), In₂O₃: SnO₂=90:10(质量比), 靶直径 为76.2 mm,厚度为4 mm。沉积薄膜使用的基底为单 面精抛光的石英玻璃和氧化铝(纯度99.95%)。基底 在使用前在无水乙醇和去离子水中超声清洗 15 min 后吹干,并迅速放入溅射真空室内。溅射前本底真空 度低于5×10⁻⁴ Pa。溅射过程中,沉积温度分别为25, 200,350,450 ℃,工作气压0.4 Pa,溅射功率77 W,基片 旋转速率3 rad/min,靶材与基底间距固定为120 mm, 溅射气体为99.99%的高纯氩气,气流量为25mL/min, 溅射时间2h。每次沉积前均对靶材进行5min 预溅 射,以清除靶材表面污染和杂质。采用中温马弗炉 (KLX-13A)研究ITO薄膜的高温稳定性,对不同温度 下制备的ITO薄膜进行退火处理,退火温度1150℃, 时间 30 min。

1.2 测试与表征

采用 D/MAX2200 型 X 射线衍射仪对薄膜的晶体 结构进行表征,测试条件为 Cu 靶 Ka 射线($\lambda =$ 0.154056 nm);利用 Gemini 300 和 SIGMA 300 带 X 射 线能谱(EDS)的扫描电镜表征薄膜样品形貌;采用纳 米划痕测试仪(Nano Indenter G200)进行纳米划痕测 试,测试过程中,对探针持续施加一个呈线性增加的 载荷(以 1mN/s的速率增加至 20 mN),针尖保持匀速 移动,扫描速率为 5 μ m/s,移动距离 100 μ m;采用 Cryoall CTA-3S 热电性能测试设备表征薄膜的电阻 率、功率因子和塞贝克系数。

2 结果与分析

2.1 沉积温度对 ITO 薄膜微观结构的影响

磁控溅射的工艺参数主要包括溅射功率、工作气 压和沉积温度,为了研究沉积温度对薄膜的影响,将 气压和溅射功率分别固定为0.4 Pa和77 W,分别在衬 底沉积温度为25,200,350℃和450℃的条件下制备薄 膜,得到不同结构的ITO薄膜。图1为不同沉积温度 下制备的ITO薄膜的XRD谱图。可以看出,25℃沉 积温度时无明显衍射峰,说明此时在衬底上可能形成 了无定形的非晶薄膜;随着沉积温度的升高,出现与 标准谱图(JCPDS 06-0416)相对应的 In₂O₃衍射峰,且 强度逐渐增强:450 ℃沉积温度时,(400)衍射峰最强 且锐利,存在晶面择优取向。由此说明,温度升高有 利于 ITO 薄膜结晶性的提升,并利于(400)择优晶面 的形成。此外,ITO薄膜的衍射峰基本为In₂O₃晶体结 构的衍射峰,仅在450℃时出现(101)取向SnO2晶体 的择优峰,峰位较标准卡片(JCPDS 46-1088)右移。 这可能是因为,在此沉积温度下,薄膜中大部分Sn4+ 以替代形式进入 In₂O₃晶格中形成固溶体^[23]。



Fig. 1 XRD patterns of ITO thin films at different deposition temperatures

为进一步研究沉积温度对ITO薄膜形貌的影响, 对其进行SEM表征,如图2所示。利用软件测出25, 200,350℃和450℃沉积2h的ITO薄膜厚度分别为 1003,998,884 nm和669 nm。可知,随着温度的升高, 膜厚减小,衬底表面沉积颗粒的形貌也发生变化,薄 膜晶粒及颗粒尺寸逐渐增大,这与薄膜生长的非自发 成核条件下成核热力学理论一致。根据该理论,薄膜 的晶粒尺寸随沉积温度的增加而增加,临界成核密度 随之下降^[24]。由图2(a-1),(a-2)可见,25℃沉积的 ITO薄膜表面为不规则细小颗粒堆积,平均尺寸约为 9 nm,截面柱状结构不明显。这主要是由于,在较低 温度沉积时形核自由能较小,同时原子的迁移扩散能

力也较低[25-26],导致沉积粒子就近团聚,来不及生长长 大,结晶数目多。随着温度升高至200℃,表面晶粒尺 寸变大,平均尺寸增加为约15nm,但薄膜表面仍能观 察到微小孔隙,断面形貌已呈现棱角,颗粒开始融合, 如图 2(b-1),(b-2)所示。低沉积温度对薄膜的结构 影响较小,200 ℃仅对结晶性有所改善。从图2(c-1), (c-2)可以看到,当温度上升至350℃,薄膜表面颗粒 平均尺寸增加至约 25 nm,并呈现不同粒径、不同方向 的团簇晶柱结构,截面图的柱状晶结构也印证该温度 下一维纳米阵列结构更为明显。由图2(d-1),(d-2) 可知,450℃时薄膜表面颗粒呈致密、锐利三角化,晶 粒平均尺寸为97 nm,粗糙度较高,但结晶性最强,柱 状晶排列更为致密。表明随着沉积温度的升高,ITO 薄膜的晶粒尺寸增大,结晶性增强,此与图1的XRD 结果一致。这是由于,较高的沉积温度为薄膜生长提 供了足够的能量,使其更易扩散成核,薄膜的结晶性 变好,结晶颗粒致密^[13,24-26]。综上所述,基体温度是决 定薄膜结构和形貌的主要因素,直接影响沉积粒子的 吸附迁移,温度越高晶粒越大,吸附迁移能力越强,晶 格结构更加完整^[27-28]。

2.2 沉积温度对 ITO 薄膜热电性能的影响

图 3 为不同沉积温度下制备的 ITO 薄膜热电性 能随测试温度(100~400℃)的变化。对不同沉积 温度的 ITO 薄膜进行升温测试得到塞贝克系数,如 图 3(a) 所示。结果显示塞贝克值均为负值,表明制备 的ITO薄膜是n型半导体。这是因为,In₂O₃晶体结构 中本征氧空位缺陷和 ITO 中 Sn4+ 替代 In3+ 位两种机 制共同作用,贡献了大量自由电子。25℃和200℃沉 积的ITO薄膜塞贝克系数随测试温度升高而增大,且 在400℃之前总体变化不大。350℃与450℃沉积样 品的变化趋势相同,在300℃时塞贝克系数达到最大 值,约为-36 µV/K。当升温至400 ℃时,薄膜的塞贝克 系数趋于一致,约为-23 μV/K。在400 ℃以下的测试 环境中,高温沉积的薄膜塞贝克系数高于低温沉积 的,这是因为在较高沉积温度下,晶粒尺寸的增大、薄 膜结晶性的增强和有序晶面的产生减弱了晶界散射, 有利于载流子迁移^[24,28]。

电阻率对测试温度的变化如图 3(b)所示,可知 25 ℃和 200 ℃沉积下的样品电阻率变化趋势相同,均 随测试温度的升高而降低,导电性变好,这可能是由 于薄膜材料的微结构在升温过程中不断变化造成的。 根据半导体电阻率(ρ)公式(式(1))所示,薄膜的电阻 率由载流子浓度(n)、电子或空穴电荷量(q)和迁移率 (μ)决定,温度的升高导致晶粒尺寸增大,晶界趋于融 合,晶界散射减少,使得载流子迁移率增加。载流子



图 2 不同沉积温度下 ITO 薄膜的 SEM 图 (a)25 ℃;(b)200 ℃;(c)350 ℃;(d)450 ℃;(1)表面;(2)截面 Fig. 2 SEM images of ITO thin films at different deposition temperatures (a)25 ℃;(b)200 ℃;(c)350 ℃;(d)450 ℃;(1)surface;(2)cross section

浓度主要由氧空位与 Sn 掺杂的效果决定。如缺陷方程(式(2))、S⁴⁺掺杂机理方程(式(3))所示,ITO 膜中 主要存在两种类型的本征缺陷:(1)O位点缺少一个原 子,形成带两个正电的氧空位缺陷和两个结合力很弱 的内部电子;(2)Sn 占据 In 位点,从而形成带一个正电 的反位点缺陷和弱结合的内部电子。当薄膜沉积温 度升高时,一方面,进入薄膜的 Sn 含量增加;另一方 面,薄膜中的氧空位增加使得载流子浓度增高,导致 电阻率下降。而 350 ℃和 450 ℃高温制备的薄膜,在测 试温度较低时其电阻率维持稳定甚至略有升高,结合 图 2 可以看出,薄膜结构致密度高有利于其稳定性。 在 400 ℃时电阻率突然下降,这可能是测试温度升高 引起的结构变化导致的。

$$\rho = \frac{1}{nq\mu} \tag{1}$$

$$O_0^{\chi} \Leftrightarrow V_0^{\bullet} + 2e'$$
 (2)





 $\operatorname{SnO}_{2} \xrightarrow{\operatorname{In}_{2}O_{3}} \operatorname{Sn}_{\operatorname{in}}^{*} + e' + 2O_{0}^{\chi}$ (3)

材料的热电性能常用
$$ZT = \frac{\alpha^{-1}}{\rho \kappa}$$
 表示,其中 Z 为热

电优值,*T*为温度,α为塞贝克系数,κ为热导率。*ZT* 越大,材料的热电性能越好。α²/ρ又被称作功率因子 (power factor, PF),是表征热电材料的重要因数。如 图 3(c)所示,可以看出,高温条件下制备的ITO薄膜 相比低温下制备的具有更高的PF,且PF随着测试温 度的升高而增大。因此,虽然随着测试温度的升高, 塞贝克系数和电阻率的变化趋势略有不同,但其综合 指标 PF 一直攀升。因此,沉积温度的适当增加可以 有效提升材料的热电性能,并且适用于高温测试环 境中。

2.3 沉积温度对ITO薄膜结合力的影响

ITO 薄膜与基底的结合力是 ITO 薄膜热电偶在 航空发动机严苛环境下应用的一个重要参考指标。 本工作利用纳米划痕仪表征薄膜样品与基底之间的 结合力,对不同沉积温度条件下制备的 ITO 薄膜进行 研究,结果如图4所示。3种不同颜色的曲线代表每个



样品相同位置进行的3次扫描,其中,蓝色曲线为零载 荷的预前扫描(pre-scan),红色曲线为施加压力的划 痕曲线(scratching),绿色曲线为划破后曲线(postscan),而红色划痕曲线是记录薄膜样品内部力学信息 的关键数据,展现划痕时的划痕距离-深度-针尖载荷 关系:随着针尖载荷的匀速增加,划痕的深度和长度 也均匀增加,直至划痕曲线波动最大的拐点处(划破薄 膜的临界点)。从图4(a)中可以看出,室温制备的薄膜 在划痕曲线的244.2μm处出现较大的波动,说明此时 薄膜和衬底之间发生界面断裂,断裂发生深度为 414.6 nm,临界载荷为16.42 mN。临界载荷是一个 综合结果,受薄膜和基材的硬度、结合强度以及薄膜 的结构、厚度等因素共同影响,通常用此表示界面间 结合力^[29-30]。由图4(b)~(d)可知,在200,350℃和 450 ℃条件下沉积的样品结合力分别为 21.6, 12.9 mN和10.89mN,对应的临界断裂深度分别为552, 600 nm 和 346 nm。200 ℃沉积的薄膜结合力表现较 好,且结合力随着沉积温度的升高而减小。这种趋势 的形成主要与两方面因素有关:一方面,随着沉积温 度的升高,薄膜与基底热膨胀系数的差异造成薄膜 内热应力变大,从而导致薄膜结合力减小;另一方 面,虽然提高薄膜的致密度可以增加薄膜与基底间 的结合力,但从形核阶段就沿衬底表面层状生长的 薄膜,其沉积原子更倾向与基底原子结合,结合力优 于柱状生长的。结合图2结果,200℃沉积的薄膜层 状结构更明显。450℃沉积的薄膜划痕曲线波动较为 平缓,其失效时间较长。值得一提的是,图4(c),(d) 的划痕曲线在薄膜断裂时的剧烈波动前仍显示出微 弱的抖动变化,这有可能是薄膜内部晶体结构发生变 化阻碍了探针的滑动。不同的沉积温度带来的界面 结合力差别较大,需要根据实际应用环境选择恰当的 沉积参数。

2.4 沉积温度对ITO薄膜高温稳定性的影响

为了研究 ITO 薄膜的高温结构稳定性,将不同沉 积温度的 ITO 薄膜放入马弗炉中进行退火处理,退火 气氛为空气。结合薄膜的实际使用温度,设定退火温 度为 1150 ℃,退火时间为 30 min。退火后 ITO 薄膜表 面与截面 SEM 图如图 5 所示。可以观察到,所有沉积 温度制备的 ITO 薄膜均在退火后出现不同程度的晶 粒尺寸变大和扩散熔融现象。由图 5(a)可见,25 ℃沉 积的薄膜退火后表面晶粒大小不均,大尺寸晶粒间夹 杂着小晶粒,但晶界明显。出现此现象的原因是,高 温退火处理使薄膜内部重新结晶,部分晶粒快速长 大。图 5(b)~(d)的晶粒形状规则,大小基本均匀,从 截面图中可见薄膜仍保持致密结构,排列更加有序, 且纳米边界清晰,展现出较好的结构稳定性。



图 5 不同沉积温度下 ITO 薄膜在 1150 ℃退火 30 min 后的表面与截面 SEM 图 (a)25 ℃;(b)200 ℃;(c)350 ℃;(d)450 ℃

Fig. 5 Surface and cross-sectional SEM images of ITO thin films at different deposition temperatures after 30 min annealing of 1150 ℃
(a)25 ℃;(b) 200 ℃;(c)350 ℃;(d)450 ℃

由于 350 ℃和 450 ℃制备的薄膜高温下结构致 密、稳定性好,因此利用材料热电测试设备对这两种 薄膜的高温(500~900 ℃)热电性能进行研究,并与 25 ℃制备的薄膜进行对比,实验重复 3次,结果如图 6 所示。通过对比 3次实验结果可以看出,350 ℃制备 的薄膜塞贝克系数较稳定,25 ℃获得的薄膜具有最大 的塞贝克值,但在接近 800 ℃时,450 ℃制备薄膜的塞 贝克系数 3次实验值偏离较大,900 ℃时,25 ℃制备薄 膜的塞贝克系数 3次实验值偏离较大,数据可靠性不 高。因此,在 500~800 ℃的测试条件下,25 ℃制备的 样品具有最佳的热电势输出,350 ℃制备的薄膜热电 势输出更稳定。从图 6(b)可以看出,所有温度条件下 制备的薄膜在 500~900 ℃的电阻率变化都较小,与退 火前(图 3(b))相比,沉积温度为 350 ℃和 450 ℃的 ITO薄膜相比低温情况下具有更低的电阻率。这可 能是由于,高温下(400)晶面的择优生长和颗粒的增 大促进了载流子的迁移。但随着测试温度升高,氧迁 移减少了氧空位并氧化 Sn,因此电阻率略有增 加^[23-24]。图 6(c)为 PF 随测试温度的变化趋势和 3次 稳定性。可以看出,700 ℃以上的数据波动较大,可能 是薄膜失效造成的,但在 700 ℃以下,450 ℃和 350 ℃ 制备的薄膜相较于 25 ℃的薄膜展现出更高的功率因 子,其中 450 ℃的数值变化更稳定,900 ℃测试温度下的 功率因子约为 400 μ W/(m·K²)。综合来看,通过提高 沉积温度制备的织构化薄膜可以有效实现热电性能 的提升。



图 6 不同沉积温度下 ITO 薄膜塞贝克系数(a)、电阻率(b)和功率因子(c)与测试温度的关系(500~900℃) Fig. 6 Seebeck coefficient(a), resistivity(b) and power factor(c) of ITO thin films at different deposition temperatures as a function of testing temperature(500-900℃)

3 结论

(1)沉积温度直接决定ITO薄膜粒子的表面扩散 和生长能力,通过改变沉积温度可有效调控薄膜结构, 从而改善其结晶性。沉积温度为450℃时,ITO薄膜 表面呈现三角形晶粒形貌,薄膜中In₂O₃沿(400)晶面 择优生长,相比低温溅射的薄膜展现出优异的结晶性。

(2)高沉积温度下,晶粒尺寸增大、薄膜结晶性增强有效减弱晶界散射,有利于载流子迁移,使ITO功率因子显著提高,展现出较好的热电性能。其中,500℃以上的高温环境下,沉积温度为450℃的ITO薄膜具有较大的塞贝克系数、最小的电阻率和最大的功率因子,在900℃测试温度下功率因子约为400 μW/(m·K²),同时具有较好的高温稳定性。因此,通过提高沉积温度制备的织构化薄膜可以有效实现热电性能的大幅提升。

(3)异质基底镀膜时,结合力随着沉积温度的升 高而减小。其中200℃制备的ITO薄膜具有强界面结 合力,450℃制备的薄膜失效时间最长,界面结合力

达到10.89 mN。

参考文献

[1] 赵莹泽. 航空发动机涡轮叶片温度及燃气浓度反演研究[D]. 北京:中国科学院大学,2022.
 ZHAO Y Z. Research on inversion of aero-engine turbine blade

temperature and gas concentration[D]. Beijing:University of Chinese Academy of Sciences, 2022.

- [2] TOUGAS I M, AMANI M, GREGORY O J. Metallic and ceramic thin film thermocouples for gas turbine engines[J]. Sensors, 2013, 13(11): 15324-15347.
- [3] 汪若兰.柔性高温薄膜传感器的制备及性能研究[D].成都:电子科技大学,2020.
 WANG R L. Preparation and properties of flexible high temperature film sensor[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [4] 王伟超,张军战,张颖,等. 薄膜热电偶的研究进展[J]. 表面技术,2019,48(10):139-147.
 WANG W C, ZHANG J Z, ZHANG Y, et al. Research progress of thin film thermocouples[J]. Surface Technology,2019,48(10): 139-147.
- [5] TOUGAS I M, GREGORY O J. Thin film platinum-palladium thermocouples for gas turbine engine applications [J]. Thin Solid Films, 2013, 539:345-349.

[6] 王洪敏.高温薄膜热电偶的制备及性能研究[D].成都:电子科 技大学,2018.

WANG H M. Preparation and properties of high temperature thin film thermocouple[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2018.

- [7] DATTA R S, SYED N, ZAVABETI A, et al. Flexible twodimensional indium tin oxide fabricated using a liquid metal printing technique[J]. Nat Electron, 2020, 3(1):51-58.
- [8] LUO B W, CAO L L, LUO F, et al. Highly ordered columnar ITO thin film with enhanced thermoelectric and mechanical performance over wide temperature range [J]. Ceramics International, 2022,48(18):26188-26195.
- [9] 李佳明,姜良宝,陈牧,等. 非晶态ITO透明导电薄膜的制备及热处理晶化技术研究进展[J]. 航空材料学报, 2018, 38(5):24-35. LI J M, JIANG L B, CHEN M, et al. Research progress in preparation of amorphous ITO transparent conductive films and crystallization by heat treatment[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(5):24-35.
- [10] 罗炳威,邓元,高歌.磁控溅射法制备一维CdTe纳米棒阵列研究[J].功能材料,2015,46(18):18043-18047.
 LUO B W, DENG Y, GAO G. One-dimensional CdTe nanorod arrays preparation by the magnetron sputtering method [J].
 Journal of Functional Materials, 2015,46(18):18043-18047.
- [11] 高洁,姚威振,杨少延,等.衬底温度对磁控溅射ZrN薄膜结构 和物理性能的影响[J].功能材料,2021,52(9):9148-9153.
 GAO J, YAO W Z, YANG S Y, et al. Effect of substrate temperature on structural and physical properties of ZrN films by magnetron sputtering[J]. Journal of Functional Materials, 2021,52 (9):9148-9153.
- [12] HE B, ZHAO L, XU J, et al. Influence of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Surface Review and Letters, 2013,20(5):1350045-1350053.
- [13] 彭寿,蒋继文,李刚,等.直流磁控溅射工艺对ITO 薄膜光电性 能的影响[J]. 硅酸盐学报,2016,44(7):987-994.
 PENG S, JIANG J W, LI G, et al. Effect of DC magnetron sputtering process on optical and electrical properties of ITO thin films[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016,44(7): 987-994.
- [14] 曾维强,姚建可,贺洪波,等.基底温度对直流磁控溅射ITO透明 导电薄膜性能的影响[J].中国激光,2008,35(12):2031-2035. ZENG W Q, YAO J K, HE H B, et al. Influence of substrate temperature on the properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by direct current magnetron sputtering[J]. Chinese Journal of Lasers, 2008,35(12):2031-2035.
- [15] KREIDER K G. Thin-film transparent thermocouples[J]. Sensors and Actuators: A, 1992, 34(2):95-99.
- [16] GREGORY O J, TAO Y. Ceramic temperature sensors for harsh environments[J]. IEEE Sensors Journal, 2005, 5(5): 833-838.
- [17] GREGORY O J, BUSCH E, FRALICK G C, et al. Preparation and characterization of ceramic thin film thermocouples [J]. Thin Solid Films, 2010,518:6093-6098.
- [18] 牛艳艳. 全陶瓷厚膜热流传感器的制备及其性能研究[D]. 太原:中北大学,2023.
 NIU Y Y. Preparation and performance analysis of indium oxide/ indium tin oxide thick film heat flux meter[D] Taiyuan. North

indium tin oxide thick film heat flux meter[D]. Taiyuan: North University of China, 2023.

- [19] 林振钰,张志杰,李岩峰,等. 薄膜热电偶研究进展[J]. 微纳电子技术,2020,57(12):963-969.
 LIN Z Y, ZHANG Z J, LI Y F, et al. Research progress of thin-film thermocouples[J]. Micronanoelectronic Technology, 2020, 57(12):963-969.
- [20] ZHAO X H, LI H T, JIANG S W, et al. Effect of nitrogen doping on the thermoelectric properties of ITO-In₂O₃ thin film thermocouples[J]. Thin Solid Films, 2017, 629:1-5.
- [21] ZHAO X H, LI H T, YANG K, et al. Annealing effects in ITO based ceramic thin film thermocouples [J]. Journal of Alloys &. Compounds, 2017, 698: 147-151.
- [22] LUO B W, CAO L L, GAO H L, et al. Superior thermoelectric performance of robust column-layer ITO thin films tuning by profuse interfaces[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14 (31):36258-36267.
- [23] 李海涛.ITO/In₂O₃薄膜热电偶的制备及热电性能研究[D].成都:电子科技大学,2017.
 LIHT. Researches on fabrication and thermoelectric properties of ITO/In₂O₃ thin-film thermocouples[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2017.
- [24] 葛亚爽.ITO薄膜的制备及优化设计[D].郑州:郑州大学,2011.
 GE Y S. Preparation and optimal design of ITO films [D].
 Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011.
- [25] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京:冶金工业 出版社,2003:169.
 TANG W Z. Principle, technology and application of film materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003:169.
- [26] MAHIEU S, GHEKIERE P, DEPLA D, et al. Biaxial alignment in sputter deposited thin films[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4):1229-1249.
- [27] 崔岩,乔吉祥,赵洋,等. 磁控溅射沉积制备 SnSe 薄膜及其热电性能研究[J]. 功能材料,2021,52(4):4012-4017.
 CUI Y, QIAO J X, ZHAO Y, et al. Investigation on thermoelectric properties of SnSe thin films deposited by magnetron sputtering [J]. Journal of Functional Materials, 2021,52(4): 4012-4017.
- [28] THORNTON J A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1974, 11 (4):666-670.
- [29] 张海霞,张泰华,郇勇.纳米压痕和划痕法测定氧化硅薄膜材料的力学特性[J]. 微纳电子技术,2003(增刊1):245-248. ZHANG H X, ZHANG T H, XUN Y, et al. Nanoindentation and nanoscratch measurements on the mechanical properties of SiO₂ film[J]. Micronanoelectronic Technology, 2003(Suppl 1): 245-248.
- [30] 安涛,文懋,田宏伟,等.TiN薄膜在纳米压痕和纳米划痕下的断裂行为[J].物理学报,2013,62(13):420-427.
 AN T, WEN M, TIAN H W, et al. Fracture behavior of TiN coating under nanoindentation and nanoscratch test [J]. Acta Physica Sinica, 2013,62(13):420-427.

收稿日期:2023-12-16;修订日期:2024-02-27

通讯作者:罗炳威(1986—),男,高级工程师,博士,专业方向为薄膜热电 偶技术,联系地址:北京市81信箱3分箱(100095),E-mail: luobingwei@ 126.com **引用格式:**张志伟,刘志阳,秦雷,等.ZnO亚微球添加对放电等离子烧结PZT陶瓷结构和性能的影响[J].材料工程,2024,52(9): 19-26.

ZHANG Zhiwei, LIU Zhiyang, QIN Lei, et al. Effect of ZnO submicron spheres addition on structure and properties of PZT ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):19-26.

ZnO 亚微球添加对放电等离子烧结 PZT 陶瓷结构和性能的影响

Effect of ZnO submicron spheres addition on structure and properties of PZT ceramics prepared by spark plasma sintering

> 张志伟¹,刘志阳¹,秦 雷¹,梁立兴^{2*} (1北京信息科技大学 传感器北京市重点实验室,北京 100101; 2北京航空航天大学杭州创新研究院 浙江省智能传感材料与 芯片集成技术重点实验室,杭州 310052) ZHANG Zhiwei¹,LIU Zhiyang¹,QIN Lei¹,LIANG Lixing^{2*} (1 Beijing Key Laboratory for Sensors, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100101, China; 2 Key Laboratory of Intelligent Sensing Materials and Chip Integration Technology of Zhejiang Province, Hangzhou Innovation Institute of Beihang University, Hangzhou 310052, China)

摘要:通过溶剂热法合成由纳米点组成的均匀ZnO亚微球,并将ZnO亚微球添加到PZT5A粉体中进行放电等离子烧结,研究ZnO亚微球添加对PZT陶瓷物相组成、微观结构及电学性能的影响。结果表明:采用放电等离子烧结法能够在900℃保温5min条件下制备出相对密度超过97%的PZT陶瓷。ZnO亚微球的添加有利于PZT陶瓷的烧结和晶粒生长,随着ZnO亚微球添加量的增加,PZT三方相(R)的含量逐渐增大。适量ZnO亚微球的添加能够改善PZT陶瓷的压电性能和介电性能,ZnO质量分数为0.10%时,材料的综合性能最优,在1kHz频率下,压电常数 d_{33} =432 pC/N,机电耦合系数 k_p =0.56,机械品质因数 Q_m =69.8,相对介电常数 ϵ_i =1360,介电损耗tan δ =0.0227。

关键词:铅钛酸铅;压电陶瓷;放电等离子烧结;压电性能;介电性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000587

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0019-08

Abstract: The uniform ZnO submicron spheres composed of nanodots were synthesized by solvothermal method and then added to PZT5A powder for spark plasma sintering. The effects of ZnO addition on phase composition, microstructure and electric properties of the lead zirconate titanate (PZT) ceramics were studied. The results indicate that PZT ceramics with a relative density higher than 97% can be prepared by spark plasma sintering at 900 °C for 5 min. The addition of ZnO submicron spheres is beneficial for speeding up the sintering process and promoting the grain growth of PZT ceramics. With the increase of ZnO addition, the content of the trigonal phase increases gradually. The addition of a proper amount of ZnO submicro spheres can improve the piezoelectric and dielectric property of PZT ceramics. When the mass fraction of ZnO is 0.10%, the superior overall performance of the material is optimal, at a frequency of 1 kHz, the piezoelectric constant $d_{33}=432$ pC/N, the electromechanical coupling coefficient $k_p=0.56$, the mechanical quality factor $Q_m=69.8$, the relative dielectric constant $\varepsilon_r=1360$, and the dielectric loss tan $\delta=0.0227$.

Key words: lead zirconate titanate; piezoelectric ceramic; spark plasma sintering; piezoelectric property; dielectric property

压电陶瓷是一种能实现机械能与电能直接相互 转换的功能材料,在传感器、致动器、换能器、热释电 器件及声表面波器件等领域获得了广泛的应用[1-4]。 近年来,利用压电材料进行结构振动控制的研究越来 越多,如美国国防高级研究计划局(DARPA)联合波 音公司和美国航空航天局(NASA)开展了带有压电陶 瓷片的智能旋翼实验,通过在桨叶叶片上安装可偏转 的压电驱动后缘襟翼,实现了对桨毂振动的控制,振 动轮毂负荷降低约80%^[5]。锆钛酸铅(lead zirconate titanate, PZT) 是由锆酸铅(PbZrO₃)和钛酸铅(Pb-TiO₃)形成的固溶体,具有较优的压电性能和介电性 能,是目前用途最广的一类压电陶瓷材料^[6]。传统 固相烧结法制备 PZT 陶瓷需要在 1200 ℃以上的高 温下煅烧数小时,存在制备周期长、能耗高等缺点, 不符合绿色低碳的发展趋势^[7]。此外,高温长时间 煅烧时 PbO 易挥发,不仅会导致材料的成分偏离所 设计的化学计量比,引起性能下降以及产品的重复 性和一致性降低,而且会对烧结腔室和周围环境造 成污染[8]。

放电等离子烧结法利用加热和表面等离子体活 化实现材料的超快速致密化烧结,具有升温速度快、 烧结温度低和烧结时间短等优点。相比传统固相烧 结法,放电等离子法通常能够降低烧结温度数百摄氏 度,且能在数分钟内实现陶瓷材料的快速致密烧结, 烧结材料的致密度超过95%^[9-10]。因此,放电等离子 烧结法不仅能够提高制备效率和降低能耗,而且能够 有效抑制 PbO 的挥发以提升性能,在 PZT 陶瓷的制备 方面具有特殊优势^[11-13]。Mudinepalli等^[12]通过高能 球磨法结合放电等离子烧结工艺制备出高致密的 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 陶瓷,烧结温度比传统固相烧结法 低 300~400 ℃,烧结时间仅 5 min,且产物具有更优 异的电学和力学性能。纯 PZT 压电陶瓷的性能往往 难以达到实际应用的需求,为了提升其压电、介电性 能,通常采用元素掺杂的方式对其进行改性,通过掺 杂改变陶瓷晶体结构,从而影响其电学性能^[14]。此 外,添加氧化物(如CeO₂,Cr₂O₃,CuO,Fe₂O₃,Nb₂O₅ 和 MnO₂等)也有助于优化 PZT 材料的微观结构和 促进晶粒生长,从而改进材料的烧结性能和电学性 能^[15-19]。Chen 等^[18]通过固相烧结法制备了添加 CeO₂ 的 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.95}Nb_{0.05}O₃多晶陶瓷,发现通过合适 的添加可以提升材料的电学性能。ZnO已被证实是 一种适用于压电陶瓷和介电陶瓷的烧结助剂,其添 加能够提升产物的相对密度和电学性能^[20]。纳米 ZnO具有更大的比表面积,能够进一步提升陶瓷材料 的烧结效率^[21]。

本工作以商业PZT5A 粉体为原料,通过溶剂热 法合成由纳米点组成的均匀ZnO亚微球,采用放电等 离子烧结法制备PZT 陶瓷材料,系统研究其放电等离 子烧结工艺,分析ZnO亚微球添加对PZT 陶瓷物相组 成、微观结构及电学性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 材料制备

将ZnCl₂(0.477g,3.5mmol,分析纯,上海麦克林 生化科技股份有限公司)和CH₃COONa(0.875g, 10.67 mmol,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限 公司)加入到35mL一缩二乙二醇(光谱纯,上海阿拉 丁生化科技股份有限公司)中,加热至60°C搅拌1h, 形成均匀溶液。将溶液转移至50mL聚四氟乙烯高压 釜中密封,升温至200℃并保温3h或5h,随后自然冷 却至室温。取出产物用无水乙醇超声并离心分离3 次,放入鼓风干燥箱中在60℃下干燥6h,得到ZnO粉 体。将不同含量x(x=0,0.06,0.10,0.20,0.50,质量 分数/%,下同)的ZnO粉体与商业PZT5A粉体混合, 以无水乙醇为介质,在行星式球磨机中湿磨12h,烘干 后作为前驱粉料。将前驱粉料放入内径为12.8 mm 的石墨模具中进行放电等离子烧结,烧结温度900℃, 保温时间5min,加压压力50MPa。将烧成的样品经 过打磨抛光后涂覆银电极,在2.1 kV/mm的电场作用 下极化 30 min,极化好的陶瓷片静置 24 h后测试其相 关电学性能。

1.2 测试与表征

利用UH5700型紫外可见分光光度计测试样品的 紫外漫反射光谱。采用D8 ADVANCE型X射线衍射 仪(XRD)对材料进行物相组成和晶体结构分析,CuKa (λ =0.1541 nm),扫描速度6(°)/min,扫描范围10°~ 70°。通过场发射扫描电镜(FESEM,FEI Sirion 200) 观察样品的微观形貌。利用阿基米德排水法测试陶 瓷的密度。用ZJ-6A型准静态压电常数测试仪对压电 常数 d_{33} 进行测量。采用Agilent 4294A型阻抗分析仪 测量材料在空气中的串、并联谐振频率和机械品质因 数 Q_m 值,并根据串、并联谐振频率值计算得到机电耦 合系数 k_p ,同时测量样品在1kHz下的相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗tan δ 。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图1为添加不同含量ZnO粉体所烧结制备的PZT

陶瓷的实物图及紫外漫反射光谱图。图1(a)为200℃ 下保温3h所合成的ZnO粉体按不同含量添加后进行 放电等离子烧结所制备PZT陶瓷的实物图。可以看 到,纯PZT样品呈淡黄色,随着ZnO粉体添加量的增 加,颜色逐渐变深。材料的颜色是在其吸收了一部分 波长的可见光后反射光的颜色,而材料吸收和反射光 的性质与其微观结构相关,说明添加不同含量的ZnO 粉体后PZT陶瓷的组织结构发生变化。紫外漫反射 光谱结果如图1(b)所示,可知所有样品的吸收峰均在 约260 nm处,且吸收峰强度较为接近,但随着ZnO粉 体添加量的增加,样品的反射度逐渐降低,表明材料 颜色的变化主要与反射光强有关。



图1 添加不同含量 ZnO 粉体所烧结制备 PZT 陶瓷实物图(a)及紫外漫反射光谱图(b) Fig. 1 Photo(a) and UV-Vis absorption spectra(b) of sintered PZT ceramics with different ZnO contents

添加不同含量的 ZnO 粉体后所烧结制备的 PZT 陶瓷的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2(a)可以看到,所 有样品均显示为单一的 PZT 钙钛矿结构,未发现二次 相的衍射峰,表明采用放电等离子烧结法可以制备出 高结晶的 PZT 陶瓷,相比传统固相烧结法显著降低烧 结温度和保温时间,并且有效避免杂相的产生。此 外,无杂峰还表明,添加的 ZnO 未破坏 PZT 陶瓷原有 的晶体结构,Zn²⁺进入 PZT 晶格内实现掺杂。放大的 (100)峰和(200)峰的衍射谱图如图 2(b)所示,可以看 到,所制备的 PZT 材料具有明显的(001)/(100)和 (002)/(200)劈裂双峰结构,表明样品具有显著的三 方相(R)/四方相(T)共存的准同型相界(morphotropic phase boundary, MPB)。此外,从(100)和(200) 衍射峰的变化可以看到,材料的晶体结构和物相组成 随 ZnO 粉体的添加而发生改变。随着 ZnO 粉体含量 的增加,(001)_T,(100)_T和(002)_T,(200)_T的相对峰强 逐渐降低,如添加 0%ZnO 粉体的 PZT 陶瓷的(001)_T 峰强和(100)_T峰强占所有峰强的 11.61%,而添加 0.50%ZnO 粉体的 PZT 陶瓷的(001)_T和(100)_T峰强 占所有峰强的百分比降至10.82%。同时发现(100)_R 和(200)_R峰逐渐增强,表明样品中R相的含量逐渐增 大。表1为精修后添加不同含量ZnO 粉体的 PZT 陶 瓷的晶体结构参数,其中a,b,c,a为晶胞参数,V为晶 胞体积。可以看到,样品中R相的含量确实随ZnO 粉 体添加量的增加而逐渐增大。根据离子半径相似准 则,添加ZnO 粉体后Zn²⁺(0.074 nm)倾向于替代PZT 中B位的Zr⁴⁺(0.072 nm),其次是Ti⁴⁺(0.0604 nm)。 不同离子间半径的差别会引起晶格畸变,从而使得



2024 年 9 月

Table 1 Crystal structure parameters of PZT ceramics with different ZnO contents								
x/%	Symmetry	Proportion/%	Space group	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(°)$	V/nm^3
0	R phase	44.11	R3m	0.4065	0.4065	0.4065	89.6973	0.0672
	T phase	55.89	P4mm	0.4043	0.4043	0.4110	90.0000	0.0672
0.06	R phase	52.77	R3m	0.4071	0.4071	0.4071	89.7152	0.0675
	T phase	47.23	P4mm	0.4042	0.4042	0.4115	90.0000	0.0672
0.10	R phase	54.47	R3m	0.4084	0.4084	0.4084	89.7322	0.0681
	T phase	45.53	P4mm	0.4050	0.4050	0.4140	90.0000	0.0679
0.20	R phase	56.78	R3m	0.4086	0.4086	0.4086	89.6832	0.0682
	T phase	43.22	P4mm	0.4058	0.4058	0.4131	90.0000	0.0680
0.50	R phase	63.74	R3m	0.4099	0.4099	0.4099	89.8598	0.0689
	T phase	36.26	P4mm	0.4057	0.4057	0.4143	90.0000	0.0682

表1 添加不同含量ZnO粉体的PZT陶瓷晶体结构参数

PZT 陶瓷的相组成发生变化^[22]。然而,过量的R相可能会抑制 MPB效应,从而导致压电响应下降。从晶胞参数变化中可以看到,随着 ZnO 粉体添加量的增加,晶胞体积逐渐增大,T相的晶胞体积从0.0672 nm³增加到0.0682 nm³,ZnO 粉体的添加量为0.50% 时样品中R相的晶胞体积达到最大值0.0689 nm³。

2.2 微观形貌表征

图 3 为 ZnO 粉体的 SEM, TEM 图及添加不同含 量ZnO粉体的PZT陶瓷断面SEM图。图3(a)为采用 溶剂热法在200℃下保温3h所合成ZnO粉体的SEM 图。可以看到,ZnO粉体为颗粒尺寸均匀的亚微球, 颗粒平均尺寸约420 nm。TEM和HRTEM图(图3 (b))显示,ZnO亚微球由晶粒尺寸约为10 nm的单晶 纳米点组成,表明所合成的ZnO亚微球具有高比表面 积。未添加 ZnO 粉体的 PZT 陶瓷断面的 SEM 图如 图 3(c) 所示,可知陶瓷由很多 200~500 nm 的小晶 粒和 2~4 µm 的大晶粒组成,晶粒尺寸的均匀性较差, 通过量取120个晶粒的尺寸计算得到其平均粒径为 1.43 μm。图 3(d)~(f)为添加 0.10%, 0.20% 和 0.50%ZnO粉体 PZT 陶瓷断面 SEM 图,插图为平均 粒径。可以看出,随着ZnO亚微球添加量的增加, PZT 陶瓷中的小晶粒逐渐消失,而大晶粒的尺寸进一 步增加,且变得更为均匀。添加0.20%ZnO粉体的 PZT 陶瓷主要由 2~4 µm 的大晶粒组成,平均粒径增 至 2.23 μm, 而添加 0.50% ZnO 粉体的 PZT 陶瓷的平 均粒径则增加至2.42 µm。虽然随着ZnO粉体添加量 的增加,PZT 陶瓷的晶粒生长得更加充分,但晶粒间 的孔洞也有所增加。由于 Zn²⁺半径更接近 Zr⁴⁺或 Ti⁴⁺ 的半径,因此Zn²⁺被认为会进入Zr⁴⁺或Ti⁴⁺位,表现为 "硬性"掺杂,从而引起氧空位的形成^[23]。而氧空位的 增加将增强晶格扩散,有利于烧结的进行和晶粒的生 长^[24]。上述结果表明,适量ZnO粉体的添加使PZT陶

瓷的显微结构得到调控,加速PZT陶瓷的烧结进程, 促进晶粒的生长,使得PZT陶瓷的粒径分布更加 均匀。

图 4 为不同保温时间合成的 ZnO 粉体及添加 0.10%ZnO 粉体的 PZT 陶瓷断面的 SEM 图。由图 4 (a-1),(b-1)保温 3 h和 5 h所合成 ZnO 粉体的形貌可 知,随着保温时间的延长 ZnO 粉体的粒径逐渐增大, 保温 3 h下 ZnO 粉体的平均粒径为 418.7 nm,而保温 5 h下 ZnO 粉体的平均粒径则增加至 478.9 nm。这主 要是由于,随着保温时间的延长,溶剂热合成的 ZnO 颗 粒获得了更充分的生长。将两种不同粒径的 ZnO 粉体 按质量分数 0.10% 添加至 PZT 粉体进行放电等离子 烧结,所制得的 PZT 陶瓷断面的 SEM 图如图 4(a-2), (b-2)所示。可以看到,添加平均粒径为 418.7 nm 的 ZnO 粉体所制得 PZT 陶瓷的平均粒径为 2.15 μm,而 添加平均粒径为 478.9 nm 的 ZnO 粉体所制得 PZT 陶 瓷的平均粒径则降为 1.95 μm,表明添加较小粒径的 ZnO 亚微球颗粒更利于 PZT 陶瓷晶粒的生长。

2.3 压电性能分析

图 5 为放电等离子烧结 PZT 陶瓷的相对密度 d 及 压电常数 d_{33} 与 ZnO 粉体添加量的关系。可知,所有样 品的 d 均在 97.2%~97.7%,表明采用放电等离子烧 结法能在较低温度(900 °C)和较短时间(5 min)内制备 出高致密的 PZT 陶瓷,但 PZT 陶瓷的密度与 ZnO 粉 体添加量的关系不大。不添加 ZnO 粉体时所烧结制 备的 PZT 陶瓷的 d_{33} 达到 458 pC/N,添加 0.10% ZnO 粉体烧结制备的 PZT 陶瓷的 d_{33} 达到 458 pC/N,添加 0.10% ZnO 粉体烧结制备的 PZT 陶瓷的 d_{33} 为 432 pC/N,降低了 约 5.7%,但均优于采用固相烧结法制备的商业 PZT 5A 的 d_{33} (约 374 pC/N)^[25]。随着 ZnO 粉体添加 量的增加有关(图 2)。一般说来,PZT 压电陶瓷处于 R/T 相共存的状态,也就是在准同型相界处表现最强





的压电性,而随着 R 相含量的增加,抑制了 MPB 效应,导致 d₃₃的降低。如 SEM 结果所示,随着 ZnO 粉体添加量的增加,PZT 的晶粒尺寸逐渐增大,而增大的晶粒尺寸对畴壁运动的阻碍作用降低,增大的晶粒 中 180°和 90°畴也更多,对压电性能有利^[26]。当 ZnO 粉体添加量增加至 0.50% 时,PZT 陶瓷的 d₃₃减小趋 势变缓。因此,d₃₃的减小也与 PZT 陶瓷的微观结构 相关。

图 6 为放电等离子烧结 PZT 陶瓷的机电耦合系数 k_p 和机械品质因数 Q_m 与 ZnO 粉体添加量的关系。随着 ZnO 粉体添加量的增加, k_p 变化较小,其数值维持在 0.55~0.59,而 Q_m 随 ZnO 粉体添加量的增加呈现先增 大后减小的趋势,不添加 ZnO 粉体时所烧结制备 PZT 陶瓷的 Q_m 为 62.7,添加 0.10% ZnO 粉体所烧结制备 的 PZT 陶瓷的 Q_m 增加到 69.8,提升了约 11.3%,但添 加 0.50%ZnO 粉体时 Q_m 降低至约 40。据报道,由低 价态 B 位离子取代引起电子缺失所形成的氧空位会限 制铁电畴壁的运动,从而增加 PZT 陶瓷的 $Q_m^{[27]}$ 。因此,添加 0.10%ZnO 粉体所烧结制备的 PZT 陶瓷相比 纯 PZT 陶瓷具有更高的 Q_m 。然而,添加过量的 ZnO 粉体则会引起 PZT 晶粒尺寸的进一步变大和晶界能 的 降低,从而促进铁电畴壁的运动,导致 Q_m 的降低^[13]。

2.4 介电性能分析

放电等离子烧结 PZT 陶瓷的介电常数 ε, 和介电损 耗 tanδ与 ZnO粉体添加量的关系如图 7 所示。可以看 到, PZT 陶瓷的介电常数随 ZnO 粉体添加量的增加呈 现逐渐增大的趋势, 与压电常数 d₃₃的变化趋势相反。 通常 PZT 陶瓷的"硬性"掺杂会引起晶胞产生收缩, 使 得电畴运动变得更困难, 继而导致介电常数下降。介



图 4 不同保温时间合成的 ZnO 粉体(1)及添加 0.10% ZnO 粉体的 PZT 陶瓷断面(2) SEM 图 (a)保温 3 h;(b)保温 5 h

Fig. 4 SEM images of ZnO powders synthesized at different holding time(1) and fracture surfaces of PZT ceramics with 0. 10%ZnO powders(2) (a)held for 3 h; (b)held for 5 h



电常数的提升可能与添加 ZnO 粉体后 PZT 晶粒尺寸 的增加有关。随着晶粒的增大,界面的数量减少,退 极化场的作用减弱,而且晶界的介电常数较低,因此 晶界数量的减少使得 PZT 陶瓷的介电常数获得提升。 未添加 ZnO 粉体时 PZT 陶瓷的 ϵ_r 约为 1180,而添加 0.10% ZnO 和 0.50% ZnO 粉体所烧结制备的 PZT 陶 瓷的 ϵ_r 分别增加至 1360 和 1548,增幅达到 15.2% 和 31.2%。ZnO 粉体的添加对 PZT 陶瓷的 tand影响较 小,随 ZnO 粉体添加量的增加,tand缓慢增大,未添加 ZnO 粉体时 tand 约为 0.0196,而添加 0.10% ZnO, 0.50% ZnO 粉体后 tand分别为 0.0227,0.0234。



机械品质因数

Fig. 6 Electromechanical coupling factor and mechanical quality factor of PZT ceramics with different ZnO contents

Chen 等^[28]采用固相烧结法在 1200 ℃高温下煅烧 2 h 制备出 Nb/Ce 共掺杂的 PZT 陶瓷,产物的平均粒 径为 1.2 μ m, d 为 96.97%, d_{33} 为 383 pC/N, 1 kHz 测 试频率下的 ϵ_r 和 tan δ 分别为 1358 和 0.02847。Zeng 等^[29]通过添加 1%(摩尔分数)的 LiF 实现了将 PZN-PZT 的烧结温度从 1125 ℃降至 950 ℃,但导致 d_{33} , k_p 和 ϵ_r 同时降低。Zou 等^[30]报道了添加 Pr₃O₄ 对 PZT 陶 瓷电学性能的影响,发现添加 Pr₃O₄ 后 PZT 的 d_{33} 从 203 pC/N增加到 360 pC/N, k_p 从 0.35增加到 0.63,但 材料的 Q_m 从 46 大幅降至 12。因此,添加物并不易于 同时实现 PZT 陶瓷所有电学性能指标的提升。而本



工作中添加 0.10% 的 ZnO 粉体后,虽然 PZT 的 d_{33} 降 低了约 5.7%,但仍有 432 pC/N,且 Q_m 和 ϵ_r 分别提升 了约 11.3% 和 15.2%,而 k_p 和 tan δ 未发生明显变化, 实现了 PZT 陶瓷压电性能和介电性能同时保持在较 高数值。综合上述结果,采用放电等离子烧结法可以 显著提升 PZT 陶瓷的制备效率并降低能耗,同时适量 ZnO 粉体的添加能够改善 PZT 陶瓷的压电性能和介 电性能,ZnO 粉体添加量为 0.10% 时,PZT 陶瓷的综 合性能最优,1 kHz 测试频率下, d_{33} =432 pC/N, k_p = 0.56, Q_m =69.8, ϵ_r =1360,tan δ =0.0227,有望应用于 航空发动机结构振动监测与控制领域。

3 结论

(1)以商业PZT5A粉体为原料,采用放电等离子烧结法在900℃保温5min条件下制备出相对密度超过 97%的PZT陶瓷,相比传统固相烧结法需要在1200℃以上高温煅烧数小时,显著提升效率并降低能耗。

(2)由纳米点组成的均匀ZnO亚微球粉体的添加 有利于加速PZT陶瓷的烧结进程,并促进晶粒的 生长。

(3)随着 ZnO 粉体添加量的增加,PZT 三方相(R) 的含量逐渐增大。ZnO 质量分数为0.10%时,PZT 陶 瓷的综合性能最优,在1 kHz 测试频率下, d_{33} =432 pC/N, k_p =0.56, Q_m =69.8, ϵ_r =1360,tan δ =0.0227。

参考文献

- TROLIER-MCKINSTRY S, ZHANG S J, BELL A J, et al. High-performance piezoelectric crystals, ceramics, and films [J]. Annual Review of Materials Research, 2018, 48:191-217.
- [2] 杨晓芳,石磊,王闻宇,等.宽温域压电材料的研究进展及其柔性 化设计[J].材料工程,2023,51(3):39-51.

YANG X F, SHI L, WANG W Y, et al. Research progress and flexible design of piezoelectric materials with wide temperature range[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(3): 39-51.

- [3] GAO X Y, YANG J K, WU J G, et al. Piezoelectric actuators and motors: materials, designs, and applications [J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 5(1):1900716.
- [4] GERACE K S, MAURO J C, RANDALL C A. Piezoelectric glass-ceramics: crystal chemistry, orientation mechanisms, and emerging applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(5): 1915-1944.
- [5] STRAUB F K, ANAND V R, LAU B H, et al. Wind tunnel test of the SMART active flap rotor[J]. Journal of the American Helicopter Society, 2018, 63(1):1-16.
- [6] HAO J G, LI W, ZHAI J, et al. Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics [J]. Materials Science and Engineering R-Report, 2019, 135:1-57.
- [7] PANDA P K, SAHOO B. PZT to lead free piezo ceramics: a review[J]. Ferroelectrics, 2015, 474(1): 128-143.
- [8] GUPTA A K, SIL A. Phase composition and dielectric properties of spark plasma sintered PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃[J]. Materials Research Express, 2020, 7(3):036301.
- [9] GUILLON O, GONZALEZ-JULIAN J, DARGATZ B, et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments[J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(7):830-849.
- [10] HU Z Y, ZHANG Z H, CHENG X W, et al. A review of multiphysical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: fundamentals and applications [J]. Materials & Design, 2020, 191:108662.
- [11] CHENG L Q, XU Z, ZHAO C L, et al. Significantly improved piezoelectric performance of PZT-PMnN ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. RSC Advances, 2018, 8: 35594-35599.
- [12] MUDINEPALLI V R, LENG F. Dielectric and ferroelectric studies on high dense Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ nanocrystalline ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering[J]. Ceramics, 2019, 2(1):13-24.
- [13] CHENG L Q, XU Z, THONG H C, et al. Influence of spark plasma sintering temperature on piezoelectric properties of PZT-PMnN piezoelectric ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30: 5691-5697.
- [14] 刘喆,邢志国,王海斗,等.PZT掺杂改性研究进展及其机理探究[J].功能材料,2015,46(4):4009-4015.
 LIU Z,XING Z G, WANG H D, et al. Current investigation of doping modification of PZT[J]. Journal of Functional Materials, 2015,46(4):4009-4015.
- [15] SHI L, ZHANG B, LIAO Q, et al. Piezoelectric properties of Fe₂O₃ doped BiYbO₃-Pb(Zr, Ti)O₃ high Curie temperature ceramics[J]. Ceramics International, 2014, 40(8):11485-11491.
- [16] LIMPICHAIPANIT A, NGAMJARUROJANA A. Effect of PbO/CuO addition to microstructure and electrical properties of PLZT 9/65/35[J]. Ferroelectrics, 2015, 486(1):57-65.
- [17] AMARANDE L, MICLEA C, CIOANGHER M, et al. Effects of vanadium doping on sintering conditions and functional proper-

ties of NbLi co-doped PZT ceramics. comments on Li location [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685:159-166.

- [18] CHEN Y, ZHOU H J, WANG S Z, et al. Diffused phase transition, ionic conduction mechanisms and electric-field dependent ferroelectricity of Nb/Ce co-doped Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O₃ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 854:155500.
- [19] GUPTA A K, SIL A. Dielectric and energy storage characteristics of 0. 2, 0. 4, 0. 6, 0. 8 wt% Cr₂O₃ doped PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ ceramics synthesized by spark plasma sintering [J]. Materials Science and Engineering:B,2022,281:115738.
- [20] TSAI C C, CHU S Y, HONG C S, et al. Effects of ZnO on the dielectric, conductive and piezoelectric properties of low-temperaturesintered PMnN-PZT based hard piezoelectric ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(11): 2013-2022.
- [21] PROMSAWAT M, WATCHARAPASORN A, YE Z G, et al. Enhanced dielectric and ferroelectric properties of Pb (Mg_{1/3} Nb_{2/3}) _{0.65}Ti_{0.35}O₃ ceramics by ZnO modification [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(3):848-854.
- [22] CHEN H, XING J, XI J, et al. Origin of high piezoelectricity in low-temperature sintering PZT-based relaxor ferroelectric ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 860:157930.
- [23] AHN C W, SONG H C, NAHM S, et al. Effect of ZnO and CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of a hard piezoelectric ceramic [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(3):921-925.
- [24] AHN C W, NOH S Y, NAHM S, et al. Low-temperature sintering and piezoelectric properties of ZnO-added 0. 41Pb (Ni_{1/3} Nb_{2/3}) O₃-0. 36PbTiO₃-0. 23PbZrO₃ ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2003, 42(9R): 5676-5680.
- [25] BUTT Z, PASHA R A. Effect of temperature and loading on output voltage of lead zirconate titanate (PZT-5A) piezoelectric energy harvester [J]. IOP Conference Series: Materials Science

and Engineering, 2016, 146:012016.

- [26] 张钱伟,蔡苇,何海峰,等. 锆钛酸钡钙压电陶瓷的晶粒尺寸效应研究进展[J]. 人工晶体学报,2018,47(12):2582-2587.
 ZHANG Q W, CAI W, HE H F, et al. Research progress on grain size effect of barium calcium zirconate titanate piezoelectric ceramics[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(12):2582-2587.
- [27] KAMIYA T, SUZUKI T, TSURUMI T T T, et al. Effects of manganese addition on piezoelectric properties of Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃
 [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1992, 31 (95) : 3085-3060.
- [28] CHEN Y, XIE S, WANG Q, et al. Correlation between microstructural evolutions and electrical/mechanical behaviors in Nb/ Ce co-doped Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O₃ ceramics at different sintering temperatures[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 94:174-182.
- [29] ZENG Z, WU Q, HAO M, et al. Impedance spectroscopy and piezoelectric property of LiF-doped PZN-PZT low-temperature sintering piezoelectric ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29:8279-8286.
- [30] ZOU L, LI Z, GAO Z, et al. Microstructure and electric properties of Pr-doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics[J]. Ceramics International, 2021, 47(14):19328-19339.

基金项目:浙江省引进培育领军型创新创业团队项目(2020R01007);北京 市属高等学校高水平科研创新团队建设支持计划项目(BPHR20220124) 收稿日期:2023-08-31;修订日期:2024-03-19

通讯作者:梁立兴(1986—),男,副研究员,博士,研究方向为功能材料 设计与制备,联系地址:浙江省杭州市滨江区长河街道炬航弄99号北 京航空航天大学杭州创新研究院浙江省智能传感材料与芯片集成技术 重点实验室(310052),E-mail:lianglixing@buaa.edu.cn

(本文责编:王 晶)

第52卷 第9期	材 料 工 程	Vol. 52	No. 9
2024年9月 第27-33页	Journal of Materials Engineering	Sep. 2024	pp. 27-33

引用格式:张文琦,沈统,王林斌,等. 基于磁控溅射的 Pt/PtRh高温薄膜热电偶传感器集成工艺[J]. 材料工程,2024,52(9):27-33. ZHANG Wenqi, SHEN Tong, WANG Linbin, et al. Integration technique of Pt/PtRh high-temperature thin film thermocouple sensors fabricated *via* magnetron sputtering[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):27-33.

基于磁控溅射的 Pt/PtRh 高温 薄膜热电偶传感器集成工艺

Integration technique of Pt/PtRh hightemperature thin film thermocouple sensors fabricated *via* magnetron sputtering

> 张文琦¹,沈 统²,王林斌¹,赵未昀^{1*},邓 元^{1,2*} (1北京航空航天大学杭州创新研究院 浙江省智能传感材料与 芯片集成技术重点实验室,杭州 310052;2北京航空航天大学 前沿科学技术创新研究院,北京 100083) ZHANG Wenqi¹,SHEN Tong²,WANG Linbin¹, ZHAO Weiyun^{1*},DENG Yuan^{1,2*} (1 Key Laboratory of Intelligent Sensing Materials and Chip Integration Technology of Zhejiang Province, Hangzhou Innovation Institute of Beihang University, Hangzhou 310052, China; 2 Research Institute for Frontier Science, Beihang University, Beijing 100083, China)

摘要:Pt/PtRh为高温薄膜热电偶敏感材料,Al₂O₃和SiO₂为复合绝缘层材料,采用磁控溅射法成功制备Pt/PtRh薄膜热 电偶及Al₂O₃/SiO₂复合型上下绝缘层,并通过掩膜-沉积法实现薄膜热电偶图案化制备。结果表明:制备的复合绝缘层 Al₂O₃/SiO₂能够有效保证高温薄膜热电偶传感器在1200℃高温下的绝缘性和化学稳定性。Pt/PtRh热电偶阵列精度达 到200 μm,可在1200℃下稳定工作超过2200 min,经过4000 min升降温循环测试后,热电偶输出热电动势偏差小于1%。 热电偶传感器整体厚度小于20 μm,集成于合金与热障涂层之间的热电偶在高温服役环境下可稳定工作并测量合金表面 温度。多层结构的样件在服役测试中无分层、脱落现象,热电偶稳定输出信号。

关键词:高温薄膜热电偶;铂-铂铑热电偶;塞贝克效应;氧化铝绝缘层;氧化硅绝缘层

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000496

中图分类号: TN44 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)09-0027-07

Abstract: The high-temperature thermocouple sensors were fabricated *via* magnetron sputtering, and the thermocouple patterns were prepared by using mask deposition, the sensing materials of thermocouples were Pt and PtRh, and the insulating layers were Al₂O₃ and SiO₂. The results show that insulating layers Al₂O₃/SiO₂ are able to ensure the electrical insulation and stability of the sensors at 1200 °C. The precision of Pt/PtRh thermocouples reaches 200 μ m, and the thermocouples can work under 1200 °C for 2200 min. After a 4000 min-cycling tests, the output voltage deviation is less than 1%. The thickness of whole thermocouple sensor is less than 20 μ m, and can be integrated between the alloy and the thermal barrier to

measure the temperature of the alloy surface. The multilayered structure exhibits stable signal output without delamination and separation during the service test.

Key words: high-temperature thin film thermocouple; Pt/PtRh thermocouple; Seebeck effect; aluminum oxide insulating layer; silica insulating layer

随着第五代航空发动机技术的成熟,发动机在拥 有更高推重比的同时将承受更高温度。在发动机叶 片等发热部件表面喷涂热障涂层是进行高温防护的 主要手段[1-3]。而目前,在服役环境下缺乏对热障涂层 绝热性能的连续实时检测技术,导致叶片涂层隔热效 果、材料服役寿命等相关数据匮乏。薄膜热电偶是一 种可应用于航空发动机涡轮叶片等部件表面无损温 度检测的先进技术[4-6]。不同于热敏电阻,热电偶的工 作原理是热电效应中的塞贝克效应,即通过热电臂两 端温差产生的热电动势来测量被测点温度[7]。而薄膜 热电偶是一种薄膜型温度传感器,可以集成于被测物 表面,且不破坏功能层原有结构。相较于传统的铠装 温度传感器和其他非接触测温方式,薄膜热电偶具有 测温精度高、响应速度快、稳定性好、体积小等突出优 势,对构件的传动和气体流动影响小^[8-9]。在被测物表 面沉积薄膜热电偶,可用于测量不同部位的温度,实 时反映部件的运行状态而不影响部件性能和结构。 通过设计热电偶阵列图案对整个构件进行多点原位 监控,是一种非常有前景的发动机热端部件表面原位 温度检测方法。

针对发动机叶片温度检测用的薄膜热电偶,如 In₂O₃/ITO^[10-12],Pt/PtRh^[13-14]等材料具有抗氧化和耐高温等特点。通过成分设计、制备工艺改进等方法可 使薄膜热电偶的输出热电动势,即传感器灵敏度得到 很大提升。但高温区段(>900℃)的薄膜热电偶材料 难以在满足具有优异高温稳定性的同时保持与相邻 界面之间良好的结合力与绝缘性,在使用过程中易出 现薄膜脱落、电路导通失效等问题。目前关于高温薄 膜热电偶材料与传感器方面的报道已有很多,且多数 集中于部件的表面测温^[15-16],而缺少集成于不同功能 层之间热电偶制备技术方面的研究。这些技术瓶颈 严重影响器件的使用寿命与检测效果,制约薄膜热电 偶在高温测温领域的应用与发展。

本工作选用 Pt/PtRh 作为高温薄膜热电偶敏感材 料,Al₂O₃和 SiO₂为复合绝缘层材料,采用磁控溅射法 制备薄膜热电偶及上下绝缘层,并通过掩膜-沉积法实 现薄膜热电偶图案化制备。所制备的高温薄膜热电 偶传感器在1200℃能长时间稳定工作,并且该薄膜热 电偶可集成于发动机叶片合金基底与热障涂层之间, 不破化两者结构。集成于合金与热障涂层之间的热 电偶在高温服役环境下可稳定工作并测量合金表面 温度,无短路、开裂、脱落等现象出现。该工作通过热 电偶多层结构设计与制备工艺优化,克服了高温服役 环境下热电偶传感器结合强度弱、易短路的问题,精 准反映热障涂层隔热效果,为热障涂层的设计开发提 供有效实验数据。

1 实验材料与方法

磁控溅射镀膜使用单室磁控溅射系统(沈阳科学 仪器FJL560)。将合金基底在无水乙醇中超声清洗、 干燥,依次溅射Al₂O₃绝缘层、SiO₂绝缘层、PtRh和Pt 敏感层图案。绝缘层溅射功率50W,基底温度 200℃,溅射气体Ar:O₂=6:1(体积比),溅射前背底真 空度小于8×10⁻⁴Pa,溅射气压1.0Pa,溅射时间1.5h; 薄膜热电偶层的溅射功率50W,基底温度200℃,溅 射气体为氩气,溅射前背底真空度小于8×10⁻⁴Pa,溅 射气压0.95Pa,溅射时间1.5h。热电偶敏感层图案 化使用不锈钢掩模板,通过飞秒精密激光系统(Light Conversion Pharos 20)加工得到。绝缘层热氧化过程 使用真空退火炉(OTF-1200X-60),在空气环境中对样 品进行加热,升温速率5℃/min,900℃保温12h。

各功能层微观形貌及图案结构通过场发射扫描 显微镜(SEM, ZEISS SIGMA 300)和光学显微镜 (Olympus BX53M)观测。薄膜热电偶结合力通过纳 米压痕仪(Nano Indenter G200)测试。热障涂层结合 强度使用智能电子拉力机(兰光机电)测试。薄膜热 电偶器件通过专用设备完成标定,标定炉主要包含参 考端恒温器、热端高温炉、移动平台、纳伏微欧测温仪。 热端可控温度范围为室温至1200℃,参考端可恒定温 度范围-2~4℃和50~300℃,恒温误差±0.5℃。

按传统工业热电偶分度标准,Pt/PtRh热电偶属 于S型热电偶。根据均质导体定律,选用与正负极名 义成分相同的补偿导线,将薄膜热电偶参考端从图案 引脚处移至补偿导线与测量电路导线结点处,图1为 热电偶标定方法示意图。根据中间导体定律,在测量 电路导线同质均匀的条件下,测量导线与补偿导线正 负极结点处于同一温度时纳伏微欧测温仪显示的电 压,此即为薄膜热电偶所产生的热电动势。热障涂层 隔热效果通过自主搭建的设备测定,使用等离子火焰 枪加热样件至1200℃以上,通过比色测温仪测试样件 表面温度。





2 结果与分析

2.1 热电偶结构设计

热电偶传感器为多层结构器件,合理的结构设计 是保证热电偶稳定工作、在服役环境下可靠运行、延 长使用寿命的关键。结构设计需要考虑各功能层厚 度,材料热膨胀系数、绝缘性/导电性、化学稳定性及 敏感层图案等因素,以确保传感器在高温服役环境中 信号稳定输出,各层不开裂脱落、无元素扩散,热电偶 敏感层与合金基底及热障涂层绝缘。为了准确检测 热障涂层隔热效果,需要将热电偶通过上下绝缘层密 封于合金基底与热障涂层之间。本工作通过磁控溅 射法制备薄膜热电偶,作为薄膜型温度传感器,可以 在不破坏热障涂层与合金衬底的前提下集成于功能 层之间。高温薄膜热电偶的绝缘密封层除了需要保 证在高温下具有优异的绝缘性能外,还需要兼具黏结 层的作用,防止样件多层结构在高温服役环境中开 裂、脱落。图2为集成于合金基底与热障涂层之间的 薄膜热电偶传感器的设计图。薄膜热电偶传感器剖 面结构示意图如图2(a)所示,合金基底为发动机叶 片模拟样件,表面制备有一层NiCrAlY 黏结过渡层, 该材料为航空发动机领域常用的过渡层材料^[17-19]。 本工作选用Al₂O₃,SiO₂作为绝缘密封层,Pt/PtRh作 为高温热电偶对。器件中的绝缘层和热电偶敏感层均 为使用磁控溅射法制备的微米级厚度薄膜。图2(b) 为薄膜热电偶传感器制备流程。经过基底预处理制 备绝缘层后,通过掩膜-沉积一体成型技术,制备出 高密度图案化Pt/PtRh热电偶对。热电偶对的图案 化定制可以实现多点温度同时检测,获得高空间分 辨率的被测部件温度场。



集成于合金基底与热障涂层之间的薄膜热电偶传感器剖面结构示意图(a)和制备流程(b)

Fig. 2 Schematic diagram of cross-sectional structure(a) and fabrication process(b) for thin film thermocouple sensors integrated between alloy substrate and thermal barrier coatings

2.2 绝缘层制备与结构形貌分析

通常,NiCrAlY表面可以通过真空析铝和热氧化 法得到一层Al₂O₃。然而,NiCrAlY薄膜中铝元素是以 颗粒状物质向表面偏析,没有形成连续的析铝层^[20], 因此,所制备的Al₂O₃层不够致密,极易发生短路。本 工作通过磁控溅射和高温热氧化法在带有NiCrAlY 黏结层的合金基底表面制备Al₂O₃层,随后通过SEM 观察其表面与断面形貌,如图3所示。由图3(a-1)可 见,Al₂O₃层晶粒大小均匀,薄膜表面形貌较为致密。 由断面形貌图(图3(a-2))可知,Al₂O₃层厚度为4μm 左右,较为致密,呈柱状晶生长。虽然使用此方法制 备的Al₂O₃在室温下有很好的绝缘性,但在高温下元 素和载流子可能通过柱状晶之间的缝隙扩散,导致热 电偶失效。因此,为进一步提升高温下的绝缘性并阻 挡元素扩散,使用磁控溅射和高温热氧化法在Al₂O₃ 层上制备SiO₂层,获得了复合绝缘层。由图3(b-1), (b-2)可知,SiO2层无论表面还是断面都较为致密,无 明显裂缝、孔洞且表面平整,说明使用该制备工艺制备的SiO2层可以起到良好的绝缘阻挡效果。

2.3 敏感层制备与热电偶阵列性能标定

利用高精度掩模板和磁控溅射法制备的热电偶 阵列图案光镜图如图 4(a)所示。其中,两种热电臂宽 度与间隔均可控制在 200 μm 以下,即加工精度可达 200 μm,热电偶厚度为1 μm。因此,使用该图案化技 术制备的热电偶阵列可实现的温度场空间分辨率达 毫米级别。Pt/PtRh结点处的结合强度使用纳米压痕 仪进行分析测试,如图 4(b)所示,划痕载荷为100 mN, 黑色曲线为第1次轻扫曲线,蓝色曲线为加压划痕曲 线,红色曲线为沿划痕第2次轻扫曲线。从划痕测试 结果可见,划痕深度达到 6 μm,已经超过连接处薄膜 热电偶厚度。在该测试范围内,无明显的断裂临界点 显示,说明 Pt/PtRh 具有优异的结合力。通过 SEM 进一步观察热电偶表面形貌可知,Pt与 PtRh热电偶 表面均致密连续、无裂痕(图 4(c),(d))。高精度、高







图 4 光镜下热电偶图案(a),Pt/PtRh结点处纳米划痕测试(b)及Pt(c)与PtRh(d)热电偶表面形貌 Fig. 4 Thermocouples pattern under optical microscope(a),nano-scratch test at Pt/PtRh junction(b), and surface morphologies of Pt(c) and PtRh(d) thermocouples

可靠的热电偶图案化制备技术可以实现服役环境下 航空发动机叶片表面多点温度同时监控,为热流与温 度场分布检测提供高空间分辨率数据。

由于热电偶测温原理为 Seebeck 效应,即利用温 差输出热电动势,根据测温原理对 Pt-PtRh 热电偶阵 列进行测温标定,标定样件如图 5(a)所示。标定时, 参考端温度恒定为0℃,通过改变热端温度,可获得 一系列温差和热电动势数据,二者关系如式(1) 所示^[21]。

$$E = \sum_{i=0}^{n} a_i \times (\Delta T)^i \tag{1}$$

式中:E为热电动势; a_i 为多项式的第i项系数;n为多项式阶数; ΔT 为热端与参考端的温差。

图 5(b)为 4000 min 循环测试结果,热电偶在 1200 ℃保持运行时间达 2200 min(超过 36 h)。第一个 循环为样件从 660 ℃升温至 1200 ℃然后降温至 660 ℃ 的标定曲线。标定曲线中,第一个循环 1200 ℃下热电 动势为-12.861 mV,第二个循环 1200 ℃下的热电动 势为-12.867 mV,两次循环偏差为 0.047%。表 1为 多次循环测试下的热电偶输出热电动势及其与第1次 测试的偏差。可知,测试中所有循环在 1200 ℃下输出 的热电动势信号与第一个循环的偏差都不超过1%, 其中最后一个循环完偏差为0.544%。从标定与循环 测试结果可以看出,该薄膜热电偶高温稳定性优异, 可连续在高温下服役超过36h,且在高温下持续进行 升降温循环测试中无短路、元素扩散、开裂分层等现 象出现。高温循环测试表明,本工作制备的薄膜热电 偶传感器能够在高温下进行不间断的连续检测,可用 于后续的热障涂层隔热效果测试。



图 5 在基底样件上制备的用于标定测试的薄膜热电偶阵列(a)和4000 min循环测试结果(b) Fig. 5 Thin film thermocouple pattern fabricated on substrate for calibration(a) and 4000 min-cycling test result(b)

表1 多次循环测试下热电偶输出热电动势及其与 第1次测试的偏差

Table 1Thermoelectromotive force and deviations ofthermocouples compared to 1st cycle during cycling tests

N/male	Thermoelectromotive	Deviation compared to
/v/ cycle	force at 1200 °C/mV	1 st cycle/%
1	-12.861	
2	-12.867	0.047
3	-12.855	-0.047
4	-12.857	-0.031
5	-12.852	-0.070
6	-12.861	0.000
7	-12.841	-0.156
8	-12.791	-0.544

2.4 热障涂层隔热效果测试

因多层样件各层材料的热膨胀系数不同,在高温 服役环境下,温度急剧改变极易造成开裂分层,导致 温度传感器失效。因此,对高温薄膜热电偶样件进行 了高温冲刷实验。在热电偶阵列上重复制备Al₂O₃和 SiO₂绝缘层将热电偶阵列密封,并与后续制备的热障 涂层绝缘。绝缘层制备完成后,热电偶传感器整体厚 度小于 20 µm。本工作通过电子束物理气相沉积法制 备了厚为100~200 µm YSZ热障涂层,该材料是现有 热障涂层常见的材料之一^[22]。高温冲刷实验使用等离 子火焰枪加热样件至1200 ℃以上,并通过比色测温仪 测试样件表面温度。火焰枪开始加热样件表面后,大 约在200s内趋于稳定,而集成于热障涂层与基底之间 的热电偶在火焰枪冲刷下稳定输出热电动势。根据 热电动势式(1)可计算出相应温度,该温度即为合金 基底温度,可反映热障涂层的隔热效果。如图6(a)所 示,热电偶测得温度为1150℃左右,而比色测温仪测 得的样件表面温度约为1220 ℃,即100~200 µm厚 YSZ 热障涂层在 1220 ℃环境中具有 70 ℃的隔热效果。 在经过5h高温测试后,样件冷却后各功能层依旧完好, 无脱落、开裂等现象发生(图6(b)),说明通过该工艺集 成在合金基底与热障涂层之间的热电偶具有优异的 服役性能。随后,对5h高温测试后的热障涂层进行 结合强度测试,如图6(c)所示。将胶带完全粘附于样 件表面,使用电子拉力机对胶带进行撕拉,测试过程 中最大拉力为4.658 N,直至胶带完全扯去,热障涂层 依旧完好未脱落。因此可见,薄膜热电偶集成工艺不 会破坏热障涂层与基底之间的结合,样件整体具有高 可靠性。本工作的薄膜阵列制备工艺可集成于多层 结构之间,并在服役环境中稳定工作,达到无损检测 的目的。未来,随着制备工艺的不断升级,薄膜热电 偶阵列包括其上下封装绝缘层都将朝着更薄、更精 密、更牢固的方向发展,在航空发动机、机械加工、海 底钻井等极端环境中实现对设备、工件温度的实时稳 定检测。





3 结论

(1)制备的复合绝缘层Al₂O₃/SiO₂有效保证传感 器绝缘层在1200 ℃高温下的绝缘性和化学稳定性,保 障高温薄膜热电偶的正常工作。

(2)通过掩膜-沉积工艺制备的 Pt/PtRh热电偶阵 列精度可达 200 μm,在 1200 ℃下经 4000 min 循环测 试后,热电偶输出热电动势偏差小于1%。

(3)热电偶传感器整体厚度小于20μm,可在不破坏 合金基底与热障涂层的情况下集成于两者之间,在高温 服役环境下,热电偶可稳定工作并测量合金表面温度。

(4)在模拟服役环境下,热电偶温度传感器能正常运行并进行热障涂层隔热效果测试。经过5h/ 1200℃等离子火焰枪连续冲刷后,器件无分层、脱落等现象发生。

参考文献

- GLEESON B. Thermal barrier coatings for aeroengine applications[J]. Journal of Propulsion and Power, 2006, 22(2): 375-383.
- [2] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [3] CHEN Y H, ZHANG R L, ZHANG G S, et al. Toughening mechanism of thermal barrier coatings[J]. International Journal of Thermophysics, 2021, 42(5):69.

- [4] ZHAO X H, LIANG X G, JIANG S W, et al. Microstructure evolution and thermoelectric property of Pt-PtRh thin film thermocouples[J]. Crystals, 2017, 7(4): 96.
- [5] JIN X, TIAN Y, ZHAO K, et al. Experimental study on supersonic combustion fluctuation using thin-film thermocouple and timefrequency analysis[J]. Acta Astronautica, 2021, 179: 33-41.
- [6] MINGFENG E, CUI Y, GUO S, et al. Novel lead-connection technology for thin-film temperature sensors with arbitrary electrode lengths [J]. Measurement Science and Technology, 2023, 34(6): 065113.
- [7] UCHIDA K, TAKAHASHI S, HARII K, et al. Observation of the spin Seebeck effect [J]. Nature, 2008, 455(7214): 778-781.
- [8] LIU T, DONG H, WANG H, et al. Nano cone ITO thin films prepared by pulsed laser deposition for surface measurement of high-temperature components [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 959: 170538.
- [9] TOUGAS I M, AMANI M, GREGORY O J. Metallic and ceramic thin film thermocouples for gas turbine engines[J]. Sensors, 2013, 13(11): 15324-15347.
- [10] CHEN X, GREGORY O J, AMANI M. Thin-film thermocouples based on the system In₂O₃-SnO₂ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(3): 854-860.
- [11] ZHAO X H, WANG R L, LIU Y, et al. High temperature thermoelectric properties of nitrogen doped ITO thin films [J]. Vacuum, 2020, 172: 109054.
- SHI Z, ZHANG J, WANG W, et al. Effect of SiO₂ buffer layer on thermoelectric response of In₂O₃/ITO thin film thermocouples
 J. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 902: 163838.
- [13] CHEN Y, JIANG H, ZHAO W, et al. Fabrication and calibration of Pt-10%Rh/Pt thin film thermocouples[J]. Measurement, 2014, 48: 248-251.
- [14] ZHAO N, TAN Q, DONG H, et al. Design and fabrication of thermocouple sensors based on a ceramic curved alumina substrate[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(18): 19780-19788.
- [15] GREGORY O J, YOU T. Ceramic temperature sensors for harsh environments [J]. IEEE Sensors Journal, 2005, 5(5): 833-838.
- [16] LIU Y T, REN W, SHI P, et al. A highly thermostable In₂O₃/ ITO thin film thermocouple prepared *via* screen printing for high temperature measurements[J]. Sensors, 2018, 18(4): 958.
- [17] AJDELSZTAJN L, PICAS J A, KIM G E, et al. Oxidation behavior of HVOF sprayed nanocrystalline NiCrAlY powder [J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 338(1/2): 33-43.
- [18] CHEN W R, WU X, MARPLE B R, et al. Oxidation and crack nucleation/growth in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 197(1): 109-115.
- [19] 罗炳威,曹丽莉,罗飞,等.高温合金异形件表面薄膜热电偶研 制取得突破性进展[J].航空材料学报,2023,43(6):117-120.
 LUO B W, CAO L L, LUO F, et al. Breakthrough progress of thin-film thermocouple development on special-shaped superalloy surface [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2023, 43(6):

117-120.

- [20] GONG X, CHEN R, WANG Q, et al. Cyclic oxidation behavior and oxide scale adhesion of Al/NiCrAIY coating on pure titanium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 679-687.
- [21] ANCSIN J. A study of thermocouple stability, reproducibility and accuracy (Pt vs Pt-Rh and Pt vs Au) [J]. Metrologia, 1991, 28(4): 339-347.
- [22] LIU Q, HUANG S, HE A. Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(12): 2814-2823.

基金项目:国家科技重大专项(J2019-Ⅲ-0008-0148);浙江省重点研发 计划(2021C05002);浙江省领军型创新创业团队项目(2020R01007); 国家自然科学基金(52102202)

收稿日期:2023-07-27;修订日期:2024-01-03

通讯作者:赵未昀(1986—),女,副研究员,博士,研究方向为热电材料与 器件,联系地址:北京航空航天大学杭州创新研究院浙江省智能传感材料 与芯片集成技术重点实验室(310052),E-mail;zhaowyhz@buaa.edu.cn; 邓元(1972—),男,教授,博士,研究方向为新型能源转化及新型温度传感 器技术,联系地址:北京航空航天大学杭州创新研究院浙江省智能传感材 料与芯片集成技术重点实验室(310052),E-mail; dengyuan@buaa.edu.cn

(本文责编:王 晶)

引用格式:谭雪,苏海军,刘园,等. 定向凝固结构功能一体化氧化铝基共晶复合陶瓷研究进展[J]. 材料工程,2024,52(9):34-46. TAN Xue, SU Haijun, LIU Yuan, et al. Research progress in directionally solidified structure-function integrated alumina based eutectic composite ceramics[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):34-46.

定向凝固结构功能一体化氧化铝基 共晶复合陶瓷研究进展

Research progress in directionally solidified structure-function integrated alumina based eutectic composite ceramics

> 谭 雪,苏海军*,刘 园,姚佳彤,姜 浩,余明辉 (西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,西安 710072) TAN Xue,SU Haijun*,LIU Yuan,YAO Jiatong, JIANG Hao,YU Minghui (State Key Laboratory of Solidification Processing,Northwestern Polytechnical University,Xi'an 710072,China)

摘要:航空航天、电子信息、生物医学等高新技术的飞速发展对先进陶瓷材料的性能提出了更高的要求。具有单一特性的结构或功能材料已无法满足当前的需求,因此发展结构功能一体化高性能复合陶瓷已成为世界各国竞相竞争的目标。 定向凝固氧化物共晶复合陶瓷是近年来发展的一类用于超高温氧化环境中长期服役的结构功能一体化复合材料。该类 材料具有高熔点,低密度,优异的高温强度、高温蠕变性能等特性,同时兼具光学、电磁学、生物学等功能特性。本文综述 了以Al₂O₃基材料体系为代表的定向凝固结构功能一体化共晶陶瓷的发展现状,总结出定向凝固共晶陶瓷的制备方法、 技术原理和生长特点。重点阐述系列Al₂O₃基共晶陶瓷的凝固微观组织与结构特征,分析复合陶瓷的力学、光学、磁学和 生物特性等性能及影响因素,并介绍其特点优势和应用范围。最后,总结定向凝固结构功能一体化共晶复合陶瓷在工程 应用方面所面临的挑战和关键瓶颈,提出了共晶复合陶瓷材料在成形技术创新、综合性能提升、新体系开发等方面发展 的主要方向。

关键词:定向凝固;结构功能一体化;Al₂O₃;共晶复合陶瓷

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000123

中图分类号: TQ174; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0034-13

Abstract: The rapid advancement of high-tech technologies such as aerospace, electronic information, and biomedicine has required more demands on the properties of advanced ceramic materials. Single-characteristic structural or functional materials cannot meet the current requirements, so the high-performance composite ceramics with integrated structure and function have become global research objectives. Directionally solidified oxide eutectic composite ceramics are a class of structural and functional integrated composite materials developed in recent years for long-term service in ultra-high temperature oxidizing environments. They have characteristics such as high melting point, low density, excellent high-temperature strength, and high-temperature creep performance, while also possessing functional properties such as optics, electromagnetism, and biology. The latest development of directionally solidified structure-function integrated eutectic ceramics was reviewed, specifically focusing on Al_2O_3 -based eutectic ceramic systems. The various preparation methods, technical principles, and growth characteristics associated with directionally solidified eutectic ceramics were summarized. Furthermore, the solidification microstructure and structural characteristics observed in a series of Al_2O_3 -based eutectic ceramics were elaborated. The mechanical, optical, magnetic, and biological properties of composite ceramics and their influencing factors

were analyzed, and their characteristics, advantages, and application scope were introduced. Finally, the review summarizes the challenges and key bottlenecks faced by directionally solidified eutectic composite ceramics in engineering applications and proposes the main directions for the development of eutectic composite ceramic materials in terms of forming technology innovation, comprehensive performance improvement, and the development of new systems.

Key words: directional solidification; structure-function integration; Al₂O₃; eutectic composite ceramics

随着航空航天、电子信息、生物医学等高新技术 领域的飞速发展,具有单一优异特性的陶瓷难以满足 在特定环境下长期服役的应用需求^[1-4]。以行星探测 着陆器为例,在工作时除了需要具有抵抗恶劣太空环 境(包括强辐射、大温差)的功能需求外,还需要具备 足够高的强度以抵抗着陆时的强烈撞击^[5];光学陶瓷 在大功率白光LED(light emitting diode)的应用中,除 了需要抵抗长时间照明造成的高温热老化和光老化 等问题,还需确保陶瓷具有特征激发和发射光谱以达 到目标的发光效率^[6];此外,生物陶瓷在骨科、牙科等 领域应用时,除了需要达到基本的力学性能外,良好 的生物活性也成为生物陶瓷用于骨缺损修复的必要 条件^[7-8]。因此,发展兼具力学和功能特性的先进陶 瓷材料已成为当前世界各国竞相发展的目标,如图1 所示。



图 1 先进陶瓷的发展 Fig. 1 Development of advanced ceramics

定向凝固氧化物共晶自生复合陶瓷是近年来先 进陶瓷领域发展的一类理想的结构功能一体化材料, 在其制备过程中,基体相和第二相通过熔体的共生复 合析出并耦合生长,有效地消除了基体相和第二相之 间的晶界,相界面保持洁净且结合牢固,表现出卓越 的高温性能。同时,第二相的引入赋予了材料多样的 特性,使其不仅能够作为各种材料构件使用,而且当 第二相同时具备卓越的力学性能以及光、热、电等多 种功能特性时,该复合材料有望发展为结构功能一体 化的材料。例如:以Y₃Al₅O₁₂(YAG),Er₃Al₅O₁₂(EAG), ZrO₂等为第二相,与Al₂O₃基体结合,能够分别获得光 学性能、磁性能和生物特性,同时还可以保持原有优 异的力学和高温性能,从而实现结构功能一体化。

本文回顾定向凝固结构功能一体化共晶陶瓷的 发展现状,系统评述氧化物共晶自生复合陶瓷的制备 工艺,重点介绍以Al₂O₃为基体的几类典型的结构功 能一体化共晶复合陶瓷,从凝固组织特征、力学及功 能特性等方面进行阐述。最后提出了未来结构功能 一体化共晶复合陶瓷材料发展的主要方向。

1 共晶陶瓷的制备方法

1.1 提拉法

提拉法(Czochralski method, CZ)^[9]是俄国科学家 Czochralski于1918年提出的一种晶体制备方法,基本 原理如图 2(a)^[10]所示,提拉法生长晶体发生在密闭 的炉腔内,通常充入Ar作为保护气。首先将预烧料 置于坩埚内熔化,并在此温度下均匀化处理2h,将温 度降至晶体熔点附近,控制籽晶下降至熔体表面,预 抽拉20min后,按照设定提拉速率和转速向上提拉, 分别经过扩肩、等径和收尾阶段完成晶体生长。CZ 法的温度梯度一般小于 300 K/cm, 生长速率范围通 常在0.5~2 mm/h。该方法的优点在于能够通过提 拉炉视窗观察并调整晶体的生长过程,且不与坩埚壁 接触,从而避免发生寄生成核,进而提高晶体的成形 质量。然而该方法在晶体制备过程也表现出以下局 限:在提拉过程中,旋转运动引起的对流可能导致晶 体受到不同程度的扰动;制备工艺复杂,晶体生长周 期长;坩埚多为铱(Ir)、钼(Mo)、铂(Pr)等昂贵稀有 金属,成本较高;尽管如此,提拉法能够利用籽晶精确 控制晶体取向,在大尺寸晶体制备等方面表现出明显 优势。

1.2 水平区熔定向凝固法

水平区熔定向凝固法(horizontal directional solidification method, HDS),又称料舟法。发展于20世纪60年代,Bagdasarov等^[11]将定向凝固与区熔的优势结合起来,通过将加热体固定、使用拉晶杆水平拖动舟

形坩埚实现熔体的水平定向凝固^[12-13]。图2(b)^[11]为 HDS法的设备以及定向凝固生长的原理^[14-15]。水平 区熔定向凝固法生长晶体需保证炉腔内的密闭性,通 过预先设置拉晶速率,利用拉晶杆将坩埚及其填充的 预制体移动至加热体所在高温区域下方可进行区熔。 炉腔内不同部位存在温度梯度,坩埚在移动过程中即 可实现熔体的冷却凝固。整个生长过程一直持续到 坩埚内装填的预制料全部熔化再凝固结晶,最终完 成晶体生长。HDS法的特点是温度梯度一般小于 100 K/cm,生长速率范围通常在1~100 mm/h。该方 法通过精确地控制温度梯度和生长速率,使得晶体能 够以可控的方式在坩埚中生长,从而获得具有期望性 能的单晶样品。但晶体直接与坩埚接触,容易发生寄 生成核,进而降低晶体质量。

1.3 光学浮区法

光学浮区法(optical floating zone method, OFZ)自

20世纪50年代发展起来,最初主要被应用于硅单晶的 生长,其制备过程及原理如图2(c)^[16]所示。以红外光 作为加热源,通过聚焦将加热点集中于原料杆与籽晶 杆安置所在的椭球中心点,按照预先设定好的抽拉速 率下降,快速完成结晶。OFZ法生长晶体过程中速率 较快,无需使用坩埚,不易产生污染,因此对于易与坩 埚发生反应的陶瓷熔体或具有高熔点的晶体材料的 制备具有显著优势^[16]。同时 OFZ 法也能够满足晶体 生长、凝固理论研究及新型晶体材料开发等方面的晶 体生长需求。OFZ法的温度梯度约为1500 K/cm,生 长速率范围通常在5~70 mm/min,较高的温度梯度有 助于提高生长效率。但当温度梯度增大时,外界环境 对熔区的稳定性影响加剧。此外,晶体生长过程中产 生的热应力会随着温度梯度的增大而增加,这可能导 致晶体内部裂纹等缺陷的产生,进而影响晶体的成形 质量并限制晶体的生长尺寸。



图 2 定向凝固氧化物共晶陶瓷的制备方法 (a)提拉法^[10];(b)水平区熔定向凝固法^[11];(c)光学浮区法^[16];(d)激光悬浮区熔法^[17] Fig. 2 Preparation method of directionally solidified oxide eutectic ceramics (a)Czochralski method^[10];(b)horizontal directional solidification method^[11];(c)optical floating zone method^[16];

(d) laser floating zone melting method $^{[17]}$

1.4 激光悬浮区熔法

激光悬浮区熔法(laser floating zone melting method, LFZM)利用高能激光束在定向凝固过程中控制熔体 表面张力与重力相平衡。图2(d)为西北工业大学凝固 技术国家重点实验室自主研发的LFZM^[17]设备。该设 备由激光系统、控制系统、抽拉系统、冷却系统及电力 输送系统等组成。激光器发出的光束通过分光镜分成 两束互相垂直且在同一水平面的等质量激光,经平面 反射镜、凹面聚焦镜及平透镜后照射到预制体表面。 通过调节凹面聚焦镜在三维空间中的位移,能够调节 光斑位置和光斑离焦量,最终获得两束处于同一水平 面且光斑直径相当的激光,对预制体进行区熔和定向 凝固。此外,凝固过程充入N₂作为保护气体,抽拉系 统在1~10⁴ μm/s范围内精确控制抽拉速率,利用空淬 和Ga-In-Sn合金液淬两种方式保留固-液界面形貌, 淬火速率大于100 mm/s。激光悬浮区熔法的温度梯度 约为5×10³ K/cm,生长速率范围通常在2~200 μm/s。 较高的熔区稳定性和温度梯度能够快速获得表面光 滑无裂纹的高质量棒状氧化物复合陶瓷,但受到激光 功率的限制,通常制备得到的试样尺寸较小。

37

光学浮区法和激光悬浮区熔法制备的样品成形 速率快,但通常制备的陶瓷样件尺寸大多局限于毫米 级,成形大尺寸异形样件较为困难,且高温度梯度下 容易造成凝固缺陷的形成。相反,提拉法和水平定向 凝固法虽然能够制备得到尺寸超过100 mm的共晶陶 瓷,但由于温度梯度较低,导致凝固速率非常慢、制备 效率低且组织粗大、力学性能相对较低。共晶陶瓷制 备方法特点比较见表1^[10,16,18-19]。

Table 1 Comparison of preparation methods of effecte estamles							
Method	$G/(\mathrm{K}\cdot\mathrm{cm}^{-1})$	Material	Size /mm	Advantage	Drawback		
CZ ^[10]	3×10^{2}	Al_2O_3/YAG	♦ 30×125	High quality , real-time	High production cost,		
				monitoring	long cycle		
$\mathrm{HDS}^{[18]}$	1×10^{2}	Al_2O_3/YAG : Ce^{3+}	$170 \times 160 \times 25$	Temperature gradient regulation	Low quality		
$OFZ^{[16]}$	1×10^{3}	Al ₂ O ₃ /GdAlO ₃	♦ 3×43	No pollution, fast growth rate	Unstable melting zone,		
					many defects		
LFZM ^[19]	5×10^3	$\mathrm{Al_2O_3/YAG}{\scriptstyle :}\mathrm{Ce}^{3+}$	\$ 3×55	Stable melting zone, nopollution	Simple shape, small size		

表1 共晶陶瓷制备方法特点比较 Table 1 Comparison of preparation methods of eutectic ceramics

2 结构功能一体化氧化铝基共晶陶瓷

氧化铝单晶沿(001)方向具有优异的力学性能、 抗氧化性和耐腐蚀性。通过定向凝固法添加第二相 制备的复相共晶陶瓷能够有效提高材料的断裂韧度 和抗弯强度;同时添加的具有电磁、光学和化学性能 的第二相能够赋予材料功能上的特性,获得结构功能 一体化的先进陶瓷材料。1969年, Viechnicki等^[9]率先 开始了氧化铝基共晶自生复合陶瓷的探索,利用 Bridgman 法研究 Al₂O₃/YAG 二元复合陶瓷成分、组 织和凝固速率之间的关系,成功制备出组织均匀可控 的Al₂O₃/YAG二元共晶复合陶瓷。然而,由于当时实 验设备条件的限制,温度梯度较低,凝固组织中含有 胞状共晶,极大地影响该材料的性能。到20世纪90 年代,Waku等^[20-21]在之前研究的基础上报道了一种高 强高韧的二元共晶陶瓷 Al₂O₃/GdAlO₃(GAP),在 1873 K温度下弯曲强度约为700 MPa,是Al₂O₃/YAG 体系材料的数倍,由此掀起了全球新一轮氧化物共晶 陶瓷研究的热潮。随后,各国学者陆续开展了包括 Al₂O₃/YAG, Al₂O₃/EAG, Al₂O₃/ZrO₂等材料在内的多 种氧化铝基共晶复合陶瓷体系的研究^[22-25]。

2.1 Al₂O₃/YAG体系共晶陶瓷

2.1.1 结构特性

 $Al_2O_3/YAG 共晶陶瓷由于其优异的高温稳定性$ 被认为是新一代高推重比航空发动机中的最具有应用潜力的陶瓷材料之一,在过去的几十年里已受到了广泛的关注和研究^[26-27]。如:Liu等^[16]利用CZ技术成 $功制备出大尺寸(<math>$30 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$)共晶单晶陶瓷。 以 $\langle 11\overline{2}0 \rangle$ 取向的单晶 Al_2O_3 为籽晶诱导生成了具有高 度取向和独特的织构的 Al_2O_3/YAG 共晶陶瓷。随着 研究的不断深入,研究者们发现当 Al_2O_3/YAG 共晶陶 瓷中掺杂少量 CeO₂制备得到 Al₂O₃/YAG:Ce³⁺共晶 陶瓷能够使微观结构及力学性能发生改变。Ce³⁺的掺 杂会引起微观结构的三维交叉分布和复杂的三维互 穿网络结构^[28],Al₂O₃/YAG:Ce³⁺共晶生长与 Al₂O₃/ YAG 共晶生长不同,但共晶的互穿网络结构保持不变 (图 3(b),(c)^[28])。在垂直于生长方向和平行于生长 方向存在竞争生长,两相在不同的生长方向上分别存 在其生长优势。YAG 相在垂直于生长方向上结晶优 势大于 Al₂O₃相,而 Al₂O₃相在平行于生长方向上的结 晶优势大于 YAG 相,两相在不同生长方向上表现出 明显不同的生长优势。

不同 Ce³⁺掺杂浓度条件下会对 Al₂O₃/YAG 共晶 体系产生一定的影响,随着Ce³⁺掺杂浓度的增加, $Al_2O_3/YAG: Ce^{3+}$ 共晶硬度有轻微下降, 但室温下断 裂韧度却随着Ce³⁺掺杂的增加而提高。Liu等^[29]通过 LFZM法对Al₂O₃/YAG共晶陶瓷进行Ce³⁺掺杂,断裂 韧度可达4.0 MPa·m^{1/2},明显高于Al₂O₃/YAG共晶试 样。断裂韧度的提高不能简单地归因于凝固速率的 提高和组织的细化,界面设计和稀土元素掺杂对获得 高性能 Al₂O₃/YAG: Ce³⁺ 共晶材料也起着重要的作 用。增韧机制表现为以下方面:细化共晶组织引起的 裂纹分支和偏转,有效抵抗裂纹扩展,提高断裂韧 度[30],如图3所示。这种裂缝桥接可以减少裂纹扩展 的驱动力^[31]。此外,Ce在界面的偏析也会导致界面处 裂纹的偏转^[32]。Park等^[33]也报道了类似的结果,采用 薄膜生长技术制备掺CeO2的Al2O3/YAG共晶陶瓷, 其断裂韧度为4.99 MPa·m^{1/2}。结合能较弱的 Al₂O₃和 CeAlO3相界面处的裂纹偏转有利于提高断裂韧度。 2.1.2 功能特性

Ce³⁺的加入不仅改变了Al₂O₃/YAG 共晶陶瓷的 微观结构,提高了力学性能,并且由于Ce³⁺的电子跃





(e)crack branching^[30]; (f)multiple cracks^[31]; (g)crack bridging^[32]

迁,使该共晶陶瓷具有了特征激发和发射光谱^[19]。发 光中心 Ce³⁺的掺杂浓度直接影响材料的发光性能。 低浓度掺杂条件下,随着Ce³⁺含量的增加,发光效率 增加,但随着Ce³⁺掺杂浓度的进一步增加,发光效率 逐渐降低。高Ce³⁺掺杂浓度下发光饱和的出现是浓 度猝灭[34]的结果。浓度猝灭是由于基体晶格中激发 能的耗散,这些能量被猝灭中心捕获。Sai等[35]研究 发现,随着Ce³⁺掺杂浓度的增加,发光中心之间发生 共振,激发能相互传递,在Al₂O₃/YAG:Ce³⁺共晶陶瓷 表面形成荧光猝灭中心。猝灭中心随着离子对的增 加和过量Ce³⁺在基体晶格中的聚集而增大。相反,随 着 Ce³⁺的掺杂浓度降低,浓度猝灭减少,因此,Al₂O₃/ YAG:Ce³⁺共晶陶瓷的显色指数和发光效率均有明显 提高。Ce³⁺独特的发光特性使得Al₂O₃/YAG:Ce³⁺共 晶陶瓷能够作为新型固体荧光材料,应用在高功率白 光LED及激光照明LD(laser diode)领域,避免高温环 境下历经热老化导致荧光性能衰减、长时间光照荧光 材料性能降低以及在特定化学环境下影响稳定性和 持久性等问题。Asri和 Sahu等^[36-37]用铈离子取代钇 离子,开展了Al₂O₃/YAG:Ce³⁺共晶荧光陶瓷的研究, 实现材料的结构一体化应用。

图 4 为不同制备方法下得到的 Al₂O₃/YAG: Ce³⁺ 共晶陶瓷。Liu 等^[29]采用 LFZM 法制备具有优异光效 (116.48 lm/W)和高断裂韧度(4.0 MPa•m^{1/2})的 Al₂O₃/YAG: Ce³⁺共晶陶瓷。共晶中 Ce³⁺离子的发光 光谱由自旋轨道相互作用的 4f 和 5d 能级分裂决定。 当激发波长为 460 nm 时,如图 4(b)中 Al₂O₃/YAG: Ce³⁺共晶陶瓷在以 537~545 nm 为中心的黄色激发带 中发射,对应 5d 激发态向两个基态跃迁。作为对比, 其他定向凝固方法产生的Al₂O₃/YAG:Ce³⁺的发射光 谱中心波长见表2^[18.29,35,38-39]。

此外,Liu等^[29]还对不同凝固速率、Ce³⁺掺杂浓 度和荧光片厚度下的电致发光情况进行了对比,如 图 4(c),随着凝固速率和 Ce³⁺掺杂浓度的增加,GaN 芯片对蓝光的吸收增加,而凝固速率、Ce³⁺掺杂浓度和 荧光片厚度对黄光发射强度的影响较小。当陶瓷片 厚度为0.3 mm时,黄光的发射强度达到饱和。Liu 等[18]利用 HDS 法成功生长出不同 Ce3+浓度的 Al₂O₃/ YAG: Ce³⁺共晶陶瓷,随着共晶中Ce浓度的增加, Al₂O₃相的残余压应力增大。样品的杨氏模量、维氏硬 度和断裂韧度随Ce浓度的增加而略有下降。图4(e) 显示了不同Ce³⁺浓度的共晶的吸收光谱,Ce³⁺的掺杂 使共晶在 340 nm 和 460 nm 处呈现两个吸收峰,增加 其作为荧光材料的应用潜力。Sai等^[38]利用CZ法成 功制备无明显宏观裂纹的半透明Al₂O₃/YAG:Ce³⁺共 晶陶瓷,共晶在535 nm 左右呈现黄绿色发射带,激发 光谱在 340 nm 和 460 nm 处有两个峰。 460 nm 的激 发峰比YAG:Ce3+荧光粉的激发峰宽13 nm,有利于 匹配不同波长的蓝色 LED 芯片。如图 4(g) 所示, CZ 法制备的共晶随厚度的增加,蓝色LED的发光强度减 小,而黄色LED的发光强度增大。在厚度约为1.0mm 时,蓝光几乎被完全吸收,黄色发射达到最高强度。

2.2 Al₂O₃/EAG体系共晶陶瓷

2.2.1 结构特性

定向凝固 Al₂O₃/EAG 共晶复合陶瓷, Al₂O₃相和 EAG 相从熔体中同时自生复合, 耦合生长, 彻底消除 了晶界处所富含的非晶相, 并且可通过选用不同的加 热源(如高频感应加热、激光加热、电子束等) 和调整



图4 不同方法制备的Al₂O₃/YAG:Ce³⁺共晶陶瓷及其发光性能 (a)LFZM法制备的陶瓷试样^[20];(b)不同Ce³⁺掺杂的发射光谱;(c)不同厚度陶瓷的电致发光光谱; (d)HDS法制备的陶瓷试样^[18];(e)吸收光谱;(f)CZ法制备的陶瓷试样^[38];(g)发射和激发光谱 Fig. 4 Al₂O₃/YAG:Ce³⁺ eutectic ceramics prepared by different methods and their emission and absorption spectra (a)ceramic specimen prepared by the LFZM method;(b)emission spectra of different Ce³⁺ doping;(c)electroluminescence of ceramics with different thicknesses;(d)ceramic specimen prepared by the HDS method;(e)absorption spectra; (f)ceramic specimen prepared by the CZ method;(g)emission and excitation spectra

表2 不同方法制备的Al₂O₃/YAG:Ce³⁺共晶陶瓷性能对比

Table 2 Comparison of properties of Al₂O₃/YAG:Ce³⁺ eutectic ceramics prepared by different methods

Method	Emission wavelength/nm	Luminous efficacy/ $(lm \cdot W^{-1})$
LFZM	550	116.48 ^[29]
VB	557	61 ^[39]
CZ	535	$73.12^{[38]}$
HDS	544	112.8 ^[18]
OFZ	540	84.15 ^[35]

定向凝固过程实验参数来控制复合材料的显微结构。 同时 Al₂O₃/EAG 二元共晶的微观组织也会随成分的 不同发生改变。 Ren 等^[40]利用 LFZM 法成功制备 Al₂O₃/EAG 二 元共晶自生复合陶瓷,研究发现材料的弹性模量(311 GPa)并不随凝固速率的改变而发生较大的波动。但 试样的硬度和断裂韧度随凝固速率的增加而增加。 在较低的凝固速率下(4 μ m/s),Al₂O₃/EAG 共晶陶瓷 的硬度和断裂韧度分别为16.2 GPa 和 2.55 MPa·m^{1/2}。 而在较高的凝固速率下(400 μ m/s),试样的硬度和断 裂韧度分别提高了 9.9% 和 21.6%。Su 等^[22]采用 LFZM 法制备了二元 Al₂O₃/AEG 共晶复合陶瓷,并研 究了在制备过程中棒材直径、熔融区和温度梯度的变 化和演变规律。如图 5(a),(b)所示,在低凝固速率 (小于4 µm/s)时,产生的周期性带状组织形貌、尺寸 以及振荡周期基本一致。随着凝固速度的增加,温度 梯度减小,周期性振荡减弱。

随后针对凝固组织,Su等^[41]又研究了在不同成分 Er₂O₃(13.5%~22.5%,摩尔分数,下同)和凝固速率 (2~200 µm/s)范围内的显微组织演变。如图5(c), Al₂O₃相(黑色相)和EAG相(白色相)相互纠缠,形成 连续的三维网状结构,在50 µm/s凝固速率下,共晶基 体中未形成初生相。随着凝固速率的增加,亚共晶的 片层间距迅速减小。亚共晶微观组织表现出较强的 小平面特征,与共晶微观组织略有不同,这是由于小 平面的体积分数增加所致。随着与共晶点的偏差越 大和体积分数的增加,Al₂O₃相愈加明显。当偏离共晶 点更大时,在亚共晶基体中生成Al₂O₃初生相,在过共 晶基体中生成EAG。在纵截面上,Al₂O₃和EAG 枝晶 生长方向与热流方向平行,且Al₂O₃枝晶呈现出明显 的锯齿形;而在横截面上,Al₂O₃枝晶呈现出三个主要 的生长方向,且与Al₂O₃枝晶的生长行为不同,EAG 枝

晶呈现8个生长方向,具有较强的各向异性生长行为。 此外,在亚共晶的枝晶间区发现了规则的片层共晶和 棒状共晶。在枝晶间区域发现了规则共晶结构的片层 振荡。Ren等[42]继续增大凝固速率,得到了在200 µm/s 和400 µm/s条件下的凝固组织(图5(c))^[41-42],并在较 宽的成分和凝固速率范围内研究了组织控制、竞争生 长和相析出规律。在低凝固速率条件下,近共晶组分 (15.5%~17.5% Er₂O₃)可以得到完全耦合的共晶, 而不形成任何初生枝晶。随着凝固速度的增加,组织 由完全共晶向共晶和粗晶 Er₃A₅O₁₂相逐渐转变为共 晶和 Er₃Al₅O₁₂枝晶。对于 Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂亚共晶成 分(Al₂O₃-17.5% Er₂O₃),在快速凝固速率和开始生长 速率(0.94×10⁴ µm/s)下,可获得完整的共晶组织(抑 制初生枝晶)。共晶间距从微米级(≈10 μm)细化到 纳米级(~20 nm)时,共晶结构从非规则共晶向规则 共晶转变。当共晶间距大于50 nm 时,既可以观察到 规则共晶,也可以观察到非规则共晶。当共晶间距小 于50 nm时,只能观察到规则共晶,其间距调节主要由



图 5 Al₂O₃/EAG共晶陶瓷的宏观形貌、微观组织、应用领域及功能特性 (a)LFZM法制备的陶瓷试样^[22];(b)表面起伏周期长度和抽拉速率的关系;(c)显微组织演化^[41-42]; (d)辐射器^[44];(e)TPV装置;(f)光谱发射功率随温度的变化

Fig. 5 Macroscopic morphology, microstructure, application areas and functional properties of Al₂O₃/EAG eutectic ceramics (a)ceramic specimen prepared by LFZM method^[22]; (b)temperature gradient variation during processing; (c)microstructure evolution^[41-42]; (d)radiator^[44]; (e)TPV installations; (f)relationship between surface oscillation length and pulling rate

Er₃Al₅O₁₂相控制。

2.2.2 功能特性

Al₂O₃/EAG 不仅表现出优异的结构特性,同时, Er 被认为是一类重要的稀土元素,具有丰富的电子能 级,因此,EAG 作为第二相时,表现出良好的发光特 性。Asirvadam 等^[43]研究发现,Er³⁺在形成过程中的电 子跃迁行为使得 Er³⁺具有发光特性,因此被广泛应用 于光学玻璃、光学涂层、光纤放大器、红外激光器等领 域。此外,当加热到 800 ℃以上时,一些含氧化铒的复 合材料在1.5 μm 处显示出强烈的选择性发射,与 GaSb或 InGaAs 光伏电池相匹配,从而实现化学能、辐 射能和热能之间的相互有效转化,能够作为热光伏 (TPV)器件的选择性发射体,是理想的结构功能一体 化复合材料^[44]。

Sai 等^[35]利用 Bridgman 法制备 Al₂O₃/EAG 二元 共晶陶瓷,并利用傅里叶红外光谱仪测试Al₂O₃/EAG 共晶陶瓷的吸收光谱及发射光谱。研究发现,在温度 为 1327 ℃时, Al₂O₃/EAG 共晶陶瓷在 1.5 µm 的近红 外波长处出现一个强烈的吸收峰,该结果表明,Al₂O₃/ EAG共晶陶瓷对特定波长的红外光表现出显著的吸 收特性。同时,试样的厚度也会对材料的辐射效率造 成影响,当试样的厚度增加到0.26 μm时,材料的辐 射效率达到最高(22%),为进一步研究Al₂O₃/EAG 共晶陶瓷的光学性质和应用提供理论基础。Mesa 等^[45]采用LFZM技术制备了Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂和Al₂O₃/ Er₃Al₅O₁₂/ZrO₂共晶陶瓷棒状试样。在室温下测量了 样品的光吸收,试样的热辐射研究温度高达1600℃。 在 1.55 μm 处获得了与 GaSb 光转换器敏感区相匹配 的强窄发射带。共晶的光学消光比组分相的单晶强, 这是由于光与界面相的相互作用增加了有效光程。 同时研究了共晶材料的组成和微观结构的细化对 Er³⁺ 在共晶中选择性发射的影响。在1.55 μm 处观察到一 个强烈的窄发射带,与部分光伏电池的敏感区域相匹 配。选择性发射在二元共晶中更强,可能是由于Er稳 定 ZrO_2 中 Er^{3+} 的发射效率较低。之后,Oliete等^[46]又 以 Al₂O₃-Y_{3-x}Er_xAl₅O₁₂(0 《 x 《 3) 为 基体, 研究了在 1500 ℃以下的热发射随掺 Er 量的变化规律,结果显 示,选择性发射随着铒含量的增加而增加,当温度升 高至1500℃时,观察到选择性发射的浓度依赖性达到 饱和。Mesa等^[45]采用光纤分光光度计测试材料的吸 收特性和发射特性,并利用Judd-Ofelt理论^[42]计算了 Er³⁺的光学性质,证实了这一结果。此外,为了探究 Al₂O₃/EAG二元共晶自生复合陶瓷在TPV器件中的 实际应用效果。Nakagawa等^[47]利用改进的Bridgman 法制备Al₂O₃/EAG二元共晶自生复合陶瓷,并应用到 TPV装置中。从测试结果来看,该方法制备的Al₂O₃/ EAG共晶陶瓷在1.5µm附近也检测出发射峰和吸收 峰的存在,热辐射效率由22%提高至32%。并且随着 温度的升高,其辐射功率随之增加,最终在1577℃时 达到峰值(180 W/m⁻²·µm)。测试结果表明系统功率 随工作温度的提高得到大幅度提高,如图5(f)所示。

2.3 Al₂O₃/ZrO₂体系共晶陶瓷

2.3.1 结构特性

在Al₂O₃共晶陶瓷的研究中,Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷 因其高强度和高韧性的优异结合而显得尤为突出。 Tuan 等^[48]在研究中指出 ZrO₂在高温下(950 ℃),发生 形态转变所伴随的体积膨胀产生膨胀应力和剪切应 力,有效阻止裂纹的扩展。因此ZrO2相较于其他陶瓷 具有更为优异的韧性,常被作为其他陶瓷的增韧剂, Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷是目前备受关注的陶瓷之一。 Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷在超高温极端环境中具有优异的 稳定性,特别是具有亚微米级甚至纳米级均匀微观结 构的Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷,其共晶间距小,相界面结 合强度高,有利于高温强度的提高,同时热稳定性好、 抗高温蠕变和抗氧化性优异^[49]。在大推重比航空发 动机和高效燃气轮机热端部件上具有重要应用潜力。 此外,定向凝固制备的共晶具有纯界面和非晶界特 征,进一步提高Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷的力学性能^[50], Pastor等^[51]利用激光浮区熔融法制备的Al₂O₃/ZrO₂共 晶陶瓷平均抗弯强度接近1.6 GPa。Liu等^[52]利用激 光定向能量沉积技术制备Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷,其硬 度和断裂韧度分别为16.7 GPa和4.5 MPa·m^{1/2}。Fan 等^[53]利用LFZM成功制备Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷,其组 织呈现出一种特殊的三维互穿结构。此外,研究发 现,凝固速率的改变对试样的硬度和断裂韧度影响不 大,如图 6(c),(d)其值分别保持在 15~16 GPa 和 6.5 MPa·m^{1/2};但随着凝固速率的增加,试样的抗弯强度呈 现出先增大后减小的趋势,在凝固速率为100 μm/s 时,试样的弯曲强度达到最大值(1.37 GPa)。Wu 等^[54]为了减少Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷在制备过程中产 生的裂纹和空隙等缺陷,引入了部分SiC颗粒。随着 SiC的含量由0%增加到25%(质量分数),裂纹数量 减少93%,最大裂纹长度减小92%。在掺杂过程中 SiC 始终保持未熔化颗粒状态,均匀分布于 Al₂O₃/ ZrO2共晶陶瓷基体。不同的制备方法及生长速率会 对共晶间距产生较大影响。Yan等^[55]采用超声辅助激 光近净成形Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷,断裂韧度可达7.67 MPa·m^{1/2}。得到的平均共晶间距为70 nm,并且随着 超声功率在20~160W变化时,共晶间距呈现先减小 后增大的趋势。微观形貌也随着超声功率的增加而 发生转变,依次为胞状共晶、胞状与枝晶共存、枝晶 共晶最后为枝晶与胞状共晶并存。Wang等^[56]采用 激光快速凝固的方法,在烧结 Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷 表面直接制备厚度约为1000 μm 无裂纹和气孔的共 晶表面层。二元回归分析表明,共晶间距随生长速率 的变化在对数尺度上呈线性关系,表示为λ=kV^{-0.4}。



图 6 Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷的结构特性、应用领域及功能特性

(a)LFZM法制备的陶瓷试样;(b)微观组织^[53];(c)抗弯强度与凝固速率的关系;(d)硬度和断裂韧度与凝固速率的关系;

(e)Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷牙齿试样;(f)细胞增殖结果^[66];(g)生物陶瓷细胞毒性测试^[53]

Fig. 6 Structural properties , application areas and functional properties of Al_2O_3/ZrO_2 eutectic ceramics

 $(a) ceramic specimen prepared by LFZM; (b) microstructure \cite{53}; (c) flexural strength \it versus solidification rate;$

(d) hardness and fracture toughness versus solidification rate; (e) Al_2O_3/ZrO_2 eutectic ceramics tooth samples;

(f)cell proliferation results^[66]; (g)bioceramic cytotoxicity testing^[53]

2.3.2 功能特性

ZrO₂陶瓷也以良好的抗生物腐蚀性、生物相容 性、美观性、耐用性和化学惰性等多重特性,在全球老 龄化日益严重的情形下引起了人们对修复体需求的 广泛关注^[57-58]。Wang等^[59]在Al₂O₃中加入ZrO₂,开发 了新型复合材料氧化锆增韧氧化铝(zirconia toughened alumina,ZTA),由适量的ZrO₂在Al₂O₃基体中弥 散分布达到这一目的,这种材料具有很好的强度、韧 性和热稳定性以及耐磨性,可以适应临床上多方面的 需要。自1975年提出四方氧化锆应力诱导增韧机理 后^[60],国外很多学者通过加入生物活性成分或表面改 性的方式可以使ZrO₂陶瓷具有一定的生物活性^[61]。 在此之后,Albano等^[62]利用上述方法也验证了Al₂O₃/ ZrO₂共晶陶瓷的生物兼容性,并在髋关节假体、齿科 修复等领域得到了广泛应用^[63]。傅声扬等^[64]通过 三维打印结合高分子前驱体技术制备掺杂 ZrO₂的 β-Ca₂SiO₄支架,随着掺杂 ZrO₂含量的增加,支架的抗 压强度明显提高,并且促进成骨细胞增殖、分化,并提 高支架在骨缺损处促进新骨形成的能力。Shon等^[65] 将 ZrO₂植入兔胫骨中,研究发现,ZrO₂具有一定的亲 水性,利用 He 离子处理过后,能够进一步提高骨融合 效果,体现出良好的生物相容性。如图 6(e),(f)所示, Chen 等^[66]利用选区激光烧结技术(SLS)制备 Al₂O₃/ ZrO₂生物陶瓷,通过体外细胞实验,发现大鼠骨髓间 充质干细胞在 Al₂O₃/ZrO₂陶瓷表面具有良好的增殖、 黏附和迁移能力,表现出良好的生物兼容性,证实了 SLS 技术制备的 Al₂O₃/ZrO₂陶瓷没有细胞毒性。Fan 等^[53]利用 LFZM 技术成功制备了一种前景广阔的全 轮廓牙体修复材料,初步生物相容性实验如图6(g)所示,Al₂O₃/ZrO₂共晶生物陶瓷无细胞毒性。这种简便、高效的方法制备了具有优良力学性能、美观效果和无细胞毒性的口腔材料,在口腔修复中具有很大的应用 潜力。

除了在生物医学领域,Al₂O₃/ZrO₂共晶陶瓷能够 在构件内部不同位置发挥出不同的功能特性,从而可 以作为一种优异的梯度材料,在具有复杂外力环境 (如:热力交变的载荷环境、强冲击环境)中工作。同 时,也能够作为连接材料改善不同材料之间由于性能 相差过大而不兼容等问题,使得连接界面处的应力有 效降低,微观组织过渡更加平滑。因此,Al₂O₃/ZrO₂共 晶陶瓷在结构功能一体化构件的制备等领域显示出 显著的应用潜力。

3 结束语

近年来,结构功能一体化复合材料的研究满足了 航空航天、电子信息、生物医学等领域材料的发展需 求。定向凝固结构功能一体化共晶复合陶瓷经过几 十年的研究,已经取得了显著的进展。尽管如此,材 料的制备技术与综合性能距离工程化应用仍有一定 差距。为进一步加快推动结构功能一体化共晶复合 陶瓷在先进装备部件上的应用进程,亟须在成型工 艺、成分设计、体系扩展等方面开展深入的探讨和 突破。

(1)加速发展大尺寸复杂共晶陶瓷构件的快速成 形及制备工艺。目前用于大尺寸共晶陶瓷的制备方 法包括提拉法及水平定向凝固法等,但由于设备的温 度梯度较低,导致生长速率缓慢,仅适用于棒状简单 试样的制备,且成本高。光学浮区法及激光悬浮区熔 法虽然能够获得较大的温度梯度,但目前仅能成形尺 寸较小的棒状试样,对于较大尺寸及复杂构件难以实 现。因此,要发挥材料的各项性能优势,必须进一步 对现有的制备工艺进行改进。激光增材制造技术能 够快速成形复杂三维样件,并不受坩埚和模具的限 制,无需对预制体后处理可以一步成形,逐层进行独 立的成分配比堆积以实现功能梯度样件的制备。通 过改变扫描路径、扫描策略等有望突破尺寸的限制。

(2)通过成分设计开发新型结构功能一体化的共 晶复合陶瓷体系。目前,共晶复合陶瓷多注重力学性 能等结构性能的提高,而对于材料功能性的结合稍 弱。需通过探索新成分的加入,最大限度地扩大先进 陶瓷的应用范围,实现结构特性和功能特性的最优组 合。例如:通过在Al₂O₃/YAG中掺杂Eu²⁺,Ln³⁺,Nd³⁺ 等离子,设计多种成分体系的发光陶瓷,促进氧化物 共晶陶瓷在 LED, LD 等领域的应用范围;通过在 Al₂O₃/ZrO₂中掺杂Mg, Fe等元素,探究成分含量对生 物活性的影响机制,提高细胞在生物陶瓷内的存活 率,促进生物降解。

(3)探索结构性能突出的陶瓷体系中可能潜在的 功能特性。虽然目前发展的Al₂O₃/GdAlO₃,Al₂O₃/ Re₃Al₅O₁₂(Al₂O₃/ReAG),Al₂O₃-YAG-ZrO₂,Al₂O₃-Er₃Al₅O₁₂-ZrO₂等一系列氧化铝基共晶陶瓷在基础研 究阶段表现出较为优异的力学性能,但从实际应用来 看,功能性的需求仍远远超过当前的研究水平。进一 步挖掘其在力学、热、化学、电、磁、光、辐射以及生物 等功能方面的优势,这将大大推进结构功能一体化材 料的应用进程。

参考文献

- [1] 王云平,刘世民,董闯.高熵陶瓷材料研究进展及挑战[J].材料 工程,2024,52(1):83-100.
 WANG Y P, LIU S M, DONG C. Research progress and challenge of high entropy ceramic materials [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):83-100.
- [2] MIN C, YANG X, XUE M, et al. Micromachining porous alumina ceramic for high quality trimming of turbine blade cores *via* double femtosecond laser scanning [J]. Ceramics International, 2021, 47(1): 461-469.
- [3] LAKHDAR Y, TUCK C, BINNER J, et al. Additive manufacturing of advanced ceramic materials[J]. Progress in Materials Science, 2021, 116: 100736.
- [4] LEI J, ZHANG Q, WANG Y, et al. Direct laser melting of Al₂O₃ ceramic paste for application in ceramic additive manufacturing[J]. Ceramics International, 2022, 48(10): 14273-14280.
- [5] GU D, SHI X, POPRAWE R, et al. Material-structure-performance integrated laser-metal additive manufacturing [J]. Science, 2021, 372(6545):eabg1487.
- [6] LU H, SONG Q, XU X, et al. Improving the CRI of Al₂O₃-YAG: Ce eutectic for high-power white LEDs applications: energy-transfer and co-luminescence[J]. Optical Materials, 2021, 121: 111415.
- [7] WANG Y, WANG M, CHEN F, et al. Enhancing mechanical and biological properties of biphasic calcium phosphate ceramics by adding calcium oxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(1): 548-563.
- [8] SUMRA A A, AADIL M, EJAZ S R, et al. Biological synthesis of nanostructured ZnO as a solar-light driven photocatalyst and antimicrobial agent [J]. Ceramics International, 2022, 48 (10) : 14652-14661.
- [9] VIECHNICKI D, SCHMID F. Investigation of the eutectic point in the system Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂[J]. Materials Research Bulletin, 1969, 4(2): 129-135.
- [10] LIU Y, SU H, SHEN Z, et al. Effect of seed orientations on

crystallographic texture control in faceted Al₂O₃/YAG eutectic ceramic during directional solidification[J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2023, 146: 86-101.

- [11] BAGDASAROV K S, ZHEKOV V I, LOBACHEV V A, et al. Yttrium-erbium-aluminum garnet—a new promising crystal for infrared lasers [J]. Akademiia Nauk SSSR Izvestiia Seriia Fizicheskaia, 1982, 46: 1496-1503.
- [12] JIN M, BAI X, TANG Z, et al. Fabrication of InSb crystal via horizontal Bridgman method and investigation on its thermoelectric properties[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 142: 111411.
- [13] ROY U, MEKONEN B, ADETUNJI O, et al. Compositional variations and phase stability during horizontal Bridgman growth of AgGaTe₂ crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 241 (1/2): 135-140.
- [14] NIE Y, LIU Y, ZHAO Y, et al. Influence of air annealing temperature and time on the optical properties of Yb: YAG single crystal grown by HDS method[J]. Optical Materials, 2015, 46: 203-208.
- [15] 聂颖.氧化铝基共晶陶瓷的定向凝固生长及其力学性能研究
 [D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
 NIE Y. Growth and mechanical properties of alumina-based eutectic ceramics by directional solidification method [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [16] WANG X, TIAN Z, ZHANG W, et al. Mechanical properties of directionally solidified Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ eutectic ceramic prepared by optical floating zone technique [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(10): 3610-3617.
- [17] MA W, ZHANG J, SU H, et al. Phase growth patterns for Al₂O₃/GdAlO₃ eutectics over wide ranges of compositions and solidification rates[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 65: 89-98.
- [18] LIU Y, ZHANG M, WU D, et al. Microstructures and mechanical properties of Al₂O₃/YAG: Ce³⁺ eutectics with different Ce³⁺ concentrations grown by HDS method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 816: 152515.
- [19] LIU Y, SU H J, LU Z, et al. Energy transfer and thermal stability enhancement in Ce/Cr co-doped Al₂O₃/YAG eutectic phosphor ceramics for broadband red-emission[J]. Ceramics International, 2022, 48(16): 23598-23608.
- [20] WAKU Y, NAKAGAWA N, WAKAMOTO T, et al. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K[J]. Nature, 1997, 389(6646): 49-52.
- [21] WAKU Y, SAKATA SY, MITANI A, et al. Temperature dependence of flexural strength and microstructure of Al₂O₃/ Y₃Al₅O₁₂/ZrO₂ ternary melt growth composites [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(14): 2975-2982.
- [22] SU H, SHEN Z, REN Q, et al. Evolutions of rod diameter, molten zone and temperature gradient of oxide eutectic ceramics during laser floating zone melting [J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 18750-18757.
- [23] HE L, WANG X, LI J, et al. Can orientations of directionally solidified dual-phase Al₂O₃/YAG eutectics be induced by single-

phase sapphire seeds[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 142: 216-224.

- [24] 刘海方,苏海军,申仲琳,等.激光增材制造超高温氧化物共晶 陶瓷研究进展[J].无机材料学报,2022,37(3):255-266.
 LIUHF,SUHJ,SHENZL, et al. Research progress on ultrahigh temperature oxide eutectic ceramics by laser additive manufacturing[J]. Journal of Inorganic Materials, 2022, 37(3): 255-266.
- [25] ZHONG Y J, LIU Y R, GAO Q, et al. Microstructure of directionally solidified Al₂O₃/EAG eutectic ceramics prepared with high-temperature gradient [J]. Ceramics International, 2021, 47 (4): 5456-5463.
- [26] BUČEVAC D, OMERAŠEVIĆ M, EGELJA A, et al. Effect of YAG content on creep resistance and mechanical properties of Al₂O₃-YAG composite [J]. Ceramics International, 2020, 46 (10): 15998-16007.
- [27] LIU Y, SU H J, SHEN Z L, et al. Insight into the complex coupled growth behavior of Al₂O₃/YAG eutectic ceramic based on the evolutions of microstructure and crystallographic texture [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43 (10) : 4482-4497.
- [28] LIU Y, WANG T, NIE Y, et al. Microstructures, optical properties and application in WLEDs of large-size YAG: Ce³⁺-Al₂O₃ eutectic grown by HDS method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 782: 348-354.
- [29] LIU Y, SU H J, LU Z, et al. Collaborative enhancement of luminous efficacy and fracture toughness based on interface design of Al₂O₃/YAG: Ce³⁺ eutectic phosphor ceramic grown by laser floating zone melting [J]. Ceramics International, 2022, 48(7): 10144-10154.
- [30] BREWER L N, ENDLER D P, AUSTIN S, et al. Interface modification for increased fracture toughness in reaction-formed yttrium aluminum garnet/alumina eutectic composites [J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(10): 3907-3912.
- [31] LIU Y, ZHANG M, NIE Y, et al. Growth of YAG: Ce³⁺-Al₂O₃ eutectic ceramic by HDS method and its application for white LEDs[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(15): 4931-4937.
- [32] LLORCA J, ORERA V. Directionally solidified eutectic ceramic oxides[J]. Progress in Materials Science, 2006, 51(6): 711-809.
- [33] PARK DY, YANG JM, et al. Fracture behavior of directionally solidified CeO₂-and Pr₂O₃-doped Y₃Al₅O₁₂/Al₂O₃ eutectic composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 332 (1/2): 276-284.
- [34] QIAN X, SONG Q, LIU J, et al. Ce, Tb, Gd: YAG-Al₂O₃ eutectic crystal phosphor plates for high-power warm white LED applications[J]. Optical Materials, 2023, 137: 113567.
- [35] SAIQL, XIACQ. Tunable colorimetric performance of Al₂O₃-YAG: Ce³⁺ eutectic crystal by Ce³⁺ concentration[J]. Journal of Luminescence, 2017, 186: 68-71.
- [36] ASRI R, HAMZAH N, AHMAD M, et al. Influence of growth temperature of p-GaN layer on the characteristics of InGaN/GaN

blue light emitting diodes[J]. International Journal of Nanotechnology, 2022, 19(2): 344-355.

- [37] SAHU S S, SAHOO B K. Thermal conductivity reduction by interfacial electric field of GaN/InGaN/GaN superlattice[J]. Materials Science and Engineering: B, 2021, 273: 115394.
- [38] SAI Q, ZHAO Z, XIA C, et al. Ce-doped Al₂O₃-YAG eutectic and its application for white LEDs[J]. Optical Materials, 2013, 35(12): 2155-2159.
- [39] YOSHIMURA M, SAKATA S I, YAMADA S, et al. The growth of Al₂O₃/YAG: Ce melt growth composite by the vertical Bridgman technique using an a-axis Al₂O₃ seed [J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 427: 16-20.
- [40] REN Q, SU H, ZHANG J, et al. Effect of an abrupt change in pulling rate on microstructures of directionally solidified Al₂O₃-Er₃Al₅O₁₂ eutectic and off-eutectic composite ceramics [J]. Ceramics International, 2019, 45(6): 6632-6638.
- [41] SU H J, LIU Y, REN Q, et al. Unveiling the dynamic instability mechanism of microstructure transformation in faceted oxide eutectic composite ceramics [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 144: 224-234.
- [42] REN Q, SU H J, ZHANG J, et al. Microstructure control, competitive growth and precipitation rule in faceted Al₂O₃/ Er₃Al₅O₁₂ eutectic *in situ* composite ceramics prepared by laser floating zone melting[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(5): 1900-1908.
- [43] ASIRVADAM A, KUMAR V R, NAGARJUNA M, et al. Optical and luminescence properties of Er³⁺ doped Sb₂O₃-Li₂OMO (*M*=Mg, Ca and Sr) glasses [J]. Optical Materials, 2022, 128: 112422.
- [44] BONDZIOR B, NGUYEN C, VU T H Q, et al. The usability of the Judd-Ofelt theory for luminescent thermometry using Eu³⁺doped phosphate glass[J]. Journal of Luminescence, 2022, 252: 119386.
- [45] MESA M C, OLIETE P B, MERINO R, et al. Optical absorption and selective thermal emission in directionally solidified Al₂O₃-Er₃A₁₅O₁₂ and Al₂O₃-Er₃A₁₅O₁₂-ZrO₂ eutectics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(13/14): 2587-2596.
- [46] OLIETE P B, ORERA A, SANJUáN M, et al. Selective thermal emission of directionally solidified Al₂O₃/Y₃-Er_xAl₅O₁₂ eutectics: influence of the microstructure, temperature and erbium content [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 174: 460-468.
- [47] NAKAGAWA N, OHTSUBO H, WAKU Y, et al. Thermal emission properties of Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂ eutectic ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(8):1285-1291.
- [48] TUAN W, CHEN R, WANG T, et al. Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(16): 2827-2833.
- [49] HUANG W, QIU H, ZHANG Y, et al. Microstructure and phase transformation behavior of Al₂O₃-ZrO₂ under microwave sintering[J]. Ceramics International, 2023, 49(3): 4855-4862.
- [50] WANG X, ZHONG Y, SUN Q, et al. Crystallography and in-

terfacial structure in a directionally solidified $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}/ZrO_2$ eutectic crystal[J]. Scripta Materialia, 2018, 145: 23-27.

- [51] PASTOR J, LLORCA J, POZA P, et al. Mechanical properties of melt-grown Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) eutectics with different microstructure[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(8): 1215-1223.
- [52] LIU Z, SONG K, GAO B, et al. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ directionally solidified eutectic ceramic prepared by laser 3D printing [J]. Journal of Materials Science Technology, 2016, 32(4): 320-325.
- [53] FAN G, SU H, ZHANG J, et al. Microstructure and cytotoxicity of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic bioceramics with high mechanical properties prepared by laser floating zone melting [J]. Ceramics International, 2018, 44(15): 17978-17985.
- [54] WU D, LU F, ZHAO D, et al. Effect of doping SiC particles on cracks and pores of Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramics fabricated by directed laser deposition[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54 (13): 9321-9330.
- [55] YAN S, WU D, NIU F, et al. Al₂O₃-ZrO₂ eutectic ceramic via ultrasonic-assisted laser engineered net shaping [J]. Ceramics International, 2017, 43(17): 15905-15910.
- [56] WANG Z G, OUYANG J H, WANG Y J, et al. Microstructural characterization of nanostructured Al₂O₃-ZrO₂ eutectic layer by laser rapid solidification method[J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 335-341.
- [57] ZHAO L, JIANG Z, MA S, et al. Theoretical model based on stress waves and experimental verification of residual stress in stereolithography printed ZrO₂ porous ceramics [J]. Ceramics International, 2022, 48(16): 23983-23988.
- [58] GAFUR M A, AL-AMIN M, SARKER M S R, et al. Structural and mechanical properties of alumina-zirconia (ZTA) composites with unstabilized zirconia modulation [J]. Materials Sciences and Applications, 2021, 12(11): 542-560.
- [59] WANG J, STEVENS R J J O M S. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics [J]. Journal of Materials Science, 1989, 24: 3421-3440.
- [60] BIAN T, WANG L, XING H J M C, et al. Preparation and biological assessment of a ZrO₂-based bone scaffold coated with hydroxyapatite and bioactive glass composite[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 267: 124616.
- [61] MASAKI T J. Mechanical properties of toughened ZrO₂-Y₂O₃ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1986, 69 (8): 638-640.
- [62] ALBANO M P, PULGARIN H L C, GARRIDO L B, et al. Effect of ZrO₂ content on ageing resistance and osteogenic cell differentiation of ZrO₂-Al₂O₃ composite [J]. Ceramics International, 2016, 42(9): 11363-11372.
- [63] WANG Y, LIN B, WANG S, et al. Study on the system matching of ultrasonic vibration assisted grinding for hard and brittle materials processing[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2014, 77: 66-73.
- [64] 傅声扬,俞斌,丁惠锋,等.二氧化锆掺入对三维打印的硅酸二

钙支架物理化学和生物学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2019, 34(4): 444-454.

FU S Y, YU B, DING H F, et al. Zirconia incorporation in 3D printed β -Ca₂SiO₄ scaffolds on their physicochemical and biological property [J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(4): 444-454.

- [65] SHON W J, CHUNG S H, KIM H K, et al. Peri-implant bone formation of non-thermal atmospheric pressure plasma-treated zirconia implants with different surface roughness in rabbit tibiae[J]. Clinical Oral Implants Research, 2014, 25(5): 573-579.
- [66] CHEN F, WU J M, WU H Q, et al. Microstructure and mechanical properties of 3Y-TZP dental ceramics fabricated by selective laser sintering combined with cold isostatic pressing [J]. In-

ternational Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2018, 1(4): 239-245.

基金项目:国家自然科学基金项目(52130204,52174376,52202070);特区 创新项目(23-TQ09-02-ZT-01-005);航空科学基金(20220042053001); 陕西省科技创新团队计划(2021TD-17);中央高校基本科研业务费 (D5000230348,D5000220057)

收稿日期:2024-02-20;修订日期:2024-04-28

通讯作者:苏海军(1981一),男,教授,博士,主要从事先进定向凝固技术与理论及新材料研究,联系地址:陕西省西安市碑林区友谊西路127号西北工业大学(710072),E-mail:shjnpu@nwpu.edu.cn

(本文责编:张宝玲)

引用格式:蔡文龙,石章智,赵安琪,等. 合金化元素 Sn对镁合金组织与性能影响的研究进展[J]. 材料工程,2024,52(9):47-57. CAI Wenlong, SHI Zhangzhi, ZHAO Anqi, et al. Research progress in effects of alloying element Sn on microstructures and properties of Mg alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):47-57.

合金化元素 Sn 对镁合金组织与 性能影响的研究进展

Research progress in effects of alloying element Sn on microstructures and properties of Mg alloys

> 蔡文龙¹,石章智^{1,2*},赵安琪¹,李 猛¹,赵志军¹,王鲁宁^{1,2*}
> (1北京科技大学 材料科学与工程学院,北京 100083;
> 2 辽宁材料实验室 材料智能技术研究所,沈阳 110004)
> CAI Wenlong¹,SHI Zhangzhi^{1,2*},ZHAO Anqi¹, LI Meng¹,ZHAO Zhijun¹,WANG Luning^{1,2*}
> (1 School of Materials Science and Engineering,University of Science and Technology Beijing,Beijing 100083,China;
> 2 Institute of Materials Intelligent Technology,Liaoning Academy of Materials,Shenyang 110004,China)

摘要:纯镁具有密度低、减震性能好、生物相容性好等优点,但是强度低。合金化是调控纯镁组织和性能的重要方法。Sn 具有熔点低、与Mg的共晶温度高、在Mg中的固溶度大、化学性质稳定和产量大等特点,适合作为合金化元素。本文综述 了合金化元素Sn对镁合金组织与性能的影响,由于Sn元素在固/液界面前沿富集、固溶后降低镁基体锥面与基面位错滑 移临界分切应力的比值、固溶后提高基体电位、形成Mg₂Sn析出相后阻碍位错和晶界运动、与镁基体构成腐蚀原电池等, 可产生晶粒细化、时效硬化和强化、提高塑性、调控腐蚀速率、提高放电效率和放电电位等作用。目前制约Mg-Sn基合金 发展的主要问题是时效缓慢、硬度和强度低。未来应发展快速显著时效强化的Mg-Sn基合金、含Sn的高塑性变形镁合 金和含Sn的结构-功能镁合金。

关键词:镁合金;晶粒细化;时效硬化;腐蚀行为;放电性能 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000478 中图分类号:TG146 文献标识码:A 文章编号:1001-4381(2024)09-0047-11

Abstract: Pure Mg has advantages of low density, good shock absorption performance and good biocompatibility, but its strength is low. Alloying is an important method to modify microstructure and properties of pure Mg. Sn has characteristics of low melting point, high eutectic temperature with Mg, high solid solubility in Mg, stable chemical properties and large output, which is appropriate to be an alloying element. The effects of alloying element Sn on microstructures and properties of Mg alloys were reviewed in this paper. Sn enriches at the front of the solid-liquid interface, dissolves in Mg matrix, reduces the ratio of critical resolved shear stress value of the pyramidal plane to that of the basal plane, and elevates the electric potential of Mg matrix. Mg₂Sn precipitates can hinder dislocation and grain boundary movement, and form galvanic corrosion cells with Mg matrix. Therefore, effects of Sn addition include grain refinement, age hardening and strengthening, improving plasticity, accelerating or reducing corrosion rate, enhancing discharge efficiency and discharge potential. At present, the main problems restricting the development of Mg-Sn alloys are slow aging, low hardness and strength. In the future, endeavors should be made to develop rapidly age-hardenable Mg-Sn alloys with high strengths, wrought Sn-containing Mg alloys with good ductility, and Sn-containing structural-functional Mg alloys.

Key words: Mg alloy; grain refinement; age hardening; corrosion behavior; discharge performance

镁(Mg)是密排六方(HCP)结构金属,具有密度 低($\rho = 1.74$ g/cm³)、比强度和比刚度高等作为结构 材料的优势,同时具有良好的导热性(157 W/(m·K))、 高能量密度(6.8 kWh/kg)和良好的阻尼减震性能(比 阻尼容量 $P_{0.1}$ =60%)等优点,因此在航空航天、交通 运输、国防军工、电池和 3C等领域都有较大的应用价 值^[1-7]。国标 GB/T 26649—2011《镁合金汽车车轮铸 件》要求屈服强度≥130 MPa,抗拉强度≥220 MPa, 伸长率≥5%。国标 GB/T 37596—2019《航空航天用 镁合金锻件》要求抗拉强度≥235 MPa,伸长率≥ 5%。作为压裂球、可溶桥塞等矿物开采压裂暂堵工 具时,要求屈服强度≥350 MPa,抗拉强度≥480 MPa,伸长率≥5%,并在93℃下的3%(质量分数,下 同)KCl溶液中能达到65 mg/(cm²·h)的降解速率^[8]。

镁的来源广、储量大且便于回收。除了地壳,海水中也可提炼镁。海水中Mg²⁺的含量为1.29 g/kg,估计储量为2100万亿吨^[1]。镁锭的价格约为海绵钛(钛加工材的原料)的1/3,在忽略加工成本差异的前提下,相同体积的构件,用镁材的成本仅为用钛材的约1/9。在服役温度小于350℃且对结构轻量化敏感的场合,选用镁材具有优势。

室温或低温时,镁可启动的独立位错滑移系少于 5个,塑性成形性较差。但是镁的铸造性能好,因此产 品以铸件为主。铸态纯镁的室温抗拉强度仅为90~ 100 MPa^[1]。合金化是提升纯镁强度、耐蚀性和耐热 性等的有效方式。锡(Sn)属于产量和用量大的基本 金属,具有无毒、熔点低、与Mg的共晶温度高、在Mg 中的固溶度大、化学性质稳定等特点,适合作为主合 金元素加入镁中形成Mg-Sn基合金,或者作为辅合金 元素加入Mg-Al和Mg-Zn等其他镁合金中。本文聚 焦含Sn镁合金,通过分析总结现有研究结果,论述了 Sn元素对镁合金组织性能的影响及机理,并对发展含 Sn镁合金面临的挑战和发展方向进行了展望。

1 晶粒细化作用

Sn的熔点仅为232 ℃,作为合金元素加入Mg中 没有熔炼困难。Mg-Sn合金在凝固过程中,固/液界 面前沿的液相中富集 Sn原子,降低液相中Mg原子向 固相扩散的速度,提高固/液界面前沿的溶质原子浓 度梯度,从而增加成分过冷度,产生晶粒细化效果。 同理,Sn加入Mg-Al等镁合金中也有晶粒细化效 果^[9-10]。普遍来说,溶质原子对铸态合金晶粒的细化 作用可以用生长抑制因子(Q)来衡量^[11]:

$$Q = \sum_{i} m_i C_{0,i} (k_i - 1)$$
 (1)

式中: m_i 是液相线的斜率; k_i 是平衡分配系数; $C_{0,i}$ 是 组元i的初始浓度。Q值越大,表明晶粒细化能力越 强。本文基于文献[12-13]中的数据,画出了 Mg-Sn 二元合金中Sn含量、晶粒尺寸与Q的关系图,如图1(a) 所示。可见,Sn含量越高,Q值越大,晶粒尺寸越 小。铸态镁合金的晶粒尺寸 $d(\mu m)$ 与Q满足关 系式(2)^[14]:

$$d = a + b/Q \tag{2}$$

式中:常数 a 和 b 与晶核的尺寸和数目相关。Mg-Sn 合金的 d 与 1/Q 的关系如图 1(b)所示, 拟合得到:

$$d = 65 + 148/Q$$
 (3)

需要注意的是,d与具体铸造工艺下的晶粒形核 能力和生长速度相关。与式(3)相关的Mg-Sn合金是 用金属型铸造制备的,如果采用压铸等其他冷速更高 的铸造工艺,可能使d值小于65 μm。本文计算了经 常加入镁中的10种合金元素的Q值,如图1(c)所示。 由图看出,Sn元素的Q值高于Mn元素,并与Y元素接 近,但远低于Zr,Ca等元素。除Q值以外,引入合适的





(a)Sn含量、晶粒尺寸d与生长抑制因子Q的关系;(b)晶粒尺寸与1/Q的关系;(c)10种合金元素在 $C_{0,i}$ =3%时的Q值

Fig. 1 Effect of Sn content on grain size of cast Mg-Sn binary alloys^[12-13]

(a) relationship between Sn content, grain size d and growth restriction factor Q; (b) relationship between d and 1/Q;

(c) Q values of 10 elements at $C_{0,i} = 3\%$

析出相^[15]、提高冷却速度^[16]、加入形核剂^[17]等都可能 细化铸造镁合金的晶粒尺寸。

2 时效硬化和强化作用

Sn 在镁中有较大的固溶度, Sn 原子固溶在 Mg 基 体中导致晶格畸变应变场阻碍位错运动,产生固溶强 化效果。根据 Mg-Sn 相图^[18],561 ℃时 Sn 在 Mg 中达 到最大固溶度 14.5%,并随温度降低而迅速下降,具 有很大的时效析出驱动力。当温度降低至 200 ℃时, 固溶度降低至 0.45%。在这个过程中通常直接析出 Mg₂Sn 平衡相,其熔点为 770 ℃^[19],具有面心立方结构 (*Fm* $\overline{3}m,a=0.676 \text{ nm}^{[20]}$),能提高合金的硬度和强 度。近年发现 Mg-9.8Sn 合金时效析出了亚稳相 Mg₃Sn(*Pm* $\overline{3}m,a=0.453 \text{ nm})^{[21]}$ 。

Mg₂Sn析出相的尺寸、数量、分布和形貌等特征与 时效工艺和合金元素相关,是决定 Mg-Sn基合金性能 的重要因素。Mg₂Sn析出相与 Mg基体之间的位向关 系(OR)在很大程度上决定 Mg₂Sn析出相的形貌和界 面结构。Mg₂Sn析出相与 Mg基体之间有13种OR(见 表1^[22-23]),形貌示意图如图2所示。由图2可知,OR3 型以及OR8~13型 Mg₂Sn析出相倾斜于 Mg基面生 长,对应的析出相形貌主要有片条状和盘状^[22-23]。 Mg₂Sn析出相的强化作用与其择优生长方向有关,例 如片条状 Mg₂Sn 析出相的长轴倾斜于 Mg基面时产生 更好的强化效果^[24]。

表1 Mg₂Sn 析出相与 Mg 基体位向关系的总结^[22-23]

Table 1	Summary of orientation relationships (ORs) of
	Mg ₂ Sn precipitates in Mg alloys ^[22–23]

Abbreviation	Orientation relationship (OR)
OR1	$\{110\}_{\beta}/\!/\{0001\}_{\alpha},\langle001\rangle_{\beta}/\!/\langle11\overline{2}0\rangle_{\alpha},\langle1\overline{1}1\rangle_{\beta}/\!/\langle\overline{1}100\rangle_{\alpha}$
OR2	$\{110\}_{\beta}/\!/\{0001\}_{\alpha},\langle1\overline{1}1\rangle_{\beta}/\!/\langle11\overline{2}0\rangle_{\alpha},\langle1\overline{1}\overline{1}\overline{2}\rangle_{\beta}/\!/\langle\overline{1}100\rangle_{\alpha}$
OR3	$\{111\}_{\beta}/\!/\left\{0001\right\}_{\alpha},\left\langle1\overline{10}\right\rangle_{\beta}/\!/\left\langle11\overline{2}0\right\rangle_{\alpha},\left\langle11\overline{2}\right\rangle_{\beta}/\!/\left\langle\overline{1}100\right\rangle_{\alpha}$
OR4	$\{111\}_{\beta}/\!/\left\{0001\right\}_{\alpha}, \langle 11\overline{2}\rangle_{\beta}/\!/\left\langle 11\overline{2}0\rangle_{\alpha}, \langle \overline{1}10\rangle_{\beta}/\!/\left\langle \overline{1}100\rangle_{\alpha}\right\rangle$
OR5	$\{111\}_{\beta}/\!/\left\{0001\right\}_{a},\left<\overline{110}\right>_{\beta}\text{about}-9.2^{\circ}\text{ from }\left<\overline{2}110\right>_{a}$
OR6	$\{110\}_{\beta}/\!/\{0001\}_{\alpha},\langle 1\overline{1}0\rangle_{\beta}/\!/\langle 11\overline{2}0\rangle_{\alpha},\langle 001\rangle_{\beta}/\!/\langle 1\overline{1}00\rangle_{\alpha}$
OR7	$\{110\}_{\beta}/\!/\left\{0001\right\}_{\alpha}, \langle \overline{1}12\rangle_{\beta}/\!/\left\langle 11\overline{2}0\rangle_{\alpha}, \langle \overline{1}1\overline{1}\rangle_{\beta}/\!/\left\langle 1\overline{1}00\rangle_{\alpha}\right\rangle$
OR8	$\langle 011\rangle_{\beta}/\!\!/\langle 01\overline{1}0\rangle_{\alpha}, \{01\overline{1}\}_{\beta} \text{ about } 0.\ 36^{\circ}\text{-}1.\ 20^{\circ} \text{ from } \{0001\}_{\alpha}$
OR9	$\langle 001 \rangle_{\beta} /\!/ \langle 01\overline{1}0 \rangle_{\alpha}, \{100\}_{\beta} \text{ about } -15.6^{\circ} \text{ from } \{0001\}_{\alpha}$
OR10	$\langle 0\overline{1} \ \overline{1} \rangle_{\beta} // \langle 01\overline{1}0 \rangle_{a}$, $\{100\}_{\beta}$ about 4. 0° from $\{\overline{2}110\}_{a}$
OR11	$\langle 011 \rangle_{\beta} /\!\!/ \langle 2\overline{1}\overline{1}0 \rangle_{a}, \ \{1\overline{1}1\}_{\beta} \text{ about } -15.4^{\circ} \text{ from } \{0001\}_{a}$
OR12	$\langle 011 \rangle_{\beta} / / \langle 2\overline{1}\overline{1}0 \rangle_{a}, \ \{11\overline{1}\}_{\beta} \text{ about } 13.7^{\circ} \text{ from } \{0001\}_{a}$
OR13	$\langle 011 \rangle_{\beta} / / \langle 01\overline{1}0 \rangle_{\alpha}$, $\{100\}_{\beta}$ about 17° from $\{0001\}_{\alpha}$

时效温度和时效时间直接影响 Mg₂Sn 相的析出。 时效温度越高, Mg₂Sn 相析出越快, 但析出相的尺寸越 大、数量密度越少^[25]。本文根据文献[12, 24, 26-38] 中的数据将 55组 Mg-Sn 基合金的时效峰值时间(t_p) 及其相较于时效前的硬度增量(ΔH_{max})总结在图 3(a) 中。由图可见, 大多数 Mg-Sn二元合金的 t_p 大于 50 h, 且 ΔH_{max} 不超过 20HV, 说明时效反应慢和弱。原因之 一是 Sn 原子在 Mg 基体中扩散缓慢, 400 ℃时的扩散 系 数 为 7.7×10⁻¹⁶ m²/s, 明显 低于 Al, Zn 等合金 元素^[9]。



图 2 与 13 种位向关系对应的 Mg₂Sn 析出相的形貌示意图^[22-23]

Fig. 2 Morphologies of Mg₂Sn precipitates with thirteen orientation relationships^[22-23]

对于塑性材料,高硬度通常意味着高强度。在 Mg-Sn合金中加入Al,Ag,Zn,Mn等元素对时效硬化 反应的影响也如图 3(a)所示。添加 Al 元素产生固溶 强化效果和 Mg₁₇Al₁₂析出相的时效硬化效果, ΔH_{max} 可



图 3 Mg-Sn基合金 140~200 ℃时效的硬化反应(a)和时效前后的屈服强度与硬度(b)^[12,24,26-38] Fig. 3 Age-hardening response at 140-200 ℃(a), yield strengths and hardness before and after aging(b) of Mg-Sn based alloys^[12,24,26-38]

以提高至 20~30HV。Al和 Ca一起添加,不仅引入 MgSnCa, Mg₂Ca和 Al₂Ca相,还促进形成高密度 GP 区,使 Mg-2.5Sn-1.5Ca-*x*Al(TXA32*x*)(*x*=2,4,9)的 t_p 缩短至 12 h内,但与 Mg-Sn二元合金相比 Δ*H*_{max}没有 提升。加入 Zn能将 Δ*H*_{max}提高至 30~35HV,除了 Zn 形成 Mg₂Zn 析出相的时效强化作用外,Zn 的加入可以 改变 Mg₂Sn 析出相的择优生长方向,形成多种与 Mg 基面呈不同倾角的片条状 Mg₂Sn 析出相^[23]。Zn和 Al 一起加入后,可以提升 Δ*H*_{max}至 35HV,对应图 3(a)中的 铸态 Mg-6.6Sn-5.9Zn-2.0Al-0.2Mn(TZAM6620)合 金在 70 ℃和 140 ℃双级时效共 250 h 后达到峰值硬度 90HV。

添加 Na, Hf 后形成纳米团簇为 Mg₂Sn 析出提供 形核位置, 能有效细化 Mg₂Sn 析出相, 达到缩短 t_p 和提 高 ΔH_{max} 的效果。 Mg-10Sn 合金中加入 1.5%的 Hf 后, 200 ℃的 t_p 从 220 h缩短至 96 h, ΔH_{max} 从 14HV 提 高至 18HV。 Mg-6Sn 中加入 0.13%的 Na 后, 200 ℃ 的 t_p 从 1000 h 缩短至 58 h, ΔH_{max} 从 10HV 提高至 25HV, 如图 3 (a) 所示。 Mg-10Sn-3Al-1Zn 中加入 0.1%的 Na 后, 160 ℃的 t_p 为 120 h, ΔH_{max} 为 57HV, 位 于图 3(a) 中最高点。但是 Na会偏聚在晶界上,导致合金 的塑性下降, Mg-5.4Sn-4.2Zn-2.0Al-0.2Mn-0.1Na (TZAM5420-0.1Na)合金的峰时效态伸长率仅为3%^[36]。

图 3(b)为 Mg-Sn 基合金时效前后的屈服强度和 硬度。总的来说,硬度与屈服强度呈正比,这说明用 硬度变化(ΔH_{max})估计屈服强度变化(ΔYS)是一种快 速有效的方法。当 ΔH_{max} 较低时往往 ΔYS 也较低,如 Mg-2.5Sn-4Al-1.5Ca(TAX342)时效处理后的 ΔH_{max} 为5HV, ΔYS 也仅为4 MPa。采用450℃的较低固溶 温度工艺,保留部分 Mg₂Sn 相抑制晶粒长大,然后在 时效中析出纳米级析出相, Mg-6.6Sn-5.9Zn-2.0Al0. 2Mn(TZAM6620)合金的屈服强度由 247 MPa 增至
370 MPa (ΔYS=123 MPa),硬度由 73HV 增至
102HV(ΔH_{max}=29HV)。本文分析发现,时效前 YS 大于 180 MPa 的含 Sn 镁合金,时效前后的 YS 值均约 为硬度值的 3~4倍。

3 塑化作用

Sn的加入可以提升镁合金的塑性。在室温下纯 镁基面和锥面位错滑移的临界分切应力(critical resolved shear stress, CRSS)相差很大,因此锥面滑移难 以开动^[39]。Sn的加入可有效降低锥面滑移的CRSS, 同时提高基面滑移的CRSS,将锥面/基面的CRSS比 值从13.8降低至3,使锥面滑移更容易开动^[40]。铸态 Mg-2Sn-2.5Zn-2Al(TZA222)的伸长率为21%,而纯 镁仅为4%左右^[41-42]。

本文根据文献[36-37,42-55]中的数据,将高塑性 含 Sn 镁合金(EL≥10%)的室温屈服强度与伸长率总 结如图 4 所示。总的来说有以下 2 个特点:(1)热挤压



图 4 高塑性含 Sn镁合金的室温屈服强度和伸长率^[36-37,42-55] Fig. 4 Room temperature yield strength and elongation of Sn-containing Mg alloys with high plasticity^[36-37,42-55]

后,合金晶粒细化、位错密度提高、形成变形织构,还可能存在变形孪晶,增加了对位错运动的阻碍作用,导致强度高于铸态,但从多种合金的整体趋势来看,铸态和挤压态合金的塑性没有显著性差异;(2)伸长率升高伴随着屈服强度下降,体现了金属材料强度与塑性倒置的共性矛盾。由图4可见,大多数合金的伸长率小于25%,仅有铸态 Mg-3Al-3Sn 和挤压态 Mg-0.7Y-0.4Sn 的伸长率超过了30%。铸态 Mg-3Al-3Sn 的塑性最高(EL=35%),这是因为 Sn 和 Al (特别是 Sn)的加入降低了层错能,使位错交滑移变困难,还导致大量变形孪晶的形成,从而提高了塑性^[56]。

4 提升高温强度

镁合金的蠕变机制包括空位扩散、晶界滑移和位 错攀移等^[57-58]。Sn固溶于Mg中可有效降低层错能, 提高位错攀移的难度。Mg₂Sn相的热稳定性好,起到 阻碍晶界滑移的作用^[59-60]。以上两个因素使得Mg-Sn 合金的蠕变抗力和高温强度提高,铸造峰时效态Mg-6Sn-2Zn-0.1Na合金在175℃,60 MPa应力作用下的 蠕变速率和同样状态的Mg-13Gd-6Y-0.2Zr合金处于 同一数量级^[61-62]。

本文根据文献[19,58,60,62-74]中的165组数 据对镁合金的高温力学性能进行了总结,如图5所示。 图5(a)展示了温度对镁合金屈服强度的影响。在不 含稀土(RE)元素时,Mg-Sn基合金与Mg-Al基合金 在150℃的屈服强度相当。加入RE形成MgSnY^[65], Mg_x(SnRE)_y^[75],Sn_xRE_y^[59]等耐热相,可以提升Mg-Sn 合金的高温强度。Mg-1.7Sn-1.3Y在350℃的YS为 33 MPa,而Mg-2.5Sn在300℃的YS仅为16 MPa。 但也由于形成了上述含有Sn和RE的耐热相,消耗了 可用于时效强化的Sn原子,使得Mg-Sn-RE合金的时 效强化效果很低,造成时效强化与高温强度难以兼得 的问题。





Mg-Sn 基、耐热 Mg-Al 基和 Mg-RE 基合金在 150~200℃的稳态蠕变速率如图 5(b)所示。加入 Al, Zn,Y等元素的 Mg-Sn 基合金的稳态蠕变速率高于加 入 Bi,Ca,Mn等元素的耐热 Mg-Al 基和 Mg-RE 基合 金。但是部分 Mg-Sn 基合金,如前所述的峰时效态 Mg-6Sn-2Zn-0.1Na和 Mg-5Sn-5Bi-0.5Mn 在高温下 表现出与 Mg-RE 接近的稳态蠕变速率。在 Mg-6Sn 中加入 2%的 Zn和 0.1%的 Na,形成 Na 原子团簇加 速 Mg₂Sn 相析出并使其细化,在 150℃,60 MPa应力 作用下,Mg-6Sn-2Zn-0.1Na的稳态蠕变速率由 Mg-6Sn 的 1.2×10⁻⁵ s⁻¹降低至 5.6×10⁻¹⁰ s^{-1[62]}。但由于 Mg₂Sn 析出相的尺寸远大于时效峰值态 Mg-RE 合金 中析出相的尺寸,Mg-Sn 基合金的抗蠕变能力整体低 于 Mg-RE 合金^[76-77]。

5 调控腐蚀速率

纯镁的标准电极电位为-2.37 V,化学性质活泼,与水发生析氢反应:

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$
 (4)

纯度不高的纯镁(工业纯镁,Mg>99.5%)和普通 镁合金不易自发形成具有保护性的致密氧化膜,因此 腐蚀速率较高。在Mg-Sn合金中,腐蚀速率主要受 Mg₂Sn相含量、晶粒尺寸和Sn元素固溶的影响^[78]。高 纯Mg(Mg>99.99%)中杂质较少,处于固溶度以内, 难以形成腐蚀原电池,因此腐蚀速率较低。Mg-Sn基 合金的腐蚀速率明显低于工业纯镁。因为Sn元素固 溶在镁基体中时,由于Sn具有比Mg更高的电极电 位,可以降低析氢速率,从而提升耐蚀性。晶粒尺寸 相近的固溶态 Mg-2Sn 和 Mg-4Sn 合金,在0.15% 和 3.5%的 NaCl溶液中具有更高的电极电位,表现出比 工业纯 Mg更好的耐蚀性^[78-79]。但随 Sn 含量增加,合 金腐蚀速率有所增加,如在0.6 mol/L NaCl+6 mol/L HCl溶液中,铸态 Mg-9Sn 合金的腐蚀速率高于 Mg-3Sn 合金^[80]。这是由于形成了电位高于 Mg的 Mg₂Sn 相,形成腐蚀原电池加速腐蚀^[78,81]。Sn 元素加入其他 镁合金后,也可能会提升耐蚀性。如在铸态 AS21 镁 合金中加入Sn元素,随Sn含量增加,合金腐蚀速率下降,2%的Sn使其在3.5%的NaCl溶液中的腐蚀速率降低了约65%,图6为加入2%的Sn元素前后Mg-2Al-1Si(AS21)合金的显微组织,Sn的加入明显细化了Mg₂Si相,并使腐蚀产物Mg(OH)₂不易与基体脱离,抑制了析氢反应^[82]。表2列出了纯镁和含Sn的镁合金在NaCl,Hank's等介质浸泡条件下的腐蚀速率^[81-93]。



图 6 AS21(a)和AS21-2Sn(b)合金的SEM图^[82] Fig. 6 SEM images of AS21(a) and AS21-2Sn(b)^[82]

6 Sn 对镁合金空气电池性能的影响

镁具有电化学活性高、轻质、无毒、储量高、安全 性高、能量密度高(6.8 kWh/kg)、比容量高(2205 mAh/g)等优势,可作为空气电池应用于声呐浮标、航标、救生衣、大功率水下设备,以及医院、学校等场所 的应急电源^[94]。镁空气电池的结构如图7所示。

镁空气电池放电过程涉及的反应式如下:

阴极反应:
$$O_2$$
+2H₂O+4e⁻→4OH⁻ (6)

总反应: $2Mg + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2$ (7)

纯镁阳极存在极化率高和库仑效率低的问题,重 要原因是化学性质活泼的镁易与电解质发生如式(4) 所示的析氢反应,导致纯镁阳极的实际工作电压(\approx 1.3 V)远低于理论电压(3.1 V),且仅能达到 \approx 700 mAh/g的比容量^[95-97]。10 mA/cm²的低电流密度下, Mg-xSn(x=1%,3%,5%)阳极均表现出比纯 Mg更高的利用率,其中 Mg-1Sn 的表现最好,阳极效率、比容量分别为51.7%和1133 mAh/g^[98-99]。

Sn元素与Al,Y等元素配合加入纯Mg中,具有比 Mg-Al,Mg-Li等阳极更稳定的放电电压和更高的阳 极效率。例如Mg-6Al-1Sn-0.4Mn的平均放电电位 为1.602 V^[100];Mg-0.7Sn-1.4Y 镁合金阳极在2.5 mA/cm²和10 mA/cm²电流密度下所表现出的工作电 压和利用效率均优于AZ31 镁合金阳极^[101-102];挤压态 Mg-6Al-1Sn 合金中 Mg₂Sn 相的尺寸为 1 μ m, 使该合 金阳极在 150 mA/cm²的电流密度下达到 84.7% 的利 用率^[94]。

Sn元素的加入可有效提高镁阳极在低电流到高 电流下的工作电压,提高阳极效率,主要原因如 下^[94,96,100,103-105]:(1)Sn有较高的能量密度(903 mAh/g) 和较低的标准电极电位(-0.1375 V),可有效抑制镁 阳极的自腐蚀倾向,Mg₂Sn比Mg基体的电位高约 350 mV,构成腐蚀微电偶,促进阳极反应进行,提高阳极 放电活性;(2)镁阳极中固溶的Sn会在电解质环境中 形成SnO₂或SnO薄膜,提高镁阳极的耐蚀性;(3)细小 的Mg₂Sn颗粒可以加速镁阳极腐蚀产物的剥落,提高 电池的放电性能。但是,如果形成粗大的Mg₂Sn相,则容易引起放电产物Mg(OH)₂黏附在Mg₂Sn相上, 抑制电解液和基体的有效接触,降低放电活性^[96]。

7 结束语

综上所述, Sn加入 Mg中可能产生以下积极影响: 细化晶粒、固溶强化、析出硬化与强化、调控腐蚀速 率、改善放电性能等。在镁合金凝固过程中, Sn在固/ 液界面前沿富集产生晶粒细化效果; Sn在镁基体中的 固溶度随温度变化显著, 时效产生热稳定性好的 Mg₂Sn析出强化相,阻碍位错运动和晶界滑移,提高镁 合金的室温和高温强度; Sn固溶于镁基体中,降低锥

Alloy	Processing technology	Solution	Temperature/℃	Degradation rate	Reference
Ultra-high purity Mg	Cast	3.5% NaCl	RT	0. 3 mm/a	[83]
Ultra-high purity Mg	Cast	Hank's	37	0.4 mm/a	[84]
Pure Mg	Cast	3.5% NaCl	RT	5. 5-21 mm/a	[85]
Pure Mg	Cast	SBF	37	5.04 mm/a	[86]
Pure Mg	Cast	Hank's	37	6.09 mm/a	[87]
T1	Extruded	3.5% NaCl	RT	0. 34 mm/a	[88]
Т3	Cast	5% NaCl	RT	1.41 mm/a	[89]
Т3	Extruded	5% NaCl	RT	0. 80 mm/a	[89]
Τ4	Die cast	Hank's	RT	2.41 mm/a	[90]
TX31	Cast	5% NaCl	RT	2.07 mm/a	[89]
TX31	Extruded	5% NaCl	RT	1.76 mm/a	[89]
TX32	Cast	5% NaCl	RT	5. 92 mm/a	[89]
TX32	Extruded	5% NaCl	RT	3.14 mm/a	[89]
T4-1Ce	Die cast	Hank's	RT	2.00 mm/a	[90]
T4-2Ce	Die cast	Hank's	RT	3.76 mm/a	[90]
T4-4Ce	Die cast	Hank's	RT	5. 28 mm/a	[90]
T5-3In	Extruded(ED)	Hank's	37	0.422 mm/a	[81]
T5-3In	Extruded(RD)	Hank's	37	0. 494 mm/a	[81]
TZM820	APE	3.5% NaCl	RT	6. 33 mm/a	[91]
TZM820	Extruded	3.5% NaCl	RT	4.58 mm/a	[91]
TMX911	Extruded	3.5% NaCl	RT	8.77 mm/a	[92]
AST210	Cast	3.5% NaCl	RT	0.64 mg/(cm ² •h)	[82]
AST211	Cast	3.5% NaCl	RT	$0.4 \text{ mg/(cm}^2 \cdot \text{h})$	[82]
AST212	Cast	3.5% NaCl	RT	0.28 mg/(cm ² •h)	[82]
ASX521	Hom	3.5% NaCl	93	2739 mm/a	[93]
AT31	Extruded	3.5% NaCl	RT	1.96 mm/a	[88]
AT61	Extruded	3.5% NaCl	RT	4.03 mm/a	[88]
AT91	Extruded	3.5% NaCl	RT	10.73 mm/a	[88]

表2 纯镁和含Sn镁合金腐蚀速率

Table 2 Degradation rates of pure Mg and Sn-containing Mg alloys

Note: Hom-homogenization; RT-room temperature; APE-aging prior to extrusion



面与基面CRSS的比值从而提高塑性,同时提高基体 电位,降低腐蚀速率;但如果形成了Mg₂Sn相,则形成 Mg₂Sn-Mg腐蚀原电池,加快腐蚀速率。未来仍存在 以下挑战:

(1)Sn的晶粒细化能力较Zr,Ca等元素差,在质量分数都为1%时,Zr,Ca的生长抑制因子分别为38.3和11.9,而Sn只有1.5。未来可通过在Mg-Sn合金中加入Zr,Ca等元素制备具有更细晶粒尺寸的多元Mg-Sn基合金。

(2)Mg-Sn二元合金时效速度缓慢,时效强化效 果不显著,虽然Na等元素可以显著改善时效效果,但 会导致合金塑性较差,而Al,Zn,Ca等元素虽有可能 加速时效,但对强度提升并不明显。未来可通过合金 化设计发展 $t_p \leq 10$ h, $\Delta H_{max} \geq 30$ HV的快速显著时效 强化Mg-Sn基合金。

(3)Sn在Mg合金中加入量超过4%~5%时,容易形成粗大第二相,恶化合金力学性能。虽然部分含

Sn镁合金具有较高塑性,但往往强度较低,限制了高 塑性含Sn镁合金的应用。未来应将快冷凝固与累积 叠轧、挤压剪切等大变形加工技术结合起来细化晶粒 和第二相,提升Sn元素的强化和塑化作用。

(4)Sn元素虽然可以有效提升 Mg合金的抗蠕变 性能,但无稀土含 Sn镁合金的抗蠕变性能仍与 Mg-RE 合金有较大差距。未来可以探索细化析出相尺 寸、加入其他合金元素或引入其他热稳定相来提升无 稀土含 Sn镁合金的高温强度和抗蠕变性能。

(5)Sn元素只能小范围加速或减缓镁合金的腐蚀 速率,尚不能满足某些对腐蚀速率要求比较高的应用要 求,如可溶桥塞(93℃时,腐蚀速率≥65 mg/(cm²·h)) 和不锈镁合金等。未来可通过增加第二相含量和第 二相种类等方法增加合金腐蚀速率,或通过表面处 理、自生钝化膜等方法减缓腐蚀速率。

除了解决上述挑战,同时应发掘含 Sn 镁合金的其 他优势,例如近期研究发现的良好阻尼性能^[106],发展 更多种类的结构-功能一体化含 Sn 镁合金。

参考文献

- 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京:科学出版社,2007.
 DING W J. Magnesium alloy science and technology[M]. Beijing: Science Press,2007.
- [2] CHEN X H, GENG Y X, PAN F S. Research progress in magnesium alloys as functional materials [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(9): 2269-2274.
- [3] 曾小勤,王杰,应韬,等. 镁及其合金导热研究进展[J]. 金属学报,2022,58(4):400-411.
 ZENG X Q, WANG J, YING T, et al. Recent progress on thermal conductivity of magnesium and its alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica,2022,58(4):400-411.
- [4] 刘艳辉,马鸣龙,张奎,等. 镁合金电磁屏蔽性能的研究进展[J]. 材料导报,2022,36(18):20070297.
 LIUYH, MAML, ZHANGK, et al. Research progress of electromagnetic shielding performance of magnesium alloys[J]. Materials Reports,2022,36(18):20070297.
- [5] ZHANG J, PEREZ R J, LAVERNIA E J. Documentation of damping capacity of metallic, ceramic and metal-matrix composite materials[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 2395-2404.
- [6] 应韬. 纯镁和二元镁合金的导热行为研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工 业大学,2015.
 YING T. Thermal behavior of pure magnesium and binary magnesium alloys[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology,2015.
- [7] BAO J X, SHA J C, LI L H, et al. Electrochemical properties and discharge performance of Mg-3Sn-*x*Ca alloy as a novel anode for Mg-air battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 934: 167849.
- [8] LIU Y H, ZHANG Z R, WANG J, et al. A novel Mg-Gd-Y-Zn-Cu-Ni alloy with excellent combination of strength and dissolution

via peak-aging treatment[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2023,11(2):720-734.

- [9] ZHOU Z F, GU Y Y, XU G L, et al. Diffusion research in HCP Mg-Al-Sn ternary alloys [J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2020, 68:101710.
- [10] ZHANG Y H, DU C F, LIU Y L, et al. Interdiffusion and atomic mobility in hcp Mg-Al-Sn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 871: 159517.
- [11] ZOU H H, ZENG X Q, ZHAI C Q, et al. The effects of yttrium element on microstructure and mechanical properties of Mg-5wt. % Zn-2wt. % Al alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 402:142-148.
- [12] 刘红梅.Mg-5wt%Sn合金固溶时效机理和价电子结构的研究
 [D].成都:四川大学,2007.
 LIU H M. Solid-solution aging and electronic structure of Mg-

5wt%Sn alloy[D]. Chengdu:Sichuan University,2007. [13] 黄正华,戚文军,徐静,等. 铸态和固溶态 Mg-Sn 二元合金的组 织与力学性能[J]. 材料研究与应用,2014,8(4):221-227.

HUANG Z H, QI W J, XU J, et al. Microstructure and mechanical properties of as-cast and solid solution Mg-Sn binary alloys [J]. Materials Research and Application, 2014, 8 (4):221-227.

- [14] STJOHN D H, QIAN M, EASTON M A, et al. Grain refinement of magnesium alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36:1669-1679.
- [15] DENG Y, ZENG G, XIAN J, et al. Eutectic intermetallic formation during solidification of a Mg-Sn-Al-Zn-Mn alloy[J]. Materials Characterization, 2022, 186:111807.
- [16] TONG X, YOU G, LUO J, et al. Rapid cooling effect during solidification on macro-and micro-segregation of as-cast Mg-Gd alloy [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2021,31 (1):68-76.
- [17] QIU W, LIU Z, YU R, et al. Utilization of VN particles for grain refinement and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy
 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781:1150-1158.
- [18] 刘楚明,朱秀荣,周海涛. 镁合金相图集[M]. 长沙:中南大学出版社,2006.
 LIU C M, ZHU X R, ZHOU H T. Magnesium alloy phase atlas
 [M]. Changsha; Central South University Press, 2006.
- [19] PODDAR P, SAHOO K L, MUKHERJEE S, et al. Creep behaviour of Mg-8% Sn and Mg-8%Sn3%Al-1%Si alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 545:103-110.
- [20] 石章智,张敏,黄雪飞,等.可时效强化Mg-Sn基合金的研究进展[J].金属学报,2019,55(10):1231-1242.
 SHI Z Z, ZHANG M, HUANG X F, et al. Research progress in age-hardenable Mg-Sn based alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019,55(10):1231-1242.
- [21] LIU C Q, CHEN H W, LIU H, et al. Metastable precipitate phases in Mg-9. 8wt% Sn alloy [J]. Acta Materialia, 2018, 144: 590-600.
- [22] CHEN H T, SHI Z Z. A new orientation relationship OR13 and irrational interfaces between Mg₂Sn phase and magnesium matrix in an aged Mg alloy[J]. Materials Letters, 2020, 281:128648.
- [23] SHI Z Z, CHEN H T, ZHANG K, et al. Crystallography of pre-

cipitates in Mg alloys [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021,9 (2);416-431.

- [24] SASAKI T T, OHISHI K, OHKUBO T, et al. Enhanced age hardening response by the addition of Zn in Mg-Sn alloys [J]. Scripta Materialia, 2006, 55(3):251-254.
- [25] DEV A, NASKAR N, KUMAR N, et al. A systematic investigation of secondary phase dissolution in Mg-Sn alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(4):725-737.
- [26] KIM Y K, KIM D H, KIM W T, et al. Precipitation of DO type metastable phase in Mg-Sn alloy [J]. Materials Letters, 2013, 113:50-53.
- [27] BEHDAD S, ZHOU L, HENDERSON H B, et al. Improvement of aging kinetics and precipitate size refinement in Mg-Sn alloys by hafnium additions[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 651:854-858.
- [28] MENDIS C L, BETTLES C J, GIBSON M A, et al. An enhanced age hardening response in Mg-Sn based alloys containing Zn [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 435/436: 163-171.
- [29] MENDIS C L, BETTLES C J, GIBSON M A, et al. Refinement of precipitate distributions in an age-hardenable Mg-Sn alloy through microalloying[J]. Philosophical Magazine Letters, 2006, 86 (7):443-456.
- [30] HUANG X F, DU Y B, LI W D, et al. Effects of Ag content on the solid-solution and age-hardening behavior of a Mg-5Sn alloy
 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696;850-855.
- [31] 徐作成.Mg-7Sn合金应力时效行为与增强机理[D]. 兰州:兰州 理工大学,2020.
 XU Z C. Stress aging behavior and strengthening mechanism of

Mg-7Sn alloy[D]. Lanzhou:Lanzhou University of Technology, 2020.

- [32] FU H, GUO J X, WU W S, et al. High pressure aging synthesis of a hexagonal Mg₂Sn strengthening precipitate in Mg-Sn alloys
 [J]. Materials Letters, 2015, 157:172-175.
- [33] HUANG X F, WU A L, LI Q, et al. Effects of extrusion and Ag, Zn addition on the age-hardening response and microstructure of a Mg-7Sn alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 661:233-239.
- [34] ELSAYED F R, SASAKI T T, MENDIS C L, et al. Significant enhancement of the age-hardening response in Mg-10Sn-3Al-1Zn alloy by Na microalloying[J]. Scripta Materialia, 2013, 68 (10): 797-800.
- [35] HUANG X F, ZHANG W Z, MA Y S, et al. Enhancement of hardening and thermal resistance of Mg-Sn-based alloys by addition of Cu and Al[J]. Philosophical Magazine Letters, 2014, 94 (8):460-469.
- [36] SASAKI T T, ELSAYED F R, NAKATA T, et al. Strong and ductile heat-treatable Mg-Sn-Zn-Al wrought alloys[J]. Acta Materialia, 2015, 99:176-186.
- [37] HUANG Q Y, LIU Y, ZHANG A Y, et al. Age hardening responses of as-extruded Mg-2. 5Sn-1. 5Ca alloys with a wide range of Al concentration [J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2020, 38(3):39-46.

- [38] ELSAYED F R, SASAKI T T, MENDIS C L, et al. Compositional optimization of Mg-Sn-Al alloys for higher age hardening response [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 566: 22-29.
- [39] CHENG X Y, YUAN Y, CHEN T, et al. The effects of secondalloying-element on the formability of Mg-Sn alloys in respect of the stacking fault energies of slip systems [J]. Materials Today Communications, 2021, 29:102829.
- [40] ZENG Y, SHI O L, JIANG B, et al. Improved formability with theoretical critical shear strength transforming in Mg alloys with Sn addition [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 555-564.
- [41] KUBÁSEK J, VOJTĚCH D, LIPOV J, et al. Structure, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity of biodegradable Mg-X (X=Sn, Ga, In) alloys [J]. Materials Science and Engineering: C,2013,33(4):2421-2432.
- [42] SHI Z Z, XU J Y, YU J, et al. Microstructure and mechanical properties of as-cast and as-hot-rolled novel Mg-xSn-2. 5Zn-2Al alloys (x=2,4 wt%)[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018,712:65-72.
- [43] ZHUO X R, ZHAO L Y, GAO W, et al. Recent progress of Mg-Sn based alloys: the relationship between aging response and mechanical performance[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 186-211.
- [44] 蒋斌,刘文君,董含武,等.高塑性铸态镁合金研究进展[J]. 航 空材料学报,2018,38(4):10-25.
 JIANG B,LIU W J,DONG H W, et al. Research progress of ascast magnesium alloys with high plasticity[J]. Journal of Aeronautical Materials,2018,38(4):10-25.
- [45] WANG Q H, SHEN Y Q, JIANG B, et al. A micro-alloyed Mg-Sn-Y alloy with high ductility at room temperature [J]. Materials Science and Engineering: A,2018,735:131-144.
- [46] CHANG L L, SHI C C, CUI H W. Enhancement of mechanical properties of duplex Mg-9Li-3Al alloy by Sn and Y addition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28 (1):30-35.
- [47] WANG P, GUO E, WANG X, et al. The influence of Sc addition on microstructure and tensile mechanical properties of Mg-4. 5Sn-5Zn alloys [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7 (3): 456-465.
- [48] WANG P Y, WANG B Y, WANG C, et al. Design of multicomponent Mg-Al-Zn-Sn-Bi alloys with refined microstructure and enhanced tensile properties [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 791:139696.
- [49] LI Z G, MIAO Y, LIU F N, et al. Enhanced precipitation strengthening of Mg-Al-Sn-Ca alloy by multidirectional rolling [J]. Materialia, 2021, 19:101185.
- [50] DING Z B, ZHI X L, LIU B, et al. Enhancement of strength and elastic modulus of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy by Sn addition[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 854:143885.
- [51] ZHA M, LIANG J W, XING H, et al. Spheroiding and refining of coarse CaMgSn phase in Mg-Al-Sn-Ca alloys for simultaneously improved strength and ductility *via* sub-rapid solidification and

controlled rolling [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022,834:142598.

- [52] HUA Z M, WANG C, WANG T S, et al. Large hardening response mediated by room-temperature dynamic solute clustering behavior in a dilute Mg-Zn-Ca-Sn-Mn alloy[J]. Acta Materialia, 2022,240:118308.
- [53] JIANG Y, CHEN Y A, FANG D, et al. Effect of Li on microstructure, mechanical properties and fracture mechanism of ascast Mg-5Sn alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2015,641:256-262.
- [54] JIANG Y, CHEN Y A, GAO J. Comparative study regarding the effect of Al, Zn, and Gd on the microstructure and mechanical properties of Mg alloy Mg-Sn-Li[J]. Materials & Design, 2016, 105:34-40.
- [55] LIAO H X, KIM J, LIU T T, et al. Effects of Mn addition on the microstructures, mechanical properties and work-hardening of Mg-1Sn alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 754:778-785.
- [56] WANG H Y, ZHANG N, WANG C, et al. First-principles study of the generalized stacking fault energy in Mg-3Al-3Sn alloy[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(8):723-726.
- [57] 陈振华. 耐热镁合金[M]. 北京:化学工业出版社,2007. CHEN Z H. Heat-resistant magnesium alloy[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2007.
- [58] LUO A A. Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications [J]. International Materials Reviews, 2004,49(1):13-30.
- [59] LIU H M, CHEN Y G, TANG Y B, et al. The microstructure and mechanical properties of permanent-mould cast Mg-5wt%Sn-(0-2.6)wt%Di alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006,437(2):348-355.
- [60] PEKGULERYUZ M O, KAYA A A. Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications [J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5 (12):866-878.
- [61] ZHANG Z, YUAN L, SHIVPURI R, et al. Achieving high strength and creep resistance of a Mg-13Gd-6Y-0. 2Zr alloy forging fabricated by isothermal forging and artificial aging [J]. Materialia, 2023, 27:101654.
- [62] GIBSON M A, FANG X, BETTLES C J, et al. The effect of precipitate state on the creep resistance of Mg-Sn alloys [J]. Scripta Materialia, 2010, 63(8):899-902.
- [63] YING Y G, SHAN S Y, JIANG D W. Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 308:38-44.
- [64] ZENG Y, SUN K X, QIAN X Y, et al. Achieving advanced elevated-temperature strength by tailoring precipitates in Mg-Sn-Y alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 924: 166644.
- [65] QIAN X Y, ZENG Y, DAVIS A, et al. Intrinsic mechanical and interfacial characteristics of precipitates contributing to the room and elevated temperature strength in Mg-Sn-Y alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 3928-3941.

- [66] STULIKOVÁ I, SMOLA B, MORDIKE B L. New high temperature creep resistant Mg-Y-Nd-Sc-Mn alloy[J]. Physica Status Solidi(A), 2002, 190 (2):R5-R7.
- [67] LUO A A. Magnesium: current and potential automotive applications[J]. Journal of Metals, 2002, 54:42-48.
- [68] LIU H M, CHEN Y G, TANG Y B, et al. Tensile and indentation creep behavior of Mg-5%Sn and Mg-5%Sn-2%Di alloys
 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 464 (1/2): 124-128.
- [69] YANG M B, PAN F S. Effects of Y addition on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-2Ca (wt. %) magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2009,525 (1/2):112-120.
- [70] YANG M B,LI H L,DUAN C Y, et al. Effects of minor Ti addition on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-2Sr (wt.%) magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 579:92-99.
- [71] YANG M B, LIANG X F, YI Z, et al. Effects of zirconium addition on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-2Ca magnesium alloy[J]. Materials & Design, 2011, 32 (4): 1967-1973.
- [72] HUANG Y J, LIU C M, WAN Y C, et al. Effect of dislocationinduced aging precipitate bands on creep resistance of Mg-Gd-Y-Zr-Ag alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170633.
- [73] WEI J Y, CHEN J H, YAN H G, et al. Microstructure, tensile properties and creep resistance of sub-rapidly solidified Mg-Zn-Sn-Al-Ca alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014,43 (11):2602-2608.
- [74] ZHANG M Y, LUO Y H, YU H, et al. Insights into basaloriented precipitation with weak pinning to elucidate the deteriorated creep properties of a peak-aged Mg-Bi-Sn-Mn alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 958:170475.
- [75] JIANG J, BI G, WANG G, et al. Strain-hardening and warm deformation behaviors of extruded Mg-Sn-Yb alloy sheet[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2014, 2 (2):116-123.
- [76] MO N, TAN Q Y, BERMINGHAM M, et al. Current development of creep-resistant magnesium cast alloys: a review [J]. Materials & Design, 2018, 155:422-442.
- [77] HUANG Y D, DIERINGA H, KAINER K U, et al. Understanding effects of microstructural inhomogeneity on creep response-New approaches to improve the creep resistance in magnesium alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2014, 2 (2):124-132.
- [78] HA H Y, KANG J Y, KIM S G, et al. Influences of metallurgical factors on the corrosion behaviour of extruded binary Mg-Sn alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 82:369-379.
- [79] LIU X B, SHAN D Y, SONG Y W, et al. Influences of the quantity of Mg₂Sn phase on the corrosion behavior of Mg-7Sn magnesium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(5): 2582-2590.
- [80] WANG X J, CHEN Z N, GUO E Y, et al. Corrosion process of Mg-Sn alloys revealed *via in situ* synchrotron X-ray radiography [J]. Materials Letters, 2022, 308:131139.
- [81] WANG X J, CHEN Z N, ZHANG Y B, et al. Influence of micro-

structural characteristics on corrosion behavior of Mg-5Sn-3In alloy in Hank's solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2021,31(10):2999-3011.

- [82] ZENGIN H, TUREN Y, AHLATCI H, et al. Influence of Sn addition on microstructure and corrosion resistance of AS21 magnesium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29 (7):1413-1423.
- [83] CAO F Y, SHI Z M, HOFSTETTER J, et al. Corrosion of ultrahigh-purity Mg in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)₂
 [J]. Corrosion Science, 2013, 75: 78-99.
- [84] ZAINAL ABIDIN N I, ATRENS A D, MARTIN D, et al. Corrosion of high purity Mg, Mg2Zn0. 2Mn, ZE41 and AZ91 in Hank's solution at 37 ℃[J]. Corrosion Science, 2011, 53(11): 3542-3556.
- [85] YANG L,ZHOU X,LIANG S M, et al. Effect of traces of silicon on the formation of Fe-rich particles in pure magnesium and the corrosion susceptibility of magnesium [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619; 396-400.
- [86] ABDEL-GAWAD S A, SHOEIB M A. Corrosion studies and microstructure of Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications [J]. Surfaces and Interfaces, 2019, 14:108-116.
- [87] SAHA P, ROY M, DATTA M K, et al. Effects of grain refinement on the biocorrosion and *in vitro* bioactivity of magnesium [J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2015, 57: 294-303.
- [88] WANG X G, LV X, LIU T, et al. Corrosion behavior and discharge properties of Al-doped Mg-Sn alloys for high performance Mg-air batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 303: 127757.
- [89] ABU LEIL T, HORT N, DIETZEL W, et al. Microstructure and corrosion behavior of Mg-Sn-Ca alloys after extrusion[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19 (1): 40-44.
- [90] OZARSLAN S, SEVIK H, SORAR I. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel Mg-Sn-Ce alloys produced by high pressure die casting [J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 105:110064.
- [91] ZHONG L P, WANG Y J, LUO H, et al. Influence of aging prior to extrusion on the microstructure and corrosion resistance of Mg-8Sn-2Zn-0. 2Mn alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780: 783-791.
- [92] BAHMANI A, ARTHANARI S, SHIN K S. Corrosion behavior of Mg-Mn-Ca alloy: influences of Al, Sn and Zn[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7 (1):38-46.
- [93] WANG D W, DONG K J, JIN Z Z, et al. Novel Mg-Al-Sn-Ca with enhanced mechanical properties and high corrosion rate *via* sub-rapid solidification for degradable magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 914:165325.
- [94] XIONG H Q, YU K, YIN X, et al. Effects of microstructure on the electrochemical discharge behavior of Mg-6wt% Al-1wt% Sn alloy as anode for Mg-air primary battery [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708:652-661.

[95] 成世明.Mg-Bi基空气电池负极材料的腐蚀行为及放电性能的研究[D].太原:太原理工大学,2020.
 CHENG S M. The study on the corrosion behavior and discharge performance of Mg-Bi based anode materials for air battery[D].

Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.

- [96] YU K, XIONG H Q, WEN L, et al. Discharge behavior and electrochemical properties of Mg-Al-Sn alloy anode for seawater activated battery [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25 (4):1234-1240.
- [97] 张赟.镁空气电池电极材料及电解液的优化[D].上海:上海交 通大学,2015.

ZHANG Y. Optimization for the electrode materials and the electrolytes of the magnesium-air battery [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.

- [98] TONG F L, CHEN X Z, TEOH T E, et al. Mg-Sn alloys as anodes for magnesium-air batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168 (11):110531.
- [99] HAN L, ZHANG Y W X, GUO Y Y, et al. Electrochemical behaviors and discharge performance of Mg-Sn binary alloys as anodes for Mg-air batteries[J]. Materials Research Express, 2021, 8 (12):126531.
- [100] ZHENG T X, HU Y B, ZHANG Y X, et al. Composition optimization and electrochemical properties of Mg-Al-Sn-Mn alloy anode for Mg-air batteries [J]. Materials & Design, 2018, 137: 245-255.
- [101] YANG H B, WU L, JIANG B, et al. Discharge properties of Mg-Sn-Y alloys as anodes for Mg-air batteries [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2021, 28 (10) : 1705-1715.
- [102] GU X J, CHENG W L, CHENG S M, et al. Discharge behavior of Mg-Sn-Zn-Ag alloys with different Sn contents as anodes for Mg-air batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020,167 (2):020501.
- [103] TONG F L, CHEN X Z, WEI S H, et al. Microstructure and battery performance of Mg-Zn-Sn alloys as anodes for magnesium-air battery [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021,9(6):1967-1976.
- [104] BAEK S M, KANG J S, KIM J C, et al. Improved corrosion resistance of Mg-8Sn-1Zn-1Al alloy subjected to low-temperature indirect extrusion[J]. Corrosion Science, 2018, 141:203-210.
- [105] JIANG W Y, WANG J F, ZHAO W K, et al. Effect of Sn addition on the mechanical properties and bio-corrosion behavior of cytocompatible Mg-4Zn based alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(1):15-26.
- [106] ZHANG L, YUAN Y, WANG J, et al. The ultrahigh damping capacity of Mg-Sn-Y alloy [J]. Scripta Materialia, 2023, 233: 115514.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52271088);新型结构功能一体 化镁合金材料设计(2021YFB3701101)

收稿日期:2023-07-18;修订日期:2023-09-08

通讯作者:石章智(1984—),男,教授,博士,研究方向为先进金属材料设 计与制备,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学材料科学 与工程学院(100083),E-mail:ryansterne@sina.com;王鲁宁(1980—), 男,教授,博士,研究方向为医用可降解金属材料及植入器械的设计制 备与服役评价、腐蚀行为及表面改性,联系地址:北京市海淀区学院路 30号北京科技大学材料科学与工程学院(100083),E-mail:luning. wang@ustb.edu.cn

(本文责编:解 宏)

引用格式:赵苑,尚琼,刘现玉,等.离子导电凝胶在柔性压力与应变传感器中的应用及研究进展[J].材料工程,2024,52(9):58-69. ZHAO Yuan,SHANG Qiong,LIU Xianyu, et al. Research progress and application in ionic conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensors[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):58-69.

离子导电凝胶在柔性压力与应变 传感器中的应用及研究进展

Research progress and application in ionic conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensors

赵 苑^{1,2},尚 琼²,刘现玉²,陈 洁²,冯辉霞^{1*} (1兰州理工大学 石油化工学院,兰州730050; 2兰州城市学院 化学化工学院,兰州730070) ZHAO Yuan^{1,2},SHANG Qiong²,LIU Xianyu², CHEN Jie²,FENG Huixia^{1*} (1 School of Petrochemical Engineering,Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050,China;2 School of Chemistry and Chemical Engineering,Lanzhou City University, Lanzhou 730070,China)

摘要:柔性压力与应变传感器随着医疗及电子互联领域的发展而受到越来越广泛的关注,其中离子导电凝胶由于具有仿 生结构、合适的力学性能和良好的生物相容性等优良的物理化学性能,在柔性电子传感领域显示出了极大潜力。本文综 述了离子导电凝胶的分类、制备方法、特点及其在柔性压力与应变传感器中的应用。首先介绍了离子导电凝胶在压力与 应变传感器中的传感模式,然后按照导电原理的不同将其分为金属离子凝胶、离子液体凝胶以及聚电解质凝胶三大类, 从合成方法、性能特点、改良方法等方面系统介绍了其在压力与应变传感器中的应用及研究进展,分析了其潜在的应用 前景和发展趋势。最后,总结了目前存在的挑战并做出了展望,认为离子导电凝胶在智能柔性传感领域仍有着巨大的探 索空间和应用潜力。

关键词:离子导电;凝胶;柔性;应变传感器;性能;应用 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000400 中图分类号: O648.17;TB33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)09-0058-12

Abstract: Flexible pressure and strain sensors have attracted increasing attention with the rapid development of medical and electronic interconnection. Ionic conductive hydrogels demonstrate more potential for flexible electronics sensors because of their excellent physicochemical properties such as biomimetic structures, suitable mechanical properties, and excellent biocompatibility. The classification, preparation methods, characteristics of ionic conductive hydrogels, and their applications in flexible pressure and strain sensors were reviewed. First, the sensing modes of ionic conductive hydrogels in pressure and strain sensors were introduced. Then, according to the different conductive principles, they were divided into three categories: metal ion hydrogels, ionic liquid hydrogels, and polyelectrolyte hydrogels. Their applications and research progress in pressure and strain sensors were systematically introduced from synthesis methods, performance characteristics, and improvement methods. Their potential application prospects and development trends were analyzed. The current challenges were summarized and prospects were made. It was believed that ionic conductive hydrogels still have great exploration space and application potential in intelligent flexible sensing.

Key words: ionic conductivity; hydrogel; flexibility; strain sensor; property; application

随着经济发展与生活水平的提高,人们对于自身 健康状况越来越关注,医疗健康领域的科技在近年来 飞速发展,各种形式的便携健康监测设备被发明出 来。这些设备要求可随时检测身体的各项健康参数 (如体温、体液平衡、呼吸频率、心率等,甚至于肌电信 号、脑电信号等)^[1],并按照接收信号的不同分为光传 感器^[2]、化学传感器^[3]、压力与应变传感器^[4]和温度传 感器^[5]等。其中具有高导电性和超灵敏结构应变能力 的柔性应变和压力传感器,不仅可以准确监测人体运 动状况,对脉搏、血压、眼压等的测量以及情绪感知等 方面^[6-7]也具有一定的监测能力,因此在精确测量和医 疗器械领域引起了极大的关注^[8]。

柔性压力与应变传感器可以将外界的应力或者 应变引起的微小形变转化为导电材料的电阻、电容或 电压变化,通过监测这些电信号的变化,判断外界载 荷或者应变的大小和分布状况^[9]。其通常以柔性导电 材料为基础制备而成,要求在高形变条件下依然导电 性良好,并且电信号的变化与形变强相关^[10],因此,将 导电材料与柔性基底相结合、同时兼具导电性与柔性 的复合材料成为现在的一个研究重点。在众多材料 中,导电凝胶因具有凝胶本身优异的物理化学特性, 如超拉伸性、自修复性、生物相容性、刺激响应性 等^[11-12],还可通过高分子化学、复合物理以及精细加工 和纳米加工等方法拥有突出的电导率^[13],因此在制备 柔性应变传感器方面具有巨大的应用潜力。

导电凝胶从其电荷传输方式可以分为电子导电 和离子导电凝胶。电子导电凝胶的导电性来自添加 的电子导电填充物(如碳纳米管、石墨烯、MXene、液 态金属、金属纳米颗粒等^[14-15])所产生的接触电阻和隧 道效应,具有较高的灵敏度^[16],但是凝胶通常不透明, 且这些填充物有可能影响相应凝胶的力学性能^[17],降 低其耐用性。与电子导电凝胶不同的是,离子导电凝 胶的导电行为是通过离子来进行传输的,导电性能的 改变主要是由外界刺激下的凝胶形状改变而引起。 离子凝胶通常宏观上是透明的,且在可逆变形时很大 程度上保持其体积导电性^[18]。并且,金属离子还可通 过盐析作用或与聚合物链上基团的配位作用^[19],参与 导电凝胶聚合物网络的构建,以提高水凝胶的力学 性能。

离子导电凝胶因上所述的优良性能,在近年来被 广泛应用于智能柔性传感领域,成为一大热点。研究 人员对其聚合物网络结构、填充的导电介质等方面开 展了广泛研究,随着研究的不断深入,其力学性能、电 学性能、可重复使用性、环境稳定性等性能都有了很 大提升。本文阐述了离子导电凝胶在智能柔性压力 与应变传感器中的应用及最新研究进展,包括其分类 及制造方法、突出特点、应用和提高性能的方法等。 最后,简要概述了开发离子导电凝胶智能应变传感设 备健康监测系统所面临的挑战。

离子导电凝胶在柔性压力与应变传感器中 的传感模式

离子导电凝胶应变传感器可在不同传感模式下 工作,这些模式可分为电阻式、电容式、压电式、摩擦 发电式(TENG)等,因制备方法与传感原理简单、使用 方便、传感性能良好等原因,目前研究最广泛的传感 模式为电阻式与电容式。

1.1 电阻式

电阻式传感模式因其灵敏度较高和便于测量而成为应变传感器中应用最广泛的传感模式之一,其工作原理依赖于传感器在外力作用下产生几何变形而导致电阻的变化,从而实现传感功能^[20]。

离子导电水凝胶通常具有较高的拉伸及恢复性 能,可以看作是一个闭塞电阻,在施加压力或应变的 条件下,电阻的变化仅取决于拉伸长度的增加或压缩 引起的截面面积的减少。故电阻模式的离子导电水 凝胶通常被设计为可检测大形变且便于测量的压力 与应变传感器。电阻式应变传感器的灵敏性高低通 常由测量因子(gauge factor,GF)来表示,GF 被定义为 相对电阻变化与施加应变的比值^[21]。Liu等^[22]受生物 软组织的启发,通过"软"均质聚合物网络和"硬"动态 铁(Fe³⁺)交联纤维素纳米晶体(CNCs-Fe³⁺)网络之间 的互连制备了功能水凝胶。此凝胶在机械变形时具 有敏感、稳定和可重复的电阻变化,表现出可调的机 电行为,凝胶拉伸时的结构变化如图1(a)所示。进一 步通过测量电阻计算了水凝胶在0%~200%的高振 幅变形下的GF为0.478,这说明此水凝胶可以作为可 柔性应变传感器来监测各项生理活动。Zhao等^[23]制 备的多功能导电复合水凝胶,具有良好的导电性能, 在780%的应变下,电阻变化稳定,且具有较高的灵敏 度(GF=15.98)。

1.2 电容式

电阻式传感器由于其传感结构在应变作用下的 非均匀变化,通常表现出非线性行为。而电容式传感 器不仅显示出良好的线性度,而且还提高了响应时 间^[24]。电容式压力与应变传感器是通过在两个可变 形电极之间夹入一层介电层而形成一个平行板电容, 离子导电水凝胶因其拥有一定的导电性能,且柔软具 有一定的附着力,可以充当这个介电层。电容式压力



(a)电阻式^[22];(b)电容式^[26];(c)电容式^[27];(d)压电式^[28];(e)TENG式^[29]
 Fig. 1 Different sensing modes of ionic conductive gel as pressure and strain sensor
 (a)resistive mode^[22];(b)capacitive mode^[26];(c)capacitive mode^[27];(d)piezoelectric mode^[28];(e)TENG mode^[29]

与应变传感器的电容变化与传感结构的几何形状(包括电极面积和介电厚度)有关,在结构确定的情况下,可以感知外界微小的压力变化。电容式应变传感器的灵敏性高低由灵敏度(SC)来表示,定义为SC= $(\Delta C/C_0)/\Delta P$,其中 ΔC 为电容的相对变化量, C_0 为原始电容, ΔP 为触摸压力的相对变化量^[25]。

Shen 等^[26]提出了一种高灵敏的柔性离子凝胶压 感皮肤,由离子导电的水凝胶和导电金属织布组成, 外部由弹性体(very high bond, VHB)薄膜封装, 内部 由硅胶支撑环做框架,如图1(b)所示。其中氯化钠-聚丙烯酰胺(NaCl-PAM)水凝胶具有良好的机电性 能,与金属电极在界面处形成了双电层,金属电极表 面的正负电荷分别吸引水凝胶中的相反极性的离子, 在界面处大量微观的离子-电子对形成微电容,当压力 增大时,由于金属电极织布微观表面的密集不平整的 微结构,金属电极与水凝胶接触面积显著增加,从而 导致电容值明显升高。此电容式传感器具有超宽的 压力测试范围(35 Pa~330 kPa)、快速的响应时间 (18 ms) 和高分辨率(1.5 kPa⁻¹)。Zhu 等^[27]在低温 (-15℃)的NaCl溶液中,通过离子定向扩散工艺,成 功合成了具有梯度结构的物理交联聚乙烯醇(PVA) 离子水凝胶,结构如图1(c)所示。采用该梯度离子凝 胶作为柔性电容式压力传感器,灵敏度为1.09 kPa⁻¹ (<100 kPa),传感范围宽(400 Pa~0.8 MPa),响应时间短(92 ms),在长期加卸载过程中信号稳定,在重复微小压应变下具有较高的灵敏度,可用于监测细微的生命信号和人体运动。

虽然目前离子导电凝胶在电阻式和电容式压力 与应变传感器方面的研究已取得了一定的进展,但这 两种模式下的传感行为都需要外部供电,一定程度上 降低了其便携性,随着研究的不断深入,无需外部电 源的压电式和 TENG 式必将会在未来的研究中占有 较大优势,近年来的研究也越来越多。如 Dobashi 等^[28]设计了一个压痕实验,以P(AA-co-AM)凝胶为 研究材料,探索了离子导电凝胶的压电效应产生原理 并研究在传感中的应用,如图1(d)所示。Luo等^[29]制 备了全物理交联 PVA/P(AM-co-AA)-Fe³⁺双网络 (DN)水凝胶,结构如图1(e),并基于此凝胶,制得了 具有良好的电气输出性能的 TENG(PP-TENG),可 用于高灵敏度应变传感器。将这几种传感模式的特 点进行了总结,如表1所示。

2 用于柔性应变传感器的离子导电凝胶材料

离子导电凝胶是通过介质中的离子传导来传递 信号的,这种用来传导的离子可以是金属离子,也可

Table 1Comparison of four sensing modes								
	External							
Sensing mode	power or	Signal change	Source of signal change	Sensitivity	Application			
	not							
Resistive mode	Yes	Generally nonlinear	Change of the shape	Low	Large strain			
Capacitive mode	Yes	Linear	Electrode area and gel dielectric layer thickness	High	Pressure, small strain			
Piezoelectric mode	No	Generally nonlinear	Piezoelectric effect of materials added to gels	Same to resistive mode	Pressure			
TENG mode	No	Generally nonlinear	Triboelectric effect	Lower than resistive mode	Pressure, dynamic stimulu			

表1 四种传感模式特点对比

以是离子液体,还有可能是聚合物框架中的离子结构,据此将离子导电凝胶进行分类。

2.1 金属离子导电凝胶

金属离子导电凝胶是离子导电凝胶中最为重要的一个分支,目前对其研究也最多,金属离子导电凝胶通常是水凝胶,或者其他对无机盐类有良好溶解性的有机液体(如乙醇、甘油(Gl)、乙二醇(EG)^[30])凝胶。凝胶液为导电盐离子的溶解提供了方便,凝胶以离子电流的形式传递电信号,通过直接连接导线就可以很容易地监测其变化^[31]。将金属离子引入凝胶的一般方法是将预先制备好的凝胶浸泡在含有离子的溶液中^[32]或在凝胶骨架聚合阶段将金属离子加入体系中^[33]。

多种价态的离子都可以实现电信号的传导,一价 金属离子,如Li⁺,Na⁺,K⁺,最常被引入凝胶中以制备 导电凝胶。如Zhang等^[34]通过注射的方式合成了一种 基于超分子海藻酸钠(SA)DN水凝胶的新型天然离 子导体,该水凝胶表现出了极其优越的力学性能。尤 其是其中NaCl的使用,不仅作为导电离子,还作为触 发器参与了与SA结合的超分子组装过程,使水凝胶 成为理想的离子导体。其用作应变传感器时,被证明 具有极宽应变窗口以及高压力灵敏度,在施加低电压 时仍具有高灵敏度。与Na⁺,K⁺相比,Li⁺具有轻微的 腐蚀性,但电传输能力更强,有望给凝胶材料带来更 显著的导电性,且是最有效的保水电解质^[35]。Yang 等^[36]用紫外光快速引发丙烯酰胺(AM)聚合成交联网 络,以LiCl为导电介质,采用简单的一锅法快速制备 了高性能的LiCl/琼脂(agar)/PAM水凝胶离子导体, 该离子水凝胶具有显著的拉伸性能,可作为软导体应 用于离子皮肤、发光显示器等柔性器件中。

用于构建凝胶骨架的常见聚合物有 PVA、聚多巴胺、聚酰胺、PAM、多糖、蛋白质等,这些聚合物通常含有大量的亲水基团(如一COC一、一OH、一COOH、 一COO或—CONH₂)^[37],金属离子在给凝胶提供导电性的同时,可通过与这些基团结合和分离,使得凝胶 在宏观上表现出不同的状态。多价离子如 Ca²⁺, Mg²⁺,Zn²⁺,Cu²⁺,Fe³⁺,Al³⁺等由于缺失多个电子,原则上可结合多个基团,在与聚合物骨架上的多个基团 发生相互作用时,凝胶的整体结构和力学性能都会产 生很大的变化^[38]。

Bai等^[39]将生物矿物钙离子引入聚丙烯酰胺-羧 甲基纤维素钠(PAM-CMC)交联网络制备了水凝胶。 Ca²⁺的存在不仅导致动态交联结构的形成,而且使水 凝胶具有显著的力学性能以及高离子导电性,此水凝 胶传感器对应变和应力变化高度敏感且传感范围广。 Pang等^[40]在N,N-亚甲基二丙烯酰胺(MBAA)交联的 聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酰胺)(P(NIPAAmco-AM))网络中引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/单宁酸 (TA)/Fe³⁺交联网络,制备了一种具有良好拉伸性能、 温度响应性和导电性的DN离子导电水凝胶。TA可 与Fe³⁺配合形成TA/Fe³⁺配合物,PVP与TA通过氢 键相互作用,Fe³⁺通过TA与Fe³⁺之间的金属-邻苯二 酚配位被锁定在网络中,PVP/TA/Fe³⁺通过氢键和金 属配位相互交联,并与P(NIPAAm-co-AM)网络互 锁,提高了凝胶整体的柔性、强度和导电性。

从上述研究中可以看到,金属离子导电水凝胶的 性质受金属离子种类的限制,对凝胶骨架聚合物的结 构及侧链基团也有一定的要求,且含量不易过高,这 就限制了其进一步的发展,性能提升有限。

2.2 离子液体凝胶

离子液体(ionic liquid,IL)是由有机阳离子和无机 或有机阴离子构成的在室温下呈液态的有机盐,是一 种极性溶剂,几乎没有蒸汽压、不可燃、不挥发、具有 良好的化学稳定性和热稳定性、可循环利用且对环境 友好。同时,它们还具有较高的离子导电性、宽的电 化学窗口和优异的电化学稳定性,因此在电子器件制 造领域引起了广泛的关注^[41]。更重要的是,通过选用 不同的阴阳离子对以及调整这些成对的阳离子和阴 离子的各自结构如侧链取代基等,还可以改变离子液 体的高极性、疏水性及溶解性等。

离子液体凝胶是通过将离子液体固定在凝胶网 络中制备的,离子液体凝胶保留了离子液体的许多特 性,如高离子电导率和广泛的工作温度,其存在极大地扩展了凝胶骨架材料的选择范围以及离子导电凝胶的应用范围,使其可以在一些极端条件下稳定使用^[42]。最近,由离子液体和聚合物组成的凝胶已用于 柔性电子设备中。

Xu等^[43]报道了一种具有透明、高拉伸性、耐溶剂 性和耐温度性、可回收性、高导电性、水下自愈合能力 和水下黏附性的多功能离子凝胶。该离子凝胶选择 了离子液体1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚 胺([EMIM][TFSI])作为电解质盐,由2,2,2-三氟丙 烯酸乙酯(TFEA)和丙烯酰胺(AM)在其中一步光引 发聚合制备。丰富的氢键和离子偶极相互作用等非 共价相互作用,使凝胶具有优异的机械强度、回弹性 和室温下快速自愈能力,基于此离子凝胶的可穿戴应 变传感器可以灵敏地检测和区分各种身体运动。Yao 等[44]设计了一种具有多种作用的苯硼酸离子液体 (PBA-IL), 通过 4-(溴甲基) 苯硼酸(PBA) 与 1-乙烯 咪唑(IL)的温和烷基化反应合成PBA-IL,然后将纤 维素纳米纤维(CNFs)引入到 PBA-IL/AM 交联网络 中,以简单的一步方法制备了一种半互穿网络离子凝 胶。制备的PAM/PBA-IL/CNF水凝胶通过动态共 价键(硼酯键)、物理相互作用(氢键和静电相互作用) 以及CNF互穿聚合物网络之间的链纠缠来整合多个 交联网络,从而在高性能和多功能之间实现了良好的 平衡,具有显著的拉伸性、韧性、自愈合性、宽的工作 应变范围、高灵敏度、黏附性和透明度,使用该凝胶构 建的高性能传感器,可以监测人体运动,具有高灵敏 度和稳定的响应。

2.3 聚电解质凝胶(两性离子凝胶)

聚电解质是一种水溶性高分子,其结构单元上含 有能电离的基团,按电离的基团可分为聚酸类、聚碱 类和聚两性离子类^[45]。聚两性离子水凝胶就是近些 年基于聚两性离子发展起来的一种新型水凝胶,以两 性离子聚合物作为凝胶骨架。中性的聚两性离子分 子中同时含有的正负电荷而产生高偶极矩,这种强的 偶极性使得两性离子凝胶能够通过离子偶极或偶极 相互作用而提高凝胶的力学性能、黏附性、自愈性等, 同时,这些离子基团还使凝胶具有良好的保水能 力^[46]。这些特性使得两性离子水凝胶用于具有韧性、 黏结性、自愈性和导电性的柔性应变传感器,具有广 阔的应用前景。

然而,两性离子链间的非共价交联通常很弱,化 学交联和复合可以改善水凝胶的力学性能,但可能会 限制两性离子链的流动性,降低导电性^[47]。所以,最 近的研究在同时增强两性离子凝胶的力学性能和导 电性方面做出了很大的努力。

Wang 等^[48]报道了一种由动态交联的聚两性离子 和物理交联的PVA组成的新型坚韧的半互穿水凝胶, 该凝胶具有优异的力学性能、可重复的自黏附性和高 线性应变敏感性。两性离子聚[2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵(PSBMA)链用 于提供离子导电性,而冻融的PVA基体则起到强大的 支撑作用。SBMA和PVA链之间的静电偶极子相互 作用和分子间的氢键增强了凝胶的力学性能。此凝 胶在较宽的应变范围内拉伸表现出较高的线性灵敏 度,凝胶可以直接附着在人体皮肤上,作为传感器监 测生理信号。接着,又提出了一种简便的方法来制备 由硅酸镁锂纳米片(Laponite XLG)物理交联的两性 离子纳米复合水凝胶^[46],该水凝胶骨架由两性离子 SBMA和2-甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)共聚而成,掺 入的纳米片提高了凝胶的力学性能,两性离子使凝胶 具有可逆的黏附性以及自愈性,并促进了水凝胶中的 离子导电性,随着两性离子含量的增加,水凝胶具有 较高的电导率和灵敏度。Zhang等^[49]基于静电作用和 聚合物链间的氢键作用,制备了纯物理交联 DN 水凝 胶聚(磺基甜菜碱-共丙烯酸)/壳聚糖-柠檬酸(P (SBMA-co-AA)/CS-Cit)DN水凝胶。壳聚糖的N-氨基葡萄糖单元与柠檬酸离子之间的静电相互作用 形成CS网络,与P(SBMA-co-AA)网络相互渗透,制 备出纯物理交联的DN水凝胶。此凝胶具有高拉伸 性、抗疲劳、自黏性好、自愈合性能好等特点。此外,P (SBMA-co-AA)/CS-Cit DN水凝胶的电阻对宽应变 窗口敏感,相对电阻在变形过程中表现出稳定可靠的 变化。

3 离子导电凝胶基柔性应变传感器的性能

理想的智能应变传感器应能够稳定、长期的随着 应变输出信号,为了实现该目标,用于制造传感器的 柔性材料应具有高导电性、良好的力学性能、高灵敏 性、好的环境稳定性和自愈合能力等,因此,开发具有 这些性能特点的离子导电水凝胶是设计智能应变传 感器件的必要条件。近年来,研究人员在提高离子导 电水凝胶各种性能方面都取得了很大进展。

3.1 导电性及灵敏性

高导电性是智能应变传感材料的基础性能,只有 具有了高导电性,才能保证信号的有效传输。对于离 子导电材料,离子转移需要离子转运通道和丰富的液 体环境,凝胶中高分布的多孔结构,提供了离子转移 通道和液体储存空间,有利于获得高电导率。高灵敏 性需要有导电性能作为基础,是作为传感器所必须拥 有的特质。

Yang 等^[50]以氢键和疏水缔合物为基础,在表面活 性剂和 NaCl 溶液的作用下,将 N-羟甲基丙烯酰胺 (HMA)与甲基丙烯酸硬脂酯(C18)胶束共聚,制备了 具有双物理交联网络的疏水缔合物凝胶(PHMA-HA 凝胶)。由于 Na⁺的存在,PHMA-HA 凝胶表现出优 异的电导率(4.45 S/m),可作为应变和压力传感器来 监测人体运动。Li等^[51]设计了一种强韧的 PAM/聚 环氧乙烷(PEO)/LiCl离子导电水凝胶。PEO 的引入 提高了水凝胶的力学性能,LiCl作为导电介质,使该 水凝胶的离子电导率高达8 S/m,同时具有良好的电 自愈能力,能够快速稳定地恢复电信号,可制成具有 较高检测能力的应变传感器。

多价离子由于缺失多个电子,原则上可提供更强 的导电性,但溶解度通常较低,加之一些多价离子可 与凝胶骨架上的亲水基团发生相互作用,成为凝胶骨 架的一部分,故而单独使用多价离子的凝胶的导电性 会更小一些。要想在使用多价离子构建凝胶结构的 同时获得高导电性,可采用多种离子添加的方式。 Gao等^[52]制备了一种明胶/聚丙烯酸酯/聚多巴胺-Fe³⁺ 水凝胶(G/H PAM/Dopa-Fe³⁺),在氢键、疏水缔合和 金属络合作用等物理交联的共同作用下,该水凝胶具 有优异的柔韧性及抗穿刺性。Fe³⁺和Li⁺共同提供导 电性能,电导率可达7.2 S/m,且电阻信号变化稳定, GF为2.506。

从上述例子可看出,金属离子凝胶受金属盐溶解 度及与凝胶骨架间相互作用的影响,电导率很难超过 10 S/m。与金属离子凝胶不同,离子液体凝胶的导电 性由填充于其中的离子液体种类而决定,与凝胶液中 离子液体的浓度有关,最高可接近离子液体本身的电 导率。如Weng等^[21]通过铸造PVA-PVP络合物和 [EMIm] [DCA]水溶液,然后在室温下蒸发,制备了 离子凝胶。凝胶电导率随着离子液体[EMIm][DCA] 含量的增多而增大,在室温下最大具有高达19.7 mS/cm 的离子电导率。此外,所得的离子凝胶在宽应变范围 (0.1%~400%)以及宽工作电压范围内都具有一致的 传感性能。在应变小于 200% 时,该传感器的 GF 为 1.01;在应变大于 200% 时,该传感器的 GF 为 1.85。

两性离子与引入的盐离子之间的静电相互作用 使体系中的盐容易解离,从而增加了游离离子的数 量,并且两性离子基团在外加电场作用下为分离的正 离子和负离子提供了迁移通道,可以协助离子沿凝胶 骨架运输,促进离子传导,使两性离子凝胶具有良好 的导电性能,此能力对应变敏感。Yang等^[53]通过磺基 甜菜碱甲基丙烯酸酯(SBMA)和甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)在LiCl盐存在下的随机共聚,设计并制备了 一种新型抗冻聚合物水凝胶。聚合物链上的阴离子 和阳离子促进了LiCl的解离,两性离子与Li⁺的相互 作用以及Li⁺(H₂O)_n水化结构的形成,使该凝胶具有 优异的抗冻性和高导电性,在一40℃的环境中,在拉 伸325%,压缩75%的范围内具有应变敏感性,并且电 导率高达12.6 S/m。

金属无机盐类在水中是强电解质,金属离子导电 凝胶的导电性与离子浓度有着直接关系,可通过提高 浓度或添加多种离子获得较高的电导率,离子液体凝 胶可通过提高离子液体浓度以及选用电导率高的离 子液体提高电导率,两性离子凝胶骨架可促进离子传 导,可获得高于金属离子凝胶的电导率。

3.2 透明性

为了满足电子器件的多样化需求,对智能柔性传 感器的透明度要求也很高,透明的导电凝胶不仅可以 作为应变传感器使用,还可兼顾离子皮肤、发光显示 器等柔性器件。离子导电凝胶骨架与凝胶液相容性 良好,天然具有透明性,如Zhao等^[54]以AlCl₃、AA、氧 化海藻酸钠(OSA)和胺化明胶(AG)为原料,采用一 锅法原位自由基聚合法制备了多功能离子导电DN水 凝胶,水凝胶网络由金属配位和席夫碱共同构建,凝 胶在550 nm处的透过率值为93%。Sheng等^[55]以4-丙烯酰吗啡啉单体(ACMO)溶剂碳酸丙烯(PC)为原 料,聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)为交联剂,合成 了一种有机凝胶,并用三氟甲基磺酰亚胺(LiTFSI)提 高了有机凝胶的导电性。该有机凝胶纤维透明度可 达95%以上,放置半年后只有轻微的发黄现象。

3.3 生物相容性

作为智能应变传感器监测人体运动信号,应用过 程中与人体直接接触,在材料和器件的设计过程中需 要首先考虑与人体皮肤和组织接触过程中的安全性 问题。离子导电凝胶的结构与电荷传导方式都与生 物系统极其相似,这使它们成为智能传感设备柔性基 质的理想候选材料,尤其是一些生物质高分子(海藻 酸钠、壳聚糖等)凝胶或者PVA凝胶,这些凝胶无毒无 害,生物相容性好。

Zhu等^[56]通过在明胶/聚丙烯酰胺(Gel/PAM)水 凝胶中引入带负电荷的黏土纳米片,合成了一种智能 离子凝胶(GPNs凝胶),其电导率高达10.87 mS/cm, 还具有良好的自愈合性能、黏附性以及多重刺激响应 性。此外,长时间动态活细胞成像和数据分析系统以 及 MTT 实验显示,GPNs凝胶组人肺胚(MRC-5)细 胞的生长趋势良好,孵育72 h后,细胞的存活率高达 98.84%,符合医疗器械实际应用的条件。Wei等^[57]以 无机黏土为物理交联剂并提供导电离子,以甲基丙烯 酸寡聚乙二醇(OEGMA)为基础单体在甘油/水共溶 剂中聚合,制备了导电纳米复合水凝胶(NC凝胶)并 利用成纤维细胞(L929)测定了其体外细胞相容性。 采用CCK-8法定量评价培养1d和3d后的细胞活力, 发现存活率都在90%以上,证实了这种凝胶具有良好 的生物相容性,可应用于生物传感器和生物医学领域。

3.4 环境稳定性

目前对于柔性传感设备应用范围的要求越来越高,普通的在较窄常温区间工作的柔性器件已经远远 不能满足人们的需求,新型柔性器件的开发向着应用 环境的苛刻复杂化发展,要求传感材料具有较好的耐 高低温性、抗干燥性、环境稳定性等。

凝胶体系中凝胶液含量通常达到70%以上,其各种物理化学特性都直接受到凝胶液特性的影响。传统的水基凝胶由于其丰富的含水量,使其对环境较为敏感。当温度降到冰点以下,水凝胶容易冻结,机械柔性下降,离子传输受阻,导电性和力学性能降低。而在室温或更高的温度下,水凝胶又会不可避免地由于水的蒸发而干燥,影响其长期使用^[58]。所以研究如何使凝胶在极端条件下不牺牲柔韧性的同时保持高导电性,对于拓宽凝胶的应用范围具有十分重要的意义。

目前提高凝胶的耐高低温性主要有两种方法^[59], 一是将有机抗冻溶剂如EG,Gl等直接引入水凝胶中, 这也是获得高环境稳定凝胶的最简单有效的方法。 EG和Gl是众所周知的低温保护剂,它们与水分子形 成强大的氢键,并破坏两者之间的晶格,抑制水在低 温下结冰和高温下蒸发,产生防冻和抗高温性能。二 是设计具有互穿透亲油/亲水聚合物异质网络的水凝 胶,在疏水网络间引入对水分子的纳米约束,以抑制 冰的结晶和生长,从而提高水凝胶在零度以下温度的 机械稳定性。

除此之外,离子导电凝胶天然具有较强的环境稳定性,凝胶液中的金属离子不仅能降低凝胶表面蒸汽压,减缓水分蒸发流失,而且还有利于从空气中吸取水汽,也能够降低水凝胶材料中溶液的凝固点,获得抗结冰性能,水和众多的盐离子之间都有相互作用, 使得高温时水凝胶中水分蒸发变慢^[60]。

一价离子中,Li⁺较之Na⁺和K⁺等,在降低凝胶凝 固点方面有着更为突出的效果。Ge等^[61]通过分子动 力学模拟、热重分析和光谱分析,发现LiCl可以增加 凝胶胶体相与水分子之间的相互作用,确保其在正常 情况下的保水能力,并显著提高了水凝胶的耐冻性, 因此,他们在CNF和LiCl存在的情况下,通过AM一 步聚合成了一种DN水凝胶,凝胶可在-80~25℃的 广泛温度范围内使用,并且凝胶的冰点随着LiCl浓度 的增加而降低,当LiCl质量体积分数为50%时,凝胶 的冰点最低可达-80℃。CNF和LiCl之间的协同作 用还有效保持了系统的机械强度,在低温下,凝胶仍 具有高的拉伸性能和离子电导率。

高价态离子同样可以显著提高凝胶的耐高低温 性,并且提高凝胶在低温下的力学性能。如在海藻酸 盐凝胶中, Ca²⁺可通过共价交联的裂缝桥接和离子交 联的滞后效应的协同作用,有效降低其凝固点并提高 凝胶的力学性能。Zhang等^[62]设计合成了一种高度 Ca²⁺交联的醛藻酸-明胶亚胺基(CaAG)水凝胶, Ca²⁺ 含量达到了7%,高含量的Ca²⁺含量极大地扩展水凝 胶性能, 如自愈性、黏附性和高导电性等, 尤其是在 -20℃仍具有良好的拉伸性能, 这为其在低温环境中 开辟了一系列应用。

还有研究采用了抗冻溶剂制备离子导电凝胶,可 进一步降低凝胶的凝固点并提高高温稳定性。Wu 等^[30]利用Eg/Gl-水二元溶剂制备的防冻和抗干燥有 机水凝胶,凝固点可达-130℃以下,这也是仪器所 能检测的最低温度,并可在日常环境中稳定使用9个 月以上,适用于大范围温度内的超稳定和灵敏应变 传感。

在金属离子凝胶中,离子浓度及凝胶液的选择对 凝胶耐高低温性的改善起着决定性的作用,而对于离 子液体凝胶来说,由于离子液体本身就具有不挥发 性,化学性质极其稳定,故由此制成的凝胶也十分稳 定。如Sun等^[63]以丙烯酸丁酯(BA)为原料,在离子液 体[BMIM]TFSI中进行光聚合,合成了一种新型离子 凝胶。由于 BA 和[BMIM]TFSI的疏水性,以及 [BMIM]TFSI的高沸点,该凝胶具有超高的环境稳定 性和极宽的工作温度(-30~100℃)。

在金属离子凝胶中金属离子的添加不但起到了 导电作用,还可大幅度提高凝胶的环境稳定性,采用 抗冻溶剂作为凝胶液可进一步增强此能力,但有可能 使金属离子迁移能力下降而降低导电能力。结合3.1 可证明聚两性离子能够保持聚合物水凝胶在低温下 的导电性。离子液体凝胶具有与离子液体相近的环 境稳定性。

3.5 高延展和高韧性

在实际应用中,电子器件在使用过程中经常会受 到拉伸、弯曲、扭转或压力引起的应力,因此需要导电 水凝胶具有良好的延展性、韧性和抗疲劳性。目前提 高水凝胶力学性能主要有两大策略^[64],一是设计DN 凝胶,二是利用纳米粒子提供交联点以增强力学性 能。DN凝胶^[65]是由力学性能有差异的两个高分子网 络互相缠结共同构成凝胶骨架,力学性能的差异源自 交联方式的不同,包括化学交联和物理交联。化学交 联的水凝胶高分子链间通过共价键连接,通常表现出 优异的韧性、刚度和强度,在大变形时刚性网络的内 部断裂会耗散大量能量,从而保护韧性聚合物网络, 保持水凝胶的完整性。但共价键结合牢固,被破坏后 无法自行恢复,凝胶缺乏有效的能量耗散机制和网络 均匀性,通常会较脆,拉伸性能较差,在拉伸过程中容 易被破坏,且无法恢复,抗循环载荷能力较差[66]。而 物理交联方法(例如氢键、疏水相互作用和离子相互 作用等)比化学键更容易断裂和重建,这种有效的能 量耗散方法提高了拉伸性能[67]。因此,通常在化学 交联的凝胶骨架中引入一部分动态物理键,以允许机 械能在水凝胶中耗散,从而使水凝胶具有适当的 韧性。

金属离子与多种基团(如一COOH、一COONH2 等)都具有配位效应,可以结合凝胶骨架上的亲水基 团,同时这种结合具有可逆性,即便在大形变下被短暂 破坏,在应力稳定或形变恢复下又可重新结合。因此, 多价金属离子导电水凝胶天然具有高延展性、高韧性 的潜力,可拉伸至自身长度的几倍到二十几倍不等^[68]。

Qiao 等^[69]用单宁酸、海藻酸钠和共价交联聚丙烯 酰胺制备了一种三元离子(STP)水凝胶传感器。基 于多重弱氢键和三组分之间的协同作用,所制备的复 合水凝胶具有较高的应变敏感性和超高拉伸性,可拉 伸至自身长度的40倍。Chen等^[70]采用线性两亲性聚 脲(PUU)共聚物和离子液体(IL)分别作为弹性支架 和电解质,通过简单的共溶剂法设计了超分子离子凝 胶。此超分子离子凝胶结构显示出卓越的力学性能, 断裂拉伸应变和应力分别为945%和1.51 MPa,并且 能够举起3400倍或承受10000倍自身质量而不断裂。 力学性能与凝胶中IL的含量强相关,当IL含量增加 时,断裂应变随之增加,而抗拉强度和杨氏模量下降。

3.6 自修复性

人类皮肤是最优秀的传感材料,其不但柔软坚 韧、灵敏度高,更重要的是,在受到创伤时可以自动愈 合,拥有自愈性的传感材料可延长器件在苛刻条件下 的使用寿命并提高其可靠性,近年来,类似人类皮肤 等具有自愈能力的柔性传感材料引起了人们极大的 关注。离子导电水凝胶可以通过结构设计,使得力学 和电学性能在受到损伤后短时间内恢复。

自愈的关键是在两个断裂表面之间必须存在一些相互作用,包括动态共价键和非共价键^[71]。然而,

这些动态键通常较弱,虽然过多的引入可以提高凝胶 自愈性能,但往往会导致其力学性能减弱,故制备同 时具有良好自愈性和延展性的水凝胶一直是研究人 员面临的挑战。

动态共价键^[72],如席夫碱反应、酰基腙键、Diels Alder click反应、硼酸酯键等,是一种在温和环境下可 逆断裂形成的共价键。凝胶骨架上通常具有很多亲 水性集团,如羟基、羧基等,其中具有二醇基团的聚合 物,如PVA就可以用于制备基于硼酸酯键的自修复 水凝胶。硼砂在水介质中可以分解成B(OH)₃和 B(OH)₄,从而与PVA的羟基发生反应,在PVA链之 间可逆地形成硼酸-二醇酯键。这种反应在室温下非 常快,使PVA成为制备自修复导电水凝胶的合格聚合 物候选材料。Zhao等^[23]以硼砂为交联剂,以PVA、海 藻酸钠(SA)和单宁酸(TA)为原料,采用一锅法制备 了多功能导电复合水凝胶。复合水凝胶网络由硼酸 酯键和氢键构建,使其具有高拉伸性(780%应变)和 在无任何外界刺激下的快速自愈性能,水凝胶放置自 愈1h后便可承受一定应力,且力学性能随着愈合时 间的增加而增加,愈合10min后可恢复至原始凝胶的 93.56%

动态非共价相互作用^[73]包括氢键、疏水键、金属 配体配位、离子相互作用、π-π堆积和主-客体相互作 用等。在这其中,离子导电凝胶所特有的金属配体和 离子相互作用是一种有效提高凝胶拉伸和自愈性能 的策略,金属离子可同时提供导电性和自愈性,在离 子导电凝胶的设计中起到一举两得作用。

Wang 等^[74] 采用一锅法将丙烯酸(AA), AM和 Fe³⁺交联聚合成P(AA-co-AM)/Fe³⁺自愈合水凝胶, 并进行化学和物理交联。Fe³⁺通过提供自由移动的离 子使凝胶具有良好的导电性,还可与AA中的-COOH 形成配位键,这些化学键可以快速可逆地分离和结 合,这使凝胶具有良好的延展性、韧性和自愈性,可在 室温8h内完全自愈。他们还通过在果胶、聚丙烯酸 和金属离子之间形成氢键和双金属-羧酸配位键,设计 了一种具有韧性和自愈性的水凝胶[75]。动态协同作 用的可逆特性使水凝胶具有高的拉伸性能(1214%), 良好的弹性恢复性能以及超强的自愈能力,在2h内 愈合后力学性能可保留 94%。Wang 等^[76]在 PVA/琼 脂凝胶基质中加入十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和双金 属离子(Fe³⁺, Al³⁺)制备了高导电性自愈合水凝胶。 此水凝胶无需任何刺激即可在2s内自愈合,自愈效率 高达95%。

在自愈凝胶的设计中,还可同时引入多种动态相 互作用,例如同时引入共价键与非共价键,这样可使 凝胶的力学行为更加丰富,同时增强愈合效率。Ge 等^[77]合成的PVA/PAA/Fe³⁺/硼砂水凝胶,可以实时 监测人体的生理活动,金属配位键和在二元网络框架 内的四面体硼酸盐相互作用使该凝胶具有高愈合效 率(90.4%)和良好拉伸性能(伸长率550%,6h愈合 后依然可拉伸497%)。 计而获得可调节的自愈能力,多种动态键的组合可控 制凝胶的愈合时间为几秒到几天不等,愈合效率通常 可达90%以上。但是,过多的引入动态键可能会降低 凝胶的力学强度及韧性,如何平衡这两种性能也是未 来研究的一个重点。

本节所提到的部分文献中所展示的离子导电凝 胶的各项性能见表2^[21,23,30,51-57,62-63,69-70,74-77]。

综上所述,离子导电凝胶可以很容易通过结构设

Sensing	Components of	Conductive	Conductivity/	Strain range/	Temperature	Trans-	Sensitivity	Self-	Biocompa-	Ref
mode	polymer network	material	$(S \cdot m^{-1})$	%	working range/°C	parent		healing	tibility	
Resistive	PAM/PEO	LiCl	8	880				Yes		[51]
Resistive	gel/P(AM-co- DA)/C16	LiCl, FeCl ₃	7.2	1150			2.5 GF			[52]
Resistive	PVA/PVP	[EMIm][DCA]	1.97	820	-40-80	Yes	1.8 GF	Yes		[21]
Resistive	SBMA/HEA	LiCl	14.6	325	-40					[53]
Resistive	PAA-Al ³⁺ / OSA-AG	$AlCl_3$	1.85	1075		Yes	7.1GF	Yes	Yes	[54]
TENG	PACMO	LiTFSI		600		Yes			Yes	[55]
Capacitive	Gel/PAM	Clay	1.1	1000			0.11kPa^{-1}	Yes	Yes	[56]
Resistive	P(MEO2MA- co-OEGMA)	Laponite XLS	0.03	1390	-20-45	Yes	2. 23 GF	Yes	Yes	[57]
Resistive	Alginate/gel	Ca^{2+}	1.5	300	-80		4.1GF	Yes		[62]
Resistive	Carrageenan/PAM	KCl		400	-18-25	Yes	6 GF	Yes		[30]
Resistive	PBA	[BMIM]TFSI		700	-30 - 100			Yes		[63]
Resistive	TA/SA/PAM	Na+		2100			9 GF	Yes		[69]
Resistive	PUU	[EMIm][DCA]	2.25	1500		Yes	4.64 GF	Yes		[70]
Resistive	PVA/SA/TA	Na ⁺	2.69	916		Yes	15.98 GF	Yes		[23]
Capacitive	P(AA-co-AM)	Fe^{3+}		2173			3.28 kPa^{-1}	Yes		[74]
Capacitive	PAA-Pe	Fe^{3+}		1214			0.65kPa^{-1}	Yes		[75]
Capacitive	PDMS/SDBS	Fe^{3+} , Al^{3+}		65			4.2 kPa^{-1}	Yes		[76]
Resistive	PVA/PAA	Fe^{3+}		550	-25		1.61 GF	Yes		[77]
Capacitive							0.24 kPa^{-1}			[77]

表2 离子导电凝胶压力与应变传感器特点

ble 2 Properties of ionic conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensor

4 结束语

离子导电凝胶是柔性应变传感器的理想候选材 料,不仅具有制备方法简单、可选材料多、成本较低、 便于应用等一系列优点,还完美地结合了如导电性、 延展性、生物相容性、自愈性等各种性能。近年来,针 对离子导电凝胶的柔性应变传感器或电子皮肤研究 发展迅速,取得了重大进展,现在的离子凝胶柔性应 变传感器不仅可以附着在人体皮肤上,记录各种身体 运动信息,还可识别一些微小的健康信息,如发声、脉 搏、心电图等,更有一些传感器具有多重传感性能,不 仅可以识别运动信息,还可监测人体体温及体液等变 化。这些良好的进展虽然扩充离子导电水凝胶的应 用范围,但为满足应用中的特殊需求,在该领域还需 要做进一步的研究:(1)离子导电凝胶在长期工作中 的稳定性及可重复使用性还有待加强。(2)相较于金 属以及气凝胶类传感器,离子导电凝胶传感器的灵敏 度仍然较低。(3)生物医疗领域中的一些可植入性设 备需要具有应变传感性能,这就对离子凝胶的安全性 即可降解性提出了更高的要求,目前采用纯天然高分 子制备离子导电凝胶的研究还较少,其性能也不尽如 人意。(4)离子导电凝胶应变传感器的轻量化、小型化 以及便携性还有待进一步发展,尤其是无需外部供电 的传感器将是未来发展的主要趋势之一。(5)凝胶器

件的规模化生产也存在着挑战。

参考文献

- [1] LEE Y H, KWEON O Y, KIM H, et al. Recent advances in organic sensors for health self-monitoring systems[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(32): 8569-8612.
- [2] CESNIK S, COCLITE A M, PERROTTA A, et al. Fast optical humidity sensor based on nanostructured hydrogels[C]//Nanoengineering: fabrication, properties, optics, thin films, and devices XVII, 2020:114672K.
- [3] GAO H, WAN X, YANG Y, et al. Leaf-inspired patterned organohydrogel surface for ultrawide time-range open biosensing[J]. Adv Sci, 2023: e2207702.
- [4] LIU Y, SHI X, LIU S, et al. Biomimetic printable nanocomposite for healable, ultrasensitive, stretchable and ultradurable strain sensor[J]. Nano Energy, 2019, 63:103898.
- [5] CHEN Z, LI F, ZHANG L, et al. Temperature tolerant allsolid-state touch panel with high stretchability, transparency and self-healing ability[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138672.
- [6] XUE Y, ZHANG J, CHEN X, et al. Trigger-detachable hydrogel adhesives for bioelectronic interfaces [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(47):e2106466.
- [7] YANG G, ZHU K, GUO W, et al. Adhesive and hydrophobic bilayer hydrogel enabled on-skin biosensors for high-fidelity classification of human emotion[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(29):e2200457.
- [8] YIN X Y, ZHANG Y, CAI X, et al. 3D printing of ionic conductors for high-sensitivity wearable sensors [J]. Materials Horizons, 2019, 6(4): 767-780.
- [9] HU L, CHEE P L, SUGIARTO S, et al. Hydrogel-based flexible electronics[J]. Adv Mater, 2022: e2205326.
- [10] DONG X, GUO X, LIU Q, et al. Strong and tough conductive organo-hydrogels *via* freeze-casting assisted solution substitution
 [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(31):e2203610.
- [11] LUO C, WEI N, FU W. A highly elastic and sensitive sensor based on GSP / HPAM composited hydrogel[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(15):e501920.
- [12] WEI J, LI R, LI L, et al. Touch-responsive hydrogel for biomimetic flytrap-like soft actuator [J]. Nanomicro Lett, 2022, 14 (1): 182.
- [13] WANG C, WANG C, HUANG Z, et al. Materials and structures toward soft electronics [J]. Adv Mater, 2018, 30 (50) : e1801368.
- [14] WANG Z, LIU Y, ZHANG D, et al. Tough, stretchable and self-healing C-MXenes/PDMS conductive composites as sensitive strain sensors [J]. Composites Science and Technology, 2021, 216;e109042.
- YUAN X, WU P, GAO Q, et al. Multifunctionally wearable monitoring with gelatin hydrogel electronics of liquid metals[J]. Mater Horiz, 2022, 9(3): 961-972.
- [16] BAIZ, WANG X, HUANG M, et al. Versatile nano-micro collagen fiber-based wearable electronics for health monitoring and

thermal management [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(2): 726-741.

- [17] LI G, LI C, LI G, et al. Development of conductive hydrogels for fabricating flexible strain sensors [J]. Small, 2022, 18(5): e2101518.
- [18] WANG Z, CONG Y, FU J. Stretchable and tough conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensors [J]. J Mater Chem B, 2020, 8(16): 3437-3459.
- [19] ZHANG L M, HE Y, CHENG S, et al. Self-Healing, adhesive, and highly stretchable ionogel as a strain sensor for extremely large deformation[J]. Small, 2019, 15(21): e1804651.
- [20] LIU R, CHEN K, LIU H, et al. High performance conductive hydrogel for strain sensing applications and digital image mapping[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(45): 51341-51350.
- [21] WENG D, XU F, LI X, et al. Polymeric complex-based transparent and healable ionogels with high mechanical strength and ionic conductivity as reliable strain sensors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(51): 57477-57485.
- [22] LIU Y J, CAO W T, MA M G, et al. Ultrasensitive wearable soft strain sensors of conductive, self-healing, and elastic hydrogels with synergistic "soft and hard" hybrid networks [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(30): 25559-25570.
- [23] ZHAO L, REN Z, LIU X, et al. A multifunctional, selfhealing, self-adhesive, and conductive sodium alginate/poly(vinyl alcohol) composite hydrogel as a flexible strain sensor [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(9): 11344-11355.
- [24] ZHOU H, LAI J, ZHENG B, et al. From glutinous rice inspired adhesive organohydrogels to flexible electronic devices toward wearable sensing, power supply, and energy storage [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 32(1):e2106466.
- [25] LIU Z, WANG Y, REN Y, et al. Poly(ionic liquid) hydrogelbased anti-freezing ionic skin for a soft robotic gripper[J]. Materials Horizons, 2020, 7(3): 919-927.
- [26] SHEN Z, ZHU X, MAJIDI C, et al. Cutaneous ionogel mechanoreceptors for soft machines, physiological sensing, and amputee prostheses[J]. Adv Mater, 2021, 33(38): e2102069.
- [27] ZHU W, WANG J, SUN W, et al. Preparation of gradient hydrogel for pressure sensing by combining freezing and directional diffusion processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451:e138335.
- [28] DOBASHI Y, YAO D, PETEL Y, et al. Piezoionic mechanoreceptors: force-induced current generation in hydrogels[J]. Science, 2022, 376(6592): 502-507.
- [29] LUO Y, YU M, ZHANG Y, et al. Highly sensitive strain sensor and self-powered triboelectric nanogenerator using a fully physical crosslinked double-network conductive hydrogel [J]. Nano Energy, 2022, 104:e107995.
- [30] WU J, WU Z, LU X, et al. Ultrastretchable and stable strain sensors based on antifreezing and self-healing ionic organohydrogels for human motion monitoring [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(9): 9405-9414.
- [31] KIM Y M, MOON H C. Ionoskins: nonvolatile, highly transparent, ultrastretchable ionic sensory platforms for wearable electron-

ics[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 30(4):e1907290.

- [32] DING H, LIANG X, XU J, et al. Hydrolyzed hydrogels with super stretchability, high strength, and fast self-recovery for flexible sensors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(19): 22774-22784.
- [33] ZHANG X, GENG H, ZHANG X, et al. Modulation of doublenetwork hydrogels *via* seeding calcium carbonate microparticles for the engineering of ultrasensitive wearable sensors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(6): 2996-3007.
- [34] ZHANG X, SHENG N, WANG L, et al. Supramolecular nanofibrillar hydrogels as highly stretchable, elastic and sensitive ionic sensors[J]. Materials Horizons, 2019, 6(2): 326-333.
- [35] XU H, SHEN Z, GU G. Performance characterization of ionichydrogel based strain sensors [J]. Science China Technological Sciences, 2020, 63(6): 923-930.
- [36] YANG B, YUAN W. Highly stretchable and transparent doublenetwork hydrogel ionic conductors as flexible thermal-mechanical dual sensors and electroluminescent devices [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(18): 16765-16775.
- [37] LIU R, CUI L, WANG H, et al. Tough, resilient, adhesive, and anti-freezing hydrogels cross-linked with a macromolecular cross-linker for wearable strain sensors[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(35): 42052-42062.
- [38] CHANG Q, HE Y, LIU Y, et al. Protein gel phase transition: toward superiorly transparent and hysteresis-free wearable electronics [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30 (27): e1910080.
- [39] BAI J, WANG R, WANG X, et al. Biomineral calcium-ionmediated conductive hydrogels with high stretchability and selfadhesiveness for sensitive iontronic sensors [J]. Cell Reports Physical Science, 2021, 2(11):e100623.
- [40] PANG Q, HU H, ZHANG H, et al. Temperature-responsive ionic conductive hydrogel for strain and temperature sensors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(23):26536-26547.
- [41] LAN J, LI Y, YAN B, et al. Transparent stretchable dualnetwork ionogel with temperature tolerance for high-performance flexible strain sensors[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12 (33): 37597-37606.
- [42] YIMING B, GUO X, ALI N, et al. Ambiently and mechanically stable ionogels for soft ionotronics[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(33):e2102773.
- [43] XU L, HUANG Z, DENG Z, et al. A transparent, highly stretchable, solvent-resistant, recyclable multifunctional ionogel with underwater self-healing and adhesion for reliable strain sensors[J]. Adv Mater, 2021, 33(51): e2105306.
- [44] YAO X, ZHANG S, QIAN L, et al. Super stretchable, selfhealing, adhesive ionic conductive hydrogels based on tailor-made ionic liquid for high - performance strain sensors [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(33):e2204565.
- [45] LI S, PAN H, WANG Y, et al. Polyelectrolyte complex-based self-healing, fatigue-resistant and anti-freezing hydrogels as highly sensitive ionic skins [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(7): 3667-3675.

- [46] WANG L, GAO G, ZHOU Y, et al. Tough, adhesive, selfhealable, and transparent ionically conductive zwitterionic nanocomposite hydrogels as skin strain sensors[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(3): 3506-3515.
- [47] ZHAO J, CHEN Y, YAO Y, et al. Preparation of the polyelectrolyte complex hydrogel of biopolymers via a semi-dissolution acidification sol-gel transition method and its application in solidstate supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2018, 378: 603-609.
- [48] WANG Z, CHEN J, WANG L, et al. Flexible and wearable strain sensors based on tough and self-adhesive ion conducting hydrogels[J]. J Mater Chem B, 2019, 7(1): 24-29.
- [49] ZHANG J, CHEN L, SHEN B, et al. Highly transparent, selfhealing, injectable and self-adhesive chitosan/polyzwitterionbased double network hydrogel for potential 3D printing wearable strain sensor[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2020, 117: 111298.
- [50] YANG J, LI Y, YU X, et al. Tough and conductive dual physically cross-linked hydrogels for wearable sensors [J]. Industrial &. Engineering Chemistry Research, 2019, 58 (36): 17001-17009.
- [51] LI R A, ZHANG K, CAI L, et al. Highly stretchable ionic conducting hydrogels for strain/tactile sensors [J]. Polymer, 2019, 167: 154-158.
- [52] GAO Z, LI Y, SHANG X, et al. Bio-inspired adhesive and selfhealing hydrogels as flexible strain sensors for monitoring human activities [J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2020, 106: 110168.
- [53] YANG J, XU Z, WANG J, et al. Antifreezing zwitterionic hydrogel electrolyte with high conductivity of 12.6 mS·cm⁻¹ at - 40 °C through hydrated lithium ion hopping migration[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(18):e2009438.
- [54] ZHAO L, KE T, LING Q, et al. Multifunctional ionic conductive double-network hydrogel as a long-term flexible strain sensor[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(11): 5494-5508.
- [55] SHENG F, ZHANG B, ZHANG Y, et al. Ultrastretchable organogel/silicone fiber-helical sensors for self-powered implantable ligament strain monitoring [J]. ACS Nano, 2022, 16(7): 10958-10967.
- [56] ZHU Y, LIN L, CHEN Y, et al. A self-healing, robust adhesion, multiple stimuli-response hydrogel for flexible sensors [J].
 Soft Matter, 2020, 16(9): 2238-2248.
- [57] WEI P, CHEN T, CHEN G, et al. Conductive self-healing nanocomposite hydrogel skin sensors with antifreezing and thermoresponsive properties [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(2): 3068-3079.
- [58] WEN J, TANG J, NING H, et al. Multifunctional ionic skin with sensing, UV-filtering, water-retaining, and anti-freezing capabilities [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31 (21): e201176.
- [59] ZHUO Y, CHEN J, XIAO S, et al. Gels as emerging anti-icing materials: a mini review [J]. Mater Horiz, 2021, 8(12): 3266-3280.
- [60] 王奔,陈繁, Handschuh-Wang S, et al. 抗失水抗结冰水凝胶的 研究进展[J]. 高分子学报, 2020, 51(9): 969-982.
 WANG B, CHEN F, WANG H, et al. Progresses in antidehydration and anti-freezing hydrogels[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(9): 969-982.
- [61] GE W, CAO S, YANG Y, et al. Nanocellulose/LiCl systems enable conductive and stretchable electrolyte hydrogels with tolerance to dehydration and extreme cold conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408:127306.
- [62] ZHANG X, WANG K, Hu J, et al. Role of a high calcium ion content in extending the properties of alginate dual-crosslinked hydrogels [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(47): 25390-25401.
- [63] SUN J, YUAN Y, LU G, et al. A transparent, stretchable, stable, self-adhesive ionogel-based strain sensor for human motion monitoring [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7 (36): 11244-11250.
- [64] SUN X, YAO F, Li J. Nanocomposite hydrogel-based strain and pressure sensors: a review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(36): 18605-18623.
- [65] LI Z, MENG X, XU W, et al. Single network double crosslinker (SNDCL) hydrogels with excellent stretchability, selfrecovery, adhesion strength, and conductivity for human motion monitoring[J]. Soft Matter, 2020, 16(31): 7323-7331.
- [66] HUANG S C, FAN R X, TIAN K K, et al. Controllable fibrillization reinforces genetically engineered rubberlike protein hydrogels[J]. Biomacromolecules, 2021, 22(2): 961-970.
- [67] FAN Z, DUAN L, GAO G. Self-healing carrageenan-driven polyacrylamide hydrogels for strain sensing [J]. Science China Technological Sciences, 2020, 63(12): 2677-2686.
- [68] YIN J, PAN S, WU L, et al. A self-adhesive wearable strain sensor based on a highly stretchable, tough, self-healing and ultra-sensitive ionic hydrogel[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(48): 17349-17364.
- [69] QIAO H, QI P, ZHANG X, et al. Multiple weak h-bonds lead to highly sensitive, stretchable, self-adhesive, and self-healing ionic sensors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(8): 7755-7763.
- [70] CHEN L, GUO M. Highly transparent, stretchable, and con-

ductive supramolecular ionogels integrated with three-dimensional printable, adhesive, healable, and recyclable character[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(21): 25365-25373.

- [71] MO J, DAI Y, ZHANG C, et al. Design of ultra-stretchable, highly adhesive and self-healable hydrogels via tannic acidenabled dynamic interactions [J]. Mater Horiz, 2021, 8(12): 3409-3416.
- [72] WANG Y, HUANG H, WU J, et al. Ultrafast self-healing, reusable, and conductive polysaccharide-based hydrogels for sensitive ionic sensors [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(50): 18506-18518.
- [73] CHEN Z, YAN T, PAN Z. Review of flexible strain sensors based on cellulose composites for multi-faceted applications [J]. Cellulose, 2020, 28(2): 615-645.
- [74] WANG S, DAI S, YAN H, et al. Conductive doublecrosslinked network hydrogel with superior stretchability and selfhealing ability [J]. Materials Research Express, 2019, 6 (10): 105712.
- [75] DAIS, WANGS, YANH, et al. Stretchable and self-healable hydrogel-based capacitance pressure and strain sensor for electronic skin systems [J]. Materials Research Express, 2019, 6 (8):0850b9.
- [76] WANG S, LI Q, FENG S, et al. A water-retaining, selfhealing hydrogel as ionic skin with a highly pressure sensitive properties[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 104: 318-329.
- [77] GE G, YUAN W, ZHAO W, et al. Highly stretchable and autonomously healable epidermal sensor based on multi-functional hydrogel frameworks [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(11): 5949-5956.

基金项目:国家西部地区自然科学基金(21664009,51063003);国家科技部2020年重点研发计划创新方法工作专项(SQ2020IMG100001) 收稿日期:2023-06-13;修订日期:2024-05-15

通讯作者:冯辉霞(1966—),女,教授,博士生导师,主要研究方向为功 能复合材料研究及应用,联系地址:甘肃省兰州市七里河区彭家坪路36 号(彭家坪校区)石油化工学院(730050),E-mail:fenghx@lut.edu.cn

(本文责编:张宝玲)

第 52 卷	第9期	材料工程	Vol. 52	No. 9
2024 年 9 月	第 70-81 页	Journal of Materials Engineering	Sep. 2024	pp. 70-81

引用格式:刘柳薪,卢晓英,吴颖,等.碳纤维增强树脂基复合材料界面改性及应用进展[J].材料工程,2024,52(9):70-81. LIU Liuxin,LU Xiaoying,WU Ying, et al. Progress in interface modification and application of carbon fiber reinforced resin matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):70-81.

碳纤维增强树脂基复合材料 界面改性及应用进展

Progress in interface modification and application of carbon fiber reinforced resin matrix composites

> 刘柳薪,卢晓英*,吴 颖,荔栓红,吴谨好,袁文静,高 源 (中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院,北京102206) LIU Liuxin,LU Xiaoying*,WU Ying,LI Shuanhong, WU Jinyu,YUAN Wenjing,GAO Yuan (PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China)

摘要:轻质高强的碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)在碳达峰和碳中和的国家战略中展现出重要的研究价值,提高复 合材料界面结合强度是重点和难点问题。针对碳纤维表面浸润性差和力学性能转化率低的问题,简述了CFRP界面增 强理论和碳纤维表面处理方法,重点阐述了氧化法、化学接枝和涂层法,用物理或化学手段提高复合材料力学性能。此 外,从热固性树脂和热塑性树脂两种基体材料的各自性能特点分析了碳纤维与树脂基体适配性的问题,提出了不同的解 决方案。最后,介绍了CFRP在航空、风电叶片和新能源汽车领域的研究进展,提出了飞机轻量化、风机大型化和电车普 及背景下材料研究的发展建议,如优化针对高强或高模等具有不同表面形态碳纤维的特定表面改性技术,开发针对不同 树脂的改性方法,研发不同类别及应用场景下的碳纤维上浆剂,加强复合材料界面增强理论和界面表征技术研究,制定 碳纤维复合材料标准化体系。

关键词:碳纤维;复合材料;界面改性;热固性树脂;热塑性树脂 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000373

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0070-12

Abstract: Carbon fiber reinforced resin matrix composites (CFRP) have emerged as materials of significant research interest, owing to their relevance in achieving national objectives related to carbon peak and carbon neutrality due to their lightweight and high-strength characteristics. Improving the interfacial bonding strength of composites is a key and challenging issue. This paper addressed the challenges associated with the poor surface wettability and low mechanical property conversion rate of carbon fibers by outlining theories of interface reinforcement in CFRP and methods for surface treatment of carbon fibers, emphasizing oxidation methods, chemical grafting, and coating processes to improve the mechanical properties of composites through physical or chemical means. Furthermore, this article delved into the compatibility between carbon fiber and resin matrix from the respective performance characteristics of thermosetting and thermoplastic resins, and proposed different solutions. Finally, this paper reviewed the research progress of CFRP in the fields of aviation, wind turbine blades, and new energy vehicles, and proposed development suggestions for material research under the background of aircraft lightweighting, wind turbine scaling, and popularization of electric vehicles, such as optimizing specific surface modification technologies for carbon fiber with different surface morphologies such as high strength or high modulus, developing modification methods for different resins, developing carbon fiber sizing agents for different categories and application scenarios, strengthening the research on composite materials interface enhancement theory and interface characterization technology, and formulating a standardization system for carbon fiber composite materials.

Key words: carbon fiber; composites; interface modification; thermosetting resin; thermoplastic resin

碳纤维(CF)是一种碳含量超过90%(质量分数, 下同)的无机纤维材料,其分子构造介于石墨和金刚 石之间,呈现出混合层状的石墨结构^[1-2]。CF的主要 应用形式是作为承力结构制备CF增强树脂基复合材 料(CFRP),具有轻质高强的特点。与普通金属材料 相比,CFRP的密度更低,抗腐蚀性能更强。同时,它 还具有减振、耐高温和耐疲劳等优点,综合性能优 异^[3]。空客A350和波音787的机身上都使用了CFRP 材料,质量占比超过了50%。并且,轻质高强的CFRP 在风电叶片、新能源汽车等领域具有巨大的发展潜 力,可以有效解决大风力环境下长叶片材料的密度、 强度、模量和耐疲劳性能难以平衡的问题和电池系统 下汽车里程低的问题[4]。此外,模拟计算的出现加快 了复合材料成型的进程,通过数值模拟纤维增强树脂 基复合材料成型过程可以更精确调控树脂的固化和 成型[5]。在2030年"碳达峰"与2060年"碳中和"的双 碳目标背景下,CF及CFRP成为热点研究方向,是经 济结构转型,实现节能减排、绿色发展的优势材料。 图1系统描述了CFRP的全产业链,CF、树脂基体两种原 材料通过界面改性提高复合材料性能,最终实现应用。



图1 碳纤维增强树脂基复合材料从原材料、 制造到应用过程示意图



根据碳源种类,CF可以被划分为黏胶基CF、沥青基CF以及聚丙烯腈(PAN)基CF^[6]。其中黏胶基CF防隔热,沥青基CF高导热,PAN基CF不仅兼具良好结构与功能特性,还具有耐高温、耐腐蚀、高比强度和高比模量的特性,是高性能CF的主导品种^[7]。PAN

基CF的制造工艺涉及聚合、纺丝、预氧化、碳化和高 温石墨化等,技术路线复杂,因而CF产品易出现性能 差异大、稳定性不足的问题^[2]。日本东丽公司将CF分 为四个类型:高强(T700S等)、高强中模(T800S等)、 高模(M40等)和高强高模(M50J等)型,国产CF一般 也依据上述型号性能分类^[8-9]。高模碳纤维(HMCF) 需要在CF的基础上进行高温石墨化处理,但是石墨 化程度的提升也会增加纤维的表面惰性^[10]。惰性表 面会造成CF与树脂间浸润性差,附着力低,导致界面 结合强度弱,严重降低复合材料力学性能^[11-12]。CF自 身的力学性能优异,但是如何提高其组装为复合材料 时的纤维力学性能转化率是研究难点。

界面结合强度是影响复合材料综合力学性能的 关键因素,改善CF表面惰性,提高其与树脂的结合强 度具有重要的研究意义和价值。因此,本文重点总结 了CF表面处理技术和复合材料界面改性方法的研究 进展,并从热固性和热塑性树脂两方面阐述了CF与 树脂基体适配性的问题,最后展望了CFRP的应用情 况和需要持续关注的研究方向。

1 界面增强理论

界面相是复合材料中的研究重点,界面处理的目的是增强纤维与树脂基体的黏结力,使得复合材料间 实现模量的平稳过渡,使纤维和树脂基体间的应力均 匀传递,防止应力集中,进而增强纤维复合材料的完 整性,提高力学性能^[13]。CF表面惰性、浸润性差,与 树脂基体的黏附性差,严重限制了CF基复合材料的 发展。

纤维和树脂间的结合方式可分为以机械锁合、吸附、范德华力和氢键等为主的物理结合和以共价键等为主的化学结合^[14]。界面研究的重点在于纤维和树脂基体间的润湿性、机械锁合和化学结合。CF复合材料界面增强理论是研究的重点方向^[15],主要包括:(1)机械互锁理论,研究纤维的粗糙度和表面结构^[16];(2)化学键理论,研究纤维表面接枝可反应的官能团和共价键等;(3)浸润性理论,研究纤维表面与基体的浸润性能;(4)扩散理论,研究纤维和树脂基体间分子间相互作用力等;(5)吸附理论,研究纤维和树脂间的范德华力、氢键和静电相互作用等非共价键;(6)过渡层理论,研究模量过渡层,缓解由纤维和树脂间的模量差异过大而引起的应力集中问题;(7)柔性界面层理论,

研究模量低于纤维和树脂的界面层,可以通过变形释放应力集中。

依据界面增强理论和需求,根据高强/高模等不同种类CF的表面结构和模量差异等,结合热固性或 热塑性树脂的特有特征,设计相对应的纤维与树脂的 适配方案,选用合适的物理/化学处理方法是提高界 面强度的研究思路。

2 碳纤维表面处理

CF由很多石墨微晶组成,微晶尺寸由核到皮逐渐 增大,皮层的石墨微晶尺寸大,排列有序,缺陷少,导 致CF表面活性碳原子位点更少、表面能更低^[13]。因 而与树脂的结合性更差。对CF的表面处理可以增加 CF表面活性、粗糙度和润湿度,来提高纤维和树脂的 界面黏结,进而提高整体的力学性能。具体措施为: 减少界面缺陷;在纤维表面制造沟壑,以起到机械锁 合作用,有益于黏结树脂基体^[17];增强树脂和纤维之 间的化学连接^[18]。根据界面增强理论,目前修饰CF 表面的方法可分为物理法、化学法及物理化学结合 法,具体为氧化法、化学接枝和涂层等^[19-20]。

2.1 氧化法

氧化法属于化学结合法,可分为气相、液相和电化 学氧化法^[21]。气相氧化法一般是采用气相氧化剂使得 CF表面生成活性基团的方法。Kruppke等^[22]将CF固 定在金属框架上,置于间歇式反应器中,通入不同比例 的氟/氧气的混合气对其进行表面处理,当氟含量为 5%时,CF表面功能化和拉伸强度的提高效果最佳。 液相氧化法是指在浓硝酸、混合酸或强氧化剂等液相 介质中氧化 CF^[23]。Lakshminarayanan 等^[24]将气相生 长 CF 浸泡在 69%~71% 的水相硝酸溶液中,在115℃ 环境下氧化10~90 min时,氧含量从6.3% 增加到 18.3%~22.5%,纤维在水中的浸润性明显增加。电化 学氧化法是以CF作为阳极,碳酸氢钠等作为电解质来 活化CF表面。Bauer等^[25]通过用两种不同的电解液对 CF进行阳极氧化,一种是用碳酸氢铵水溶液(pH≈8) 在固定的纤维束上对其进行静态不连续的阳极氧化 (图2(a));另一种是用稀硫酸溶液(pH≈2)对纤维束 进行动态连续的阳极氧化(图2(b))。结果证明在酸性 电解液中氧化程度更高,主要是酸性中-COOH基团 浓度的增加,证实了在酸性电解质溶液中的高潜力。 氧化法可以在纤维表面负载大量含氧官能团,但缺陷 是容易破坏纤维固有的力学强度。



Fig. 2 Experimental setup for anodic oxidation of CF^[25]

(a) static anodic oxidation of carbon fiber bundle; (b) dynamic anodic oxidation of continuous carbon fiber tow

2.2 化学接枝法

化学接枝改性属于化学结合,是对CF表面进行 接枝处理进而起到活化作用。表面接枝的物质可以 分为以下三类。

第一类是小分子,如重氮化合物,硝基封端、端氨

基重氮分子。Lin 等^[26]使用氨基封端的萘二酰亚胺 (NDI)作为改性剂来处理HMCF表面,亚稳态的NDI 在改性HMCF的成核表面经过溶剂蒸发和异相成核 后,由于改性纤维表面 sp²区形成的π-π共轭和氢键平 衡作用下实现了分子自组装行为。NDI在改性 HMCF上形成平行组装结构(图3(a)),引入多壁碳纳 米管(MWNT)后,在MWNT的限域作用以及HMCF 和MWNT的双重成核效应下,NDI发生倾斜式自组 装结构,构建了具有纳米结构的多尺度强化界面相, 有助于增加裂纹扩展,并减少应力集中(图3(b))。相 应地,NDI/MWNT@HMCF相比MWNT@HMCF和 NDI@HMCF复合材料,NDI/MWNT形成的倾斜式 自组装结构使得应力集中点从纤维表面转移到模量 平台末端,从而增加了裂纹扩展的有效路径和对破坏 能量的吸收,获得最高界面剪切强度(图3(c)~(e))。 此外,NDI中的端氨基可以参与环氧树脂基体的交联 固化,进而增强HMCF和树脂基体界面的黏结强度。



图 3 氨基封端的萘二酰亚胺在高模碳纤维表面的自组装机理及界面增强机制示意图[26]

(a)NDI@HMCF;(b)NDI/MWNT@HMCF;(c)MWNT@HMCF复合材料;(d)NDI@HMCF复合材料;(e)NDI/MWNT@HMCF复合材料 Fig. 3 Schematic diagram of self-assembly of NDI in the surface of HMCF and the interphase reinforcing mechanisms^[26]

(a)NDI@HMCF;(b)NDI/MWNT@HMCF;(c)MWNT@HMCF composite;(d)NDI@HMCF composite;(e)NDI/MWNT@HMCF composite

第二类是聚合物,如环氧、超支化聚咪唑等。Shi 等^[27]通过原位聚合法将异佛尔酮二异氰酸酯和咪唑 在 CF 表面合成了超支化聚咪唑(HBM),有效改善了 CF 表面的极性基团、粗糙度和润湿性,在纤维和环氧 树脂间构建了化学相互作用和物理相互作用强的界 面层。

第三类是纳米材料,如碳纳米管(CNT)、二氧化 硅纳米粒子等。纳米材料具有比表面积大,功能性强 的优点,但需要注意防止其在 CF 表面的团聚,提高其 分散性。Yan 等^[28]利用层层组装技术,先用硝酸处理 CF,增加氧化位点,降低长径比,随后利用紫外氧化在 CF 表面共价接枝 CNT,提供了 CF 的表面活性和粗糙 度,增强了 CF 和环氧树脂的界面相互作用。Feng 等^[29]采用自组装法在 KH550 修饰的 CF 表面引入 KH560 修饰的二氧化硅纳米粒子,来提高 CF 和聚乳 酸聚合物间的界面黏结性(图4)。



图 4 自组装制备 CF-SiO₂杂化物示意图^[29] Fig. 4 Schematic diagram of fabricating CF-SiO₂ hybrid *via* a self-assembly strategy^[29]

2.3 涂层法

涂层法属于物理化学结合法,是在纤维表面涂覆 较高和活性的分子或者聚合物。上浆处理、气相沉积 和偶联剂处理是较常用的方法。Liu等^[30]通过改性富 含亲水基团的氧化木质素,并将其与CNT复合,制备 出一种亲水性木质素基上浆剂,用于制备CF/环氧树 脂复合材料。使用该种上浆剂后,复合材料的层间剪 切强度提高了58.4%,这得益于上浆剂、CF和环氧树 脂间的π-π共轭和氢键作用以及CF和环氧树脂间的 机械互锁作用。Wu等^[31]首先在CF表面构筑不同厚 度的聚多巴胺涂层,使得金属催化剂有效均匀地分布 在CF表面,随后应用气相沉积法使得CNTs在金属催 化剂作用下有序生长在CF表面,界面增强机理如图5 所示。CNTs的毛细管效应增强了纤维和树脂间的作 用面积和润湿性能,阻碍了界面间裂纹扩展并能够传 递、分散和吸收应力。引入聚多巴胺涂层后使得纤维 在高温和金属催化剂下仍能保持纤维强度不被损伤, 同时有利于CNTs的有序分布。

CF表面处理方法汇总如表1所示^[22-31]。氧化法 工艺简单、易于操作,能够实现工业化生产,其中气相 氧化法的反应条件不易控制,容易损伤纤维的固有强 度;液相氧化法相比气相氧化法反应缓和,但处理时 间长,且强酸等危险液体存在风险,会污染环境;阳极 氧化法可以在温和的氧化条件下改性CF,且可通过改 变电解质获得不同表面活性的改性CF,目前已进入产 业化应用,实现了连续化工业生产。化学接枝法可设 计性强,易于操作,效果显著,但是需要检测接枝效果 和接枝稳定性,稳定性是其进入产业化应用需要解决 的问题。涂层法使用较普遍,具有设计灵活性高、成本低、实施效果好、适合工业化生产的优点,目前上浆涂层已经实现商业化,但不足之处是某些上浆剂的使用会造成环境污染。此外,应用到纳米粒子改性的接枝法或涂层法需要考虑团聚问题,纳米材料的分散性是实际应用的难题。

3 碳纤维与树脂基体的适配性

纤维与树脂的适配性是复合材料研究的一个关 键性问题。树脂的模量、本征黏度、流动性、固化条件 和固化后力学性能等是影响纤维和树脂适配性的重 要因素。复合材料不同成型工艺对树脂固化性能等 具有不同的要求,树脂的选择也需要根据成型方式的 要求确定,不同类型的树脂也需要不同的界面处理方 法。其中热固性树脂表面活性基团较多,而热塑性树 脂大多为非极性材料,使其与CF结合难度更高,因而 两种树脂的改性侧重点不同。热固性树脂主要侧重 于模量改性,热塑性树脂侧重于增加表面活性位点。 此外,由于热固性树脂不能加热熔融,只能一次成型, 而热塑性树脂可反复加热熔融,多次使用,热塑性树 脂更有利于解决CFRP的回收利用问题。

3.1 热固性树脂

CF表面惰性,浸润性差,一般CFRP的基体选用 环氧树脂。这是由于环氧树脂中含有大量极性羟基、 醚键和酯键等基团,黏附力强,与CF结合的难度相对 较小。环氧树脂是含有一个以上环氧基团的低分子 量预聚物,能固化形成三维网络^[32]。按照分子结构可



图 5 不同表面形貌的 CF 增强复合材料的破坏机理示意图^[31]

(a),(b)退浆 CF;(c),(d)CF 表面接枝 CNT;(e),(f)聚多巴胺涂层处理的 CF 表面接枝 CNT
 Fig. 5 Schematic diagram of failure mechanism of the composites reinforced by CF with different surface morphologies^[31]
 (a),(b)desized CFs;(c),(d)CNTs-grown CFs;(e),(f)CNTs-grown CF-PDA

表1 碳纤维表面处理方法的比较^[22-31]

Table 1 Comparison of surface modification methods for carbon fibers $^{\sc{[22-31]}}$

Method	Technology	Characteristic	Advantage	Disadvantage	Ref
Oxidation	Vapor-phase oxidation	Using gas-phase oxidants such as oxygen	Easy to operate and realize	Ungentle oxidation condition can cause damage to CF	[22]
	Liquid phase oxidation	Using liquid phase media such as concentrated nitric acid, mixed acid, or strong oxidants	Easy to operate and realize	Easy to produce waste liquid and pollute the environment	[23-24]
	Electrochemical oxidation	Using CF as the anode, activated by electrolyte under the action of an electric field	Mild reaction conditions, fast and homogeneous, capable of industrial continuous production	Treatment of electrolyte waste liquid	[25]
Chemical grafting		Grafting small molecules, polymers, or nanomaterials	High design flexibility, easy to operate and realize, and significantly effective	Actual grafting effect and stability require later testing	[26-29]
Coating	Sizing, vapor deposition, coupling agent treatment	Coating high viscosity and activity molecules or polymers	High design flexibility, low cost, good implementation, and suitable for industrial production	Some sizing agents can pollute the environment	[30-31]

分为缩水甘油类、脂环族、环氧烯烃和杂环环氧。环氧 树脂属于热固性树脂,固化后由线型网络转变为交联 网络状结构,是不溶不熔的固化物。其优点是耐热、耐 压、不易燃,制品尺寸稳定性好,缺点是脆性较大^[33]。

CF模量高,增强基体树脂的模量,改善纤维和树脂的模量匹配性,可以在不损伤纤维的前提下提高复合材料整体的界面强度,增强复合材料的刚性^[34]。环氧树脂基体的模量与主链的流动性、分子间作用力和固化交联网络的自由体积有关^[35]。树脂基体模量的提高有助于改善HMCF复合材料的界面剪切强度。界面相可以包括CF和上浆剂的界面,上浆剂和树脂基体的界面等。这些不同模量界面层可称为模量中间层,起到平稳连接纤维和树脂的作用。CF模量高于树脂,两者间存在模量差,通过构建模量过渡层可以提高复合材料整体的力学性能。Xu等^[34]通过调节脂环族环氧树脂(CE)和酰胺酸(AA)的刚性有机分子结

构来调节环氧树脂的模量,制备出低、中、高三种模量 的环氧树脂基体(图6(a))。应力传递过程中遇到高 模量物质会产生应力集中点。如图 6(b) 所示, HMCF 和低模量树脂间由于模量急剧下降,在上浆剂/树脂 界面发生剪切破坏之前,易发生应力集中的是上浆 剂/HMCF界面,此类型界面剪切强度最低。随着树 脂基体模量增加,纤维和树脂的模量差异减小,模量上 的梯度过渡可以使载荷均匀传递,并使应力集中远离 HMCF表面(图6(c))。树脂基体模量在增加时,应力 集中点从HMCF表面有效地转移到模量平台的末端, 使裂纹在富含树脂区扩散路径更曲折,提高了 HMCF/高模树脂复合材料的界面剪切强度(图6(d))。 此外,环氧树脂固化剂也至关重要,一般分为常温固 化和加热固化,常温固化剂选用脂肪族多元胺、聚酰 胺和脂环族多元胺等,加热固化剂多选用酸酐和多 元胺。



图 6 HMCF/环氧树脂复合材料的界面相强化机制示意图^[34] (a)树脂基体交联网络中刚度增强机制;(b)HMCF/低模量基体;(c)HMCF/中模量基体;(d)HMCF/高模量基体 Fig. 6 Schematic diagram of interphase reinforcing mechanisms in HMCF/epoxy resin composites^[34] (a)model of stiffness enhancement mechanisms in crosslinking network;(b)HMCF/low modulus matrix; (c)HMCF/moderate modulus matrix;(d)HMCF/high modulus matrix

3.2 热塑性树脂

近年来CF增强热塑性树脂的研究也逐渐增多, 如聚酰胺(PA)、聚苯硫醚和聚醚醚酮(PEEK)树脂 等^[36]。热塑性相较于热固性树脂一般具有抗冲击性强、韧性高、可回收利用等优点。与此同时,CF增强热塑性树脂基复合材料的研发增多,一方面是高性能热

塑性工程塑料研发取得一定成果,具有优良的综合性能,如耐高温PEEK材料;另一方面是可循环CFRP的需求,可反复加工的热塑性树脂有益于可循环回收利用。所以,虽然热塑性树脂与CF界面结合难度高,但其高性能和易回收的优势吸引大量学者对其进行改性研究来适配CF。

热塑性树脂大部分为非极性材料,表面活性基团 较少,因而黏附性不如环氧树脂,需要开发适用的热 塑性复合材料专用上浆剂。Yan 等^[37]制备了一种 CF/PA6复合材料,使用合成的新型聚酰胺型水性上浆 剂提高CF的表面润湿性和界面相容性,增强PA6基体 在CF表面的浸润性,上浆剂含量为4%时复合材料的 层间剪切强度从 45.1 MPa 提高到 54.2 MPa。PEEK 是一种热塑性工程塑料,耐高温,熔点为334℃,长期使 用温度为240℃,热分解温度为520℃,CF增强PEEK 复合材料可耐300℃以上,是优异的耐高温树脂。正是 由于 PEEK 优异的耐热性和化学稳定性导致复合材料 界面性能下降。主要存在以下两方面问题:(1)PEEK 常温下不溶,而且熔体黏度高,熔融状态下与纤维的浸 润性差;(2)化学稳定性好,常规加工过程中无法形成 化学键等强相互作用。为制备 CF/PEEK 复合材料必 须提高纤维与PEEK基体的适配性,使用有效的改性

手段增强界面强度。目前,制备 PEEK 型上浆剂是增 强该复合体系界面强度比较有效的方法。Wang 等^[38] 使用 PEEK 接枝 CNT(CNT-gPEEK) 与可溶性 PEEK 混合作为PEEK-gCNT上浆剂制备了CF/PEEK复合 材料,层间剪切强度达到了103.4 MPa,发挥了优异的 界面增强效果。图7是PEEK-CNT, PEEK-aCNT和 PEEK-gCNT 三种上浆剂的制备示意图,CNT的存在形式 依次为CNT、酸化CNT(CNT-COOH)和CNT-gPEEK, 其中 PEEK-gCNT 上浆剂具有更强的耐溶剂性能。 Zhou等^[39]制备了一种磺化聚醚醚酮(SPEEK)/羧基化 碳纳米管(MWCNTS)上浆剂, SPEEK磺化度为 16.67%, MWCNTS含量为0.5%, 上浆剂提高了纤维 和 PEEK 树脂的相容性, 应用后 CF/PEEK 复合材料 的层间剪切强度提高了84.2%。虽然热塑性树脂与 CF的结合相比于热固性树脂更困难,但依靠有效的 CF表面改性和树脂改性方法以及开发专用热塑性上 浆剂可以推动高性能CF增强热塑性复合材料的开发, 是纤维增强树脂基复合材料方面一个重大的进展。

4 应用进展



改性 CF 和改性树脂基体经过界面结构设计制备

Fig. 7 Preparation and formation of different PEEK sizing agents^[38]

为结构功能一体化复合材料,具有轻质、高比强度和 高比模量的性能优势,在航空航天、风电叶片以及新 能源汽车等领域具有广阔的应用前景等。

1990年,波音公司便采用碳纤维预浸料用于波音 777的主机身结构^[40]。目前,CFRP在波音787上已应 用到机身、主翼、尾翼和襟翼,而波音767主要用于襟 翼,CFRP质量比从3%提高到50%,波音787的质量 显著减轻,并节省了20%~22%的燃油。空客A350 也主要使用CFRP,质量达到53%。私人飞机和直升 机的CFRP的使用量已达到70%~80%。CFRP在飞 机上的应用从副翼、翼片和方向舵等开始,随着复合 材料力学性能的研发进步,能够应用于机身、垂直尾 翼和机翼等主要结构,并逐渐取代轻质金属合金。 CFRP除作为结构材料外,其导电性能也被设计用于 防雷涂层。Langot等^[41]研究了不同方阻的无纺布镀 镍CF在飞机防雷击保护测试中的表现,并与膨胀铜 箔进行对比,结果表明无纺布镀镍CF具有与膨胀铜 箔相似的防雷击性能,但是材质更轻。CFRP的应用 需要关注树脂基体的改性研究。低成本大丝束CF复 合材料的超薄化是促进CFRP产业化的一个趋势,超 薄预浸料具有厚度小、设计好、屈曲角小等优点,能够 延迟基体开裂和分层。但是,常用的环氧树脂并不能 满足这一要求。Zhang等^[42]研究了CNT增强环氧树 脂对超薄CFRP的影响,当CNT含量在0.2%时,环 氧树脂的抗压强度、抗弯强度、抗弯模量和抗拉强度 最高,由此制备得到的复合材料的抗拉强度、层间剪 切强度和抗压强度均有显著提高,在航空航天领域具 有潜在的应用前景。

随着风电产业的发展,为降本增效,风电叶片逐 渐大型化。大型风电叶片可以增大年发电量,同时可 以减少风电机组占用土地面积和安装等成本,有利于 降低用电成本。目前风机叶片长度向160m发展^[43]。 大型化的风机叶片对材料的强度、模量、密度和耐疲 劳性等性能提出了更高的要求,无碱玻纤/织物的模 量约为40 GPa以上,而纯CF织物、预浸料和拉挤板的 模量提高到了120 GPa以上,传统玻璃纤维的强度和 模量已经不能满足需求,轻质高强的CF展现出比玻 纤更大的优势和必要性。国外风电叶片基本都转向 CF技术路线,50~120m叶片大部分都采用CF,国内 CF主要应用于海上百米级风电叶片。风电叶片材料 的优化进程主要是材料质量、性能和成本的优化过 程。随着 CF 原丝和碳丝成本的降低, CF 在风电叶片 领域的应用占比会大量提升。风电叶片的增强材料 主要用于主梁和叶片根部,一般选用连续纤维作为增 强材料,热固性树脂来黏结和支撑增强材料,其中热 固性树脂主要选用环氧树脂。现今风电叶片主要使 用CF拉挤板,因为拉挤碳板相较于预浸料和织物而 言,缺陷少,纤维含量更高,从而性能更高,且能够连 续成型,易于自动化,质量稳定,适合大批量生产^[44]。 拉挤工艺用树脂基体的要求为黏度低、适用期长和固 化收缩小,长叶片用环氧树脂还要求具有优良的弯曲 强度和结构性能^[45]。拉挤工艺用的CF使用前必须经 过表面处理,增大树脂的浸渍性,未来研发的方向是 开发专用的风电拉挤用CF及适配的改性树脂。

新能源汽车的质量问题是影响汽车续航里程的 关键问题。汽车质量每降低10%,续航里程约提高 5.5%^[46-47]。将轻质高强的CF复合材料作为新能源汽 车承重件,不仅可以大幅减轻汽车的质量,也增强了 汽车的强度、减震特性和耐疲劳使用性能,达到了降 低能耗和增加续航的目的。目前CFRP已经应用于车 门、引擎盖和行李箱盖等车身覆盖件;车身、顶盖、座 椅和底盘等车身结构件;轮毂、制动盘和内外饰材料 等^[48]。CFRP用于新能源汽车的车身,将其代替钢铁 等金属材料,质量可以减轻40%~60%^[49]。英国的减 重实验表明CFRP制作的车身质量为172 kg,相比钢 制车身的368 kg,减重约50%^[49]。车用CF复合材料 主要应用大丝束CF,成型工艺有湿法模压和快速成型 工艺等,具体包括预浸料压缩成型、模压成型、高压树 脂传递模塑和注塑成型等^[50]。目前常用的是CF增强 环氧树脂复合材料,成型过程中大丝束CF与树脂的 结合性提升是关键,可以选用机械打磨和上浆处理 CF、改性环氧树脂使其适配成型工艺等组合改性方法 以提高界面结合强度。

5 结束语

本文针对CF复合材料制备时存在CF表面惰性 和力学性能转化率低等问题,设计出与热固性或热塑 性树脂相匹配的界面改性方法,主要包括氧化法、化 学接枝和涂层法的CF表面处理技术以及树脂改性方 法,对于CFRP的力学性能调控和终端产业链的应用 具有重要意义。全文从CF、树脂、复合材料构建和最 终的应用情况四个方面逐级对CFRP从材料到应用进 行了评述和分析,围绕此研究内容,后续可从以下方 面改进:

(1)优化针对高强或高模等具有不同表面形态CF 的特定表面改性技术。氧化法是工业化程度较高的 方法,其中阳极氧化法通过多样的电解液在较温和的 条件下可以获得不同表面活性的改性CF,效果显著并 已进入产业化应用。涂层法中上浆处理能够增强CF 表面活性而不损伤纤维,适合工业化生产。化学接枝 法的设计灵活性高、效率高,但进行工业化生产时稳 定性不易控制。不同种类CF的表面形态不同,未来 工业化改性方法可以选用氧化法和非氧化法相结合 的复合改性法。

(2)开发针对不同树脂的改性方法,研发不同类 别及应用场景下的CF市售上浆剂。热固性树脂的模 量、表面基团、固化性能等以及热塑性树脂的表面活 性等需要改性来提高其与CF的界面结合性。除环氧 上浆剂外,热塑性上浆剂的需求增加且CF回收利用 问题逐渐突出。特定应用的上浆剂亟需市场化,如耐 高温上浆剂、拉挤碳板专用上浆剂等。热塑性上浆剂 的普及会促进CF增强热塑性树脂的大面积使用,有 益于实现复合材料的回收利用。

(3)加强复合材料界面增强理论和界面表征技术 研究。随着科学仪器的发展,可以应用更直观的界面 表征手段来获取界面层数据,同时界面模拟等模拟技 术应用增多,可以预测界面改性效果,提供大数据库, 提高改性的准确性和有效性。

(4)制定碳纤维复合材料标准化体系。从CF单 丝参数到复合材料成型工艺参数、各领域需要的制品 尺寸规格和性能范围趋向标准化。标准化体系的建 立可以降低CF材料生产商的制备成本,生产通用型 碳纤维复合材料制品用于专用领域,可实现提质增 效,扩大CFRP的应用比例。

参考文献

- [1] VALOROSI F, DE MEO E, BLANCO-VARELA T, et al. Graphene and related materials in hierarchical fiber composites: production techniques and key industrial benefits [J]. Composites Science and Technology, 2020, 185: 107848.
- [2] 徐樑华,王宇.国产高性能聚丙烯腈基碳纤维技术特点及发展趋势[J].科技导报,2018,36(19):43-51.
 XULH, WANGY. Technical characteristics and development

trend of polyacrylonitrile-based high performance carbon fiber in China [J]. Science & Technology Review, 2018, 36 (19) : 43-51.

- [3] FORINTOS N, CZIGANY T. Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: electrical properties of the reinforcing carbon fibers-a short review [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 162: 331-343.
- [4] 徐樑华,李克健.高性能碳纤维及其复合材料在绿色能源建设及 节能减排中的重要作用[J].新材料产业,2010(3):35-38.
 XULH,LIKJ. The role of high performance carbon fiber and its composite materials in green energy construction and energy conservation and emission reduction[J]. Advanced Materials Industry, 2010(3):35-38.
- [5] 赵华坤,于涛,程泽非,等.纤维增强热固性树脂基复合材料成

型过程数值模拟研究进展 [J]. 材料工程, 2024, 52(5): 46-56. ZHAO H K, YU T, CHENG Z F, et al. Research progress in numerical simulation of fiber reinforced thermosetting resin matrix composites molding process [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52 (5): 46-56.

- [6] SHIRVANIMOGHADDAM K, HAMIM S U, AKBARI M K, et al. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: fabrication processes and properties [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 92: 70-96.
- [7] ALDOSARI S M, KHAN M, RAHATEKAR S. Manufacturing carbon fibres from pitch and polyethylene blend precursors: a review [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9 (4): 7786-7806.
- [8] 李书乡,马全胜,张顺.中国高性能碳纤维产业的创新发展
 [J].科技导报,2018,36(19):73-80.
 LISX, MAQS, ZHANGS. Development of high performance carbon fiber industry in China [J]. Science & Technology Review, 2018, 36(19):73-80.
- [9] 包建文, 钟翔屿, 张代军, 等.国产高强中模碳纤维及其增强高 韧性树脂基复合材料研究进展[J].材料工程, 2020, 48(8): 33-48.

BAO J W, ZHONG X Y, ZHANG D J, et al. Progress in high strength intermediate modulus carbon fiber and its high toughness resin matrix composites in China [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(8): 33-48.

- [10] 支建海, 钱鑫, 张永刚, 等. 国产碳纤维增强树脂基复合材料的 界面结合性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2018, 41(4): 14-17.
 ZHI J H, QIAN X, ZHANG Y G, et al. Study on interfacial bonding strength of China-made carbon fiber reinforced resin matrix composites [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2018, 41 (4): 14-17.
- [11] WU Q, DENG H, LI Y, et al. Synergistic interfacial effects of sizing agent containing gradient curing agent and pre-heating treated carbon fibers [J]. Composites Science and Technology, 2024, 247: 110415.
- [12] 杨小平,隋刚.碳纤维复合材料在新能源产业中的应用进展
 [J].新材料产业,2012(2):20-24.
 YANG X P, SUI G. Progress in the application of carbon fiber composites in new energy industry [J]. Advanced Materials Industry, 2012(2):20-24.
- [13] ZHENG H, ZHANG W, LI B, et al. Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: a review[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 233: 109639.
- [14] 李超,颜春,王翔,等.连续碳纤维增强环氧树脂基复合材料增 韧改性的研究进展[J].塑料科技,2016,44(4):100-105.
 LIC,YANC,WANGX, et al. Research progress in toughening modification of continuous carbon fiber reinforced epoxy resin composites [J]. Plastics Science and Technology, 2016,44(4): 100-105.
- [15] 宋来福,杨彩云.复合材料界面理论及石英纤维表面处理与改性方法研究进展[J].纺织科学与工程学报,2018,35(1): 171-176.

SONG L F, YANG C Y. Research progress of composite inter-

- [16] LI B, QIAN S, SUN C, et al. Mechanical properties and wear resistance of CF/epoxy resin composites with *in-situ* grown SiC nanowires on carbon fibers [J]. Composite Interfaces, 2023, 30 (9): 923-939.
- [17] WANG H, JIN K, TAO J. Improving the interfacial shear strength of carbon fibre and epoxy *via* mechanical interlocking effect [J]. Composites Science and Technology, 2020, 200:108423.
- [18] 刘建昆,游利锋,周丽.碳纤维增强树脂基复合材料的界面研究[J].轻工科技,2018,34(7):104-105.
 LIUJK,YOULF,ZHOUL. Study on the interface of carbon fiber reinforced resin matrix composites [J]. Light Industry Science and Technology, 2018, 34(7):104-105.
- [19] SHARMA M, GAO S, MÄDER E, et al. Carbon fiber surfaces and composite interphases [J]. Composites Science and Technology, 2014, 102: 35-50.
- [20] YAO S S, JIN F L, RHEE K Y, et al. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: a review [J]. Composites Part B:Engineering, 2018, 142: 241-250.
- [21] 彭公秋,杨进军,曹正华,等.碳纤维增强树脂基复合材料的界面[J].材料导报,2011,25(4):1-4.
 PENG G Q, YANG J J, CAO Z H, et al. The interface of carbon fiber reinforced resin matrix composite [J]. Materials Reports, 2011, 25(4):1-4.
- [22] KRUPPKE I, SCHEFFLER C, SIMON F, et al. Surface treatment of carbon fibers by oxy-fluorination [J]. Materials, 2019, 12(4): 565.
- [23] KIM S Y, BAEK S J, YOUN J R. New hybrid method for simultaneous improvement of tensile and impact properties of carbon fiber reinforced composites [J]. Carbon, 2011, 49 (15) : 5329-5338.
- [24] LAKSHMINARAYANAN P V, TOGHIANI H, PITTMAN C U. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers [J]. Carbon, 2004, 42: 2433-2442.
- [25] BAUER M, BERATZ S, RUHLAND K, et al. Anodic oxidation of carbon fibers in alkaline and acidic electrolyte: quantification of surface functional groups by gas-phase derivatization [J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144947.
- [26] LIN J, XU P, WANG L, et al. Multi-scale interphase construction of self-assembly naphthalenediimide/multi-wall carbon nanotube and enhanced interfacial properties of high-modulus carbon fiber composites [J]. Composites Science and Technology, 2019, 184: 107855.
- [27] SHI L, SONG G, LI P, et al. Enhancing interfacial performance of epoxy resin composites *via in-situ* nucleophilic addition polymerization modification of carbon fibers with hyperbranched polyimidazole [J]. Composites Science and Technology, 2021, 201: 108522.
- [28] YAN H, HU D, DAI Y, et al. Self-assembly of carbon nanomaterials onto carbon fiber to improve the interfacial properties of epoxy composites [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 161: 44-49.

- [29] FENG P, JIA J, PENG S, et al. Transcrystalline growth of PLLA on carbon fiber grafted with nano-SiO₂ towards boosting interfacial bonding in bone scaffold [J]. Biomaterials Research, 2022, 26(1): 2.
- [30] LIU Y, ZHAO X, ZHANG C, et al. A hydrophilic lignin-based carbon fiber sizing agent assembled with CNTs towards strengthening epoxy resin [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476:146624.
- [31] WU D, YAO Z, SUN X, et al. Mussel-tailored carbon fiber/ carbon nanotubes interface for elevated interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132449.
- [32] JIN F L, LI X, PARK S J. Synthesis and application of epoxy resins: a review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29: 1-11.
- [33] 陈杰,马春柳,刘邦,等.热固性树脂及其固化剂的研究进展
 [J].塑料科技,2019,47(2):95-101.
 CHEN J, MA C L, LIU B, et al. Research progress of thermosetting resins and their curing agents[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(2):95-101.
- [34] XU P, YU Y, LIU D, et al. Enhanced interfacial and mechanical properties of high-modulus carbon fiber composites: establishing modulus intermediate layer between fiber and matrix based on tailored-modulus epoxy [J]. Composites Science and Technology, 2018, 163: 26-33.
- [35] YANG Q, LIX, SHIL, et al. The thermal characteristics of epoxy resin: design and predict by using molecular simulation method [J]. Polymer, 2013, 54(23): 6447-6454.
- [36] 尹翔宇,朱波,刘洪正,等.碳纤维增强热塑性树脂基复合材料的研究现状[J]. 高科技纤维与应用,2011,36(6):42-44.
 YIN X Y,ZHU B,LIU H Z, et al. Advance of the research in carbon fiber reinforced thermoplastic resin matrix composite[J].
 Hi-Tech Fiber & Application, 2011, 36(6): 42-44.
- [37] YAN C, ZHU Y, LIU D, et al. Improving interfacial adhesion and mechanical properties of carbon fiber reinforced polyamide 6 composites with environment-friendly water-based sizing agent [J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 258: 110675.
- [38] WANG S, WANG T, ZHANG S, et al. Enhancing fibermatrix interface in carbon fiber/poly ether ether ketone (CF/ PEEK) composites by carbon nanotube reinforcement of crystalline PEEK sizing [J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 251: 110470.
- [39] ZHOU N, JIA J, ZHAO S, et al. Interfacial enhancement of CF/PEEK composites by coating sulfonated PEEK sizing agent[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 37:102652.
- [40] ZHANG J, LIN G, VAIDYA U, et al. Past, present and future prospective of global carbon fibre composite developments and applications [J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 250: 110463.
- [41] LANGOT J, GOURCEROL E, SERBESCU A, et al. Performance of painted and non-painted non-woven nickel-coated carbon fibers for lightning strike protection of composite aircraft [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023,

175: 107772.

- [42] ZHANG C, LING Y, ZHANG X, et al. Ultra-thin carbon fiber reinforced carbon nanotubes modified epoxy composites with superior mechanical and electrical properties for the aerospace field [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 163: 107197.
- [43] 李成良,杨超,倪爱清,等.复合材料在大型风电叶片上的应用 与发展[J].复合材料学报,2023,40(3):1274-1284.
 LICL,YANGC,NIAQ, et al. Application and development of composite materials in large-scale wind turbine blade [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023,40(3):1274-1284.
- [44] 徐强,张曦月,黄辉秀,等.风电叶片用拉挤板应用现状及发展 趋势[J].复合材料科学与工程,2024(6):123-128.
 XU Q,ZHANG X Y,HUANG H X, et al. Application status and development trend of pultruded plates for wind turbine blades
 [J]. Composites Science and Engineering, 2024(6):123-128.
- [45] 陈平,刘胜平,王德中.环氧树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
 CHEN P, LIU S P, WANG D Z. Epoxy resin and its applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

[46] 段文,孔祥鑫.碳纤维复合材料在汽车轻量化领域中的应用进展[J].汽车零部件,2023(4):84-87.
DUAN W, KONG X X. Application progress of carbon fiber reinforced polymer in the field of automotive lightweighting[J]. Automobile Parts, 2023(4):84-87.

[47] 金启豪,陈娟,彭立明,等.碳纤维增强树脂基复合材料与铝/
 镁合金连接研究进展[J].材料工程,2022,50(1):15-24.
 JIN Q H,CHEN J,PENG L M, et al. Research progress in

joining of carbon fiber reinforced polymer composites and aluminum/magnesium alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(1): 15-24.

[48] 李春晓.碳纤维及其复合材料在汽车领域的应用[J].新材料 产业,2019(1):5-7.

LICX. Application of carbon fiber and its composites in the automotive industry [J]. Advanced Materials Industry, 2019(1): 5-7.

- [49] 李家丽.碳纤维复合材料在新能源汽车中的运用[J].当代化 工研究,2022(13):49-51.
 LIJL. Application of carbon fiber composite materials in new energy vehicles[J]. Modern Chemical Research, 2022(13):49-51.
 [50] 杨广林,张启青,史宾,等.碳纤维复合材料在汽车上的应用及
- 成型工艺进展 [J]. 塑料工业, 2023, 51(11): 27-33. YANG G L, ZHANG Q Q, SHI B, et al. Application and molding procedure progress of carbon fiber reinforced polymer materials in automotive parts [J]. China Plastics Industry, 2023, 51 (11): 27-33.

基金项目:中国石油集团基础性前瞻性科技专项(2023ZZ11);中国石油 天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(2020E-2801(GF)) 收稿日期:2024-05-21;修订日期:2024-06-19

通讯作者:卢晓英(1979—),女,正高级工程师,博士,研究方向为聚烯 烃结构性能研究、聚烯烃新产品开发、复合材料开发、检测评价技术开 发及标准化研究工作,联系地址:北京市昌平区昆仑路7号院石油化工 研究院(102206),E-mail:luxiaoying@petrochina.com.cn

(本文责编:齐 新)

第 52 卷	第9期	材料工程	Vol. 52	No. 9
2024 年 9 月	第 82-93 页	Journal of Materials Engineering	Sept. 2024	pp. 82-93

引用格式:左锦荣,梅碧舟,张松,等. 空心轴塑性成形技术应用进展及发展趋势[J]. 材料工程,2024,52(9):82-93. ZUO Jinrong, MEI Bizhou, ZHANG Song, et al. Advancements and development trends in plastic forming technologies of hollow shafts[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):82-93.

空心轴塑性成形技术应用进展 及发展趋势

Advancements and development trends in plastic forming technologies of hollow shafts

左锦荣^{1,2,3*},梅碧舟³,张 松^{1,3,4},徐海洁^{1,2},束学道², 杨 晨²,张庆东²,韦静新⁵ (1天津大学机械工程学院,天津 300354;2 宁波大学 机械工程与力学学院,浙江宁波 315211;3 浙江易锻精密 机械有限公司,浙江宁波315700;4宁波工程学院, 浙江宁波 315211;5宁波大学 科学技术学院, 浙江宁波 315212) ZUO Jinrong^{1,2,3*}, MEI Bizhou³, ZHANG Song^{1,3,4}, XU Haijie^{1,2}, SHU Xuedao², YANG Chen², ZHANG Qingdong², WEI Jingxin⁵ (1 School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300354, China; 2 Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 3 Zhejiang Yiduan Precision Machinery Co., Ltd., Ningbo 315700, Zhejiang, China; 4 Ningbo Institute of Engineering, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 5 College of Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315212, Zhejiang, China)

摘要:空心轴作为工业制造的核心组件之一,其高效、高精度成形对确保产品性能和提升生产效率至关重要。然而,传统 自由锻和模锻在成形空心轴时存在材料利用率不高、成形精度不足及生产效率有限等问题,严重制约了空心轴的发展和 应用。本文回顾了空心轴制造领域最新研究进展,剖析了当前存在的技术难题,并展望了新兴的成形技术及数字化、智 能化技术在空心轴制造中的应用前景。总结了旋锻、挤压铸造、楔横轧和三辊斜轧等技术在提升空心轴制造效率与成形 精度方面的应用和优势。旋锻通过旋转和锻造材料,有效提高材料利用率和产品性能;挤压铸造以高压将液态金属挤压 入模具成形,实现了空心轴高精度成形和尺寸一致性;楔横轧通过模具带动坯料进行反向回转运动,金属同时发生径向 压缩和轴向延伸变形,最终形成所需的阶梯轴类零件,提高了尺寸精度和生产效率;三辊斜轧技术则通过优化加载机制 实现了局部加载下轴向高效连续塑性成形。未来,随着制造业向数字化和智能化方向发展,空心轴制造技术有望迎来更 大的发展和突破。

关键词:空心轴;锻造;楔横轧;三辊斜轧;挤压铸造

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000728

中图分类号: TG316; TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0082-12

Abstract: As a core component in the industrial sector, the efficient and high-precision forming of hollow shafts is crucial for ensuring product performance and improving production efficiency. However, traditional open die forging and closed die forging methods face significant challenges, such as low material utilization, insufficient forming precision, and limited production efficiency. These issues severely restrict the development and application of hollow shafts. This paper reviews the latest research advancements in hollow shaft manufacturing, analyzes the current technical challenges, and explores the prospects of

emerging forming technologies as well as the application of digital and intelligent technologies in this field. The paper summarizes the applications and advantages of various technologies, including rotary forging, squeeze casting, wedge cross rolling, and three-roll skew rolling, in enhancing the manufacturing efficiency and forming precision of hollow shafts. Rotary forging, by rotating and forging the material, effectively improves material utilization and product performance. Squeeze casting achieves high precision and consistency by pressing liquid metal into molds under high pressure. Wedge cross rolling drives the billet through the mold for reverse rotation, causing radial compression and axial elongation deformation of the metal, ultimately forming the desired stepped shaft parts, thereby improving dimensional accuracy and production efficiency. Three-roll skew rolling through localized loading. With the manufacturing industry moving towards digitalization and intelligence, hollow shaft manufacturing technology is expected to achieve significant advancements and breakthroughs in the future.

Key words: hollow shaft; forging; cross wedge rolling; three-roll skew rolling; squeeze casting

随着现代工程技术,特别是机械和交通工程的持续发展,空心轴凭借独特的物理和力学特性逐渐崭露头角,成为技术研究和实际应用的焦点^[1-3]。空心轴显 著减轻了自身质量,降低了旋转系统的转动惯量,同 时增强了动态稳定性,减少了运行过程中的振动和不 平衡。在汽车、航空、航天及海洋工程等关键技术领 域,对于更为高效、经济、高性能的空心轴制造技术领 需求日益增加,这也推动了相关制造技术不断研发与 完善。然而,现行的空心轴制造技术仍面临众多挑 战。例如,基于实心轴的传统切削加工方法,其工艺 复杂度高、成本昂贵,且会导致金属流线中断和大量 材料的浪费^[4]。在这种背景下,研究者和工业界都在 努力探索更为高效、环保且经济的成形方式。

国际上,主要采用了先成形阶梯状外轴再进行内 孔深加工的方法。奥地利的GFM公司和德国的 DANA公司在这方面取得了有深厚的技术积累^[5]。但 大多集中在锻压成形的阶梯外形和深孔加工技术,且 存在一定技术垄断。我国则还在应对技术壁垒、成本 控制及环境保护等方面面临多重挑战。由于我国在 航空航天、轨道交通、海洋工程以及新能源汽车等领 域的迅速发展,推动了金属空心轴部件的需求增 长^[6-8]。中车集团^[9]、太原重工^[10]以及太原科技大学^[11] 等在空心轴的制造技术研究上取得了显著的成果。 另外,新技术如旋锻工艺、挤压铸造工艺、楔横轧工艺 以及变辊距三辊穿孔/斜轧一体成形工艺等也得到了 研究。

本文回顾了空心轴的制造方法、国内外研究现状,以及空心轴先进塑性成形技术。其中,详细综述 了如挤压铸造、楔横轧以及三辊斜轧等技术,分析了 其成形原理、优势与挑战。最后,对技术的未来发展 提出了展望,为空心轴制造技术的进一步研究和应用 提供参考和指导。

1 空心轴特征及成形难点

轴是机械工程的基础组件之一,对于旋转机械系 统中力和运动的传递具有至关重要的作用,尤其在传 递扭矩和承载旋转部件方面。轴可以分为实心轴和 空心轴两种。实心轴具有均质结构,适用于对强度和 刚度要求较高的应用;空心轴则通过减轻自身质量和 优化结构设计,提高了动态稳定性和振动抑制能力, 常见于需要减少旋转惯量和节约材料的场合。在现 代汽车工业中,随着对车辆轻量化需求的增强,空心 轴与实心轴相比具有许多不可忽视的优势[1,12]。空心 轴由于其内部的空腔结构,其自身质量明显减轻,同 时保持了良好的比强度和比刚度。空心结构提供了 更低的转动惯量,因此其临界旋转速度可提高约 20%,并且进一步增强了轴的动态稳定性并提高了其 谐振频率[13]。这些特性使得空心轴在汽车半轴、传动 轴等关键旋转部件中的应用逐渐增多,为轻量化设计 带来明显效益,能有效减轻整车质量,进而提高驾驶 稳定性和燃油经济性。空心轴的设计在交通运输车 辆中越来越受欢迎,不仅因为其轻便的特点,还因为 便于损伤检测。与实心轴相比,空心轴的中空结构为 内部检测提供了方便的通道。当需要进行损伤或磨 损检查时,工程师可以使用特定的检测工具,例如超 声波检测器或内窥镜,直接进入轴心进行检测[14]。这 种设计使得对内部的微小损伤、裂纹或腐蚀的早期发 现和诊断变得更为简单和直接。

然而,目前广泛应用的空心轴制造技术多数是基 于实心轴的后续切削加工,过程复杂,需要多道工序 才能完成,增加了制造时间和工艺成本。通过切削加 工形成的空心轴,其金属流线会被打断,这可能降低 轴的力学性能和耐久性。此外,由于是在实心轴基础 上进行的切削加工,会产生大量的金属切屑,这不仅 浪费了材料,还对环境产生影响。因此,研发高效、低 成本、高性能的空心轴制造技术成为研究的焦点。

2 国外空心轴锻造成形研究进展

国际学者和企业早期研究金属空心轴加工,大多 采用先成形阶梯状外轴再进行内孔深加工方法。阶 梯轴外形成形阶段,主要应用自由锻和模锻^[15-17]。自 由锻,又称为开放模锻造,主要是在没有精确模具约 束的情况下对坯料施加压力,使材料自由流动形成近 似的轴形状(图1(a-1),(a-2)^[1,18])。这种方法适用于 生产大型或非标准轴,制作灵活,但往往需要额外的 机械加工来达到最终的精度。尽管自由锻成形工艺 简单,但其成形椭圆度、轴线偏移和内部质量控制存 在不足,单边余量达10~15 mm,导致材料利用率仅 为58%~65%,且自由锻成形后的轴需要进一步机加 工来调整,包括形状修正、尺寸精度调整及表面处理

等,这些步骤增加了后续加工成本和时间投入。相 反,模锻使用特定设计的模具,使铝合金坏料精确成 形所需的阶梯轴形状(图1(b-1),(b-2)^[1,18]),能够提 供高度尺寸精度和良好的表面质量,但初次投入模具 成本较高。因此,模锻更适用于大批量生产。对比自 由锻与模锻两种成形工艺,可以看出模锻在成形精 度、效率和材料利用率方面都有显著优势。奥地利 GFM 公司开发的模锻机^[15]显著提高了成形精度和生 产效率,其创新的工艺控制能够实现精确成形,材料 利用率提升至65%~73%,优化了尺寸精度和表面质 量。阶梯状外形通常通过锻压成形获得,而内孔则通 过深加工成形。目前,内孔加工主要依赖深孔钻削技 术^[19]。但当内孔深度(L)与孔径(D)的比值L/D≥10 时,切削工具振动成为问题,导致内孔尺寸偏差,进而 增加废品率。日本冶金股份有限公司在20世纪70年 代开发了内排屑钻削法,减小到6mm的最小深孔加 工直径^[20]。



图 1 自由锻(a)、模锻(b)成形过程示意图(1)及成形设备和原理(2)^[1,18] Fig. 1 Schematic diagrams of forming processes(1), and equipment and mechanism(2)^[1,18] of open die forging(a) and closed die forging(b)

Domblesky 等^[21]针对精模锻成形技术进行了研究,建立了大口径管件的精确径向锻造模型,并深入研究了工艺参数对锻造组织演变的影响,从而为轴件制造技术的进步提供了理论基础。锻造产品内部的

残余应力会对材料的稳定性、抗变形性、制品的精度 和疲劳寿命造成直接影响。因此,为了确保产品的长 期稳定运行,监测锻件的残余应力变得尤为关键。为 此,Jang等^[22]基于非线性有限元方法,针对合金钢结 合库仑摩擦定律构建了三维理论模型,深入研究了空 心轴径向锻造过程中残余应力的变化规律,并与现有 的实验数据进行对比后发现空心轴锻件外表面以残 余拉应力为主,其最大值出现在锻件后部。但该规律 的普适性尚未得到验证,且锻件内部应力状态缺乏 研究。

锻造工艺虽然在国际上目前是制造空心轴类件 的主流手段,但是不乏有其他创新研究使用新的方法 来成形空心轴,比如德国DANA公司^[23]采用分段锻造 后摩擦焊接的工艺,成功制造了多阶梯的空心轴;Sukhorukov等^[24-26]利用局部加载法对耐热合金轴进行冷 轧成形;Romanenko等^[27]研发了火车轴粗坯制造方 法,超过了标准抗冲击强度。Taherizadeh等^[28]研究发 现,相较于实心轴,空心轴显示出更均匀的微观组织 和性能。国际上的研究主要集中在锻压成形的阶梯 外形和深孔加工工艺,同时也对材料和性能进行了研 究。然而奥地利的GFM公司和德国的SMS等公司几 乎垄断了全球精锻机市场,并且对精密锻造成形领域 形成相关技术壁垒,成为我国的卡脖子难题。

3 国内空心轴锻造制造技术现状

我国在航空航天、轨道交通、海洋工程及新能源 汽车等关键领域的迅速崛起,促进了金属空心轴部件 的发展。在锻压成形空心轴零件领域,中车集团的李 立峰等^[29-30]基于铁路货车空心车轴的两次锻压技术, 改善了锻造生产的工艺流程、关键设备选型和平面布 置;陈玲等^[31]发现EA4T车轴坯经锻造成形后表面频 繁出现裂纹,严重影响车轴生产进度,经分析后发现, 在裂纹侧边存在氧化烧损缺陷,缺陷周边存在脱碳现 象和高温氧化质点,通过调整压下量及送进量配合, 防止车轴坯表面折叠可有效消除毛坯车轴表面开裂。 太原重工梁晓捷等^[10,32]针对传统锻造成形42CrMo合 金空心轴在低温下韧性差的问题,提出了一种短周 期、低能耗的三阶段淬火方法,成功降低了生产成本 并提高了生产效率,同时也对节能环保做出贡献。

太原科技大学李永堂团队^[33-34]通过将实测的50 钢高温应力-应变数据和热物性参数引入DEFORM-3D软件,建立了圆弧砧快速锻造列车车轴的有限元模型,并分析了圆弧砧结构尺寸对快锻车轴成形质量的 影响规律,为优化锻造工艺提供了科学依据和理论 指导。

这些学术研究成果不仅丰富了空心轴成形技术 领域的知识体系,也为我国相关行业的高效制造和技 术创新提供新的启示。当前国外在全球精锻机市场 上技术的垄断和封锁对我国精锻轴类件工艺控制参 数带来了挑战,导致其在生产过程中过于依赖经验和 反复试错。在这样的背景下,国内学者们积极展开对 空心轴加工方法和成形原理的创新研究,努力应对国 外技术垄断的挑战。

4 旋锻工艺成形空心轴

旋锻工艺相较于传统精模锻加工可以灵活成形 各种异型孔,通过在热态或冷态下对金属材料施加轴 向与径向复合变形,结合旋转和压缩,高效成形所需 零件形状和尺寸(图2(a)^[35]),特别适用于制造复杂轴 状零件。旋锻的过程中,是否采用芯棒对成形方式产 生显著影响。带芯棒的旋锻使用一个内部芯棒来支 撑材料,确保内孔的形状和精度,同时防止内部的变 形或坍塌,适用于需要精确内孔尺寸和良好表面质 量的空心轴。而不带芯棒的方式则是通过外部压力



图 2 空心轴旋锻成形 (a)成形原理图^[35];(b)空心轴旋锻成形示意图^[36];(c)旋锻设备图^[37] Fig. 2 Hollow shaft formed by rotary swaging (a)forming mechanism^[35];(b)sketch of hollow shaft formed by rotary swaging^[36];(c)rotary swaging equipment^[37] 直接旋锻形成空心轴,该方法虽然简化了工艺流程, 但内孔的准确性和均匀性不足(图2(b)^[36]),主要用于 对内部质量要求不太高或后续处理可以进行矫正的 产品。

旋锻通过对金属坯料的旋转与锤击,实现对空心 轴的逐步塑性成形。相比传统切削,旋锻工艺极大地 减少了材料浪费和废料产生^[37],因此在提高材料利用 率与生产效率方面取得了显著成效(图2(a),(b)^[35-36])。 而与模锻相比,旋锻在成形速度、设备投资和能耗方 面更具优越性(图2(c)^[37])。由于旋锻的连续逐步成 形的特点,空心轴具有更均匀的微观组织和优异的力 学性能^[38],同时,其独特的成形方式也使得在某些复 杂的几何形状上,旋锻比模锻更具有生产灵活性和应 变控制能力。按不同结构,旋锻模具分为平模、小圆 弧和大圆弧模具,平模具结构简单但需要分段进行锻 打,小圆弧曲率模具在重复的啃料过程中导致外圆质 量较差,大圆弧曲率模具与坯料能很好贴合但是锻造 面积过小。

Sanjari等^[39-40]指出,旋锻成形材料的应变不均匀 主要发生在坯料内部,这与显微硬度实验验证的结论 相吻合。而Rong等[41-42]观察到,零件表面的粗糙度与 轴向送进速度正相关,但当速度降至一定水平时,锻 件的表面粗糙度则趋于稳定。Lim 等^[43]专注于管状坏 料的旋锻特性,分析了坯料直径的减少和进给速度对 成形质量的影响,发现当进给速度达到2.0 mm/r时, 锻件的壁厚会增大,从而改善其表面的粗糙度。无论 是采用数值仿真技术探讨旋转锻造的过程,还是通过 传统方法探索旋锻的机制、规律及其产品性能,通过 旋锻技术成形的空心轴已在多方面得到深入研究,积 累了丰富的研究数据。张琦团队^[38,44-45]研究了精密旋 锻成形空心轴工艺。基于所构建的镍基高温合金 GH4169本构模型,采用有限元方法进行模具设计分 析。结果表明,空心轴尺寸精度良好,平均应变 0.47,内外表面应变差58.21%,保持较高的旋锻渗 透力,且产生的压缩残余应力可以保证轴的力学性 能。通过旋锻工艺不仅精确成形了空心轴,同时有效 细化晶粒,增加亚晶数量,改善合金组织并提高力学 性能。

虽然相比自由锻和模锻,旋锻工艺成形空心轴质 量得到一定的提升,但是由于旋锻是一个连续的变形 过程,空心轴的尺寸和形状精确性很难得到保证,尤 其在大规模生产中,且与其他锻造方法相比,旋锻工 艺需要更复杂的设备和更高的操作技巧且生产效率 不高。如前文提到的,应变不均匀的区域常常集中在 坯料内部,这可能会导致部分区域的组织和性能缺 陷。随着旋锻工艺和设备的发展,这些问题未来将逐 渐得到解决。

5 挤压铸造工艺成形空心轴

挤压铸造又称之为液态模锻,其原理是将金属坯料在特定温度下加热至半固态状态,将其挤压进模具中,脱模顶出形成所需的空心轴类件。这一过程不仅确保了金属液体在冷却阶段具有高的过冷度和速度,还有效消除了铸件中的气孔和缩松缺陷。同时,该工艺有助于生成细微的晶粒结构,并在受压状态下增强铸件的结构紧密度。这种方法结合了压铸和锻造的特点,被视为一种高效的金属加工技术。在挤压铸造工艺的发展过程中,国内外学者对铝合金挤压铸造工艺(比压^[46-47]、浇注温度^[48-49]、模具温度^[50]和保压时间^[51]等)进行了研究,并取得了一定的研究成果。

Fan等^[52-53]在挤压铸造工艺中采用了梯度预热模 具和高落差浇铸方法。梯度预热模具可控制金属坯 料的温度,保持理想的半固态状态,有利于细化平均 枝晶间距。高落差浇铸方法则采用较大的铸注高度 差,以较高速度将半固态金属注入模具,有助于形成 均匀细晶组织,并减少气孔和缺陷的产生。但是挤压 铸造成形空心轴也存在一定的不足:使用梯度预热模 具和高落差浇铸方法需要精确的温度和压力控制,增 加了制造的复杂性;铸造时需要特殊的设备和模具, 增加了生产的初始投资成本;且并不是所有金属都能 用于挤压铸造,尤其是在半固态条件下;生产速度可 能较慢,特别是在需要精细控制的情况下。优化温度 和挤压速度、选择合适的模具、实施后续热处理、使用 高效润滑剂以及结合在线监测技术,可为提高产品质 量和生产效率提供有力的保障。

6 楔横轧工艺成形空心轴

楔横轧是一种连续的局部塑性成形方法,材料使 用率高、生产速度快、产品质量高(如金属的纤维结构 保持连续)。轧坯被置于具有楔形凸部的模具之间。 当模具同向旋转时,材料则反向旋转。在模具的楔形 凸起的推动下,材料径向压缩并轴向伸展,从而形成 特定形态的轴类零件。与传统的切削工艺相比,更加 节能、节省资源,且生产成本更低。楔横轧还可以优 化材料的微观结构,从而增强空心轴的整体强度和抗 磨损能力。

与实心轴相比,空心轴在楔横轧过程中的旋转条 件更为复杂。在轧制过程中,恶劣的旋转环境可能导 致打滑、压扁或断裂等问题。因此,深入探讨空心轴 在楔横轧中的旋转条件显得尤为重要,有助于确保轧 件的正常旋转,提升轧制的稳定性和成品质量。空心 件在楔横轧中的旋转条件公式如下^[54]:

$$\tan\alpha \cdot \tan\beta \leq \frac{md\mu^2}{\pi d_{k}\left(1+\frac{d}{D}\right)n} \cdot \frac{\ln^2\left(\frac{R_{of}}{R_{o}}\right)}{\ln^2\left(\frac{R_{of}-R_{tf}}{R_{o}-R_{t}}\right)} \quad (1)$$

式中:α代表成形角;β是展宽角;m表示轧辊数量;μ则

表示轧件与模具之间的摩擦因数; R。为空心轴轧制过 程中未变形区域的半径; R_{of} 为未变形区域的内孔半 径; R_t 为轧制变形区域的半径; R_{tf} 为轧制变形区域内 孔的半径; d_k, d和D分别代表轧件的滚动直径、轧件 直径和模具直径; n为楔形系数, 与轧制过程中楔形模 具接触的位置相关。如图3所示^[54], 在 CD 区域为1, 在 A'C 区域为 x₁/s, 在 DB 区域为 x₂/s, 其中 x₁为 A'到 所求位置之间的距离, x₂ 为 B 点到所求位置之间的距 离, s 为轧件的瞬时宽展量。



图 3 空心件楔横轧接触面示意图^[54]

Fig. 3 Schematic diagrams of contact surface of hollow shaft formed by cross wedge rolling^[54]

从旋转条件公式可以看出,减小成形角将使楔横 轧空心轴更易于咬入。降低展宽角优化了空心轴的 轧制旋转状态,但这也意味着模具的长度会增加。摩 擦因数是影响旋转条件的关键因素。因此为确保空 心轧件的稳定旋转,可以在模具楔的侧面添加划痕或 点状增加摩擦。

与实心轴不同,楔横轧空心轴在轧制时的刚度显 著降低。导致在成形过程中容易遭遇压扁和稳定性 不足的问题,从而影响空心轴的准确尺寸,并可能进 一步导致压扁失败。对于空心轴的压扁失稳,有相应 的失稳条件公式进行描述^[55]:

$$\frac{t_0^2}{R_0} = \frac{\frac{1}{\pi} P_r \left(1 - \frac{\pi}{2}\right) - P_{\theta} \left(\frac{1}{\pi} - 1\right)}{0.69 \frac{1}{\sqrt{3}} \sigma_s}$$
(2)

式中:t₀代表空心初坯的起始壁厚;R₀表示空心初坯的 平均半径;P_r和P₀分别表示轧件受到的径向力和切向 力;o_s表示材料的屈服强度。根据式(2)的分析,当展 宽角、成形角和断面收缩率增大时,空心轴在楔横轧 中更易出现压扁失稳。空心初坯的外径与壁厚之 间的比值对这种失稳有着显著的影响。若该比值 小于5,压扁失稳的风险相对较低,但当比值超过7,失 稳的风险显著增加。因此,为减少失稳风险,除了选 择合适的工艺参数,还需注意空心初坯的相对壁厚, 相对壁厚越大,失稳的可能性越小。

北京科技大学的胡正寰院士团队^[56-57]和本团 队^[58-59]研究了楔横轧工艺在空心轴成形领域的应用。 通过模具上内楔和外楔的协同作用,实现了"等内径/ 变内径"的空心轴成形(图4(a))。在楔横轧多楔同步 轧制高速列车空心车轴方面进行了系统研究,详细阐 述了带芯棒(图4(b))和不带芯棒(图4(c))复杂成形 工艺的机理和变形特征,并提出了轧辊设计原则和优 化方法,深入阐明了空心车轴楔横轧成形中的力学行 为与形性协同控制机理。

楔横轧技术在成形空心轴方面展现出巨大的潜能,但其在实际应用中仍面临诸多问题。端部凹心的产生主要是由于轧制过程中材料流动不均匀导致,不仅影响了产品的外观,还降低其力学性能。与此同时,过大的轧制力可能导致整个轧制过程的不稳定,而多种多样的模具设计增加了生产的复杂性和成本。为克服端部凹心问题,可以通过调整轧制参数、优化模具设计或预设补偿机制来确保材料在轧制过程中的均匀流动。同时,研究和应用新的材料和制造技术能够进一步降低轧制力,提高工艺的稳定性和效率。





7 变辊距三辊穿孔/斜轧一体成形工艺

斜轧是一种连续金属塑性加工方法,其中轧辊与 工件进给方向有一定角度。当工件通过斜置的轧辊 时,轧辊对其施加压力,从而造成材料的塑性变形。 与传统的轧制相比,斜轧的主要特点是轧辊与工件之 间的相对滑动较少,从而减少了摩擦并提高了生产效 率。该技术以其高效的穿孔效率、灵活的生产特性以 及可穿长坯的优势脱颖而出,特别适用于制备等截面 的无缝钢管。太原科技大学团队^[60-62]在对三辊斜轧穿 孔机的研究中发现变形区金属处于三向压应力状态, 从而在成形过程中避免了中心破裂的产生。然而该 设备和工艺仅用于等截面的无缝钢管成形,对于变截 面的空心轴件无法精确成形。

基于传统三辊斜轧工艺,变辊距三辊斜轧是一种 进一步开发的技术,可以实现连续的加工,均匀压力 分布有助于减少成品中的内部应力,能够轧制出各种 不同断面形状的阶梯轴并在一定程度上减少凹心。 采用三个同向旋转的轧辊,驱动棒料旋转,实现局部 加载,使得轧件在径向和轴向上发生塑性变形,从而 实现高效的连续成形穿孔/轧制过程。与传统的楔横 轧相比,新型三辊斜轧成形技术最大的优势在于局部 加载,减缓应力集中,降低轧制力,优化成形过程,减 少能量消耗,同时也延长了设备使用寿命。此外,新 型三辊斜轧技术在设备空间利用方面也有突破。完 成轧制部分轧件置于设备之外,节约了制造空间,提 供了更多处理轧件的可能性和灵活性。这种设计适 应不同直径轴的无模具成形,满足多样化需求,为工 艺流程的优化带来新的可能性。

新型三辊穿孔/斜轧连续成形过程中的加工运 动可分为周向旋转、轴向进给和变截面成形。这三 个部分的协调运动是实现高效连续成形的基础。通 过三个轧辊的同向旋转,坯料得以实现周向旋转,保 证了成形过程的均匀性与稳定性。每个轧辊的送进 角度α使得坯料获得周向速度的同时,通过摩擦力 进行轴向运动,与传统三辊斜轧有重要区别。径向 调整速度与轴向变形速度的协调成为决定轧件质量 的关键。合理协调与控制加载路径,新型三辊穿孔/ 斜轧连续成形工艺能够实现高效、精确的空心轴 成形。

Pater团队^[63-64]和本团队组合作^[65-66]对三辊斜轧技 术在长轴类件制备方面进行了探索,基于空间啮合理 论和平衡条件,建立了穿孔斜轧复合成形的力学模 型,以描述各辊系在轧制过程中产生的径向力、轴向 力、切向力和摩擦力,并推导出空心轴穿轧的咬入条 件。根据旋转条件,建立了各辊系作用区的稳定轧制 条件,确立了轴向和切向滑移系数,阐明变辊距斜轧 径向调整速度和轴向变形速度与轧件关键特征质量 之间的关系。此外,还建立了微张力轧制状态下轴向 牵引和变形速度之间的匹配关系。在三辊斜轧轴稳 定轧制阶段,轧制速度n,与辊速n,的关系可表示为^[67]:

$$n_{\rm b} = \frac{\rho_{\rm max}}{r} n_{\rm r} \eta_{\rm y} \cos\beta \tag{3}$$

式中:ρ_{max}为轧辊最大半径;r_a为轧件变形区出口型面 半径;η_y为轧件变形区内任一点沿轧件切向的滑移系 数;β是进给角。轴向滑移系数η_x一般取现有设备的 测量值或经验值,取值范围为0.5~1.3。沿轧制方向 的轧件导程 Z₁和节距 Z_p可表示为^[67]:

$$Z_{\rm L} = 2\pi r_{\rm a} \frac{\eta_x}{\eta_y} \tan\beta \tag{4}$$

$$Z_{\rm P} = \frac{2\pi r_{\rm a}}{3} \frac{\eta_x}{\eta_y} \tan\beta \tag{5}$$

分析式(3)~(5),当 ρ_{max} , r_{α} , n_{r} 和 β 不变时,增加切 向滑移系数可以提高轧制速度,但会延长轧制时间并 增加变形区的重复轧制次数。增加轴向滑移系数可 以缩短轧制时间并减少重复轧制次数,从而影响轧机 的产量和轧件的成形质量。

新型三辊斜轧成形技术相比于传统成形工艺有 诸多优势如局部加载、减少能量消耗、增加设备使用 寿命以及空间利用率的提升,但也存在工艺控制复杂 等问题。三辊斜轧成形中的周向旋转、轴向进给和变

截面成形的协调是关键,若协调不当可能会影响到成 形质量。特别是径向调整速度与轴向变形速度的协 调变得尤为重要。虽然实验室在这一领域的研究已 经取得了显著进展,但在将研究成果转化为具体应用 以及实现大规模生产的过程中,仍需攻克诸多技术细 节上的难题,进一步完善和优化整个流程。

8 总结与展望

空心轴类件制造技术涵盖了多个方向,如自由锻 模锻、旋锻、挤压铸造、楔横轧到变辊距三辊穿孔/斜 轧一体成形等工艺,每种工艺都在不同程度上为空心 轴的制造提供了有效的解决方案,推动空心轴类件制 造技术的不断创新与发展,各工艺具体的成形原理及 优缺点见表1^[1,23,36,44,68-72]。

表1 空心轴不同成形工艺应用

Forming method	Forming mechanism	Applicable type of alloys	Advantage	Disadvantage	Material utilization rate	Ref
Machining	Removing material from raw material or a blank using tools such as cutting and grinding	All metals and most non-metals	High precision, wide applicability, suitable for complex shapes and small features	High material loss, potentially high cost, relatively lower production efficiency	40%-60%	[68]
Forging	Using pressure to plastically deform materials, improving microstructure and performance	Most metals and alloys	High strength, excellent microstructure, capable of manufacturing complex components	Time-consuming, costly, shape limitations	50%-75%	[69]
Spin forging	Plastic forming by rotating the workpiece and applying radial forging pressure	Most metals and alloys	Uniform microstructure, high strength, suitable for complex axisymmetric components	High equipment and operational skill requirements, may require subsequent precision machining	50%-80%	[38,44]
Extrusion casting	Pressure is used to squeeze liquid metal into a mold cavity, forming components	Aluminum,zinc, copper,and other alloys	Fast, high production efficiency, suitable for mass production	Materials must have good fluidity, may have porosity	70%-95%	[23,70]
Cross wedge rolling	Using two counter-rotating rolls, material is stretched and processed in the gap between the rolls	Metals and alloys such as iron, aluminum, titanium, <i>etc</i>	High efficiency, suitable for long shaft-like parts, uniform microstructure	High equipment requirements , limited by raw material shape	70%-85%	[71]
Three-roll skew rolling	Three-roll skew rolling achieves complex deformation by arranging three rollers in a skewed and staggered manner	Metals and alloys such as iron, aluminum, titanium, <i>etc</i>	Capable of manufacturing shaft-like components with different cross- sections, simple equipment	Limitations on the diameter of shaft-like components, requiring multiple machining adjustments	75%-95%	[1,72]

ation of different forming processes for hollow shafts

然而,空心轴类件制造技术的发展仍然面临一些 挑战。同时,随着科技的不断进步和产业的不断发 展,空心轴类件制造技术的发展趋势也将不断调整和 更新:

(1) 通过如旋锻工艺、楔横轧工艺等尖端的成形 技术,材料的利用率得以大幅提升。然而,针对空心 轴现有的近净成形技术在实际生产中存在精度不足 等问题且设备与模具所需的高昂成本及技术难度使 得小型企业难以跟进。但是在当前全球对资源的日 益珍视以及对环保的高度重视的背景下,随着设备成 本的降低,预期此类高效且环保的成形方式将更为广 泛地被采纳和推广。

(2)随着现代制造业技术的飞速发展,智能制造 已经成为行业的标配,前文中三辊穿孔/斜轧机已经 进行计算机数控技术升级(CNC)。如何将智能制造 技术与传统制造工艺相结合,确保生产效率和质量仍 是关键,与国外技术相比,国内制造业在这方面仍有 所滞后。为了提升制造业的竞争力,政府已经启动了 "智能制造 2025"计划,鼓励企业进行数字化改造,预 期在不远的未来,更多基于人工智能的优化算法、在 线品质监测系统以及先进的故障诊断技术将走入空 心轴制造的生产线。

(3)对空心轴的性能要求日渐提高如强度、刚度、 耐磨损性和抗冲击能力等。但如何在不牺牲成本的 前提下通过材料设计达到这些要求,仍是个巨大的挑 战,且目前国内很多研究仍停留在实验室层面,难以 实现工业化生产,预期未来的研究会更倾向于新型合 金设计和热处理工艺,提高空心轴的综合性能。

(4)如文中所述,当前空心轴成形技术仍面临诸 多技术瓶颈,尤其在工艺整合与革新上,多种先进成 形技术之间的整合存在困难,单一工艺很难满足所有 需求。亟须开展跨学科的研究,探索多种成形技术的 有机融合,例如,深化如楔横轧、三辊斜轧等多种技术 的有效融合,旨在塑造一个更加优越且经济的成形 策略。

(5)当前,国外对部分核心技术进行了严格的封锁和垄断,这为我国的技术发展带来了不小压力的同时也为国内提供了挑战与机遇。预期在未来,国内研发将更加倾向于精锻装备和工艺的原创技术研发和 创新,以期打破技术屏障,实现自主技术的跃升与产 业的进一步升级。

综合考虑,空心轴成形技术的演进与革新涉及材料、工艺、设备以及控制等多个维度。随着科技的不断进步和市场的深入挖掘,可以预见,空心轴成形技术将迈向一个更为辉煌的时代。

参考文献

[1] SHU X D, ZHANG S, SHU C, et al. Research and prospect of flexible forming theory and technology of hollow shaft by three-roll skew rolling[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2022, 123(3/4): 689-707.

- [2] CAO X, WANG B, ZHOU J, et al. Application of unified constitutive model of 34CrNiMo6 alloy steel and microstructure simulation for flexible skew rolling hollow shafts[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 76: 598-610.
- [3] YU Z, PENG W F, ZHANG X, et al. Evolution of microstructure of aluminum alloy hollow shaft in cross wedge rolling without mandrel[J]. Journal of Central South University, 2022, 29(3): 807-820.
- [4] NATARAJAN Y, MURUGESAN P K, MOHAN M, et al. Abrasive water jet machining process: a state of art of review [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 49: 271-322.
- [5] HUANG J, SLATER C D, MANDRAL A, et al. A dynamic model for simulation of hot radial forging process[J]. Procedia Engineering, 2017, 207: 478-483.
- [6] COSTA L L, BRITO A M G, ROSIAK A, et al. Microstructure evolution of 42CrMo4 during hot forging process of hollow shafts for wind turbines[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 106: 511-517.
- [7] ALAA M. Examination of the dynamic behaviour of the composite hollow shafts subject to unbalance[J]. International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research, 2021, 10 (10) : 572-576.
- [8] TOFIL A, TOMCZAK J, BULZAK T, et al. A rotary compression process for producing hollow gear shafts [J]. Materials, 2020, 13(24): 5718.
- [9] 蔡鹏飞.空心轴橡胶关节外壁折弯工艺分析及工装优化设计[J]. 技术与市场,2020,27(5):25-26.
 CAI P F. Analysis of the bending process and optimization design of the tooling for the outer wall of hollow shaft rubber joints [J]. Technology and Market, 2020,27(5): 25-26.
- [10] 宋国旺,王旭颖,牛玉温,等.大型核电汽轮机用Cr-Ni-Mo-V钢中间轴制造工艺研究[J].大型铸锻件,2023,3(4):32-35.
 SONGGW, WANGXY,NIUYW, et al. Research on manufacturing process of intermediate shaft for large nuclear power steam turbine with Cr-Ni-Mo-V steel [J]. Large Castings and Forgings,2023,3(4):32-35.
- [11] 秦敏,李继光,房娃,等. 空心车轴径向锻造工艺的模拟研究[J]. 太原科技大学学报,2008(5):373-376.
 QIN M, LI J G, FANG W, et al. Simulation study on radial forging process of hollow axle [J]. Journal of Taiyuan University of Science and Technology, 2008(5): 373-376.
- [12] LIN L, WANG B, SHEN J, et al. Producing hollow shafts in a new horizontal mill by novel flat-knifing cross-wedge rolling with single guide[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2021, 118: 2685-2700.
- [13] DHARMADHIKARI S R, MAHAKALKAR S G, GIRI J P, et al. Design and analysis of composite drive shaft using ANSYS and genetic algorithm-a critical review [J]. Int J Mod Eng Res, 2013, 3(1): 490-496.
- [14] GUPTA M, KHAN M A, BUTOLA R, et al. Advances in applications of non-destructive testing (NDT): a review [J]. Advances in Materials and Processing Technologies, 2022, 8(2): 2286-2307.

- [15] ZHOU X, LIU X, XING J. Forging penetration efficiency of steel H13 stepped shaft radial forging with GFM forging machine
 [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University (Science), 2012, 17: 315-318.
- [16] DARKI S, RASKATOV E Y. Analysis of the hot radial forging process according to the finite element method [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 110: 1061-1070.
- LIU X R, ZHOU X D. The forging penetration efficiency of C45 steel steeped shaft radial forging with GFM forging machine [J]. Advanced Materials Research, 2011, 154: 593-596.
- [18] SHU X D, YE C Q, WANG J T, et al. Analysis and prospect of precision plastic forming technologies for production of highspeed-train hollow axles[J]. Metals, 2023, 13(1): 145.
- [19] KOČIŠKO M, POLLÁK M, GROZAV S D, et al. Influence of coolant properties and chip former geometry on tool life in deep drilling[J]. Applied Sciences, 2023, 13(14): 8360.
- [20] 张晓东,韩策. 航空复杂壳体零件深孔加工技术研究[J]. 航空 制造技术,2017(15):50-57.
 ZHANG X D, HAN C. Research on deep hole machining technology for aerospace complex shell parts [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017(15): 50-57.
- [21] DOMBLESKY J P, SHIVPURI R, PAINTER B. Application of the finite-element method to the radial forging of large diameter tubes[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1995, 49 (1/2): 57-74.
- [22] JANG D Y, LIOU J H. Study of stress development in axisymmetric products processed by radial forging using a 3-D nonlinear finite-element method[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 74(13):74-82.
- [23] ZHANG Q D, ZUO J R, XIE C Y, et al. Simulation of microstructure evolution during extrusion of large depth-to-diameter ratio variable cross-section hollow shafts of 6061 aluminum alloy [J]. Metalurgija, 2024, 63(2): 229-232.
- [24] SUKHORUKOV R Y, SIDOROV A A, ALIMOV A I, et al. Mathematical and physical modeling of the rolling process of tapered shafts for aviation purposes [J]. Advanced Materials &. Technologies, 2016(1): 9-16.
- [25] SUKHORUKOV R Y, SIDOROV A A, ALIMOV A I, et al. Physical and numerical modeling of the process of rolling off of a tapered shaft of aviation purpose[J]. Journal of Machinery Manufacture and Reliability, 2016, 45: 538-545.
- [26] SUKHORUKOV R Y. Simulation of technology for the production of axisymmetric parts for gas turbine engines made of heat resistant alloys by means of reeling under superplastic conditions
 [J]. Journal of Machinery Manufacture and Reliability, 2020, 49: 150-158.
- [27] ROMANENKO V P, STEPANOV P P, KRISKOVICH S M. Production of hollow railroad axles by screw piercing and radial forging[J]. Metallurgist, 2018, 61: 873-877.
- [28] TAHERIZADEH A, NAJAFIZADEH A, SHATERI R, et al. Comparison of mechanical and metallurgical properties of hollow and solid forged products [J]. Journal of Materials Processing

Technology, 2006, 178(1/3): 181-187.

- [29] LIN L, WANG B, ZHOU J, et al. Manufacturing large shafts by a novel flexible skew rolling process [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2022, 118: 2833-2851.
- [30] 李立峰, 蔺昊, 王正军, 等. 浅谈铁路货车车轴锻造生产线选择
 [J]. 中国新技术新产品,2019(6): 57-58.
 LILF, LINH, WANG Z J, et al Discussion on the selection of forging production line for railway freight car axles [J]. China New Technology and Products, 2019(6): 57-58.
- [31] 陈玲,马跃. EA4T车轴坯锻后表面开裂机理研究[J]. 铁道机 车与动车,2020(4):34-37.
 CHEN L, MA Y. Research on surface cracking mechanism of EA4T axle blank after forging [J]. Railway Locomotive and High Speed Train, 2020(4):34-37.
- [32] 张根红,梁晓捷,粟柏玉.16MnT轴钢锻件生产工艺研究[J]. 锻造与冲压,2023,5(4):58-61.
 ZHANG G H, LIANG X J, LI B Y. Research on production process of 16MnT shaft steel forgings [J]. Forging & Metal forming,2023,5(4):58-61.
- [33] 杜诗文,孙瑞环,李永堂.圆弧砧结构尺寸对列车车轴成形质量 影响[J].塑性工程学报,2015,22(6):26-31.
 DUSW, SUNRH, LIYT. The influence of arc anvil structure size on the forming quality of train axles [J]. Journal of Plastic Engineering, 2015,22(6): 26-31.
- [34] 秦芳诚,齐会萍,李永堂,等. 铝合金环形零件形/性一体化制造 技术[J]. 材料导报,2021,35(9):9049-9058.
 QINFC, QIHP, LIYT, et al. Integrated manufacturing technology for shape/property of aluminum alloy circular parts [J]. Materials Reports, 2021,35(9): 9049-9058.
- [35] 周昆凤.基于Forge的汽车空心转向轴旋锻成形数值模拟及工 艺参数优化[D].重庆:重庆理工大学,2023.
 ZHOUKF. Numerical simulation and process parameter optimization of rotary forging forming for hollow steering shaft of automobiles based on Forge[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology,2023.
- [36] 李栋材.轿车空心轴无芯棒旋锻进给参数变化仿真研究[D]. 上海:上海理工大学,2019.

LI D C. Simulation study on the change of feed parameters in coreless rotary forging of car hollow shaft[D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2019.

- [37] MAO Q, LIU Y, ZHAO Y. A review on mechanical properties and microstructure of ultrafine grained metals and alloys processed by rotary swaging[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 896: 163122.
- [38] TIAN T, CAO M, XU H, et al. Processing and microstructure analysis on the precision rotary swaging of inner-stepped aeroengine shaft[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2022, 122(7/8): 3199-3216.
- [39] SANJARI M, KARIMI TAHERI A, MOVAHEDI M R. An optimization method for radial forging process using ANN and Taguchi method [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2009, 40(7/8): 776-784.

- [40] SANJARI M, SAIDI P, KARIMI TAHERI A, et al. Determination of strain field and heterogeneity in radial forging of tube using finite element method and microhardness test [J]. Materials & Design, 2012, 38:147-153.
- [41] RONG L, NIE Z R, ZUO T Y. FEA modeling of effect of axial feeding velocity on strain field of rotary swaging process of pure magnesium [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(5):1015-1020.
- [42] RONG L, NIE Z R, ZUO T Y. 3D finite element modeling of cogging-down rotary swaging of pure magnesium square billetrevealing the effect of high-frequency pulse stroking[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 464(1/2):28-37.
- [43] LIM S J, CHOI H J, LEE C H. Forming characteristics of tubular product through the rotary swaging process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(1): 283-288.
- [44] 张琦,母东,靳凯强,等.旋转锻造成形技术研究现状[J].锻压 技术,2015,40(1):1-6.
 ZHANG Q, MU D, JIN K Q, et al Research status of rotary forging forming technology [J]. Forging and Stamping Technol-
- ogy, 2015,40(1):1-6. [45] 王聚存,田天泰,张以升,等.航空发动机用薄壁细长轴旋锻校 形工艺研究[J].塑性工程学报,2020,27(11):91-96. WANG J C, TIAN T T, ZHANG Y S, et al. Research on the forming process of thin-walled slender shafts for aircraft engines by rotary forging [J]. Journal of Plasticity Engineering, 2020,27 (11):91-96.
- [46] GETHIN D T, LEWIS R W, TADAYON M R. Finite element approach for modelling metel flow and pressured solidification in the squeeze casting process [J]. Int J Numer Meth Eng, 1992, 35(4):46-53.
- [47] GOKHALE A M, PATEL G R. Quantitative fractographic analysis of variability in tensile ductility of a squeeze cast A1-Si-Mg base alloy[J]. Materials Characterization, 2005, 54:13-20.
- [48] YUE T M. Squeeze casting of high-strength aluminium wrought alloy AA7010[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 66:179-185.
- [49] SKOLIANOS S M, KIOURTSIDIS G, XATZIFOTIOU T. Effect of applied pressure on the microstructure and mechanical properties of squeeze-cast aluminum AA6061 alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 23(1) :17-24.
- [50] SUKUMARAN K, RAVIKUMAR K K, PILLAI S G K, et al. Studies on squeeze casting of Al 2124 alloy and 2124-10% SiC_p metal matrix composite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 490(1/2): 235-241.
- [51] 杨艳玲,彭立明,丁文江.浅谈挤压铸造中的工艺参数[J].铸造 工程,2009,33(5):29-32.
 YANG Y L, PENG L L, DING W J. Brief discussion on process parameters in squeeze casting [J]. Foundry Engineering, 2009, 33(5):29-32.
- [52] FAN C H, ZHU Y B. Effects of specific pressure and the dual refiner on microstructure of the squeeze-cast 2024 aluminum alloy drive hollow shaft[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 487: 153-156.

- [53] WU Q, FAN C H, YAN H, et al. Deformation microstructures and texture evolution of the Mg-Zn-Mn alloy with high strain rate rolling [J]. Journal of Materials Research, 2023, 38 (2) : 404-415.
- [54] 梁继才,任广升,白志彬,等.空心件楔横轧旋转条件的研究[J]. 吉林工业大学学报,1993,23(3):100-105.
 LIANG J C, REN G S, BAI Z B, et al. Research on the rotating conditions of hollow parts during wedge cross rolling [J].
 Journal of Jilin University of Technology,1993, 23(3):100-105.
- [55] 梁继才,任广升,白志斌,等. 空心件楔横轧压扁失稳分析[J]. 吉林工业大学学报,1996,26(1):42-47.
 LIANG J C, REN G S, BAI Z B, et al. Analysis of the instability of hollow parts during cross wedge rolling and flattening [J]. Journal of Jilin University of Technology, 1996, 26(1): 42-47.
- [56] LI J, LI Z, WANG B, et al. Investigation on the formation of central damage in cross wedge rolling of GH4169 alloy[J]. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2023, 23(3): 204.
- [57] LI J, CHU W, FENG P, et al. Numerical and experimental research on shafts with elliptical sections formed by cross wedge rolling[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2023, 127(5): 2969-2978.
- [58] HAN S T, SHU X D, SHU C. Study on near-net forming technology for stepped shaft by cross-wedge rolling based on variable cone angle billets[J]. Materials, 2018, 11(8):1278.
- [59] 张孝. 楔横轧铝合金空心轴成形工艺研究[D]. 宁波:宁波大学,2020.

ZHANG X. Research on the forming process of aluminum alloy hollow shaft by cross wedge rolling [D]. Ningbo: Ningbo University, 2020.

- [60] CHEN C, CHEN J, SHUANG Y H, et al. Short-flow rolling process and heat treatment of seamless titanium alloy tube [J]. Metals, 2023, 13(3): 527.
- [61] DING X, KUAI Y, LI T, et al. Enhanced mechanical properties of magnesium alloy seamless tube by three-roll rotary piercing with severe plastic deformation [J]. Materials Letters, 2022, 313: 131655.
- [62] LI C, SHUANG Y H, CHEN J, et al. Research on the impact of mandrels in titanium tubes during tube continuous rolling [J]. Materials Research Express, 2023, 10(8): 086512.
- [63] PATER Z, TOMCZAK J, BULZAK T, et al. Numerical and experimental study on forming preforms in a CNC skew rolling mill[J]. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2022, 22 (1): 54.
- [64] PATER Z, BULZAK T, TOMCZAK J. Problems of forming stepped axles and shafts in a 3-roller skew rolling mill[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5):10434-10446.
- [65] 叶博海,東学道,夏迎香.航空薄壁管件三辊斜轧减径段壁厚变 化规律[J]. 宁波大学学报(理工版),2022,35(1):57-62.
 YE B H, SHU X D, XIA Y X. Wall thickness variation law of three roll cross rolling reducing section for aviation thin-walled pipe fittings [J]. Journal of Ningbo University (Science and Engineering Edition), 2022,35(1): 57-62.
- [66] 王路,孙宝寿,彭文飞,等. 钛合金棒材三辊斜轧的数值模拟研

究[J]. 热加工工艺,2015,44(1):116-119.

WANG L, SUN B S, PENG W F, et al. Numerical simulation study on three roll cross rolling of titanium alloy bars [J]. Hot Working Technology, 2015,44(1): 116-119.

- [67] 王廷溥,齐克敏.金属塑性加工学:轧制理论与工艺[M].3版. 北京:冶金工业出版社,2012.
 WANG T F, QI K M. Metal plasticity-rolling theory and technology[M]. 3rd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press,2012.
- [68] 徐冬梅. 浅谈提高机械加工材料利用率的途径[J]. 中国机械, 2013(7):196.
 XU D M. On the ways to improve the utilization rate of mechanical processing materials [J] Machine China, 2013 (7): 196.
- [69] 张运军.提高材料利用率降低锻件成本[J].锻压机械,1999 (5):43-44.

ZHANG Y J. Improving material utilization and reducing forging costs [J]. Forging Machinery, 1999(5): 43-44.

[70] 宋鑫,张会,周扬,等. 液态模锻技术的应用现状[J]. 铸造技术, 2012,33(6):715-717.

SONG X, ZHANG H, ZHOU Y, et al. The current application

status of liquid forging technology [J]. Foundry Technology, 2012, 33(6): 715-717.

[71] 束学道. 楔横轧多楔同步轧制理论与应用[M]. 北京:科学出版 社,2011.

SHU X D. Theory and application of multi wedge synchronous rolling in cross wedge rolling [M]. Beijing: Science Press, 2011.

[72] WANG J, SHU X, ZHANG S, et al. Research on microstructure evolution of the three-roll skew rolling hollow axle[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2022, 118: 837-847.

基金项目:国家自然科学基金(U23A20629,52205385);浙江省教育厅项目(Y202248852);宁波市重大科技攻关项目(2022Z055)

收稿日期:2023-11-02;修订日期:2024-06-13

通讯作者:左锦荣(1988—),男,助理研究员,博士,研究方向为合金成 分设计、塑性成形和热处理,联系地址:浙江省宁波市江北区风华路818 号宁波大学绣山工程楼(315211),E-mail:zuojinrong@nbu.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

引用格式:李崎顺,姚红蕊,王娜,等. 热障涂层与单晶高温合金互扩散控制方法研究进展[J]. 材料工程,2024,52(9):94-103. LI Qishun, YAO Hongrui, WANG Na, et al. Research progress in methods for inhibiting interdiffusion between single crystal superalloys and thermal barrier coatings[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):94-103.

热障涂层与单晶高温合金互扩散 控制方法研究进展

Research progress in methods for inhibiting interdiffusion between single crystal superalloys and thermal barrier coatings

> 李崎顺^{1,2},姚红蕊^{1*},王 娜¹,鲍泽斌²,朱圣龙²,王福会^{2,3} (1 沈阳化工大学 辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室,沈阳 110142; 2 中国科学院金属所 师昌绪先进材料研究中心,沈阳 110016; 3 东北大学 沈阳材料科学国家实验室,沈阳 110819) LI Qishun^{1,2},YAO Hongrui^{1*},WANG Na¹,BAO Zebin², ZHU Shenglong²,WANG Fuhui^{2,3} (1 Liaoning Provincial Key Laboratory of Synthesis and Preparation of Special Functional Materials,Shenyang University of Chemical Technology,Shenyang 110142,China;2 Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials,Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences,Shenyang 110016,China; 3 Shenyang National Laboratory for Materials Science, Northeastern University,Shenyang 110819,China)

摘要:目前,二代及更高级单晶涡轮叶片的表面服役温度已达到1050℃以上,因此涂层与基体间的元素互扩散十分严重。 互扩散不仅会消耗涂层中的有益元素,降低涂层服役寿命,而且会在单晶基体中形成二次反应区,严重损害单晶基体的 力学性能。扩散障和低互扩散性涂层是控制热障涂层与单晶基体间元素互扩散的有效方法。结合国内外最新研究进 展,本文首先对扩散障的设计原理、基本特性以及分类作简要介绍,并具体分析了金属扩散障、陶瓷扩散障和活性扩散障 存在的主要问题以及针对这些问题开展的相关研究工作;其次,对低互扩散性涂层在热障涂层领域中的应用与最新发展 动态进行综述,详细讨论了纳米晶涂层、相平衡涂层和γ′基涂层的高温防护性能和阻扩散机制。在此基础上,指出了扩 散障和低互扩散性涂层的未来发展方向。

关键词:单晶高温合金;热障涂层;互扩散;二次反应区;扩散障

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.001012

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0094-10

Abstract: Currently, the surface working temperature of second-generation or more advanced single crystal superalloy blade is above 1050 $^{\circ}$ C, resulting in serious interdiffusion between coating and substrate. The interdiffusion not only consumes the beneficial elements of the coating and then reduces its service life, but also leads to the formation of secondary reaction zone in the substrate, which will seriously damage the high-temperature mechanical performance of the single crystal superalloy. Preparing diffusion barriers and designing the low inter-diffusivity coatings are effective ways to control the interdiffusion between thermal barrier coatings and single crystal superalloy substrates. Firstly, based on the latest international and domestic research progresses, the design principles, characteristics and classification of diffusion barriers were introduced briefly, and then the main problems and related research studies of metal diffusion barriers, ceramic diffusion barriers and active diffusion barriers were analyzed. Secondly, the application

and latest progress of low inter-diffusivity coatings were reviewed, and the high-temperature protection properties and anti-diffusion mechanisms of nanocrystalline coatings, equilibrium coatings and γ' -based coatings were discussed in detail. Finally, the future development directions of different diffusion barriers and low inter-diffusivity coatings were pointed out.

Key words: single crystal superalloy; thermal barrier coating; interdiffusion; secondary reaction zone; diffusion barrier

单晶高温合金因具有较高的高温强度、优异的蠕 变和疲劳抗力以及良好的组织稳定性,被广泛应用于 制造航空发动机涡轮叶片。经过几十年的发展,单晶 高温合金的承温能力正以每代20~30℃的速率缓慢 提升,与此同时,商业化的先进燃气涡轮机的进口温 度已达到1600℃甚至更高,远超过单晶高温合金的初 熔温度(1280~1330℃)^[1-4]。因此,作为航空发动机关 键热端部件,单晶叶片工作温度的提升不仅依赖于单 晶高温合金的发展,更需要热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)技术的强力支撑。目前,国内外获得 实际工程应用的热障涂层一般选取 MCrAlY 或β-(Ni,Pt)Al涂层作为黏结层,通过铝元素的选择性氧 化在其表面生成具有保护作用的热生长氧化膜[5-9]。 然而,高铝含量的黏结层设计不可避免地造成其与 单晶基体间的元素浓度梯度,从而导致热障涂层在 服役时极易出现黏结层/单晶基体间的元素互扩散 (interdiffusion zone, IDZ)。互扩散不仅会加速消耗 涂层中的抗氧化性元素(Al,Cr),缩短涂层服役寿 命,而且会导致单晶基体中形成二次反应(secondary reaction zone, SRZ)和针状富 Re 拓扑密排相(topologically close-packed, TCP),显著降低单晶基体的 高温蠕变和疲劳寿命^[10-14]。日本学者 Sato 等^[14]研究 表明,传统黏结层均会导致单晶基体内析出针状 TCP,并且单晶高温合金代次越高,其力学性能下降 越明显,例如施加了β-(Ni,Pt)Al涂层的四代单晶基 体持久寿命下降幅度高达86%。因此,探索热障涂 层与单晶基体互扩散控制方法具有重要的科学意义 和应用价值。

为了有效抑制热障涂层与单晶基体间元素互扩 散,根据菲克定律:

$$J_{\rm Al} = -D_{\rm Al} \cdot \frac{\delta \mu_{\rm Al}}{\delta_r} \tag{1}$$

式中: J_{AI} 为铝元素扩散通量; D_{AI} 为热障涂层体系中铝 元素扩散系数; $\frac{\delta\mu_{AI}}{\delta_x}$ 为热障涂层体系中铝元素浓度梯 度,可以从以下两方面思考:(1)减小 D_{AI} ;(2) 减小 $\frac{\delta\mu_{AI}}{\delta_x}$ 。

因此,在热障涂层体系中加入Dal较小的扩散障

或采用低互扩散性涂层代替传统黏结层都可以有效 控制热障涂层与单晶基体间的元素互扩散行为。本 文结合国内外最新研究进展,综述了金属扩散障、陶 瓷扩散障和活性扩散障的特性及其在热障涂层体系 中的应用,并对纳米晶涂层、相平衡涂层和γ'基涂层 等低互扩散性涂层的防护性能和阻扩散机制进行了 详细讨论。最后,对热障涂层与单晶高温合金互扩散 控制方法的未来发展方向进行了展望。

1 扩散障

扩散障是指加在高温防护涂层与高温合金基体 间,能够抑制涂层-基体间元素互扩散行为的阻挡层。 考虑到热障涂层体系需要兼具高温力学性能和抗高 温腐蚀性能,故而能够得到广泛应用的扩散障必须具 备以下特点^[16-20]:(1)元素扩散速率低,即涂层和基体 中的元素在扩散障中的扩散系数足够低;(2)结合力 良好,即扩散障与涂层和基体间保持良好的界面结合 强度;(3)组织结构稳定,即扩散障在长期高温服役过 程中能够保持结构和相稳定;(4)成本合理,即扩散障 的制备工艺和原材料价格适中。目前,科研人员对扩 散障的研究主要集中在金属扩散障、陶瓷扩散障以及 活性扩散障。

1.1 金属扩散障

贵金属和难熔金属,如Ru^[21-22],Pt^[23-24],Re^[25]等, 具有良好的化学稳定性,是金属扩散障的首选材料, 一直备受研究者的关注。Bai等^[21]和Wang等^[22]以镍 基单晶高温合金为基体,采用电子束物理气相沉积法 制备NiAl和NiAlHf涂层,并在涂层和基体间电镀Ru 层作为扩散障。研究结果如图1所示^[22],在高温服役 期间,电镀Ru层的添加改变了NiAl涂层中Al的扩散 机理:Al原子的扩散分为空位扩散以及间隙扩散,Ru 空位通过与Al原子结合阻止间隙原子的生成,使得 空位扩散机制成为主要扩散机制。然而空位扩散速 率远低于间隙扩散速率,阻止了涂层中Al向基体内 扩散,减缓高温合金中γ-γ′相变,抑制TCP的析出和 SRZ的形成。Yang等^[23-24]采用电镀法在NiCoCrAlY 涂层和单晶高温合金间制备了厚度约为5μm的Pt 层。研究结果表明:Pt层的加入促使Al元素的上坡 扩散形成富Al区,延缓涂层的退化。1000℃循环氧 化500次后结果显示,镀Pt层能够起到扩散障的作 用,降低与Al元素同为γ′基元素的Ta的活性,有效 阻挡基体中Ta元素向外的扩散。同时镀Pt层还能抑 制基体中Mo,W,Ti等元素向涂层的扩散,提高氧化 膜的纯净度,提高NiCoCrAlY涂层的抗氧化性能; Liu等^[25]在第二代镍基单晶高温合金和(Ni,Pt)Al涂 层间电镀一层 Ni-Re 作为扩散障。研究结果表明: Ni-Re 扩散障有效抑制了涂层与基体间的元素互扩散,尤其是涂层中 Al元素向基体的内扩散,进而减少 了基体中 TCP 相含量和 SRZ 层厚度。此外,由于 Ni-Re 扩散障抑制了 Al元素的内扩散,使得(Ni,Pt) Al涂层由β相向γ′相的相转变减缓,相变应力的减 小降低了氧化膜的起伏程度,从而提升了涂层的抗 氧化性能。





考虑到贵金属或难熔金属对合金元素的阻挡作 用具有选择性并且自身在高温下易扩散或被氧化,很 难获得理想的阻扩散效果。近年来,采用多种贵/难 熔金属元素组合或合金化提高金属扩散障的稳定性, 进而提高其阻扩散性的方法被广泛研究^[26-27]。Narita 等^[26]在第三代镍基单晶高温合金 TMS-82 和β-NiAl 涂层间电镀一层σ-(Re,W,Cr,Ni)作为扩散障。研究 结果表明:在1150℃氧化100h后,σ-(Re,W,Cr,Ni) 扩散障的结构和成分变化很小,能够保持稳定并可以 有效抑制涂层与基体间的元素互扩散。Sumoyama 等^[27]在第四代镍基单晶高温合金 TMS-138 和β-NiAl 涂层间制备了不同成分的Re(W)-Cr-Ni扩散障,其中 Re(W)-high-Cr扩散障为σ-(Re, Cr, W, Ni)相, Re(W)low-Cr扩散障为 σ-(Re, Cr, W, Ni)和 δ-Re(Cr, W, Ni) 混合相。在1150℃氧化100h后,Re(W)-high-Cr扩 散障样品的基体中析出了大量针状相,而Re(W)low-Cr扩散障样品的基体为 y'相,并且扩散障的成分 几乎没有变化,富集于Re元素下方的W,Mo等元素 表明Re元素抑制了基体元素向涂层中的扩散,同时渗 A1时由于相变析出的富Cr元素层降低了涂层中A1元 素的扩散并提高了 Re元素的溶解度,即 Re(W)-low-Cr扩散障能够有效抑制涂层与基体间元素互扩散 行为。

多种贵/难熔金属元素组合或合金化金属扩散障的性能比单一金属扩散障有所提高,但是其在高温下

仍难以保持长期稳定性。同时,金属扩散障在服役期间存在与涂层或基体发生化学反应的风险,若是在界面处生成脆性相则会严重损害界面结合强度,进而降低热障涂层体系服役寿命。此外,采用贵金属或难熔金属制备扩散障的成本较高,这也是其没有得以广泛应用的原因之一。

1.2 陶瓷扩散障

相较于金属扩散障,陶瓷扩散障具有很强的结构 稳定性和较低的制备成本,能够有效阻止涂层与基体 间的元素互扩散。近几十年,国内外关于氮化物、氧 化物以及氮氧化物陶瓷扩散障的研究报道屡见 不鲜^[28-39]。

氮化物陶瓷扩散障具有明显的金属特性,一直是 扩散障领域的研究热点。早在20世纪80~90年代, Coad等^[28]和Lou等^[29]就对TiN扩散障进行了详细研 究,结果表明:相较于无扩散障涂层,TiN扩散障能够 降低FeCrAlY涂层中Al元素向基体的扩散量,具有一 定阻扩散作用,进而减小基体力学性能损伤。但其在 高温下极易分解或被氧化,并且Ti元素的外扩散还会 在涂层表面形成TiO₂,降低涂层的抗氧化性能。Zhu 等^[30]和Ren等^[31]分别探究了含AlN扩散障的Ni+ CrAlYSiHfN和Ni+CrAlYSiN涂层与K417基体间的 互扩散问题。研究结果表明:两种涂层体系中的扩散 障均为hcp-AlN,而hcp-AlN作为一种共价键半导体, 其点缺陷浓度比许多金属或离子晶体低几个数量级, 故而两种涂层体系中的 AIN 扩散障都能够有效抑制 涂层与基体间的元素互扩散。虽然氮化物扩散障具 有一定的阻扩散能力且界面结合强度良好,但其在高 温下易受氧化影响,发生化学反应损害涂层抗氧化性 能,故不是陶瓷扩散障的最佳选材,在单晶高温合金 体系中更是鲜有研究报道。

相较于氮化物,氧化物的高温稳定性较好,尤其 是具有密排六方晶格(hexagonal close-packed, HCP) 结构的α-Al₂O₃,其晶格中原子排列密集,缺陷数量少 且在高温下不发生相变,是一种较为理想的扩散障材 料。化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD) 是一种成本较低的制备α-Al₂O₃扩散障的方法,然而受 合金基体元素(Ni,Co)影响,使用该工艺制备α-Al₂O₃ 表面易出现晶须,从而降低扩散障的阻扩散性能。 Müller等^[32-34]报道了两种能够抑制单晶基体表面晶须 生长,从而制备出光滑α-Al₂O₃膜的方法:一是利用化 学气相沉积技术在单晶高温合金CMSX-4和NiCo-CrAlY涂层间先沉积一层TiN层,抑制氧化铝晶须生 长,然后再沉积α-Al₂O₃层(图2^[32])。研究结果表明:

1100 ℃退火10h后,无扩散障的样品中检测出Ti,Ta 等基体元素的外扩散,而沉积了TiN+α-Al₂O₃扩散障 的样品在1100 ℃退火100 h后也没有检测到基体元素 的外扩散,且在界面处与涂层中的Y元素发生反应, 生成有助于提高界面结合力的三元氧化物,说明 TiN+α-Al₂O₃扩散障能够有效抑制涂层与基体间的 元素互扩散。二是在较低温度下先预沉积γ-Al₂O₃过 渡层,然后在1323 K的高温下热处理使其转变为 α-Al₂O₃,从而抑制晶须生长。图3为采用CVD法预沉 积制备,而后通过退火处理得到的α-Al₂O₃扩散障形貌 图^[32]。如图 3(a)所示,该方法制备的α-Al₂O₃扩散障 表面平整,未出现氧化铝晶须,且在1373K退火100h 后扩散障结构完整,阻止了涂层中Al,Cr,Co等元素向 基体的扩散以及Ta元素向外扩散,进而阻止了由于元 素互扩散所导致的基体固溶相的破坏(图3(b)基体中 灰色网络)。然而,尽管第二种方法制备的α-Al₂O₃扩 散障的高温稳定性和阻扩散性良好,但是其在由γ相 向α相转变的过程中容易产生裂纹,并且扩散障与涂 层和基体的交互作用小,界面结合强度不理想。



图 2 CVD 法直接沉积 Al₂O₃扩散障(a)和先预沉积 TiN 再沉积 α-Al₂O₃扩散障(b)的表面形貌图^[32] Fig. 2 Surface morphologies of direct deposition of Al₂O₃ diffusion barrier by CVD method (a) and predeposition of TiN and then deposition of α-Al₂O₃ diffusion barrier (b)^[32]



图 3 CVD 法预沉积 γ -Al₂O₃后相转变得到的 α -Al₂O₃扩散障的表面形貌图(a) 及 MCrAlY + α -Al₂O₃涂层体系在 1373 K退火 100 h后的截面形貌图(b)^[32]

Fig. 3 Surface morphology of α -Al₂O₃ diffusion barrier obtained by phase transformation after CVD predeposition of γ -Al₂O₃ (a) and cross-sectional morphology of *M*CrAlY+ α -Al₂O₃ coating system after annealing at 1373 K for 100 h(b)^[32]

氮氧化物作为扩散障可以结合氧化物与氮化物的 优点,如Cr-O-N^[35],Al-O-N^[36-37],Cr-Al-O-N^[38]等,是 扩散障领域研究比较活跃的课题。Knotek等^[38]通过控 制氧气与氮气比例在镍基高温合金 SRR99基体上制 备出Cr-Al-O-N扩散障。在1100℃服役100h后,Cr-Al-O-N扩散障体系可以与涂层和基体形成扩散键 合,并在界面处生成具有良好阻扩散性的α-Al₂O₃。 在此基础上,Knotek首次提出了活性扩散障的概念。

1.3 活性扩散障

众所周知,高温稳定性是衡量扩散障阻扩散性能的重要指标。在高温下,很多扩散障会发生结构转变,如相转变、晶粒长大、界面反应以及扩散障分解等。通常情况下,扩散障的结构转变是不利的,但是若某种扩散障能够在短时间内完成转变,形成结构更稳定的阻扩散结构,则不会损害涂层体系寿命,该类扩散障即为活性扩散障。活性扩散障技术为扩散障阻扩散和结合强度二者不可兼得的问题提供了新的解决思路,近年来对活性扩散障的研究主要有 Cr₂O₃^[39]、NiCrO^[40]、氧化钇稳定的氧化 锆(yttria stabilized zirconia, YSZ)以及 ZrO₂^[41-42]等。

Cheng 等^[39]利用多弧离子镀在 NiCrAlY 涂层和 TiAl 合金基体间制备了一层 Cr₂O₃活性扩散障。如图 4(a)所示,在1000 ℃退火100 h后,Cr₂O₃前驱层会与 涂层和基体中的 Al 元素分别在涂层/Cr₂O₃,界面和 Cr₂O₃/基体界面发生置换反应生成两层致密连续的 α-Al₂O₃薄层,从而转变为α-Al₂O₃/Cr/α-Al₂O₃的三明 治结构,仅在三明治结构下方形成约4 μm的贫铝区。 而在没有添加扩散障的 NiCrAlY 涂层样品中,Ti,Al 元素含量均沿垂直方向呈梯度下降,涂层中 Ni元素向 基体扩散并形成约60 μm 的互扩散区。该三明治结构 扩散障不仅能够有效抑制 NiCrAlY 涂层与 TiAl 基体 间的元素互扩散,而且还可以与涂层和基体保持良好 的界面结合。然而,由于金属铬层较脆,三明治中间 层存在明显裂纹。在此基础上,Yao等^[40]设计制备了 NiCrO活性扩散障,并将其加入β-NiAl涂层和René N5基体间。研究结果表明:NiCrO前驱层在短时间 高温热处理后即可与涂层和基体中的 Al 在界面 处发生置换反应生成 α -Al₂O₃/NiCr/ α -Al₂O₃的三明 治结构,如图4(b)所示,该三明治结构扩散障在 1100 ℃氧化 200 h后,仍能够有效抑制涂层与基体间 的元素互扩散,且由于三明治结构中间层为NiCr合 金,具有良好的高温力学性能。Guo等[41]和Liu等[42] 利用电子束物理气相沉积(electron beam physical vapor deposition, EB-PVD)在 NiCrAlY 涂层和 René N5 基体间分别沉积了 YSZ 和 ZrO2活性扩散障。研究结 果表明:YSZ和ZrO2前驱层在高温下均会演变为 α -Al₂O₃/Zr/ α -Al₂O₃的三明治结构,具有优异的阻扩散 性和热稳定性。1100 ℃恒温氧化 200 h后,在具有由 YSZ 形成的三明治结构扩散障的 NiCrAlY 涂层中, Co含量仅为1.0%(质量分数,下同),并且几乎没有 难熔元素被发现,抑制了合金元素的互扩散。同时 Cr元素的扩散被限制,第三元素效应有利于氧化铝 膜的形成。Liu等在ZrO2前驱层中添加10%ZrB2,欲 通过二次相强化机理实现对活性扩散障性能的改善, 在经过1000℃,250/300/350h循环氧化测试后,结果 表明:ZrB2的引入减缓了扩散障结构的界面反应,但 不影响具有阻扩散特性的氧化铝扩散障层的最终形 成。此外,ZrB2的引入提高了活性扩散障的韧性,提 高了涂层体系在高温下的抗氧化性能,延长了涂层结 构的高温使用寿命。



图 4 $Cr_2O_3(a)^{[39]}$ 和NiCrO(b)^[40]活性扩散障在高温服役后的截面形貌图 Fig. 4 Cross-sectional morphologies of $Cr_2O_3(a)^{[39]}$ and NiCrO(b)^[40] active diffusion barriers after service at high temperature

上述活性扩散障能够在热障涂层体系中通过置 换反应与黏结层和合金基体中的Al元素反应,快速形 成兼具优异阻扩散作用和良好界面结合强度的"陶 瓷/金属/陶瓷"三明治结构,该结构在高温服役过程 中能够保持长期稳定。尽管如此,异质界面数量的增 加以及陶瓷本征脆性可能引发的热障涂层系统失效

99

问题依旧令人担心。

2 低互扩散性涂层的发展

扩散障的添加能够有效抑制涂层与基体间的元 素互扩散行为,然而不论是金属扩散障还是陶瓷扩散 障抑或是活性扩散障的加入都会导致热障涂层体系 界面数量的增加,由于热障涂层/扩散障/单晶基体间 的热膨胀系数差别大,界面处往往存在内应力大、力 学性能差等问题。此外,扩散障的使用大大增加了涂 层体系的制备成本,这些因素都直接限制了扩散障涂 层的实际应用。鉴于此,科研工作者也一直在探索其 他能够控制涂层与基体间元素互扩散的方法,典型的 研究代表有纳米晶涂层^[43-53]、相平衡涂层(EQ 涂 层)^[54-58]以及γ′基涂层^[59-61]等低互扩散性涂层。

2.1 纳米晶涂层

根据瓦格纳理论^[43-45],形成外氧化铝膜的临界铝 浓度表示为式(2):

$$N_{\rm Al}^{(0)} \ge \left[\frac{\pi g^*}{3} N_{\rm O}^{(s)} \frac{D_{\rm O} V_{\rm m}}{D_{\rm Al} V_{\rm O_s}}\right]^{1/2} \tag{2}$$

式中: $N_{Al}^{(0)}$ 表示形成外氧化铝膜的临界 Al含量, g^* 为 氧化铝发生内氧化向外氧化转变时氧化铝的体积分 数; $N_0^{(s)}D_0$ 是氧的渗透性; D_{Al} 代表 Al的扩散系数; V_m 和 V_0 分别代表涂层和氧化铝的摩尔体积。因此,式 (2)可以简化为式(3):

$$N_{\rm Al}^{(0)} \propto D_{\rm Al}^{-1/2}$$
 (3)

由式(3)可知,形成外氧化铝膜的临界铝含量随 涂层中Al的扩散系数的增大而减小。考虑到涂层中 Al的扩散系数和晶界数量成正比,故既可以通过提高 涂层中Al含量也可以采取细化涂层晶粒尺寸来促进 外氧化铝膜的形成。Lou等^[46]在1992年使用磁控 溅射技术在K38基体上制备出平均晶粒尺寸小于 0.1mm且化学成分与合金基体相同的K38微晶涂层。 研究结果表明:在800~1000℃氧化时,K38微晶涂层 的动力学质量增长速率远低于包埋渗铝涂层,并且其 表面生成了完整致密的氧化铝薄层,显著改善了Al元 素的选择性氧化。1999年,Lou等^[47]在对Ni3Cr20Al 合金的高温氧化行为进行深入研究时,首次将此类涂 层定义为纳米晶涂层。

近几年,科研人员已成功将纳米晶涂层的设计思 想应用于单晶高温合金^[48-55]。Shi等^[48]在二代无铼镍 基单晶高温合金 DD98M 上制备出 DD98M 纳米晶涂 层。900~1000 ℃高温氧化实验表明:DD98M纳米晶 涂层表面能够形成结合力良好的以α-Al₂O₃为主的氧 化膜,抗氧化性能良好,并且涂层与基体间无明显元 素互扩散行为。Wang团队^[49-52]采用磁控溅射在二代 含铼镍基单晶高温合金 René N5上制备 René N5纳米 晶涂层。研究结果表明:在900℃和1000℃氧化后, René N5纳米晶涂层显著提高了基体的抗高温氧化性 能,并且涂层与基体间无明显互扩散;同时,如图5所 示^[51], René N5纳米晶涂层在 1000 ℃和 1100 ℃长期氧 化实验中表面氧化膜的抗剥落性能较好,可经受长达 1000 h 的氧化。此外,有研究者认为 René N5 纳米晶 涂层中的Al含量较低并且含有大量难熔元素,涂层抗 长期氧化性能和抗热腐蚀性能不如传统的 β-NiPtAl 涂层或MCrAlY涂层。因此,Wang团队^[53]采用多弧 离子镀在René N5纳米晶涂层上制备NiCrAlY外层, 获得双层涂层。研究结果表明:双层涂层兼具传统 MCrAlY涂层和纳米晶涂层的优点,既可以抑制涂层 与基体间的元素互扩散,又能够提高单一纳米晶涂层 的抗热腐蚀性能,具有较好的应用前景。



图 5 1000 °C (a)和 1100 °C (b)氧化 1000 h后 René N5 纳米晶涂层截面形貌图^[51] Fig. 5 Cross-sectional morphologies of René N5 nanocrystalline coatings after 1000 h oxidation at 1000 °C (a) and 1100 °C (b)^[51]

经过近三十年发展,纳米晶涂层的制备工艺已较 为成熟,抗氧化机理也在不断完善,大量研究结果证 明溅射纳米晶涂层主要具有三大特性:一是表面存在 大量晶界,能够降低形成保护性氧化膜所需的抗氧化 组元含量,促进选择性氧化;二是抑制S效应和提高氧 化膜及涂层高温蠕变速率,进而提高氧化膜黏附性; 三是化学成分与对应的高温合金基体成分基本一致, 故涂层与基体间的化学相容性较好,并且在高温服役 期间几乎不会发生元素互扩散。

2.2 EQ涂层

从式(1)菲克定律可知,控制元素化学势梯度是 防止涂层与基体间元素互扩散的有效方法。同时,镍 基单晶高温合金具有处于热力学平衡状态的γ/γ'相, 所以两相中同种合金元素的化学势相等。设想若设 计出某种涂层,使涂层中元素化学势与基体中相同元 素化学势相等,即满足式(4),则涂层与基体间不会发 生元素互扩散行为。

$$\mu_i^{\gamma: \text{ substrate}} = \mu_i^{\gamma': \text{ substrate}} = \mu_i^{Z: \text{ coating}} \tag{4}$$

式中: $\mu_i^{\gamma: substrate}$ 和 $\mu_i^{\gamma: substrate}$ 是元素 *i* 在镍基高温合金 γ 和 γ' 相中的化学势; $\mu_i^{Z: coating}$ 是元素 *i* 在涂层 Z 相中的化学 势。式(4)代表整个涂层系统处于热力学平衡状态, 故日本学者将其命名为相平衡涂层(EQ涂层)^[54-58]。

Sato等[55]在二代镍基单晶高温合金TMS-82+上 分别制备了 γ 相和 γ '相EQ涂层以及AMDRY-962 (NiCrAlY, BC1)对比涂层。在1100 ℃高温氧化 300 h 后,传统NiCrAlY涂层体系中形成了厚为150 µm的 IDZ 和 85 μ m 的 SRZ, 而 γ 相和 γ '相 EQ 涂层体系中没 有形成 SRZ, 仅分别存在厚约 5 μm 和 20 μm 的互扩散 区。Kawagishi等^[54,56]则在第四代和第五代单晶高温 合金 TMS-138, TMS-138A 以及 TMS-196 上分别制 备了EQ涂层(成分设计依据二代镍基高温合金)和传 统 NiCoCrAlY 涂层。研究结果表明:1100 ℃氧化 300 h后,EQ涂层体系中没有形成SRZ,仅存在厚度小于 50 µm的 IDZ, 而传统 NiCoCrAlY 涂层体系中不仅生 成厚度超过90 µm的IDZ,而且出现了厚为140 µm的 SRZ。除此之外,蠕变实验显示涂覆传统 NiCo-CrAlY 涂层的四代单晶高温合金在氧化后蠕变强度 明显降低,而涂覆EQ涂层的四代单晶基体在氧化后 蠕变强度和没有涂覆涂层的合金基体的蠕变强度几 乎相同。

虽然γ相和/或γ'相EQ涂层的制备工艺较为成 熟,并且能够有效抑制涂层与单晶基体间元素互扩 散。但是,相较于传统热障涂层黏结层——MCrAlY 或β-(Ni,Pt)Al,其Al元素储备不足,长期服役寿命不 理想。因此,研究人员又继续研制了带有β相的EQ涂 层,旨在提高EQ涂层的抗高温氧化性能^[57-58]。然而, 本文作者认为含β相的涂层,其处于热力学不稳定状 态,已不属于EQ涂层领域。

2.3 γ[']基涂层

含β相高温防护涂层与γ/γ′相镍基单晶高温合金 基体间互扩散导致合金表面形成SRZ的主要原因是 基体中的Al含量增加和Ni含量降低,使基体由γ/γ′ 两相区先向γ/γ′/TCP三相区移动,再向γ′/TCP两 相区移动。在相区移动过程中,γ相逐渐转变为γ′/ TCP,TCP相呈针状分布于基体中。γ′-Ni₃Al具有优 异的高温力学性能,且采用γ′-Ni₃Al作为涂层可以有 效降低涂层与基体间的化学成分差异,从而降低涂层 与基体间的互扩散驱动力。然而,纯γ′-Ni₃Al在高温 下可能不足以形成单一的氧化铝保护膜,抗氧化性能 不如*M*CrAlY,β-(Ni,Pt)Al等能够形成单一氧化铝保 护膜的传统黏结层材料。

Yao 等[59-60] 通过成分优化,采用多靶磁控溅射技 术在γ'-Ni₃Al中设计加入Co、Cr、难熔元素和活性组 元,在René N5单晶基体上制备出三种不同 A1含量的 γ′基涂层(NiCoCrAlTaReHfY),并根据涂层中Al元 素含量将三种涂层分别命名为Al-25,Al-20和Al-19。 如图6所示^[59],在1100℃高温氧化下,三种涂层表面 都能够形成单一的 α -Al₂O₃膜,氧化速率与 β -NiPtAl 涂层相比约高60%,但低于Guo等文献中的NiCrAlY 涂层[41],即表现出优异的抗高温氧化性能。同时,除 Al-25 涂层体系中形成二次扩散区(secondary diffusion zone, SDZ)外,其他两种涂层体系中无明显互扩 散,也没有 TCP 相生成。此外,对三种 γ' 基涂层进行 1100 ℃循环氧化测试,结果表明:与传统β-(Ni,Pt) Al涂层相比,γ′基涂层具有较好的抵抗表面起伏能 力。Yang等^[61]则在René N5单晶基体上设计开发出 Pt改性的单相γ′基涂层。1100 ℃和1150 ℃循环氧化 结果表明:含Pt和无Pt的y'基纳米晶涂层在抑制元 素相互扩散和抗皱性能方面均优于传统β-(Ni,Pt) Al涂层。相比于无Pt涂层,Pt改性涂层具有更低的 热膨胀系数,同时具有更高的杨氏模量以及硬度。此 外,在无Pt涂层氧化膜处发生开裂现象,并发现了 Y₄Al₂O₉的存在。而Pt元素改性涂层具有纯净的氧 化膜,没有发生氧化膜的开裂。

相较于 EQ涂层, γ'基涂层的成分和结构可设计 性更强,既可以通过在 γ'-Ni₃Al中加入 Co, Cr 和活性 组元,实现生成单一氧化铝保护膜的目标,也可以在 γ'-Ni₃Al中加入 Re, W, Mo, Ta等难熔金属元素,调 节 Al和 Ni的活度及扩散速率,实现避免形成 SRZ 的 目标。因此, γ'基涂层可能是一种更有前途的多用途 解决热障涂层与单晶高温合金元素互扩散问题的 方案。



图 6 γ′基涂层和传统β-(Ni, Pt)Al涂层在1100℃氧化300h后的截面形貌图^[59]

(a),(b)Al-19;(c),(d)Al-20;(e),(f)Al-25;(g),(h)\beta-(Ni,Pt)Al

Fig. 6 Cross-sectional morphologies of γ' -based coating and conventional β -(Ni,Pt)Al coating after oxidation at 1100 °C for 300 h^[59] (a),(b)Al-19;(c),(d)Al-20;(e),(f)Al-25;(g),(h) β -(Ni,Pt)Al

3 结束语

近几十年,科研工作者从在热障涂层体系中加入 扩散障或采用低互扩散性黏结层两个角度出发,对热 障涂层与单晶高温合金间的元素互扩散控制方法进行 了大量研究。众多研究表明,扩散障或低互扩散性黏 结层的使用可以有效控制涂层与基体间的元素互扩散 行为,但是这两种控制方法也都有各自的局限性,具体 表现在:(1)理想中的扩散障既要具有优异的阻扩散 性,也要拥有良好的界面结合力,然而这两种特性往往 不可兼得;同时,添加扩散障往往伴随着工艺的复杂 化,进而增加涂层体系的制备成本;即使是活性扩散 障,其界面数量的增加仍旧令工程师们担忧。因此,未 来对扩散障的研究应着重考虑以下顺序:界面结合强 度>结构稳定性>阻扩散性>经济性。(2)低互扩散性 黏结层能够在一定程度上改善热障涂层与单晶基体间 的元素互扩散行为,但是较低的Al元素储备限制了其 工程化应用;同时,随着单晶高温合金迭代更新,基体 中Al含量的进一步降低以及难熔元素的增加无疑加 大了低互扩散性涂层对元素互扩散的控制难度;此外, 现阶段对低互扩散性涂层的研究主要集中在抗高温氧 化性能和阻扩散性能,有关其抗热腐蚀性能的研究较 少。因此,未来对低互扩散性涂层的研究应重点测试 其长期抗高温氧化性能和在复杂环境中的服役状况。

参考文献

[1] SELVARAJ S K, SUNDARAMALI G, JITHIN DEV S, et al. Recent advancements in the field of Ni-based superalloys[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, 2021;9723450.

- [2] XIA W S, ZHAO X B, YUE L, et al. Microstructural evolution and creep mechanisms in Ni-based single crystal superalloys: a review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 819:152954.
- [3] 张健,王莉,王栋,等. 镍基单晶高温合金的研发进展[J]. 金属 学报,2019,55(9):1077-1094.
 ZHANG J, WANG L, WANG D, et al. Recent progress in research and development of nickel-based single crystal superalloys
 [J]. Acta Metallurguca Sinica,2019,55(9):1077-1094.
- [4] HADA S, TSUKAGOSHI K, MASADA J, et al. Test results of the world's first 1600 °C J-series gas turbine[J]. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, 2012, 49:18-23.
- [5] RAJENDRAN R. Gas turbine coatings-an overview [J]. Engineering Failure Analysis, 2012, 26:355-369.
- [6] PADTURE N P. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [7] NICHOLLS J R. Designing oxidation-resistant coatings[J]. JOM, 2000, 52(1):28-35.
- [8] TAN K J, LIANG J J, WANG X G, et al. Oxidation performance and interdiffusion behaviour of two *M*CrAIY coatings on a fourthgeneration single-crystal superalloy [J]. Acta Metall Sin (Engl Lett), 2022,35:679-692.
- [9] CHEN H F, ZHANG C, XUAN J H, et al. Effect of TGO evolution and element diffusion on the life span of YSZ/Pt-Al and YSZ/ NiCrAlY coatings at high temperature[J]. Ceramics International, 2020,46(1):813-823.
- [10] KUMAR V, BALASUBRAMANIAN K. Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: a review[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90: 54-82.
- [11] TEPYLO N, HUANG X, YANG Q, et al. Al depletion and elemental redistribution in PtAl coated CMSX-4 and IN738LC after high-temperature exposure [J]. Materials at High Temperatures, 2019, 36(6):499-510.
- [12] RENUSCH D, SCHORR M, SCHÜTZE M. The role that bond coat depletion of aluminum has on the lifetime of APS-TBC un-

der oxidizing conditions [J]. Materials and Corrosion, 2015, 59 (7):547-555.

- [13] CHEN Z, ZHONG J Y, YANG S L, et al. The interdiffusion behavior of NiCoCrAlYHf coating deposited by arc ion plating on carburized Ni-based single crystal superalloy[J]. Materials, 2021, 14(23):7401.
- [14] SATO A, AOKI Y, ARAI M, et al. Effect of aluminizing coating on creep properties of Ni-base single crystal superalloys [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2007, 71(3): 320-325.
- [15] MAURO J C. Materials kinetics [M]. Amsterdam: Elsevier, 2021.
- [16] NARITA T. Diffusion barrier coating system concept for high temperature applications [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2011,50(3):278-290.
- [17] 于萍, 訾艳艳, 姜维, 等. 镍基单晶高温合金扩散阻挡层的研究 进展[J]. 材料导报, 2015, 29(5), 72-96.
 YU P, ZI Y Y, JIANG W, et al. Development of diffusion barrier for nickel-base single crystal superalloys [J]. Materials Review, 2015, 29(5): 72-96.
- [18] 李伟洲,王启民,孙超,等.高温防护涂层扩散阻挡层的研究进展[J]. 材料导报,2009,23(9):30-34.
 LI W Z, WANG Q M, SUN C, et al. Development of diffusion barrier in high temperature coating systems[J]. Materials Review, 2009,23(9):30-34.
- [19] 孙可为,周万城. 镍基合金高温扩散阻挡层的研究进展[J]. 材料导报,2012,26(9):103-106.
 SUN K W,ZHOU W C. Development of diffusion barrier for Nibase superalloy[J]. Materials Review,2012,26(9):103-106.
- [20] 蔡妍,易军,陆峰,等. 热障涂层金属元素扩散阻挡层研究进展
 [J]. 材料工程,2011(9):92-96.
 CAIY,YIJ,LUF, et al. Development in research on metal diffusion barrier of TBCs[J]. Journal of Materials Engineering, 2011 (9):92-96.
- [21] BAI Z M, LI D Q, GONG S K, et al. Suppressing the formation of SRZ in a Ni-based single crystal superalloy by RuNiAl diffusion barrier [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2012, 22(2):146-152.
- [22] WANG D, PENG H, GONG S K, et al. NiAlHf/Ru: promising bond coat materials in thermal barrier coatings for advanced single crystal superalloys[J]. Corrosion Science, 2014, 78: 304-312.
- [23] YANG Y F, YAO H R, BAO Z B, et al. Modification of NiCo-CrAlY with Pt: part I . effect of Pt depositing location and cyclic oxidation performance[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35: 341-349.
- [24] YANG Y F, REN P, BAO Z B, et al. Effect of Pt-rich position on the hot corrosion behavior of NiCoCrAIY coating for a singlecrystal superalloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 395:125938.
- [25] LIU H, BAO Z B, WANG F H, et al. Preparation and oxidation performance of a low-diffusion Pt-modified aluminide coating with Re-base diffusion barrier[J]. Corrosion Science, 2020, 168: 108582.
- [26] NARITA T, THOSIN K Z, FENGQUN L, et al. Development

of Re-based diffusion barrier coatings on nickel based superalloys [J]. Material Corrosion, 2005, 56(12):923-929.

- [27] SUMOYAMA D, THOSIN K Z, NISHIMOTO T, et al. Formation of a rhenium-base diffusion-barrier-coating system on Nibase single crystal superalloy and its stability at 1423 K[J]. Oxidation of Metals, 2007, 68(5/6): 313-329.
- [28] COAD J P, RICKERBY D S, OBERLANDER B C. The use of titanium nitride as a diffusion barrier for MCrAIY coatings [J].
 Materials Science and Engineering, 1985, 74(1):93-103.
- [29] LOU H Y, WANG F H. Effective of Ta, Ti and TiN barriers on diffusion and oxidation kinetics of sputtered CoCrAlY coatings[J]. Vacuum, 1992, 43(5): 757-761.
- [30] ZHU L J, ZHU S L, WANG F H. Preparation and oxidation behaviour of nanocrystalline Ni+CrAlYSiN composite coating with AlN diffusion barrier on Ni-based superalloy K417[J]. Corrosion Science, 2012, 60: 265-274.
- [31] REN P, ZHU S L, WANG F H. TEM study of the evolution of sputtered Ni+CrAlYSiHfN nanocomposite coating with an AlN diffusion barrier at high temperature [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 286: 262-267.
- [32] MÜLLER J, SCHIERLING M, ZIMMERMANN E R, et al. Chemical vapor deposition of smooth α-Al₂O₃ films on nickel base superalloys as diffusion barriers[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 120/121:16-21.
- [33] MÜLLER J, NEUSCHÜTZ D. Efficiency of α-alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades[J]. Vacuum, 2003, 71(1/2):247-251.
- [34] ERITT U, HAYN G V, MÜLLER J, et al. Investigations on the deposition and the efficiency of a multilayer high temperature coating system for gas turbine blades [J]. Material-Wissenschaft Und Werkstofftechnik, 2002, 33:45-51.
- [35] WANG Q M, WU Y N, GUO M H, et al. Ion-plated Al-O-N and Cr-O-N films on Ni-base superalloys as diffusion barriers[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 197:68-76.
- [36] CREMER R, WITTHAUT M, REICHERT K, et al. Surface and interface analysis of PVD Al-O-N and γ-Al₂O₃ diffusion barriers [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1999, 365: 158-162.
- [37] KNOTEK O, LÖFFLER F, BEELE W. Diffusion barrier design against rapid interdiffusion of MCrAIY and Ni-base material [J].
 Surface & Coatings Technology, 1993, 61: 6-13.
- [38] KNOTEK O, LUGSCHEIDER E, LÖFFLER F, et al. Diffusion barrier coatings with active bonding, designed for gas turbine blades[J]. Surface & Coatings Technology, 1994, 68/69:22-26.
- [39] CHENG Y X, WANG W, ZHU S L, et al. Arc ion plated- Cr_2O_3 intermediate film as a diffusion barrier between NiCrAlY and γ -TiAl[J]. Intermetallics, 2010, 18(4):736-739.
- [40] YAO H R, BAO Z B, SHEN M L, et al. A magnetron sputtered microcrystalline beta-NiAl coating for SC superalloys part II effects of a NiCrO diffusion barrier on oxidation behavior at 1100 °C [J]. Applied Surface Science, 2017, 407:485-494.
- [41] GUO C A, WANG W, CHENG Y, et al. Yttria partially stabilised zirconia as diffusion barrier between NiCrAIY and Ni-base

single crystal René N5 superalloy [J]. Corrosion Science, 2015, 94:122-128.

- [42] LIU L T, LI Z X, YANG C X, et al. Interfacial evolution behavior of ZrO₂(ZrB₂) active diffusion barrier[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(5):1365-1369.
- [43] WAGNER C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1952, 99(10):369-380.
- [44] WAGNER C. Reaktionstypen bei der oxydation von legierungen[J]. Z. Für Elektrochem, 1959, 63(7):772-790.
- [45] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the hightemperature oxidation of metals[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [46] LOU H Y, WANG F H, XIA B J, et al. High-temperature oxidation resistance of sputtered micro-grain superalloy K38G[J]. Oxidation of Metals, 1992, 38(3/4):299-307.
- [47] CHEN G F, LOU H Y. Oxidation behavior of sputtered Ni-3Cr-20Al nanocrystalline coating[J]. Materials Science and Engineering:A, 1999,271(1/2):360-365.
- [48] SHI L, LI X, WANG F H, et al. Influences of MCrAlY coatings on oxidation resistance of single crystal superalloy DD98M and their inter-diffusion behaviors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649:515-530.
- [49] WANG J L, CHEN M H, CHENG Y X, et al. Hot corrosion of arc ion plating NiCrAlY and sputtered nanocrystalline coatings on a nickel-based single-crystal superalloy [J]. Corrosion Science, 2017,123:27-39.
- [50] YANG L L, CHEN M H, CHENG Y X, et al. Effects of surface finish of single crystal superalloy substrate on cyclic thermal oxidation of its nanocrystalline coating [J]. Corrosion Science, 2016, 111:313-324.
- [51] WANG J L, CHEN M H, CHENG Y X, et al. Comparative study of oxidation and interdiffusion behavior of AIP NiCrAIY and sputtered nanocrystalline coatings on a nickel-based single-crystal superalloy[J]. Corrosion Science, 2015, 98:530-540.
- [52] WANG J L, CHEN M H, ZHU S L, et al. Ta effect on oxidation of a nickel-based single-crystal superalloy and its sputtered nanocrystalline coating at 900-1100 °C [J]. Applied Surface Science, 2015, 345(9): 194-203.
- [53] YANG L L, CHEN M H, WANG J L, et al. A duplex nanocrystalline coating for high-temperature applications on single-crystal superalloy[J]. Corrosion Science, 2016, 102:72-83.

- [54] KAWAGISHI K, SATO A, HARADA H. A concept for the EQ coating system for nickel-based superalloys [J]. JOM, 2008, 60 (7):31-35.
- [55] SATO A, HARADA H, KAWAGISHI K. Communication: development of a new bond coat "EQ coating" system[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2006, 37(3):789-791.
- [56] KAWAGISHI K, SATO A, MATSUMOTO K, et al. Stability and mechanical property of sprayed EQ coating[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2007, 71(2):226-232.
- [57] LIANG J J, MATSUMOTO K, KAWAGISHI K, et al. Morphological evolution of thermal barrier coatings with equilibrium (EQ) and NiCoCrAIY bond coats during thermal cycling[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 207(21):413-420.
- [58] KAWAGISHI K, SATO A, HARADA H. Development of oxidation-resistant β-phase EQ coating system for Ni-base superalloys [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2006, 70: 188-191.
- [59] YAO H R, YANG L L, BAO Z B, et al. Low inter-diffusivity γ'-base bondcoats for single-crystal superalloy René N5. I : primary study of microstructures and oxidation behaviors at 1100 °C [J]. Corrosion Science, 2019, 147: 299-312.
- [60] YAO H R, YANG L L, BAO Z B, et al. Low inter-diffusivity γ'-base bondcoats for single-crystal superalloy René N5. II : cyclic oxidation behaviors at 1100 °C[J]. Corrosion Science, 2019, 159:108-127.
- [61] YANG S S, BAO Z B, ZHU S L, et al. A novel single-phase γ' nanocrystalline coating with high resistance to oxidation and scale rumpling yet mitigated interdiffusion with the alloy substrate[J]. Corrosion Science, 2021, 192:109866.

基金项目:辽宁省教育厅 2021年度科学研究经费项目-面上项目 (LJKZ0451);辽宁省博士科研启动基金计划项目(2021-BS-188);2021 年辽宁省"揭榜挂帅"科技攻关项目(2021JH1/10400091);辽宁省"兴 辽英才计划"项目资助(XLYC2005002);中国-西班牙材料联合实验室 (2022JH2/10700005)

收稿日期:2022-11-29;修订日期:2024-06-03

通讯作者:姚红蕊(1991—),女,讲师,博士,主要研究方向为金属腐蚀 与防护、高温防护涂层和水性功能涂料,联系地址:辽宁省沈阳市沈阳 经济技术开发区11号沈阳化工大学材料科学与工程学院(110142),Email: hongruiyao@syuct.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

引用格式:程思,苗立锋,包镇红,等. 微纳结构类石墨氮化碳的合成方法研究进展[J]. 材料工程,2024,52(9):104-115. CHENG Si, MIAO Lifeng, BAO Zhenhong, et al. Progress in synthesis method of micro/nano-structured graphitic carbon nitride[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):104-115.

微纳结构类石墨氮化碳的合成 方法研究进展

Progress in synthesis method of micro/ nano-structured graphitic carbon nitride

> 程 思¹, 苗立锋^{1*}, 包镇红¹, 王继刚², 陈云震¹, 余永志^{1*} (1景德镇陶瓷大学 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001; 2东南大学 材料科学与工程学院 江苏省先进金属材料重点实验室,南京 211189) CHENG Si¹, MIAO Lifeng^{1*}, BAO Zhenhong¹, WANG Jigang², CHEN Yunxia¹, YU Yongzhi^{1*} (1 National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 2 Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

摘要:微纳结构类石墨氮化碳(g-C₃N₄)被广泛应用于光解水制氢/氧、光催化降解有机污染物、光催化有机合成、传感器和生物医学等领域,已成为非金属聚合物半导体光催化剂的研究热点之一。本文围绕微波法、熔盐法、模板法、剥离法和超分子自组装法在微纳结构 g-C₃N₄合成中的研究进展,重点综述了超分子自组装技术在微纳结构 g-C₃N₄的调控和制备效率上的优势;阐述了超分子自组装中原料体系、工艺过程等对 g-C₃N₄形貌和结构的影响。最后,总结超分子自组装技术难以精细调控和定向设计 g-C₃N₄微纳结构的问题,并展望了该技术未来的发展方向,比如不同方法之间的交叉研究、结合分子动力学模拟、丰富原料体系和建立工艺参数数据库。

关键词:微纳结构;类石墨氮化碳;合成方法;研究进展;自组装技术

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000588

中图分类号: O643.36;TB32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)09-0104-12

Abstract: The micro/nano-structured graphitic carbon nitride has been widely used in photocatalytic splitting water to hydrogen/oxygen, photocatalytic degradation of organic pollutants, photocatalytic organic synthesis, sensors and biomedicine, and has become one of the non-metallic polymer semiconductor photocatalysts hot issues. The latest progress in the synthesis of micro/nano-structured g- C_3N_4 , including microwave heating, molten salt, template, exfoliation and supramolecular self-assembly method, was summarized. In particular, the advantages of supramolecular self-assembly technology in the regulation and preparation efficiency of micro/nano-structured g- C_3N_4 was reviewed. Furthermore, the effect of raw material system and technological process on the morphology and structure of $g-C_3N_4$ by supramolecular self-assembly technology was discussed. Finally, the practical challenges relevant to fine control and directional design of $g-C_3N_4$ micro/nano-structure by supramolecular self-assembly technology were summarized. The future directions of the technique, such as the interdisciplinary research among different synthesis methods, the combination with molecular dynamics simulations, and the establishment of abundant raw material system and process parameter database, are prospected.

Key words: micro/nano-structure; graphitic carbon nitride; synthesis method; research progress; self-assembly technology
材料的性能与其结构密切相关,特别是结构的微 纳米化,往往展示出比体相材料更优异的性能以及独 特的功能特性[1-2]。这种紧密的关系,在层状结构的材 料领域表现得尤为明显,最典型的例子就是石墨到石 墨烯的转变。相比于石墨,二维结构的石墨烯不仅具 有更大的比表面积,更优的导电率和导热性,而且具 有独特的量子霍尔效应和量子隧道效应[3],以及在魔 角双分子层石墨烯(也称魔角石墨烯)中发现的超导 现象[4],都证实了材料结构对其性能具有重要影响。 另一种重要的层状结构材料,聚合物半导体类石墨氮 化碳(g-C₃N₄)因其带隙适中、热稳定性高、酸性和碱性 条件下的物理和化学惰性以及化学组成、晶体结构、 电子结构和能带结构易于调控,而且原料来源广泛、 廉价易得、制备工艺简单等诸多优势,在光催化分解 水制氢和降解有机污染物等领域表现出巨大的应用 价值^[5-10]。g-C₃N₄常用的合成方法和应用如图1所示。 在光催化过程中,物质的吸附和反应都是发生在催化 剂表面,因此,高活性表面及高比表面积的催化剂往 往具有更好的性能。与体相材料相比,微纳结构的材 料具有高比表面积,不仅能够促进光催化剂与目标物 进行更多的接触和提供更丰富的催化活性位点,而且 光生电子或空穴从颗粒内部转移到催化剂表面的路 径更短,提高了电子-空穴的分离效率,优化了催化活 性。因此,人们围绕微纳结构g-C₃N₄的合成展开了大 量的研究工作,取得了一系列的成果。本综述主要总 结了微波法、熔盐法、模板法、剥离法和超分子自组装 法在微纳结构g-C₃N₄合成中的研究进展,并重点阐述 了超分子自组装法在构建微纳结构g-C₃N₄中的特点、 优势以及挑战。



图 1 g-C $_3N_4$ 的合成方法及应用 Fig. 1 Synthesis method and application of g-C $_3N_4$

1 类石墨氮化碳的结构

g-C₃N₄是一种典型的非金属聚合物半导体,类似 于石墨晶体的层状结构,其名称也由此而来,目前的 研究表明其结构单元主要为三嗪环(C₃N₃)(图 2(a)) 和七嗪环(C₆N₇)(图 2(b))^[11]。无论哪一种单元组成 的g-C₃N₄,都具有一致的晶体结构,即每一片层由碳 原子和氮原子交替排列形成结构单元,再通过氮原子 互相连接,在二维尺度伸展成π共轭平面结构,层与层 之间通过范德瓦尔斯力相互叠加在一起^[10]。然而, $C_3N_3 和 C_6N_7$ 中氮原子的位点和含量不同,导致 g- C_3N_4 电子结构差异较大,且热稳定性也有所不同。Kroke 等^[12]通过计算发现相比于以C₃N₃为结构的g-C₃N₄,由 C_6N_7 为结构单元连接而成的g- C_3N_4 热力学能量更低, 理论上结构更为稳定。Zhang课题组^[13]将热处理三聚 氰胺合成的g-C₃N₄溶解在浓硫酸中并成功获得了其 液体核磁图谱,发现g-C₃N₄是由完全聚合或部分聚合 的C₆N₇结构单元共同构成。Wang课题组^[14]以三聚氰 胺为原料,通过熔盐法获得了高结晶性的g-C₃N₄,其 结构组成单元也为C₆N₇。然而, Miller等^[15]以双氰胺 为原料,通过熔盐法合成得到以C₃N₃为结构单元的单 晶g-C₃N₄。Lin等^[16]也利用熔盐辅助技术合成了以 C_3N_3 为结构单元的高结晶性 g-C₃N₄(PTI/Li⁺Cl⁻)光 催化剂,并以此为模型,从分子尺度上研究了其在光 催化全解水中不同反应面的活性。以上结果说明, g-C₃N₄的组成结构单元的种类与原料、合成过程等密 切相关。

2 微纳结构氮化碳材料的制备

利用富含碳氮元素的小分子,如三聚氰胺、硫脲、 尿素、单氰胺、双氰胺等作为原料,通过简单的加热即 可实现g-C₃N₄的合成,该方法成本低,易操作^[16-20]。以 单氰胺作为合成g-C₃N₄的原料为例^[19],当温度升高到 150℃时,单氰胺转化成双氰胺,紧接着在240℃转化 为三聚氰胺,继续升高温度到390℃,初步形成C₆N₇组 成单元,最终在520℃左右,C₆N₇之间通过进一步的脱 氨-缩聚反应形成g-C₃N₄。然而,常规热缩聚法得到的 g-C₃N₄往往比表面积小,光催化性能较差,被称为体 相或块状g-C₃N₄。高性能的光催化剂一般为小颗粒 尺寸、大比表面积或一些特殊形貌的微纳结构,因为 小尺寸催化剂往往具有大的比表面积,具有更多暴露 的催化活性位点,也能缩短电子从内转移到外表面的 时间,抑制电子-空穴的聚合;特殊形貌如空心结构能 够提高光的吸收效率,金字塔结构具有尖端放电效



图 2 g-C₃N₄的结构单元^[11] (a)三嗪环;(b)七嗪环 Fig. 2 Structural units of g-C₃N₄^[11] (a)s-triazine;(b)tri-s-triazine units

应,促进电子-空穴的分离,二维结构不仅具有大表面积,而且具有独特性能,如量子限域效应。因此,围绕 微纳结构 g-C₃N₄的合成,研究人员探索出了一些新的 方法,包括微波法、熔盐法、模板法、剥离法和超分子 自组装法。

2.1 微波法

与热辐射或热传导的传统加热方式不同,微波加 热通过物体内部极性分子随着电磁场不断的变化频 繁振荡,引起相邻分子之间相互摩擦损耗,微波能转 换为热能,使物体的温度升高。这种加热方式是物体 中所有极性分子共同作用的结果,所以其内外几乎没 有温差,也不需要额外的热传导过程,可以有效提高 反应速度、选择性,且节能环保,被认为是实现绿色工 艺的手段之一而受到广泛的重视^[21-24]。在g-C₃N₄合成 中,由于一些常用富氮有机小分子原料本身几乎不吸 收微波,无法将微波能转化为热能完成热缩聚过程。 因此,外加微波吸收剂作为热源是必不可少的。Yuan 等[25]以三聚氰胺为前驱体,氧化铜粉体作为吸收微波 的热源,通过微波辐照得到高结晶性g-C₃N₄;并且,将 原料更换为双氰胺、硫脲等,采用同样过程也能够合 成g-C₃N₄。对于微波加热技术,其效率与微波功率以 及微波吸收剂的种类有密切的关系。Wang 课题组^[17] 利用石墨粉体为微波吸收剂,三聚氰胺为原料,混合 均匀后在微波功率4 kW、高真空度条件下合成了高结 晶性和大比表面积(最大为142 m²/g)的g-C₃N₄,并发 现提高功率有利于得到g-C₃N₄纳米片。且提出了不 同于传统合成g-C₃N₄的热缩聚过程,如图3(a)所示: 首先,在高微波功率辐照下,高真空中的石墨粉体与 微波发生强烈的相互作用并急速升温;同时,由于剧 烈的等离子打火,高活性和非稳态的碳原子或碳原子 簇从石墨粉体中产生,促进三聚氰胺的分解、组合,从 而实现g-C₃N₄的快速合成。

基于以上逻辑,该课题组使用对微波具有更强响 应的碳纤维作为微波吸收剂,进一步提高能量交换效 率,探索合成二维结构的少层或单层 g-C₃N₄^[26]。研究 发现,以三聚氰胺为前驱体,碳纤维为微波吸收剂,在 5 kW、高真空度条件下得到比表面积为 239 m²/g,厚 度约为 1.6 nm 的二维 g-C₃N₄纳米片(图 3(b)),并发 现通过简单地增加反应时间能够得到金字塔形貌的 g-C₃N₄(图 3(c))^[27]。而且,通过添加铁粉作为第二微 波吸收剂和掺杂元素,在微波条件下合成得到了多孔 核-壳结构的铁掺杂 g-C₃N₄(图 3(d))^[28]。尽管通过改 变微波吸收剂和制备环境高效率地合成不同微纳结 构的 g-C₃N₄,但微波反应过程非常剧烈、快速,导致难 以对 g-C₃N₄的微纳结构进行精细调控。为了对微波 过程进行更好的控制,微波辅助水热技术被开发应用 于微纳结构 g-C₃N₄的制备。Guo课题组^[29]利用微波 辅助水热法成功得到海草形貌的 g-C₃N₄,然而其比表 面积较小(44.99 m²/g),且制备过程相对繁琐。

2.2 熔盐法

高温条件下,由于盐溶体的形成,使反应成分在 液相中流动性增强,扩散速率会显著提高,同时熔盐 本身的晶体结构,可以作为合成模板。一般热缩聚合 成的g-C₃N₄材料比表面积小、颗粒粗大和结晶性差, 这主要是固相热聚合过程中反应物的迁移问题导致 中间体的不完全缩合,通过在原料中添加熔盐,作为 反应过程中的液态介质,溶解中间体,为中间体的充 分聚合提供了有利环境,从而得到高结晶度g-C₃N₄^[30-32]。 Miller 等^[15] 利用溴化锂/溴化钾 (LiBr/ KBr)低共熔混合物与双氰胺混合煅烧得到单晶g-C₃N₄。Ou等^[14]将氯化锂/氯化钾(LiCl/KCl)复合熔盐 和三聚氰胺混合煅烧得到七嗪环为结构单元的高结 晶性g-C₃N₄。在利用熔盐法制备g-C₃N₄的过程中,除 了熔盐和原料,也可以额外添加其他单体促进或调整 g-C₃N₄的结构和性能。Zhang等^[33]通过将氯化钠/氯 化钾(NaCl/KCl)和核酸碱基分别与富氮有机物(双氰 胺、尿素和三聚氰胺)在550℃煅烧获得具有内部异质 结构的g-C₃N₄。为了研究不同熔盐对g-C₃N₄的结构



图 3 g-C₃N₄的合成过程及扫描电镜图

(a)微波加热合成过程示意图^[17];(b)纳米片 g-C₃N₄^[26];(c)金字塔状 g-C₃N₄^[27];(d)多孔核-壳结构铁掺杂 g-4C₃N₄^[28] Fig. 3 Synthesis process of g-C₃N₄ and SEM images

(a)illustration for the microwave heating synthesis process^[17]; (b)g-C₃N₄ nanosheets^[26]; (c)pyramid-like g-C₃N₄^[27]; (d)porous yolk-shell Fe-doped g-C₃N₄^[28]

和性能的影响,Liu等^[34]分别以LiCl/KCl,LiCl/NaCl 和 NaCl/KCl 作为低熔点盐,结果发现,在以 LiCl/ NaCl为熔盐合成的g-C₃N₄具有最少的缺陷且拓展的 π共轭。另外,熔盐除了在高温下提供一种流动的介 质环境,根据熔盐本身的晶体结构,在热缩聚的过程 中作为模板,可以直接合成二维g-C₃N₄纳米片。Guo 等^[35]利用单一的NaCl作为熔盐合成平面内高度有序 的 g-C₃N₄纳米片,如图 4 所示。在合成过程中(图 4 (a)),NaCl扮演了三个重要的角色:首先,NaCl高的 表面能有利于三聚氰胺在其晶面的吸附和活化;再 者,NaCl作为g-C₃N₄纳米片二维自组装的模板;最后, Na离子能够作为掺杂元素进入g-C₃N₄纳米片结构中 作为碱性位点。Wang等[36]利用三元熔盐(LiCl/KCl/ NaCl)合成了六方纳米片状 PTI/Li⁺Cl⁻。除了盐作为 低熔点的介质,硫也被作为加热过程中的反应溶剂制 备高活性的g-C₃N₄薄膜^[37]。然而,熔盐过程中,可能 会引入一些金属离子到样品中,且掺杂量无法可控。 另外,熔盐的用量往往是原料的10倍左右,其大量的 使用提高了成本,且去除过程增加了制备工艺的复

杂性。

2.3 模板法

为了得到尺寸可控、无团聚的微/纳米粉体,利用 模板法的空间限域作用可以实现对微/纳米材料的大 小、形貌、结构等可控合成^[38-40]。根据模板的形态,可 以分为硬模板法和软模板法^[41]。硬模板法由于模板 剂的尺寸、形貌等可调,从而实现对g-C₃N₄的大小、形 貌、结构和比表面等调控。Sun等^[18]利用SiO₂纳米球 作为模板,与单氰胺混合均匀后煅烧,然后利用一定 浓度的氟化氢铵(NH4HF2)刻蚀SiO2,得到空心结构 g-C₃N₄, 其制备过程如图 5(a) 所示。在此基础上, Zheng 等^[42]通过进一步的热处理 g-C₃N₄表面进行重 构,优化其晶体结构和化学结构而不破坏空心球结构 (图5(b))。除了SiO₂纳米颗粒,其他常用的硬模板剂 还有介孔 SiO₂(SBA-15^[43], SBA-16^[44], KCC-1^[45], KIT-6^[46])和阳极氧化铝(AAO)^[47]等。然而,消除模 板的过程往往涉及一些对环境和人类有害的强酸或 强碱,且处理时间较长。软模板法合成g-C₃N₄则通常 利用两性表面活性剂分子(如BmimDCN,BmimPF。和



图4 g-C₃N₄纳米片^[35] (a)合成过程示意图;(b)形貌表征

 $\label{eq:Fig.4} Fig. 4 \quad g-C_3N_4 nanosheets^{[35]} \quad (a) illustration for synthesis process; (b) morphological characterizations$



图 5 g-C₃N₄空心纳米球 (a)制备过程示意图^[18];(b)不同热处理温度下的透射图片^[42]

Fig. 5 Hollow $g-C_3N_4$ nanospheres

(a)illustration of syntheses^[18]; (b)TEM images with thermal treatment at different temperatures^[42]

BmimCl)^[48]和一些嵌段共聚物(Triton X-100^[48]和 P123^[49])作为模板,通过非共价键在软模板表面进行 组装,然后热处理去除软模板得到所需的纳米结构材 料,但在g-C₃N₄中往往含有残留的碳,导致物相不纯。

2.4 剥离法

由于g-C₃N₄与石墨具有类似的层状结构,层与层 之间通过弱的范德瓦尔斯力堆积,故制备二维石墨烯 的物理或化学方法,特别是剥离石墨制备石墨烯的 "自上而下"方法被广泛应用到合成二维g-C₃N₄纳米 片^[50-51]。然而,采用经典的Hummers法,却无法得到g-C₃N₄纳米片,只能获得尺寸较大的颗粒状g-C₃N₄,且强 氧化的插层过程破坏了g-C₃N₄的化学结构^[52]。大量的 研究表明,不完全的热缩聚过程导致g-C₃N₄中含有少 量的NH,NH₂等,这些官能团能够形成氢键,与层内的 C—N共价键和层间的范德华力并存。这与石墨中只存 在C—C共价键和范德瓦尔斯力有着显著的差异。基 于这个特点,一些针对g-C₃N₄纳米片合成的技术被不 断地报道出来。剥离技术一般是首先合成体相g-C₃N₄, 然后通过超声辅助液相剥离、热刻蚀剥离等方法克服层 与层之间的范德华力,得到二维结构的g-C₃N₄纳米片。

Yang 等^[53]通过对比体相 g-C₃N₄在不同溶剂(异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、水、乙醇和丙酮)中超声剥离效果发现,以合适表面能(40 mJ/m²)和低沸点(82.5℃)的异丙醇为溶剂时效果最佳,超声10 h后可获得高比表面积(384 m²/g)和超薄 g-C₃N₄纳米片(≈ 2 nm)。随后,该课题组首先通过熔盐法合成了高结晶度 g-C₃N₄并以此为前驱体,利用超声辅助液相剥离技术得到比表面积为203 m²/g、厚度 3.6 nm 左右的高结晶度 g-C₃N₄纳米片,其具有优异的光催化分解水制

氢性能[14]。为了避免有机溶剂可能对生态环境带来 的危害,Zhang等^[54]以水为溶剂,通过超声剥离得到直 径大约为100 nm,厚度为2.5 nm的超薄g-C₃N₄纳米 片。超声剥离体相g-C₃N₄制备g-C₃N₄纳米片原理如 图 6(a) 所示, 当将体相 g-C₃N₄分散在水中, 在超声作 用下,水分子会进入其层间或吸附在表面,层间距被 撑大,同时水分子吸收超声波能量以及"空化"作用克 服层间范德瓦尔斯力,得到少层或单层的g-C₃N₄纳米 片。鉴于超声波剥离技术的长周期特性,Niu等^[52]在 空气气氛下对体相g-C₃N₄进行氧化刻蚀,随着时间的 推移,多层的块体被逐渐地剥离为少层或单层纳米片 结构,热刻蚀原理如图6(b)所示。在500℃刻蚀剥离 2h后,获得了超薄二维g-C₃N₄(≈2nm),其在可见光 条件下的产氢效率是未刻蚀g-C₃N₄的3倍。Han等^[55] 结合冷冻干燥和溶剂热剥离技术得到多孔g-C₃N₄纳 米片,在剥离时间达到24h后,其厚度为0.5nm,孔径 小于20 nm。这种独特的孔洞结构不仅提高了其比表 面积(331 m²/g)和扩大了物质的扩散通道,而且有利于 光生电子-空穴对的分离。无论是刻蚀剥离法还是超声 波剥离法,其产率都比较低,其得到的产物形貌也比较 单一,只适用于二维g-C₃N₄纳米片的制备。



(a)ultrasonic-assisted liquid phase exfoliation^[54]; (b)thermal oxidation etching^[52]

2.5 超分子自组装法

超分子化学从最早的主客体化学范畴,在与生

物、物理、材料科学等不同学科相互交叉融合的过程 中,逐渐发展成为一门单独的学科——超分子科学。 超分子化学超越了不同化学学科之间的界限,作为一 个熔炉,将以前泾渭分明的学科(如有机化学、无机化 学等)有机融合在一起,开拓了信息科学、材料科学、 生命科学等领域。超分子自组装是超分子化学发展 的主要方向之一,已成为构筑新材料的热点技术。超 分子自组装突破了传统的基于共价键作用的分子化 学,分子与分子之间自发地通过非共价键(如静电吸 引、氢键、疏水作用力、金属配位、π-π堆积以及氢与卤 素的相互作用)而形成的稳定且具有特定形貌的聚集 体,是一种自模板法。因此,不需要额外引入模板剂 或表面活性剂以及后续对环境和身体有害的去模板 过程。一些含碳氮的有机物,如三聚氰胺、双氰胺、尿 素,是合成g-C₃N₄最常见的原料,这些小分子在超分 子自组装上具有天然的优势,能够通过弱的相互作用 组成一定结构单元和特定形貌的聚集体[56-58]。并且, 在溶液自组装中,这种聚集体易受外界因素而进行适 当地调整和响应,这种特性有利于通过引入刺激因 素,如pH、温度、压力、溶剂种类、原料种类等改变最初 超分子结构的分子聚集模式,从而导致其形貌和结构 产生相应的变化。

2.5.1 溶剂对g-C₃N₄微纳结构的影响

超分子自组装反应一般都是在溶液中进行,因而 溶剂对自组装体系的形成和结构起着关键作用。溶 剂的极性、溶解性、沸点和分子结构等差异都能够影 响自组装体系结构。在g-C₃N₄的超分子自组装合成 过程中,氢键扮演着重要的角色,其可逆性、特异性、 饱和性和方向性特征,能够深刻影响超分子结构在溶 剂中的排列方式,从而调控超分子前驱体的微观结 构,最终实现对特定形貌g-C₃N₄的合成^[59-60]。因此,任 何对氢键形成有影响的溶剂都将对自组装过程产生 重要的影响。在利用超分子自组装技术合成g-C₃N₄ 中,三聚氰胺-三聚氰酸(MCA)是典型的复合体系。 Shalom 等^[61]利用 MCA 为基本体系,通过调整溶剂种 类直接搅拌4h获得不同形貌的超分子前驱体,然后 煅烧得到结构可控的g-C₃N₄。如以乙醇为溶剂时, MCA 复合体的结构类似于有序的薄煎饼;当以水为 溶剂时,其超分子结构为棒状;将溶剂改为氯仿后,其 聚集体为针状结构。Mo等^[62]以三聚氰胺为原料,去 离子水为溶剂,在水热过程中,三聚氰胺与其部分水 解生成的三聚氰酸形成超分子聚集体,煅烧后得到空 心管状g-C₃N₄。Yang等^[63]以二甲基亚砜为溶剂,三聚 氰酸和三聚氰胺为原料,直接搅拌然后煅烧得到由纳 米片组成的花状g-C₃N₄。同样是以二甲基亚砜为溶 剂,Sun等^[64]改变三聚氰胺和三聚氰酸的比例,搅拌、 热处理后得到三维多孔囊泡状g-C₃N₄,如图7所示。 图 7(a)为样品的合成示意图,将三聚氰胺和三聚氰酸 置于二甲基亚砜(DMSO)搅拌、自组装过程结束后, 进行热处理,随着热缩聚反应的进行和不同气体分子



图 7 三维多孔囊泡状 g-C₃N₄^[64] (a)合成过程示意图;(b)不同原料比例的形貌图 Fig. 7 3D porous g-C₃N₄ nanovesicles^[64] (a)schematic of preparation route;(b)morphologies of different ratio of raw materials

(CO₂,NH₃)的挥发,超分子自组装前驱体转变成三维 多孔囊泡状g-C₃N₄。图7(b)为相同的溶剂下,不同原 料比例导致颗粒尺寸的变化。当三聚氰胺与三聚氰 酸的质量比分别为1:1.5,1:1.6和1:1.7时,g-C₃N₄ 囊泡的直径为360,280 nm和170 nm。在单一溶剂的 基础上,混合溶剂不仅能调控溶剂的沸点,也能调控 对原料的溶解性、亲疏性等,从而调控超分子聚集体 的形貌。Sun等^[65]以去离子水、乙醇和乙腈(2:2:1)为 混合溶剂,合成了木耳状g-C₃N₄。尽管调整溶剂种类 和不同溶剂之间的比例能够获得多种微纳结构的g-C₃N₄,但溶剂的作用机制仍然不甚明确,是其溶解性、 对原料或产物的亲疏性、直接参与或间接影响了氢键 的形成等还是其他原因都有待进一步的实验或理论 加以证实。

2.5.2 原料种类对g-C₃N₄微纳结构的影响

在三聚氰胺-三聚氰酸体系的基础上,其他单体的 加入会导致超分子结构空间排列方式的变化和新化 学键的形成,因此可以通过插入其他合适的单体调控 超分子的网络结构^[59,61,66-71]。例如,Liao等^[69]将尿素引 入MCA体系中,通过调整三聚氰胺与尿素的比例,可 以有效地调控g-C₃N₄的形貌,当三聚氰胺与尿素的比 例分别为1:1,1:2和1:3时,对应的g-C₃N₄形貌为空 心状、管状和蠕虫状。原因主要归功于MCA通过氢 键在形成超分子结构的同时,插入的尿素与三聚氰酸 通入离子键相互结合,由于离子键的作用力大于氢 键,三聚氰酸更倾向于与尿素键合,导致三聚氰胺与 三聚氰酸不会形成完整的三个氢键,从而产生一些纳 米尺寸的孔洞。随着三聚氰胺与尿素的比例越来越 小,超分子结构中的孔洞则越来越多,这些孔洞则最 终扮演了调控g-C₃N₄形貌的角色。Zhao等^[72]在 MCA体系中引入离子液体(1-乙烯基-3-丁基咪唑溴 盐等),并能根据离子液体的种类和浓度得到不同形 貌的g-C₃N₄,如在低浓度1-乙烯基-3-丁基咪唑溴盐 条件下,得到空心盒子状g-C₃N₄,随着浓度提高得到 多孔片状结构的g-C₃N₄。Wu等^[73]在MCA体系中引 入精氨酸,得到具有多孔管状特征的g-C₃N₄,精氨酸 中的胍基是一种碱性、易于水解的基团,胍基的这一 特性使溶液呈碱性。在水热反应过程中,碱性溶液 中的三聚氰胺由于氨基逐渐被羟基取代生成三聚氰 酸。同时,精氨酸、三聚氰胺和三聚氰酸通过酰胺化 反应和氢键作用形成分子聚集体,与三聚氰胺-三 聚氰酸中依靠氢键形成的对称性结构不同,该超分 子具有非对称特征, 焙烧后得到超薄多孔海葵状 g-C₃N₄。超分子自组装合成g-C₃N₄的最大优势是可 选用的原料种类数不胜数,就算是基于简单的MCA 体系,也有大量的单体可选,如含羟基、羧基或氨基 的有机物,原则上都是可用的原料。然而,在庞杂的 材料库里如何高效地进行选择,从而获得目标结构 的产物,需要深入研究超分子自组装过程,包括中间 体的类型和作用等,建立行之有效且具有参考价值 的数据模型。

2.5.3 pH对g-C₃N₄微纳结构的影响

除了在原料中直接添加三聚氰胺和三聚氰酸构 建超分子体系,也可以仅仅以三聚氰胺为原料,通过 酸或碱结合水热处理,原位生成三聚氰酸,从而形成 MCA体系^[74-77]。Wu等^[75]将三聚氰胺置于一定浓度 的氢氧化钠碱性溶液中,接着180℃水热条件下12h, 再热处理得到Na掺杂的g-C₃N₄纳米管。在合成过程 中,碱性溶液中三聚氰胺部分水解成三聚氰酸,随即 与三聚氰胺形成由氢键组成的网络结构,然后微波热 处理得到树枝状Na掺杂的g-C₃N₄纳米管。除了碱性 溶液,酸性溶液也被作为促进三聚氰胺水解的媒介。 Guo 等^[78]将三聚氰胺与稀磷酸溶液混合,然后水热以 及热处理得到管状磷掺杂g-C₃N₄。在水热过程中,酸 性条件下由于羟基对氨基的取代,致使三聚氰胺迅速 水解成三聚氰酸并形成三聚氰酸-三聚氰胺超分子棒 状聚集体,而磷酸根吸附在其表面。在热缩聚过程 中,超分子前驱体通过分解、聚合,同时吸附在其表面 的磷酸根分解,从而形成磷掺杂的管状g-C₃N₄。除了 磷酸,硫酸也被应用于超分子自组装合成g-C₃N₄的体 系中。乔坤[79]将三聚氰胺置于稀硫酸溶液中,水热反 应后得到棒状前驱体,继续煅烧得到硫掺杂的多孔管 状g-C₃N₄。并且,不同硫酸浓度下,聚集体的形貌也 有很大的差别,从无序形貌到规整管状的转变。文献 报道三聚氰胺在酸或碱中的水解往往停留在三聚氰 酸的形成,而水解后三聚氰胺与三聚氰酸的比例,酸、 碱中三聚氰胺水解的差异性,水解过程中pH值的变 化等对g-C₃N₄结构的影响几乎无人关注。另外,在酸 性条件下,酸根离子(如PO₄³⁻,SO₄²⁻)除了提供对应的 掺杂离子(P,S),在g-C₃N₄结构塑造中的作用也鲜有 报道。

3 结束语

(1)围绕微纳结构 g-C₃N₄的合成,研究工作者开展大量的工作,取得了许多重要的成果,加深了对微纳结构 g-C₃N₄中制备方法-结构-性能之间关系的理解。微波法、熔盐法、模板法、剥离法和超分子自组装方法是构建微纳结构 g-C₃N₄重要的技术路线,特别是超分子自组装方法,通过调整溶剂种类、加热过程、原

料种类等可以有效地对其结构和形貌进行调控,实现 光催化性能的大幅度提升。

(2)基于以上方法合成g-C₃N₄还存在一些亟须克 服的挑战和问题。微波法中剧烈、迅速的反应过程使 产物的结构难以精细调控,极易导致多种形貌共存; 熔盐法中熔盐的大量使用提高了成本,且易引入杂质 离子;模板法中模板的移除往往使用强酸或强碱溶 液,对人或生态环境有害,且周期长,产物的结构受限 于所选择的模版;剥离法的产率比较低,产物形貌单 一,通常只适用于二维g-C₃N₄纳米片的制备;分子自 组装合成g-C₃N₄研究往往侧重于配方及工艺等方面, 而较少对其自组装动力学等机理进行深入研究,这样 就不易从根本上对g-C₃N₄微纳结构进行精细调控和 定向设计。再者,在合成方面,由于超分子自组装固 有的特性,当前的研究中也鲜有通过自组装直接合成 二维g-C₃N₄纳米片以及g-C₃N₄基复合光催化剂的 报道。

(3)针对该领域在未来的研究重点应该聚焦于以 下方面:一是开展不同方法之间的交叉研究,如微波-熔盐法、微波-剥离法、熔盐-模板法、模板-超分子自组 装法等,发挥各自的优势、特点,探索微纳结构g-C₃N₄ 的合成;二是结合分子动力学模拟,探索自组装合成 的动力学机理,为微纳结构g-C₃N₄的构建提供理论 指导;三是丰富分子自组装合成微纳结构g-C₃N₄的 原料体系,不限于三聚氰胺-三聚氰酸及衍生物体系, 直接原位合成二维g-C₃N₄纳米片以及g-C₃N₄基复合 光催化剂;四是建立超分子自组装合成的微纳结构 g-C₃N₄工艺参数数据库(原料种类、溶剂种类、温度、 压力、酸碱性、加热方式、焙烧温度和时间、升温速率 等),并且综合考虑各因素之间的相互关系对g-C₃N₄ 微纳结构的影响。发展微纳结构g-C₃N₄合成技术, 也能够对其他微纳材料的制备和设计提供重要的理 论指导。

参考文献

- [1] KANETI Y V, BENU D P, XU X, et al. Borophene: twodimensional boron monolayer: synthesis, properties, and potential applications[J]. Chemical Reviews, 2021, 122(1): 1000-1051.
- [2] VAHIDMOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSI Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)[J]. Science, 2021, 372(6547):1581.
- [3] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [4] CAO Y, FATEMI V, FANG S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices[J]. Nature, 2018, 556(7699): 43-50.

- [5] TAKATA T, JIANG J, SAKATA Y, et al. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity[J]. Nature, 2020, 581(7809): 411-414.
- [6] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [7] FANG Y, HOU Y, FU X, et al. Semiconducting polymers for oxygen evolution reaction under light illumination [J]. Chemical Reviews, 2022, 122(3): 4204-4256.
- [8] 张金水,王博,王心晨.石墨相氮化碳的化学合成及应用[J].物 理化学学报,2013,29(9):1865-1876.
 ZHANG J S, WANG B, WANG X C. Chemical synthesis and applications of graphitic carbon nitride[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2013,29(9):1865-1876.
- [9] CHEN L, SONG J. Tailored graphitic carbon nitride nanostructures: synthesis, modification, and sensing applications [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(39): 1702695.
- [10] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2009, 8(1): 76-80.
- [11] WANG Y, WANG X, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry [J]. Angewandte Chemie, 2012, 51(1): 68-89.
- [12] KROKE E, SCHWARZ M, HORATH-BORDON E, et al. Tri-s-triazine derivatives part I from trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures[J]. New Journal of Chemistry, 2002, 26(5): 508-512.
- [13] ZHOU Z, WANG J, YU J, et al. Dissolution and liquid crystals phase of 2D polymeric carbon nitride[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(6): 2179-2182.
- [14] OU H, LIN L, ZHENG Y, et al. Tri-s-triazine-based crystalline carbon nitride nanosheets for an improved hydrogen evolution
 [J]. Advanced Materials, 2017, 29(22): 1700008-1700014.
- [15] MILLER T S, SUTER T M, TELFORD A M, et al. Single crystal, luminescent carbon nitride nanosheets formed by spontaneous dissolution[J]. Nano Letters, 2017, 17(10): 5891-5896.
- [16] LIN L, LIN Z, ZHANG J, et al. Molecular-level insights on the reactive facet of carbon nitride single crystals photocatalysing overall water splitting[J]. Nature Catalysis, 2020, 3(8): 649-655.
- [17] YU Y Z, WANG J G. Direct microwave synthesis of graphitic C₃N₄ with improved visible-light photocatalytic activity [J]. Ceramics International, 2016, 42(3): 4063-4071.
- [18] SUN J, ZHANG J, ZHANG M, et al. Bioinspired hollow semiconductor nanospheres as photosynthetic nanoparticles [J]. Nature Communications, 2012, 3(1): 1-7.
- [19] GROENEWOLT M, ANTONIETTI M. Synthesis of g-C₃N₄ nanoparticles in mesoporous silica host matrices [J]. Advanced Materials, 2005, 17(14): 1789-1792.
- [20] CAO S, LOW J, YU J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride [J]. Advanced Materials, 2015, 27

(13): 2150-2176.

- [21] LI Q, LUAN X, XIAO Z, et al. Ultrafast microwave synthesis of Ru-doped MoP with abundant P vacancies as the electrocatalyst for hydrogen generation in a wide pH range [J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(24): 9687-9694.
- [22] ASWATHY P, SURIYAKUMAR S, KUMAR S A, et al. Microwave-assisted synthesis of sulfide solid electrolytes for allsolid-state sodium batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(10): 12592-12601.
- [23] ZHU Y J, CHEN F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(12): 6462-6555.
- [24] 王继刚,余永志,邹婧叶,等.基于微波辐照合成类石墨烯氮化 碳的研究进展[J].材料工程,2019,47(4):15-24.
 WANG JG, YUYZ, ZOU JY, et al. Progress in microwave irradiation synthesis of graphene-like carbon nitride [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(4):15-24.
- [25] YUAN Y P, YIN L S, CAO S W, et al. Microwave-assisted heating synthesis: a general and rapid strategy for large-scale production of highly crystalline g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic H₂ production[J]. Green Chemistry, 2014, 16(11): 4663-4668.
- [26] YU Y Z, ZHOU Q, WANG J G. The ultra-rapid synthesis of 2D graphitic carbon nitride nanosheets *via* direct microwave heating for field emission[J]. Chemical Communications, 2016, 52 (16): 3396-3399.
- [27] YU Y Z, WANG C C, LUO L H, et al. An environmentfriendly route to synthesize pyramid-like g-C₃N₄ arrays for efficient degradation of rhodamine B under visible-light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1869-1877.
- [28] YU Y Z, CHENG S, WANG L Y, et al. Self-assembly of yolkshell porous Fe-doped g-C₃N₄ microarchitectures with excellent photocatalytic performance under visible light [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2018, 17: e00072.
- [29] LIU Y, GUO X, CHEN Z, et al. Microwave-synthesis of g-C₃N₄ nanoribbons assembled seaweed-like architecture with enhanced photocatalytic property[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 266: 118624-118635.
- [30] GUPTA A, BHOVAR T, ABRAHAM B M, et al. Potassium molten salt-mediated *in situ* structural reconstruction of a carbon nitride photocatalyst [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(15): 18898-18906.
- [31] YINGSU J, LIU Y, HUANG H, et al. Molten-salt synthesis of triazine-based carbon nitride and its photocatalytic degradation mechanism investigation by *in situ* NMR [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(18): 8687-8694.
- [32] SUN D, GAO R, LIAO Q, et al. Nanoporous graphitic carbon nitride as catalysts for cofactor regeneration [J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(8): 11229-11240.
- [33] ZHANG G, LIU M, HEIL T, et al. Electron deficient monomers that optimize nucleation and enhance the photocatalytic redox activity of carbon nitrides [J]. Angewandte Chemie, 2019, 131(42): 15092-15096.

- [34] LIU M, WEI C, ZHUZHANG H, et al. Fully condensed poly (triazine imide) crystals: extended π-conjugation and structural defects for overall water splitting[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(2): e202113389- e202113394.
- [35] GUO F, HU B, YANG C, et al. On-surface polymerization of in-plane highly ordered carbon nitride nanosheets toward photocatalytic mineralization of mercaptan gas [J]. Advanced Materials, 2021, 33(42): 2101466-2101473.
- [36] WANG Q, ZHANG G, XING W, et al. Bottom-up synthesis of single-crystalline poly (triazine imide) nanosheets for photocatalytic overall water splitting[J]. Angewandte Chemie, 2023, 135(37): e202307930.
- [37] XU J, CAO S, BRENNER T, et al. Supramolecular chemistry in molten sulfur: preorganization effects leading to marked enhancement of carbon nitride photoelectrochemistry[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(39): 6265-6271.
- [38] LAKHI K S, PARK D H, ALBAHILY K, et al. Mesoporous carbon nitrides: synthesis, functionalization, and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(1): 72-101.
- [39] YAN Q, ZHAO C, ZHANG L, et al. Facile two-step synthesis of porous carbon nitride with enhanced photocatalytic activity using a soft template[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(4): 3866-3874.
- [40] LIU Z, MA J, HONG M, et al. Potassium and sulfur dual sites on highly crystalline carbon nitride for photocatalytic biorefinery and CO₂ reduction[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(3): 2106-2117.
- [41] YANG Z, ZHANG Y, SCHNEPP Z. Soft and hard templating of graphitic carbon nitride[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(27): 14081-14092.
- [42] ZHENG D, HUANG C, WANG X. Post-annealing reinforced hollow carbon nitride nanospheres for hydrogen photosynthesis[J]. Nanoscale, 2015, 7(2): 465-470.
- [43] CHEN X, JUN Y S, TAKANABE K, et al. Ordered mesoporous SBA-15 type graphitic carbon nitride: a semiconductor host structure for photocatalytic hydrogen evolution with visible light [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(18): 4093-4095.
- [44] VINU A, SRINIVASU P, SAWANT D P, et al. Threedimensional cage type mesoporous CN-based hybrid material with very high surface area and pore volume[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(17): 4367-4372.
- [45] FIHRI A, BOUHRARA M, PATIL U, et al. Fibrous nanosilica supported ruthenium (KCC-1/Ru): a sustainable catalyst for the hydrogenolysis of alkanes with good catalytic activity and lifetime[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(7): 1425-1431.
- [46] LEE E Z, JUN Y S, HONG W H, et al. Cubic mesoporous graphitic carbon (IV) nitride: an all-in-one chemosensor for selective optical sensing of metal ions [J]. Angewandte Chemie, 2010, 122(50): 9900-9904.
- [47] LI X H, ZHANG J, CHEN X, et al. Condensed graphitic carbon nitride nanorods by nanoconfinement: promotion of crystallinity on photocatalytic conversion [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(19): 4344-4348.

- [48] WANG Y, WANG X, ANTONIETTI M, et al. Facile onepot synthesis of nanoporous carbon nitride solids by using soft templates [J]. ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials, 2010, 3(4): 435-439.
- [49] YAN H. Soft-templating synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light[J]. Chemical Communications, 2012, 48(28): 3430-3432.
- [50] KUMAR P, BOUKHERROUB R, SHANKAR K. Sunlightdriven water-splitting using two-dimensional carbon based semiconductors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(27): 12876-12931.
- [51] DANG T T, NGUYEN T K A, BHAMU K C, et al. Engineering holey defects on 2D graphitic carbon nitride nanosheets by solvolysis in organic solvents [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(21): 13763-13780.
- [52] NIU P, ZHANG L, LIU G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(22): 4763-4770.
- [53] YANG S, GONG Y, ZHANG J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light [J]. Advanced Materials, 2013, 25 (17) : 2452-2456.
- [54] ZHANG X, XIE X, WANG H, et al. Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for bioimaging[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (1): 18-21.
- [55] HAN Q, WANG B, GAO J, et al. Atomically thin mesoporous nanomesh of graphitic C₃N₄ for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2745-2751.
- [56] BARRIO J, VOLOKH M, SHALOM M. Polymeric carbon nitrides and related metal-free materials for energy and environmental applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8 (22): 11075-11116.
- [57] LI Y, LI X, ZHANG H, et al. Porous graphitic carbon nitride for solar photocatalytic applications [J]. Nanoscale Horizons, 2020, 5(5): 765-786.
- [58] XIA J, KARIJULE N, MONDAL B, et al. Design of melembased supramolecular assemblies for the synthesis of polymeric carbon nitrides with enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(33): 17855-17864.
- [59] BARRIO J, SHALOM M. Rational design of carbon nitride materials by supramolecular preorganization of monomers[J]. Chem-CatChem, 2018, 10(24): 5573-5586.
- [60] DOLAI S, BHUNIA S K, KLUSON P, et al. Solvent-assisted synthesis of supramolecular-assembled graphitic carbon nitride for visible light induced hydrogen evolution-a review [J]. Chem-CatChem, 2022, 14(4): e202101299.
- [61] SHALOM M, INAL S, FETTKENHAUER C, et al. Improving carbon nitride photocatalysis by supramolecular preorganization of monomers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(19): 7118-7121.

- [62] MO Z, XU H, CHEN Z, et al. Self-assembled synthesis of defect-engineered graphitic carbon nitride nanotubes for efficient conversion of solar energy[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 225: 154-161.
- [63] YANG H, ZHOU Y, WANG Y, et al. Three-dimensional flower-like phosphorus-doped g-C₃N₄ with a high surface area for visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(34): 16485-16494.
- [64] SUN X, SHI Y, LU J, et al. Template-free self-assembly of three-dimensional porous graphitic carbon nitride nanovesicles with size-dependent photocatalytic activity for hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2022, 606: 154841.
- [65] SUN L, FENG Y, MA K, et al. Synergistic effect of singleatom Ag and hierarchical tremella-like g-C₃N₄: electronic structure regulation and multi-channel carriers transport for boosting photocatalytic performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 306: 121106.
- [66] WAN S, ZHONG Q, OU M, et al. Highly efficient simulated solar-light photocatalytic oxidation of gaseous NO with porous carbon nitride from copolymerization with thymine and mechanistic analysis[J]. RSC Advances, 2016, 6(103): 101208-101215.
- [67] WAN S, OU M, ZHONG Q, et al. Supramolecular synthesis of multifunctional holey carbon nitride nanosheet with high-efficiency photocatalytic performance [J]. Advanced Optical Materials, 2017, 5(23): 1700536-1700547.
- [68] ISHIDA Y, CHABANNE L, ANTONIETTI M, et al. Morphology control and photocatalysis enhancement by the one-pot synthesis of carbon nitride from preorganized hydrogen-bonded supramolecular precursors[J]. Langmuir, 2014, 30(2): 447-451.
- [69] LIAO Y, ZHU S, MA J, et al. Tailoring the morphology of g-C₃N₄ by self-assembly towards high photocatalytic performance
 [J]. ChemCatChem, 2014, 6(12): 3419-3425.
- [70] WANG S, ZHAO H, ZHAO X, et al. Surface engineering of hollow carbon nitride microspheres for efficient photoredox catalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122593.
- [71] LIANG Q, LIU X, SHAO B, et al. Construction of fish-scale tubular carbon nitride-based heterojunction with boosting charge separation in photocatalytic tetracycline degradation and H₂O₂ production[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 130831.
- [72] ZHAO S, ZHANG Y, FANG J, et al. Self-assembled mesoporous carbon nitride with tunable texture for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 8291-8299.
- [73] WU B, ZHANG L, JIANG B, et al. Ultrathin porous carbon nitride bundles with an adjustable energy band structure toward simultaneous solar photocatalytic water splitting and selective phenylcarbinol oxidation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(9): 4815-4822.
- [74] ZHANG L, DING N, HASHIMOTO M, et al. Sodium-doped carbon nitride nanotubes for efficient visible light-driven hydrogen production[J]. Nano Research, 2018, 11: 2295-2309.

- [75] WU S, YU Y, QIAO K, et al. A simple synthesis route of sodium-doped g-C₃N₄ nanotubes with enhanced photocatalytic performance[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021, 406: 112999-113010.
- [76] MENG J, WANG X, LIU Y, et al. Acid-induced molecule selfassembly synthesis of Z-scheme WO₃/g-C₃N₄ heterojunctions for robust photocatalysis against phenolic pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126354.
- [77] XIAO X, GAO Y, ZHANG L, et al. A promoted charge separation/transfer system from Cu single atoms and C₃N₄ layers for efficient photocatalysis [J]. Advanced Materials, 2020, 32 (33) : 2003082.
- [78] GUO S, DENG Z, LI M, et al. Phosphorus-doped carbon nitride tubes with a layered micro-nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(5): 1830-1834.
- [79] 乔坤.石墨相氮化碳的制备及光催化、场发射特性研究[D].南京:东南大学,2020.

QIAO K. Study on the preparation of graphitic carbon nitride and its photocatalytic and field emission properties [D]. Nanjing: Southeast University, 2020.

基金项目:国家自然科学基金项目(52262008,52262003);江西省重点 研发揭榜挂帅项目(20224BBE51050);江西省自然科学基金项目 (20212BAB204035);江西省教育厅科学技术项目(GJJ2201015, GJJ2201052);景德镇市科技局项目(20224SF005-11)

收稿日期:2023-09-04;修订日期:2023-12-08

通讯作者:余永志(1985—),男,助理研究员,博士,主要从事纳米材料的合成及其光、电催化性能研究,联系地址:景德镇市珠山区陶阳南路27号景德镇陶瓷大学新厂校区国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心(333001),E-mail:yuyongzhi1120@126.com;苗立锋(1980—),男,教授级高工,博士,主要从事无机非金属材料的开发及应用,联系地址:景德镇市珠山区陶阳南路27号景德镇陶瓷大学新厂校区国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心(333001),E-mail:mlf0624@163.com

(本文责编:解 宏)

引用格式:刘强,易格,冯佳文,等.微量Sm元素对TiC_p/Al-Cu-Mg-Mn复合材料微观组织和力学性能的影响[J].材料工程,2024, 52(9):116-123.

LIU Qiang, YI Ge, FENG Jiawen, et al. Effect of trace Sm elements on microstructure and mechanical properties of TiC_p/Al-Cu-Mg-Mn composite materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):116-123.

微量Sm元素对TiC_p/Al-Cu-Mg-Mn 复合材料微观组织和 力学性能的影响

Effect of trace Sm elements on microstructure and mechanical properties of TiC_p/Al-Cu-Mg-Mn composite materials

> 刘 强^{1,2,3},易 格^{2,3},冯佳文¹,郗洪雷^{2,3}, 严 鹏³,肖文龙^{1,2,3*},马朝利^{1,2,3} (1天目山实验室,杭州 311115;2 北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京 100191;3 北京航空航天大学 云南创新研究院,昆明 650233) LIU Qiang^{1,2,3},YI Ge^{2,3},FENG Jiawen¹,XI Honglei^{2,3}, YAN Peng³,XIAO Wenlong^{1,2,3*},MA Chaoli^{1,2,3} (1 Tianmushan Laboratory, Hangzhou 311115, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 3 Yunnan Innovation Institute

> > of Beihang University, Kunming 650233, China)

摘要:以0.27%(体积分数)TiC颗粒增强的TiC_p/Al-5Cu-1.9Mg-0.9Mn复合材料为基体,研究不同Sm元素含量对复合 材料组织与力学性能的影响规律。结果表明:Sm元素的加入明显细化了枝晶组织,促进了固溶处理过程中第二相的溶 解,使得时效态组织中T-Al₂₀Cu₂Mn₃和S'-Al₂CuMg析出相的数量密度增加,当Sm元素含量较高时(0.3%,质量分数,下 同),组织中将出现块状难溶稀土化合物。随着Sm的加入,复合材料室温和250℃下的屈服强度逐渐增加,但会引起塑 性降低,当Sm元素添加量为0.3%时,室温屈服强度从246 MPa提高到310 MPa,250℃屈服强度从191 MPa提高到 220 MPa。分析认为,强度提高源于Sm引起的组织细化和析出相数量密度增加,而塑性下降是由于粗大块状难溶稀土 化合物割裂了基体,导致裂纹源容易产生。

关键词:铝基复合材料;Al-Cu;稀土元素;微观组织;力学性能

doi: 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2023. 000678

中图分类号: TG146; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0116-08

Abstract: Taking $TiC_p/Al-5Cu-1.9Mg-0.9Mn$ composite materials reinforced with 0.27% (volume fraction) TiC particles as the matrix, the effects of different Sm element contents on the microstructure and mechanical properties of the composite material were investigated. The results show that the addition of the Sm element significantly refines the dendritic microstructure and facilitates the dissolution of the second phase during the solid solution treatment. Consequently, an increase in the density of precipitated phases, including $T-Al_{20}Cu_2Mn_3$ and S'-Al₂CuMg, was observed in the aged microstructure. When the Sm element content is high (0.3%, mass fraction, the same below), the microstructure exhibits blocky insoluble rare earth-containing compounds. With the addition of the Sm, the composite materials show a gradual increase in yield strength at both room temperature and 250 °C. However, it will cause a decrease in plasticity. When the Sm element is 0.3%, the yield strength at room temperature increases from 246 MPa to

310 MPa, and the yield strength at 250 °C increases from 191 MPa to 220 MPa. The analysis suggests that the increase in strength is attributed to the microstructural refinement and the increased density of precipitated phases induced by Sm. Conversely, the reduction in plasticity is attributed to the presence of coarse blocky insoluble rare earth compounds cutting through the matrix, leading to the easy generation of crack sources. **Key words**: aluminum matrix composites; Al-Cu; rare earth element; microstructure; mechanical property

铝合金由于密度小、比强度高、塑性好以及耐腐 蚀性能好等优点,已成为航空航天领域重要的轻量化 结构材料^[1-2]。随着航空航天领域快速发展,飞行器蒙 皮、发动机附件系统零部件对铝合金的高温性能提出 了更高的要求,传统的铝合金已经难以满足应用需 求^[3-4]。Al-Cu系铸造铝合金作为典型的可热处理强 化铝合金,通过固溶时效热处理在铝基体中形成半共 格的θ'-Al₂Cu相,从而产生明显的强化作用^[5]。由于 兼具良好的室温及高温性能,Al-Cu系铸造铝合金被 广泛应用于挂梁、支臂等飞机和导弹上的零件^[6]。然 而,Al-Cu铸造合金容易出现缩孔、疏松以及热裂纹等 铸造缺陷^[7]。而且,合金中θ'相为热力学非平衡相,当 温度高于 200 ℃时容易发生粗化,逐渐转变为不共格 的θ平衡相,导致合金的力学性能下降^[8]。

为了改善Al-Cu合金的室温和高温力学性能,研 究人员对于添加 TiC, TiB₂等陶瓷颗粒对 Al-Cu合金 微观组织及力学性能的影响进行了大量研究^[9-12]。陶 瓷颗粒的加入不仅可以细化合金的组织,而且由于陶 瓷相的热稳定性较高,可以提升铝合金的高温力学性 能^[13-16]。此外,稀土元素(rare earth, RE)在Al-Cu合金 中的微合金化作用近年来获得了广泛关注[17-18]。研究 表明,稀土元素在铸造铝合金中能够净化熔体,起到 去除杂质的作用,从而改善铝合金的铸造性能^[19]。而 且,稀土元素为表面活性元素,凝固过程中倾向于在 固液界面前沿富集,增加了成分过冷度,起到组织细 化的作用^[19]。此外,稀土元素能够与Al,Cu等形成 Al-RE, Al-Cu-RE等高热稳定性的金属间化合物,可 以阻碍高温下晶界滑移和位错运动,提高合金的高温 力学性能以及耐热性能。Chen等^[20]通过在Al-Cu-Mn 合金中加入Sm元素,发现其能够显著提高合金θ'相 密度,细化合金组织,从而改善合金的力学性能。 Zhang 等^[21]研究了Sm元素对Al-Cu-Mg-Ag合金组织 的影响,发现在合金中添加Sm后会形成AlCu₄Sm,这 些化合物能充当Al基体的异质核;此外,Sm会在晶界 富集,导致浓度过冷,从而使合金晶粒尺寸细化。Gao 等^[22]研究发现,在时效热处理过程中Sc元素可以在 θ′/α-A1界面处偏聚,使得θ′相在300℃下仍具有较高 的热稳定性,从而提高了合金的蠕变性能。

不同种类的稀土元素具有不同的晶体结构,在

α-A1中固溶度也差别较大。Sm元素是稀土元素的一种,被证实可通过降低θ′相激活能来促进其析出,从而 提高Al-Cu二元合金的力学性能^[6]。但目前关于Sm元 素对Al-Cu系多元合金组织与性能的影响缺乏研究,尤 其是对Al-Cu系复合材料组织及力学性能的影响报道 较少。本课题组近期的研究发现亚微米级原位自生 TiC颗粒能够同时提高Al-Cu合金的强度和塑性^[23],当 TiC的体积分数为0.27%时可以获得最佳的力学性 能。在此基础上,本工作将研究微量Sm元素的添加对 0.27%(体积分数)TiC_p/Al-5Cu-1.9Mg-0.9Mn复合 材料组织及力学性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料与方法

采用纯Al(>99.97%),纯Mg(>99.7%)以及Al-50Cu,Al-10Mn,Al-5TiC和Al-4Sm中间合金为原料,通 过电阻炉制备Sm含量分别为0%(质量分数,下同),0.1%, 0.3%的 0.27% (体积分数) TiC_p/Al-5Cu-1.9Mg-0.9Mn-xSm复合材料。其中,Al-5TiC是本课题组自主 制备的质量分数为5%的TiC中间合金,Al-5TiC中间合 金含有平均尺寸为190 nm的TiC粒子,其具体制备方法见 文献报道^[23]。0.27%(体积分数)TiC_p/Al-5Cu-1.9Mg-0.9Mn-xSm复合材料的制备方法如下:首先,使用石墨 坩埚在720℃下熔化纯Al,待纯Al熔化后除渣,除去熔 体表面油膜以及浮渣;其次,将熔体温度升高至740℃ 后依次加入Al-50Cu,Al-10Mn,Al-5TiC和Al-4Sm中 间合金,待所有中间合金充分熔化后,使用石磨棒充分 搅拌以保证合金元素均匀分散;随后,将温度降低至 700℃,加入纯Mg,再次搅拌并除渣;最后,向熔体中通 入高纯氩气进行除气,加入C₂Cl₆精炼剂除渣,静置 20 min后浇铸至 250 ℃预热的铁制模具中。切取部分 铸锭进行后续热处理,具体工艺为485℃固溶处理20h 后水冷淬火,随后在180℃时效7h,获得T6态复合材料。

1.2 表征

采用 SmartLab-9kW 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析材料的物相组成。通过 Primotech Mat 型光学显微镜(optical microscope, OM)观察铸态和时效态复合材料的金相组织。采用 SU3800型扫描电子

显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察T6态 合金的微观组织。采用FEI Tecnai F20型透射电子显微 镜(transmission electron microscope, TEM)表征复合材 料的析出相。采用EUT5105型电子万能试验机测试材 料的室温与高温力学性能,拉伸应变速率为5×10⁻⁴ s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 Sm元素含量对复合材料微观组织的影响

图1为铸态TiC_p/Al-5Cu-1.9Mg-0.9Mn-xSm复

合材料的光学组织。由图1可见,复合材料为树枝晶 组织,随着Sm元素含量的增加,晶粒尺寸逐渐减 小,枝晶变得更发达,枝晶间距逐渐减小。这是由于 Sm元素在α-Al中固溶度极小,并且平衡分配系数 小于1,在凝固过程中将在固液界面前沿富集,阻碍 Cu,Mg等元素向固相中扩散,增大合金的成分过冷 度,促进枝晶凸起部分向液相生长,使枝晶变得更加 发达,同时提高了液相中α-Al形核率,使晶粒得到 细化^[24]。



图 1 不同 Sm 含量复合材料的铸态组织 (a)0% Sm;(b)0.1% Sm;(c)0.3% Sm Fig.1 As-cast microstructures of composite materials with different Sm contents (a)0% Sm;(b)0.1% Sm;(c)0.3% Sm

采用X射线衍射仪对时效态复合材料进行了分 析,如图2所示。由于添加Sm元素的含量较少,两种 复合材料均由α-Al,Al₂CuMg和Al₂₀Cu₂Mn₃相组成, 没有检测到含Sm元素的化合物。值得注意的是,与 基体复合材料相比,添加微量(0.1%)Sm元素的复合 材料中Al₂CuMg的衍射峰有所增强,这表明Sm元素 的增加提高了Al₂CuMg相的含量。此外,由于TiC_p 的添加量较少,两种材料中没有出现TiC相的衍 射峰。

图 3 为时效态复合材料的 SEM 照片。采用 EDS 对组织中第二相的化学组成进行了分析,结果见表 1。三种复合材料组织中均含有大量粗大的金属间



图 2 时效态复合材料 XRD 分析结果 Fig. 2 XRD analysis results of aged composite materials

化合物。由于 Sm 元素使组织发生细化,提高了 Cu, Mn, Mg 元素向基体的溶解速率,可以看出,组织中 金属间化合物的数量随着 Sm 含量的增加有所减少。 从能谱分析结果(表1)推测,大部分粗大金属间化 合物主要含有 Al, Cu 和 Mn 元素,典型的能谱图如 图 3(d)所示,这些化合物呈半连续条带状或颗粒状 分布在枝晶界处,根据 XRD 结果推测为 Al₂₀Cu₂Mn₃ 相。此外,还有少量金属间化合物主要含有 Al, Cu 和 Mg 元素,呈网状分布在三叉晶界处,推测为 Al₂CuMg 相。

从图 3(c)可以看出,添加 0.3%Sm 的复合材料 中还存在少量块状的金属间化合物。EDS 元素面 分布图(图4)显示块状相位置存在 Sm, Ti, Mn, Mg, Cu等元素富集。定量分析结果表明,其化学 组成为 66.2%Al, 12.7%Sm, 11.9%Ti, 5.1%Mg, 2.5%Cu和 1.6%Mn。有相关研究指出, Sm 元素会 与 Al-Cu合金中 Al, Cu元素反应生成 Al₁₀Cu₇Sm₂化 合物,这些化合物在晶界处析出钉扎晶界,起到阻 碍晶界迁移,防止晶粒粗化的作用^[25]。在本研究 中,由于制备复合材料所用的 Al-5TiC 中间合金含 有未形成 TiC 的 Ti 原子^[23],导致凝固过程中 Sm 原 子与游离 Ti 原子反应,生成块状的多元含稀土化 合物。



图 3 时效态复合材料 SEM 图 (a)0%Sm;(b)0.1%Sm;(c)0.3%Sm;(d)Al₂₀Cu₂Mn₃金属间化合物 EDS 图 Fig. 3 SEM images of aged composite materials (a)0%Sm;(b)0.1%Sm;(c)0.3%Sm;(d)EDS of Al₂₀Cu₂Mn₃ intermetallic compound

表1 时效态复合材料中未溶第二相的能谱分析结果(原子分数/%)

Table 1 EDS analysis results of undissolved second phase in aged composite materials (atom fraction/%)

Mass fraction of Sm/ $\%$	Point	Al	Cu	Mg	Mn	Ti	Sm	Phase identification
0	1	74.02	14.64		11.33			$\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Cu}_2\mathrm{Mn}_3$
	2	47.67	32.92	19.33	0.08			Al_2CuMg
0.1	3	71.80	12.86		15.31	0.03		$Al_{20}Cu_2Mn_3 \\$
	4	46.71	34.37	18.84	0.07	0.01		Al_2CuMg
0.3	5	72.39	12.33		15.13	0.12	0.03	$Al_{20}Cu_2Mn_3\\$
	6	48.69	33.06	17.88	0.22		0.15	Al_2CuMg

采用透射电子显微镜对时效态复合材料的析出 相进行分析。图 5为扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy,STEM)模式下的微 观组织。从图 5(a)可以看出,不含 Sm 元素的复合材 料主要为棒状和颗粒状析出相以及少量的针状析出 相。通过电子衍射分析可知,棒状和颗粒状析出相被 鉴定为 T-Al₂₀Cu₂Mn₃相^[26],不同的形貌是由于析出相 的观察方向不同,细小针状析出相属于 Al-Cu-Mg合 金常见的 S'-Al₂CuMg相^[27-28]。对比不含 Sm 元素的复 合材料,添加 Sm 元素后,复合材料的析出相类型没 有发生变化,但从图 5(b)可以发现,T-Al₂₀Cu₂Mn₃和 S'-Al₂CuMg析出相的数量密度明显增加,表明 Sm 元 素的加入促进析出相形成。由于 Sm 元素的原子直径 (0.180 nm)大于 Al的原子直径(0.143 nm),溶入铝基 体会引起较大的晶格畸变,产生的高晶格畸变能为析 出相提供形核驱动力,从而提高了析出相的数量密 度^[20-21,29-30]。此外,过饱和空位在Sm原子附近聚集, 也将促进析出相的形核长大。

2.2 Sm 元素含量对复合材料力学性能的影响

图 6(a)为时效态 TiC_p/Al-5Cu-1.9Mg-0.9MnxSm 复合材料典型的室温拉伸工程应力-应变曲线。 可以明显看出,随着 Sm元素含量的增加,复合材料的 屈服强度(yield strength,YS)以及极限抗拉强度(ultimate tensile strength,UTS)逐渐增加,但断裂伸长率 (elongation,EL)逐渐减小。表 2为时效态复合材料在 室温和 250 ℃下的拉伸力学性能。由表 2可知,在室 温条件下,当不添加 Sm元素时,复合材料平均的屈服 强度,抗拉强度及断裂伸长率分别为 246,344 MPa 和 3.8%;当 Sm元素含量为 0.3% 时,复合材料的屈服强 度及抗拉强度分别提升至 310 MPa 和 382 MPa,而断



图 4 TiC_p/Al-5Cu-1.9Mg-0.9Mn-0.3Sm 复合材料 EDS 元素面分布图 Fig. 4 EDS element mapping of TiC_p/Al-5Cu-1.9Mg-0.9Mn-0.3Sm composite materials



图 5 时效态复合材料STEM图 (a)0%Sm;(b)0.1%Sm;(c)S'-Al₂CuMg相;(d)T-Al₂₀Cu₂Mn₃相 Fig. 5 STEM images of aged composite materials (a)0%Sm;(b)0.1%Sm;(c)S'-Al₂CuMg phase;(d)T-Al₂₀Cu₂Mn₃ phase

裂伸长率降低至 2.5%,相较于基体的变化量分别为 26.0%,11.0% 以及 - 34.2%。

图 6(b)显示了 Sm 含量对复合材料 250 ℃拉伸性 能的影响。随着温度的提高,所有复合材料的抗拉强 度明显下降。从表 2 可以看出,0% Sm 复合材料的高 温屈服强度、抗拉强度以及断裂伸长率分别为 191, 254 MPa和11.4%。而随着Sm元素含量的增加,复合材料的高温屈服强度有所提高,抗拉强度基本不变,而断裂伸长率明显下降。当Sm元素添加量为0.3%时,复合材料的屈服强度达到最大值220 MPa,断裂伸长率降低至6.6%,相较于基体合金的变化量分别为15.2%和-42.1%。



Fig. 6 Tensile engineering stress-strain curves of aged composite materials (a)room temperature;(b)250 ℃

表 2 时效态复合材料在室温和 250 ℃下的拉伸力学性能

Table 2 Tensile mechanical properties of aged composite materials at room temperature and 250 °C

Mass fraction of	Room temperature			250 ℃			
Sm/%	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%	
0	246 ± 2	344 ± 7	3.8±0.3	191 ± 7	254 ± 1	11.4±0.4	
0.1	273 ± 4	368 ± 1	3.3 ± 0.4	214 ± 2	255 ± 4	6.9 ± 0.5	
0.3	310 ± 13	382 ± 10	2.5±0.1	220 ± 1	251 ± 3	6.6±0.4	

由上述可知,Sm元素的加入改善了复合材料的 室温和高温屈服强度,但会使其塑性有所下降。这主 要归因于一方面Sm元素细化了复合材料的微观组织 (图1),同时使时效态组织中析出相的数量密度明显 增加,提高了析出强化效果,从而提高了合金强度。 但由于较高含量的Sm元素会引起粗大块状稀土化合 物(图3(c))形成,割裂了合金基体,在塑性变形过程 中容易引起应力集中,导致复合材料的塑性下降。图 7为时效态复合材料的拉伸断口形貌。如图7所示, 0%Sm含量复合材料断口处出现大量韧窝,且此时韧 窝尺寸较为细小(图7(a-1))。随着Sm元素含量增 加,断口处韧窝数量明显减少,断口形貌逐渐呈现解 理断裂特征(图7(b-1))。当Sm元素含量增加至 0.3%时(图7(c-1)),在断口处出现粗大晶间裂纹,同 时断口可观察到块状稀土金属间化合物(intermetallic compound,IMC),这些粗大的块状化合物引起裂纹萌 生,是导致复合材料塑性降低的根本原因。

随着拉伸温度的提高,0%Sm含量复合材料高温

拉伸断口以韧窝为主,且韧窝数量多、尺寸细小(图7 (a-2))。当Sm元素添加量为0.1%时(图7(b-2)),断 口韧窝数量明显减少,断口处出现少量块状的化合 物,呈现明显的解理断裂特征。当Sm元素添加量为 0.3%时(图7(c-2)),断口处块状化合物的数量有所 增加,因此,塑性进一步下降。

3 结论

(1)随着Sm元素含量的增加,铸态复合材料的枝晶组织被细化。Sm元素促进了固溶过程中第二相的回溶,经过固溶时效热处理后,所有复合材料均主要由α-Al基体、T-Al₂OCu₂Mn₃初生相以及少量的S'-Al₂CuMg初生相组成。此外,含0.3%Sm复合材料中还形成了粗大块状稀土化合物。Sm元素促进了时效过程中T相和S'相的形核,使得基体内析出相的数量有所增多。

(2)Sm元素的加入改善了复合材料的室温和高



图 7 时效态复合材料室温(1)与250℃(2)拉伸断口形貌
 (a)0%Sm;(b)0.1%Sm,;(c)0.3%Sm

Fig. 7 Tensile fracture morphologies of aged composite materials at room temperature (1) and 250 $^{\circ}$ C(2)

(a)0%Sm;(b)0.1%Sm,;(c)0.3%Sm

温强度,但会引起塑性降低。与基体相比,当Sm元素 添加量为0.3%时,复合材料的室温屈服强度,抗拉强 度及断裂伸长率的变化量分别为26.0%,11.0%和 -34.2%;250℃抗拉强度基本不变,屈服强度提升了 15.2%。屈服强度提高归因于组织细化和析出相数 量密度的增加,而塑性下降是由于粗大块状稀土化合 物引起了应力集中和裂纹萌生。

参考文献

[1] 豆杰,刘纪伟.浅谈铝合金材料及其热处理技术[J]. 中国金属通报,2019(8):31-32.

DOU J, LIU J W. A brief discussion on aluminum alloy materials and their heat treatment techniques[J]. China Metal Bulletin, 2019 (8): 31-32.

[2] 李沛勇.高性能铝基复合材料研究进展[J].材料工程,2023,51(4):67-87.

LI P Y. Research progress in high-performance aluminum matrix composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(4): 67-87.

[3] 辛仕伟.Al-Cu-Mg-Ag高强耐热铸造铝合金成分与热处理工艺的研究[D].北京:机械科学研究总院,2018.
 XIN S W. Study on the composition and heat treatment process of

Al-Cu-Mg-Ag high-strength and heat-resistant cast aluminum alloy[D]. Beijing: China Academy of Machinery Science and Technology Group, 2018.

[4] 张琪. 耐热铝合金的研究及应用现状与展望[J]. 有色金属加工, 2021,50(1):1-4.

ZHANG Q. Current status and prospects of heat-resistant alumi-

num alloys[J]. Nonferrous Metals Processing, 2021, 50(1): 1-4.

- [5] 刘志义,李云涛,刘延斌,等. Al-Cu-Mg-Ag合金析出相的研究 进展[J]. 中国有色金属学报,2007,17(12):1905-1915.
 LIU Z Y, LI Y T, LIU Y B, et al. Development of Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007,17 (12): 1905-1915.
- [6] CHEN Z W, TANG M J, ZHAO K. Effect of rare earth samarium addition on the kinetics of precipitation in Al-Cu-Mn casting alloy[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2014, 21(2): 155-161.
- [7] 林超,张鸿,毕亮,等. 铸造 Al-Cu 合金凝固缺陷研究现状[J]. 材料导报,2016,30(21):143-149.
 LIN C, ZHANG H, BI L, et al. Research status of casting defects of cast Al-Cu alloys[J]. Materials Reports, 2016, 30(21): 143-149.
- [8] ZHANG Y, ZHANG Z, MEDHEKAR N V, et al. Vacancytuned precipitation pathways in Al-1.7Cu-0.025In-0.025Sb (at. %) alloy[J]. Acta Materialia, 2017, 141: 341-351.
- [9] PU Q, WANG Z, LUO T, et al. Optimizing strength and fatigue crack propagation resistance of *in-situ* TiB₂/Al-Cu-Mg composite sheet[J]. International Journal of Fatigue, 2024, 179: 108058.
- [10] YANG H, GAO T, LIU G, et al. Simultaneously improving strength and ductility for Al-Cu-Mg alloy *via* threadiness array of TiC nanoparticles[J]. Materialia, 2019, 6: 100333.
- [11] YANG H, GAO T, WU Y, et al. Microstructure and mechanical properties at both room and high temperature of *in-situ* TiC reinforced Al-4. 5Cu matrix nanocomposite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 606-616.
- [12] ZHOU D, QIU F, JIANG Q. The nano-sized TiC particle reinforced Al-Cu matrix composite with superior tensile ductility [J].

Materials Science and Engineering: A, 2015, 622: 189-193.

- [13] HU C, ZHU H, WANG Y, et al. Microstructure features and mechanical properties of non-heat treated HPDC Al9Si0.6Mn-TiB₂ alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 2117-2131.
- [14] YANG C, ZHAO Q, ZHANG Z, et al. Nanoparticle additions promote outstanding fracture toughness and fatigue strength in a cast Al-Cu alloy[J]. Materials & Design, 2020, 186: 108221.
- [15] YANG H, TIAN S, GAO T, et al. High-temperature mechanical properties of 2024 Al matrix nanocomposite reinforced by TiC network architecture [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 763: 138121.
- [16] YANG H, YUE X, WANG Z, et al. Strengthening mechanism of TiC/Al composites using Al-Ti-C/CNTs with doping alloying elements (Mg, Zn and Cu) [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 6475-6487.
- [17] 戴圣龙,李国爱,李海超,等. Sc元素对ZL205A 合金组织和力 学性能的影响[J]. 材料工程,2020,48(1):84-91.
 DAISL,LIGA,LIHC, et al. Effect of Sc on microstructure and mechanical properties of ZL205A alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(1): 84-91.
- [18] 熊纯,肖锎,官瑞春,等. 微量 Sc元素对 X2A66 合金组织与力学 性能的影响[J]. 航空材料学报,2021,41(5):35-43.
 XIONG C, XIAO K, GUAN R C, et al. Effects of small addition of Sc on microstructure and mechanical properties of X2A66 alloy [J]. Journal of Aeronautical Materials,2021,41(5):35-43.
- [19] 岳春雨,黄宏军,左晓姣,等.稀土Pr、Sm、Y对Al-Cu合金组织的影响[J].特种铸造及有色合金,2022,42(6):712-716.
 YUE C Y, HUANG H J, ZUO X J, et al. Effects of rare earth Pr, Sm and Y on microstructure of Al-Cu alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(6): 712-716.
- [20] CHEN Z, CHEN P, MA C. Microstructures and mechanical properties of Al-Cu-Mn alloy with La and Sm addition[J]. Rare Metals, 2012, 31: 332-335.
- [21] ZHANG W L, XIAO D H, LI T, et al. Microstructure and mechanical properties of two-stage aged Al-Cu-Mg-Ag-Sm alloy [J]. Rare Metals, 2019, 38: 42-51.
- [22] GAO Y, YANG C, ZHANG J, et al. Stabilizing nanoprecipitates in Al-Cu alloys for creep resistance at 300 °C[J]. Materials Research Letters, 2019, 7(1): 18-25.
- [23] YI G, LI H, ZANG C, et al. Remarkable improvement in

strength and ductility of Al-Cu foundry alloy by submicron-sized TiC particles[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 855: 143903.

- [24] 宁远涛,周新铭,戴红.稀土元素在Al中固溶度亚稳扩展研究
 [J].金属学报,1992,28(3):49-54.
 NING Y T, ZHOU X M, DAI H. Metastable extension of solid solubility of rare earth elements in Al[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1992,28(3): 49-54.
- [25] 翟凤龙. Sm 合金化对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金微观组织及性能影响[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2021.
 ZHAI F L. Effect of Sm alloying on the microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology,2021.
- [26] SU X, LEI Y, CHEN Y, et al. Precipitating thermally reinforcement phase in aluminum alloys for enhanced strength at 400 °C[J].
 Journal of Materials Science &. Technology, 2024, 172: 71-82.
- [27] HU Z Y, FAN C H, TONG S, et al. Effect of aging treatment on evolution of S' phase in rapid cold punched Al-Cu-Mg alloy
 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(7): 1930-1938.
- [28] 赵云龙、粗大S-Al₂CuMg对强塑性变形 2024 铝合金力学性能的影响[J]. 热加工工艺,2015,44(12):117-119.
 ZHAO Y L. Effect of coarse S-Al₂CuMg phase on mechanical property of severe plastic deformed 2024 Al alloy[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(12): 117-119.
- [29] BARLAT F, LIU J. Precipitate-induced anisotropy in binary Al-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 257 (1): 47-61.
- [30] MIN S, KANGHUA C, LANPING H. Effects of Ce and Ti on the microstructures and mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Rare Metals, 2007, 26(1): 28-32.

基金项目:云南省重点研发计划项目(202103AN080001-002);中国航 发自主创新专项资金项目(ZZCX-2019-024)

收稿日期:2023-10-12;修订日期:2024-04-12

通讯作者:肖文龙(1982—),男,副教授,博士,研究方向为轻质高强金属 结构/功能材料制备加工技术,联系地址:北京市海淀区学院路37号北 京航空航天大学材料科学与工程学院(100191),E-mail:wlxiao@buaa. edu. cn

(本文责编:寇凤梅)

引用格式:刘景新,朱士泽,肖伯律,等. 淬火冷却方式及宏观取向对Al-Zn-Mg-Cu合金力学性能的影响[J]. 材料工程,2024,52 (9):124-132.

LIU Jingxin, ZHU Shize, XIAO Bolyu, et al. Effects of quenching cooling method and macro-orientation on mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):124-132.

淬火冷却方式及宏观取向对Al-Zn-Mg-Cu合金力学性能的影响

Effects of quenching cooling method and macroorientation on mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys

> 刘景新¹,朱士泽^{2*},肖伯律²,马宗义² (1沈阳理工大学 材料科学与工程学院,沈阳 110159; 2中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料 创新中心,沈阳 110016) LIU Jingxin¹,ZHU Shize^{2*},XIAO Bolyu²,MA Zongyi² (1 School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2 Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

摘要:以7050铝合金为研究对象,研究热处理状态(空冷时效与水冷时效)和宏观取向(与轧制方向成0°,45°,90°)耦合作 用对合金力学性能的影响。结果表明:水冷时效态的样品中析出相细小均匀弥散,晶界无析出带较窄。在空冷时效态 下,过饱和的溶质不仅会以半共格的Al₃Zr为核心形成粗大析出相,还会沿位错大量析出。此外,与水冷时效态相比,空 冷时效态晶界相尺寸大幅增加,晶界无析出带显著宽化,不同宏观取向样品的强度和伸长率都明显下降。宏观取向对两 种状态样品强度的差值影响较小,但对伸长率的差值影响较大。当拉伸方向与轧制方向成45°方向时,空冷诱导的伸长 率下降幅度最小;当拉伸方向与轧制方向成90°时,下降幅度最大。

关键词:Al-Zn-Mg-Cu合金;析出相;淬火敏感性;织构

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000776

中图分类号: TG146.2⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0124-09

Abstract: The 7050 aluminum alloy was studied as the research object to investigate the coupling effect of heat treatment state (air quenching aging and water quenching aging) and macroscopic orientation (0°, 45°, and 90° concerning the rolling direction) on mechanical properties of the alloy. The results indicate that the precipitated phases in the water-cooled aged samples are small, uniformly dispersed, and the grain boundaries have narrow precipitate free bands. In the air-cooled aging state, the supersaturated solutes not only form coarse precipitates with semi coherent Al_3Zr as the core, but also precipitate a large amount along dislocations. In addition, compared with the water-cooled aging state, the grain boundary phase size in the air-cooled aging state increases significantly, and the precipitate free zone at the grain boundary widens significantly reduced. The influence of macroscopic orientation on the difference in strength between two states of samples is relatively minimal, but it has a significant impact on the difference in elongation. When the tensile direction is at 45° to the rolling direction, the decrease in elongation induced by air cooling is the slightest, while the tensile direction is at 90° to the rolling direction, the maximum decrease is observed. **Key words**: Al-Zn-Mg-Cu alloy; precipitate; quenching sensitivity; texture

125

随着航空航天工业的发展,具有轻质化、低成本、 性能稳定且适应极端环境等优良特性的7000系列铝 合金得到了快速发展,其中,7050铝合金是美国Alcoa 公司在20世纪70年代7475铝合金基础上调整Zn和 Cu的含量,并用Zr替代Cr开发的合金^[1]。7050合金 热处理后强度和抗腐蚀性能良好,在飞机蒙皮、框架、 螺旋桨、油箱和起落架支柱等关键结构部件中得到了 广泛应用。

为提高结构件整体强度,7050铝合金常以厚板的 形式来制造大型整体结构件。然而,厚板在热处理过 程中面临淬火敏感性的问题,极大限制了应用[2]。淬 火敏感性主要是由于厚板在固溶后的淬火过程中散 热和冷却速度较慢造成的。在厚板心部,固溶时形成 的过饱和固溶体在淬火的缓慢冷却期间便可析出,并 形成粗大的第二相,导致后续时效期间纳米尺度强化 相析出减少,沉淀硬化能力减弱^[3-5]。国内外学者对 7050铝合金的淬火敏感性问题已开展大量研究,其 中,张勇等[6]通过末端淬火实验测得7050铝合金的淬 透深度,由此提出量化7050铝合金淬火敏感性的判据 是析出η平衡相的尺寸和体积分数;李培跃等[7-8]发现 淬火冷却速度较慢时会产生沉淀相不均匀现象,而且 晶界析出相粗化呈不连续分布;Nie等^[9]建立了淬火析 出模型,以此说明Zn/Mg比和Cu含量下降能降低 7050铝合金淬火敏感性;李承波等[10]研究发现自然时 效结合人工时效处理对改善淬火敏感性导致的性能 下降有一定作用。

上述研究多从合金成分、时效工艺调控析出相来 改善淬火敏感性对性能的影响,而铝合金的宏观力学 性能除了与析出相形态、尺寸、分布等参量有关,还与 晶粒结构、晶粒尺寸及其与析出相的耦合作用密切相 关。通常7050合金厚板通过轧制而成,具有较明显的 织构特征和各向异性。因淬火冷却速度不同而导致 形态各异的析出相与晶粒各向异性的交互作用,必然 会对力学性能产生不同的影响,但相关机制仍有待于 探讨。本工作采用在0°,45°,90°3个不同方向取样以 及固溶处理后分别进行空冷时效和水冷时效的7050 铝合金,对比研究了SEM组织、晶粒特征、织构、力学 性能、TEM组织等方面的差异,分析了相对于水冷时 效,空冷时效后7050铝合金性能下降的机理及45°方 向上伸长率下降幅度较大的原因。

1 实验材料与方法

实验材料为广西南南铝加工有限公司提供的厚 30 mm的7050铝合金热轧板材,其化学成分见表1。 其中,轧板的各方向标记为轧向(RD),横向(TD),法 向(ND)。在板厚中间位置取样进行470℃/2h固溶 处理,以水冷和空冷两种极端的情况为例研究淬火冷 却速度对析出相的影响。试样冷却至室温后,立刻进 行120℃/24h的时效处理。对样品机械打磨并抛光, 采用 Inspect F50型扫描电子显微镜(SEM)观察不同 热处理后的样品中第二相分布情况,并进行能谱 (EDS)分析,观察面为RD-TD面。使用Zeiss Gemini Sigma 500型扫描电镜进行电子背散射衍射(EBSD) 观测,步长为2µm,观测面垂直于RD-TD面并与RD 方向依次成0°,45°,90°方向,如图1中方形片状样品所 示。根据样品状态及与轧制方向的夹角,以x-y标记 样品。其中,x可取R(轧制态)、W(水冷时效态)和A (空冷时效态);y可取0,45和90,分别代表与轧制方 向成0°,45°,90°。使用Channel5软件对晶粒尺寸、再 结晶分布以及织构等进行分析。采用 Thermo Fisher Talos F200X型透射电子显微镜(TEM)观察析出相, 并使用能谱(EDS)进行成分分析。样品预磨成约 50 µm 厚的薄片后进行双喷减薄,双喷液为30%(体积 分数,下同)HNO3与70%CH3OH的混合溶液。

表1 7050铝合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of 7050 aluminum alloy (mass fraction/%)

		(mass nach	.011/ / 0 /		
Zn	Cu	Mg	Zr	Al	
6.3	2.1	2	0.1	Bal	

在 RD-TD 平面上分别按与轧制方向平行、与轧制方向成 45°、与轧制方向垂直切取拉伸试样,如图 1 所示。拉伸试样为板状,平行段长度为 23 mm,宽度为 4 mm,厚度为 2 mm。利用 Instron 5982 电子万能试验 机进行拉伸测试,应变速率为 10⁻³ s⁻¹,每种热处理状态测试 3 个平行样品以计算强度和伸长率的平均值, 并采用 Inspect F50 型场发射扫描电子显微镜观察断口。





2 结果与分析

2.1 SEM 组织分析

图 2 为轧制态、空冷时效态、水冷时效态样品中第 二相的 SEM 图。轧制态样品(图 2(a))中存在三种形 态的第二相。由 EDS 结果(表 2)可知,沿着轧制方向 分布的不规则形状的白色相A为Al₇Cu₂Fe,呈现椭圆 或者近圆形的 B 相为Al₂CuMg。除A 相和 B 相外,还 存在大量的针状相C相,由于尺寸过于细小,无法通过 EDS 判断其成分,但根据形态和尺寸判断此类相应为 MgZn₂相^[11],它是 7000 系列铝合金中常见的第二相。 在空冷时效态(图 2(b))和水冷时效态(图 2(c))的样 品中,由于经历了固溶处理,A,B,C 三种相数量明显 减少。其中,水冷时效态样品中C相几乎完全消失,而 空冷时效态样品中C相仍有部分可见。这可能是由于 本实验所采用的固溶温度下MgZn₂相本已全部回溶, 但空冷过程中由于冷却速度较缓慢,MgZn₂相可重新 析出,但水冷期间冷却速度较快,该现象并不会发生。 在空冷时效的样品中,还发现了沿晶界分布的第二相 D,可能也是在空冷期间,MgZn₂相沿着晶界析出所 致,而水冷期间,由于冷却速度较快,D相同样不会析 出。这些第二相强化效果较差,且会消耗合金元素, 导致时效过程中用于形成纳米析出相的元素减少,合 金强度降低。此外,这些第二相还会在拉伸变形过程 中导致应力-应变集中,促进裂纹萌生,使合金塑性 下降。





表 2 图 2 中第二相的 EDS 结果 (原子分数/%)

Table 2 EDS results of second phases in fig. 2

(0/)

(atom fraction/ %)									
Phase	Mg	Al	Fe	Cu	Zn	Zr			
А	0.43	71.18	9.03	18.40	0.96	_			
В	19.45	60.26	0.11	17.87	2.31	_			

2.2 晶粒特征及织构分析

图 3 显示了在与轧制方向成 0°,45°和 90°时轧制态,空冷时效态和水冷时效态样品的晶粒形貌。不难看出,与轧制方向成 0°时,晶粒明显呈现出沿轧制方向拉长的特征,在拉长的晶界之间存在细小亚晶。与轧制方向成 90°时,晶粒拉长程度减小。与轧制方向成45°时,晶粒形貌介于前两者之间。

通过对不同样品中再结晶晶粒、亚晶粒和变形晶 粒的占比进行统计,结果如表3所示。在轧制态样品 中,再结晶晶粒和亚晶粒数量极少,占比仅约6%;在 空冷时效态样品中,再结晶和亚晶粒数量增加,占比 约占29%;在水冷时效态样品中,再结晶晶粒和亚晶 粒数量约占33%,水冷时效态样品的再结晶程度略高 于空冷时效态样品,远高于轧制态样品。同一热处理 状态、不同取向的样品中再结晶晶粒占比差异并不 明显。

对晶粒的平均尺寸进行了统计,结果如图4所示。 可以看出,与轧制方向成0°的样品平均晶粒尺寸稍小, 但所有样品的平均晶粒尺寸都在14~20 μm之间,总 体上差异不明显。

图 5 为轧制态和水冷时效态样品的取向分布函数 (orientation distribution function, ODF)图,图 5 中标明 了板材中存在的几种显著的轧制织构。这些织构都 集中在典型的 β 取向线上,包括 Brass 织构 {011} $\langle 211 \rangle$,Copper 织构 {112} $\langle 111 \rangle$ 和 S 织构 {123} $\langle 634 \rangle$ 。 在图 5(a)中,Cube 织构的存在几乎无法观察到,然而 在图 5(b)中,经固溶处理后的 7050 铝合金明显具有 Cube 织构 {001} $\langle 100 \rangle$ 取向。这是由于热处理过程中 轧制变形晶粒发生了再结晶,导致织构类型改变。

2.3 TEM 组织分析

图 6(a)显示了水冷时效态样品晶粒内部的析出 相形态与成分分布,观测方向沿〈110〉_{Al}晶带轴。球状 的 GP 区和圆盘状的 η'相是 7050 铝合金在峰时效态 (120 ℃/24 h)常见的析出相^[12],这两种相在图 6(a)中 均普遍存在,如图中箭头所示。晶粒内还零散分布着 些许尺寸 20 nm 左右的圆形粒子,能谱显示其富含 Zr



图 3 不同热处理状态与不同宏观取向的样品晶粒形貌

(a)轧制态;(b)空冷时效态;(c)水冷时效态;(1)0°;(2)45°;(3)90°

Fig. 3 Grain morphologies of specimens under different heat treatment states and macroscopic orientations
 (a)rolled state; (b)air-cooled aging state; (c)water-cooled aging state; (1)0°; (2)45°; (3)90°

≣ 3.	不同执从理状态	与不同安如取	向样品的面	结晶情况
てつ	个门然处理仏忿	- 1 - 1 - 1 - 二 次 収	凹件吅的丹	绢昍頂仉

Table 3 Recrystallization of specimens with different heat treatment states and macroscopic orientations

Grain	Grain proportion in rolled state/%			Grain pr	Grain proportion in air-cooled aging			Grain proportion in water-cooled aging		
		roportion in ron	eu state, 70	state/ 1/1))	state/%				
	0°	45°	90°	0°	45°	90°	0°	45°	90°	
Recrystallization	3	3	4	19	18	25	20	29	24	
Substructured	3	4	2	6	10	9	12	6	6	
Deformation	94	93	94	75	72	66	68	64	70	

元素,根据形貌和元素判断可能为Al₃Zr粒子^[13]。图6 (b)显示了水冷时效态样品晶界析出相的形貌与成 分,这些析出相长度约10~20 nm,宽度约5~10 nm, 并在周围形成了大约24 nm宽的无析出带(precipitate free zone, PFZ),从EDS面扫描结果的元素判断,这些 晶界析出相富含Mg和Zn,可能为η-MgZn₂相。

图 7 显示了空冷时效态样品析出相的形貌与元素 分布。可以看出,该样品中出现了若干种不同的析出 形式。图 7(a)所示析出相与图 6(a)中水冷时效态晶 粒内部的析出相形貌类似,其中尺寸较大的粒子是 Al_sZr,尺寸较小的是η'相和GP区。图7(b)中有两种 相,A相形貌为近圆形析出相,直径约34nm,包裹着 直径约20nm的粒子,结合能谱判断可能为MgZn₂相 以Al_sZr粒子为核心析出长大;B相形貌为长度约 90nm的杆状相,包裹着直径约20nm的粒子,是一种 以Al_sZr为核心析出的富Cu相。图7(c)中晶粒内部 具有长66~100nm的明显位错形貌,由能谱元素分布 可知,沿位错有Cu,Mg,Zn富集,并在周围形成约 30nm宽的无析出区。图7(d)显示了空冷时效态样品 的晶界相形貌,结合能谱可知,晶界上有不同的两种





相,C相尺寸差异较大,沿晶界断续分布,EDS结果表 明其富 Mg和Zn,可能是 MgZn₂相;D相直径约20 nm, 同时富集 Cu,Zn和 Mg。相比于水冷时效态样品,空 冷时效态样品的晶界相尺寸明显增大,且晶界无析出 区明显宽化。

2.4 拉伸力学性能及断口分析

图 8 为水冷时效态与空冷时效态样品拉伸性能测试结果。水冷时效后的样品,在3个拉伸方向上的强度和伸长率都要高于空冷时效后的样品。

为了量化不同方向上空冷时效态样品相对水冷 时效态样品力学性能的下降程度,计算相对下降率 ΔR如式(1)所示:

$$\Delta R = \frac{R_{\rm w} - R_{\rm A}}{R_{\rm w}} \times 100\% \tag{1}$$

式中:Rw为该方向上水冷时效后样品的拉伸性能;R_A 为该方向上空冷时效后样品的拉伸性能。表4为计算 所得的抗拉强度、屈服强度和伸长率的相对下降率。 可以看出,样品宏观取向对抗拉强度和屈服强度相对 下降率的影响较弱,但对伸长率相对下降率的影响较 强。当拉伸方向与轧制方向成45°时,伸长率的相对下 降率最低。

图9为不同热处理状态及宏观取向样品拉伸断口的局部形貌。水冷时效后的样品(图9(a-1),(a-2),(a-3))拉伸断口韧窝的数量较多、尺寸差异较大,韧窝侧壁光滑,在韧窝底部可观察到第二相粒子(如图中箭头所示),总体符合铝合金韧性断裂的断口特征^[14]。 在所有局部断口形貌中都可以看到具有方向性排列的撕裂棱。这是由于合金中的难溶硬脆粒子沿轧制 方向分布,在基体中形成小空洞并在受力下作为微裂 纹产生的源头,进而形成撕裂棱沿着原有方向排布的现象。空冷时效样品(图9(b-1),(b-2),(b-3))的断口



图 5 轧制态(a)及水冷时效态(b)样品 ODF 图 Fig. 5 ODF diagrams of rolled(a) and water-cooled aging(b) specimens



图 6 水冷时效态样品晶内(a)及晶界(b)析出相形态与元素分布 Fig. 6 Morphologies and element distribution of intragranular(a) and grain boundary(b) precipitates in water-cooled aging specimens

主要呈现穿晶断裂的特征。穿晶断裂的晶界面上有 小 许多尺寸很小的浅韧窝,使得空冷样品相对水冷样品 效

表现出较差的塑性。 2.5 分析与讨论

2.5.1 空冷诱导的强度下降分析

淬火敏感性是导致淬火后合金性能下降的重要 因素之一,本研究分别以空气和水作为淬火介质进行 对比实验,研究7050铝合金在极端冷却速度情况下的 力学性能及微观组织差异。Al₃Zr在铝合金中具有多 种结构^[15],包括与基体共格的L1₂亚稳结构和与基体 非共格的DO₂₂及DO₂₃稳定结构。Al₃Zr以弥散强化的 形式在基体中起钉扎作用,阻碍了大角度晶界迁移。 当晶粒发生再结晶时,Al₃Zr颗粒与铝基体间的共格度 会被破坏。低共格度的界面具有较高的能量,在淬火 冷却速度不足时易诱导粗大析出相形成(图7(b))。 这些尺寸较大的析出相消耗掉基体中大量的合金元 素,使后续时效过程中无法形成细小弥散的η',并在周 围基体中形成无析出区。

除了 Al₃Zr 粒子为核心的析出形式外,在空冷时 效态样品中还有如图 7(c),(d)所示的沿位错和晶界 析出的粗大析出相,位错和晶界作为基体中的缺陷具 有较高的能量,同样会在淬火冷却速度不足时诱导粗 大析出相形成并在附近基体中形成无析出区。已有 研究表明^[16],7000系铝合金中纳米析出相对位错的阻 碍作用更符合绕过机制,析出相的尺寸越小、间距越 小,对位错的阻碍作用越强。因此,图6(a)中水冷时 效态样品内细小的析出相对强度贡献较大,图7(b), (c)中空冷时效态样品粗大的析出相会导致强度的降 低。然而,由于不同宏观取向的样品中再结晶晶粒含 量以及晶粒尺寸均相似(表3和图4),故空冷时效态样 品相对于水冷时效态样品的强度下降幅度相近,即淬 火冷却速度差异导致的强度变化并不存在各向异性。 2.5.2 空冷诱导的伸长率下降及各向异性分析

图 6(a)所示水冷时效态样品 PFZ 宽度约 24 nm, 而图 7(d)所示空冷时效态样品 PFZ 宽度约 66 nm。空 冷时效态样品较宽的 PFZ 在发生塑性形变时,由于相 对于其他位置强度较低处会优先变形^[17],粗大平衡相 又会在形变时成为微孔形核的质点并促使沿晶断裂 发生。因此,空冷时效态样品的伸长率相比水冷时效 态样品总是偏低。

然而,不同宏观取向的样品中伸长率的相对下降 率并不相同。由图3可知,空冷时效态和水冷时效态 样品中,晶粒均呈现出沿着轧制方向拉长的特征。当 垂直于轧制方向进行拉伸时,样品本就容易沿着长晶 粒边界开裂。而空冷时效态样品中,晶界析出相尺寸 粗大,晶界无析出带宽化,导致晶界开裂的倾向加剧。 因此,与轧制方向成90°时,伸长率的相对下降率最大。 尽管与轧制方向成45°的样品中晶粒结构介于与轧制 方向成0°和90°的样品之间,但其伸长率的相对下降率 却是最低。可能的原因在于该方向取向较软,滑移系



图7 空冷时效态样品析出相形貌与元素分布 (a)晶内析出相;(b)沿Al₃Zr析出相;(c)沿位错析出相;(d)沿晶界析出相 Fig.7 Morphologies and element distribution of precipitates in air-cooled aging specimens (a)intergranular precipitates;(b)precipitates along Al₃Zr;(c)precipitates along dislocations;(d)precipitates along grain boundaries

开动较容易,虽然强度较低,但也不容易因应力-应变 集中而发生开裂,塑性较高,对空冷诱导的伸长率下 降的敏感程度也就较弱。该结论也可由图5得以印 证,固溶后样品相比轧制样品Cube织构含量增加。在 利用 Schmid 定律计算临界分切应力时,取向因子 Ω= cos λ · cos φ 决定了滑移系开动的难易程度,其中λ为滑移方向与外力的夹角,φ为滑移面法线与外力的夹角。 以再结晶过程 Cube 织构为研究对象,本研究选用的三



Angle with RD direction/(°)

图 8 不同热处理条件与不同宏观取向样品的拉伸测试结果

(a)抗拉强度;(b)屈服强度;(c)伸长率

Fig. 8 Tensile test results of specimens with different heat treatment conditions and macroscopic orientations

(a)tensile strength; (b)yield strength; (c)elongation

表4 不同宏观取向样品拉伸性能的相对下降率

Angle with RD direction/(°)

Table 4 Relative decrease rate of tensile properties of specimens with different macroscopic orientations

Orientation /(°)	Relative decrease rate/ %						
	Tensile strength	Yield strength	Elongation				
0	27	39	19				
45	23	36	8				
90	25	36	37				

种拉伸方向0°,45°,90°分别对应的加载方向为(100), <110>,<010>,其中45°即<110>方向滑移系开动最为 容易。

结论 3

(1)水冷时效态样品的强度和伸长率均高于空冷 时效态样品。样品宏观取向对两种时效状态强度的 差值影响较小,但对伸长率差值影响较大。其中,当 与轧制方向成45°时,空冷时效态样品伸长率的降低幅 度最小;而与轧制方向成90°时,降低幅度最大。

(2)水冷时效态下,样品中析出相细小弥散,晶界 无析出带较窄。但在空冷时效态下,过饱和的溶质不 仅会以半共格的 Al₂Zr 为核心形成粗大析出相,还会 沿位错大量析出。此外,晶界相尺寸也大幅增加,晶



图 9 不同热处理状态及宏观取向样品拉伸断口形貌 (a)水冷时效态;(b)空冷时效态;(1)0°;(2)45°;(3)90° Fig. 9 Tensile fracture morphologies of specimens with different heat treatment states and macroscopic orientations (a)water-cooled aging state; (b)air-cooled aging state; (1)0°; (2)45°; (3)90°

界无析出带显著宽化,导致样品的强度和伸长率都明显下降。

(3)板材中晶粒存在沿轧制方向拉长的特征。垂 直轧制方向拉伸时易沿长晶粒边界开裂,导致该方向 上因空冷诱导的伸长率降低幅度最大。尽管与轧制 方向成45°时晶粒特征介于沿轧向和垂直轧向之间,但 该方向的软取向特征使得空冷诱导的伸长率降低幅 度最小。

参考文献

- [1] 冯昊, 符殿宝, 程佳乐, 等. 压缩预变形对 7050 铝合金非等温时 效析出行为的影响[J]. 材料工程, 2020, 48(9): 107-114.
 FENG H, FU D B, CHENG J L, et al. Effect of compressed pre-deformation on precipitation behavior of 7050 aluminum alloy during non-isothermal aging[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(9): 107-114.
- [2] JIANG F, HUANG J, TANG L, et al. Effects of quench rate on mechanical properties and microstructures of high-strength 7046A aluminum alloy[J]. JOM, 2019, 71(5):1722-1730.
- [3] WARNER T. Recently-developed aluminum solutions for aerospace applications [J]. Materials Science Forum, 2006, 519/521 (2): 1271-1278.
- [4] 赵凤,鲁法云,郭富安.两种7050铝合金厚板的组织与性能[J]. 航空材料学报,2015,35(2):64-71.
 ZHAO F,LU F Y, GUO F A. Comparative analysis of microstructures and properties of two kinds of thick plates of 7050-T7451 aluminum alloy [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2015,35(2):64-71.
- [5] DESCHAMPS A, BRECHET Y. Nature and distribution of quench-induced precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy [J]. Scripta Materialia, 1998, 39(11):1517-1522.
- [6] 张勇,邓运来,张新明,等. 7050铝合金热轧板的淬火敏感性[J]. 中国有色金属学报,2008,18(10):1788-1794.
 ZHANG Y, DENG Y L, ZHANG X M, et al. Quenching sensitivity of 7050 aluminum alloy hot-rolled plate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2008,18(10):1788-1794.
- [7] LI P Y,XIONG B Q ,ZHANG Y A, et al. Quenching sensitivity and microstructure characteristics of 7050 high-strength aluminum alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012,22(2):268-274.
- [8] 李培跃,熊柏青,张永安,等. 7050 铝合金淬火特性与微观组织
 [J].中国有色金属学报,2011,21(3):513-521.
 LIPY,XIONG BQ,ZHANG YA, et al. Hardenability characteristic and microstructure of 7050 Al alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2011,21(3):513-521.
- [9] NIE B, LIU P, ZHOU T. Effect of compositions on the quench-

ing sensitivity of 7050 and 7085 alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 667: 106-114.

- [10] 李承波,张新明,韩素琦,等.时效对7085铝合金厚板淬火引起的 不均匀性影响[J].中国有色金属学报,2016,26(9):1823-1831.
 LI C B, ZHANG X M, HAN S Q, et al. Effect of aging on quench-induced inhomogeneity of 7085 aluminum alloy thick plate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2016,26 (9):1823-1831.
- TANG J, YANG Z, LIU S, et al. Quench sensitivity of AA 7136 alloy: contribution of grain structure and dispersoids [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2019, 50(10):4900-4912.
- TANG J G, CHEN H, ZHANG X M, et al. Influence of quenchinduced precipitation on aging behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloy
 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6):1255-1263.
- [13] 吴书舟,易幼平,黄始全,等. 7050 铝合金淬火敏感性研究和微观组织分析[J]. 金属学报,2016,52(12):1503-1509.
 WUSZ,YIYP,HUANGSQ,et al. Research on quench sensitivity and microstructure analysis of 7050 aluminum alloy [J].
 Acta Metallurgica Sinica,2016,52(12):1503-1509.
- [14] 何维维,陈军洲,戴圣龙,等. 过时效对7050铝合金不同温度力
 学性能及断裂行为的影响[J]. 航空材料学报,2021,41(3):
 111-119.

HE W W, CHEN J Z, DAI S L, et al. Effect of over-aging on mechanical property and fracture behavior of 7050 aluminum alloy at different temperatures [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2021,41(3):111-119.

- [15] LITYŃSKA L, ABOU-RAS D, KOSTORZ G, et al. TEM and HREM study of Al₃Zr precipitates in an Al-Mg-Si-Zr alloy[J]. Journal of Microscopy, 2006, 223(3):182-184.
- [16] 马国楠. SiC/Al-Zn-Mg-Cu复合材料的制备、微观组织和力学 性能[D]. 合肥:中国科学技术大学,2021.
 MAGN. Microstructure and mechanical properties of SiC/Al-Zn-Mg-Cu composite materials[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [17] ROBINSON J S, TANNER D A. The influence of aluminium alloy quench sensitivity on the magnitude of heat treatment induced residual stress[J]. Materials Science Forum, 2006, 524/ 525:305-310.

基金项目:广西科技重大专项(桂科AA23023031)

收稿日期:2023-11-26;修订日期:2024-03-11

通讯作者:朱士泽(1997—),男,助理研究员,博士,研究方向为铝合金 及铝基复合材料,联系地址:辽宁省沈阳市沈河区文化路72号中国科 学院金属研究所(110016),E-mail:szzhu16s@imr.ac.cn

(本文责编:寇凤梅)

引用格式:李明高,孙梅玉,陈朝中,等.微量Zr添加对6082铝合金热变形再结晶组织演变的影响[J].材料工程,2024,52(9): 133-140.

LI Minggao, SUN Meiyu, CHEN Chaozhong, et al. Effect of minor Zr addition on recrystallization microstructure evolution of 6082 aluminum alloy during hot deformation [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):133-140.

微量 Zr 添加对 6082 铝合金热变形 再结晶组织演变的影响

Effect of minor Zr addition on recrystallization microstructure evolution of 6082 aluminum alloy during hot deformation

> 李明高¹,孙梅玉¹,陈朝中¹,章潇慧¹,刘嘉仪²,郭晓斌^{3*},邓运来³ (1中车工业研究院(青岛)有限公司,山东 青岛 266031; 2中南大学 轻合金研究院,长沙 410083;3中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083) LI Minggao¹,SUN Meiyu¹,CHEN Chaozhong¹,ZHANG Xiaohui¹, LIU Jiayi²,GUO Xiaobin^{3*},DENG Yunlai³ (1 CRRC Academy(Qingdao),Qingdao 266031,Shandong,China; 2 Light Alloy Research Institute,Central South University,Changsha 410083,China;3 School of Materials Science and Engineering, Central South University,Changsha 410083,China)

摘要:为探究微量Zr合金化对6082铝合金热变形组织及其后续热处理过程中再结晶的影响,对比研究6082铝合金和含Zr的6082铝合金在不同应变速率(0.01,1 s⁻¹)下的热变形行为及微取向演变,分析热处理前后晶粒组织的演变过程,进一步讨论添加Zr对6082铝合金的热变形亚晶组织和再结晶组织的调控作用。结果表明:添加Zr使6082铝合金在热变形过程中的再结晶以不连续动态再结晶为主,同时也发生了粒子激发形核(particle stimulated nucleation, PSN)机制产生的再结晶,在热变形过程中,Zr还起到了抑制再结晶的作用。微量Zr合金化后亚晶尺寸减小、位错密度增加,再结晶水平降低,且应变速率越高的试样再结晶水平越低,Zr的加入促进了6082铝合金在热变形过程中不连续动态再结晶的产生。 关键词:Al-Mg-Si合金;Zr;亚晶;再结晶;位错密度;热变形 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.001006

中图分类号: TG146.2; TB31 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)09-0133-08

Abstract: To explore the effect of micro-Zr alloying on the hot deformation microstructure of 6082 aluminum alloy and its subsequent recrystallization during heat treatment, the hot deformation behavior and micro-orientation evolution of 6082 aluminum alloy containing Zr at different strain rates $(0.01, 1 \text{ s}^{-1})$ were comparatively studied. The evolution process of grain structure before and after heat treatment was analyzed, and the regulatory effect of Zr addition on the thermally deformed sub-grains and recrystallization of 6082 aluminum alloy during the hot deformation process mainly perform discontinuous dynamic recrystallization, and the recrystallization generated by the particle stimulated nucleation (PSN) mechanism also occurs, and minor Zr addition also plays a role in inhibiting recrystallization in the hot deformation process, the recrystallization level decreases, and the recrystallization level of the sample at a higher strain rate is lower, and the addition of Zr promotes the generation of the discontinuous dynamic recrystallization level decreases, and the recrystallization level of the sample at a higher strain rate is lower, and the addition of Zr promotes the generation of the discontinuous dynamic recrystallization also plays a the recrystallization level of the sample at a higher strain rate is lower, and the addition of Zr promotes the generation of the discontinuous dynamic recrystallization level decreases and the recrystallization level of the sample at a higher strain rate is lower, and the addition of Zr promotes the generation of the discontinuous dynamic recrystallization of 6082 aluminum alloy during hot deformation.

Key words: Al-Mg-Si alloy; zirconium; subgrain; recrystallization; dislocation density; hot deformation

铝合金是工业中应用最广泛的一类有色金属结构 材料,在航空航天、机械制造和交通运输等领域获得大 量应用[1-3]。Al-Mg-Si合金,又被称为 $6\times\times\times$ 铝合 金,因其优异的成形性能和耐腐蚀性能,广泛应用于轨 道交通行业。为提高铝合金构件的综合性能,一般均 匀化热处理后的铝合金需要进行热变形工艺处理。而 铝合金在热变形工艺过程中主要存在两种软化机制, 即动态回复和动态再结晶。高层错能的铝合金由于位 错可以自由移动,即刃型位错攀移、螺位错交滑移更容 易在滑移面上发生转移,这个过程中若异号位错相遇 则发生消失、湮灭[4]。同时,后续变形中生成的大量位 错会继续移动并逐渐堆积在小角度晶界(low angel grain boundaries, LAGBs)上,从而导致亚晶界的取向 差继续增大,当变形量足够大时,亚晶界开始转变为大 角度晶界(high angel grain boundaries, HAGBs),从而 形成新的再结晶晶粒。在热变形过程中,这一再结晶 过程没有形核-长大机制参与,是随着变形逐步积累完 成,属于连续性动态再结晶[5-6]。而不连续性动态再结 晶包括再结晶晶粒的形核,随后是大角度晶界的远距 离迁移。位错密度的局部差异为新晶粒成核提供了动 力^[7]。大角度晶界将新的再结晶晶粒从邻近的变形基 体中分离出来,并继续生长到周围的位错基体中,大幅 度降低了局部位错密度,最终使材料软化^[8]。

析出相的尺寸、形貌与密度对再结晶过程中晶粒的形核和长大都有显著影响,因此,通过在铝合金中添加其他元素来优化显微组织与力学性能^[9]。例如,在Al-Mg-Si合金中添加Ag元素,可以提高合金的峰值硬度,同时使时效硬化速率增加^[10];与过渡元素相反,在AA6021合金中添加Sr元素,变质处理改变金属间相的行为,起到抑制晶体长大和促进部分强化相析出的作用,从而提高合金强度^[11-12];迄今为止,大多数研究都探讨了Cu和Ag对Al-Mg-Si合金析出行为和力学性能的影响,在Al-Mg-Si合金中加入Cu和Ag,可以增强铝合金的时效硬化^[13-15]。

合金的再结晶过程受到很多因素的影响,而第二相 粒子则对铝合金再结晶的各个阶段都有明显影响。在 形核阶段,小的第二相会阻碍亚晶界和位错的运动,从 而抑制再结晶的形核过程。在长大的阶段,小的第二相 又会阻碍大角度晶界的移动,从而减缓晶粒长大的过 程^[16]。研究表明,Mg-Si摩尔比对Al-Mg-Si合金力学 性能有较大影响,过高会降低β"相形核率并形成粗大的 β"相使力学性能变差,低于2时则有利于β"相形核得到 细小的β"相从而提高力学性能,而在合金中加入Zr,Zr 溶质原子会使合金中Mg,Si原子的扩散系数降低,从而 提高合金的抗拉强度^[17]。Zr是Al-Mg-Si合金中常用来 改善合金组织与力学性能的元素之一。加入Zr可改善 合金的力学性能,这是由于产生了热稳定的Al₈Zr弥散 相,并通过Orowan机制增加了合金强度。此外,由于 齐纳钉扎效应,Al₈Zr钉扎在晶界上,起到了阻碍合金 再结晶的作用。因此,根据霍尔佩奇关系,添加Zr的合 金中存在更细的晶粒结构导致强度进一步增加,同时 还发现,由于Zr弥散相的存在,在固溶期间可以在一定 程度上防止再结晶^[18-19]。本工作通过对比含Zr的6082 合金和不含Zr的6082合金在不同应变速率下进行热 变形实验,并对热变形过程中的动态再结晶与热处理 过程中的静态再结晶进行具体分析,研究Zr对合金亚 结构演变以及热变形过程中再结晶类型的影响。

1 实验材料与方法

实验材料购自东北轻合金研究院的商用铝合金 板材,其主要化学成分如表1所示,并对材料进行均匀 化处理。为了获得均匀的试样,保证每个试样之间状 态一致,使用线切割机沿垂直于轧制方向切割尺寸为 ♦10 mm×15 mm的圆柱形试样。在型号为Gleeble-3500动态热模拟试验机上对试件进行等温压缩实验, 并在试样两端涂抹90%(质量分数,下同)的油酸和 10%的石蜡作为润滑剂,以减少摩擦的影响。为确保 温度分布均匀,样品以10℃/s的加热速度升温到指定 温度,并在压缩前保温3min。变形温度选取400℃, 分别在 0.01 s⁻¹和 1 s⁻¹的应变速率条件下,对圆柱体 试样进行等温压缩实验,使样品的真应变达到0.9。 为了使试样保持高温变形下产生的微观组织形态,热 变形实验结束后试样立即水冷。热处理过程中,试样 在 550 ℃时固溶 1 h, 固溶结束后立即淬火至室温, 后 续时效处理在180℃下进行12h。为研究6082铝合金 中Zr对其微观组织的影响,采用ZEISS EVO MA10 型扫描电子显微镜的电子背散射衍射(EBSD)对试样组 织进行表征,工作台倾斜角为70°,工作距离为15mm。 EBSD 样品在 10% (体积分数) HClO4 和 90% (体积分 数)C2H5OH的混合酸电解溶液中进行电解抛光,电解 过程保持温度为25℃,电压采用20V,电解8s。获得 的EBSD数据采用OIM,ATEX软件进行分析。

表1 6082 铝合金和 Zr-6082 铝合金的化学成分(质量分数/%) Table 1 Chemical compositions of 6082 and Zr-6082 aluminum allovs (mass fraction/%)

Alloy	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr	Ti	Al
6082	0.85	0.31	0.61	1.09	0.17	0.10	_	0.09	Bal
Zr-6082	0.83	0.29	0.62	1.06	0.18	0.10	0.10	0.09	Bal

2 实验结果与分析

2.1 微量 Zr 添加对 6082 铝合金亚晶组织的影响

通过将 EBSD 数据输入 Channel 5 软件,运用 Recrystallized Fraction Component 功能获得亚晶尺寸分 布图。图1和图2分别为试样在0.01 s⁻¹和1 s⁻¹两种 应变速率下的热变形态与热处理态亚晶尺寸分布图。 热处理后,Zr-6082试样的亚晶尺寸小于6082试样,合 金的亚晶尺寸相较于热变形态略有增加,但Zr-6082 试样的尺寸变化较小。在应变速率1s⁻¹下变形所获 得的亚晶尺寸与应变速率0.01s⁻¹下的结果相同,Zr-6082合金的亚晶尺寸小于6082试样,但在高应变速









率下,热处理后亚晶尺寸明显增大,总体Zr-6082试样的亚晶尺寸还是小于6082试样。两种应变速率下 Zr-6082试样的亚晶尺寸更小,表明添加Zr可细化亚晶 尺寸。将两种应变速率进行对比,在高应变速率下的 亚晶尺寸经过热变形后明显增大,这是由于晶内残余 能更多,经过固溶时效处理后,能量被释放,晶粒长大。

位错密度可用核平均取向差(kernel average misorientation, KAM)表示,通过ATEX软件分析获得 KAM图,图3和图4分别为合金KAM图与位错密度 数据对比图。结果表明,不同的亚晶尺寸对于晶内的



4.1×1011 4.6×1013 9.2×1013 1.4×1014 1.8×1014 2.3×1014 2.8×1014 3.2×1014 3.7×1014 m-2

图 3 合金在 $\dot{\epsilon}$ =0.01 s⁻¹(1)和 $\dot{\epsilon}$ =1 s⁻¹(2)KAM 图

(a)6082合金热处理前;(b)6082合金热处理后;(c)Zr-6082合金热处理前;(d)Zr-6082合金热处理后

Fig. 3 KAM images of alloys at $\dot{\epsilon}$ =0.01 s⁻¹(1) and $\dot{\epsilon}$ =1 s⁻¹(2)

(a)6082 alloy before heat treatment; (b)6082 alloy after heat treatment; (c)Zr-6082 alloy before heat treatment; (d)Zr-6082 alloy after heat treatment



Fig. 4 Dislocation density data comparison plots of alloys at $\dot{\epsilon}$ =0.01 s⁻¹(a) and $\dot{\epsilon}$ =1 s⁻¹(b)

位错演变存在影响。图 3 为 $\dot{\epsilon}$ =0.01 s⁻¹和 $\dot{\epsilon}$ =1 s⁻¹时 合金晶内的 KAM 图,图 3(a-1),(b-1),(a-2),(b-2)分 别为 6082 合金热处理前后的 KAM 图,图 3(c-1),(d-1), (c-2),(d-2)分别为 Zr-6082 合金热处理前后的 KAM 图。颜色越深,位错密度越高。可以看出,在两种应 变速率下,Zr-6082 合金位错密度均显著高于 6082 合 金,且应变速率为 1 s⁻¹时合金位错密度在固溶处理 后,由于较高的应变速率导致更多的晶内储能,固溶 处理过程中晶粒长大并释放能量,显著降低了试样的 位错密度。从图 4 的位错密度对比图可以发现,两种 速率下的热变形过程存在区别。 $\dot{\epsilon}$ =0.01 s⁻¹时合金在 固溶前后位错密度下降幅度小,对应于 6082 合金的下 降趋势来计算,Zr-6082 合金位错密度提高了 0.47× 10¹⁴ m⁻²; $\dot{\epsilon}$ =1 s⁻¹时合金在固溶前后位错密度下降幅 度大,对应于 6082 合金的下降趋势来计算,Zr-6082 合 金位错密度提高了 $0.72 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 。统计两种速率下的位错密度差值,6082 合金热变形后的差值为 $0.37 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$,固溶后的差值为 $2.48 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$;Zr-6082 合金热变形后的差值为 $0.25 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$,固溶后的差值为 $3.79 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 。由此可知,添加 Zr 阻碍了再结晶的连续形核,不连续动态再结晶是再结晶的主要机制,导致 Zr-6082 合金晶界位错密度明显高于 6082 合金。

2.2 微量 Zr 添加对 6082 铝合金再结晶机制的影响

图 5 为变形温度 400 ℃,应变速率 0.01 s⁻¹下 6082 铝合金的晶粒结构,图中黑色粗线代表大角度晶界 (HAGBs,取向差>15°),白色细线表示小角度晶界 (LAGBs,取向差介于 2°~15°之间)。在变形过程 中,无论是否添加 Zr,原始晶粒被拉扯断裂成不规 则的变形带,大部分的晶粒为长条状,Zr-6082 合金 晶粒更为粗大,含有较少的细小晶粒,内部存在大



图 5 6082(1)和 Zr-6082(2)合金在 $\dot{\epsilon}$ =0.01 s⁻¹下的反极图 (a)热变形态;(b)热处理态 Fig. 5 Inverse pole figure(IPF) of 6082(1) and Zr-6082(2) alloys at $\dot{\epsilon}$ =0.01 s⁻¹ (a)hot deformation state;(b)heat treatment state

量亚晶界。通过图 5(b-1),(b-2)可以看出,合金经 过固溶处理后,晶粒略有长大,这是因为发生了静 态再结晶,但由于热变形过程中应变速率较低,晶粒 内部储存能不多,晶粒略微长大,对比图 5(b-1),(b-2) 可以看出,Zr-6082 合金晶粒组织分布更加均匀。

图 6 为 6082 铝合金在变形温度 400 ℃,应变速 率 1 s⁻¹下的晶粒结构,与在应变速率为 0.01 s⁻¹下 的组织类似,晶粒还是以长条状为主,细长的纤维 组织沿着垂直于等温压缩的方向分布。经过热变 形处理后,6082合金中存在许多细小的晶粒,而 Zr-6082合金内部存在大量亚晶。固溶处理后,晶粒 以静态再结晶机制为主导,形成均匀且无位错的晶粒 结构。Zr-6082合金组织更加细小,并存在更多未长 大的再结晶小晶粒,说明Zr的加入抑制了晶粒长大。



图 6 6082(1)和Zr-6082(2)合金在 *i*=1 s⁻¹下的反极图 (a)热变形态;(b)热处理态 Fig. 6 IPF of 6082(1) and Zr-6082(2) alloys at *i*=1 s⁻¹ (a)hot deformation state;(b)heat treatment state

与6082合金相比,在两种应变速率下,6082合金 晶粒内存在较多的等轴再结晶,而Zr-6082合金内部 的再结晶晶粒尺寸较小,说明Zr的加入抑制了合金的 再结晶。合金经过热变形后会发生连续动态再结晶 和不连续动态再结晶。不连续动态再结晶通常是沿 晶界形成的链状晶粒。连续动态再结晶新晶粒的形 成是由于变形引入的位错的连续累积,导致亚晶界 的增加,在形成具有低取向的位错亚晶界后,由于变 形过程中亚晶界含有的位错密度增加,使得新晶粒 长大,导致小角度晶界(LAGBs)渐渐转变为大角度 晶界(HAGBs, θ≥15°),因此,可以通过中等角度晶 界(medium angle grain boundaries, MAGBs, $15^{\circ} > \theta >$ 10°)来判断再结晶是否为连续动态再结晶的机制。 同时还有粒子激发形核(particle stimulated nucleation, PSN)机制, 它是由颗粒来刺激再结晶形核。 Zr的加入使合金在变形过程中也可能会发生 PSN 机制。在两种合金的 IPF 图中可以看出, Zr-6082 合金主要以不连续动态再结晶(红色实线)为主, 晶 内包含一些 PSN 机制导致产生的再结晶(蓝色 实线)。

采用透射电镜和扫描电镜拍摄了弥散相的尺寸 和形貌,如图7(a),(b)所示,可见弥散相尺寸与蓝色 实线区域晶粒尺寸相近,由此可判断该蓝色实线区域 是PSN机制产生的再结晶。6082合金以连续动态再 结晶(红色虚线)为主。添加Zr导致6082合金热变形 过程中动态再结晶机制发生变化,这是由于Zr被钉扎 在晶界上,阻碍了再结晶的连续形核,使再结晶机制 转变为不连续动态再结晶。

图8为合金在两种应变速率下热变形后的再结晶 晶粒尺寸,同样也能证明Zr-6082合金的再结晶晶粒 尺寸分布在更小的尺寸范围内,Zr的加入抑制了再结 晶的长大。



图 7 Zr-6082 合金中弥散相形貌 (a)TEM图;(b)SEM图 Fig. 7 Morphologies of dispersed phases in Zr-6082 alloy (a)TEM image;(b)SEM image



Fig. 8 Distribution of recrystallization grain size of alloys (a) $\dot{\epsilon}$ =0.01 s⁻¹; (b) $\dot{\epsilon}$ =1 s⁻¹

3 结论

(1)Zr元素的加入使 6082 铝合金亚晶粒尺寸减 小,在同样的热处理条件下,应变速率 $\dot{\epsilon}=0.01 \text{ s}^{-1}$ 时 合金亚晶在经过热处理后尺寸变化不大,而应变速率 $\dot{\epsilon}=1 \text{ s}^{-1}$ 时经过热处理后的亚晶尺寸明显增大。

(2)添加Zr使6082铝合金在热变形过程中的再结 晶以不连续动态再结晶为主,同时也发生了PSN机制 产生的再结晶,在热变形过程中,Zr还起到了抑制再 结晶的作用。

(3)在相同条件下,Zr-6082铝合金的位错密度均显著高于6082铝合金,且Zr-6082铝合金的位错密度较高,这是因为其内部储能更多。当应变速率 $\epsilon = 1 \text{ s}^{-1}$ 时,合金固溶处理后位错密度显著下降,这是由于应变速率高,晶内储能较多,固溶处理时晶粒长大释放能量,导致位错密度降低。

参考文献

[1] 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 Q Y, ZANG J X, CHEN J Z, et al. Research progress and

development tendency of ultra-high strength aluminum alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 60-71.

- [2] 邓运来,张新明. 铝及铝合金材料进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2115-2141.
 DENG Y L, ZHANG X M. Development of aluminium and aluminium alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2115-2141.
- [3] 李惠曲,邢清源,饶茂,等. 超高强度7A36铝合金挤压管材热处 理工艺研究[J]. 材料工程,2023,51(4):113-121.
 LIHQ,XINGQY,RAOM,et al. Heat treatment of ultrahigh strength 7A36 aluminum alloy extruded tube[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(4):113-121.
- [4] MITSCHE S, SHERSTNEV P, SOMMITSCH C, et al. Characterisation of the subgrain structure of the aluminium alloy AA6082 after homogenization and hot forming by EBSD [C] // EMC 2008 14th European Microscopy Congress. Aachen, Germany:Springer, 2008:579-580.
- [5] ZHANG Z W, LIU R X, LI D Y, et al. Investigation on deformation behaviors and dynamic recrystallization mechanism of spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy under hot compression[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 4401-4416.
- [6] KAIBYSHEV R, MALOPHEYEV S. Mechanisms of dynamic recrystallization in aluminum alloys[J]. Materials Science Forum, 2014, 794/796:784-789.
- [7] PONGE D, GOTTSTEIN G. Necklace formation during dy-

namic recrystallization: mechanisms and impact on flow behavior [J]. Acta Materialia, 1998, 46(1):69-80.

- [8] SAKAI T, BELYAKOV A, KAIBYSHEV R, et al. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions [J]. Progress in Materials Science, 2014, 60:130-207.
- [9] FLORES F U, SEIDMAN D N, DUNAND D C. Development of high-strength and high-electrical-conductivity aluminum alloys for power transmission conductors[J]. Light Metals, 2018, 4: 247-251.
- [10] 郑亚亚,罗兵辉,汪力,等. Ag含量对Al-Mg-Si合金时效析出 行为及性能的影响[J]. 材料导报, 2022, 36(13):153-157.
 ZHENG Y Y, LUO B H, WANG L, et al. Effects of Ag addition on the precipitation hardening behaviour and properties of Al-Mg-Si alloys[J]. Materials Reports, 2022, 36(13): 153-157.
- [11] MULAZIMOGLU M H, ZALUSKA A, PARAY F, et al. The effect of strontium on the Mg₂Si precipitation process in 6201 aluminum alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(6): 1289-1295.
- [12] MULAZIMOGLU M H, ZALUSKA A, PARAY F, et al. Electron microscope study of Al-Fe-Si intermetallics in 6201 aluminum alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(4): 929-936.
- [13] LI K, BÉCHÉ A, SONG M, et al. Atomistic structure of Cucontaining β" precipitates in an Al-Mg-Si-Cu alloy [J]. Scripta Materialia, 2014, 75: 86-89.
- [14] WENG Y Y, JIA Z H, DING L P, et al. Clustering behavior during natural aging and artificial aging in Al-Mg-Si alloys with different Ag and Cu addition[J]. Materials Science and Engineer-

ing:A,2018,732:273-283.

- [15] SAITO T, MØRTSELL E A, WENNER S. Atomic structures of precipitates in Al-Mg-Si alloys with small additions of other elements[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(7): 1800125.
- [16] 李志强,王俊升.第二相粒子对铝合金再结晶的影响研究[J]. 航空制造技术,2021,64(9):93-101.
 LIZQ, WANGJS. Influences of second-phase particles on recrystallization processes of Al alloys[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(9):93-101.
- [17] 杨昭,付嘉妮,徐雪璇,等.Mg-Si摩尔比及Zr的添加对Al-Mg-Si合金性能的影响及其机理[J].中国有色金属学报,2022,32(6):1617-1629.
 YANG Z, FU J N, XU X X, et al. Effect of Mg-Si molar ratio and Zr addition on properties of Al-Mg-Si alloy and its mechanism [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1617-1629.
- [18] YUAN W H, LIANG Z Y. Effect of Zr addition on properties of Al-Mg-Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor
 [J]. Materials & Design, 2011, 32(8/9): 4195-4200.
- [19] IKEDA T, MUTO T, MORIMOTO K. Effects of zirconium addition and solute iron concentration on the softening behavior of 6101 aluminum conductor alloy [J]. Materials Science Forum, 2000, 331/337: 595-600.

收稿日期:2022-11-21;修订日期:2024-05-15

通讯作者:郭晓斌(1994—),男,副教授,博士,主要从事铝锂合金与轻合金制造等工作,联系地址:湖南省长沙市岳麓区麓山南路中南大学校本部化学楼112(410083),E-mail:xiaobinguo@csu.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)
引用格式:苏苏,李明骜,刘俊逸,等.Nb含量对多孔Ti-Nb合金组织与力学性能的影响[J]. 材料工程,2024,52(9):141-149. SU Su, LI Ming'ao, LIU Junyi, et al. Effect of Nb content on microstructure and mechanical properties of porous Ti-Nb alloys[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):141-149.

Nb含量对多孔Ti-Nb合金组织 与力学性能的影响

Effect of Nb content on microstructure and mechanical properties of porous Ti-Nb alloys

> 苏 苏,李明骜*,刘俊逸,李 娟,高 宇,康文武 (重庆理工大学 材料科学与工程学院,重庆 400054) SU Su,LI Ming'ao*,LIU Junyi,LI Juan, GAO Yu,KANG Wenwu (College of Materials Science and Engineering,Chongqing University of Technology,Chongqing 400054,China)

摘要:利用真空烧结技术制备获得不同含量 Nb 元素的多孔 Ti-Nb 合金,研究 Nb 元素含量对多孔 Ti-Nb 合金孔隙形貌、 孔隙率、显微组织、弹性模量以及耐磨损性能的影响。结果表明:随着 Nb 元素含量的增加,多孔 Ti-Nb 合金的孔隙形貌 无明显变化,其孔隙率逐渐增加。多孔 Ti-Nb 合金主要由α相和β相组成,其中,由于 Nb 元素中β相稳定作用,随着 Nb 元 素含量的增加,合金中β相的体积分数显著增加,合金的抗压强度和弹性模量逐渐降低。多孔 Ti-Nb 合金在模拟体液 (SBF)中的耐磨性主要受合金中β相和α相体积比的影响,当β相和α相体积比超过 61.7/38.3 时,合金的耐磨性逐渐 提高。

关键词:多孔Ti-Nb合金;组织演化;弹性模量;摩擦磨损性能 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000649

中图分类号: TG135; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0141-09

Abstract: Porous Ti-Nb alloys with different contents of Nb elements were prepared by vacuum sintering technology. The effects of Nb element contents on pore morphologies, porosities, microstructures, elastic modulus, and wear resistances of porous Ti-Nb alloys were investigated. The results show that with the ascent of Nb element contents, the pore morphology of porous Ti-Nb alloys does not change significantly, and the porosities increase gradually. The porous Ti-Nb alloys are mainly composed of α -phase and β -phase, in which, due to the β -phase stabilizing effect of Nb elements, the volume fraction of the β -phase in the alloys increases significantly with the increase of the Nb element content, and the compressive strength and elastic modulus of the alloys decrease gradually. The wear resistance of porous Ti-Nb alloys in simulated body fluid (SBF) is mainly related to the volume ratio of β -phase to α -phase exceeds 61.7/38.3, the wear resistance of the alloy gradually improves. **Key words**: porous Ti-Nb alloy; microstructure evolution; elastic modulus; friction and wear property

钛及钛合金因其低密度,高比强度,优异的耐腐 蚀性、抗疲劳性和生物相容性等优点,在生物医学应 用方面尤其是骨植入修复领域具有广泛的应用前 景^[1-3]。然而,钛及钛合金的弹性模量为50~114 GPa, 与人骨的弹性模量(0.3~30 GPa)不匹配会导致"应力 屏蔽"现象的产生,容易引起植入体出现松动或者断 裂^[4-5]。通过向材料中引入孔隙结构制备获得多孔钛 及钛合金,可以大幅度降低材料的弹性模量,使其与 自然骨更为接近^[6-7],同时三维连通的孔隙结构利于骨 组织的生长和血管化,促进种植体与人体骨组织的 结合^[8-9]。

虽然随着孔隙结构的引入,多孔钛合金的弹性模

量显著降低,但是仍然难以完全适配不同骨组织,以 形成植入体的有效替代^[10-11]。β相稳定元素(Mo,Nb, Ta,Zr等无毒元素)的引入可以进一步降低材料的弹 性模量,同时,基于钛合金组织演化的优化调控,能够 开发出无毒、低弹性模量的新型钛合金^[12-13]。Nb元素 具有良好的生物相容性,可以在降低钛合金弹性模量 的同时,降低 β 相转变温度,以增加(α + β)两相区范 围^[14]。有研究表明^[15-17],Nb元素会显著影响致密钛合 金的显微组织演化和力学性能。Karre 等^[15]利用放电 等离子烧结技术制备获得了致密 Ti-(18.75, 25, 31.25,原子分数/%)Nb合金,并对其力学性能进行了 研究,发现Ti-25Nb合金在烧结过程中形成了均匀的 β相组织,且Ti-Nb系合金的弹性模量为80~90 GPa。 Fikeni 等^[16]利用真空电弧重熔技术制备了 Nb 含量分 别为13%(质量分数,下同)和28%的Ti-Nb合金,并 对其组织演化和拉伸性能进行了研究,实验结果表 明,铸态Ti-Nb合金的组织和力学性能均对Nb元素含 量较为敏感,随着Nb元素含量的增加,合金由马氏体 组织向β相组织演化,屈服强度、极限抗拉强度和杨氏 模量均显著降低。Yang等^[17]研究了Nb含量对TixNb-4Zr-8Sn合金显微组织和力学性能的影响,发现 由于Nb元素中β相稳定作用,随着Nb元素含量增加,

合金中β相体积分数较高,组织由 α "+β双相结构 (Ti-(16%,20%,24%)Nb)逐渐演化为单一β相结构 (Ti-(28%,36%)Nb)),合金的杨氏模量逐渐降低,但 是当Nb元素含量超过24%时,合金杨氏模量逐渐 升高。

鉴于此,Nb元素的引入有望进一步降低多孔钛合 金的弹性模量以适配人体不同部位骨组织的替代,此 外,除了应力屏蔽效应,耐磨性也是影响植入体在人体 中耐久性的另一重要因素,研究表明^[18],磨损导致骨植 入物的植入失败率占翻修手术的22.8%。因此,本工 作拟向多孔钛合金中添加不同含量的Nb元素制备获 得多孔 Ti-Nb系合金,研究 Nb元素含量对合金显微 组织演化以及弹性模量、摩擦磨损性能等力学性能的 影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

原材料选用平均粒径约为45 μm、纯度≥99.95% 的纯钛粉和纯铌粉,粉末形貌 SEM 图如图1所示,钛 粉和铌粉均呈现出尖角的块状粉末,造孔剂采用平均 粒径为(300±150) μm的 NaCl颗粒。



图 1 Ti(a)与Nb(b)原料粉末SEM形貌 Fig. 1 SEM morphologies of Ti(a) and Nb(b) raw material powder

1.2 合金制备

采用"混料一压制成形一脱盐一烧结"全流程粉 末冶金工艺,制备出直径为40 mm、厚度为15 mm的 具有不同含量Nb元素的多孔Ti-Nb合金样品。Nb原 子分数为5%,10%,15%,20%的Ti-Nb合金样品分 别标记为TN5,TN10,TN15,TN20。多孔Ti-Nb合 金样品的配比如表1所示。首先,根据表1所示成分 称取纯钛粉和纯铌粉进行原料配比;然后,在型号为 PM400的行星式球磨机中球磨,球料质量比为3:1,球 磨转速为300 r/min,球磨时间为30 min;最后,向混合 金属粉末中加入20 g的NaCl造孔剂并继续球磨,此 时,球料质量比为1:2,球磨转速为240 r/min,球磨时 间为40 min。球磨后将混合粉末注入不锈钢模具中, 并利用CMT-5205GL型微机控制电子万能试验机进 行坯料的压制,压制压力800 MPa,保压时间为90 s。 压制成形后将压坯在蒸馏水中浸泡2h以进行脱盐, 之后放入干燥箱在45℃干燥12h。干燥后将压坯置 入ZM-100-16Y型真空烧结炉中进行烧结,烧结前抽 真空并通氩气气氛保护,烧结工艺曲线如图2所示。首 先,以5℃/min的升温速率升温至200℃,保温30 min, 随后以相同的升温速率继续升温至1200℃并保温 30 min,最后以5℃/min的降温速率随炉冷却至室温。

表1 多孔Ti-Nb合金的配比(原子分数/%)

Table 1 Matching	ratio	of porous	Ti-Nb	alloys
------------------	-------	-----------	-------	--------

	(atom fraction/	/%)	
Sample	Ti	Nb	
TN5	95	5	
TN10	90	10	
TN15	85	15	
TN20	80	20	



Fig. 2 Sintering process curve of porous Ti-Nb alloys

1.3 孔隙率表征

根据阿基米德排水法测试多孔 Ti-Nb 合金的孔隙 率 P, 计算公式为:

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \tag{1}$$

式中: ρ , ρ_0 分别为烧结多孔 Ti-Nb 合金的密度和固体 Ti-Nb 合金的理论密度; ρ/ρ_0 为相对密度。固体 Ti-Nb 合金的理论密度 ρ_0 可由公式(2)计算:

$$\rho_0 = 1 / \left(\frac{m_{\rm Nb}}{\rho_{\rm Nb}} + \frac{m_{\rm Ti}}{\rho_{\rm Ti}} \right) \tag{2}$$

式中: m_{Nb} 和 m_{Ti} 分别为Nb和Ti的质量分数; ρ_{Nb} 和 ρ_{Ti} 分别为Nb和Ti的理论密度,其中 ρ_{Nb} 为8.57 g/cm³, ρ_{Ti} 为4.51 g/cm³。

1.4 组织表征

采用光学显微镜(OM)观察分析多孔 Ti-Nb 合金的孔隙结构及孔隙分布。采用X射线衍射仪(XRD, PANalytical Empyrean Series 2)进行物相分析,其中XRD分析的扫描步长为0.013°,扫描范围为10°~90°。利用扫描电子显微镜(SEM, JCM-7000)和能谱仪(EDS)对材料显微组织及元素分布进行观察。

1.5 力学性能测试

室温单轴压缩实验在CMT-5205GL型电子万能 力学试验机上进行,其中,试样尺寸为 \$4 mm×8 mm, 应变速率为 0.5 mm/min,分别对 TN5, TN10, TN15 以及 TN20 合金进行 3 次平行测试,获得样品的弹性 模量和抗压强度等力学性能数据。

1.6 摩擦磨损性能测试

摩擦磨损性能测试在 Bruker UMT 型摩擦磨损测 试系统中进行,其中,试样尺寸为 15 mm×10 mm× 2 mm,采用 ZrO₂摩擦球,频率为 2 Hz,磨损轨迹长度 为 5 mm;实验运行时间为 30 min,在 Hank's模拟体液 (simulated body fluid, SBF)中分别对 TN5, TN10, TN15 以及 TN20 合金进行 3 次平行测试。采用 ContourGT-K型白光干涉仪对磨痕表面进行微观表 征,获得不同组别合金的磨损量,并对样品磨痕表面 形貌进行 SEM 观察。

2 结果与分析

2.1 微观结构和相分析

图 3 为多孔 Ti-Nb 合金的光学显微组织。可以看 出,随着Nb元素含量的增加,合金的孔隙形貌与结构 变化不大,多孔Ti-Nb合金孔隙结构中分布着大量大 孔隙和小孔隙,其中大孔隙主要来源于制备过程中 NaCl造孔剂颗粒的分解^[19-20],微小孔隙的形成主要归 因于"Kirkendall效应"^[21-22]。随着Nb元素原子分数由 5% 增加至 20%,大孔的平均孔径由 305.70 µm 增大 到 354.51 µm。此外,显微组织图中还可以观察到材 料中存在相互连接的孔隙,说明 Ti-Nb 合金的多孔结 构为三维连通,同时,随着Nb元素含量的增加,大孔 的连通性逐渐增强。根据公式(1),(2)计算出多孔 Ti-Nb 合金的密度和孔隙率如表2所示,密度范围为 2.870~3.065 g/cm³,与人骨的密度(1.8~2.1 g/cm³) 非常接近;孔隙率范围为39.58%~42.82%,可以发 现,材料的孔隙率随着Nb元素含量的增加而增大,根 据 Ti-Nb 合金的二元相图^[23],真空烧结(烧结温度 1200 ℃)过程中不存在液相,烧结温度下 Nb 元素在 Ti 元素中的溶解度远高于 Ti 元素在 Nb 元素中的溶解 度^[24],容易导致传质不平衡以及Kirkendall气孔的形 成^[21-22],即Nb元素含量越高,形成的Kirkendall微小孔 隙越多,由此导致孔隙率随之增加。有研究表明^[9,25], 理想的骨种植体材料孔隙率应在30%~90%之间。 可见,本研究中所制备多孔Ti-Nb合金的密度和孔隙 率均符合骨种植体材料的基本要求。

多孔 Ti-Nb 合金的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 可见,多孔 Ti-Nb 合金主要由α-Ti相(HCP)和β-Ti相 (BCC)组成,相含量与Nb元素含量有关。当Nb元素 原子分数为5%时,合金中以α相为主,几乎没有β相, 随着 Nb元素原子分数增加至15%,β相为主要相,且 存在少量α相;随着 Nb元素原子分数进一步增加至



图 3 多孔 Ti-Nb 合金的光学显微组织 (a)TN5;(b)TN10;(c)TN15;(d)TN20 Fig. 3 Optical microstructures of porous Ti-Nb alloys (a)TN5;(b)TN10;(c)TN15;(d)TN20

表 2	多孔 Ti-Nb 合金的密度和孔隙率	

Table 2 Density and porosity of porous Ti-Nb alloys

Sample	$Density/(g \cdot cm^{-3})$	Porosity/%
TN5	2.870	39.58
TN10	2.923	40.87
TN15	3.051	40.95
TN20	3 065	42 82





20%,合金几乎全部由β相构成。利用Findit软件的晶体结构信息,导入High-score plus软件对XRD结果进行物相半定量分析,获得多孔Ti-Nb合金相的体积分数如表3所示,TN5合金中β相体积分数仅为16.1%,TN20合金中β相体积分数高达88.7%。

表 3 多孔 Ti-Nb 合金相组成的体积分数和晶粒尺寸

Table 3 Volume fractions of phase composition and grain size in porous Ti-Nb allovs

	in poroub i	ri i to anojo	
Sample	Volume fraction of	Volume fraction	Carrie aine /um
	α-Ti/ 1/0/0	of $\beta\text{-}\mathrm{Ti}/\%$	Grain size/µm
TN5	83.9	16.1	25.76
TN10	62.0	38.0	25.38
TN15	38.3	61.7	24.79
TN20	11.3	88.7	23.13

利用 SEM 和 EDS 进一步表征多孔 Ti-Nb 合金的 微观结构如图 5 所示。由图 5 可见,合金组织中存在 深色和亮色区域,基于 β 元素的稳定作用以及 Nb 元素 的原子量^[22,26],初步判断颜色较暗和较亮的区域分别 为 α -Ti和 β -Ti。EDS 结果表明,SEM 图中深色区域 为 α -Ti和,亮色区域为 β -Ti相。当 Nb 元素原子分数 为 5% 时,合金组织主要为板条状结构的 α -Ti相;随着 Nb 元素原子分数增加至 10% 和 15%,合金内 α -Ti相 明显减少,逐渐形成等轴 β -Ti 晶粒,值得注意的是, β -Ti 相晶粒中存在随机取向的针状结构 α -Ti 相,如 图 5(b),(c)所示。同时,有研究表明^[13,27-28],这种针状 α 相结构是一种魏氏组织,是由于烧结过程中 Nb 元素 对 Ti 的富集,针状 α 结构在中等缓慢冷却速率下 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变而产生的,在低于 β 相温度下滑移系决定其形 核和生长取向。随着 Nb 元素原子分数进一步增加至 20%,由于β元素的稳定作用,针状α相逐渐消失,只能 观察到极少数较细的α相,合金几乎全部由等轴β相晶 粒组成。多孔 Ti-Nb 合金的平均晶粒尺寸如表3所 示,TN5,TN10,TN15和TN20合金的平均晶粒尺寸 分别为25.76,25.38,24.79 μm和23.13 μm,随着Nb 元素含量的增加,平均晶粒尺寸逐渐减小。



图 5 多孔 Ti-Nb 合金 SEM 图和 EDS 元素分布 (a)TN5;(b)TN10;(c)TN15;(d)TN20 Fig. 5 SEM images and EDS element distribution of porous Ti-Nb alloys (a)TN5;(b)TN10;(c)TN15;(d)TN20

2.2 室温压缩性能

图 6 为多孔 Ti-Nb 合金的室温压缩性能曲线,合 金极限抗压强度和弹性模量等力学性能指标如表4所 示。可以看出,合金应力-应变曲线具有相同的变化趋势,最大应力和最大应变均随 Nb 元素含量的增加而 减小,说明多孔 Ti-Nb 合金的弹性模量和抗压强度均 随着 Nb 含量的增加而降低。随着 Nb 元素原子分数 由 5% 增加至 20%, 合金极限抗压强度从 331.246 MPa下降到 185.499 MPa, 弹性模量从 9.451 GPa下 降到 5.160 GPa。

多孔 Ti-Nb 合金的室温力学性能与其孔隙率、晶 粒尺寸以及相组成等因素密切相关。研究表明^[25,29], 多孔材料的强度对孔隙率非常敏感,孔隙率的增加会 严重削弱合金的连续性和孔壁支撑力,进而降低多孔



图 6 多孔 Ti-Nb 合金的压缩应力-应变曲线 Fig. 6 Compressive stress-strain curves of porous Ti-Nb alloys

表 4 多孔 Ti-Nb 合金的弹性模量与抗压强度

Table 4 Elastic modulus and compressive strength of

porodo 11 105 dilojo							
Sample	Elastic modulus/	Ultimate compressive	Yield strength/				
	GPa	strength/MPa	MPa				
TN5	9.451	331.246	178.529				
TN10	5.923	307.374	149.232				
TN15	5.355	246.577	146.545				
TN20	5.160	185.499	110.755				

材料的强度;同时,孔隙率的增加导致弹性模量的降低。在本研究中,随着 Nb元素含量的增加,多孔 Ti-Nb合金的孔隙率逐渐增大,导致合金的弹性模量和抗 压强度降低。此外,随着 Nb元素原子分数从5% 增加 至20%,合金中α相向β相转变,最终几乎由单一β相 构成。相比α相,β相具有较低的强度^[30],同时,β相稳 定元素会降低晶格间结合力从而直接导致弹性模量 降低^[13,21,31-33]。XRD和SEM结果表明(图4,5),随着 Nb元素含量的增加,分布在多孔Ti-Nb合金中β相体 积分数增大,β相含量的增加,有利于降低多孔Ti-Nb 合金的弹性模量。

此外,许用应变为强度与模量之比(ratio of strength to modulus,RSM),是骨科植入体应用的重要参数^[29,34]。RSM越高,说明材料越适合于骨科应用。本研究中多孔TN5,TN10,TN15和TN20合金的压缩RSM值分别为0.035,0.051,0.046和0.036,均高于致密钛合金(<0.01)^[34]的数倍。可见,本研究中制备的多孔Ti-Nb合金基本满足骨科植入体应用要求。

2.3 摩擦磨损性能

图7为多孔Ti-Nb合金在Hank's模拟体液(SBF) 环境中的摩擦因数与二维磨损痕迹曲线图,合金三维 磨损形貌图如图8所示。如图7(a)所示,TN5合金的 摩擦因数最小,稳定在0.45左右,TN20合金的摩擦因 数最大,趋近于0.6,当Nb元素原子分数为10%和 15%时,合金的摩擦因数相差不大,在0.5左右。如图 7(b)所示,随着Nb元素含量增加,多孔Ti-Nb合金的 磨损量呈现出先增大再减小的趋势。多孔Ti-Nb合金 在SBF中的磨损量及磨损率如表5所示,同一条件下, TN5,TN10,TN15,TN20合金的磨损率分别为 0.100,0.105,0.091,0.077 mm³·N⁻¹·m⁻¹。



Fig. 7 Test results of porous Ti-Nb alloys in SBF (a) friction curves; (b)2D wear traces

多孔 Ti-Nb 合金的磨痕表面形貌 SEM 图如图 9 所示。TN5 合金的磨痕表面存在明显的犁沟,局部区 域有剥落现象,其摩擦磨损行为主要以磨粒磨损为 主,磨损过程伴随着一定程度的黏着磨损。随着 Nb 元素原子分数增加至10%和15%,附着在磨痕表面的 磨屑逐渐增加,剥落现象明显。当 Nb 原子分数进一 步增加至20%时,TN20合金的磨痕表面剥落较多,甚 至出现剥落坑。以上结果表明,多孔 Ti-Nb 合金的摩 擦磨损过程伴随着磨粒磨损以及黏着磨损,并且随着 Nb元素含量增加,合金的摩擦磨损行为逐渐以黏着磨 损为主。

钛合金的耐磨性与孔隙率、显微组织等因素密切相关。有研究表明^[19,35-37],孔隙率与磨损机制之间没 有明确的定性关系。Wu等^[36]研究了孔隙率为18%和 36%的NiTi试样磨损行为,发现孔隙率为36%的试 样比孔隙率为18%的试样耐磨性好,主要是由于在磨



图 8 多九 II-IND 合金在 SBF 中侧风的三维衣面形就图 (a)TN5;(b)TN10;(c)TN15;(d)TN20 Fig. 8 Three-dimensional surface topographies of porous Ti-Nb alloys tested in SBF (a)TN5;(b)TN10;(c)TN15;(d)TN20

表 5 多孔 Ti-Nb 合金在 SBF 中的磨损量及磨损率

Table 5 Wear amount and wear rate of porous Ti-Nb alloys in SBF

Sample	Wear amount/ mm^3	Wear rate/($mm^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$)
TN5	3.011	0.100
TN10	3.152	0.105
TN15	2.744	0.091
TN20	2.326	0.077

损过程中,磨屑填充在孔隙中增加了磨损的接触面积 所致。相反地,Liu等^[37]研究了孔隙率分别为24%和 38%的多孔纯钛的摩擦磨损性能,发现多孔纯钛的耐 磨性随孔隙率的增加而降低,其主要原因是,材料整 体孔隙率增加导致断裂现象的发生,进而造成了更高 的磨屑堆积。同时,差别较大的晶粒尺寸会显著影响 多孔材料的耐磨性^[38-39]。此外,针对相含量对材料耐 磨性的影响,Chapala等^[40]采用真空电弧重熔法制备



图 9 多孔 Ti-Nb 合金磨损表面 SEM 图 (a)TN5;(b)TN10;(c)TN15;(d)TN20 Fig. 9 SEM images of worn surface of porous Ti-Nb alloys (a)TN5;(b)TN10;(c)TN15;(d)TN20

了 Ti-35Nb-4Sn, Ti-29Nb-13Ta-7Zr 和 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 三种成分的 Ti-Nb 合金, 对样品进行了耐磨性测 试,发现由于 Nb 元素对β相的稳定作用,合金的耐磨 性主要受β相和α相体积比的协同影响。

鉴于此,本研究中随着Nb元素含量增加,多孔 Ti-Nb合金孔隙率提高,孔隙率提高主要源于Kirkendall微孔的增多,其在 39%~43% 范围内变化;合金的 平均晶粒尺寸随着 Nb 元素含量的增加而减小,从 25.76 μm减小至23.13 μm;可见,孔隙率和晶粒尺寸 均在较小范围内变化。相较于多孔 Ti-Nb 合金中孔 隙率和晶粒尺寸的微小变化,随着Nb元素含量增加, 多孔 Ti-Nb 合金中相含量变化极为显著,其中,β相 体积分数显著增加,α相体积分数急剧减小,TN5合 金中β相的体积分数仅为16.1%,而TN20合金中β 相的体积分数却高达88.7%。由此可知,相含量的 显著变化主导了显微组织对多孔 Ti-Nb 合金耐磨性 的影响。摩擦磨损实验结果表明,多孔 Ti-Nb 合金 的磨损量随着Nb元素含量的增加,呈现出先增加再 减少的趋势,随着Nb元素原子分数由5%增加至 20%,合金磨损量从3.011 mm³先增加至3.152 mm³, 再减少至 2.744 mm³,最终减少至 2.326 mm³。当 Nb 元素原子分数为15%时,TN15合金磨损量明显减 少,此时多孔合金中β相和α相的体积比为61.7/ 38.3,随着Nb元素原子分数进一步增加至20%, TN20合金的磨损量相较于TN15合金进一步减少, 此时,合金中β相和α相的体积比为88.7/11.3。因 此,综合上述分析可得,多孔 Ti-Nb 合金在 SBF 中的 耐磨性主要受合金中β相和α相的体积比(即相含量) 的影响,同时,当β相和α相体积比超过61.7/38.3 时,合金的耐磨性逐渐提高。

3 结论

(1)多孔 Ti-Nb 合金主要由α相和β相组成,其中, β相的体积分数随着 Nb 元素含量的增加逐渐提高;当 Nb 元素原子分数为 10% 和 15% 时,合金组织中存在 针状的α相。

(2)随着Nb元素含量增加,多孔Ti-Nb合金的孔 隙率和β相含量逐渐增加,其弹性模量和抗压强度逐 渐降低。

(3)多孔 Ti-Nb 合金在 SBF 中的耐磨性主要受合 金中β相和α相的体积比(即相含量)的影响,同时,当 β相和α相的体积比超过 61.7/38.3时,合金的耐磨性 逐渐提高。

参考文献

- [1] BEDI R S, BEVING D E, ZANELLO L P, et al. Biocompatibility of corrosion-resistant zeolite coatings for titanium alloy biomedical implants[J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(8): 3265-3271.
- [2] 肖文龙,付雨,王俊帅,等.生物医用亚稳β钛合金的研究进展
 [J].材料工程,2023,51(2):52-66.
 XIAO W L, FU Y, WANG J S, et al. Research progress in metastable β-type titanium alloys for biomedical applications[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(2):52-66.
- [3] HAO Y L, ZHANG Z B, LI S J, et al. Microstructure and mechanical behavior of a Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy processed by warm swaging and warm rolling [J]. Acta Materialia, 2012, 60 (5): 2169-2177.
- [4] 刘剑桥,刘佳,唐毓金,等. 钛合金在骨科植入领域的研究进展
 [J]. 材料工程, 2021, 49(8): 11-25.
 LIUJQ, LIUJ, TANGYJ, et al. Research progress in titanium alloy in the field of orthopaedic implants[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(8): 11-25.
- [5] CHEN Q, THOUAS G A. Metallic implant biomaterials[J]. Materials Science and Engineering: R, 2015, 87: 1-57.
- [6] TORRES Y, LASCANO S, BRIS J, et al. Development of porous titanium for biomedical applications: a comparison between loose sintering and space-holder techniques[J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 37: 148-155.
- [7] BAHRAMINASAB M, SAHARI B B, EDWARDS K L, et al. Aseptic loosening of femoral components—materials engineering and design considerations [J]. Materials & Design, 2013, 44: 155-163.
- [8] KRISHNA B V, BOSE S, BANDYOPADHYAY A. Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants[J]. Acta Biomaterialia, 2007, 3(6): 997-1006.
- [9] MOUR M, DAS D, WINKLER T, et al. Advances in porous biomaterials for dental and orthopaedic applications[J]. Materials, 2010, 3(5): 2947-2974.
- [10] LIU Y J, WANG H L, LI S J, et al. Compressive and fatigue behavior of beta-type titanium porous structures fabricated by electron beam melting[J]. Acta Materialia, 2017, 126: 58-66.
- [11] LI Y H, WANG F, LI J J. Current developments of biomedical porous Ti-Mo alloys [J]. International Journal of Materials Research, 2017, 108(8): 619-624.
- [12] LI P Y, MA X D, TONG T, et al. Microstructural and mechanical properties of β-type Ti-Mo-Nb biomedical alloys with low elastic modulus [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152412.
- [13] NAZARI K A, NOURI A, HILDITCH T. Mechanical properties and microstructure of powder metallurgy Ti-*x*Nb-*y*Mo alloys for implant materials[J]. Materials & Design, 2015, 88: 1164-1174.
- [14] NIINOMI M, NAKAI M, HIEDA J. Development of new metallic alloys for biomedical applications [J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(11): 3888-3903.
- [15] KARRE R, KODLI B K, RAJENDRAN A, et al. Comparative study on Ti-Nb binary alloys fabricated through spark plasma sin-

tering and conventional P/M routes for biomedical application [J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 94: 619-627.

- [16] FIKENI L, ANNAN K A, MUTOMBO K, et al. Effect of Nb content on the microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 38: 913-917.
- [17] YANG Y, GUO X, DONG Z. Effect of Nb on microstructure and mechanical properties of Ti-xNb-4Zr-8Sn alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 825: 141741.
- [18] SHEN X, SHUKLA P. A review of titanium based orthopaedic implants (part-I): physical characteristics, problems and the need for surface modification [J]. International Journal of Peening Science and Technology, 2020, 1:301-332.
- [19] MANOJ A, KASAR A K, MENEZES P L. Tribocorrosion of porous titanium used in biomedical applications [J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2019, 5(1): 3.
- [20] TORRES Y, TRUEBA P, PAVON J, et al. Designing, processing and characterisation of titanium cylinders with graded porosity: an alternative to stress-shielding solutions [J]. Materials & Design, 2014, 63: 316-324.
- [21] TANG C Y, ZHANG L N, WONG C T, et al. Fabrication and characteristics of porous NiTi shape memory alloy synthesized by microwave sintering[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(18): 6006-6011.
- [22] XIE F, HE X, CAO S, et al. Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti-Mo alloys for biomedical applications[J]. Electrochimica Acta, 2013, 105: 121-129.
- [23] QUAZI M M, ISHAK M, FAZAL M A, et al. Current research and development status of dissimilar materials laser welding of titanium and its alloys [J]. Optics & Laser Technology, 2020, 126: 106090.
- [24] LIU Y, CHEN L F, TANG H P, et al. Design of powder metallurgy titanium alloys and composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 418(1/2): 25-35.
- [25] YANG D, GUO Z, SHAO H, et al. Mechanical properties of porous Ti-Mo and Ti-Nb alloys for biomedical application by gelcasting[J]. Procedia Engineering, 2012, 36: 160-167.
- [26] LI B Y, RONG L J, LI Y Y. The influence of addition of TiH₂ in elemental powder sintering porous Ni-Ti alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 281(1/2): 169-175.
- [27] KAYA M, ORHAN N, TOSUN G. The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2010, 14 (1) : 21-25.
- [28] CHEN Y, HAN P, DEHGHAN-MANSHADI A, et al. Sintering and biocompatibility of blended elemental Ti-xNb alloys[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, 104: 103691.
- [29] LIU Y, LI S, HOU W, et al. Electron beam melted beta-type Ti-24Nb-4Zr-8Sn porous structures with high strength-tomodulus ratio [J]. Journal of Materials Science & Technology,

2016, 32(6): 505-508.

- [30] THOEMMES A, BATAEV I A, BELOUSOVA N S, et al. Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine [C] //2016 11th International Forum on Strategic Technology (IFOST). Novosibirsk, Russia: IEEE, 2016: 26-29.
- [31] MOHAMMED M T, KHAN Z A, SIDDIQUEE A N. Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review[J]. 2014, 8(8): 788-793.
- [32] ZHAO X, NIINOMI M, NAKAI M, et al. Beta type Ti-Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(5): 1990-1997.
- [33] ZHANG W D, LIU Y, WU H, et al. Elastic modulus of phases in Ti-Mo alloys[J]. Materials Characterization, 2015, 106: 302-307.
- [34] ZHOU Y L, LUO D M. Microstructures and mechanical properties of Ti-Mo alloys cold-rolled and heat treated [J]. Materials Characterization, 2011, 62(10): 931-937.
- [35] IBRAHIM M K, KABA M, MUHAFFEL F, et al. Thermal oxidation of a porous Ti-23Nb alloy for wear related biomedical applications: effect of oxidation duration [J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 439: 128429.
- [36] WU S, LIU X, WU G, et al. Wear mechanism and tribological characteristics of porous NiTi shape memory alloy for bone scaffold: wear mechanism and tribological characteristics of SMA
 [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2013, 101 (9): 2586-2601.
- [37] LIU Z, JI F, WANG M, et al. Study on the tribological properties of porous titanium sliding against tungsten carbide YG6[J]. Metals, 2017, 7(1): 28.
- [38] LIU P, KAN Q, YIN H. Effect of grain size on wear resistance of nanocrystalline NiTi shape memory alloy [J]. Materials Letters, 2019, 241: 43-46.
- [39] XIAO Y, XIONG J, GUO Z, et al. Microstructures and properties of PVD TiAlN coating deposited on cermets with different Ti (C, N) grain size [J]. Journal of Central South University, 2020, 27(3): 721-735.
- [40] CHAPALA P, ACHARYYA S G, SHARIFF S M, et al. Studying the effect of composition on the *in vitro* wear behavior and elastic modulus of titanium-niobium-based alloys for biomedical implants [J]. Biomedical Physics & Engineering Express, 2018, 4(2): 027003.

基金项目:重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202101138, KJQN202201143);2022年度重庆博士后研究项目特别资助项目 (2022CQBSHTB2026);重庆市研究生科研创新项目(CYS23646) 收稿日期:2023-09-26;修订日期:2024-05-10

通讯作者:李明骜(1990—),男,副教授,博士,研究方向为钛合金及其 复合材料的精密制造与组织性能优化调控,联系地址:重庆市重庆理工 大学花溪校区材料科学与工程学院(400054),E-mail:limingao@cqut. edu. cn

(本文责编:寇凤梅)

引用格式:蔡钦泽,叶景鹏,张国庆,等. 热敏变色调温双功能性微胶囊的制备及其应用[J]. 材料工程,2024,52(9):150-157. CAI Qinze, YE Jingpeng, ZHANG Guoqing, et al. Preparation and application of thermochromic and thermoregulation bifunctional microcapsules[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(9):150-157.

热敏变色调温双功能性微胶囊的 制备及其应用

Preparation and application of thermochromic and thermoregulation bi-functional microcapsules

> 蔡钦泽¹,叶景鹏^{1,2},张国庆¹,刘国金^{1,3},周 晟 1,3,4* (1浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;2 浙江嘉名染整有限公司,浙江 嘉兴 314000; 3浙江省绿色清洁技术及洗涤用品重点实验室, 浙江 丽水 323000;4浙江省现代纺织技术创新 中心,浙江绍兴312000) CAI Qinze¹, YE Jingpeng^{1,2}, ZHANG Guoqing¹, LIU Guojin^{1,3}, ZHOU Lan^{1,3,4*} (1 Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Ministry of Education), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2 Zhejiang Charming Dyeing and Finishing Co., Ltd., Jiaxing 314000, Zhejiang, China; 3 Zhejiang Provincial Key Laboratory of Green Cleaning Technology and Washing Products, Lishui 323000, Zhejiang, China; 4 Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, Zhejiang, China)

摘要:针对现有的热敏变色微胶囊中相变溶剂热焓值低、包覆率低等问题,以发色剂2′-氯-6′-(二乙氨基)荧烷、显色剂 双酚 A 和相变材料十六酸十二酯作为复合芯材,以密胺树脂作为壁材,通过原位聚合法制备兼具可逆热敏变色性和蓄热 调温性的双功能微胶囊,研究微胶囊的表面形貌、热性能和变色性能。结果表明:控制2′-氯-6′-(二乙氨基)荧烷、双酚 A 和十六酸十二醇酯三者质量比为0.3:4:60,在芯壁材料质量比0.8:1条件下制备的微胶囊具有光滑的圆球形外观,平均 粒径约3μm,包覆率达到86.4%时,微胶囊潜热值可达138.3 J/g,经120次升降温后仍有灵敏的颜色恢复性。将该热敏 变色调温微胶囊以丝网印花的方式应用于棉织物,印制织物潜热值可达到9.74 J/g,在25~40℃范围内可实现红色到白 色之间的快速变色,具有良好的蓄热调温性和热致变色响应性。

关键词:热敏变色;蓄热调温;微胶囊;丝网印花

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000011

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)09-0150-08

Abstract: Aiming at the current problems of low enthalpy value and low coverage rate of phase change solvent in thermochromic microcapsules, the bi-functional microcapsules with reversible thermochromic property, and heat storage and temperature regulation properties were prepared by *in-situ* polymerization using chromogenic agent 2'-chloro-6'-(diethylamino) fluorane, chromogenic agent bisphenol A, and phase change material hexadecanoic acid dodecanol ester as the composite core materials and melamine resin as the wall material. The surface morphology, thermal properties, and discoloration properties of the microcapsules were studied. The results show that when the mass ratio of 2'-chloro-6'-(diethylamino)

fluorane, bisphenol A, and hexadecanoic acid dodecanol ester is 0.3:4:60 and the mass ratio of core to wall materials is 0.8:1, the prepared microcapsules have smooth and spherical shape, the average particle size is about 3 μ m, the encapsulation rate reaches 86.4%, the latent heat value is 138.3 J/g, showing good color recovery after 120 cycles of temperature rising and cooling. After this microcapsules are applied on cotton fabrics by screen printing, the latent heat value of the printed fabric can reach 9.74 J/g, and the fast reversible color change from red to white in the range of 25-40 °C can be achieved, exhibiting good heat storage temperature regulating property and thermal color changing response property.

Key words: thermochromism; heat storage and temperature regulation; microcapsule; screen printing

热敏变色微胶囊是一种具备可逆热致变色功能 的智能材料^[1-3],在航空航天、纺织、指示^[4-5]等领域有 较大的应用潜力。常见的有机热敏变色微胶囊通常 采用高级脂肪醇、脂肪酸、酯和酰胺等作为固体有机 溶剂^[6]。Li等^[7]以2-[4-(苄氧基)苯基]乙基癸酸酯为 溶剂制备热敏变色微胶。Zhang等^[8]以十四醇为溶剂 制备热敏变色微胶囊。Sheng等^[9]以DAE为溶剂,并 加入不同碳链长度的脂肪醇制备热敏变色微胶囊。 但是,由于相变溶剂热焓值低、包覆率低等问题,热敏 变色微胶囊在调温蓄热方面的研究鲜见报道。

热敏变色微胶囊的芯材通常由发色剂、显色剂和 相变溶剂组成。其中,相变溶剂不仅可以决定微胶囊 的热敏变色温度^[10-11],且在特定的温度范围内能通过 改变自身的物质状态吸收或释放潜热而具备调温蓄 热性。因此,选择合适的相变溶剂并提高包覆率有望 赋予其良好的蓄热调温性^[12]。本团队研究表明十六 酸十二醇酯的相变转化温度接近人体体温($\approx 35 \ C$)、 潜热值高($\approx 200 \ J/g$)、过冷度低、热分解温度较高 ($\approx 212 \ C$)、成本低廉,适用于热敏变色调温微胶囊的 开发及在纺织品上的应用^[13]。

本工作以2'-氯-6'-(二乙氨基)荧烷(PSD-HR)、 双酚A(BPA)和十六酸十二醇酯(PDH)复配物作为 芯材,以密胺树脂^[14]作为壁材,通过原位聚合法^[15]制 备可逆热敏变色调温微胶囊,以丝网印花的方式应用 于棉织物上,研究相关的变色性能和蓄热调温性能。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

双酚A(分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司);十六酸十二醇酯(分析纯,购自莱芜汶源新材料 科技有限公司);失水山梨醇油酸酯(司班-80,化学纯, 购自杭州高晶精细化工有限公司);三聚氰胺(MEL, 分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司);甲醛溶 液(FAS,浓度36%,购自上海麦克林生化科技有限公 司);2'-氯-6'-(二乙氨基)荧烷(分析纯,购自武汉海 山科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 热敏变色调温芯材的制备

以 PSD-HR 为发色剂、BPA 为显色剂、PDH 为相 变溶剂制备热敏变色调温芯材。对芯材配方进行优 选,热敏变色调温芯材配方设计如表1所示,样品分别 命名为 R1, R2, R3, A1, A2, A3, A4, H1, H2, H3。取 BPA 加入 PDH 中,置于 80 ℃水浴中搅拌1h直至颗粒 完全溶解,再加入 PSD-HR, 以 320 r/min 转速搅拌反 应1h直至粉末完全溶解,即得热敏变色调温芯材。

表1 热敏变色调温芯材组分质量比

Table 1 Mass ratio of thermochromic temperature regulating core materials component

Sample	PSD-HR	BPA	PDH
R1	0.2	4	60
R2	0.3	4	60
R3	0.4	4	60
A1	0.3	3	60
A2	0.3	4	60
A3	0.3	5	60
A4	0.3	6	60
H1	0.3	4	40
H2	0.3	4	60
H3	0.3	4	80

1.2.2 热敏变色调温微胶囊的制备

在烧杯中加入上述 15.0g芯材和1.4g司班-80, 再加入 100 mL去离子水,并将其置于 60 ℃水浴中,调 控乳化转速(高速乳化机,T18型)至 12000 r/min,搅 拌 25 min 制成芯材乳液。将 16.5g FAS 和 10.0g MEL加至 100 mL去离子水中,再加入 5%(质量分数, 下同)碳酸钠溶液调控乳液 pH 值至 8.5。将上述乳液 倒入三颈烧瓶中,在 80 ℃水浴中以 360 r/min转速搅 拌反应 40 min 后将水浴温度降至 70 ℃。按比例加入 热敏变色调温芯材乳液,使用 5% 柠檬酸溶液将乳液 pH 值调至 5,继续以 360 r/min转速搅拌 6 h,即得微胶 囊乳液。经烘干后在正己烷溶液中超声(G-040 型超 声清洗机)2 min,抽滤烘干制得微胶囊粉末。对芯壁 材料质量比进行优选,芯壁材料质量比如表2所示,并 分别命名为M1,M2,M3,M4,M5。

	Table 2	Mass ratio of core to	wall materials
Sample		Core material	Wall material
M1		0.4	1
M2		0.6	1
M3		0.8	1
M4		1.0	1
M5		1.2	1

表 2 芯壁材料质量比 ble 2 Mass ratio of core to wall mat

1.2.3 热敏变色调温棉织物的制备

将2g增稠剂加入98g去离子水中,搅拌均匀制 成母液,在烧杯中倒入30g母液,加入黏合剂4g、去离 子水10g和热敏变色调温微胶囊5g,搅拌均匀后制成 热敏变色调温色浆,采用丝网印花工艺,将色浆印制 于棉织物表面。经80℃烘干5min后制得热敏变色调 温棉织物。

1.3 测试与表征

应用场发射扫描电镜(ALTRA55型)表征微胶囊 样品的表面形貌,测试前样品经过真空喷金处理,设 定工作电压为1.5 kV。应用红外光谱仪(Nicolt 5700 型),设定扫描分辨率4 cm⁻¹,波数区间在 500~4000 cm⁻¹,扫描次数为32次,采用KBr压片法表征样品特 征官能团。应用光量热差示扫描量热仪(Q2000型)以 10 C/min的升温速率测试样品 0~50 C的DSC曲线, 计算潜热值和相变温度,并通过式(1)计算微胶囊样 品包覆率 E_{R} :

$$E_{\rm R} = \frac{\Delta H_{\rm MPCM}}{\Delta H_{\rm c}C} \times 100\% \tag{1}$$

式中: ΔH_{MPCM} 和 ΔH_{e} 分别表示微胶囊和芯材的相变潜 热值;C为微胶囊制备过程中芯壁材料的质量比值。在 N₂保护下,应用热重分析仪(TG209F型)以10 °C/min 的升温速率测试样品20~600 °C的失重曲线。将样品 包裹在迷你温度记录仪(RC-4)的探针上,加热到 70 °C,取出后降温到20 °C,记录样品的温度变化,绘制 降温曲线。应用热红外成像仪(Ti400)拍摄样品升温 到45 °C时的热红外成像照片。将样品置于标准光源 箱(Judge-II型)中,在D65光源下于20~40 °C应用数 码相机拍摄记录样品的颜色变化过程。

2 结果与讨论

2.1 变色调温微胶囊的制备研究

图 1 为发色剂 PSD-HR 添加量分别为 0.2, 0.3,

0.4g制备的芯材(R1,R2,R3)在40℃和20℃的颜色 变化。在该变色调温微胶囊中,发色剂PSD-HR、显 色剂BPA和相变溶剂PDH共同组成芯材。控制BPA 和PDH用量不变,在40℃时,R1和R2芯材均呈无色 透明,R3芯材呈淡红色且有沉淀物,说明过多的发色 剂无法完全溶解于相变溶剂;从40℃降温至20℃后, R1和R2芯材均产生变色现象。其中,R2芯材从无色 转变成深红色,变色效果尤为显著。因此,基于发色 剂PSD-HR在相变溶剂中的溶解和变色效果,R2样品 性能较好。





图 2 为显色剂 BPA 添加量分别为 3,4,5,6 g制备 的芯材(A1,A2,A3,A4)在 40 ℃和 20 ℃下的变色情 况。在该热敏变色体系中,发色剂 PSD-HR 和显色剂 BPA 共同作用决定芯材的颜色,其中,BPA 用量主要 影响变色体系的颜色深度。保持芯材中发色剂与相 变溶剂的比例不变,可以发现,与图 1 中发色剂用量对 芯材颜色变化的影响规律相似,从40 ℃降温到 20 ℃, 随着体系中 BPA 用量逐渐增加,芯材红色逐渐加深, 但仅有 A2芯材可以观察到从无色到红色的显著颜色 变化,因此 A2样品性能最佳。

图 3 显示了在相变溶剂 PDH 添加量分别为 40,





60,80g下制备的芯材(H1,H2,H3)的颜色和热性能 变化。相变溶剂决定热敏变色材料的变色温度,同时 也是实现蓄热调温功能性的关键材料。当发色剂和 显色剂能够较好地溶于相变溶剂时,变色组合物在反 复冷却和加热过程后能够保持良好的可逆变色效果, 而相变溶剂的潜热值及其包覆率则决定了微胶囊材 料的蓄热调温效果。由变色图可见,在20℃时H1芯 材略呈粉红色,H2和H3基本保持透明澄清;在40℃ 时,3组芯材均呈红色,但是,从1→3颜色深度显著下 降。其中,H1芯材中相变溶剂用量最低,发色剂和显 色剂明显溶解不完全并伴有沉淀,H3芯材则呈浅粉 红,说明相变溶剂用量过多,只有H2芯材在40℃时呈 透明清澈,20℃时则呈鲜艳红色。由DSC图可见,随 着相变溶剂 PDH 用量的增加,芯材中 PDH 的占比从 90.3% 上升至 94.9%, 而芯材潜热值由相变溶剂 PDH决定,因此芯材的潜热值也有少量增加。但综合 考虑芯材的变色和调温性能,H2样品性能最适宜。

图4显示了芯壁比为0.4:1,0.6:1,0.8:1,1.0:1, 1.2:1(M1,M2,M3,M4,M5)制备的热敏变色调温微 胶囊的热性能。微胶囊中芯材与壁材的投料比会显





Fig. 3 Color changes and DSC curves of core materials (H1,H2,H3) with different PDH dosages at 40 $^\circ\!\!C$ and 20 $^\circ\!\!C$

著影响其性能。由图可知,该微胶囊的相转变温度约 在 35℃左右,基本符合相变溶剂 PDH 的相转变温度 范围。作为微胶囊芯材的重要组成,相变溶剂的潜热 值越高,其在微胶囊中的包覆率越高,微胶囊的热焓 值也会越高。由图 4 可见,随着热敏变色调温微胶囊 中芯壁比的增加,相变溶剂用量提高,微胶囊的热焓 值显著增加。但是,过度增加芯壁比也会影响壁材对 相变溶剂的包覆。当芯壁比为 0.6:1 时,微胶囊包覆 率达到最高为 88.8%;当芯壁比为 0.8:1 时,包覆率略 降为 86.4%,但因相变材料用量的增加,相应地,微胶 囊的 ΔH_m 也达到最高为 138.3 J/g,此后芯壁比的增加 反而导致相变溶剂包覆率的下降,因此,微胶囊的热 焓值相应降低。考虑到包覆率与热焓值, M3样品性 能最佳。



图 4 不同芯壁材料质量比的微胶囊 DSC 曲线 Fig. 4 DSC curves of microcapsule with different core to wall mass ratios

2.2 微胶囊表面形貌及粒径分析

图 5 显示了热敏变色调温微胶囊的表面形貌和粒 径分布。如图 5(a)所示,该微胶囊呈光滑的圆球状,具 有良好的包覆完整性,微胶囊之间无明显的粘连和团 聚,平均粒径约 3 μm,该结果也与粒径分布图(图 5(b)) 的结果吻合。



图 5 热敏变色调温微胶囊 SEM 图(a) 及粒径分布图(b)

Fig. 5 SEM image (a) and particle size distribution curve (b) of thermochromic temperature regulating microcapsules

图 6 为热敏变色调温芯材、密胺树脂壁材及微胶 囊的红外光谱图。从芯材谱图可知,3444 cm⁻¹处可归 属为分子间氢键的伸缩振动吸收峰;2850,2910 cm⁻¹ 归属为次甲基的伸缩振动峰;1730 cm⁻¹归属为羰基的 伸缩振动峰;1210 cm⁻¹归属为C-O-C的伸缩振动 峰;1320 cm⁻¹归属于叔胺类C-N的伸缩振动峰。从 壁材的谱图可知,3400 cm⁻¹处归属于仲氨基 N-H的 伸缩振动峰;1550,1330,812 cm⁻¹归属为三嗪环的骨 架振动吸收峰,1487 cm⁻¹归属为叔胺类C-N的伸缩 振动吸收峰,1155 cm⁻¹归属于C-O-C的伸缩振动 吸收峰。与芯材和壁材的图谱比较可知,微胶囊的红 外谱图中涵盖了芯材和壁材的特征吸收峰,如芯材中 次甲基的伸缩振动峰、羰基的伸缩振动峰和壁材中叔 胺类C-N伸缩振动峰、仲氨基N-H伸缩振动峰等, 且无新化学物质生成。根据测试结果可知,热敏变色 调温芯材未与壁材发生反应,微胶囊中仅包含这两类 化学物质。



Fig. 6 FT-IR spectra of core materials, wall materials, and microcapsules

采用 TG 研究热敏变色调温芯材、密胺树脂壁材 和微胶囊的热降解行为,结果如图 7 所示。与壁材和 微胶囊不同,芯材仅在 180~320 ℃有 1 个失重阶段,失 重率几乎达到 100%。密胺树脂壁材则可分为4 个失 重阶段:第1阶段在 0~100 ℃之间,主要归因于水分的 蒸发,失重率约 4%;第2阶段在 100~205 ℃之间,为 密胺树脂极少量的降解,失重率约 2%;第3阶段在 205~335 ℃之间,密胺树脂开始缓慢裂解,失重率约 10%;第4阶段在 335~720 ℃之间,密胺树脂裂解速 度加快,失重率约 84%。与壁材相似,热敏变色调温 微胶囊的热降解过程也可分为4 个阶段:第1阶段在 0~100 ℃之间,失重率约 3%,其中,芯材质量没有明 显变化,壁材与微胶囊均有轻微失重,可归因于水分 的蒸发;第2阶段在 100~205 ℃之间,失重率约 3%, 主要是壁材的降解及未被完全包覆的芯材的部分裂 解逃逸;第3阶段在205~370℃之间,失重率约36%, 归属于微胶囊中部分壁材和芯材的裂解;第4阶段在 370~720℃之间,失重率约58%,归因于壁材高温裂 解、芯材消失,微胶囊被完全破坏。



由上述分析可知,芯材的热裂解温度在205℃左 右,但在密胺树脂的包覆下,微胶囊的热裂解温度移 至370℃左右,这表明微胶囊化对热敏变色调温芯材 起到显著的保护作用,赋予良好的热稳定性。

图 8 为热敏变色调温芯材与微胶囊的 DSC 曲 线。如图可见,在升温过程中,芯材在 31~45 ℃吸 热,相变潜热约为 200 J/g;微胶囊在 32~44 ℃吸热, 相变潜热约为 138 J/g;在降温过程中,芯材在 35~25 ℃ 放热,相变潜热约为 197 J/g;微胶囊在 35 ℃开始放 热,相变潜热约为 130 J/g。对比两者 DSC 曲线可 知,芯材与微胶囊的熔融和结晶温度范围基本一致, 计算主吸热峰的面积可知,微胶囊中芯材包覆率约 为 86.4%。由上述 DSC 结果可知,该微胶囊的相转 变温度处于人体的舒适温度范围内,可以实现人体 温度变化时的变色预警提醒应用,也可以通过吸放 热的双向温度调节作用,为人体提供舒适的微环境 温度。





图 9 为将 65 ℃的微胶囊和相变溶剂 PDH 放置于 环境温度为 28 ℃时的降温曲线。由图可见,微胶囊与 相变溶剂均在 37 ℃左右出现平台,其中,微胶囊的平 台期在 330 s 左右,从 40 ℃降温至 30 ℃需 1120 s,说明 所制备的热敏变色调温微胶囊具有良好的蓄热调温 能力。

图 10显示了热敏变色调温微胶囊粉末在 25 ℃和 40 ℃下变色情况。由图可见,微胶囊粉末在 25 ℃和 40 ℃实现了红色↔白色的颜色可逆变化,其响应温度 范围与相变溶剂材料 PDH 的结晶和熔化温度区域 一致。

表3为热敏变色调温微胶囊在反复升降温循环后 的变色灵敏性参数。由表可知,即使经历了120次升 降温循环,微胶囊在升温阶段仍表现出几乎完美的实



图 9 微胶囊和相变溶剂 PDH 的降温曲线 Fig. 9 Temperature drop curves of microcapsule and PDH phase change solvent

时变色行为,在降温阶段也几乎实时恢复颜色,即对 温度变化保持了快速热敏变色响应性。



图 10 微胶囊粉末在 25 ℃和 40 ℃下颜色变化 Fig. 10 Color change of microencapsulated powder at 25 ℃ and 40 ℃

表3 微胶囊在不同升降温循环次数下的变色灵敏性参数

 Table 3
 Color change sensitivity parameters of microcapsules under different temperature rise and fall cycles

Discoloration	Color change se	ensitivity	Cycle number of	
temperature	Discoloration	Color restore	temperature rise and	
range/℃	time/s	time/s	fall	
25.2-40.3	1.82	1.90	0	
25.5-40.4	1.85	1.89	30	
25.8-40.8	1.84	1.84	60	
25.0-39.9	1.88	1.83	90	
25.3-40.6	1.86	1.92	120	

2.3 微胶囊在棉织物上的应用研究

图 11 显示了不同环境温度下热敏变色调温微胶 囊印制棉织物的变色情况。在 25 ℃时,棉织物呈现深 红色,随着环境温度逐渐升高,织物的红色逐渐变浅, 当升温至 40 ℃时,织物上最初的红色几乎完全消失, 再进一步降温至 25 ℃,棉织物又逐渐恢复到深红色。 该升降温循环过程表明热敏变色调温微胶囊印制棉 织物对温度变化具有良好的热致可逆变色响应性。 图 12 显示经微胶囊丝网印花的棉织物在 25 ℃和 40 ℃时的光学图像。如图 12 所示,微胶囊丝网印花图 像在棉织物上时可在 25 ℃和 40 ℃实现红色↔白色的 颜色可逆变化,且印制图像轮廓清晰,颜色变化 明显。

图 13 为热敏变色调温微胶囊印制前后棉织物的 DSC 曲线。如图 13 所示,棉织物原样没有熔融峰,而 印制织物在 35 ℃开始熔融,相变潜热达到 9.74 J/g, 具有良好的蓄热调温性。

图 14 为热敏变色调温微胶囊印制前后棉织物的 热红外成像图。将原样棉织物(图 14(a))和微胶囊印 制棉织物(图 14(b))放置在热台上,并将热台由 20 ℃ 升温至 45 ℃。图 14(a)显示当热台表面温度为 23.9 ℃时印制前后棉织物的热红外成像图颜色相近, 且两者平均温度均和热台温度保持一致。图 14(b)显 示热台温度为44.7 ℃时,印制前后棉织物的热红外成 像图颜色明显不同,其中,原样棉织物呈橙红色,显示 温度与热台一致,而印制棉织物则呈深蓝色,显示温 度 32.4 ℃远低于热台温度,持续时间约为72 s。考虑





Fig. 11 Real-time color change response of microcapsule screen-printed cotton fabric with ambient temperature



图 12 微胶囊丝网印花棉织物在25℃和40℃光学图像 Fig. 12 Optical images of microcapsule screen printed cotton fabric at 25°C and 40°C



图 13 微胶囊印制棉织物 DSC 曲线 Fig. 13 DSC curves of microcapsule printed cotton fabric

到此时热台温度明显高于微胶囊的相变温度,在该温度条件下,微胶囊中的相变溶剂从微环境中吸热熔

融,从而赋予棉织物良好的调温性。

3 结论

(1)以发色剂 PSD-HR、显色剂 BPA 和相变溶剂 PDH 作为芯材,以密胺树脂作为壁材,通过原位聚合 法,制备出了具有可逆热敏变色和储能调温双功能的 微胶囊。通过控制变量法,优选芯材中发色剂、显色 剂和相变溶剂的质量比为0.3:4:60,芯壁比为0.8:1。

(2)微胶囊具有圆球形外观,平均粒径约3µm,峰 值相变温度分别为31℃和39℃,潜热值为138.3J/g, 包覆率可达86.4%,具有良好的热稳定性和蓄热调温 性,其在经120次升降温后仍具有灵敏的颜色恢复性。





Fig. 14 Thermal infrared images of original cotton fabric (1) and microcapsule printed cotton fabric (2) before (a) and after (b) heating

157

(3)将热敏变色调温微胶囊以丝网印花的方式应用于棉织物,印制织物潜热值可达9.74 J/g,在 25~40℃范围内可实现红色↔白色之间的快速变色, 印制图像轮廓清晰,颜色变化明显,具有良好的蓄热 调温性和热致变色响应性。该制备方法简单,价格低 廉,具有潜在的实际应用价值。

参考文献

- [1] GENG X Y, WANG Y, HAN N, et al. Influences of PVA modification on performance of microencapsulated reversible thermochromic phase change materials for energy storage application [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 222: 110938.
- [2] ZHANG Y, LIU H, NIU J F, et al. Development of reversible and durable thermochromic phase-change microcapsules for realtime indication of thermal energy storage and management[J]. Applied Energy, 2020, 264: 114729.
- [3] YUAN A Q, ZHAO S W, LIU T R, et al. Temperatureresponsive thermochromic phase change materials with tunable photothermal conversion efficiency toward solar energy storage [J]. Advanced Materials Technologies, 2022,7(11): 2200226.
- [4] ZHAN N, YUAN Y P, CAO X L, et al. Latent heat thermal energy storage systems with solid-liquid phase change materials: a review[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(6): 1700753.
- [5] HUANG X, ZHU C Q, LIN Y Q, et al. Thermal properties and applications of microencapsulated PCM for thermal energy storage: a review[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 147: 841-855.
- [6] 陈雅清.三组分可逆热致变色材料的专利综述[J].当代化工, 2015,44(4):752-753.
 CHEN Y Q. Reviews of the patents about three-composition reversible thermochromic materials[J]. Contemporary Chemical In-
- dustry,2015,44(4):752-753.
 [7] 李亚萍,张秀岩,李昌德,等.可逆热致变色微胶囊的制备及性能研究[J]. 染料与染色,2019,56(5):1-4.
 LI Y P, ZHANG X Y, LI C D, et al. Preparation and performances of reversible thermochromic microcapsules [J]. Dyestuffs and Coloration,2019,56(5):1-4.
- [8] 张帅,高虹.有机可逆热致变色材料的微胶囊化研究[J]. 沈阳理 工大学学报,2021,40(2):72-78.
 ZHANG S,GAO H. Study on microencapsulation of organic reversible thermochromic materials[J]. Journal of Shenyang Ligong

University, 2021, 40(2): 72-78.

- [9] 盛子良,张金枝,邹其超.大滞后可逆热致变色微胶囊的制备及 性能研究[J]. 胶体与聚合物,2021,39(1):30-32.
 SHENG Z L, ZHANG J Z, ZOU Q C. Study on preparation and performance of reversible thermochromic microcapsules with big lag [J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2021, 39(1): 30-32.
- [10] YU C J, ZHANG Y H, CHENG D K, et al. All-elastomeric, strain-responsive thermochromic color indicators [J]. Small, 2013, 10(7): 1266-1271.
- [11] RADITOIU A, RADITOIU V, NICOLAE C A, et al. Optical and structural dynamical behavior of crystal violet lactonephenolphthalein binary thermochromic systems[J]. Dyes and Pigments, 2016, 134: 69-76.
- [12] 潘志文,王文利,王秋,等.基于相变微胶囊的功能纺织品制备 与应用研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(11): 256-259.
 PAN Z W, WANG W L, WANG Q, et al. Preparation and application research of functional textiles based on microencapsulated phase change material [J]. New Chemical Materials, 2018, 46 (11): 256-259.
- [13] 蔡长威. 聚脲相变微胶囊的制备与应用[D]. 杭州:浙江理工大学, 2020.
 CAICW. Preparation and application of polyurea PCM microcap-

sules [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2020.

- [14] 李鹏瑜,刘红茹,王晓春,等.密胺树脂有机热致变色微胶囊的 制备及性能测试[J].化工新型材料,2021,49(9):122-125.
 LIPY,LIUHR,WANGXC, et al. Preparation and property test of organic thermochromic microcapsule preparaed with melamine resin[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(9): 122-125.
- [15] 姜添镪,赵宏天,刘攀,等.原位聚合法制备微胶囊在功能材料的应用进展[J].应用化工,2023,52(1):199-204.
 JIANG T Q,ZHAO H T,LIU P, et al. Application progress of microcapsules prepared by *in-situ* polymerization in functional materials[J]. Applied Chemical Industry,2023,52(1):199-204.

(本文责编:齐 新)

收稿日期:2023-08-22;修订日期:2024-05-28

通讯作者:周岚(1979—),女,教授,博士,研究方向为功能性材料,联系地址:浙江理工大学下沙校区18号楼304(310018),E-mail:lan_zhou330@ 163.com

引用格式:王悦,彭琳,刘金香,等.石墨相氮化碳/壳聚糖复合材料对水中U(N)的吸附性能与机理[J].材料工程,2024,52(9): 158-168.

WANG Yue, PENG Lin, LIU Jinxiang, et al. Adsorption performance and mechanism of $g-C_3N_4/CS$ composite for U(VI) from aqueous solution[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):158-168.

石墨相氮化碳/壳聚糖复合材料对水中 U(Ⅶ)的吸附性能与机理

Adsorption performance and mechanism of $g-C_3N_4/CS$ composite for U(VI) from aqueous solution

王 悦¹,彭 琳¹,刘金香^{1,2*},王劲松^{1,2},鲜 寒¹,刘迎九¹
(1南华大学 土木工程学院,湖南 衡阳 421000;2 南华大学
污染控制与资源化技术湖南省重点实验室,湖南 衡阳 421000)
WANG Yue¹,PENG Lin¹,LIU Jinxiang^{1,2*}, WANG Jinsong^{1,2},XIAN Han¹,LIU Yingjiu¹
(1 School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421000,Hunan,China;2 Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resources Technology, University of South China,Hengyang 421000,Hunan,China)

摘要:针对核能发展与应用过程中产生的含铀废水所导致的环境铀污染难题,通过共混交联法将石墨相氮化碳(g-C₃N₄) 负载在壳聚糖(CS)上,制备了复合材料-石墨相氮化碳/壳聚糖(g-C₃N₄/CS),用来吸附水溶液中的U(\mathbb{N})。对g-C₃N₄/ CS的表面性质和作用机制进行了分析。结果表明:g-C₃N₄/CS投加量为0.2g/L,g-C₃N₄质量分数为20%,吸附时间为 120 min,温度为308 K,pH=6条件下,g-C₃N₄/CS对U(\mathbb{N})的最大吸附量达到324.45 mg/g。Langmuir等温模型和准二 级动力学模型符合该吸附过程,是一个自发吸热过程。g-C₃N₄/CS对U(\mathbb{N})的吸附机理主要为—NH,—OH,C—O, C=O,C—N等官能团与U(\mathbb{N})发生的配位络合。g-C₃N₄/CS在循环再生实验中显示出良好的重复利用性。 关键词:铀(\mathbb{N});吸附;石墨相氮化碳;壳聚糖;性能与机制;复合材料 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000860

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0158-11

Abstract: Aimed at the problem of environmental uranium pollution caused by uranium-containing wastewater generated in the process of nuclear energy development and application, by loading $g-C_3N_4$ on chitosan (CS) through the cross-linking method, $g-C_3N_4/CS$ composite was synthesized and used to remove U(VI) from aqueous solutions. The surface properties and the interaction mechanism of $g-C_3N_4/CS$ were analyzed. The results show that when the adsorbent dosage of $g-C_3N_4/CS$ is 0.2 g/L, mass fraction of $g-C_3N_4$ is 20%, adsorption time is 120 min, adsorption temperature is 308 K, and pH is 6, the maximum adsorption capacity of $g-C_3N_4/CS$ on U(VI) reaches 324. 45 mg/g. The adsorption of U(VI) by $g-C_3N_4/CS$ is primarily attributed to the coordinated complexation of functional groups such as -NH, -OH, C-O, C=O, and C-N. The results of the recycling experiments show that $g-C_3N_4/CS$ has good reusability.

Key words: uranium (M); adsorption; g-C₃N₄; chitosan; performance and mechanism; composite

核能作为一种清洁高效的低碳能源,已经在军事、发电厂等领域内得到广泛使用^[1]。然而,核能的开

发与利用过程中不可避免地会产生含有放射性物质的废水,其中六价铀(U(N))因其高迁移率、强化学毒

性和放射性毒性,如果不经过妥善处理就排放在环境 中,就可能对人体健康和环境产生有害影响^[2-3]。在众 多的废水处理方法中,吸附法因其简单、经济、高效等 优点而备受青睐。利用价廉、无毒、自然界丰富、吸附 性好的吸附剂如碳基材料^[4]、黏土材料^[5]、聚合物^[6]和 天然产物^[7]等处理低浓度含铀(U(N))废水广受关注。

石墨相氮化碳以3-S-三嗪(C₆N₇)单元为基础,平 面氨基基团为基本构建单元,其富电子的氮原子可以 作为分子支架吸引金属离子,并且g-C₃N₄骨架较强的 配位能力可以进一步促进金属离子的稳定吸附[8-9]。 但纯g-C₃N₄仍存在易团聚、活性位点低和官能团数量 不足等问题,限制了其在吸附领域的进一步发展[10-11]。 为克服这些问题研究者们提出了若干策略,如元素掺 杂^[12]、官能团接枝^[13]、与其他材料复合^[14]等优化g-C₃N₄ 的吸附性能。最近的研究表明,利用壳聚糖(chitosan, CS)、海藻酸钠、纤维素等天然聚合物作为g-C₃N₄的载 体,可以在一定程度上解决上述问题。Zhao等[15]通过 共混交联法成功合成了可再生石墨相氮化碳/壳聚糖 珠,具有良好的光催化能力和吸附能力,同时降低质量 损失,提高了循环实验的稳定性和利用率。Shen等^[16] 通过简单的交联聚合方法成功合成了海藻酸盐改性石 墨氮化碳复合水凝胶(g-C₃N₄/SA)去除水中重金属, 海藻酸盐的引入提升了g-C₃N₄的吸附性能和可回收 性。Chen等^[17]通过交联聚酯纤维将g-C₃N₄固定在纤 维素气凝胶上制备了三维气凝胶,可同时去除六价铬 和抗生素。因此,本研究拟开发一种新型g-C₃N₄复合 材料,将其固定在天然载体材料上,既能增加g-C₃N₄的 分散性,又能增强在酸性条件下对U(VI)的吸附性能。

壳聚糖作为一种丰富的无毒可再生天然聚合物, 在去除废水中的金属离子方面受到广泛关注。与其 他材料相比,壳聚糖具有生物降解性、亲水性和成本 低廉等优点,含有丰富的乙酰氨基、伯胺和羟基等官 能团^[18],因此具有更大的潜力。同时壳聚糖也是一种 良好的支撑材料,可作为半导体或金属氧化物纳米颗 粒等材料的基质,能有效防止颗粒团聚,解决材料分 离和回收问题^[19-21]。目前鲜有关于壳聚糖与g-C₃N₄复 合材料用于U(YI)吸附或分离的报道。本工作拟通过 共混交联法将g-C₃N₄负载在壳聚糖的基体上,制备一 种绿色环保、高效、低耗的g-C₃N₄/CS复合材料,并探 讨g-C₃N₄/CS对U(YI)的吸附性能和机理。

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂

实验所用试剂均为分析纯,主要试剂:三聚氰胺、

壳聚糖、乙酸、环氧氯丙烷、氢氧化钠,购于麦克林试 剂有限公司,所用溶剂均为去离子水。

1.2 材料制备

1.2.1 g-C₃N₄的制备

首先,在带盖的氧化铝坩埚中放入10g三聚氰 胺,将坩埚置于马弗炉中,加热至550℃(2.5℃/min), 在静态空气气氛中以550℃保持4h,使三聚氰胺充分 反应,反应结束后,产物在马弗炉中冷却至室温。收 集产物,通过玛瑙研钵将产物研磨成粉末状,再用去 离子水和无水乙醇反复冲洗至中性,并在70℃下干燥 24h。最后,将干燥物研磨过筛,得到g-C₃N₄。

1.2.2 g-C₃N₄/CS 复合材料制备

采用共混交联法制备 g-C₃N₄/CS 复合材料,如 图 1 所示。将 1 g CS 粉末溶解到 50 mL 乙酸溶液 (2.5%,质量分数,下同)中,形成含有壳聚糖的黏性 溶液。再将不同含量的 g-C₃N₄粉末加入上述黏性溶 液中,加入 2 mL 环氧氯丙烷交联剂,在室温下继续搅 拌 24 h;将得到的混合溶液加至 NaOH溶液中得到白 色絮状沉淀,然后静置过夜,经过滤、洗涤、冷冻干燥 得到样品,最后研磨过筛得到不同 CS 质量分数的 g-C₃N₄/CS 复合材料。

1.3 表征与分析方法

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-460)分析化学基团的变化;通过扫描电镜(SEM, JEM-2100F)观察吸附剂的形貌;通过X射线能谱仪(EDS, Energy 350)分析吸附前后元素的变化;采用X射线衍射仪对材料的结构和晶体性质进行分析(XRD, D8 Advance);通过X射线光电子能谱仪(XPS, Escalalab 250 XI)确定样品中存在的元素、化学状态和吸附机理。

1.4 g-C₃N₄/CS吸附实验

通过单因素分析法探究吸附材料在不同因素下 对 U(\mathbb{N})去除的影响,确定材料的吸附能力,并得出最 佳实验条件。取 50 mL浓度为 10 mg/L U(\mathbb{N})溶液于 锥形瓶中,调节溶液的初始 pH值。然后取 0. 01 g 预处 理后的 g-C₃N₄/CS 加入 U(\mathbb{N})溶液中,置于 150 r/min 的恒温振荡器中振荡数小时至吸附平衡。吸附结束 后通过过滤将吸附剂分离出来,取上清液测定吸附后 剩余 U(\mathbb{N})浓度。吸附剂对 U(\mathbb{N})的去除率 p 和吸附 量 q_e 如式(1),(2)所示:

$$p = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100\%$$
(1)

$$q_e = (c_0 - c_t)V/m \tag{2}$$

式中: c_0 是初始U(\mathbb{N})浓度,mg/L; c_i 是t时的U(\mathbb{N})浓度,mg/L;V为溶液体积,L;m为吸附剂用量,g。

1.5 循环再生实验

将吸附 U(VI)后的g-C₃N₄/CS 投加到含有 NaOH



Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of $g-C_3N_4/CS$

溶液(0.1 mol/L)的锥形瓶中,并通过恒温振荡解吸 12 h,将铀离子从吸附剂表面或内部解离出来。解吸 后取一定体积的上清液,测量U(VI)的浓度,并计算其 解吸率。解吸后的材料用去离子水清洗至中性,干燥 后在相同条件下反复吸附5次。

2 结果与讨论

2.1 g-C₃N₄/CS的制备与表征

图 2 为 g-C₃N₄, g-C₃N₄/CS 以及 g-C₃N₄/CS 吸附 U(VI)后的 SEM图。从图 2(a)中可以看出, g-C₃N₄的 表面由不规则的薄片组成, 呈层状堆叠结构, 表面光 滑。图 2(b)证实了 g-C₃N₄/CS 的微观结构为典型的 叠层片状结构。由图 2(b)可以看出 CS 结构致密, 表 面光滑, 复合后观察到 g-C₃N₄/CS 表面颗粒较多, 均匀 散落在 CS 基体表面。如图 2(c)所示, 吸附后 g-C₃N₄/CS 表面粗糙度和颗粒物质增多, 这可能是 U(VI)吸附在 g-C₃N₄/CS上。

图 3为 EDS 谱图,测试结果证实了 g-C₃N₄/CS 吸 附前后元素变化。图 3(a)为吸附前 g-C₃N₄/CS 的元 素组成主要为O,C,N。根据 EDS 光谱中的高 N峰, 进一步确定上述颗粒为 g-C₃N₄的聚集,说明 g-C₃N₄成 功加载在 CS 基质上。g-C₃N₄/CS 复合材料中丰富的 O,N元素能够形成多种含氧和含氮官能团,这些官能 团在 U(\I)的吸附过程中起到了至关重要的作用。它 们为 U(\I)提供了大量的活性位点,从而增强了复合 材料对 U(VI)的吸附能力。图 3(b)为吸附后的 EDS 结果,可以看到很强的铀峰,说明 g-C₃N₄/CS 成功吸附 了 U(VI)。

图 4(a)为 CS, g-C₃N₄和 g-C₃N₄/CS 复合材料的 XRD 谱图。g-C₃N₄在13.2°和27.5°处有两个特征峰, 分別对应于g-C₃N₄的(100)晶面的特征面间堆积和 (002)晶面的层间结构堆积,表示在平面内的重复周 期和层的周期性叠加^[22]。CS 在 10.3°和 20.1°处有两 个明显的衍射峰,反映了壳聚糖的(020)和(040)晶 面,表明其具有特定的微晶性质。g-C₃N₄/CS 的 XRD 谱图可以看出,在11.0°,20.1°和27.4°处出现特征峰, 11.0°和 20.1°处的衍射峰属于 CS 的微晶结构,27.4° 处的衍射峰对应(002)晶面,属于g-C₃N₄的层间叠加, 这表明g-C₃N₄和 CS 成功复合。

 $CS, g-C_3N_4 和 g-C_3N_4/CS 复合材料吸附U(VI)前$ $后FT-IR光谱图如图4(b)所示。对于纯g-C_3N_4,在$ $3000~3300 cm⁻¹处的宽频带是由g-C_3N_4芳环存在缺$ 陷时,其末端可能会出现未饱和的N原子而形成的NH₂或NH基团引起的。在1230~1650 cm⁻¹范围内出现的强峰为芳香族C—N和C=N杂环的典型拉伸模式^[23]。在810 cm⁻¹处的峰是庚嗪环的振动吸收峰^[24]。1589 cm⁻¹处的峰对应CS上—NH的伸缩振动,这是有机化合物中常见的碳氢键振动模式;3350 cm⁻¹处的峰代表的是—OH和—NH的重叠振动峰,表明壳聚糖分子中存在—OH和—NH官能团。1026 cm⁻¹和1149 cm⁻¹处分别是C—O和C—O—C基团的振动。



图 2 $g-C_3N_4(a)$ 及 $g-C_3N_4/CS$ 吸附U(\mathbb{N})前(b)和后(c)SEM图像 Fig. 2 SEM images of $g-C_3N_4(a)$, before (b) and after (c) $g-C_3N_4/CS$ adsorbing U(\mathbb{N})



图 3 $g-C_3N_4/CS$ 吸附 U(Π)的 EDS 光谱 (a)吸附前;(b)吸附后 Fig. 3 EDS patterns of $g-C_3N_4/CS$ adsorbing U(Π) (a)before adsorption;(b)after adsorption





1589 cm⁻¹ 处峰分别对应 CS 上一NH 的伸缩振动 峰^[25]。g-C₃N₄/CS 复合材料红外光谱中 CS 和 g-C₃N₄ 相关的特征峰均有出。在 3350,1059,810 cm⁻¹ 处 的峰发生伸缩振动和弯曲振动峰,与CS和g-C₃N₄相 应峰位置相近,进一步证实了g-C₃N₄和CS的成功 结合。

2.2 g-C₃N₄/CS吸附U(¹)的性能测试与分析

为了研究 g-C₃N₄不同质量分数对 U(VI)的吸附性能,在其他条件不变的情况下,改变 g-C₃N₄在复合材料中的质量得到最佳配比结果如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出 g-C₃N₄(CS 对 U(VI)的吸附量与 g-C₃N₄的含量相关,当 g-C₃N₄的质量分数为 20%,对 U(VI)的吸附性能最好。这是因为 g-C₃N₄的加入可能提供了更多吸附位点使吸附能力提高,当 g-C₃N₄过多时,可能会在 CS 表面团聚,也会使壳聚糖官能团的相对浓度降低,导致吸附能力降低。

如图 5(b)所示,考察了 pH 值(2~7)对 g-C₃N₄, CS,g-C₃N₄/CS 三种材料吸附 U(Π)的影响。从图 可知,pH 值对上述三种材料的吸附性能影响均较 大,其中 g-C₃N₄/CS 对 U(Π)的去除率明显高于 g-C₃N₄和 CS,并且拓宽了吸附 U(Π)的pH 值。pH 值在 3~6 范围内,g-C₃N₄/CS 对 U(Π)的去除率与 pH值呈正相关; pH=6时, g-C₃N₄/CS对U(Ⅱ)吸附 去除率达到最大95.87%;pH≥6时,U(Ⅱ)的去除率 与pH值呈负相关。这是因为在pH值低的水溶液中 U(M)以带正电荷的离子(如UO₂²⁺和(UO₂)₃(OH)₅⁺) 存在,大量的H⁺会与U(N)离子产生竞争吸附,导致 材料表面静电斥力增加,UO2+难以被g-C3N4/CS吸 附,因此在低pH值时对U(VI)去除率较低^[26-27]。 随着 pH 值的升高, g-C₃N₄/CS 与 U(\mathbb{N}) 之间的静 电斥力大大减弱,U(N)的吸附能力相应提高,在 pH=6时去除率达到最大。当pH>6时, $g-C_3N_4/CS$ 表面可能形成(UO₂)₃(OH)₇, UO₂(OH)₃等U(II) 络合阴离子,使g-C₃N₄/CS表面的静电斥力增加,降 低了吸附率^[28-30]。因此, g-C₃N₄/CS 去除U(II) 的最佳 pH 值为 6。在不同 pH 条件下, 三种吸附 剂 对 U(VI)的吸附能力总体趋势为g-C₃N₄/CS> $CS \ge g - C_3 N_{4 \circ}$



(a)mass fraction of g-C₃N₄;(b)pH value;(c)ionic strength;(d)adsorbent dosage

离子强度对 g-C₃N₄/CS 吸附 U(\mathbb{V}])的影响如图 5(c)所示。当Na⁺浓度从0增加到0.1 mol/L时,U (\mathbb{V}])的吸附率变化不大,说明U(\mathbb{V}])吸附的主要机制 不是离子交换,而是U(\mathbb{V}])与g-C₃N₄/CS 基团之间的 配位络合作用。

吸附剂用量是一个对吸附有显著影响的因素。

探究了g-C₃N₄/CS在其他条件不变的情况下投加量 (0.05~0.8g/L)对U(VI)吸附效果的影响,结果如 图 5(d)所示。当g-C₃N₄/CS从0.05g/L增加到 0.8g/L,g-C₃N₄/CS对U(VI)的去除率从88.8%提高 到 98.12%;而吸附容量从177.6mg/g降为12.27 mg/g,并且当投加量超过0.2g/L时,g-C₃N₄/CS对 U(\I)的吸附能力逐渐趋于稳定。这是因为随着吸附 剂投加量的增加,提供了更多可用于吸附的比表面积 和活性位点,材料表面的官能团的数量也随之增加, 从而提高了g-C₃N₄/CS对U(\I)的去除率。当吸附剂 达到一定吸附容量后,g-C₃N₄/CS对U(\I)的吸附趋 于平稳,因为溶液中U(\I)浓度的迅速下降,浓度的推 动力减小,U(\I)向吸附剂的扩散速度减缓,吸附量也 增长缓慢。综合考虑g-C₃N₄/CS对U(\I)去除的经济 性,在后续实验中采用的投加量为0.2g/L。

在其他条件不变的情况下,U(\mathbb{V})初始浓度分别为5,10,15 mg/L的条件下,吸附时间对g-C₃N₄/CS吸附U(\mathbb{V})效果的影响如图6(a)所示。U(\mathbb{V})的吸附在120 min内达到平衡,在剩余的接触时间内保持稳定。从图中可以看出,在5~20 min内吸附速度较快,随着时间的延长,铀酰离子占据了吸附空位点,导致吸附缓慢,120 min后吸附逐渐趋于平衡,平衡时g-C₃N₄/CS在U(\mathbb{V}])初始质量浓度5,10,15 mg/L的条件下吸附量分别为23.48,47.20,72.10 mg/g。

为了探寻吸附机理,使用三种动力学模型(准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型)模拟了g-C₃N₄/CS吸附U(YI)的行为,如式(3),(4),(5)所示:

准一级动力学模型:

$$\ln(q_{\rm e} - q_t) = \ln q_{\rm e} - K_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = K_{\rm dif} t^{1/2} + C \tag{5}$$

式中: q_t 为t时刻g-C₃N₄对U(Π)的吸附量,mg/g;t是 吸附时间,min; $K_1, K_2 \approx K_{dif}$ 分别为准一级动力学、准 二级动力学和颗粒内扩散模型常数;C为颗粒内扩散 速率常数值。

图 $6(b) \sim (d)$ 为动力学模型拟合曲线。拟合参数 计算结果见表1。比较拟合后的相关系数 R^2 和平衡吸 附容量 $q_{e.cal}$ 可知,准二级动力学拟合U(Π)的相关系 数($R^2=0.999$)更高,且计算得到的理论吸附量 $q_{e.cal}$ 与 实验数据更吻合,说明准二级模型能更好符合 g-C₃N₄/CS吸附U(Π)的过程,这更有可能反映出 决定速率的步骤可能是化学吸附。此外,U(Π)在 g-C₃N₄/CS上的颗粒扩散模型拟合直线未过原点, 表明颗粒内扩散模型不是控制吸附速率的主要因 素,g-C₃N₄/CS对U(Π)的吸附主要以表面络合为主。

为了确定吸附剂与吸附质之间的相互作用,研究 了g-C₃N₄/CS在不同初始铀浓度(10~60 mg/L)和温 度下对U(\I)的去除率和吸附量的影响。由图7(a) 可知,g-C₃N₄/CS吸附量随U(\I)初始浓度的增加而 增加,这可能是由于较高的U(\I)浓度使得U(\I)离

图 6 接触时间对 g-C₃N₄/CS吸附 U(N)的影响(a)以及准一级动力学模型(b),准二级动力学模型(c),颗粒内扩散模型(d) Fig. 6 Effect of contact time on g-C₃N₄/CS adsorbing U(N)(a) and its pseudo-first-order dynamic fitting equations(b), pseudo-second-order dynamic fitting equations(c), and intra-particle diffusion equations(d)

表1 g-C₃N₄/CS吸附U(\1)动力学参数

Table 1 Adsorption dynamics model of g-C₃N₄/CS

	1	Pseudo-first	-order		Pseudo-seco	nd-order		Intra-particle	e diffusion	
$C_0/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	$q_{\rm e.exp}/$ (mg·g ⁻¹)	$\overline{K_1}$	$q_{ m e. cal}/$ (mg·g ⁻¹)	R^2	$\overline{K_2}$	$q_{ m e. cal}/$ (mg·g ⁻¹)	R^2	$\frac{C}{(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1})}$	$K_{ m dif}$	R^2
5	23.48	0.028	23.00	0.973	0.042	23.06	0.999	18.32	0.438	0.913
10	47.20	0.054	44.86	0.935	0.053	46.66	0.999	35.75	0.994	0.913
15	72.10	0.051	67.79	0.981	0.014	70.66	0.999	53.31	1.598	0.922

子与g-C₃N₄/CS吸附剂表面及内部的活性位点接触的 机会大大增加。为了进一步探究吸附行为,实验数据 采用Langmuir模型和Freundlich等温模型进行拟合, 如式(6),(7)所示。

$$\frac{c_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{1}{bq_{\rm max}} + \frac{c_{\rm e}}{q_{\rm max}} \tag{6}$$

$$\ln q_{\rm e} = \ln k_{\rm F} + \frac{1}{n} \ln c_{\rm e} \tag{7}$$

式中: c_e 为平衡浓度,mg/L;b为Langmuir吸附平衡常数; q_{max} 为最大吸附量,mg/g; K_F 为Freundlich吸附平衡常数;n为无量纲常数。

拟合曲线如图 7(b)~(d)所示, 拟合参数如表 2所 示。通过两种模型的相关系数比较, g-C₃N₄/CS 对 U(VI)的吸附过程更符合 Langmuir模型。Langmuir 模型计算的最大吸附量与实验数据接近,吸附行为符 合非均质表面单层吸附, 相邻铀酰离子之间的相互作 用可以忽略^[31]。Langmuir模型的本质特征可以用无 因次平衡参数 *RL*(*RL*=1/(1+bc₀))来解释, *RL* 在 (0~1)范围内分别为 0.113, 0.153 和 0.165, 说明 g-C₃N₄/CS对U(VI)的吸附效果良好^[32]。在Freundlich 模型中, 1/*n*在 0.1~0.5之间, 表明吸附良好^[33]。根据 Langmuir模型计算其最大吸附量为 324.45 mg/g。



图 7 温度对 g-C₃N₄/CS吸附 U(U)的影响(a),Langmuir吸附等温线(b),Freundlich吸附等温线(c)和 ln K_d 与 T^{-1} 的关系图(d) Fig. 7 Effect of temperature on g-C₃N₄/CS adsorbing U(U)(a),Langmuir adsorption isotherm(b), Freundlich adsorption isotherm(c), and relationship between ln K_d and $T^{-1}(d)$

为了更好地反映吸附过程的可行性,热力学参数 熵变 ΔS^{0} 、焓变 ΔH^{0} 和标准自由能荷 ΔG^{0} 的计算公式如 (8),(9)所示:

$$\ln K_{\rm d} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{8}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\rm d} \tag{9}$$

式中:K_d为分配系数;R为通用气体常数,8.314J/(mol·K); T为温度,K。

不同温度下 K_a 的计算方法根据文献[34]而来:即 计算 $\ln K_a \pi c_e$ 的线性拟合直线,当 c_e 趋近于0时即得到 $\ln K_{d_o}$ 计算得到的热力学参数列于表3。

表 2 g-C₃N₄/CS 吸附 U(\1)的 Langmuir 和 Freundlich 模型参数

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich models for U(M) adsorption by $g-C_3N_4/CS$

	Langmuir			Freundlich		
T/K	$rac{q_{ m max}}{(m mg} \cdot m g^{-1})$	Ь	R^2	$K_{\rm F}$	n	R^2
298	275.593	0.760	0.997	125.710	3.276	0.956
303	305.300	0.721	0.990	132.222	2.869	0.953
308	324.45	0.962	0.992	149.688	2.636	0.987

由表3可知,随着温度从298K增加到313K, ΔG_0 的 值是负值,并且从-12.013kJ/mol到-13.754kJ/mol 呈现负增长趋势,这说明提高温度升高有利于 g-C₃N₄/CS对U(VI)的吸附。因为温度升高离子的热 运动能量增加,从而促进吸附剂表面与铀酰离子形成 稳定的化学键,吸附效率得到提升。

表 3 g-C₃N₄/CS 吸附 U(\1)的热力学参数

	Table 3	Thermody	namic parameters	of $g-C_3N_4/CS$						
	adsorbing U(VI)									
T/K	$\Delta G^0/($	$kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\mathbf{J} \cdot (\mathbf{mol} \cdot \mathbf{K})^{-1})$						

298	-12.013	39.761	173.255	
303	-12.571			
308	-13.754			

图 8考察了干扰离子对g-C₃N₄/CS吸附U(VI)的 影响。本实验选择Cu²⁺,Mg²⁺,K⁺,Ca⁺,SO⁴⁻₄,Cl⁻, CO²⁻₃,NO⁻₃作为U(VI)的竞争离子。在干扰离子 0~100 mg/L的浓度范围内,U(VI)的吸附几乎不受 Mg²⁺,Ca²⁺,K⁺,SO⁴⁻和Cl⁻的影响。但随着CO²⁻浓 度的增加,U(VI)的吸附效率明显下降,这是由于 UO²⁺和CO²⁻形成的配合物UO₂(CO₃)²⁻,UO₂(CO₃)⁴⁻ 和UO₂CO₃(aq)等与U(VI)形成了竞争吸附^[35],阻碍 了g-C₃N₄/CS对U(VI)的吸附。Cu²⁺对U(VI)的吸附 具有一定的抑制作用,并且当Cu²⁺的浓度达到 100 mg/L时,g-C₃N₄/CS对U(VI)的去除率只有 75%,这是由于Cu²⁺和U(VI)之间存在竞争反应^[36]。

表4列举了g-C₃N₄/CS与其他吸附剂对铀酰离子 吸附效果的对比。同时从表4可以看出g-C₃N₄/CS对 U(\[])具有良好的吸附性能,证明了其在含铀废水处 理领域的巨大潜力。



图 8 干扰离子对 g-C₃N₄/CS吸附 U(\1) 的影响 Fig. 8 Effects of interfering ions on g-C₃N₄/CS adsorbing U(\1)

表4 g-C₃N₄/CS与其他吸附剂的吸附性能对比^[8,37-39]

Table 4 Comparison of adsorption capacity of g-C_3N_4/CS with other adsorbents $^{[8,37\cdot39]}$

Adsorbent	Condition	$q_{\rm max}/({\rm mg}\!\cdot\!{\rm g}^{-1})$	Ref
g-C ₃ N ₄ /CS	pH=6, <i>T</i> =308 K	324.45	This work
g - C_3N_4/UiO -66	pH=6, <i>T</i> =303 K	261.16	[37]
$g-C_3N_4@$	pH=5, <i>T</i> =298 K	99.7	[8]
Ni-Mg-Al-LDH			
AO-CS	pH=5.5, <i>T</i> =338 K	97	[38]
CS-CNTs	pH=4, <i>T</i> =298 K	126.7	[39]

2.3 U(¹)在g-C₃N₄/CS上的吸附机制分析

图 9(a)为 g-C₃N₄/CS 吸附前后的 FT-IR 谱图。 从图中可以看出 g-C₃N₄/CS 吸附 U(Ψ)后在 895 cm⁻¹ 处峰强度增加,这可能与 O=U=O 不对称伸缩振动 有关^[40]。3000~3500 cm⁻¹处的宽峰发生偏移,可能是 —NH 和—OH 基团与U(Ψ)相互作用。1026 cm⁻¹处 的峰强度减弱说明 C—O 基团与U(Ψ)发生了配位络 合。1589 cm⁻¹和1379 cm⁻¹处的特征峰移至1514 cm⁻¹ 和1371 cm⁻¹处,可能是 g-C₃N₄/CS 中含氮官能团与 U(Ψ)形成配合物。根据上述 FT-IR 光谱的变化, 可以推测—NH,—OH,C—O,C—N 等官能团是 g-C₃N₄/CS 吸附U(Ψ)过程中的主要吸附位点。

U(VI)在g-C₃N₄/CS上的吸附作用机制通过XPS 进一步分析,结果如图9(b)~(f)所示。图9(b)为 g-C₃N₄/CS复合材料的全谱图,吸附前后的元素种类 与EDS结果一致。如图9(c)所示,结合能为392.31 eV 和381.53 eV的两个峰分别对应于U(VI)的U4f_{5/2}和 U4f_{7/2}峰,说明U(VI)成功吸附在g-C₃N₄/CS表面。 图9(d)为C1s谱图,在284.5 eV处的峰为g-C₃N₄中石 墨碳或非晶碳 sp² C—C键形成^[41]。286.01 eV处的 峰是g-C₃N₄中C—N—C键的sp²杂化碳和CS中的 C—O键^[15];287.9 eV处的峰是与含N的芳香环中 N—C=N有关。图9(e)为吸附U(VI)前后g-C₃N₄/CS 的 N1s 光谱图, N1s 光谱的 3个峰分别是 398.61 eV 处 的 C—N=C键, 399.27 eV 处的—NH₂键或 N—(C)₃官 能团^[42-43], 400.62 eV 处被确定为芳香杂环中的 sp²-结 合氮。吸附 U(Π)后,这 3个峰强度减弱并向结合能 低处移动,结合能的变化证实了氨基通过共享氮原子 的孤对电子参与了 U(Π)配位^[43], 配位后 N电子密度 降低, 电子从 N 轨道转移到铀酰离子的备用轨道 上^[44]。图 9(f)显示了吸附前 O1s 光谱在 531.49, 532. 12 eV 和 532. 67 eV 处有 3 个明显的峰,分别对应于 C—O, C=O 键和三聚氰胺热聚合表面的羟基^[45]。吸附 U(VI)后 C—O 和 C=O 分别偏移到 531. 14 eV 和 530. 25 eV 处,说明这两个官能团促进了 U(VI)在 g-C₃N₄/CS 的结合。综上所述,U(VI)与—NH,C—O和 C=O 官能团之间存在较强的配位效应。因此,U(VI)与 g-C₃N₄/CS 的吸附主要是配位络合作用。





2.4 循环与再生实验测试

g-C₃N₄/CS循环再生实验如图 10 所示,循环5次 后 U(YI)的吸附效率依次为 95.87%,91.78%, 89.2%,86.52%,83.12%。在相同的实验条件下,材



图 10 循环与再生次数对 g-C₃N₄/CS 吸附 U(\mathbb{N})的影响 Fig. 10 Effect of cycle and regeneration times on g-C₃N₄/CS adsorbing U(\mathbb{N})

料的吸附能力随着重复反应次数的增加而略有下降, 这可能是由于可能吸附的U(VI)不能完全解吸,导致 重复吸附过程中吸附位点减少。以上说明g-C₃N₄/CS 材料具有良好的再生能力和可重复使用性,是去除废 水中的U(VI)的有效吸附剂。

3 结论

(1)通过共混交联法,成功制备了 g-C₃N₄/CS 复合 材料,并应用于 U(\mathbb{N})的吸附。 g-C₃N₄/CS 吸附 U(\mathbb{N}) 的最优条件为 T=308 K、pH=6、投加量为 0.2 g/L、 吸附时间为 2 h,最大吸附量为 324.45 mg/g。循环 5 次后,g-C₃N₄/CS 仍能对 U(\mathbb{N})保持较高的吸附效果。

(2)U(Ⅵ)在g-C₃N₄/CS上的吸附动力学可采用准 二级模型描述,吸附等温线复合Langmuir模型,表明

167

U(Ⅵ)在g-C₃N₄/CS表面的吸附主要为单层化学吸附。 热力学分析表明U(Ⅵ)吸附过程为自发的吸热反应。

(3) EDS 和 XPS 全谱图证实了 U(VI)成功被 g-C₃N₄/CS吸附。通过XPS和FT-IR分析吸附U(VI) 前后官能团变化进一步证明U(VI)吸附的主要机理与 化学吸附有关,—NH,—OH,C—O,C=O,C—N等官 能团是g-C₃N₄/CS吸附U(VI)过程中的主要吸附位点。

参考文献

- [1] ZHANG S, ZHAO X, LI B, et al. "Stereoscopic" 2D supermicroporous phosphazene-based covalent organic framework: design, synthesis and selective sorption towards uranium at high acidic condition[J]. Hazard Mater, 2016, 314: 95-104.
- [2] YE S, RONGRONG L, SHUNXI W, et al. Antibiofouling ultrathin poly(amidoxime) membrane for enhanced U(VI) recovery from wastewater and seawater [J]. ACS Applied Materials &. Interfaces, 2021, 13(18):21272-21285.
- [3] 赵玉婷,冷阳春,王彦惠,等.高岭土对U(N)的吸附性能研究
 [J].核技术,2019,42(08):34-40.
 ZHAOYT,LENGYH,WANGYH,et al. Adsorption capacity of kaolin for U(N)[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2019, 42(08):34-40.
- [4] 梁宇,顾鹏程,姚文,等.碳基纳米材料对水环境中放射性元素 铀的吸附[J].化学进展,2017,29(9):1062-1071.
 LANG Y, GU P C, YAO W, et al. Adsorption of radionuclide uranium onto carbon-based nanomaterials from aqueous systems [J]. Progress in Chemistry, 2017, 29(9): 1062-1071.
- [5] 马腾,王焰新,郝振纯.粘土对地下水中U(VI)的吸附作用及其 污染控制研究[J].华东地质学院学报,2001,24(3):181-185.
 MA T, WANG Y X, HAO Z C. Study on adsorption of uranium (VI) on clay and its significance for control of ground water pollution [J]. Journal of East China University of Technology, 2001,24 (3):181-185.
- [6] MENG H, LI Z, MA F, et al. Preparation and characterization of surface imprinted polymer for selective sorption of uranium(VI)[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 306(1): 139-146.
- [7] HARTMANN E, GECKEIS H, RABUNG T, et al. Sorption of radionuclides onto natural clay rocks [J]. Radiochimica Acta, 2008, 96(9/11): 699-707.
- [8] ZOU Y, WANG P, YAO W, et al. Synergistic immobilization of UO₂²⁺ by novel graphitic carbon nitride @ layered double hydroxide nanocomposites from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 573-584.
- [9] XIE H, ZHANG J, WANG D, et al. Construction of threedimensional g-C₃N₄/attapulgite hybrids for Cd(Ⅱ) adsorption and the reutilization of waste adsorbent[J]. Applied Surface Science, 2020, 504.
- [10] GUO S, ZHU Y, YAN Y, et al. Holey structured graphitic carbon nitride thin sheets with edge oxygen doping via photo-Fenton reaction with enhanced photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B, 2016, 185: 315-321.
- [11] OU B, WANG J, WU Y, et al. Efficient removal of Cr (VI) by magnetic and recyclable calcined CoFe-LDH/g-C₃N₄ via the synergy of adsorption and photocatalysis under visible light [J].

Chemical Engineering Journal, 2020, 380.

- [12] 张子琪,孙彦东,张雪,等.非金属掺杂的g-C₃N₄光催化材料制 备及应用研究进展[J].材料工程,2023,51(12):47-58.
 ZHANG Z Q,SUN Y D,ZHANG X, et al. Research progress in preparation and application of non-metal-doped g-C₃N₄ photocatalytic materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(12): 47-58.
- [13] ZHU X, DUAN C, WANG W, et al. Fabrication of carboxylated g-C₃N₄ with excellent adsorption and photocatalytic properties[J]. Materials Letters, 2022, 317:132045.
- [14] GE Y, HE Z, WU J, et al. Manganese ferrite/porous graphite carbon nitride composites for U(VI) adsorption from aqueous solutions [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 326(1): 157-171.
- ZHAO C, YAN Q, WANG S, et al. Regenerable g-C₃N₄-chitosan beads with enhanced photocatalytic activity and stability [J]. RSC Advances, 2018, 8(48): 27516-27524.
- [16] SHEN W, AN Q D, XIAO Z Y, et al. Alginate modified graphitic carbon nitride composite hydrogels for efficient removal of Pb([]), Ni([]) and Cu([]) from water[J]. International Journal of Biological Macromolecules1, 2020, 148: 1298-1306.
- [17] CHEN S, LU W, HAN J, et al. Robust three-dimensional g-C₃N₄@cellulose aerogel enhanced by cross-linked polyester fibers for simultaneous removal of hexavalent chromium and antibiotics
 [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 119-129.
- [18] 赵晓燕,黄晨,张帅,等. 壳聚糖/聚乙烯醇过滤膜的制备及其性能 表征[J]. 材料工程,2020,48(7):176-183.
 ZHAO X Y, HUANG C, ZHANG S, et al. Preparation and property characterizarion of chitosan/polyvinyl alcohol filtaration film[J]. Journal of Materials Engineering,2020,48(7):176-183.
- XU S, XIAO G, WANG Z, et al. A reusable chitosan/TiO₂@g-C₃N₄ nanocomposite membrane for photocatalytic removal of multiple toxic water pollutants under visible light[J]. Water Science &. Technology, 2021, 83(12): 3063-3074.
- [20] ELEMIKE E E, ONWUDIWE D C, MBONU J I. Green synthesis, structural characterization and photocatalytic activity of chitosan-ZnO nano-composite [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021, 31(8): 3356-3367.
- [21] KAUR K, JINDAL R, JINDAL D. RSM-CCD optimized microwave-assisted synthesis of chitosan and gelatin-based pH sensitive, inclusion complexes incorporated hydrogels and their use as controlled drug delivery systems[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2018, 48: 161-173.
- [22] DONG G, ZHANG L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(3): 1160-1166.
- [23] ZHANG Y, ZHANG Q, SHI Q, et al. Acid-treated g-C₃N₄ with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 142: 251-257.
- [24] DENG Y, TANG L, ZENG G, et al. Insight into highly efficient simultaneous photocatalytic removal of Cr(VI) and 2,4-diclorophenol under visible light irradiation by phosphorus doped porous ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from aqueous media: performance and reaction mechanism [J]. Applied Catalysis B, 2017, 203: 343-354.
- [25] MONIER M, AYAD D M, WEI Y, et al. Preparation and characterization of magnetic chelating resin based on chitosan for ad-

- [26] 郑伟娜,夏良树,王晓,等.谷壳对铀(Ⅵ)的吸附性能及机理研究[J].原子能科学技术,2011,45(5):534-540.
 ZHENG W N, XIA L S, WANG X, et al. Adsorption behavior and mechanism of uranium by chaff[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2011,45(5):534-540.
- [27] WANG G, LIU J, WANG X, et al. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3): 1053-1508.
- [28] LIU L, YANG W, GU D, et al. In situ Preparation of chitosan/ ZIF-8 composite beads for highly efficient removal of U(VI)[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 607.
- [29] XIE X, WANG Y, XIONG Z, et al. Highly efficient removal of uranium(VI) from aqueous solution using poly(cyclotriphosphazeneco-polyethyleneimine) microspheres[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 326(3): 1867-1877.
- [30] WANG Z, WANG Y, YAO C. Highly efficient removal of uranium(V]) from aqueous solution using the chitosan- hexachlorocyclotriphosphazene composite [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, 330(1): 113-125.
- [31] ZHANG X, XUE Y, GAO J, et al. Comparison of adsorption mechanisms for cadmium removal by modified zeolites and sands coated with Zn-layered double hydroxides [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380:122578.
- [32] 吴鹏,王云,胡学文,等.四氧化三铁/氧化石墨烯纳米带复合材料对铀的吸附性能[J].原子能科学技术,2018,52(9):1561-1568.
 WUP, WANGY, HUXW, et al. Uranium adsorption on ferroferric oxide/graphene oxide nanoribbon composite material[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2018, 52(9):1561-1568
- [33] ENNIYA I, RGHIOUI L, JOURANI A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2018, 7: 9-16.
- [34] AL-OTHMAN Z A, INAMUDDIN, NAUSHAD M. Adsorption thermodynamics of trichloroacetic acid herbicide on polypyrrole Th(VI) phosphate composite cation-exchanger[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1/3): 38-42.
- [35] LIU J, ZHAO C, TU H, et al. U(VI) adsorption onto cetyltrimethylammonium bromide modified bentonite in the presence of U(VI)-CO₃ complexes [J]. Applied Clay Science, 2017, 135: 64-74.
- [36] LIATSOU I, PASHALIDIS I, DOSCHE C. Cu(Ⅱ) adsorption on 2-thiouracil-modified luffa cylindrica biochar fibres from artifi-

cial and real samples, and competition reactions with U(VI)[J]. Journal of Hazard Materials, 2020, 383: 120950.

- [37] WU J, ZHENG Z, ZHU K, et al. Adsorption performance and mechanism of g-C₃N₄/UiO-66 composite for U(VI) from aqueous solution [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2022, 331(1): 469-481.
- [38] MA J, LEI Z, ZHOU Y, et al. Synthesis of selective biodegradable amidoxime chitosan for absorption of Th(VI) and U(VI) ions in solution[J]. Radiochimica Acta, 2021, 109(5): 343-355.
- [39] OUYANG J, WANG Y, LI T, et al. Immobilization of carboxyl-modified multiwalled carbon nanotubes in chitosanbased composite membranes for U(VI) sorption[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, 317(3): 1419-1428.
- [40] WANG J, MA R, LI L, et al. Chitosan modified molybdenum disulfide composites as adsorbents for the simultaneous removal of U(VI), Eu(III), and Cr(VI) from aqueous solutions[J]. Cellulose, 2019, 27(3): 1635-1648.
- [41] YU C, TAN L, SHEN S, et al. In situ preparation of g-C₃N₄/ polyaniline hybrid composites with enhanced visible-light photocatalytic performance [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 104: 317-325.
- [42] WU S, GUO J, WANG Y. Bi₂O₂CO₃-Bi₂O₂(OH)NO₃/g-C₃N₄ heterojunction as a visible-light-driven photocatalyst with enhanced photogenerated charge separation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 818:152852.
- [43] YU H, DAI Y, ZHOU L, et al. Selective biosorption of U(N) from aqueous solution by ion-imprinted honeycomb-like chitosan/ kaolin clay composite foams [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 206: 409-421.
- [44] DAI Y, ZHOU L, TANG X, et al. Macroporous ion-imprinted chitosan foams for the selective biosorption of U(VI) from aqueous solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 4155-4164.
- [45] ZHANG Y, CHEN Z, LI J, et al. Self-assembled synthesis of oxygen-doped g-C₃N₄ nanotubes in enhancement of visible-light photocatalytic hydrogen[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 54: 36-44.

基金项目:国家自然科学基金项目(42177074)

收稿日期:2022-10-12;修订日期:2024-04-16

(本文责编:齐 新)

通讯作者:刘金香(1972—),女,教授,博士,主要从事水处理理论与技术及污染控制等方面的研究,联系地址:湖南省衡阳市蒸湘区南华大学 红湘校区土木工程学院(421000),E-mail:cafardworm@163.com

引用格式:许志远,谭志勇,徐培飞,等.含缺陷C/C-SiC 缎纹编织复合材料的压缩损伤及失效机制[J].材料工程,2024,52(9): 169-179.

XU Zhiyuan, TAN Zhiyong, XU Peifei, et al. Compression damage and failure mechanism of C/C-SiC satin woven composites with void defects[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):169-179.

含缺陷 C/C-SiC 缎纹编织复合材料的 压缩损伤及失效机制

Compression damage and failure mechanism of C/C-SiC satin woven composites with void defects

许志远^{1,2,3},谭志勇⁴,徐培飞^{1,2,3},张大海^{1,2,3*},费庆国^{1,2,3} (1东南大学 机械工程学院,南京 211189;2 高速飞行器结构与 热防护教育部重点实验室,南京 211189;3 江苏省空天机械 装备工程研究中心,南京 211189;4 北京临近空间飞行器 系统工程研究所,北京 100076) XU Zhiyuan^{1,2,3},TAN Zhiyong⁴,XU Peifei^{1,2,3}, ZHANG Dahai^{1,2,3*},FEI Qingguo^{1,2,3} (1 School of Mechanical Engineering,Southeast University,Nanjing 211189,China;2 Key Laboratory of Structure and Thermal Protection for High-Speed Aircraft of Ministry of Education,Nanjing 211189, China;3 Jiangsu Aerospace Machinery Equipment Engineering Research Center,Nanjing 211189,China;4 Beijing Institute of Nearspace Vehicle's Systems Engineering, Beijing 100076,China)

摘要:为了研究含孔隙缺陷缎纹编织复合材料的压缩力学性能和失效机制,开展了含孔隙C/C-SiC缎纹编织复合材料的 经向压缩实验;通过基于离散单元法的爆炸碎片算法来引入随机孔隙,建立了含孔隙缺陷缎纹编织复合材料的细观强度 预测模型。基于该模型模拟了经向压缩载荷下细观模型的渐进失效过程,揭示了孔隙对损伤过程的影响规律,结合实验 数据对渐进损伤过程和失效机制预测模型进行了验证。结果表明,在经向压缩载荷下材料主要破坏模式为剪切破坏和 分层破坏,具体表现为三种形式:层间局部基体开裂、基体与经纱脱粘后分层,经纱整束断裂、部分断裂,以及纬纱脱粘与 基体分离、纬纱开裂。同时数值模拟结果与实验值基本相同,验证了该含孔隙缺陷C/C-SiC缎纹编织复合材料模型的有 效性,为二维编织复合材料的力学性能研究提供了一种有效方法。

关键词:编织复合材料;渐进损伤;爆炸碎片算法;数值模拟;压缩力学性能 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000607 中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)09-0169-11

Abstract: To study the compressive mechanical properties and failure mechanism of satin woven composites with void defects, the longitudinal compression experiments on C/C-SiC satin woven composites with void defects were conducted. The microscopic strength prediction model of satin woven composites with void defects was established by introducing random pores through the explosive fragment algorithm based on the discrete element method. Based on this model, the progressive failure process of the mesoscopic model under meridional compression load was simulated, revealing the influence of pores on the damage process. The progressive damage process and failure mechanism prediction model are verified by experimental data. The results show that the main failure modes of the material under warp compression load are shear failure and delamination failure, manifesting in three forms: interlaminar local matrix cracking and associated,

delamination between the matrix and the warp, complete or partial fracture along the warp and weft debonding and matrix separation, weft cracking. At the same time, the numerical simulation results are basically the same as the experimental values, which verifies the validity of the model of C/C-SiC satin woven composites with void defects, and provides an effective method for the study of mechanical properties of two-dimensional woven composites.

Key words: woven composite; progressive damage; explosive fragment algorithm; digital simulation; compressive mechanical property

纤维增强陶瓷基复合材料由于其良好的力学性能,如高强度、低密度、热稳定等,在航空航天领域具 有广泛的应用^[1]。目前国内外大量学者对二维编织复 合材料的力学性能进行了研究,主要集中于微观结构 拉伸力学性能的数值模拟^[2]和实验研究^[3]或宏观结构 上的实验研究,对二维编织复合材料压缩性能的数值 与实验结合研究已部分展开,但对考虑孔隙缺陷的细 观结构研究进展有限,阻碍了其进一步应用。

现阶段研究复合材料的微观、细观力学性能的方 法通常是建立研究材料的代表性体积单元(representative volume element, RVE), 通过施加周期性边界条 件[4],定义材料的本构关系,来预测材料的宏观弹性性 能,进而分析结构的损伤行为与失效机制,大多数学 者对编织复合材料主要集中在微观理论与宏观的实 验研究。Paley 等^[5]对复合材料进行了广义细胞模型 的微观力学分析,并证明了微观力学分析在复合材料 力学分析中的可靠性,Liu等^[6]在宏观上对单向编织碳 纤维增强复合层压板的挤压行为进行了实验和数值 研究;郭洪宝等[7]从实验上研究了2D-SiC/SiC复合材 料在复合应力状态下的损伤耦合力学行为,得出材料 损伤机制; Yang 等^[8]从实验和理论上研究了 2D-C/ SiC复合材料高温下的拉伸性能,引入一种新的裂纹 演化模型描述了裂纹过程,得出拉伸模量和强度随温 度升高而增加的结论。张兆杭等^[9]运用随机碰撞算法 研究了随机孔隙缺陷对 C/C-SiC 缎纹编织复合材料 拉伸性能的影响,而对于二维编织复合材料的压缩力 学性能,管国阳等^[10]通过实验阐述了C/SiC复合材料 的宏观拉压特性及失效模式;De Carvalho等[11]对正交 二维编织复合材料进行了四点弯曲实验,研究了压缩 条件下材料失效的引发与扩展,得出层叠结构对损伤 形态有明显影响的结论,还表明层叠结构的影响由编 织结构和纤维束几何结构决定;Wang等^[12]通过实验 和仿真研究了2D-SiC/SiC复合材料的动态和准静态 平面内压缩失效过程,得出两种微观断裂模式;对二 维三轴编织复合材料的压缩失效行为,刘鹏等[13]研究 了其压缩失效破坏机制。对于单独的缎纹编织SiC陶 瓷基复合材料压缩性能研究,由于采用文献[14-15]提

出的失效准则无法区分拉伸与压缩破坏形式,所以通 常采用三维Hashin失效准则作为判断依据^[16]研究基 体或纤维束损伤,三维Hashin失效准则具有对复合材 料破坏模式区分拉伸、压缩的优点。

根据以上研究,可知对考虑孔隙缺陷的缎纹编 织复合材料的准静态压缩性能研究相对有限,且对 其破坏机制的具体研究相对匮乏。本工作对含缺陷 缎纹编织复合材料进行了经向压缩实验,并对材料 的渐进损伤过程进行了数值模拟;提出了一种引入 孔隙缺陷的爆炸碎片算法,采用Python结合 ABAQUS实现孔隙引入,建立了含孔隙缺陷的缎纹 编织复合材料细观模型;并采用Hashin改进型失效 准则作为纤维束失效判据,采用最大应力准则^[17]模 拟基体的损伤过程,通过编写UMAT子程序模拟损 伤过程,对材料的压缩渐进损伤行为和失效机制进 行了研究。

1 实验材料与方法

实验材料采用的是五枚缎纹编织 C/C-SiC 复合 材料,其中 T300碳纤维所占体积分数约为42.3%,基 体主要为 SiC 基体,含少量 C 基体。对编织复合材料 使用 Nova场发射扫描电镜观察,得到如图1所示的结 构样貌,通过对材料剖面结构的观察,发现内部具有 很多大小形状各异的孔洞,采用显微照相法测得材料 孔隙率约为5.2%。

此压缩实验依照标准 GB/T 1448—2005,本工作 制定的实验样品如图 2(a)所示,尺寸大小为 30.5 mm× 10 mm×6 mm,厚度共 30 层铺层,由于需要测定弹性 模量,实验件高度较高,并且五枚缎纹编织结构具有 经向和纬向相似性,所以只对实验件进行经向压缩实 验。实验装置为 C43.504 微机控制电子万能试验机, 通过 BX120 系列电阻应变计测得材料应变,应变计在 实验件上位置见图 2(a),实验过程如图 2(b)所示,经 向压缩实验加载速率为1 mm/min,进行多次测试,获 得 4 组有效测试。







图 2 缎纹实验件及压缩实验设备 (a)实验件;(b)实验设备 Fig. 2 Satin specimen and compression experiment equipment (a)specimen;(b)experiment equipment

2 细观数值模型

2.1 引入孔隙的爆炸碎片算法

以分子动力学为基础的一般算法在引入颗粒时 存在孔隙大小一样的缺点,基于单元离散法^[18],爆炸 碎片法在碎片替换模式^[19]的基础上,首先通过母颗粒 密闭破碎成子颗粒,然后赋予产生的碎片(子颗粒)以 不同大小的随机速度发散出去,此过程犹如爆炸一 样。最后碎片经过碰撞产生类似布朗运动,最终达到 一定动态平衡状态。取其某一瞬间状态,其位置是随 机的,而破碎的子颗粒碎片大小也是随机的,可同时 满足位置和大小的随机性。用于类比孔隙大小和分 布,可以有效模拟细观RVE模型的孔隙缺陷,此方法 弥补了随机碰撞算法^[5]颗粒大小的非随机性,不仅具 有简单高效的特点,而且可以模拟大孔隙率的单胞模 型。孔隙引入三维细观RVE模型的碰撞碎片法具体 步骤如下:

(1)在碎片替换法中根据颗粒密闭破碎时,母粒 子经过多次拓扑式的破碎变为分形,子颗粒呈现出幂 律分形规律^[20],表达式如式(1)所示。

$$F(d) = \frac{(d^{(2-\alpha)} - d_{\rm m}^{(2-\alpha)})}{(d_{\rm M}^{(2-\alpha)} - d_{\rm m}^{(2-\alpha)})} \tag{1}$$

式中:*F*(*d*)为累积分形函数;*d*为粒子直径;*d*_M为最大 粒子尺寸;*d*_m为最小粒子尺寸;α为分形维数。其中子 粒子大小等效为孔隙,从而孔隙大小具有一定的随机 性。图3所示为碎片破碎时的演化拓扑过程。



图 3 密闭空间颗粒破碎的演化拓扑 Fig. 3 Evolutionary reinforcement of particle breakage in confined space

(2)赋予最终碎片随机大小速度,则矢量速度 V 如式(2)所示。

 $V = (V \cos \alpha, V \sin \alpha \cos \beta, V \sin \alpha \sin \beta)$ (2) 式中:V为子颗粒初始速度; $\alpha, \beta \in (0, 2\pi)$,为任意选取角度。 (3)取动态平衡时粒子分布,经过一定次数反弹 碰撞后子颗粒呈现随机分布特征,具体过程在随机循 环碰撞算法^[21]中已给出,最终平衡状态采用2D平面 模拟如图4所示,其中相邻孔隙之间位置最大为*r*_{max}, 最小为*r*_{min}。

2.2 几何模型

纱线中经纱和纬纱截面几何形状相同,截面形状 为椭圆形,如图5所示,其中a,b分别表示椭圆的长半 轴和短半轴,L为单胞中一条纱线所占宽度。经线与 纬线交织区域分为圆弧段和直线段,纱线横截面的椭 圆曲线轮廓表达式如式(3)所示。

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$$
 (3)



图 4 平面孔隙模拟分布示意图 Fig. 4 Distribution diagram of plane voids



图 5 单胞中纱线几何模型参数 Fig. 5 Geometric model parameters of yarn in unit cell

单胞中纱线由直线段和弯曲段两部分组成,其空间分布形式如式(4)所示。

$$y = \begin{cases} C, \ 0 \leqslant x \leqslant 3L \\ K \sin \frac{\pi x}{L}, \ 3L \leqslant x \leqslant 5L \end{cases}$$
(4)

式中:C为直线段常数;K为弯曲段振幅值。为了便于 研究相邻铺层间基体在压缩载荷下的破坏情况,本工 作未采用传统意义上的单层单胞模型,而是选择具有 双层结构的单胞模型,由于材料铺层的随机性,选取其 中一种具有代表性铺层区域,如图6所示,红色曲线为 纤维束走向。

因为几何模型中存在三角函数,用ABAQUS无法 准确建立这种模型,所以采用Texgen软件建立了三维



图 6 C/C-SiC 复合材料编织结构侧面形貌 SEM 图 Fig. 6 SEM image of the side morphology of C/C-SiC composites woven structure

单胞结构的细观几何模型,如图7所示。



图 7 五枚缎纹编织复合材料几何模型 Fig. 7 Geometric modeling of five satin woven composites

2.3 网格划分及边界条件

根据前文中几何模型,通过Texgen软件生成三维 体素网格^[22]模型如图8所示,体素网格具有计算效率高 的优点。所有离散单元网格类型为六面体实体缩减积 分单元(C3D8R),单元数量为65×65×25,实验中的编 织复合材料可等效为多个单胞组合而成,因而需要对 单胞施加周期性边界条件^[23]来保证边界上应力与位移 的连续性,在单胞的一组平行边界面上的位移场为:

$$u_i^{j+} - u_i^{j-} = \bar{\varepsilon}_{ik} \Delta x_k^j \tag{5}$$

式中:上标j+和j-表示轴j的正负方向,为第j组相对 的平行面; u_i^{i+} 和 u_i^{i+} 表示上述两个方向上的位移; $\bar{\epsilon}_{ik}$ 是 单位细胞的平均应变。对于两个平行面,相关距离 Δx_k^i 的值是一常数。



图 8 缎纹编织复合材料细观有限元模型 Fig. 8 Micro finite element model of satin woven composite materials

2.4 RVE模型中孔隙缺陷模拟

基于实验观察,为了模拟单胞中形状不规则的孔 隙缺陷,采取将 RVE 模型中某些单元刚度设零的方 法,即将这些单元的弹性模量设为零,这类单元被称 为零刚度单元。随机孔隙主要分布在基体中,具体过 程是首先采用爆炸碎片算法生成随机孔隙的位置,平 均间距设为0.3 mm,然后按碎片大小选取相应位置单 元,并将其单元刚度置为零。孔隙大小符合爆炸碎片 算法产生的幂律分布,该分布函数为式(1),孔隙如 图9所示红色单元,其位置满足随机分布的同时,大小 满足幂律随机分布,取1.3%,3.3%,5.4%,8.2%的 孔隙缺陷体积分数作为输入参数^[24]。



图 9 5.4% 孔隙率幂律分布的零刚度单元 Fig. 9 Zero stiffness element for 5.4% porosity power-law distribution

3 失效准则和损伤演化模型

3.1 失效准则

缎纹编织复合材料在单向压缩载荷作用下,会发 生渐进损伤,本工作采用的缎纹编织复合材料属于横 观各向同性材料。针对纤维束,经纱、纬纱的波动会 导致各个部位有不同材料主方向,规定1方向为纤维 束轴向,2方向为垂直于纤维束轴向,3方向为1方向 与2方向所在平面法向。本工作纤维束失效准则基于 参考文献[25]提出的失效判据,考虑剪切应力对纤维 拉伸、压缩失效的影响^[13,22],引入剪切应力对基体压缩 失效的影响因子*a*改进后由式(6)~(9)所得。

纤维拉伸失效($\sigma_{11} > 0$):

$$\varphi_{\rm ft} = \left(\frac{\sigma_{\rm 11}}{X_{\rm T}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\rm 12}}{S_{\rm 12}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\rm 13}}{S_{\rm 13}}\right)^2 \ge 1 \tag{6}$$

纤维压缩失效($\sigma_{11} < 0$):

$$\varphi_{\rm fc} = \left(\frac{\sigma_{\rm ll}}{X_{\rm c}}\right)^2 \ge 1 \tag{7}$$

基体拉伸失效(σ₂₂>0):

$$\varphi_{\rm mt} = \left(\frac{\sigma_{22}}{Y_{\rm T}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{12}}{S_{12}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{23}}{Y_{23}}\right)^2 \ge 1 \qquad (8)$$

基体压缩失效($\sigma_{22} < 0$):

$$\varphi_{\mathrm{mc}} = \left(\frac{\sigma_{22}}{Y_{\mathrm{C}}}\right)^2 + \alpha \left(\frac{\sigma_{12}}{S_{12}}\right)^2 + \alpha \left(\frac{\sigma_{23}}{S_{23}}\right)^2 \ge 1 \qquad (9)$$

式中: φ_{ft} , φ_{mt} , φ_{mt} , φ_{mc} 为判断材料失效的变量; σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} , σ_{23} 为纱线坐标系下各个应力分量; X_{T} , X_{C} , Y_{T} , Y_{C} 分别为1和2方向的拉伸、压缩强度; S_{12} , S_{13} , S_{23} 分别为 3个方向的剪切强度。

考虑到基体为各向同性材料,本工作采用最大应 力准则作为基体材料的失效依据。

3.2 损伤演化模型

随着载荷条件的变化,材料发生初始损伤,进而 导致材料刚度下降,发生损伤演化。本工作采用Lapczyk等^[26]和Zhang等^[27]提出的损伤演化模型,该损伤 模型为了计算单元的断裂能,在模型中加入了一个特 征单元长度(实体单元体积的三次方根),可计算单元 的断裂能如式(10)所示。

$$G = \frac{1}{2} \sigma_{\rm eq}^{\rm f} \varepsilon_{\rm eq}^{\rm f} l_{\rm c} \tag{10}$$

式中: $G, \sigma_{eq}^{f}, \varepsilon_{eq}^{f}, l_{e}$ 分别为断裂能、等效峰值应力、等效 失效应变和特征单元长度,根据断裂能和失效时的等 效应力可以计算等效失效位移,每种失效模式的损伤 变量 d_{i} 的演变情况可以由式(11)表示。

$$d_{I} = \frac{\delta_{I, eq}^{1}\left(\delta_{I, eq} - \delta_{I, eq}^{0}\right)}{\delta_{I, eq}\left(\delta_{I, eq}^{f} - \delta_{I, eq}^{0}\right)} \tag{11}$$

式中: $d_{l}(I=ft,fc,mt,mc)$ 用于表示材料不同形式失效 时的损伤程度,变化范围为 $0\sim1$,当 $d_{l}=0$ 时,表示材 料未发生损伤,当 $d_{l}=0.99$ 时,表示材料完全损伤, d_{ft} , d_{fc} 分别为纤维拉伸、纤维压缩对应的损伤演化变量, d_{mt} 和 d_{mc} 分别为基体拉伸和基体压缩对应的损伤演化 变量; $\delta_{l,eq}^{0}$ 为对应失效模式的等效损伤起始位移; $\delta_{l,eq}$ 表示对应失效模式下的等效位移;δ^f_{1,eq}是完全失效下 的等效位移(d₁=0.99)。由于复合材料在最终破坏 前,会发生损伤积累,过程中材料性能逐渐退化,本工

	$d_{\rm f} E_{11} (1 - d_{\rm m} \mu_{23} \mu_{32})$	$d_{\rm f} d_{\rm m} E_{11} (1 + d_{\rm m} \mu_{23} \mu_{32})$
		$d_{\rm f} E_{\rm 22} (1 - d_{\rm m} \mu_{\rm 13} \mu_{\rm 31})$
$C_d = \frac{1}{\Delta}$		sym

作采用"刚度折减"的方法来模拟纤维束损伤演化过程,即通过采用对称二阶张量描述纤维束的损伤状态,对应损伤后的刚度矩阵为:

$$\begin{array}{ccccc} d_{f}E_{11}(\mu_{31} + \mu_{21}\mu_{32}) & 0 & 0 & 0 \\ d_{m}E_{22}(\mu_{32} + d_{f}\mu_{12}\mu_{31}) & 0 & 0 & 0 \\ E_{33}(1 - d_{f}d_{m}\mu_{12}\mu_{21}) & 0 & 0 & 0 \\ & & d_{f}d_{m}G_{12} & 0 & 0 \\ & & & d_{m}G_{23} & 0 \\ & & & & & d_{f}G_{13} \end{array}$$
(12)

对于上述损伤演化模型,本工作通过ABAQUS用户 自定义子程序UMAT来进行实现,并结合ABAQUS/ Standard进行求解。

4 结果分析与讨论

4.1 压缩实验结果

本工作开展了五枚缎纹编织复合材料实验件的 准静态压缩实验,得到了试样压缩破坏的整体和局部 破坏形貌。其中整体破坏形貌如图10所示,其主要破 坏形式是剪切破坏和分层破坏,表现为大致沿实验件 加载方向对角线裂开;这是由于在准静态加载下,载 荷作用的时间周期远远大于弹性波在试样内传播一 次所需的时间,容易引起试样的整体剪切破坏^[28]。局 部具体破坏形式在电子显微镜下观察如图11所示,表



图 10 缎纹编织复合材料经向压缩破坏形貌 (a)试样 1;(b)试样 2

Fig. 10 Morphologies of warp compression failure of satin woven composite materials (a)specimen 1;(b)specimen 2

 $d_{\text{f13}}, d_{\text{f}} = (1 - d_{\text{ft}})(1 - d_{\text{fc}}), d_{\text{m}} = (1 - d_{\text{mt}})(1 - d_{\text{mc}})$

现形式分为三种:第一种是基体破坏,如图 11(a),(b) 所示,有局部层间基体开裂、基体与经纱脱粘出现分 层,分层在经纱与纬纱的交叉区最为明显,还有基体 的压溃;第二种是经纱破坏,如图 11(c),(d),所示,是 经纱整束断裂或部分断裂,第三种是纬纱破坏,如图 11 (c)所示,纬纱脱粘与基体分离并出现部分开裂。从整 体看大部分纬纱保持了较高的完整性。

4.2 压缩实验应力-应变曲线

五枚缎纹编织复合材料经向压缩实验应力-应变 曲线如图12所示。其中应力是通过加载面的总载荷 力除以实验件加载截面面积得到,应变是通过应变 片测得,可以看到不同实验件的测试结果具有一致 性,证明了实验结果的有效性。应力-应变曲线表现 为开始段材料刚度较小(斜率较小),后半段刚度较 大(斜率较大),这是因为随着孔隙被压缩,材料密度 增加,刚度随之增加。另外,应力-应变曲线在达到极 限强度之前均保持较好的线性,达到极限强度之后, 表现出明显的脆性断裂特性,反映了破坏的形式主要 是剪切破坏和分层破坏;试样4的应力-应变曲线中间 出现不连续现象,主要是因为发生了局部基体裂开分 层或者经纱整束断裂,导致应力的突然直线下降。

4.3 压缩仿真模拟结果及与实验对比

利用建立的带孔隙缺陷的有限元细观模型,对无 孔隙和孔隙率分别为1.3%,3.3%,5.4%和8.2%进 行模拟。本工作模拟所需的缎纹编织复合材料的力 学参数部分来源为材料制备工艺和压缩实验,由于实 验材料与参考文献[9]实验材料的成分和结构相同, 均为五枚缎纹编织C/C-SiC复合材料,所以其中材料 的拉伸力学参数来源文献[9]。同时,纱线束(T300碳 纤维和C-SiC双基体组成)的基本力学性能采用文献[9] 所提到等效方法计算得到,如表1所示,模拟得到的经 向压缩应力-应变曲线如图13所示,从图中可以看出, 随着孔隙率的增大,材料的刚度下降,但降低的幅度



图 11 缎纹编织复合材料经向压缩破坏局部微观形貌 SEM 图像 (a),(b)基体;(c)经纱和纬纱;(d)经纱 Fig. 11 SEM images of local microstructure of warp compression failure of satin woven composites

(a),(b)matrix;(c)warp yarn and weft yarn;(d)warp yarn



较小,这是由于纤维束作为主要受力对象,弹性模量 远高于基体。同时,材料的强度也随着孔隙率的增大 而降低,说明孔隙率对材料强度有相对明显影响,表 明孔隙缺陷对基体应力分布产生影响,使纤维应力重 新分布。图 14为经向压缩仿真结果与实验结果比较, 从中可以看出,仿真结果与实验曲线变化趋势基本一 致。实验件孔隙率约为5.2%,故仿真中选取5.4%孔 隙率的单胞结果与实验结果对比,实验件的平均压缩 强度为 183.85 MPa,而仿真中 5.4% 孔隙率单胞压缩 强度为 193.8 MPa,对比误差 5.41%,模型中相对应 孔隙率偏差约为 0.29%,由此可知模型计算误差较 小。本工作认为偏差是由于孔隙大小与位置分布差 异造成,处于合理范围,验证了仿真模型对损伤预测 的正确性。同时可知,仿真模型中孔隙率的变化对材 料刚度有较小影响。

4.4 细观应力分布

为了研究纤维和基体在压缩载荷下的主要受力 部位,以及孔隙的引入对单胞应力分布影响,图15给

	Table 1 Mechanical properties of C/C-SiC satin woven composites											
Motorial	E_1 /GPa	$E_2/{ m GPa}$	$G_{12}/{ m GPa}$	G_{23}/GPa	X_1/MPa		Y_2/MPa		S/MPa			
wateriai					X_{1C}	$X_{1\mathrm{T}}^{\mathrm{[9]}}$	$Y_{\rm 2C}$	$Y_{\rm 2T}^{\rm [9]}$	S_{12}	S_{23}	μ_{12} μ	μ_{23}
C(fiber) ^[9]	230	40	24	14.3	768	890	654	756	50	42.6	0.26	0.36
C-SiC matrix	80	80	36.5	36.3	50	40	50	40	35	35	0.17	0.17
C/C-SiC(yarn)	203	47.3	28	17.5	630	716	45	37.2	28	31.5	0.21	0.32

表1 C/C-SiC 缎纹编织复合材料的力学性能

Note: the volume fraction of yarn is accounted for 78.5% of the total, the fiber (T300) in yarn is 42.3%, the matrix in yarn is 36.2%, others are the matrix and voids outside the yarn



图 13 孔隙缺陷对缎纹编织复合材料应力-应变曲线影响 Fig. 13 Effect of void defects on stress-strain curves of satin woven composites

出了单胞在经向压缩载荷作用下的沿压缩方向(经向) 的应力σ₁₁分布云图。从图15(a)中可以看出,经向纤维 承受了大部分的沿经向的压缩载荷,而且与纬向交叉 区域应力集中现象明显,而纬向纤维承受了少量横向 压缩载荷。在图15(b)中,可知经纱与纬纱的交叉区域





附近的基体应力水平较高,压缩过程中不同层经纱之间基体受到挤压;从图15(c)可知,在基体中引入孔隙缺陷后,基体应力分布发生变化,在经线和纬线交叉区域具有更明显应力集中现象,孔隙周围也发生应力集中效应,导致其他区域产生应力分布均匀化的特征。



(a)纱线;(b)基体;(c)含孔隙基体 Fig. 15 Stress distributions of compressive stress of the cell (a)yarn;(b)matrix;(c)matrix with voids

4.5 压缩渐进损伤分析

本工作对含孔隙缺陷 5.4% 的单胞进行了压缩损 伤模拟分析,以基体的压缩演化分析为主, ε表示压缩 应变,其渐进损伤演化如图 16所示。对照图 13 中的 应力-应变曲线可知,在应变为 0.09% 前的线弹性应 变阶段,由于材料中存在孔隙缺陷,压缩模量相对较 小。当应变达到 0.09% 时,从图 16(a)中可观察到单 胞边缘角落的经纱出现少量损伤,从图 16(b)中观察 到纬纱损伤并不明显,由于基体压缩强度较低,从图 16 (c)可见,上下层的经纱与纬纱交叉处和边缘角落的基 体开始发生破坏,基体孔隙附近出现应力集中效应, 损伤沿孔隙扩展;随着经纱承载继续增大,当应变为 0.35%时,处于经纱和纬纱交叉区域的经纱出现压缩 破坏(图16(a)),同时层间基体严重破坏(图16(c)); 随着破坏扩展,当应变达到0.51%时,损伤扩展至整 个经纱与基体,经纱大量断裂和基体发生完全破坏。 由图15(c)和图16(c)可知,孔隙的引入让单胞应力重 新分布,在孔隙附近产生明显的应力集中效应,从而 加快了损伤的扩展,导致材料加快破坏,降低了单胞 的力学性能。整体上看,基体的损伤演化中单胞的破 坏呈现明显沿斜对角线的两条剪切带,可知剪切破坏 是其主要破坏形式之一;同时孔隙对基体应力影响较 大,对纤维束影响略小,表现为材料单胞弹性模量略 微下降和强度的降低。


图 16 缎纹编织复合材料损伤演化过程 (a)经纱;(b)纬纱;(c)含孔隙基体 Fig. 16 Damage evolution process of satin woven composites (a)warp yarn;(b)weft yarn;(c)matrix with voids

5 结论

(1)针对缎纹编织复合材料,提出了一种新的孔隙植入方法:爆炸碎片算法,使孔隙像碎片一样符合 幂律随机分布,有效模拟了含孔隙缺陷缎纹编织复合 材料压缩失效过程。

(2)建立的含孔隙缺陷的细观有限元模型能够有

效预测缎纹编织复合材料的压缩时力学性能,证明了 有限元模型的有效性。

(3)缎纹编织复合材料的压缩强度随孔隙率的增 大而降低;压缩弹性模量同样随孔隙率增大而降低, 但降低幅度较小。

(4)经向压缩载荷下,二维缎纹编织复合材料的 失效形式主要为三种:局部层间基体开裂、基体与经

参考文献

[1] 马昕,刘海韬,孙逊.连续纤维增强陶瓷基复合材料连接件的研究进展[J].材料工程,2023,51(8):1-11.

MA X, LIU H T, SUN X. Research progress in continuous fiber reinforced ceramic matrix composite joints [J]. Journal of Materials Engineering, 2023,51(8) : 1-11.

- [2] GRAIL G, HIRSEKORN M, WENDLING A, et al. Consistent finite element mesh generation for meso-scale modeling of textile composites with preformed and compacted reinforcements [J]. Composites Part A, 2013, 55: 143-151.
- [3] LAMOUROUX F, BOURRAT X, NASALAIN R. Structure/ oxidation behavior relationship in the carbonaceous constituents of 2D-C/PyC/SiC composites [J]. Carbon, 1993, 31(8):1273-1288.
- [4] XIA Z H, ZHANG Y F, ELLYIN F. A unified periodical boundary conditions for representative volume elements of composites and applications [J]. International Journal of Solids and Structures, 2003, 40(8): 1907-1921.
- [5] PALEY M, ABOUDI J. Micromechanical analysis of composites by the generalized cells model [J]. Mechanics of Materials, 1992, 14(2): 127-139.
- [6] LIU H B, FALZON B G, DEAR J P. An experimental and numerical study on the crush behaviour of hybrid unidirectional/woven carbon-fibre reinforced composite laminates [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2019, 164:105160.
- [7] 郭洪宝,谢骏.2D-SiC/SiC复合材料损伤耦合力学行为[J].材料 工程,2019,47(10):160-165.
 GUO H B, XIE J. Damage coupling mechanical behaviors of 2D-SiC/SiC composite [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(10):160-165.
- [8] YANG C P, ZHANG L, WANG B, et al. Tensile behavior of 2D-C/SiC composites at elevated temperatures: experiment and modeling [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (4): 1281-1290.
- [9] 张兆杭,崔少康,谭志勇,等.C/C-SiC 缎纹编织复合材料孔隙 缺陷的建模及其拉伸性能仿真[J].复合材料学报,2020,37 (8):1969-1980.
 ZHANG Z H, CUI S K, TAN Z Y, et al. Modeling of void defects in C/C-SiC satin weave composites and simulation of their tensile properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37 (8): 1969-1980.
- [10] 管国阳, 矫桂琼, 张增光. 2D-C/SiC复合材料的宏观拉压特性和失效模式 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(4): 81-85.
 GUAN G Y, JIAO G Q, ZHANG Z G. Uniaxial macromechanical property and failure mode of a 2D-woven C/SiC composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(4): 81-85.
- [11] DE CARVALHO N V, PINHO S T, ROBINSON P. An experimental study of failure initiation and propagation in 2D woven composites under compression[J]. Composites Science and Tech-

nology, 2011, 71(10): 1316-1325.

- [12] WANG Y, LI Y, SUO T, et al. In-plane mechanical behavior and failure mode of a 2D-SiC/SiC composite under uniaxial dynamic compression [J]. Ceramics International, 2018, 44(16): 20058-20068.
- [13] 刘鹏,郭亚洲,赵振强,等.二维三轴编织复合材料压缩失效行为的细观有限元模拟[J]. 航空学报, 2019, 40(7): 119-133.
 LIU P, GUO Y Z, ZHAO Z Q, et al. Meso-scale finite element simulation of compressive failure behavior of two-dimensional triaxially braided composite [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2019, 40(7): 119-133.
- [14] LINDE P, PLEITNER J, BOER H D, et al. Modelling and simulation of fibre metal laminates [C]// ABAQUS User's Conference. Boston, Massachustts: [s. n.], 2004;421-439.
- [15] 沈创石,韩小平,郭章新,等.孔口缝合补强复合材料层合板渐进损伤分析[J].材料工程,2014(1):64-69.
 SHEN C S, HAN X P, GUO Z X, et al. Progressive failure simulation of composite laminates stitched around a circular hole [J]. Journal of Materials Engineering, 2014(1): 64-69.
- [16] HASHIN Z. Failure criteria for unidirectional fiber composites[J]. Journal of Applied Mechanics, 1980, 47(2): 329-334.
- [17] YUAN Z, LU Z X, YANG Z Y. Progressive damage analysis and strength prediction of 2D plain weave composites [J]. Composites Part B, 2013, 47: 220-229.
- [18] LUBACHEVSKY B D, STILLINGER F H. Geometric properties of random disk packings [J]. Journal of Statistical Physics, 1990, 60(5/6): 561-583.
- [19] 赵飞翔,迟世春.基于离散元的碎片尺寸随机的颗粒破碎模拟 方法[J].东北大学学报(自然科学版),2023,44(3):408-414.
 ZHAOFX,CHISC. A simulation method for particle breakage with random fragment size based on discrete element method [J].
 Journal of Northeastern University (Natural Science), 2023,44 (3):408-414.
- [20] BENNUN O, EINAV I. The role of self-organization during confined comminution of granular materials [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2010, 368: 231-247.
- [21] KUSHCH V I, SHMEGERA S V, MISH-NAEVSKY L. Meso cell model of fiber reinforced composite: interface stress statistics and debonding paths [J]. International Journal of Solids and Structures, 2008, 45(9): 2758-2784.
- [22] 吕青泉,赵振强,李超,等.2.5D机织复合材料的渐进损伤与失效模拟[J].复合材料学报,2021,38(8):2747-2757.
 LVQQ, ZHAOZQ, LIC, et al. Progressive damage and failure simulation of 2.5D woven composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021,38(8): 2747-2757.
- [23] XU S J, HE S, LI J Y, et al. A progressive damage model for quasi-static tension of 2D woven composites and FEM implementation [J]. Composite Structures, 2023, 320: 117168.
- [24] HENNINGER F, YE L, FRIEDRICH K. Deconsolidation behaviour of glass fibre-polyamide 12 composite sheet material during post-processing [J]. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1998, 27: 287-292.

- [25] TSERPES K I, PAPANIKOS P, KERMANIDIS T. A threedimensional progressive damage model for bolted joints in composite laminates subjected to tensile loading [J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2001, 24(10): 663-675.
- [26] LAPCZYK I, HURTADO J A. Progressive damage modeling in fiber-reinforced materials [J]. Composites Part A, 2007, 38 (11): 2333-2341.
- [27] ZHANG C, LI N, WANG W Z, et al. Progressive damage simulation of triaxially braided composite using a 3D meso-scale finite element model [J]. Composite Structures, 2015, 125: 104-116.
- [28] 胡雪垚,郭伟国,郭辉,等.考虑纤维束弯曲的缎纹织物面内压 缩行为分析[J].材料科学与工程学报,2019,37(1):10-16.
 HUXY,GUOWG,GUOH, et al. In-plane compressive be-

havior analysis of satin weave fabrics with fiber bundle bending [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2019, 37(1): 10-16.

基金项目:国家杰出青年科学基金(52125209);国家自然科学基金 (52005100,U20B2002);江苏省科技厅重点研发产业前瞻项目 (BE2022158);江苏省科协青年科技人才托举工程(TJ-2022-043);东南 大学"至善青年学者"支持计划(2242021R41169);江苏省自然科学基金 青年项目(BK20220861);全国博士后创新人才支持计划(BX20220068) 收稿日期:2023-09-12;修订日期:2023-12-20

通讯作者:张大海(1988—),男,副教授,博士,研究方向为飞行器结构轻量化,联系地址:南京东南大学九龙湖校区机械楼348办公室(211189), E-mail:dzhang@seu.edu.cn

(本文责编:解 宏)

第 52 卷 第 9 期	材 料 工 程	Vol. 52	No. 9
2024年9月第180-189页	Journal of Materials Engineering	Sept. 2024	pp. 180-189

引用格式:徐阳睿,辛向阳,郭欣,等.Gd掺杂对Ni-Mn-In磁性形状记忆合金电子结构、磁性与马氏体相变影响:第一性原理计算和 实验[J].材料工程,2024,52(9):180-189.

XU Yangrui, XIN Xiangyang, GUO X, et al. Impacts of Gd doping on electronic structure, magnetism, and martensitic phase transition in Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys: first-principles calculations and experiment[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):180-189.

Gd掺杂对Ni-Mn-In磁性形状记忆 合金电子结构、磁性与马氏体相变 影响:第一性原理计算和实验

Impacts of Gd doping on electronic structure, magnetism, and martensitic phase transition in Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys: first-principles calculations and experiment

> 徐阳睿,辛向阳,郭 欣,高 丽*,许竞翔 (上海海洋大学 工程学院,上海 201306) XU Yangrui,XIN Xiangyang,GUO Xin,GAO Li*,XU Jingxiang (College of Engineering Science and Technology,Shanghai Ocean University,Shanghai 201306,China)

摘要:采用实验研究与第一性原理计算相结合的方法,研究了Gd掺杂对Ni-Mn-In合金的影响。第一性原理计算结果发现,在Ni₈Mn₆In₂中,Gd掺杂倾向于占据合金中的Ni和In的亚晶格。Gd取代Ni或In后均可提高马氏体温度,同时降低居里温度。特别是Gd取代In时,相变温度的提升更为显著。电子态密度分析表明:Gd会降低奥氏体稳定性,提高马氏体稳定性,是其相变温度升高的主要原因。采用真空电弧熔炼炉成功制备了Ni_{50-x}Mn₃₅In₁₅Gd_x(x=0,1,2)和Ni₅₀Mn₃₅In_{15-x}Gd_x(x=0,1,2)多晶合金,通过DSC实验数据分析,Gd的掺杂提升了合金的相变温度,其中Ni₅₀Mn₃₅In₁₃Gd₂的马氏体转变开始温度达到160℃,可以满足高温(≈97℃)的工作条件,在单个Gd原子的掺杂下未改变合金母相和马氏体相的磁状态,对磁化强度差的影响较小,阐明了Gd掺杂对合金的磁结构影响机理。 关键词:第一性原理;磁性形状记忆合金;马氏体相变;电子结构

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000834

中图分类号: TG139⁺.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0180-10

Abstract: The impact of Gd doping on Ni-Mn-In alloys was investigated using a combination of experimental studies and first-principles calculations. The results of first-principles calculations reveal that Gd doping tends to occupy the sublattices of Ni and In in the Ni₈Mn₆In₂ alloy. Gd substitution of either Ni or In increases the martensitic temperature and decreases the Curie temperature at the same time. In particular, the increase in phase transition temperature is more significant after Gd replaces In. The electron density of states analysis shows that Gd doping decreases the austenite stability and increases the martensite stability, which is the main reason for the increase in phase transition temperature. The Ni_{50-x}Mn₃₅In₁₅Gd_x (x=0, 1, 2) and Ni₅₀Mn₃₅In_{15-x}Gd_x (x=0, 1, 2) polycrystalline alloys are successfully prepared using a vacuum arc melting furnace, and analyzed by the DSC experimental data, it was observed that the doping of Gd enhances the phase transition temperature of alloy. Specifically, the martensitic transformation starts temperature of Ni₅₀Mn₃₅In₁₃Gd₂ reached 160 °C, which can meet the high-temperature (\approx 97 °C) operating conditions. The doping of a single Gd atom does not change the magnetic state of the alloy parent phases and martensitic phases in Ni-Mn-In alloys, resulting in a minor effect on the difference of magnetization. The mechanism of Gd doping affects the magnetic structure of the alloy is elucidated.

Key words: first-principles; magnetic shape memory alloy; martensitic phase transition; electronic structure

形状记忆合金(SMAs)具有独特的功能性能,如 超弹性行为、形状记忆效应和高功率质量比下的工作 输出,因此在智能驱动器、传感器和固态制冷等广泛 商业应用中备受追捧[1-2]。随着工作环境需求不断增 长,人们对SMAs在更高工作温度下的应用产生了期 望,包括在环境温度(不超过370K)和较低温度下,以 及在高于 390 K 的温度下工作的高温形状记忆合金 (HTSMAs)^[3]。目前,人们广泛研究了传统形状记忆 合金,如基于NiTi和Cu的HTSMAs,以及基于Co,的 Heusler 合金。Ni49Ti36Hf15合金可在463K的工作温度 下使用^[4], 而 Ni_{49.5}Ti_{35.5}Zr_{15.9}合金可在 433 K的工作温 度下使用^[5]。此外,Ti-Ni-Pd/Pt合金在473~573 K温 度范围内是一种高度可行的HTSMA应用材料^[6-8]。 Cu基HTSMAs也在373~473K温度范围内显示出一 定的发展潜力^[9-11]。尽管如此,传统HTSMAs的低响 应速度仍然限制了其发展,这是形状记忆效应相关的 "瓶颈"。

磁性形状记忆合金(MSMAs)因其具有可观的可 回复应变和快速响应(高于1kHz)而被认为是极好的 智能材料^[12]。由于其结构和磁性的耦合,这类SMAs 的马氏体相变可以通过磁场驱动,因此有可能克服由 于"瓶颈"导致的响应速度缓慢问题。近期,Ni-Mn-X(X=In,Sn,Sb)MSMAs在许多方面展示出潜力,例如磁热制冷、机械传感和巨磁电阻^[13-15]。然而,Ni-Mn-X(X=In,Sn,Sb)MSMAs通常只能在较低温度下 工作,其最大工作温度分别为386,340 K和332 K^[16]。 因此,这些合金不适用于许多需要高温应用的场景。 为了在高温环境下应用这些MSMAs,有必要同时提 高马氏体转变温度 $(T_{\rm M})$ 和奥氏体居里温度 $(T_{\rm c})$,并确 保 T_{M} 低于 T_{co} 最近的研究表明,通过第四组元素的 掺杂对 Ni-Mn-X 合金的 $T_{\rm M}$ 和 $T_{\rm c}$ 进行调节。例如, Sharma 等^[17]发现添加原子分数为1%的Cu可以将 $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ 合金的 T_M 从240 K提高到295 K。 Krenke 等^[18]展示了Co掺杂可以增加Ni-Mn-Sn合金 的 T_c。此外,高温环境会影响合金的结构并降低其力 学性能^[19],因此在高工作温度下,这些MSMAs也需要 具备优秀的力学性能。

经过之前的研究,已经确定了Gd掺杂对合金的 力学性能有积极影响^[20]。然而,关于Gd对Ni-Mn-In 合金的电子结构、磁性和马氏体相变的影响,目前缺 乏详尽的研究。因此,本工作通过第一性原理方法, 系统研究了Gd掺杂对Ni-Mn-In铁磁形状记忆合金的 晶体结构、相稳定性、居里温度、马氏体相变温度、磁 性能以及电子结构的影响。理论上解释了Gd掺杂导 致的马氏体相变温度升高和居里温度降低现象,为铁 磁形状记忆合金的高性能开发提供理论支持。

1 计算方法

使用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)^[21],基于密度泛函理论进行第一性原理计算。 离子和电子之间的相互作用采用投影缀加波(projector augmented wave, PAW)方法来描述^[22]。Perdew和 Wang^[23]提出的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)被选用作为交换-相关泛函,并要 求原子力的收敛性小于0.03 eV/nm,能量截断设定为 400 eV,并采用 8×8×8 的 Monkhorst-Pack 网格对布 里渊区进行了采样。原子核和电子之间的相互作用 方面,超软赝势的方法被采用。计算的收敛容限设置 为1×10⁻⁵ eV/atom。构建了Ni₈Mn₆In₂的单胞,其中 包含16个原子。已知在该结构中,额外的Mn原子直 接取代In位^[23],这里将其简称为Mn_{in},而位于Mn位上 的 Mn 原子则被称为 Mn_{Mn}。通过计算 L2₁奥氏体相, 保持晶胞的体积不变,通过调整 c/a 比值,成功找到了 马氏体相的基态。随后,计算了奥氏体相和马氏体相 的总能量、电子结构、态密度(DOS)和磁矩。形成能 (E_f)通过式(1)进行了计算。

$$\frac{E_{\rm f}}{E_{\rm total} - N_{\rm Ni} \times E_{\rm Ni} - N_{\rm Mn} \times E_{\rm Mn} - N_{\rm In} \times E_{\rm In} - N_{\rm Gd} \times E_{\rm Gd}}{N_{\rm total}}$$
(1)

式中: E_{total} 和 N_{total} 是化合物的总能量和晶胞中的总原 子数; N_i 和 $E_i(i=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{In} \text{AG})$ 分别是晶胞中的原 子序数和参考体态中每个原子的基态能量。为了便 于表达,反铁磁性和铁磁性分别被称为AFM(antiferromagnetic)和FM(ferromagnetic)。

采用真空电弧熔炼炉制备了 Ni_{50-x}Mn₃₅In₁₅Gd_x (x=0,1,2)和Ni₅₀Mn₃₅In_{15-x}Gd_x(x=0,1,2)多晶合金。 为了成分均匀性,合金在1173 K下退火12 h,随后在冷 水中淬火。采用Diamond 型差示扫描量热法(DSC)测 定相变温度,利用切线法可以确定合金的马氏体相变 开始温度 M_s ,马氏体相变结束温度 M_i ,奥氏体相变起 始温度 A_s ,奥氏体相变结束温度 A_i 。

2 结果和讨论

2.1 优先占位和结构优化

图 1 为 Ni₈Mn₆In₂合金和占据不同原子位的 Gd 的 晶体结构和形成能 E_{fo} 为了确定 Ni-Mn-In-Gd 合金 的最佳晶体结构,计算了不同位置 Gd 掺杂的形成能,



图 1 Ni₈Mn₆In₂合金(a)和占据不同原子位的Gd(b)的晶体结构和 E_f Fig. 1 Crystal structure and E_f of Ni₈Mn₆In₂ alloy(a), and Gd occupying different atomic sites(b)

图 1(b)显示了掺杂 Gd 占据不同原子位的 E_f。掺杂 Gd 所占 Ni 和 In 子晶格的 E_f比 Mn 子晶格的 E_f低得 多。根据最低能量原理,在 Ni-Mn-In 合金中,Gd 的掺 杂倾向于占据 Ni 和 In 的亚晶格,所以接下来主要对 Gd 替代 Ni 和 In 进行研究。

在使用 Gd 分别替代 Ni 和 In 时,都存在两种占位 方式,一种是直接占据方式,即 Gd 直接位于 Ni 位或者 In 位,如图 2(a),(d)所示,另一种是间接占据,即在 Gd 替代 Ni 时, Gd 位于 Mn 位, Ni 位被 Mn 占据, (图 2(e) 所示); Gd 位于 In 位, Ni 位被 In 占据(图 2(f)所示), 同 理, Gd 替代 In 时也存在两种间接占位的方式(图 2 (b), (c)所示)。图 3表现了不同占据方式结构模型下 晶格常数与能量的关系, 由图可知, Gd 直接位于 In 位 和直接位于 Ni 位具有最低的能量, 根据能量最低原则, 说明 Gd 在分别替代 Ni 和 In 时, 更倾向直接占据 Ni 位 和 In 位。在确定基态结构的基础上, 进行后续的计算。



图 2 Gd分别替代 Ni和 In时的晶体结构模型 (a)In-Gd_{In};(b)In-Gd_{Mn};(c)In-Gd_{Ni};(d)Ni-Gd_{Ni};(e)Ni-Gd_{Mn};(f)Ni-Gd_{In} Fig. 2 Crystal structure models of Gd replacing Ni and In respectively (a)In-Gd_{In};(b)In-Gd_{Mn};(c)In-Gd_{Ni};(d)Ni-Gd_{Ni};(e)Ni-Gd_{Mn};(f)Ni-Gd_{In}

2.2 结构性能与磁性能

为了阐明Gd掺杂的影响,Ni-Mn-In合金在两种 磁态、铁磁态和反铁磁态下奥氏体相的总能量与晶格 常数如图4所示。如图4(a),(c),(e)所示,当Ni或者 In被一个Gd原子替代,合金的晶格常数都增加,(替 代 Ni 后由 0.595 nm 增加到 0.603 nm, 替代 In 后由 0.595 nm 增加到 0.616 nm), 原因是 Ni 和 In 原子的原子半径都小于 Gd 原子的原子半径。在无掺杂的 Ni₈Mn₆In₂合金中, 根据基态的总能量最小原则, 奥氏 体表现出 FM 构型, 马氏体表现出 AFM 构型, 这与大



(a)Gd 替代 Ni 体系;(b)Gd 替代 In 体系

Fig. 3 Relationship between lattice parameter and energy in structural models with different occupation modes (a)Gd replacing Ni system; (b)Gd replacing In system



 $(a), (b)Ni_8Mn_6In_2; (c), (d)Ni_7Gd_1Mn_6In_2; (e), (f)Ni_8Mn_6In_1Gd_1$

多数研究结果一致^[24]。在被Gd原子取代后,对于Ni₇Gd₁Mn₆In₂和Ni₈Mn₆In₁Gd₁的奥氏体相,AFM的能

量始终高于FM,这表明奥氏体将仍以FM态的形式存在。对于马氏体相,也仍呈现AFM态,这意味着无

论掺杂与否,奥氏体相和马氏体相的磁态均无变化。 众所周知,奥氏体相和马氏体相具有相反的磁构 型,可以获得大磁化强度差^[25],这有利于合金发生 磁驱马氏体相变。值得注意的是,在Ni₇Gd₁Mn₆In₂ 合金中,FM态下降得更为明显,这表明,Gd代替 Ni后可以使得合金FM态稳定性增强,更倾向于铁 磁性耦合,推测其原因是由于Gd代替Ni时引起的 FM态中更强烈的自旋磁矩相互作用和晶格参数的 调整更大,使得FM态更为稳定,有助于降低总 能量。

为了研究Gd掺杂后对合金的马氏体相变温度和 居里温度的影响,基于 Barman 等^[26]提出马氏体与奥 氏体的总能量差(ΔE_{M-A})与马氏体相变温度(T_M)密切 相关的理论,即较低的 ΔE_{M-A} 对应于较高的 T_M ,此外 根据 Stoner 理论^[27],本研究使用顺磁奥氏体和铁 磁奥氏体之间的总能量差(ΔE_{P-F})来估计居里温 度 $(T_{\rm c})$,其中 $\Delta E_{\rm P-F}$ 与 $T_{\rm c}$ 成反比关系。图5表示 $Ni_8Mn_6In_2$, $Ni_8Mn_6In_1Gd_1$ 和 $Ni_7Gd_1Mn_6In_2$ 的 ΔE_{M-A} 与 ΔE_{P-F} 的变化,可发现,Gd的掺杂使得Ni₈Mn₆In₁Gd₁和 $Ni_7Gd_1Mn_6In_2$ 合金的 ΔE_{M-A} 变小,从而提升了 T_M ,值得 注意的是,用Gd 替代 In 后的 ΔE_{M-A} 要比替代 Ni 的要 低,这表明Gd 替代In后,可能使得T_M提高得更快。此 外,与Ni₈Mn₆In₂合金相比,Ni₈Mn₆In₁Gd₁和Ni₇Gd₁Mn₆ In_2 合金的 ΔE_{P-F} 都有所增加,这意味着掺杂GdE,合 金的 T_c 减小,从理论上解释,该合金的 T_c 随着 Gd 含 量的增加而减小,这一现象的物理本质在于顺磁奥氏 体与铁磁奥氏体的总能量之差减小,即磁性转变的驱 动力减弱。然而,由于居里温度的急剧降低不利于实 际应用,因此在实验中必须对添加到系统中的Gd元 素的数量进行严格控制。



图 5 Ni₈Mn₆In₂, Ni₈Mn₆In₁Gd₁和Ni₇Gd₁Mn₆In₂马氏体与奥氏体 能量差(ΔE_{M-A})及顺磁态与铁磁态总能量差(ΔE_{P-F})

Fig. 5 Energy difference (ΔE_{M-A}) between martensite and austenite phases, as well as the total energy difference (ΔE_{P-F}) between paramagnetic and ferromagnetic states for Ni₈Mn₆In₂, Ni₈Mn₆In₁Gd₁, and Ni₇Gd₁Mn₆In₂ alloys

为了验证Gd掺杂Ni-Mn-In后相变温度变化趋势和 范围,对Ni_{50-x}Mn₃₅In₁₅Gd_x(x=0,1,2)和Ni₅₀Mn₃₅In_{15-x}Gd_x (x=0,1,2)合金进行DSC测试,结果如图6和图7所 示。在Gd取代Ni时,经多次测试,在加热和冷却过程 中均出现两个相变峰,如图6(b)所示,即发生两步相 变,其原因可能在熔炼过程中成分不均匀导致,具体 原因还有待进一步考证。还可以发现随着Gd含量的 增加,马氏体相变温度在 $Ni_{50-x}Mn_{35}In_{15}Gd_x(x=0,1,2)$ 和 $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Gd_x(x=0,1,2)$ 合金中均呈递增趋势, 如图 6(d)所示, Gd 取代 Ni 的情况下, 随着 Gd 含量的 增加,马氏体转变开始温度(M_s)从未掺杂时的15℃升 高到116℃。当Gd取代In时,M。在未掺杂的基础上 进一步提高,从15℃升高至160℃,如图7(d)所示。 这表明,在等量替代的情况下,使用Gd元素替代In元 素对于提高合金的马氏体相变温度具有更为显著的 效果,这也与模拟结果符合较好。

图 8(a),(b)分别显示了 Ni₈Mn₆In₂,Ni₈Mn₆In₁Gd₁和 Ni₇Gd₁Mn₆In₂合金奥氏体和马氏体的磁矩随 Gd 掺杂几 原子、Mn 原子以及奥氏体和马氏体的磁矩随 Gd 掺杂几 乎不变,表明 Ni₈Mn₆In₁Gd₁和 Ni₇Gd₁Mn₆In₂合金与未掺 杂 Gd 的合金一样,仍表现出优异的磁性能。从图 8(a) 可以看到,奥氏体的总磁化强度随着 Gd 的加入, M_{Total} 略 微有所减少。与 Ni₈Mn₆In₂一样,掺杂 Gd 的 Ni₈Mn₆In₁ Gd₁和 Ni₇Gd₁Mn₆In₂合金的磁矩来源于 Mn 和 Ni^[28],Gd 与 In类似表现出一个可忽略不计的负磁矩。如图 8(b) 所示,对于马氏体,Ni₈Mn₆In₁Gd₁和 Ni₇Gd₁Mn₆In₂合金 的 M_{Total} 对 Gd 的掺杂也不敏感。如表 1 所示,当 Gd 替代 Ni或者 In 时,对合金的 ΔM 几乎没有影响。这些结果表 明,无论是用 Gd 取代 Ni还是 In,不会导致明显的磁性退 化,这是理想的,因为强铁磁性是 Ni-Mn 基合金具有良 好磁响应特性的先决条件。这也与实验结果^[29]相一致。

2.3 电子结构

就电子结构而言,Ni-Mn-In的晶格不稳定性归因 于能带Jahn-Teller效应^[30]。在这个理论中,结构转变 与费米面(E_F)附近突出的少数自旋态密度(density of states,DOS)有关。 E_F 附近大量的电子态被认为是相 变的主要驱动力。 E_F 处高的总态密度(TDOS)通常预 示着低相位稳定性。相位稳定性可以预测 T_M 的变 化^[30],并且还可以通过观察 DOS 中电子态的分布情 况来判断磁性的变化,因为磁矩来自于整体多数自旋 和少数自旋 DOS 之间的差异。为了进一步揭示 Ni-Mn-In电子结构和马氏体结构的起源,本工作计算了 Ni₈Mn₆In₂,Ni₈Mn₆In₁Gd₁和Ni₇Gd₁Mn₆In₂合金的奥氏体 和马氏体相的 TDOS 和分态密度(PDOS),如图 9 和 图 10 所示,由图 9 可以解释 Ni₈Mn₆In₁Gd₁和 Ni₇Gd₁Mn₆





(a)x=0; (b)x=1; (c)x=2; (d) phase change temperature curve with Gd content





Fig. 7 Effect of Gd content in $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Gd_x(x=0,1,2)$ alloys on martensitic transformation temperature (a)x=0; (b)x=1; (c)x=2; (d)phase change temperature curve with Gd content



图 8 Ni₈Mn₆In₂, Ni₈Mn₆In₁Gd₁和Ni₇Gd₁Mn₆In₂的总磁矩和原子磁矩 (a)奥氏体相;(b)马氏体相

 $\label{eq:stars} Fig. 8 \quad Total magnetic moment and atomic magnetic moments in Ni_8 Mn_6 In_2, Ni_8 Mn_6 In_1 Gd_1, and Ni_7 Gd_1 Mn_6 In_2 alloys (a) martensite phase; (b) austenite phase$

表 1 Ni₈Mn₆In₂,Ni₈Mn₆In₁Gd₁和Ni₇Gd₁Mn₆In₂合金立方奥氏体(Cub)和四方非调制马氏体(Tel)的 平衡晶格参数、总自旋矩和部分自旋矩

Table 1Lattice parameters, total spin moments, and partial spin moments of cubic austenite (Cub) and tetragonal
non-modulated martensite (Tel) phases in Ni₈Mn₆In₂, Ni₈Mn₆In₁Gd₁, and Ni₇Gd₁Mn₆In₂ alloys

Alloy	Phase	a/nm	c/nm	c/a	$M_{ m t}/\mu{ m B}$	$ \Delta M /\mu \mathrm{B}$	$M({ m Ni})/\mu{ m B}$	$M(\mathrm{Mn}_{\mathrm{Mn}})/\mu\mathrm{B}$	$M({ m Mn}_{ m In})/\mu{ m B}$	$M(\mathrm{Gd})/\mu\mathrm{B}$
$\mathrm{Ni}_8\mathrm{Mn}_6\mathrm{In}_2$	Cub	0.595	0.595	1	6.48	4.43	0.54	3.57	3.68	
	Tel	0.544	0.707	1.3	2.05		0.19	3.43	-3.54	
$\rm Ni_8Mn_6In_1Gd_1$	Cub	0.603	0.603	1	6.46	4.41	0.51	3.63	3.72	-0.14
	Tel	0.560	0.700	1.25	2.05		0.20	3.50	-3.65	-0.06
$\rm Ni_7Gd_1Mn_6In_2$	Cub	0.616	0.616	1	6.39	4.42	0.48	3.66	3.63	-0.15
	Tel	0.550	0.771	1.4	1.97		0.16	3.45	-3.58	-0.07

In₂合金几乎不变的 $M_{Total}(图8)$,对于奥氏体,存在一个 突出的DOS峰值位于 E_F 下方(-0.2 eV),其主要来自 Ni的3d态(图10(a-1),(b-1))。靠近费米面 E_F 的大量 电子态的出现导致高能量,被认为是Ni-Mn基合金结 构转变的主要驱动力。从图9(b)中看到,显著的DOS 峰值移动到未占据区域(0.2 eV),靠近 E_F 的电子态数 量大大减少,这符合 Jahn-Teller效应。对于奥氏体,随着 Gd 的加入,态峰值的强度增加并逐渐向 $E_{\rm F}$ 移动,这 趋向于降低奥氏体的稳定性。相反,对于马氏体,随着 Gd 的加入,靠近 $E_{\rm F}$ 的电子态数量减少,这有利于稳定马 氏体。这两种 DOS 结构的特征都有助于提高奥氏体和 马氏体之间的能量差,从而提升马氏体相变温度 $T_{\rm M}$ 。



图 9 Ni₈Mn₆In₂,Ni₈Mn₆In₁Gd₁和Ni₇Gd₁Mn₆In₂合金的奥氏体(a)和马氏体相(b)的总电子态密度 Fig. 9 Total electronic density of states of austenite (a) and martensite (b) phases in Ni₈Mn₆In₂,Ni₈Mn₆In₁Gd₁, and Ni₇Gd₁Mn₆In₂ alloys

图 10 为 Ni₈Mn₆In₂, Ni₈Mn₆In₁Gd₁ 和 Ni₇Gd₁Mn₆In₂ 合金的奥氏体和马氏体相的分态密度。如图所示, Ni 3d 分态密度与总态密度是十分相似的, 因此 Ni3d 态对 马氏体相变起着重要作用。非常明显的变化发生在 过剩的 Mn_{in}3d 分态密度,不论是未掺杂的合金还是掺杂 Gd 的合金马氏体的 Mn_{in}3d 分态密度与奥氏体相都 是相反的,这是奥氏体铁磁态相变为马氏体反铁磁态 的原因,也导致了 Mn 原子具有较大的磁矩。



(a)與氏体相;(b)马氏体相;(1)Ni3d;(2)Mn_{Mn}3d;(3)Mn_{In}3d;(4)Gd3d
 Fig. 10 PDOS for Ni₈Mn₆In₂, Ni₈Mn₆In₁Gd₁, and Ni₇Gd₁Mn₆In₂ alloys
 (a)austenite phase;(b)martensite phase;(1)Ni3d;(2)Mn_{Mn}3d;(3)Mn_{In}3d;(4)Gd3d

3 结论

(1)通过第一性原理计算,发现Gd掺杂倾向于占据Ni和In的亚晶格,而不是Mn的位置。

(2)Gd取代Ni₈Mn₆In₂中的Ni或In后,可显著提

高合金的 T_M和降低 T_c。特别是 Gd 取代 In 时,能量差 较大,说明 Gd 取代 In 对相变温度提升的影响更为显 著。发现本质上是由 Gd 的掺杂导致奥氏体稳定性减 弱,马氏体稳定性增强,而居里温度减小本质上是由 顺磁奥氏体与铁磁奥氏体两相之间的基态总能量的 差值减小所致。

(3)未掺杂时的 Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ 的 M_s 为 15 ℃, Gd 取 代 Ni 的情况下, Gd 原子分数为 2% 的 Ni₄₈Mn₃₅In₁₅Gd₂ 合金的 M_s 升高到 116 ℃。当 Gd 取代 In 时, M_s 在未掺 杂 的 基础上进一步提高, Gd 原子分数为 2% 的 Ni₅₀Mn₃₅In₁₃Gd₂合金的 M_s 升高至 160 ℃。在等量替代 的情况下, 使用 Gd 元素替代 In 元素对于提高合金的 马氏体相变温度具有更为显著的效果, 这也与模拟结 果符合较好。

(4)单个 Gd 原子取代 Ni₈Mn₆In₂中的 Ni或 In 后并 未改变合金的磁性状态,对 ΔM 的影响较小,表明 Gd 掺杂不会对合金的磁响应产生显著影响。

参考文献

- [1] TAN C, LIU J, TIAN X, et al. Multifunctional and dynamically tunable terahertz metamaterials based on TiNi shape memory alloy films with a simple design [J]. Results in Physics, 2021, 24: 104165.
- [2] ZHAO W, GUO E, ZHANG K, et al. Martensite phase structure of Mg-Sc lightweight shape memory alloy and the effect of rare earth elements doping[J]. Scripta Materialia, 2021, 199: 113863.
- [3] 衣晓洋,孟祥龙,蔡伟,等. Ti-Ni-Hf高温形状记忆合金的研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(3): 31-40.
 YI X Y, MENG X L, CAI W, et al. Research progress in Ti-Ni-Hf high temperature shape memory alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(3): 31-40.
- [4] HITE N, SHARAR D J, TREHERN W, et al. NiTiHf shape memory alloys as phase change thermal storage materials[J]. Acta Materialia, 2021, 218: 117175.
- [5] XU S, PONS J, SANTAMARTA R, et al. Strain glass state in Ni-rich Ni-Ti-Zr shape memory alloys [J]. Acta Materialia, 2021, 218: 117232.
- [6] KHALEGHIF, TAJALLYM, EMADODDINE, et al. The investigation of the mechanical properties of graded high-temperature shape memory Ti-Ni-Pd alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787: 882-892.
- [7] NAMIGATA Y, HATTORI Y, KHAN M I, et al. Enhancement of shape memory properties through precipitation hardening in a Ti-rich Ti-Ni-Pd high temperature shape memory alloy [J]. Materials Transactions, 2016, 57(3): 241-249.
- [8] ZHONG Y, SUN YUE S U N, LIU H SHAN, et al. Phase equilibria in Ti-Ni-Pt ternary system [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(3): 574-584.
- [9] DONG Q, SHEN L, CAO F, et al. Effect of thermomechanical processing on the microstructure and properties of a Cu-Fe-P alloy [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24: 1531-1539.
- [10] DAGDELEN F, GOKHAN T, AYDOGDU A, et al. Effects

of thermal treatments on transformation behaviour in shape memory Cu-Al-Ni alloys[J]. Materials Letters, 2003, 57(5/6): 1079-1085.

- [11] YI H C, MOORE J J. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials [J]. Journal of Materials Science, 1990, 25: 1159-1168.
- ULLAKKO K, HUANG J K, KANTNER C, et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals [J].
 Applied Physics Letters, 1996, 69(13): 1966-1968.
- [13] SHARMA V K, CHATTOPADHYAY M K, ROY S B. Large inverse magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(7): 1869.
- [14] HECZKO O, STRAKA L. Temperature dependence and temperature limits of magnetic shape memory effect [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(11): 7139-7143.
- [15] KHAN M, DUBENKO I, STADLER S, et al. Magnetostructural phase transitions in Ni₅₀Mn_{25+x}Sb_{25-x} Heusler alloys [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(23): 235204.
- [16] FRANCO V, BLÁZQUEZ J S, IPUS J J, et al. Magnetocaloric effect: from materials research to refrigeration devices [J].
 Progress in Materials Science, 2018, 93: 112-232.
- [17] SHARMA V K, CHATTOPADHYAY M K, KHANDELWAL A, et al. Martensitic transition near room temperature and the temperature and magnetic-field-induced multifunctional properties of Ni₄₉CuMn₃₄In₁₆ alloy[J]. Physical Review B, 2010, 82(17): 172411.
- [18] KRENKE T, DUMAN E, ACET M, et al. Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102:033903.
- [19] FIRSTOV G S, VAN HUMBEECK J, KOVAL Y N. High temperature shape memory alloy problems and prospects [J].
 Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2006, 17 (12): 1041-1047.
- [20] SCHEIBEL F, LIU W, PFEUFFER L, et al. Influence of Gdrich precipitates on the martensitic transformation, magnetocaloric effect, and mechanical properties of Ni-Mn-In Heusler alloys a comparative study [J]. Journal of Applied Physics, 2023, 133 (7): 075104.
- [21] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758.
- [22] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865.
- [23] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. Physical Review B, 1992, 45(23): 13244.
- [24] LIANG X, BAI J, GUAN Z, et al. Revealing the role of site occupation in phase stability, magnetic and electronic properties of Ni-Mn-In alloys by *ab initio* approach [J]. Journal of Materials

Science & Technology, 2021, 83: 90-101.

- [25] MA T, ZHANG K, HAN B, et al. Simultaneous improvement of magnetic-field-induced working temperature and mechanical properties in Ni-Mn-In shape memory alloy[J]. AIP Advances, 2022, 12(6): 065107.
- [26] WILKES K E, LIAW P K, WILKES K E. The fatigue behavior of shape-memory alloys[J]. JOM, 2000, 52: 45-51.
- [27] WHITE R M, WHITE R M, BAYNE B. Quantum theory of magnetism[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- [28] LI Y, BAI J, JIN M, et al. Uncovering the origin of physical properties associated with magneto-structural transition of Ni-Mn-In-X alloys by *ab initio* methods [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2023, 566: 170319.
- [29] ZHANG Y, BAIJ, GUAN Z, et al. Phase stability, magnetic properties, and martensitic transformation of Ni_{2-x}Mn_{1+x+y}

 Sn_{l-y} Heusler alloy with excess Mn by first-principles calculations [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2023, 36(3): 513-528.

[30] YAN H L, ZHAO Y, LIU H X, et al. Ab-initio revelation on the origins of Ti substitution for Ga, Mn and Ni on ferromagnetism, phase stability and elastic properties in Ni₂MnGa[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 821: 153481.

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(51401122)

收稿日期:2023-12-11;修订日期:2024-06-06

通讯作者:高丽(1978—),女,副教授,博士,研究方向为形状记忆合金稀土元素,联系地址:上海市浦东新区沪城环路999号上海海洋大学工程学院(201306),E-mail:lgao@shou.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

引用格式:杨伟明,任赓,义泉茜,等. 高强衣康酸基环氧类玻璃高分子的制备与性能[J]. 材料工程,2024,52(9):190-202. YANG Weiming, REN Geng, YI Quanxi, et al. Fabrication and performances of itaconic acid-based epoxy vitrimers with high mechanical properties[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9):190-202.

高强衣康酸基环氧类玻璃 高分子的制备与性能

Fabrication and performances of itaconic acid-based epoxy vitrimers with high mechanical properties

> 杨伟明,任 赓,义泉茜,曾艳宁* (桂林理工大学 材料科学与工程学院,广西 桂林 541004) YANG Weiming, REN Geng, YI Quanxi, ZENG Yanning* (College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

摘要:以生物衣康酸为环氧单体,自主合成含硼酸酯键的三羧酸交联剂((Hexamethylene Tri(urethane-boronic ester-benzoic acid)-HBN)),通过环氧-羧基反应固化,制备出含双重动态硼酸酯键和酯键的生物衣康酸基环氧类玻璃高分子网络。分别利用红外光谱和氢谱分析对合成的聚合物材料和交联剂进行结构表征,成功合成了双重动态硼酸酯键和酯键的衣康酸基环氧高分子网络和三羧酸交联剂。然后对衣康酸基环氧高分子网络进行力学性能、热稳定性、热力学性能和应力松弛测试,研究不同HBN交联剂含量对衣康酸基环氧高分子网络性能的影响,结果表明:衣康酸基环氧高分子网络具有高的力学性能和热稳定性。此外,探究不同HBN添加量对衣康酸基环氧高分子网络的自修复和化学回收性能的影响,结果表明:EIA-HB-6网络具有优异的自修复和化学回收性能。

关键词:生物基环氧类玻璃高分子;双重动态键;力学性能;自修复;化学回收

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000830

中图分类号:O631 文献标识码:A 文章编号:1001-4381(2024)09-0190-13

Abstract: Itaconic acid-based epoxy vitrimers with dual-dynamic covalent bonds (boronic ester bond and ester bond) were fabricated by epoxy-carboxylic acid reaction, itaconic acid derivative as an epoxy monomer, synthesized tricarboxylic acid compound as crosslinker. The structures of the itaconic acid-based epoxy vitrimer and tricarboxylic acid compound were characterized by fourier transform infrared (FT-IR) spectra and proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy, and the results show that all of them are successfully prepared. Meanwhile, the mechanical properties, thermal stability, thermo-mechanical properties and stress relaxation testing of the EIA-HBN were examined by tensile testing, thermogravimetric analysis (TG), and dynamic mechanical analysis (DMA), and the effects of HBN content on self-healing and chemical recycling performances of all the itaconic acid-based epoxy vitrimer networks were researched; the results displayed that the EIA-HBN-6 network possess the excellent self-healing and chemical recycling capabilities.

Key words: bio-based epoxy vitrimer; dual-dynamic covalent bond; mechanical property; self-healing; chemical recycling

环氧树脂是全球产量最高的热固性树脂,其市场 以每年6.46%的速度增长,预计到2024年将增加到 121.82亿美元^[1]。由于环氧树脂具有较高的尺寸稳定 性、机械强度、电气绝缘性、耐蠕变性和耐化学腐蚀 性,因此广泛应用于建筑、交通、航空航天、汽车、电子 和电气设备等领域^[1-2]。然而,环氧制品在使用中易受 到外界恶劣条件的影响,产生微裂纹和机械损伤、导 致使用寿命下降。此外,传统的热固性环氧树脂拥有 永久性交联的网络结构,不能再加工,会产生大量的 环氧废弃物,从而引发环境问题。2021年法国Leibler 课题组首次合成出基于"缔合型"动态适应环氧网络, 以二元环氧化合物与脂肪族二元及三元羧酸/酸酐为 原料在锌盐催化下加热固化得到,网络中的酯键和羟 基在高温及催化剂作用下发生动态酯交换反应,促使 交联网络重排,赋予网络再加工、可焊接、自修复的能 力^[3]。该网络被命名为"Vitrimer",后来被我国张希院 士翻译为"类玻璃高分子"[4]。由此,基于动态共价键 的环氧类玻璃的制备及其可再加工性能的研究成为 一个重要的研究课题。环氧类玻璃网络中快速的酯 交换速率需要通过引入催化剂、提高反应温度、溶剂 辅助等方法实现。为了更好利用环氧类玻璃,研究者 们开发了基于动态二硫交换[5]、硅氧烷交换[6]和亚胺 交换[7]和硼酸酯交换[8]的非典型环氧类玻璃高分子; 其中基于硼酸酯键环氧类玻璃高分子具有优异的力 学性能、尺寸稳定性、耐化学性、耐溶剂性和耐应力开 裂等优点,同时二氧杂硼烷复分解反应具有较高的热 力学稳定性和动力学可控性,能在室温、无需外加催 化剂条件下进行快速复分解反应^[8-9]。

随着全球石化能源危机的加剧,使用绿色可再生 生物质资源为原料制备环氧类玻璃,不仅能够降低塑 料制品带来的环境污染,而且还能减少材料生产过程 中对不可再生资源的依赖。近年来利用植物油[10]、木 质素[11]、天然橡胶[12]、香草醛[13]、纤维素[14]、丁香酚[15]、 山梨醇[16]、衣康酸[17-18]等可再生资源合成环氧类玻璃 已经被报道。这类环氧类玻璃对延长塑料使用寿命、 减少塑料垃圾、降低塑料对环境的危害以及缓解石化 危机等方面具有重要意义。生物衣康酸具有两个羧 基和一个不饱和双键的结构,因其具有高产量(全球 年产量约8万吨)和多样的化学改性^[19],被美国能源部 认定为最具潜力的12种生物基化学品之一[20]。衣康 酸可用于制备新型聚合物,如衣康酸基环氧树脂^[21-22]、 衣康酸基聚酯^[23]、和衣康酸基聚酰胺^[24]。Ma等报道 的衣康酸基环氧树脂具有优异的热性能和力学性能, 高于商业双酚A型环氧树脂^[22],因此,衣康酸被认为 是制备高性能生物基环氧树脂的理想原料。最近,Yu 等[18]利用氨基酸固化衣康酸环氧单体获得基于动态 可逆氢键的全生物质环氧网络,该网络具有优异的热 稳定性、力学性能和可降解性。Ma等[17]报道了可再 加工的衣康酸基环氧类玻璃/碳纤维复合材料,所得 复合材料具有优异的热稳定性和力学性能,然而该衣 康酸环氧类玻璃基体是基于动态酯交换反应,该复合

材料低温应力松弛差,再加工温度高(190℃)。因此, 本工作利用生物衣康酸环氧单体和含动态硼酸酯键 的三羧酸固化剂交联合成了双重动态硼酸酯键和酯 键的衣康酸基环氧类玻璃网络。探究不同交联剂用 量对衣康酸基环氧类玻璃网络的力学性能、热性能、 松弛行为、热力学性能、自修复能力和再加工性能的 影响。衣康酸基环氧类玻璃网络中同时引入高强动 态酯键和低温响应能力优异的动态硼酸酯键,有利于 网络兼具有低温松弛、自修复、可回收和高的力学性 能,能降低网络自修复和回收所需能耗,拓展生物基 环氧网络应用范围。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

4-羧基苯硼酸,1,2,6-己三醇,纯度97%;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),纯度95%;四丁基溴化铵(TABA),分析纯;衣康酸(IA),纯度>99%;乙酰丙酮锌(Zn(acac)₂),纯度97%;环氧氯丙烷(ECH),分析纯。六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体,分析纯;乙二醇(EG),无水硫酸镁、四氢呋喃、乙酸乙酯,分析纯。

1.2 HB的合成

在室温下,将3.7g(22.3 mmol)4-羧基苯硼酸和 3.0g(22.3 mmol)1,2,6-己三醇溶解于60 ml四氢呋 喃溶液中,完全溶解后加入5.0g硫酸镁,在常温下搅 拌24 h,过滤除去不溶物,旋蒸干燥得到白色固体。最 后,将所得白色固体溶于乙酸乙酯,超声数分钟后过 滤除去不溶物,滤液旋蒸干燥得到 HB 目标 5.5g产 物,反应式如图 1(a)所示。(产率:93%)核磁谱图如 图 1(b)所示,¹H NMR(500 MHz, DMSO- d_6 , TMS): δ 13.08(s,1H),7.82(m,4H);4.61(m,1H);4.43(m, 1H);4.39(m,1H);3.94(t, J=7.5 Hz,1H);3.41(m, 2H);1.47 ppm(m,6H),红外光谱如图 1(c)所示, FTIR(KBr, cm⁻¹):3430_(O-H),2937_(C-H),1689_(C=O), 1510, 1365_(B-O),860 and 707_(C-H, benzene ring)。

1.3 HBN 交联剂的合成

将 2.0 g(7.6 mmol)HB 和 1.3 g(2.6 mmol)HDI 三聚体溶解于 15 mL 四氢呋喃溶液,加入 0.033 g(总 反应物料的 1%(质量分数,下同))DBTDL,加热到 40 ℃反应 5 h。将所得混合物旋蒸干燥得到白色固体。 最后,用乙酸乙酯洗涤、过滤、干燥得到 3.1 g HBN 目 标产物,反应式如图 2(a)所示。(产率:96%)核磁谱图 如图 2(b)所示,¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, TMS):δ 13.05(s,1H);7.88(m,4H);7.03(s,1H); 4.59(m,1H);4.43(m,1H);3.93(m,3H);3.69(s,



图 1 HB的反应式(a)、核磁氢谱(b)和红外光谱(c) Fig. 1 Reaction formula (a),¹H NMR (b) and FT-IR spectra (c) of HB





2H);2.92(s,2H);1.57(m,6H),1.23(m,4H). 红外 光谱如图2(c)所示,FTIR(KBr,cm⁻¹):3328_(N-H), 2937_(C-H),1720_(C=O),1689_(C=O),1540_(N-H),1463_(C-H), 1365_(B-O),860 and 707_(C-H, benzene ring)。

1.4 衣康酸基环氧树脂的制备

通 过 参 照 文 献^[25]方 法 获 得 衣 康 酸 环 氧 树 脂 (EIA)。将 25.0 g IA,178.0 g ECH 和 0.75 g TBAB 倒入装有机械搅拌器、温度计和回流冷凝器的三颈圆 底烧瓶中。在 N_2 气保护下,混合物在室温下搅拌 10 min,然后升温至 105 °C反应 30 min后,将混合物冷却 至 50 °C,再滴加 40.0 g 氢氧化钠水溶液(50% 质量), 反应 3 h后,冷却至室温。所得混合物用去离子水冲 洗 5次,用旋转蒸发仪除去水和未反应的ECH,得到 29.0gEIA(产率:63%)。利用盐酸-丙酮法测定EIA 的环氧值约为0.61mol/100g。核磁谱图如图3(a)所 示,¹HNMR(500MHz,DMSO- d_6 ,TMS): δ 6.40(s, 1H),5.78(s,1H),4.52(m,2H),4.02(m,2H),3.40 (s,2H),3.23(d,J=15.0Hz,2H),2.84(m,4H),2.65 (m,4H).红外光谱如图3(b)所示,FTIR(KBr, cm⁻¹): 2958_(C-H),1725_(C=0),1640_(C=C),1428_(C-H),906_(C=O-C)。

1.5 衣康酸基环氧类玻璃网络的制备

取3gEIA基体和不同量的(*n*_{要基}/*n*_{环氧}=2%,4%, 6%,8%,10%,质量比)固化剂HBN,在140℃下熔融 混合均匀,然后降温至80℃,加入催化剂(总反应物的



图 3 EIA 的核磁氢谱(a)和红外光谱(b) Fig. 3 ¹H NMR (a) and FT-IR spectra (b) of EIA

1%(质量分数))TABA混合均匀后,倒入模具(5mm× 5mm)平铺展开,梯度升温(120℃,2.5h;150℃,2.5h) 固化交联,得到交联产物如图4所示,命名为EIA-HBN-x,其中x代表样品的 $n_{\pm}/n_{\pi \mp}$ 值。



图 4 EIA-HBN-x 网络的制备 Fig. 4 Preparation of the EIA-HBN-x networks

1.6 测试与表征

Thermo Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR),通过KBr压片法,扫描范围为500~4000 cm⁻¹; AVANCE NEO 500 型核磁共振波谱仪,300 Hz,溶剂 为CDCl₃,四甲基硅为内标;DMA Q800 型动态力学热 性能分析仪(DMA),N₂气保护,升温速度:3℃/min, 频率为1 Hz;TG 209 型热重分析仪(TG),N₂气保 护,升温速度:10℃/min,温度范围:35~800℃; UTM4503SLXY型万能拉伸试验机,拉伸速率: 5 mm/min;BA210型光学显微镜。

2 结果与分析

2.1 结构表征

设计合成了具有动态酯键、硼酸酯键和氢键的

EIA-HBN-*x*网络。利用红外光谱对合成的EIA-HBN-*x*网络进行了结构表征,结果如图5所示。图5(a)为EIA,HBN和EIA-HBN-6的红外谱图;在EIA谱图上,1725 cm⁻¹处的峰是酯键上C=O的伸缩振动吸收峰;1640 cm⁻¹处的吸收峰为双键的伸缩振动吸收峰^[25]。HBN谱图上3328和1540 cm⁻¹处分别为N—H的伸缩振动和弯曲振动吸收峰^[26-27];1689 cm⁻¹处为羧基上C=O的伸缩振动吸收峰^[26-27];1689 cm⁻¹处为羧基上C=O的伸缩振动吸收峰^[28];710 cm⁻¹处为亚甲基C—H的弯曲振动吸收峰^[28];710 cm⁻¹处方在苯环上C—H的弯曲振动吸收峰^[28];710 cm⁻¹处方亚甲基LC—H和苯环上C—H的吸收峰。相比于EIA谱图,EIA-HBN-6谱图上908 cm⁻¹处的环氧吸收峰明显降低,而3440,1725 cm⁻¹处的吸收峰明显增强。相比

2024年9月



Fig. 5 FT-IR spectra of EIA, HBN, EIA-HBN-6(a), EIA-HBN-*x*(b) and amplification of FT-IR spectra of different EIA-HBN-*x*(c)-(e)

于HBN曲线,EIA-HBN-6曲线上1689 cm⁻¹处羧基上 C=O的吸收峰也接近消失。以上结果表明EIA上的 环氧与HBN上的羧基发生反应形成了EIA-HBN中 的酯键和羟基。因此,以上结果表明成功获得了EIA-HBN网络结构。

不同交联剂含量的 EIA-HBN-*x* 网络的红外谱如 图 5(b)所示。对所有谱图上 3440,1540,710 cm⁻¹处 的—OH,N—H和苯环上 C—H吸收峰进行了归一化 处理,如图 5(c)~(e)。随着 HBN 交联剂含量的增加, 谱图上 N—H 和苯环上 C—H 的吸收强度随之增加, 说明网络中氨基甲酸酯和苯环结构增多。随着 HBN 交联剂的含量增加,—OH 的吸收强度逐渐增强,说明 网络中羟基数量逐渐增多;同时吸收峰逐渐变宽且从 3446红移到3434 cm⁻¹,说明有更多的羟基形成氢键 (C=O-OH)^[29]。

2.2 力学性能

图 6(a)为不同衣康酸基环氧网络的应力-应变曲 线;图 6(b)为相应的力学性能柱状图。聚合物网络的 力学性能往往受其网络的交联密度和链段刚性所影 响^[30]。随着 HBN 交联剂含量的增加,EIA-HBN-x环 氧类玻璃网络的拉伸强度(12.3→48.9 MPa)和杨氏 模量(210.4→500.6 MPa)逐渐提高,断裂伸长率 (21.9→11.5%)逐渐降低,由于网络交联度增加 (1.87→2.00 mol/cm³)引起网络变硬所致,网络的交 联度见表1。EIA-HBN-10 网络具有最高的力学性能 (拉伸强度为48.9 MPa,杨氏模量为458.2 MPa,断裂





表1 不同 EIA-HBN-x 网络的热性能和力学性能

 Table 1
 Thermal and mechanical properties of different EIA-HBN-x networks

			* *					
Sample	Tensile strength/	Elongation at	Young's modulus/	$T_{\rm 5d}/{}^\circ\!{\rm C}$	Residual mass at $T_{z_1}/^{\circ}$	$T_{\rm g}/^{\circ}\!$	<i>E</i> ′/MPa	$V_{\rm e}/({\rm mol}\cdot{ m cm}^{-3})$
	MPa	break/%	MPa		800 ℃/%			
EIA-HBN-2	12.3±1.4	21.9 ± 1.2	210.4 ± 20.2	312	16.6	56	17.0	1.87×10^{-3}
EIA-HBN-4	21.7 ± 2.9	17.8 ± 1.0	279.7 ± 15.6	330	16.7	63	18.2	1.93×10^{-3}
EIA-HBN-6	40.8±1.2	14.7 ± 1.0	287.4±18.8	331	17.2	66	18.4	1.94×10^{-3}
EIA-HBN-8	43.8±2.7	13.6 ± 0.8	337.5 ± 20.3	333	18.4	70	18.8	1.97×10^{-3}
EIA-HBN-10	48.9±1.0	11.5 ± 0.9	500.6 ± 20.8	334	19.9	76	19.4	2.00×10^{-3}

伸长率为11.5%),这是由于EIA-HBN-10网络拥有 最高的交联度。

2.3 热性能

图 7(a),(b)为不同 EIA-HBN 环氧类玻璃网络的 热失重 TGA 和分解速率 DTG 曲线。热稳定性因素 总结见表1中,其中热稳定因素包括:初始分解温度 (失重 5%的温度 T_{5d})和 800 ℃时的残余质量分数。探 究不同 HBN 交联剂含量对 EIA-HBN-*x* 环氧类玻璃 网络的热稳定性的影响。由图 7(b)可知,不同 HBN 含量的 EIA-HBN-*x* 环氧类玻璃网络的 TGA 和 DTG 曲线差异不大,所有的 EIA-HBN 环氧类玻璃网络均 在 388 ℃附近表现出一个主要的失重峰,可能是由于 C—C单键的断裂所引起的^[11],说明所得的 EIA-HBN 环氧类玻璃网络具有高的热稳定性,且网络结构比较 均一。在 492 ℃附近,DTG 曲线有一个小的失重峰, 可能由于羰基分解导致^[11]。网络中 HBN 的含量对 EIA-HBN-*x* 环氧类玻璃网络的热稳定性影响不大。 随着 HBN 的添加量从 2% 增加到 10%,EIA-HBN-*x* 环氧类玻璃网络的 T_{5d} 和 800 ℃的残碳量分别从 312 ℃ 增加到 334 ℃,16.6% 增加到 19.9%,如表 1,可能是 因为随着交联度增加(1.87×10⁻³→2.0×10⁻³ mol/ cm³)网络内部相互作用增强所引起的热稳定增强。



图 7 EIA-HBN-x 网络热失重(a)和分解速率曲线(b) Fig. 7 TGA(a) and DTG(b) curves of the EIA-HBN-x networks

2.4 动态热力学性能

图 8 为不同 EIA-HBN-*x* 环氧类玻璃网络的动态 热力学性能,随着温度从 35 ℃升高到 140 ℃,所有 EIA-HBN 环氧类玻璃网络具有典型类玻璃网络的储 能模量 ws温度曲线^[8,31],如图 8(a)所示,在低温下存在 较高的储能模量,而高温时储能模量逐渐降低,发生 玻璃态到橡胶态的转变,证明成功合成了衣康酸基类 玻璃网络。相同温度下,随着 HBN 含量增加,EIA-HBN 环氧类玻璃网络的模量也随着增加,是因为 HBN 含量增加使得 EIA-HBN 环氧类玻璃网络的交 联度和刚性增加所致。另一方面,在图 8(b)中,tan∂ 曲线上由于玻璃化转变引起的 α-松弛吸收峰的峰值 对应的温度为网络的 T_{s} ,所有 tan∂ 曲线呈现一个明显 的吸收峰,表明网络只有一个 T_g ,没有明显相分离^[31]。随着 HBN含量的增加,衣康酸基类玻璃网络的 T_g 从 56 ℃增加到76 ℃。最后,通过式(1)可计算出衣康酸 基类玻璃网络的交联密度(V_e ,mol/cm³)^[32]。

$$V_{\rm e} = E' / (3 {\rm RT})$$
 (1)

式中: R 和 T 分别为气体常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)和绝对温度; <math>E'为橡胶平台模量,可通过图8(a)曲线上 T_{g} +40 ℃时的储能模量(MPa)获得。表1列出了不同 EIA-HBN-*x*环氧类玻璃网络的交联度,随着交联剂 HBN含量的增加,衣康酸基类玻璃网络的交联度呈现 增加的趋势(1.87×10⁻³→2.0×10⁻³ mol/cm³)。

图 9 为不同 EIA-HBN-x 环氧类玻璃网络在 165 ℃下的应力松弛测试结果。由图中可知,随着交







图 9 EIA-HEIN-*x* 网络的归一化松弛候里曲线 Fig. 9 Normalized relaxation modulus curves of EIA-HBN-*x*

联剂 HBN 的添加量从 2% 增加到 6%, EIA-HBN 环氧 类玻璃网络的松弛时间从 250 s降低到 105 s,这是因 为交联剂含量增加,网络内部的动态酯键和硼酸酯键 也会随之增加,在相同温度下,网络内部较多的动态 共价键能可以更容易对外部应力发生松弛,使松弛加 快。但当交联剂 HBN 的添加量从 6% 增加到 10% 时, EIA-HBN 环氧类玻璃网络的松弛时间从 105 s增加到 137 s,可能因为交联剂含量增加,网络的交联度和刚 性进一步增加,导致网络交联密度过大,链段过硬,阻 碍了内部的动态酯键和硼酸酯键的交换速率,因此在 相同温度下,松弛变慢^[33]。所有 EIA-HBN 环氧类玻 璃网络都能够将外部应力松弛到1/e,说明所得EIA-HBN网络为类玻璃高分子。

图 10(a)为不同温度下(110,120,130,140,150, 160 ℃),EIA-HBN-6 网络的应力松弛测试结果。随 松弛时间延长,EIA-HBN-6 网络表现出类玻璃网络 的松弛特性,松弛模量持续下降。当温度从110 ℃升 高到160 ℃,网络松弛时间加快,且温度高于120 ℃,网 络松弛时间明显加快。弛豫时间τ定义为松弛模量降 至 1/e 所需的时间^[34-35]。在不同温度下,EIA-HBN-6 网络的τ分别为527,364,245,203,169,142 s。在受热 时,EIA-HBN 网络表现为应力松弛,是由于动态硼酸 酯键和酯键的键交换反应所引起^[36];当温度升高时, 网络链段的动态键交换速率加快,促使网络快速重 排,所施加的应力就可以在较短时间内得以释放,导 致应力松弛加快。且松弛时间表现出类Arrhenius温 度依赖性,遵循Arrhenius公式^[37]。

$$\tau = \ln \tau_0 + E_a / (RT) \tag{2}$$

式中:R 和 T 分别为摩尔气体常数和绝对温度; E_a为活 $化能, J·mol⁻¹; <math>\tau$ 为弛豫时间; τ_0 为无限温度下的特征 弛豫时间。利用应力松弛实验数据, 通过 ln τ 与 T^{-1} 的 Arrhenius关系得到线性拟合曲线如图 10(b)所示, 拟 合优度 R^2 高达 0.97, 根据拟合曲线的斜率获得网络交

ln-



图 10 EIA-HBN-6 网络的归一化松弛模量曲线(a)以及 lnr 与 T⁻¹的阿伦尼乌斯分析(b) Fig. 10 Normalized relaxation modulus curves of EIA-HBN-6(a) and Arrhenius analysis of lnr versus T⁻¹(b)

换反应活化能 E_a =34.9 kJ·mol⁻¹,相较于报道的衣康 酸基类玻璃网络^[17],EIA-HBN-6 网络拥有较低的 E_a , 表明EIA-HBN-6 网络可在中等温度下进行快速交换。

拓扑转变温度(T_v)是类玻璃网络的一个重要特征 温度,定义为当黏度为10¹² Pa·s时的温度^[38-40]。在 T_v 以上,动态键能够高效交换,类玻璃网络开始变软;而 在 T_v 以下,动态键交换反应无法有效进行,网络中的 动态交换反应处于冻结状态。通过外推应力松弛的 Arrhenius 拟合线可获得 EIA-HBN-6 网络的 T_v = -22℃。其中弛豫时间(τ =1.6×10⁵ s)可以由麦克斯 韦公式计算获得^[41]:

$$\eta = 1/3(E' \cdot \tau) \tag{3}$$

式中: E'为橡胶平台模量, MPa; η 为 T_v 时的黏度, 10¹² Pa·s。仅当温度高于 T_v 和 T_g 时,交换反应才能有 效发生。EIA-HBN-6网络较低的 T_v 值,说明网络内 部的动态硼酸酯键和酯键的交换反应可以在温和条 件下有效快速进行。因此,有可能实现低温下的自修 复和再加工。

2.5 自修复性能

EIA-HBN 环氧网络内部存在动态酯键和硼酸酯 键,因此网络材料可以进行自修复,自修复前后的光 学显微镜图如图 11所示。首先,用锋利的刀片分别在 EIA-HBN-2, EIA-HBN-4, EIA-HBN-6, EIA-HBN-8,EIA-HBN-10样品上划出一道划痕,然后将带有划 痕的样品置于 150 ℃的烘箱中进行热修复,并分别在 自修复0,30,60 min 时取出观察。从图中可知,未修 复前 EIA-HBN-2, EIA-HBN-4, EIA-HBN-6, EIA-HBN-8, EIA-HBN-10样品表面的划痕尺寸分别是 9.54,8.17,8.04,8.75,8.56 μ m(图 11(a-1)~(e-1))。 修复 30 min 后,EIA-HBN-2,EIA-HBN-4,EIA-HBN-8,EIA-HBN-10样品的表面划痕尺寸分别减小 到 3.27,1.75,0,0.45,3.10 μ m,且EIA-HBN-6的划 痕已经基本完全修复好(图 11(b-2)~(e-2))。热修复 60 min 后,EIA-HBN-2,EIA-HBN-4,EIA-HBN-10



图 11 在 150 ℃时 EIA-HBN-x 自修复前后的光学显微镜图像

(a)EIA-HBN-2;(b)EIA-HBN-4;(c)EIA-HBN-6;(d)EIA-HBN-8;(e)EIA-HBN-10;(1)0 min;(2)30 min;(3)60 min Fig. 11 Optical microscopic images of the EIA-HBN-*x* before and after self-healing at 150 ℃

(a)EIA-HBN-2;(b)EIA-HBN-4;(c)EIA-HBN-6;(d)EIA-HBN-8;(e)EIA-HBN-10;(1)0 min;(2)30 min;(3)60 min

样品的表面划痕尺寸分别再次减小到3.02,1.54,0, 0,1.50 μm,且EIA-HBN-8的划痕也已经基本完全修 复(图11(a-3)~(e-3))。在高温刺激下,网络内部硼 酸酯键和酯键进行动态交换反应,促使网络拓扑结构 重排,使划痕得到修复,动态交换反应如图12所示。 因此,EIA-HBN-6和EIA-HBN-8样品的自修复能力 较强,修复后的表面只留下一条模糊的痕迹。EIA-HBN-10的自修复能力较差,热修复60 min后,划痕的 恢复效率为有82.5%,可能因为EIA-HBN-10 的 HBN含量最多,网络的交联度和刚性最强,链段运动 能力受到限制,阻碍了内部的动态酯键和硼酸酯键的 交换速率,网络划痕愈合较难实现,导致修复效率降低^[33]。EIA-HBN-4和EIA-HBN-2的自修复能力最 差,热修复60min后,表面划痕恢复效率分别为 81.2%和68.3%,可能是因为网络中动态共价键的数 量较少,没有充足的动态共价键来进行交换反应,网 络拓扑结构不能充分发生重排,导致较低的自修复能 力,与应力松弛结果相吻合。同时,随着修复时间从 30min延长到60min,所有EIA-HBN网络的自修复 效率都随之增加,与文献报道一致^[42-43]。



图 12 硼酸酯键和酯键的交换反应示意图 Fig. 12 Schematic diagram of exchange reactions of boronic ester bond and ester bond

此外,为了定性研究划痕自修复能力,对表面划 痕修复60min后的样品进行了拉伸测试,获得应力-应 变曲线如图13所示,其中,相比于划痕修复前的EIA-HBN-6样品的力学性能,修复后的样品的力学性能有 所降低。EIA-HBN-6(图13(c))网络的拉伸强度、断 裂伸长率和杨氏模量的恢复率最高,分别为93.9%, 95.9%,97.6%。EIA-HBN-8(图13(d))的力学性能 修复率次之,拉伸强度、断裂伸长率和杨氏模量恢复 率分别是88.8%,91.2%和95.1%。EIA-HBN-2(图 13(a))、EIA-HBN-4(图13(b))和EIA-HBN-13(图 13(e))的力学性能恢复率较低,其拉伸强度、断裂伸长 率和杨氏模量恢复率分别是64.2%,69.4%,42.9%; 74.7%,79.8%,75.0%;75.9%,89.6%,68.7%。划 痕修复后样品的力学性能有所下降,但仍然能保持较 高的力学性能。

2.6 化学回收能力

同时还研究了所有 EIA-HBN-x 样品化学回收能力,图14(a)展示了化学回收过程,先将 EIA-HBN 样品剪碎,加入 EG 溶剂和 Zn(acac)₂(样品质量的5%),

然后在140℃下降解18h,得到黄色澄清降解液,再除 去溶剂,最后在160℃烘箱中加热重新固化12/18h, 得到化学回收后的深色样条,并对所得样条进行了 红外表征和拉伸测试,红外谱图和应力-应变曲线 如图14(b)和图15所示。与原始样品红外谱图中的特 征吸收峰相比(3440_(0-H), 1725_(C=0), 1463_(C-H)), 化学 回收后的样品具有相同的特征吸收峰,说明化学回收 后样品的网络结构与原始样品保持基本一致。由 图 15 可知,相比于原始样品的力学性能,固化 18 h后 化学回收样品的断裂伸长率得到明显提高,恢复率在 115%到363%之间:化学回收样品的拉伸强度恢复率 在 78.9%~103% 之间;而化学回收样品的杨氏模量 恢复率较低(22.1%~45.7%)。相比于Xu等^[31]报道 的化学回收桐油基环氧类玻璃,化学回收的 EIA-HBN-6网络具有更高的力学性能修复率(拉伸强度恢 复率为91.9%,断裂伸长率恢复率达到363.0%)。因 此,EIA-HBN网络化学回收后的样条具有较高的力 学性能,表明EIA-HBN网络具有良好的化学回收 能力。



Fig. 14 Optical image of chemical recycling (a) and FTIR spectra of original and recycled EIA-HBN(b)

2.7 焊接性能

此外,选择自修复和化学回收能力强的EIA-HBN-6进行了焊接测试;在150℃下将两条切断的样 条分别焊接2,4,6,8h,获得了焊接接口良好的样品, 重叠面积为10.0mm×4.5mm,如图16(a)所示,然后 对焊接后的样条进行拉伸测试,拉伸断裂后焊接部分 未脱落,断裂处在焊接端口,应力-应变曲线如图16(b) 所示。随着焊接时间的延长(2→8h),焊接后的样条 的力学性能逐渐增强,拉伸强度从11.5 MPa增长到 33.7 MPa,断裂伸长率从5.5%增长到11.1%,杨氏





模量从 211.0 MPa增长到 304.7 MPa。相比于原始样 品的力学性能,焊接样品的拉伸强度,断裂伸长率和 杨氏模量均有所降低。与文献报道的网络相比^[9], EIA-HBN-6焊接 8 h后的力学性能仍然维持在较高 的水平(拉伸强度为 33.7 MPa,断裂伸长率为 11.1%, 杨氏模量为 304.7 MPa),焊接后的样条力学性能恢复 率为 82.6%,由此说明 EIA-HBN-6 拥有良好的焊接 性能。

3 结论

(1)以生物衣康酸衍生物为环氧单体,含硼酸酯 键的三羧酸交联剂,通过环氧-羧酸酯化反应固化,成 功制备基于双重动态共价键(硼酸酯键和酯键)的衣 康酸基环氧类玻璃网络。

(2)衣康酸基环氧类玻璃网络具有高的热稳定性
(初始分解温度:≈330℃)和力学性能(拉伸强度:
48.9 MPa,杨氏模量:458.2 MPa,断裂伸长率:11.5%),
同时网络具有较低的活化能(34.9 kJ·mol⁻¹)和 T_v
(-22 ℃)。

(3)在较温和条件下,双重动态共价键的衣康酸 基环氧类玻璃网络表现出优异的自修复、再加工和焊 接性能。在150℃下修复1h,EIA-HBN-6网络上的 划痕能够完全愈合;化学回收的样品具有高的力学性 能恢复率;焊接后的样条力学性能恢复率为82.6%。

参考文献

- MEMON H, WEI Y, ZHU C. Recyclable and reformable epoxy resins based on dynamic covalent bonds-present, past, and future [J]. Polymer Testing, 2022, 105: 107420.
- [2] HU Q, MEMON H, QIU Y, et al. A comprehensive study on the mechanical properties of different 3D woven carbon fiber-epoxy composites[J]. Materials, 2020, 13(12): 2765.
- [3] JIN F L, LI X, PARK S J. Synthesis and application of epoxy resins: a review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29: 1-11.
- [4] 张希.可多次塑型、易修复及耐低温的三维动态高分子结构
 [J].高分子学报,2016(6):685-687.
 ZHANG X. Reconfigurable, Easy repairable and low-temperature resistant dynamic 3D polymer structures [J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(6):685-687.
- [5] LI Z J, ZHONG J, LIU M C, et al. Investigation on self-healing property of epoxy resins based on disulfide dynamic links[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38(9): 932-940.
- [6] LIU Q, JIANG L, ZHAO Y, et al. Reprocessable and shape memory thermosetting epoxy resins based on silyl ether equilibration[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220(13): 1900149.
- [7] MO R, SONG L, HU J, et al. An acid-degradable biobased epoxy-imine adaptable network polymer for the fabrication of responsive structural color film [J]. Polymer Chemistry, 2020, 11 (5): 974-981.
- [8] CHEN Y, TANG Z H, LIU Y J, et al. Mechanically robust, self-healable, and reprocessable elastomers enabled by dynamic dual cross-links[J]. Macromolecules, 2019, 52(10): 3805-3812.
- [9] ZENG Y N, LIU S X, XU X M, et al. Fabrication and curing properties of o-cresol formaldehyde epoxy resin with reversible cross-links by dynamic boronic ester bonds [J]. Polymer, 2020, 211: 123116.
- [10] DING X M, CHEN L, GUO D M, et al. Controlling crosslinking networks with different imidazole accelerators toward highperformance epoxidized soybean oil-based thermosets [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(8): 3267-3277.
- [11] XUE B, TANG R, XUE D, et al. Sustainable alternative for bisphenol a epoxy resin high-performance and recyclable ligninbased epoxy vitrimers[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 168: 113583.
- [12] SALAEH S, DAS A, WIENER S, et al. Vitrimer-like material based on a biorenewable elastomer crosslinked with a dimeric fatty acid[J]. European Polymer Journal, 2021, 151: 110452.
- [13] LIU X, ZHANG E, FENG Z, et al. Degradable bio-based epoxy vitrimers based on imine chemistry and their application in recyclable carbon fiber composites [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(28): 15733-15751.
- [14] LI C, JU B, ZHANG S. Construction of a new green vitrimer material: introducing dynamic covalent bond into carboxymethyl cellulose[J]. Cellulose, 2021, 28(5): 2879-2888.
- [15] LI W, XIAO L, WANG Y, et al. Self-healing siliconcontaining eugenol-based epoxy resin based on disulfide bond ex-

change: Synthesis and structure-property relationships[J]. Polymer, 2021, 229: 123967.

- [16] MA Z, WANG Y, ZHU J, et al. Bio-based epoxy vitrimers: reprocessibility, controllable shape memory, and degradability
 [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(10): 1790-1799.
- [17] LIU Y, WANG B, MA S, et al. Catalyst-free malleable, degradable, bio-based epoxy thermosets and its application in recyclable carbon fiber composites [J]. Composites Part B: 2021, 211: 108654.
- [18] YU Z, MA S, TANG Z, et al. Amino acids as latent curing agents and their application in fully bio-based epoxy resins [J]. Green Chemistry, 2021, 23(17): 6566-6575.
- [19] OKABE M, LIES D, KANAMASA S, et al. Biotechnological production of itaconic acid and its biosynthesis in Aspergillus terreus [J]. Applied Microbiology Biotechnology, 2009, 84 (4) : 597-606.
- [20] WERPY T, PETERSEN G, ADEN A. Top value added chemicals from biomass. Volume 1—results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas[R]. Washington: U.S. Department of Energy, 2004: 1-76.
- [21] MA S, LIU X, JIANG Y, et al. Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers[J]. Green Chemistry., 2013, 15(1): 245-254.
- [22] MA S, LIU X, FAN L, et al. Synthesis and properties of a biobased epoxy resin with high epoxy value and low viscosity [J]. Chemsuschem, 2014, 7(2): 555-562.
- [23] FARMER T J, CASTLE R L, CLARK J H, et al. Synthesis of unsaturated polyester resins from various bio-derived platform molecules [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(7): 14912-14932.
- [24] AlI M A, TATEYAMA S, OKA Y, et al. Syntheses of highperformance biopolyamides derived from itaconic acid and their environmental corrosion [J]. Macromolecules, 2013, 46 (10) : 3719-3725.
- [25] CHEN Y, TANG Z H, ZHANG X H, et al. Covalently crosslinked elastomers with self-healing and malleable abilities enabled by boronic ester bonds[J]. ACS Applied Materials &. Interfaces, 2018, 10(28): 24224-24231.
- [26] WU D D, TAN Y, CAO Z W, et al. Preparation and characterization of maltodextrin-based polyurethane [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 194: 236-244.
- [27] 张泽平,莫伟杰,容敏智,等.含光可逆C--C键自修复聚氨酯的制备和性能[J].高分子材料科学与工程,2021,37(1): 37-42.
 ZHANG Z P, MO W J, RONG M Z, et al. Preparation and

characterization of self-healing polyurethane containing photoreversible C—C bond[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37(1): 37-42.

[28] ZHOU Z, CHEN S, LI W, et al. Mechanically stable dynamic urea bond - based crosslinked polymer blend with tunable self healable and physical properties [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 306(1): 2000527.

- [29] ZENG Y, LI J, LIU S, et al. Rosin-based epoxy vitrimers with dynamic boronic ester bonds[J]. Polymers, 2021, 13(19): 3386.
- [30] WANG S, MA S, LI Q, et al. Robust, fire-safe, monomerrecovery, highly malleable thermosets from renewable bioresources[J]. Macromolecules, 2018, 51(20): 8001-8012.
- [31] XU Y, FU P, DAI S, et al. Catalyst-free self-healing fully biobased vitrimers derived from tung oil: strong mechanical properties, shape memory, and recyclability [J]. Industrial Crops & Products, 2021, 171: 113978.
- [32] ZHOU Z, SU X, LIY J, et al. Synthesis of vanillin-based polyimine vitrimers with excellent reprocessability, fast chemical degradability, and adhesion [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(12): 5716-5725.
- [33] ZHAO S, ABU-OMAR M M. Catechol-mediated glycidylation toward epoxy vitrimers/polymers with tunable properties [J]. Macromolecules, 2019, 52(10): 3646-3654.
- [34] BRUTMAN J P, DELGADO P A, HILLMYER M A. Polylactide vitrimers[J]. ACS Macro Letters, 2014, 3(7): 607-610.
- [35] CAPELOT M, UNTERLASS M M, TOURNILHAC F, et al. Catalytic control of the vitrimer glass transition [J]. ACS Macro Letters, 2012, 1(7): 789-792.
- [36] BREUILLAC A, KASSALIAS A, NICOLAY R. Polybutadiene vitrimers based on dioxaborolane chemistry and dual networks with static and dynamic cross-links[J]. Macromolecules, 2019, 52(18): 7102-7113.
- [37] SU X, ZHOU Z, LIU J, et al. A recyclable vanillin-based epoxy resin with high-performance that can compete with DGEBA[J]. European Polymer Journal, 2020, 140: 110053.
- [38] KRISHNAKUMAR B, SANKA R, BINDER W H, et al. Vit-

rimers: associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123820.

- [39] VAN N J, NICOLAY R. Vitrimers: permanently crosslinked polymers with dynamic network topology[J]. Progress Polymer Science, 2020, 104: 101233.
- [40] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks [J]. Science, 2011, 334: 965-968.
- [41] ZHANG L, ROWAN S J. Effect of sterics and degree of crosslinking on the mechanical properties of dynamic poly (alkylureaurethane) networks[J]. Macromolecules, 2017, 50(13): 5051-5060.
- [42] LI P, LAN B, ZHANG X, et al. Facile *in situ* construction of a covalent adaptable network polyester vitrimer with advanced performance in repairability, foamability and recyclability[J]. Green Chemistry, 2022, 24(14): 5490-5501.
- [43] ADJAOUD A, TREJO-MACHIN A, PUCHOT L, et al. Polybenzoxazines: a sustainable platform for the design of fast responsive and catalyst-free vitrimers based on trans-esterification exchanges[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(22): 3276-3289.

基金项目:广西自然科学基金(2018GXNSFBA281121)

收稿日期:2022-10-10;修订日期:2024-03-28

通讯作者:曾艳宁(1986—),女,教授,博士,主要从事类玻璃高分子合成性能研究,联系地址:广西桂林市建干路12号桂林理工大学材料科学与工程学院(541004),E-mail: ynzeng@glut.edu.cn

(本文责编:张宝玲)

北京航空材料研究院股份有限公司 BAIMTEC MATERIAL CO.,LTD.



-代装备

代材料

北京航空材料研究院股份有限公司(简称:航材股份;股票代码:688563)由中国航发北京航空材料研究 院控股,是中国航空发动机集团有限公司下属航空新材料综合性上市公司。公司位于中关村高新技术园区,是 一家主要从事航空、航天用部件及材料研发、生产和销售的高新技术企业,公司首批入选国资委"科改示范行 动",通过AS9100宇航质量体系认证。

公司业务面向钛合金精密铸造、橡胶与密封材料、飞机座舱透明件和高温合金母合金等领域。掌握钛合金 薄壁复杂结构件精密铸造技术,承担国际知名民用航空发动机钛合金机匣以及国内大部分航空发动机用钛合金 机匣等构件的研制生产;掌握橡胶密封型材、弹性元件核心技术,并进行氟醚橡胶、全氟橡胶、改性聚硫低密度 密封剂、防火密封剂、导电密封剂、高强度高硬度密封剂的批生产;掌握大曲率复杂外形有机玻璃透明件的结 构、外形、电磁屏蔽等功能的设计制造技术和超轻薄型无机风挡玻璃成型技术,并可批量生产。拥有完整的铸 造、粉末高温合金母合金制备技术体系,生产的高温合金母合金产品批量用于在役、在研的航空发动机高/低压 工作叶片、导向叶片、结构件、涡轮盘等多种关键件、重要件。

公司始终面向航空航天新材料市场需求,持续推进自主创新,逐年加大研发投入,多年来形成一批高质量 成果,在多个领域完成从无到有、从有到优的跨越,有力支撑航空、航天新材料研制。"一代材料、一代装备", 公司紧密聚焦国内飞机、直升机、航空发动机领域,深度融入国际宇航产业链,成为中国航发、航空工业和赛 峰、GE航空、罗罗、空客等国际知名民用航空制造企业的重要供应商。

航空飞机领域	中国商飞 の AIRBUS 中国航空工业集团公司 AVIATION INDUSTRY CORPORATION OF CHINA
航空发动机领域	 ・中国航空发动机集团 ・ ・ ・
航天领域	
其他领域	・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

Q

股票代码: 688563

《材料工程》编辑委员会

名 誉 主	任	陈祥宝					
主	任	杨晖					
副 主	任	李园春	陈 刚	吴文生			
顾问委	员	(以姓氏笔	画为序)				
		才鸿年	王玉忠	尹泽勇	邢丽英	向 巧	刘大响
		刘正东	刘忠范	孙晋良	杜善义	李 卫	冷劲松
		张平祥	张立同	张联盟	陈 光	周 廉	单忠德
		赵振业	黄伯云	韩杰才	潘复生	薛其坤	魏炳波
委	员	(以姓氏笔	画为序)				
		马朝利	卢一平	朱怡超	刘兴江	刘雪峰	李 红
		李 垚	李海涛	张少平	张代军	张国庆	张宝艳
		张政军	张新全	陈张伟	郑玉峰	赵志国	祝世哲
		姚俊臣	骆宇时	徐友良	徐樑华	郭广平	黄 旭
		黄清江	曹文斌	梁秀兵	董世运	熊华平	
主	编	戴圣龙					
副 主	编	李兴无	陆 峰				
执行副主	编	王俊丽	赵 淼				
编辑部成	员	解 宏	寇凤梅	王 晶	齐书涵	高 磊	徐永祥
		辛玉婷	张宝玲	齐 新			

材料工程

(月刊) (1956年创刊) 2024年9月 第52卷 第9期

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING

(Monthly)	(Since 1956)
Vol. 52 No. 9	September 2024

主	管	中国航空发动机集团有限公司	Competent Authority: Aero Engine Corporation of
主	办	中国航发北京航空材料研究院	China
编辑出	出版	《材料工程》编辑部	Sponsor: AECC Beijing Institute of Aeronautical
主	编	戴圣龙	Materials
发	行	《材料工程》编辑部	Editor & Publisher: Journal of Materials Engineering
łłh	ΗĿ	北古 81 信箱 44 分箱(100095)	Editor-in-Chief:DAI Shenglong
<u>ь</u>	<u>л</u>		Address: P. O. Box 81-44, Beijing 100095, China
电	诂	010 - 62496276	Tel:+8610-62496276
传	真	010 - 62496289	Fax:+8610-62496289
电子信	言箱	matereng@biam. ac. cn	E-mail:matereng@biam.ac.cn
XX	址	http://jme. biam. ac. cn	Website: http://jme. biam. ac. cn
印	刷	北京科信印刷有限公司	Printery: Beijing Kexin Printing Co., Ltd.