

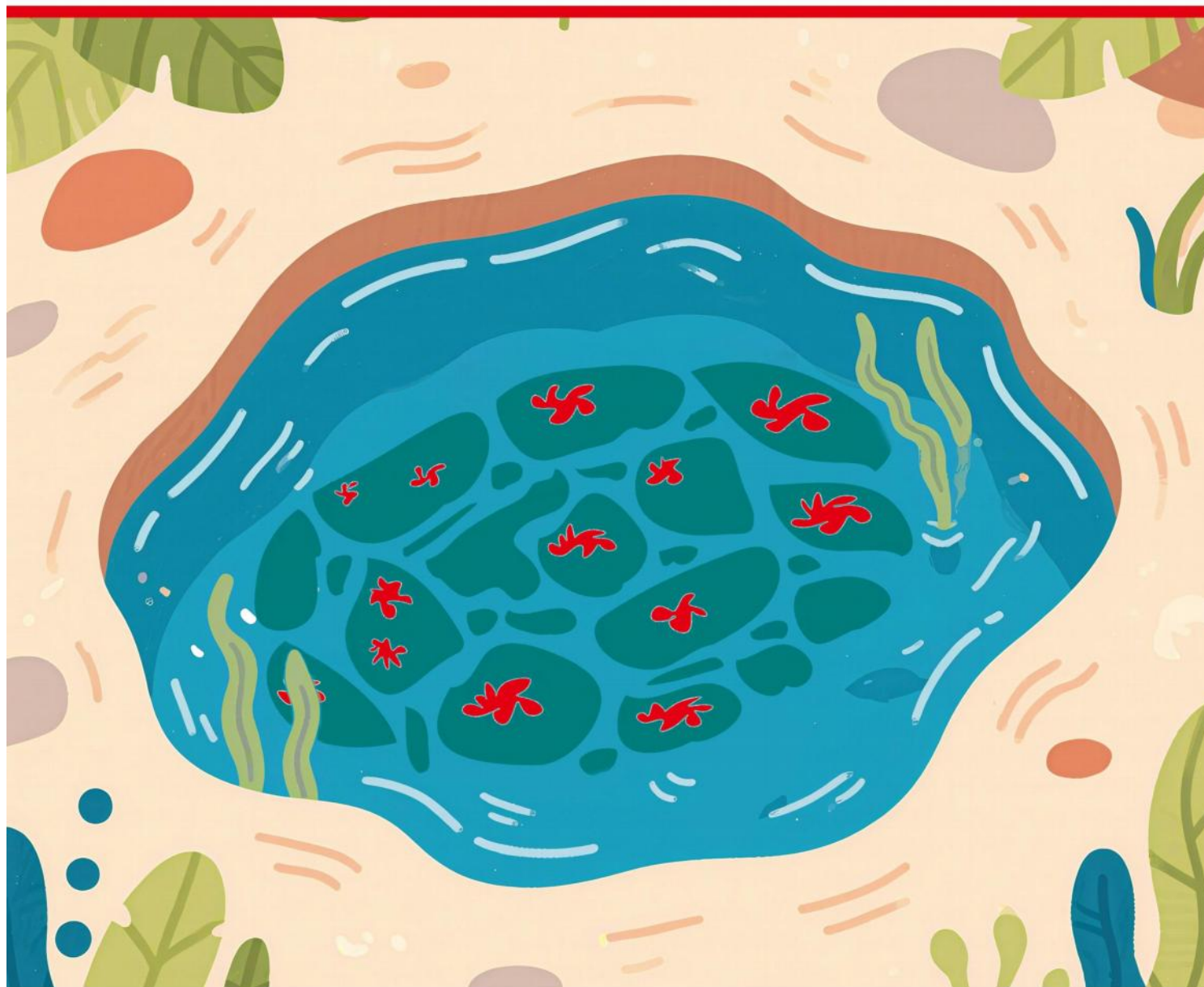
1956年创刊 ESCI, EI 收录期刊 CSCD, 中文核心期刊 ISSN 1001-4381 CODEN CAGOEW

材料工程

5 2025

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING

第53卷 | Vol.53



ISSN 1001-4381



中国航发北京航空材料研究院 主办
AECC BEIJING INSTITUTE OF AERONAUTICAL MATERIALS

黄健康，博士，兰州理工大学教授，博士生导师。长期从事电弧熔丝增材制造相关技术研究。现任有色金属学会增材专委会委员，中国机械工程学会高级会员，机械工程学会焊接分会机器人与自动化专委会、堆焊专委会委员。入选江苏省科技副总人才计划，江苏泰州市“凤城英才”双创人才计划。主持国家自然科学基金项目3项，军工项目3项，企业委托项目20余项；作为主要执行人参与了973重大专项前期、国家自然科学基金、企业技术开发等项目共30余项。近年来在国内外期刊发表论文300余篇，以第一或通讯作者在高质量SCI期刊发表论文100余篇，申请国家专利30余项，出版专著1部、教材2部。



“熔丝增材制造”专栏序言

随着我国工业制造领域的持续自主创新与高端技术突破，轻量化、智能化与绿色制造已成为先进制造业的发展主流。然而，当前传统高端装备制造领域面临材料成本高、制造周期长、零部件结构复杂及材料利用率低等挑战；因此，以增材技术为代表的先进制造技术成为我国制造业创新驱动发展的动力，特别是金属加工行业，增材制造发展出铺粉与熔丝两条主要技术路线。

对于熔丝增材制造技术，由于其高效成型能力、超大尺寸的打印能力、较好的材料适用性等诸多优势，已成为增材制造领域新的增长点，并发展出电弧熔丝增材、激光熔丝增材以及丝材的搅拌摩擦增材技术。其中，电弧熔丝增材制造（WAAM）技术以高材料利用率、高效制造能力及低成本等优势，实现了复杂结构件的高效制造，进一步缩短研发周期，提升装备的定制化生产能力和快速响应能力。而基于丝材连续进给的搅拌摩擦增材制造（W-FSAM）技术，有效克服了固态增材制造大型结构过程中不连续送料和黏结缺陷的问题，可制备变径结构、半球体及法兰环等近净成形、全致密化的无支撑复杂构件。这些熔丝增材制造技术正逐步成为高端装备制造领域不可或缺的关键支撑，不仅为推动高端制造业关键零部件的本土化供应提供有力保障，而且在提升国家战略安全与核心竞争力方面发挥着重要作用。

本期“熔丝增材制造”专栏涵盖哈尔滨工业大学、北京工业大学等科研院所的8篇论文，从各个研究方向阐述了熔丝增材制造的发展现状与趋势，希望本专栏能够增进专家学者对熔丝增材制造的了解，推动产业界对相关领域的发展。最后，对参与本次专栏投稿和审稿的所有专家学者表示衷心的感谢！同时由衷感谢《材料工程》编辑尤其是本专栏相关的策划编辑为此付出的辛劳和心血！

兰州理工大学

黄健康

目次

熔丝增材制造专栏

激光熔丝定向能量沉积增材制造技术研究现状与发展趋势

袁宇成, 宋 军, 罗加杰, 李祥如, 宋 波, 史玉升 (1)

多电极电弧焊接与增材制造技术的现状与未来趋势 胡青松, 闫朝阳, 蒋 凡, 陈树君 (17)

电弧增材制造残余应力与变形调控研究进展 李 璇, 陈 勇, 陈 辉, 熊 俊 (35)

基于多丝电弧增材制造研究现状 孟美情, 韩 俭, 朱瀚钊, 梁哲滔, 蔡养川, 张 欣, 田银宝 (46)

直接时效对电弧增材制造 18Ni350 马氏体时效钢组织和性能的影响

段梦伟, 柏关顺, 郭 顺, 王 浩, 章晓勇, 黄 勇, 彭 勇, 周 琦, 王克鸿 (63)

双丝电弧增材制造镍钛合金组织及性能研究

赵华宇, 黄健康, 向 锐, 赵天翔, 徐建洲, 宋学平, 樊 丁 (74)

高强铝合金连续送丝搅拌摩擦增材再制造技术 袁靖宇, 孟祥晨, 陈佳霖, 谢聿铭, 张欣盟, 黄永宪 (85)

摆弧工艺对丝-弧增材制造 Al5356 直壁构件成形质量和组织性能的影响

王 晋, 孙高明, 杨全涛, 史秋月, 孙建新, 张元好 (93)

综 述

电弧增材制造 NiTi 形状记忆合金研究进展 李仲瀚, 刘高飞, 李诗翰, 王协彬, 郝世杰 (103)

镍基高温合金 TLP 连接接头 PBHT 工艺研究进展

李 红, 李泊瑾, 王伯洋, Erika HODÚLOVÁ, 曹 健, 李云月, 钟素娟 (119)

纳米 Al_2O_3 增强铝基复合材料制备技术及力学性能研究进展

荣智峥, 魏 午, 赵 宇, 毕舰镭, 高 阳, 黄 晖, 聂祚仁 (130)

研究论文

钛酸钙镁微波介质陶瓷的低温烧结及介电性能 林 玮, 刘 政, 王一巍, 匡健磊 (145)

熔融渗硅工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料在水氧腐蚀环境中的氧化行为

艾莹珺, 赵春玲, 郎旭东, 束小文, 杨金华, 刘 虎, 周怡然, 焦 健 (152)

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CN}$ 复合材料的制备及其可见光催化降解性能 朱忆仁, 何春鹏, 聂学童, 高 仲, 李 颖 (159)

三维编织碳/碳复合材料高温动态压缩力学行为研究 龚 芹, 黄西成, 陈军红, 段裕熙 (168)

自支撑枝晶铜电极的控制制备及其电还原硝酸盐产氮性能

周 锐, 陈思敏, 张恩薇, 陈 琳, 黄 炜 (179)

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3\text{-ZrO}_2$ 共晶陶瓷的闪烧制备 李汶金, 孙 福, 姜程广, 张 帅, 苏兴华 (189)

基于氮化硼杂化填料的导热阻燃复合材料的制备与性能研究

梁旭昀, 黄国鹏, 吴晴珊, 陈健东, 钟荣健, 陈 冰, 胡德超, 林 静 (197)

热处理工艺对 40Cr3Mn3Ni3Si2Mo 超高强度钢组织和性能的影响

孙 优, 陈 雄, 胡家锋, 赵 卓, 王立军, 刘春明 (205)

S30815 耐热不锈钢基材和焊接接头的高温氧化行为

任 杰, 张 利, 刘承志, 成生伟, 杜晓建, 刘艳莲, 杨 飞 (214)

激光冲击强化对 Inconel 625 合金表面形貌及微观组织的影响

贾 智, 衡亚博, 姬金金, 汪彦江, 孙 璇, 杨佩瑶 (226)

封面图片: 双丝电弧增材制造镍钛合金组织及性能研究(见赵华宇等论文, 第 83 页图 18)

责任编辑 寇凤梅

CONTENTS

ADDITIVE MANUFACTURING VIA WIRE COLUMN

- Research advances and development trends of wire-based laser directed energy deposition additive manufacturing technology YUAN Yucheng, SONG Jun, LUO Jiajie, LI Xiangru, SONG Bo, SHI Yusheng (1)
- Current status and future trends of multi-electrode arc welding and additive manufacturing technology HU Qingsong, YAN Zhaoyang, JIANG Fan, CHEN Shujun (17)
- Research progress in regulation of residual stress and distortion in wire arc additive manufacturing LI Xuan, CHEN Yong, CHEN Hui, XIONG Jun (35)
- Research status of arc additive manufacturing based on multi-wire MENG Meiqing, HAN Jian, ZHU Hanzhao, LIANG Zhetao, CAI Yangchuan, ZHANG Xin, TIAN Yinbao (46)
- Effect of direct aging on microstructure and properties of 18Ni350 maraging steel fabricated by wire arc additive manufacturing..... DUAN Mengwei, BAI Guanshun, GUO Shun, WANG Hao, ZHANG Xiaoyong, HUANG Yong, PENG Yong, ZHOU Qi, WANG Kehong (63)
- Microstructure and properties of nickel-titanium alloy manufactured by twin-wire arc additive manufacturing ZHAO Huayu, HUANG Jiankang, XIANG Rui, ZHAO Tianxiang, XU Jianzhou, SONG Xueping, FAN Ding (74)
- Wire-friction stir additive remanufacturing of high strength aluminum alloys YUAN Jingyu, MENG Xiangchen, CHEN Jialin, XIE Yuming, ZHANG Xinmeng, HUANG Yongxian (85)
- Effect of swing arc process on forming quality, microstructure and mechanical properties of Al5356 straight-wall components manufactured by wire-arc additive manufacturing WANG Jin, SUN Gaoming, YANG Quantao, SHI Qiuyue, SUN Jianxin, ZHANG Yuanhao (93)

REVIEW

- Research progress in wire arc additive manufacturing of NiTi shape memory alloys LI Zhonghan, LIU Gaofer, LI Shihan, WANG Xiebin, HAO Shijie (103)
- Research progress in PBHT process for nickel-based superalloy TLPB joints LI Hong, LI Bojin, WANG Boyang, Erika HODÚLOVÁ, CAO Jian, LI Yunyue, ZHONG Sujuan (119)
- Research progress in preparation technology and mechanical properties of nano- Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composites RONG Zhizheng, WEI Wu, ZHAO Yu, BI Jianlei, GAO Yang, HUANG Hui, NIE Zuoren (130)

RESEARCH ARTICLE

- Low-temperature sintering and dielectric properties of calcium magnesium titanate microwave dielectric ceramics LIN Wei, LIU Zheng, WANG Yiwei, KUANG Jianlei (145)
- Oxidation behavior of SiC_t/SiC composites prepared by melt infiltration process in water vapor corrosion environment AI Yingjun, ZHAO Chunling, LANG Xudong, SHU Xiaowen, YANG Jinhua, LIU Hu, ZHOU Yiran, JIAO Jian (152)
- $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CN}$ composite preparation and its photocatalytic degradation property under visible light ZHU Yiren, HE Chunpeng, NIE Xueting, GAO Zhong, LI Ying (159)
- High temperature dynamic compression mechanical behavior of 3D woven carbon/carbon composites GONG Qin, HUANG Xicheng, CHEN Junhong, DUAN Yuxi (168)
- Controlled preparation of self-supporting dendritic Cu electrodes and their nitrate electroreduction performance to ammonia ZHOU Rui, CHEN Simin, ZHANG Enwei, CHEN Lin, HUANG Wei (179)
- Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic ceramics by flash sintering LI Wenjin, SUN Fu, LOU Chengguang, ZHANG Shuai, SU Xinghua (189)
- Preparation and properties of thermally conductive flame resistant composites based on boron nitride hybrid filler LIANG Xuyun, HUANG Guopeng, WU Qingshan, CHEN Jiandong, ZHONG Rongjian, CHEN Bing, HU Dechao, LIN Jing (197)
- Effect of heat-treatment processing on microstructure and properties of 40Cr3Mn3Ni3Si2Mo ultra-high strength steel SUN You, CHEN Xiong, HU Jiafeng, ZHAO Zhuo, WANG Lijun, LIU Chunming (205)
- High temperature oxidation behavior of S30815 heat resistant stainless steel substrates and welded joint REN Jie, ZHANG Li, LIU Chengzhi, CHENG Shengwei, DU Xiaojian, LIU Yanlian, YANG Fei (214)
- Effect of laser shock peening on surface morphology and microstructure of Inconel 625 alloy JIA Zhi, HENG Yabo, JI Jinjin, WANG Yanjiang, SUN Xuan, YANG Peiyao (226)

引用格式:袁宇成,宋军,罗加杰,等. 激光熔丝定向能量沉积增材制造技术研究现状与发展趋势[J]. 材料工程,2025,53(5):1-16.
YUAN Yucheng, SONG Jun, LUO Jiajie, et al. Research advances and development trends of wire-based laser directed energy deposition additive manufacturing technology[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 1-16.

激光熔丝定向能量沉积增材制造 技术研究现状与发展趋势

Research advances and development trends of
wire-based laser directed energy deposition
additive manufacturing technology

袁宇成,宋 军,罗加杰,李祥如,宋 波*,史玉升
(华中科技大学 材料成形与模具技术全国
重点实验室,武汉 430074)

YUAN Yucheng, SONG Jun, LUO Jiajie,
LI Xiangru, SONG Bo*, SHI Yusheng
(State Key Laboratory of Materials Processing and
Die & Mould Technology, Huazhong University of
Science and Technology, Wuhan 430074, China)

摘要:随着航空、航天、航海等领域的发展,高端装备的服役条件愈加苛刻,对制造业的发展提出了更高的要求。增材制造技术,又称为3D打印技术,相较于传统制造技术在复杂形状结构制造方面优势显著,有望实现三维空间内特定位置的打印和独特性能的结构打印。激光熔丝定向能量沉积(wire-based laser directed energy deposition, W-LDED)技术作为增材制造技术的重要分支,具有高效率、高精度和高材料利用率等显著优势,在高端装备制造领域具有广阔的应用前景。尽管W-LDED技术具有诸多优点,但其工艺参数选择、多次热循环以及制造过程精确控制和可重复性等方面仍存在诸多挑战,沉积质量和制造稳定性受多种因素影响,如何解决这些现状难题是当前国内外的研究重点。基于此,本文从工艺参数优化、沉积质量分析和组织成分调控三个方面对W-LDED技术的研究现状进行了详细介绍,分析了不同参数对成形质量和制造稳定性的影响,提出了优化策略,进一步总结了W-LDED技术当前的应用场景,并对该项技术的未来发展趋势提出了设想,包括材料创新设计与发展多功能复合材料、成形机理研究、建立工艺-缺陷-组织性能预测模型、增/减材一体化制造新方法和大尺寸、高精度、多功能装备开发。

关键词:增材制造;激光熔丝定向能量沉积;沉积质量分析;组织成分调控

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000744

中图分类号: TB31;TG456.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0001-16

Abstract: With the development of fields such as aviation, aerospace, and navigation, the service conditions for high-end equipment have become increasingly stringent, placing higher demands on the manufacturing industry. Additive manufacturing technology, also known as 3D printing technology, has significant advantages over traditional manufacturing techniques in producing complex shapes and structures, and it is expected to achieve specific location printing and structural printing with unique properties in three-dimensional space. Wire-based laser directed energy deposition (W-LDED) technology, as an important branch of additive manufacturing, has notable advantages such as high efficiency, high precision, and high material utilization, making it promising for applications in the manufacturing of high-end equipment. Despite the many advantages of W-LDED technology, there are still numerous challenges regarding the selection of process parameters, multiple thermal cycles, and the precise control and repeatability of the manufacturing process. The deposition quality and manufacturing stability are influenced by various factors, and addressing these current challenges is a key focus of research both

domestically and internationally. Based on this, this paper provides a detailed introduction to the current research status of W-LDED technology from three aspects: process parameter optimization, deposition quality analysis, and microstructural composition control. It analyzes the impact of different parameters on forming quality and manufacturing stability, proposes optimization strategies, summarizes the current application scenarios of W-LDED technology, and presents ideas for the future development trends of this technology, including material innovation and the development of multifunctional composites, research on forming mechanisms, establishing predictive models for process-defect-microstructure property relationships, new hybrid additive/subtractive manufacturing methods, and the development of large-scale, high-precision, and multifunctional equipment.

Key words: additive manufacturing; wire laser directed energy deposition; deposition quality analysis; regulation of organ composition

随着科学技术的快速发展,航空、航天、航海等领域高端装备的服役条件越加苛刻,例如在航空工业中要求发动机材料具备很好的高温服役性能^[1],深海、深空探测领域则对材料低温条件下的性能提出了更高要求^[2]。因此需要通过结构设计、快速集成制造和高性能材料,以优化使用过程中的内应力分布、轻量化、整体化和服役寿命。因此,锻造、铸造等传统制造技术已难以满足新一代高端装备的结构复杂化、轻量化及整体化的发展需求。

增材制造(additive manufacturing, AM)技术是一种基于三维零件CAD设计数据的变革性技术,通过逐层累加材料实现零件制造,与传统的等材或减材制造技术相比具有设计灵活度高、材料利用率高、适合复杂形状制造以及个性化定制等优势。得益于上述优势,增材制造技术能够显著缩短加工周期,并最大限度地降低各行业的材料浪费^[3-4](包括航空、航天^[5]、汽车^[6]和生物医学^[7]),已经彻底改变了金属零件的制造方式;因此,在航空、航天、汽车、医疗等领域具有广阔的应用前景^[8]。自20世纪80年代被提出以来,增材制造技术曾被称为增材加工、增材工艺、增材技术等,经过40年的快速发展,现已形成多种技术特征鲜明的增材制造技术体系,按原材料可分为金属增材制造和非金属增材制造;按能量源可分为激光增材制造、电子束增材制造、电弧增材制造和光固化增材制造等^[9]。根据国际标准ISO/ASTM 52900-2015的定义与分类,可以将增材制造技术分为黏合剂喷射(binder jetting)、定向能量沉积(directed energy deposition, DED)、材料挤出(material extrusion)、材料喷射(material jetting)、粉末床熔融(powder bed fusion)、薄片叠层(sheet lamination)和立体光固化(VAT photopolymerization)7个类型。

定向能量沉积技术作为金属增材制造技术的重要分支,是一种利于激光、电子束、电弧和等离子体等能量源,对同步送入能量源聚焦位置的金属丝材或粉

末原料进行逐层熔化与沉积^[10-12],以此实现金属构件的整体制造。基于热源类型,DED技术可以进一步分为电子束定向能量沉积^[13]、激光定向能量沉积(LDED)^[14]、等离子定向能量沉积^[15]和电弧定向能量沉积^[16-17]等。每种类型的DED技术都有其优势,因此能够适用于不同的应用场景需求^[18]。其中,LDED技术因其热影响区小、高能量密度与热输入的易精确控制等优点已广泛应用于不锈钢、铝合金、钛合金及高温合金等金属材料的制造,被认为是最具应用前景的增材制造技术之一。

LDED技术分为送粉式和送丝式,原材料主要为金属粉材与丝材。相较于粉材^[19-20],使用丝材原料可以实现更大的沉积速率,同时丝材通常比粉末便宜^[21-23],因此可以降低材料成本,解决了粉末工艺面临的主要缺点。除此之外采用金属粉末作为原料会增加工艺过程中的污染风险,甚至存在潜在的安全隐患,而在使用金属丝的情况下,可以有效避免此类问题。尤其是在微重力的应用场景下,由于丝材更易于处理,通常选用金属丝原料而非金属粉末^[24-26]。因此,激光熔丝定向能量沉积(wire-based laser directed energy deposition, W-LDED)技术作为一种具有前景的制造技术,其优势显著,包括高材料沉积效率、高材料利用率以及更清洁的工艺环境^[27-28]。

W-LDED工艺参数多,包括激光功率、激光光斑尺寸、激光头移动速度以及送丝速度等^[29-31]。改变工艺参数能够调控成形过程的熔池形态与热历史,进而影响成形件的成形质量、微观结构、残余应力与力学性能。尽管该工艺具有众多优点,但工艺参数选择、多次热循环以及制造过程控制和可重复性等相关的工艺挑战,可能会对沉积质量和制造稳定性产生影响。近年来,国内外学者针对送粉式LDED已有较多相关的综述性论文,但缺少W-LDED工艺及其组织性能等方面较为全面的总结。基于此,本文主要综述了国内外关于W-LDED增材制造技术研究现状与发展

趋势,重点概括了W-LDED工艺参数选择及其对沉积质量的影响、W-LDED沉积态显微组织特征与力学性能、W-LDED沉积态组织性能的热处理调控规律、W-LDED工艺的典型应用等,最后指出了W-LDED技术目前的主要应用场景和未来发展的主要方向。

1 工艺参数对成形质量和制造稳定性的影响

1.1 激光器参数的影响

1.1.1 激光器类型

激光器是W-LDED工艺最重要的组成部分,直接影响成形件质量。W-LDED采用的激光器主要分

为连续型和脉冲型两种,在熔池形成过程中表现出不同行为特性。连续激光器产生稳定的激光束,随着激光器的移动,熔池在沉积方向上沿激光路径扩展(如图1所示),这可能导致随着时间推移产生过量的热量积累^[32-33]。与此相反,脉冲激光器发射间歇性的激光,熔池在脉冲之间冻结(如图1(b)所示),有利于减少热量的累积效应^[34],研究表明,在固定功率密度下,较长的脉冲持续时间可以增加穿透深度,从而提高能量利用率^[35]。Ye等提出^[36]脉冲激光器相较于连续激光器的另一优点在于,脉冲激光器允许在沉积过程中通过调整脉冲持续时间来更好地控制热量输入。

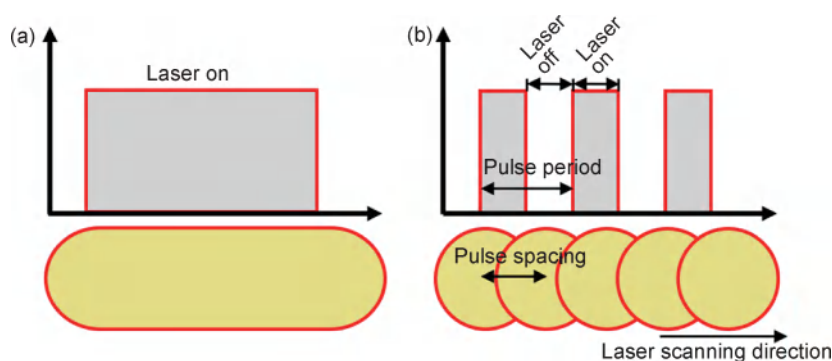


图1 不同类型激光器 (a)连续激光器;(b)脉冲激光器

Fig. 1 Different types of lasers (a)continuous laser;(b)pulsed laser

然而不同材料适用的激光器类型与其材料特性有着密切的联系,例如铝适用于二极管激光器^[37],铜适用于蓝激光激光器^[38]。因此针对特定材料选择激光器类型,能够显著提升加工效率和稳定性,并带来经济效益。

1.1.2 激光能量输入参数

在W-LDED工艺中,充分的能量输入可以确保金属丝材完全熔化并与基材结合,实现高质量沉积^[39-40]。在W-LDED工艺中,激光器是主要的能量源,因此,选择适当的激光功率以及扫描速度(TS)和送丝速度(WFS)至关重要,将影响丝材的熔化、热循环以及最终构件的质量。图2展示了不同激光能量输入参数对单道的几何参数的影响。随着激光功率和单位长度内激光能量密度的增加,可以观察到单道的宽度增加,高度降低(如图2(a)),原因是激光功率增加,熔池温度升高,基材发生重熔,形成了更大的熔池,同时熔池凝固速率降低,导致熔融金属在冷却前向外流动^[31,41-43]。图2(b)展示了随着扫描速度的增加,输入熔池的能量密度降低,熔池体积减小,单位时间内熔化的丝材变少^[31],因此单道的高度和宽度均降低^[43],且由于激光束尺寸固定,因此单道的宽度减小低于高

度的减小^[44]。正如Akbari等^[41]研究中观察到,随着送丝速度的增加,单道的高度降低,宽度略有减少,Huang等^[31]的研究也证实了这一观点。然而送丝速度增加,单位时间内熔化的丝材质量增加,单道的高度和宽度应当增加,出现这一偏差的主要原因可能是输入的激光能量恒定,随着WFS的增加,用于熔化丝材的能量增加,相应的用于熔化基板能量减少,导致单道的高度和宽度均降低^[43,45](如图2(c))所示。

1.1.3 激光光束轮廓

常见的激光光束的轮廓有高斯光束(Gaussian beam),环形光束(annular beam)和平顶光束(flat beam)。高斯光束的强度分布遵循高斯分布,激光束的中心强度最高,向外衰减,光束横截面呈一个钟形曲线,具有很好的聚焦性能,有利于形成更高温度的熔池^[46],常用于激光切割和焊接的工艺中;平顶光束在中央区域内具有均匀的强度分布,边缘强度迅速下降,能够更好地加热衬底,以更小的激光功率实现高温^[47-48];环形光束在中心区域的强度接近于零,周围则有一个强度更高的环,与高斯分布相比,其熔化相同质量的丝材所需的激光功率更低,且能量分布

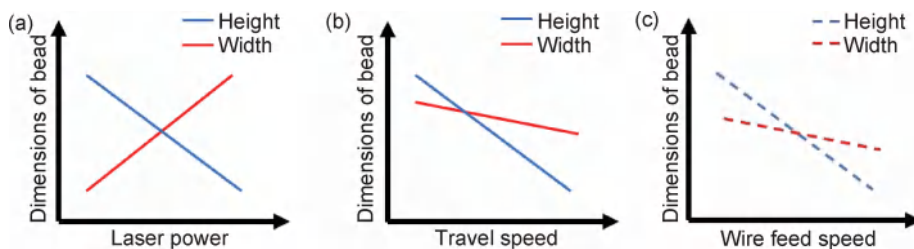


图2 不同激光能量输入参数对单道几何参数的影响

(a)激光功率;(b)扫描速度;(c)送丝速度

Fig. 2 Impact of different laser energy input parameters on single-pass geometric parameters

(a)laser power;(b)travel speed;(c)wire feed speed

更均匀,形成的熔池热梯度较小^[49-50]。

1.1.4 激光焦距

在 W-LDED 工艺中,在保持其他参数恒定的同时,维持标称焦距可以确保工艺的稳定性。实验结果表明,焦点位置对工艺稳定性的影响显著:在低于焦点位置的情况下,激光束在基板上的聚焦尺寸过大,单位面积内激光能量不足,导致丝材与基板接触时无法获得足够的能量进行均匀的熔化。相反,在高于焦点位置,当激光束能量过高时,丝材会

在接触到成形基板之前发生熔化,出现滴落的现象^[51-53]。

图3为激光光斑在三种不同偏焦尺寸位置演变示意图,展示了激光光斑图案随散焦偏移的增加而演变的情况。当激光光束完全重叠时(如3(a)所示),能量密度达到最高。然而,随着散焦距离的增加,光束的重叠程度降低,从而减少激光器的峰值能量,当光束既不相相互重叠也不与金属丝重叠时(如图3(d)所示),能量将不足以熔化金属丝。

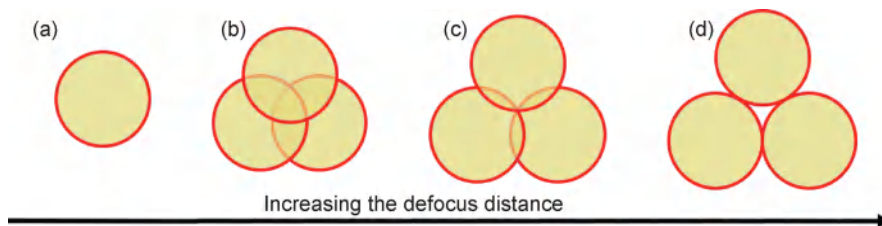


图3 激光光斑在三种不同偏焦尺寸位置演变示意图

(a)焦点位置;(b),(c)偏焦距离增大;(d)完全偏焦

Fig. 3 Schematic diagrams of a three-beam laser spot pattern at the

(a)focus point;(b),(c)increase of defocus distance;(d)completely out of focus

1.1.5 激光光束照度及焦点尺寸

光束照度指单位面积上接收到的激光功率密度,焦点尺寸则是激光光束在聚焦点处的光斑面积,因此焦点尺寸越小,在焦点处的光束照度越高。有研究表明^[54],在高光束照度和小焦点尺寸的条件下,由于较高的熔池温度和热积累,会影响成形的表面质量,相反通过减小光束照度和增大焦点尺寸的方式可以降低成形过程中的温度梯度,实现更稳定的工艺过程和更高的表面质量。Goffin 等^[47-48]指出,较大的焦点尺寸有利于温度梯度的均匀分布,可以更好地加热基底,进而影响表面张力和黏度。

1.2 进料(送丝)参数的影响

1.2.1 丝材直径和送丝速度

在 W-LDED 工艺中丝材通常以 $1.5 \sim 48 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的速率高速沉积^[11,29],根据沉积速率的定义式($m =$

$(\text{WFS})\pi r^2\rho$),沉积速率 m 取决于送丝速度(WFS)、丝材直径(r)和丝材密度(ρ),从定义式中可以看出采用较粗的丝材直径和较快的进料速度可以提高沉积速率。

W-LDED 工艺通常采用的金属丝直径为 $0.1 \sim 1.2 \text{ mm}$ 不等^[29,32,44],较细的丝材直径有利于提高尺寸精度和成形小结构特征能力,但是由于单位时间内送丝量较少导致工艺时间延长^[41]。目前研究中常用的丝材直径在 1 mm 左右^[55-56]。

同理,提高 WFS 可以增加单位时间内熔化的丝材量,进而提高沉积速率。现有研究中常用 WFS 和 TS 的比值来评估沉积过程中的稳定性,例如 Wang 等^[57]注意到当激光能量输入保持不变时,孔隙率与速度比成反比。

1.2.2 送丝方式

在沉积过程中,送丝方式会影响熔池扩展方向和沉积质量,常见的送丝方式包括旁轴送丝^[29](如图4(a)所示)和同轴送丝^[58](如图4(b)所示)。旁轴送丝是将焊丝送入熔池的方向与激光束呈现一定角度,通常情况下,旁轴送丝会在激光束平行或倾斜的方向上进行送丝;同轴送丝方式是将送丝装置与激光束置于同一轴线上,焊丝在激光束的中心轴线上被送入

熔池,这样可以确保焊丝在接触熔池时具有较高的能量密度,从而提升熔化效率和焊缝质量。同轴送丝由于较高的激光能量输入使丝材快速融化,易于形成稳定的熔池,旁轴送丝在丝材到达熔池之前能量集中较低,可能导致融化效率较低。同轴送丝常用于需要高精度和低热影响的场景中,而旁轴送丝则提供更多的灵活性,适用于多种焊接环境和要求。

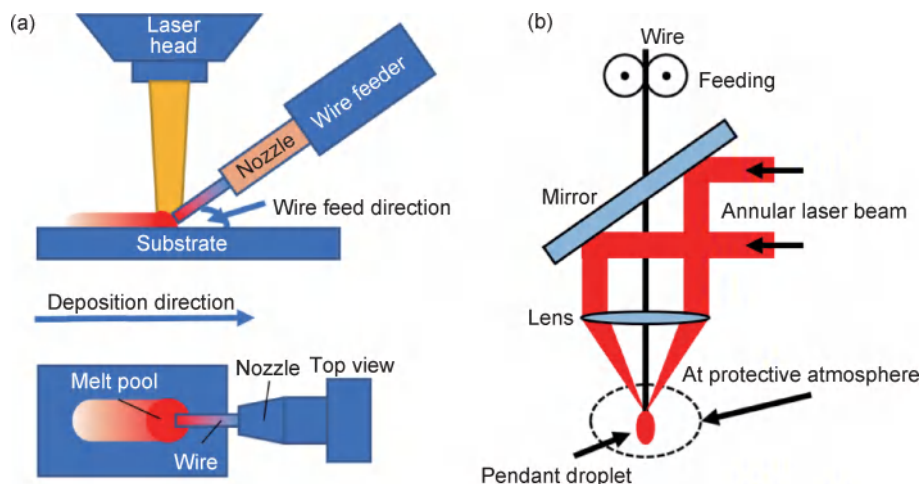


图4 两种常见送丝方式 (a)同轴送丝^[29]; (b)旁轴送丝^[58]

Fig. 4 Two common types of wire feeding (a)lateral wire feeding^[29]; (b)coaxial wire feeding^[58]

1.2.2.1 旁轴送丝

旁轴送丝(图4(a))是W-LDED中常用的一种进料方式,送丝设备相对于衬底以锐角向激光束横向送料,导致工艺具有较强的方向依赖性,不利于成型复杂构件。在旁轴送丝技术中,丝材可以以相对于沉积方向不同的取向被送入熔池中,送丝方向对沉积的质量和精度有显著影响,前端进料、后端进料和侧向进料是当前研究中常见的三种送丝方式^[59]。其中前端进料由于产生高温熔池提高了熔融金属的流动性而表现出高沉积速率和光滑的沉积表面,被认为是最优的进料方式^[31,60];侧向进料由于丝材与一侧的熔池发生反应,会产生不均匀的边缘^[61],导致该侧的沉积不均匀;后端进料在回料过程中的能量来源是金属蒸气和熔池辐射,可能导致熔化不完全,丝材连续进给到基材^[31],易发生碰撞,最终导致低的沉积速率和尺寸精度。

1.2.2.2 同轴送丝

同轴送丝(图4(b))是对现有旁轴送丝工艺的一种改进,提供了一种高沉积速率、高精度进料方式。与旁轴送丝最大的区别在于丝材进料方向与激光头同轴,因此在工作过程中工作台和沉积头不需要旋转,使得可以在各个方向实现沉积,为工艺提供了更

多选择^[62-64]。然而,同轴送丝工艺同样面临挑战,Garmendia等^[65]指出在光路转换期间激光束会在激光头内发生分割和重新聚焦,影响不同工作距离下的激光光斑形状,这种复杂性导致激光头对高度的敏感性增加。同时与旁轴送丝相比,在同轴送丝中,光束的正向散焦可能导致焊丝在基材上方熔化,无法获得稳定的工艺过程。

综上所述,同轴送丝具有高熔化效率、高沉积质量和广泛的材料适用性的特点,常用于航空航天、汽车制造等对沉积质量和沉积稳定性有严格要求的领域,成为许多高端装备制造领域的首选;旁轴送丝则因为设备简单、灵活性高和适用范围广的特点,常用于需要控制成本和设备易维护的场景中。未来,随着技术的不断进步,可能会出现更多的创新型送丝方法,从而进一步提升W-LDED技术的应用范围及沉积质量。

2 沉积质量分析

W-LDED工艺中存在的缺陷可分为表面外部缺陷和内部缺陷,表面缺陷主要包括金属丝熔化过程中的滴落、堵塞,外部缺陷影响整体工艺的稳定性并且

阻碍进一步沉积。在实现稳定沉积后,沉积质量主要取决于内部缺陷如气孔、裂纹等。

2.1 表面缺陷

能量输入对W-LDED技术至关重要,不足或过多的能量输入都会导致外部缺陷。W-LDED制备的过程中,外部缺陷通常是由于金属丝熔化时滴落和堵塞现象造成的。使用高速摄像机捕捉到的缺陷形成过程如图5(a),(b)所示^[51]。

堵塞现象是由于金属丝熔化过程中热量输入不足,导致金属丝在未获得足够激光能量的情况下撞击基材表面时,未熔化的金属丝碎片可能会附着在沉积轨迹上(见图5(d)^[43])。导致堵塞现象出现的主要原因包括低激光功率、高WFS、高TS和低焦偏移,因此通过增加激光功率、降低TS和调整焦距等方式可以有效避免堵塞。

滴落现象则是由于金属丝熔化过程中热量输入过高,导致金属丝在到达熔池之前已经发生熔化,在丝材的尖端产生液滴并在重力和表面张力的作用下不断长大,直至液滴本身重力大于其与焊丝之间的表面张力,最终滴落在基板上,形成不稳定沉积。图5(a),(c)^[43,51]分别展示了滴落缺陷的形成过程和最终沉积轨迹。在高激光功率、低WFS、低TS和高焦偏移的情况下会发生滴落,因此,可以通过降低激光功率,将WFS和TS增加到最佳值,直到有足够的材料沉积并实现平滑沉积。

Abranovic等^[66]引入了另一种类型的表面缺陷,即熔池振荡(如图5(e)所示),熔池振荡是指熔池的大小有规律地波动的一种现象,导致沉积轨迹粗糙且表现为波纹状。这种现象的发生是由于当暴露在高功率激光束下时,熔融金属表面的物质会迅速蒸发,沉积轨道上形成的纹波增加,进而导致表面粗糙度增加。与其他外部缺陷相比,纹波形成对制造过程的危害较小,然而,在熔池振荡严重的情况下,沉积轨道过于粗糙,后续的层将无法继续沉积。

2.2 内部缺陷

与其他AM工艺类似,W-LDED工艺中存在的内部缺陷主要包括孔隙和裂纹两种^[57]。

其中孔隙类型主要有三种:气孔、熔化不足缺陷与匙孔孔隙。气孔通常呈球形,形成原因主要包括溶解度差异、水汽反应和凝固过程中的氢析出,同时水蒸气、保护气体未及时逸出和原料、基材被污染也会导致气孔的形成。熔化不足缺陷指的是接头或沉积层之间存在未熔合的区域,通常出现在相邻沉积轨道的重叠区域^[67],能量输入不足、沉积速率过高、不当的气体保护、基材表面被污染等原因都可能导致熔化不

足缺陷,因此可以通过提高激光功率、降低WFS和TS的方式改善熔化不足缺陷。匙孔孔隙通常是由于关键孔效应,即在高功率激光的作用下,熔池内会形成一个深而狭窄的孔激光光束会穿透这个孔,导致大量热量集中在其周围,进一步加热和熔化周围材料,产生形状不规则的大孔^[68]。由于丝材原材料相比粉末能更大限度减少气孔的形成,同时采用的激光光束由于线径范围而具有相对较大的光斑尺寸,限制匙孔孔隙的产生,综上,W-LDED工艺更常见的孔隙缺陷类型是熔化不足缺陷,可以通过选择合适的激光功率调控。

开裂是W-LDED过程中的一个常见问题,包括在熔化不足时引发的凝固裂纹和由再加热和先前固化层的应力引起的液化裂纹^[69]。在激光加工过程中使用高能量密度导致温度梯度升高,由于残余应力增加而加剧了生产零件中的裂纹形成。Madarieta-Churrua等^[63]对316L不锈钢的研究和Wang等^[57]对铝合金的研究支持了这一点。在高TS下使用高激光功率时,观察到由于高热应力而形成裂纹。

2.3 沉积质量改善策略

2.3.1 保护气体

使用惰性保护气体能够有效减少在W-LDED打印过程中的氧化问题,保护气体通常包括氩气、氮气等惰性气体,其主要目的在于形成一个保护性环境,使熔融金属不与空气中的氧、氮等气体发生反应。具体来说,保护气体的引入可以通过以下三个方面改善沉积质量:

(1)防止氧化与污染:在高温条件下,金属表面与空气接触时,容易发生氧化反应,尤其是铝、镁等金属材质,氧化物的生成会影响焊接的致密性和结合强度。通过引入保护气体,可以形成一个气体屏障,有效隔绝空气,从而有效防止熔融金属的氧化和杂质的侵入^[70-71]。

(2)提升热传导效率:保护气体能够在激光焊接过程中改善热场分布,合理控制熔池的温度分布和凝固速度,进而影响沉积层的微观组织。合理选择保护气体种类与流量,有助于优化熔池冷却速率,减少应力集中和裂纹的产生^[72]。

(3)改善沉积层的微观结构:保护气体的使用不仅影响沉积层的化学成分,也关系到微观组织的形成。气体的流动作用能够提高熔融金属的分散性与均匀性,促进沉积层的晶粒细化与合金均匀化,相比于未使用保护气体的沉积层,采用保护气体后细化的微观结构有助于提高材料的力学性能^[70-71]。

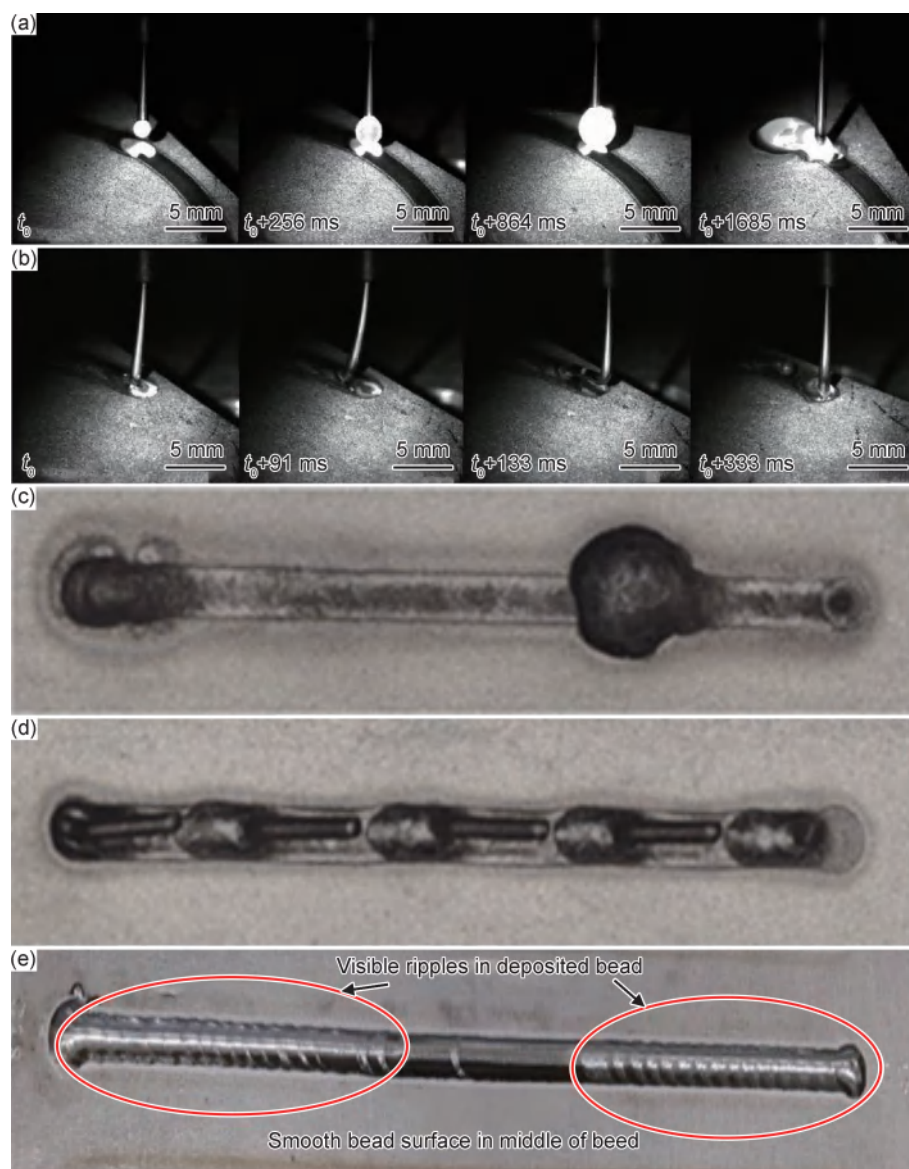


图 5 W-LDED 技术中常见的表面缺陷

缺陷形成过程:(a)滴落^[51];(b)堵塞^[51];最终沉积轨迹:(c)滴落^[43];(d)堵塞^[43];(e)熔池振荡^[66]

Fig. 5 Surface defects of W-LDED

Defect formation process:(a)dripping^[51];(b)stopping^[51];final deposition trajectory:(c)dripping^[43];(d)stopping^[43];(e)melt pool oscillation^[66]

在 W-LDED 技术中,常用的保护气体包括氩气、二氧化碳及氮气等,其中氩气由于其优良的惰性与较低的成本,成为最为广泛使用的保护气体。氮气虽具有较强的热传导性,但因其成本相对较高,适用范围较为有限。进一步的研究指出,混合气体的使用在一定情况下可以取得更好的效果,例如 Li 等^[71]提出在 Ti-6Al-4V 的 W-LDED 应用中,通过调整氩气和二氧化碳的混合比例,得到了理想的沉积质量和优良的力学性能,显著提升了产品的耐腐蚀性和强度。此外,研究人员还发现,适当增加保护气体的流速,有助于减少沉积表面的氧化物数量,进一步增强了结合强度^[72]。

2.3.2 基板预热

在 W-LDED 过程中,基板的温度对材料的沉积质量具有显著的影响,当基板温度较低时,由于快速冷却第一层沉积质量可能受到影响,造成后续的孔隙、开裂等缺陷^[41]。加热基板可以通过以下几方面改善沉积质量:

(1)降低热梯度和应力:在沉积过程中,基板的低温场合会导致熔池冷却速度较快,从而在结构中产生较大的热梯度。这种热梯度容易导致材料变形、裂纹等问题。通过预热基板,能够降低温度梯度,减少冷却过程中产生的热应力,从而提高沉积层的致密性和延展性^[32]。

(2)改善熔池流动性:基板的温度升高可以有效提高熔池的流动性,使其在沉积过程中能够更好地融合与扩展。这有助于填充基板表面的微观缺陷,提高接触质量,增强沉积层与基板之间的结合强度^[73]。

(3)促进合金化反应:在某些复杂的合金沉积中,基板的温度对合金元素的均匀分布至关重要。适宜的基板预热能够促进各元素的扩散和反应,从而形成理想的微观组织,提高材料的力学性能。

(4)改善沉积层的微观组织结构:基板的适度加热有助于控制沉积过程中的冷却速率,进而影响沉积层的晶粒结构。通过预热基板,可以在合适的温度下实现晶粒的细化,使得沉积层的力学性能得到改善^[74]。

综上,对基板进行预热可以减缓冷却速度,降低热梯度,使得气体有足够时间从熔池中逸出,促进形成更致密的熔道,提高沉积层的表面质量和黏合能力。然而,在没有预热的情况下,降低 TS 或 WFS 等参数同样有可能实现无缺陷沉积,这与 W-LDED 技术

快速制造的目的相悖,因此可以采用感应加热等技术来获得最佳沉积质量所需的基板温度。

2.3.3 扫描策略优化

扫描策略是决定部件沉积质量的另一个重要因素。Kelbassa 等^[75]比较了基于两种不同扫描策略的制造工艺。图 6(a), (b) 分别为单向策略和曲折策略的示意图。单向策略的特点是每层有几个起点和终点(每条轨道有一个起点和一个终点),而曲折策略的特点是每层只有一个起点和一个终点。因此,单向策略导致材料在终点处过度堆积,这不利于实现高沉积质量。Nickel 等^[76]指出单向沉积会导致变形,而曲折策略通过更均匀的加热而使变形最小化。如图 6(d), (e) 所示,使用曲折策略成功制造了 Inconel 718 和 Ti-6Al-4V 的长方体^[75]。Gao 等^[77]提出了一种蠕动扫描策略(图 6(c)),该策略在扫描过程中每隔几毫米旋转 90°以平衡扫描方向和横向的沉积。这种方法确保了横向沉积位移略短于熔池宽度,有利于形成更稳定的熔池,实现更高的沉积层表面质量和均匀性。

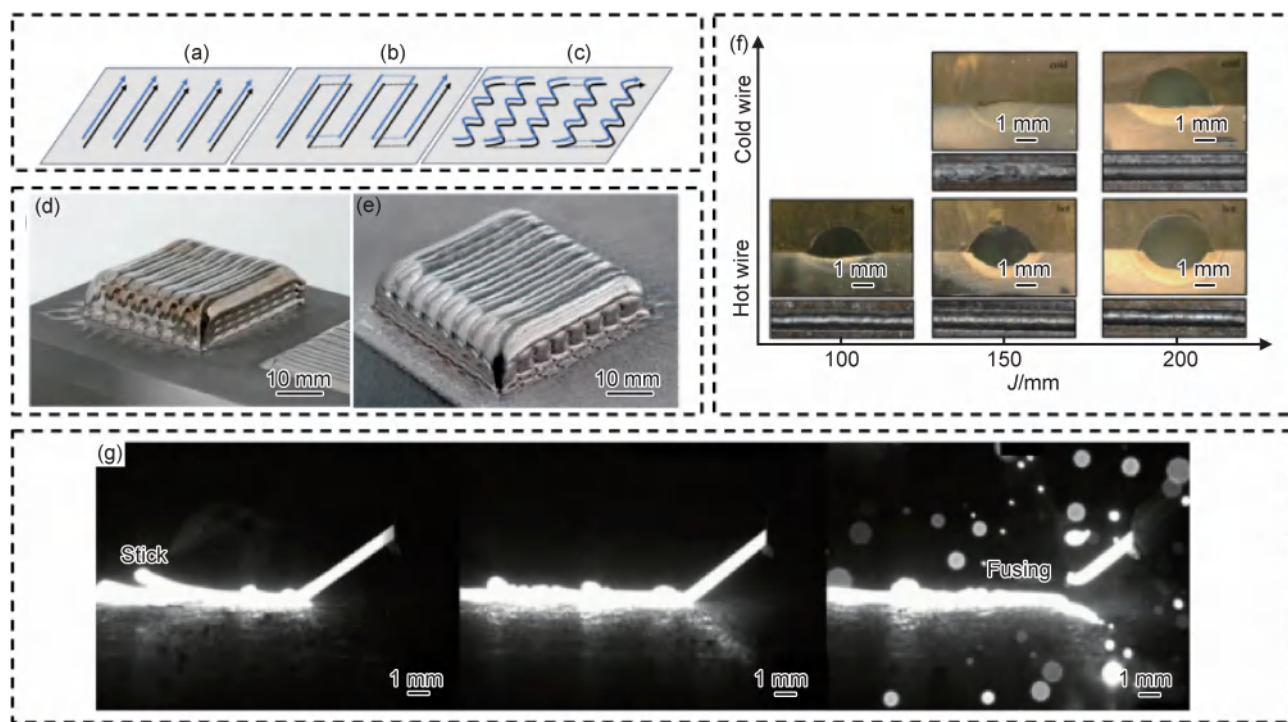


图 6 W-LDED 技术的沉积质量改善

(a)~(c)三种不同的扫描策略;(d),(e)通过曲折扫描策略制备的 Inconel 718 和 Ti-6Al-4V 的长方体^[75];

(f)热丝和冷丝穿透能力对比^[78];(g)不同预热温度下的沉积轨迹^[42]

Fig. 6 Improvement of deposition quality in W-LDED

(a)-(c) three different scanning strategies; (d), (e) cubes of Inconel 718 and Ti-6Al-4V prepared using the zigzag scanning strategy^[75];

(f) comparison of thermal and cold wire penetration capabilities^[78]; (g) deposition trajectories at different preheating temperatures^[42]

2.3.4 丝材预热

温度是影响丝材熔化效率的关键因素之一。在 W-LDED 过程中,丝材被激光束打击后,其温度迅速

升高至熔点,当丝材的初始温度较高时,激光的能量能够更有效地熔化丝材,提高熔化速度,减少过多的激光功率消耗。相反,若丝材温度较低,则熔化所需

的激光功率增加,可能导致能量的不均衡分布,最终影响沉积质量。因此在丝材暴露于激光之前,通过电流预热到略低于其熔点的温度,可以促进填充材料的黏合,降低能量输入,从而实现更高的 TS 和沉积速率,最终降低整体设备成本。

Liu 等^[78]比较了热丝和冷丝的穿透能力,如图 6(f) 所示,可以观察到随着激光能量的增加,两种丝的渗透深度均增加,但热丝表现出更强的穿透能力,说明预热丝材可以增加丝材和基板之间的黏合能力,否则需要降低 TS 以获得更深的熔池。选择合适的丝材预热温度同样影响着沉积质量,若丝材尖端温度低于熔化温度时,丝材无法熔化,粘在基板表面,影响沉积质量及后续沉积;相反,若丝材尖端在接触基板之前达到熔点,则会发生熔断和飞溅^[42]。图 6(g) 展示了三种预热温度下的沉积轨迹。

3 组织成分调控

3.1 钛合金组织成份调控

钛合金由于其优异的强度/质量比、耐腐蚀耐高温性能和疲劳强度已经成为航空航天领域不可或缺的重要材料,广泛应用于飞机结构、发动机部件、航天器和卫星等关键部件,有助于提升航空航天工程的性能和安全性。其中 Ti-6Al-4V 作为航空航天领域应用最广泛的钛合金,本节以 Ti-6Al-4V 为例,从沉积后未经任何处理的沉积态状态和经过热处理后的状态两个方面分析 W-LDED 技术中的组织成分调控。

3.1.1 沉积态微观组织结构

目前关于 W-LDED 工艺制备的 Ti-6Al-4V 的组织研究主要集中在三个方面:平行带状组织、优先 β 相组织和 α 相组织。采用 W-LDED 技术制备的 Ti-6Al-4V 的显微组织通常由明显的平行层带和贯穿多个沉积层的外延生长的柱状晶组成,在纵截面上可以观察到多个明显的平行层带,这一现象与其他 AM 技术制备的 Ti-6Al-4V 相同^[79-80],平行层带形成的原因主要是由于当前沉积层和后续沉积层引起的循环热效应导致的 α - β 相转变。

Mok 等^[61]对 W-LDED 技术制备的 Ti-6Al-4V 的层带区域和标准区域进行了显微组织分析,发现除了平行的层带特征外,其微观结构主要由平行于构筑方向的长柱状晶组成,同时还观察到了沿着构筑方向的不均匀性,层带区域和标准区域分别呈现出针状和精细篮网状的魏氏 α 结构。Mok 还指出晶粒生长的方向与凝固过程中的散热方向密切相关,在凝固的初始阶段,熔池的能量主要从基材或先前的沉积层耗散,然

而由于激光束的作用,散热方向并非严格的垂直向下,而是稍微偏向激光束的传播方向,因此随着沉积层数的增加,晶粒的生长方向逐渐由 z 轴方向偏向 x 轴方向。

较粗的柱状晶组织会引起各向不均匀性,进一步导致力学性能变差,因此如何细化晶粒一直是 W-LDED 技术的研究热点。由于 W-LDED 技术能量输入高且存在循环热效应,因此难以通过调整工艺参数来细化晶粒,常用的细化晶粒方法是加入添加剂和耦合辅助能量场。Wang 等^[80]通过向 Ti-6Al-4V 合金中引入了质量分数为 0.22% 的 Y_2O_3 ,使得晶粒的平均宽度由 350 μm 降低到了 130 μm ;另外,通过引入质量分数为 7.3% 的 Fe 可以使微观组织由较粗的柱状晶转变为等轴晶。

除了添加其他合金元素外,Yuan 等^[81]通过外加超声振动场实现了 Ti-6Al-4V 的晶粒大小调控。Ti-6Al-4V 样品的横截面晶粒形态可以大致分为三个区域,在最开始的沉积层中可以观察到较粗的柱状晶粒;随着沉积的进行,原始柱状晶的外延生长趋势被破坏,出现了大量细小的柱状晶粒;在最后的几层沉积层的顶部出现了更多的等轴晶^[80]。同理,从样品纵切面上类似的显微结构可以观察到,与中间区域相比,顶部区域观察到了更细的等轴晶区。结果表明,高强度的超声振动可以破坏柱状晶的外延生长趋势,削弱晶粒的组织强度,进而实现晶粒细化。

上述的非均匀性组织特征同样体现在 α 相沿构筑方向上的演变过程中。Baufeld 等^[82]对制备的 Ti-6Al-4V 样品进行了详细的微观组织结构的表征,发现在顶部区域主要为细的层状 $\alpha+\beta$ 相结构,中间区域则可以观察到粗的篮网状组织结构。他们将这一现象归因于 α 和 β 相之间的元素扩散,即 Al 和 V 分别作为 α 相和 β 相的稳定剂,在循环热效应的作用下会分别朝着 α 和 β 相扩散,顶部区域的循环热效应不如中间区域,因此出现了微观组织形态的差异。Wang 等^[80]的研究验证了这一观点,制备的 Ti-6Al-4V-5.4Cu 样品的微观组织顶部区域无循环热效应,表现为细长的针状马氏体,而中间区域由于循环热效应的作用表现为片状的 α 相为主。

3.1.2 热处理后微观组织结构

对 W-LDED 制备的 Ti-6Al-4V 进行后续热处理有利于改善微观组织,提升力学性能,通常采用的热处理工艺包括消除应力退火和固溶时效处理。消除应力退火通常在较低温度下进行,主要目的是消除内应力、改善塑性和均匀化组织,对微观结构的影响不大;固溶时效处理的温度较高,目的是优化 $\alpha+\beta$ 结构,细化晶粒,得到均一化组织,提高硬

度和强度。一般来说, Ti-6Al-4V 的热处理温度要求低于 β 相的转变温度 T_β (995 °C), 以防止 β 相的晶粒粗化。

Baufeld 等^[82]研究发现, 消除应力退火并不会改变原始状态下的微观层状结构, 图 7(a)~(c) 分别为原始状态、600 °C/4 h 和再经过 843 °C/2 h 后的微观组织结构, 进一步分析表明, W-LDED 技术并未使 Ti-6Al-4V 的片层结构明显粗化。Mok 等^[61]的研究同样证明了这一观点, 不同的是, Mok 等在消除应力退火后的样品中观察到了较粗的 α 相魏氏体组织 (如图 7(d), (e) 所示, 分别为正常微观组织结构和消除应力退火的微观组织结构), 因此指出消除应力退火过程可能使 α 相变粗。两种观点的冲突矛盾可能由于消除应力退火

的温度, Baufeld 等^[82]采取了更高的温度, 关于后处理过程中的组织演变机理有待进一步研究。

Ding 等^[83]研究了是否对丝材进行预热对热处理后的微观组织形态的影响, 图 7(f) 展示了冷丝 W-LDED 技术制备的 Ti-6Al-4V 原始沉积状态下的微观组织结构, 与图 7(a) 相比, 微观结构更加细化。同样冷丝状态下制备的 Ti-6Al-4V 对热处理更加敏感, 图 7(g) 展示了样品在 700 °C 下保持 110 min 后的微观组织形态, 可以观察到 α 相细化, 体积分数降低; 当样品在 850 °C 下处理 110 min 后的微观组织形态如图 7(h) 所示, α 显著粗化且含量增加。然而 Ding 等并未给出一个有关微观组织演变机制的全面解释, 因此丝材温度与热处理对微观组织影响的潜在机制尚未确定。

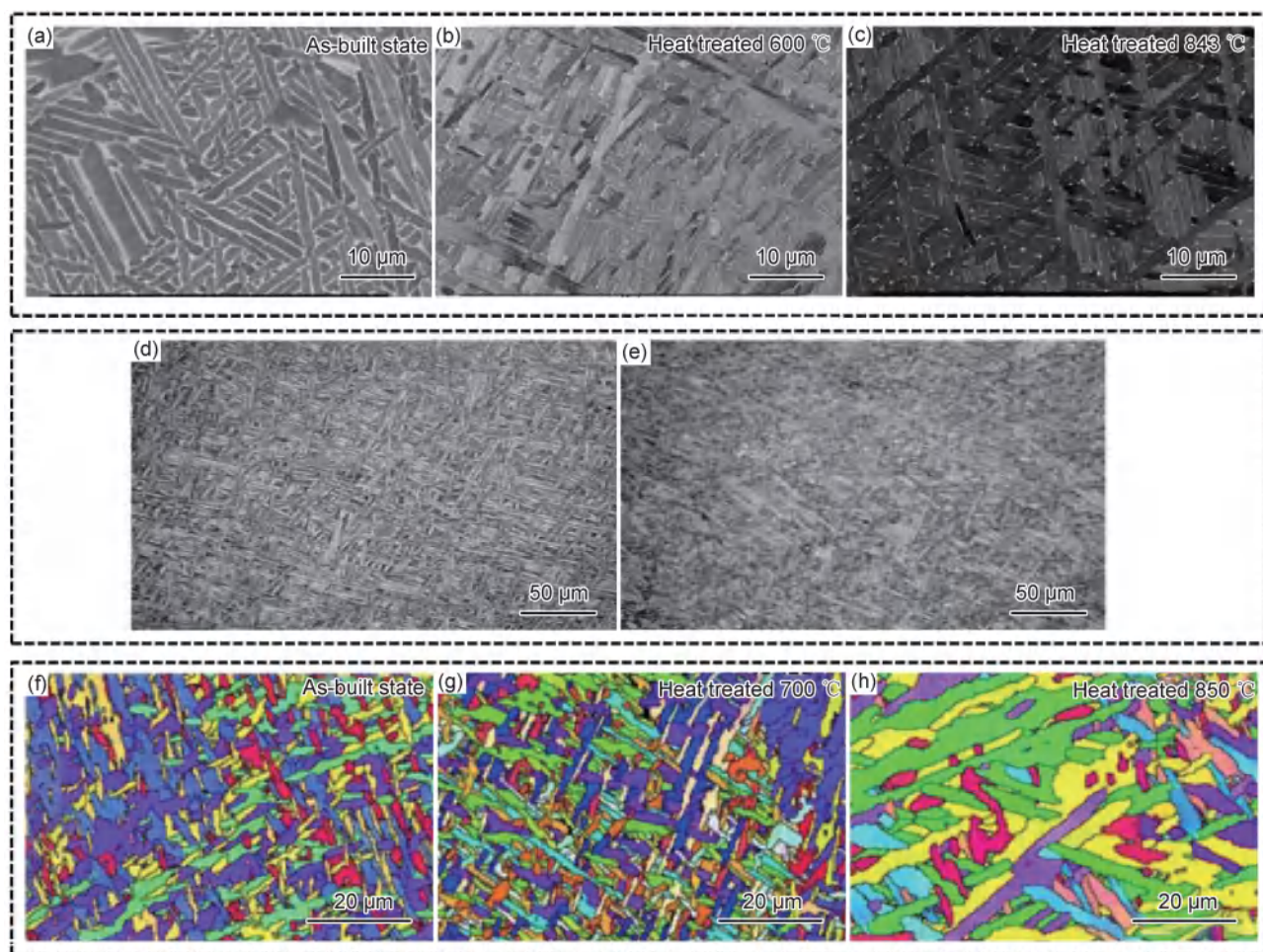


图 7 热处理后 W-LDED 技术制备的钛合金的显微组织

(a)~(c) 不同热处理状态下的显微组织结构^[82]; (d), (e) 正常微观组织结构和消除应力退火的显微组织结构^[61];
(f)~(h) 不同丝材预热温度下的显微组织结构^[83]

Fig. 7 Microstructures of titanium alloys fabricated by W-LDED technology after heat treatment

(a)~(c) microstructural characteristics under different heat treatment conditions^[82]; (d), (e) normal microstructure and microstructure after stress-relief annealing^[61]; (f)~(h) microstructural characteristics at different wire preheating temperatures^[83]

3.2 铝合金组织成分调控

由于铝合金在激光加工过程中展现的高反射率

和强烈的孔隙发展趋势, 实现充分熔化和均匀凝固条件是铝合金 W-LDED 工艺研究亟需解决的问题。通

通过分析激光功率、激光束移动速度与丝材进给速度之比 k 因子、孔隙率和焊珠形态之间的关系,在高能量密度和低 k 因子的工艺参数下沉积了高稀释度、低侧角和扁平的高斯分布形状焊珠,反之则沉积了低稀释度、高侧角和立体的顶帽形状焊珠,从而揭示控制 AlMg 合金沉积形态的工艺机制^[73]。

在此基础上,Froend 等^[46]又对相同的线材和基材的 W-LDED 工艺中不同激光束辐照度下底层沉积层的温度梯度变化、熔池冷却速率以及热循环过程进行了详细研究,发现高激光束辐照度会导致沉积过程中 Mg 的蒸发量略高,从而出现典型柱状凝固微观结构;而激光束辐照度的降低可以产生细化的微观结构,包括沿高度分布的粗粒区域和细粒区域。由此产生的凝固微观结构与不断变化的温度曲线密切相关,通过调整激光束辐照度来控制工艺温度,可以定制沉积层微观组织结构。

通过特定调整激光束辐照度同样可以改变铝合金熔池的凝固条件,在保持恒定能量输入的情况下显著改变微观组织结构,从而实现不同的力学性能。Froend 等^[84]发现,高激光束辐照度结合无孔模式过渡焊接会产生均匀的外延大晶粒,导致各向异性的力学性能,而低激光束辐照度结合高线材进给量则可获得几乎各向同性的细凝固微观结构。此外,与回火条件下的 5083 锻造铝合金相比,W-LDED 结构的拉伸性能有所改善,且与 WAAM 处理的 5087 铝合金相似。

W-LDED 的激光束具有清晰几何边界,因而有利于获取其能量分布。通过将瞬态热传递分析的结果顺序耦合到机械分析,可以获得有关残余应力和结构变形的有关信息,进一步通过顺序耦合热机械分析有限元模型,可以预测 W-LDED 热循环过程、残余应力和最终部件变形的工艺过程。Froend 等^[85]探究了不同层间沉积等待时间、基板预热条件、沉积方向策略下沉积层残余应力和结构变形程度的对比情况,结果表明,采用双向沉积策略,在 10 s 的层间沉积等待时间和 150 °C 的基板预热条件相较于无基板预热的 60 s 层间沉积等待时间,沿 y 轴方向的壁前残余应力下降 19.8%,壁后残余应力下降 17.7%,结构变形下降约 32%;沿 x 轴残余应力下降 27.2%,结构变形下降 43%,是一组理想的工艺优化参数。

4 W-LDED 技术的主要应用场景

W-LDED 该技术通过将金属线材与激光能量结合,实现高效的材料沉积和加热,能够制造复杂形状的零件和组件,并进行修复和增材改造。由于其高精

度和较低的热输入,W-LDED 在改善材料性能、降低热影响区以及实现高成型速度方面展现出显著优势,适用于对材料质量和结构性能要求较高的应用场景,尤其是在航空航天、建筑、汽车制造及生物医疗等领域具有广阔的应用前景。

在航空航天领域,W-LDED 技术的优越性主要体现在其能够高效地制造复杂的金属部件,满足轻量化和高强度的要求。在航空发动机的制造中,W-LDED 技术可以用于修复受损部件,延长其使用寿命。例如,涡轮叶片等关键零部件常因高温、高压环境而出现磨损,利用 W-LDED 技术进行修复^[86],不仅能够降低材料成本,还能提高维修效率。此外,W-LDED 技术可以制造一些形状复杂的部件,如飞机机身结构件^[87]、导弹壳体等,这些部件通常需要在轻量化的基础上具备良好的强度和韧性。新型飞行器通常需要具备复杂的内部流道结构,以获得更佳温度管理效果、优化力学性能,并解决潜在共振问题,同时确保零件的不同区域能够适应各自的应力环境^[86,88],LDED 技术能够制造复杂形状、具有薄壁特征的功能性部件,突破传统加工技术带来的设计约束。

在建筑领域,W-LDED 技术的应用主要集中在金属构件的制造和修复上。例如,现代建筑中广泛使用的钢结构,通常需要大规模的金属部件。传统的制造工艺难以满足复杂形状和高精度的需求,而 W-LDED 技术则能够实现高效的定制生产。此外,W-LDED 技术在建筑加固领域也有着潜在的应用,可以用于旧楼房的加固和维护,例如通过修复梁柱连接部分,提高建筑的抗震能力和整体安全性,并在修复过程中添加材料,以最大限度地减少未来的腐蚀或损坏^[89]。

在汽车制造领域,W-LDED 技术的应用同样日益广泛,尤其是在电动汽车和高性能汽车的制造上。电动汽车的关键部件如电池外壳和电机支架,通常需要轻量且耐用的材料。利用 W-LDED 技术,能够在保持强度的同时,减小零件的质量,从而提高整车的能效。在高性能赛车的生产中,W-LDED 技术可以用于制造高强度的底盘和车身结构,提高车辆的安全性和性能。此外,W-LDED 技术展现了其作为一种高效的修复再制造手段的潜力,能够对受损零件特定区域进行修复和重建,再制造后的机床关键零部件的综合力学性能超过新件的 90%,降低了更换零件的相关成本^[90]。

生物医疗领域对材料的精度和生物相容性有着严格的要求。W-LDED 技术在这方面的应用,主要体现在医疗器械的制造和个性化医疗设备的生产上。例如,植入物如骨钉、关节置换器等,均可通过

W-LDED技术进行定制制造,以适应不同患者的具体需求。该技术不仅能够制造出更复杂形状的植入物,还可以实现在生物材料与金属基材之间的无缝结合,从而提高植入物的生物相容性和稳定性。

综上所述,W-LDED技术凭借其高精度、高效率及较广泛的材料适应性,在航空航天、医疗器械、汽车制造、建筑等多个领域展现出了巨大的应用潜力。随着技术的不断发展和完善,相信W-LDED技术将在更多领域发挥重要作用。

5 未来发展趋势

W-LDED技术由于高材料利用率、高沉积速率、低成本的特点在现代制造业中备受关注,该技术为高性能结构件的高精度快速制造、损坏部件的快速响应修复提供了新的技术路径。然而随着W-LDED技术的进一步发展,也将面临更多的技术挑战,例如激光与丝材相互作用不稳定、微观组织结构分布不均匀、力学性能较差等,这些问题都将制约W-LDED技术的工业应用,因此本文提出以下几点技术展望:

(1)材料创新与发展多功能复合材料。首先,目前丝材原料的研究主要聚焦于镍基高温合金(如Inconel 718)和钛合金(如Ti-6Al-4V),对于其他合金如铬镍铁合金625、TC21、不锈钢等研究较少,为了满足工业发展的需求,需要开发新型合金及复合材料,改善成形性能,实现功能的多样化,例如,将陶瓷材料与金属材料相结合,开发出兼具强度和耐磨性的复合材料,将大大拓宽W-LDED技术的应用领域。其次,由于W-LDED技术不同的激光和材料相互作用会产生不同的微观组织结构和性能,因此结合W-LDED技术独特的工艺特点,开发定制化材料将实现材料-结构-功能的一体化设计,进一步推动该技术在工业上的应用。

(2)W-LDED成形工艺机理研究。尽管W-LDED技术在实践中取得了一定的成果,但其基础研究仍有待深入,例如通过增加激光功率、使用更大直径的丝材或增加送丝速率来提高沉积速率,这些都将改变液滴的传递模式,因此需要进行大量的研究来阐明能量输入、丝材特性、送丝速率和潜在机理之间的关系。同时虽然已有部分研究揭示了通过W-LDED技术制备的合金的微观组织结构和力学性能,但关于强化和增韧机制的研究有限,例如研究结果表明,利用W-LDED技术制备的钛合金力学性能优于锻造制备的钛合金,但具体原因尚未研究清楚,因此很难提出通过设计改善合金力学性能的方法;同时采用不同的沉积速率将导致微观组织结构表现出不同的晶体类型、相

尺寸和分布,因此需要通过先进的显微表征方法(如原位透射电镜和原子探针显微镜)和数学计算的方法明确影响材料力学性能的关键因素,建立强化和增韧模型。综上,对材料在沉积中行为的基础研究、熔池动力学及其与微观组织之间关系的探讨,将为技术的进一步发展提供科学依据。未来,研究者应加大对W-LDED过程中的复杂物理化学现象的研究力度,以揭示其内在机制。

(3)建立工艺-缺陷-组织性能预测模型。通过W-LDED制备的合金表现出分布不均匀的微观组织、冶金缺陷和各向异性力学性能,这些都是由于工艺参数选择不当造成的,这些问题都可以通过先进的算法预测得到有效解决,例如通过机器学习结合在线监测及反馈系统对工艺参数、成形性能和力学性能进行预测,通过对激光能量、沉积速度等工艺参数进行动态调整,从而提高成形质量和稳定性。然而W-LDED技术的制造过程更加复杂,对算法要求更高,理论上,机器学习可用于建立可量化的微观结构特征与性能之间的关系,以优化热处理工艺。同时,在缺陷预测方面,可以采用实时在线监测的方法观察熔池行为,进而及时调整激光功率、熔池温度和单熔层厚度等参数,预测缺陷形成及力学性能。未来,随着人工智能和自动化技术的发展,W-LDED技术的工艺流程有望实现智能化,此外,自动化设备的应用也将极大地提高生产效率,降低人工成本,使W-LDED技术在大规模生产中更具竞争力。

(4)开发增减材一体化制造新方法。W-LDED技术制备的金属零件表面粗糙度和几何尺寸精度不足以满足直接应用的要求,虽然W-LDED技术制造部件所需的生产时间相对较短,但后续工艺(如表面处理)非常耗时,特别是在制造结构复杂的大型部件时。因此,考虑到整个制造周期,应开发增减材一体化的混合制造新方法,以实现同时打印和加工以提高生产效率。首先,对于大型构件,在成形一定高度后,可以与激光沉积同时进行外表面加工,如铣削、超声波振动切割、电化学腐蚀等;其次,对于复杂构件,例如空心结构的构件,内壁加工可以与激光沉积同时进行,以避免后处理困难。基于W-LDED技术的特点,开发增减材一体化复合制造系统以满足各种工业要求将是未来的重点。

(5)大尺寸、高精度、多功能装备开发。目前常见的LDED设备采用的激光光斑较大,一般在1 mm以上,成形的零件致密度较高,但是尺寸精度(± 1 mm误差)和表面粗糙度较差,需进一步机加工后才能使用。激光功率越大,基本匹配的光斑就越大,精度越差。

因此需要开发大尺寸、高精度、多功能的W-LDED设备。例如中科煜宸的LDM2050装备,该设备集成了多种先进功能,能够实现大尺寸直接沉积成形、残损件(包括轴类)改造修复、梯度材料复合制造和工件表面强化等多种应用。设备配备移出式工作台车,可自由运送工件进出箱体,使箱外装夹拆卸更加便利和安全。此外,该设备还配备了高可靠、独立式防爆烟尘净化系统,具备防爆阻燃、源头除尘、维护便捷和脉冲反吹等特点,超大功率成形技术实现了丝材的高稳定性输送、高精度汇聚和高效率利用。

(6)大激光功率和高送料速率系统研究。为进一步发挥W-LDED技术快速制造的特点,亟需开发高激光功率和高送料速率的系统,然后在长时间的高功率激光照射下,激光系统的聚焦透镜更容易发生单面变形或弯曲,影响激光传输过程中的光束质量和稳定性。目前的研究集中于激光的能量分布和经过透镜聚焦后的衰减效应,并未深入探究整个激光传输过程中的能量演变,造成光束质量难以控制,因此需要研究完整的激光传输过程中的能量分布,以阐明聚焦系统的变形机理和激光能量的演化规律。在大功率激光的作用下,丝材易产生飞溅,影响聚焦系统的正常工作,为保证激光系统的稳定工作,一方面可以通过在喷嘴中集成强冷却装置以降低喷嘴工作温度,另一方面可以通过在传输过程中扩大激光束的束腰直径,实现激光能量的局部减弱。在较高的送料速度下,喷嘴内壁的磨损加剧,可以通过表面硬化处理或优化喷嘴结构来提高耐磨性,利用仿真软件建立高沉积速率下的送料模型,综合考虑丝材直径、送丝速度、丝材与喷嘴内壁摩擦等因素设计出适合大丝材直径、高送丝速率的喷嘴结构。

总体而言,W-LDED技术作为一种新兴的增材制造方法,其研究现状既展现出近年来的快速进展,也表明了未来发展的广阔前景。从材料创新到工艺智能化,从基础研究到标准化建设,各个维度的探索与实践将为W-LDED技术的广泛应用奠定基础。在全球制造业转型升级的背景下,W-LDED技术必将在推动工业发展及科技进步方面发挥重要作用。

参考文献

- [1] 吴宇,陈冰清,刘伟,等. 增材制造镍基高温合金在航空发动机与燃气轮机中的研究应用进展[J]. 航空材料学报,2024,44(1): 31-45.
WU Y, CHEN B Q, LIU W, et al. Progress in research and applications of additively manufactured nickel-based superalloy in aero-engines and gas turbines[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(1): 31-45.
- [2] 周俊键,张学习,钱明芳,等. 常见结构材料低温性能研究进展[J]. 航空材料学报,2024,44(2): 72-86.
ZHOU J J, ZHANG X X, QIAN M F, et al. Research progress on low-temperature properties of common structural materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 72-86.
- [3] KAWALKAR R, DUBEY H K, LOKHANDE S P. A review for advancements in standardization for additive manufacturing[J]. Materials Today-proceedings, 2022, 50(5): 1983-1990.
- [4] KOTADIA H R, GIBBONS G, DAS A, et al. A review of laser powder bed fusion additive manufacturing of aluminium alloys: microstructure and properties[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102155.
- [5] BLAKEY-MILNER B, GRADL P, SNEDDEN G, et al. Metal additive manufacturing in aerospace: a review[J]. Materials & Design, 2021, 209: 110008.
- [6] MENON N, SAWYER B, JAMIESON C, et al. A Comparison of microstructure and microhardness properties of IN718 fabricated via powder- and wire-fed laser-directed energy deposition[J]. Materials, 2023, 16(3), 16031129.
- [7] TOM T, SREENILAYAM S P, BRABAZON D, et al. Additive manufacturing in the biomedical field-recent research developments[J]. Results In Engineering, 2022, 16: 100661.
- [8] ASKARI M, HUTCHINS D A, THOMAS P J, et al. Additive manufacturing of metamaterials: a review[J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101562.
- [9] 卢秉恒,李涤尘. 增材制造(3D打印)技术发展[J]. 机械制造与自动化,2013,4: 1-4.
LU B H, LI D C. Development of the additive manufacturing (3D printing) technology[J]. Machine Building & Automation, 2013, 4: 1-4.
- [10] LIU T, CHEN P, QIU F, et al. Review on laser directed energy deposited aluminum alloys[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2024, 6(2), 022004.
- [11] AHN D G. directed energy deposition (DED) process: state of the art [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology, 2021, 8(2): 703-742.
- [12] LI Z, SUI S, MA X, et al. High deposition rate powder- and wire-based laser directed energy deposition of metallic materials: a review[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2022, 181: 103942.
- [13] LIANG Z, LIAO Z, ZHANG H, et al. Improving process stability of electron beam directed energy deposition by closed-loop control of molten pool[J]. Additive Manufacturing, 2023, 72: 103638.
- [14] SVETLIZKY D, ZHENG B, VYATSKIKH A, et al. Laser-based directed energy deposition (DED-LB) of advanced materials [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 840: 142967.
- [15] RODRIGUEZ-GONZALEZ P, NEUBAUER E, ARIZA E, et al. Assessment of plasma deposition parameters for ded additive manufacturing of AA2319[J]. Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2023, 7(3): 113.
- [16] XIA C, PAN Z, POLDEN J, et al. A review on wire arc additive manufacturing: monitoring, control and a framework of auto-

- mated system[J]. *Journal of Manufacturing Systems*, 2020, 57: 31-45.
- [17] WILLIAMS SW, MARTINA F, ADDISON AC, et al. Wire plus arc additive manufacturing[J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(7): 641-647.
- [18] URHAL P, WEIGHTMAN A, DIVER C, et al. Robot assisted additive manufacturing: a review [J]. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2019, 59: 335-345.
- [19] KISIELEWICZ A, PANDIAN KT, STHEN D, et al. Hot-wire laser-directed energy deposition: process characteristics and benefits of resistive pre-heating of the feedstock wire[J]. *Metals*, 2021, 11(4):634.
- [20] BECKER D, BOLEY S, EISSELER R, et al. Influence of a closed-loop controlled laser metal wire deposition process of S Al 5356 on the quality of manufactured parts before and after subsequent machining [J]. *Production Engineering-Research and Development*, 2021, 15(3/4): 489-507.
- [21] OZEL T, SHOKRI H, LOIZEAU R. A review on wire-fed directed energy deposition based metal additive manufacturing[J]. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2023, 7(1):45.
- [22] PISCOPO G, IULIANO L. Current research and industrial application of laser powder directed energy deposition[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, 119(11/12): 6893-6917.
- [23] WASMER K, WUST M, CUI D, et al. Monitoring of functionally graded material during laser directed energy deposition by acoustic emission and optical emission spectroscopy using artificial intelligence[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2023, 18(1):e2189599.
- [24] GU H, LI L. Computational fluid dynamic simulation of gravity and pressure effects in laser metal deposition for potential additive manufacturing in space [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 140: 51-65.
- [25] NAVARRO M, MATAR A, DILTEMIZ SF, et al. Development of a low-cost wire arc additive manufacturing system [J]. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2022, 6(1):3.
- [26] XUE P, ZHU L, XU P, et al. Microstructure evolution and enhanced mechanical properties of additively manufactured CrCoNi medium-entropy alloy composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 928:167169.
- [27] ABDULRAHMAN KO, AKINLABI ET, MAHAMOOD RM, et al. Laser metal deposition of titanium aluminide composites: a review [J]. *Materials Today-Proceedings*, 2018, 5: 19738-19746.
- [28] ZHONG C, LIU J, ZHAO T, et al. Laser metal deposition of Ti6Al4V-a brief review[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(3):764.
- [29] DING D, PAN Z, CUIURI D, et al. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests [J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, 81(1/4): 465-481.
- [30] ABUABIAH M, MBODJ N G, SHAQOUR B, et al. Advancements in laser wire-feed metal additive manufacturing: a brief review[J]. *Materials*, 2023, 16(5):2030.
- [31] HUANG W, CHEN S, XIAO J, et al. Laser wire-feed metal additive manufacturing of the Al alloy[J]. *Optics and Laser Technology*, 2021, 134:106627.
- [32] DEMIR A G. Micro laser metal wire deposition for additive manufacturing of thin-walled structures [J]. *Optics and Laser in Engineering*, 2018, 100: 9-17.
- [33] DEMIR A G, BIFFI C A. Micro laser metal wire deposition of thin-walled Al alloy components: process and material characterization [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 37: 362-369.
- [34] ASSUNCAO E, WILLIAMS S. Comparison of continuous wave and pulsed wave laser welding effects[J]. *Optics and Laser in Engineering*, 2013, 51(6): 674-680.
- [35] FUERSCHBACH P W, EISLER G R. Effect of laser spot weld energy and duration on melting and absorption [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2002, 7(4): 241-246.
- [36] YE Z, ZHANG Z, JIN X, et al. Study of hybrid additive manufacturing based on pulse laser wire depositing and milling [J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 88(5/8): 2237-2248.
- [37] VALIENTE BERMEJO M A, THALAVAI PANDIAN K, AXELSSON B, et al. Microstructure of laser metal deposited duplex stainless steel: influence of shielding gas and heat treatment [J]. *Welding in the World*, 2021, 65(3): 525-541.
- [38] LIU X, WANG H, KAUFMANN K, et al. Directed energy deposition of pure copper using blue laser [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 85: 314-322.
- [39] BAMBACH M, SIZOVA I, KIES F, et al. Directed energy deposition of Inconel 718 powder, cold and hot wire using a six-beam direct diode laser set-up [J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 47:102269.
- [40] YUSUF S, GAO N. Influence of energy density on metallurgy and properties in metal additive manufacturing[J]. *Materials Science and Technology*, 2017, 33(11): 1269-1289.
- [41] AKBARI M, DING Y, KOVACEVIC R, et al. Process development for a robotized laser wire additive manufacturing [C] // *Proceedings of the ASME 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference*. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2017.
- [42] ZHU S, NAKAHARA Y, YAMAMOTO M. Optimization of process conditions for additive manufacturing technology combining high-power diode laser and hot wire [J]. *Metals*, 2021, 11(10):1583.
- [43] ZAPATA A, BERNAUER C, STADTER C, et al. Investigation on the cause-effect relationships between the process parameters and the resulting geometric properties for wire-based coaxial laser metal deposition[J]. *Metals*, 2022, 12(3):455.
- [44] SHAIKH M O, CHEN C C, CHIANG H C, et al. Additive manufacturing using fine wire-based laser metal deposition [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2020, 26(3): 473-483.
- [45] SHI J, ZHU P, FU G, et al. Geometry characteristics modeling and process optimization in coaxial laser inside wire cladding [J]. *Optics and Laser Technology*, 2018, 101: 341-348.
- [46] FROEND M, VENTZKE V, KASHAEV N, et al. Thermal

- analysis of wire-based direct energy deposition of Al-Mg using different laser irradiances[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 29: 10800.
- [47] GOFFIN N, TYRER J R, JONES L C R, et al. Simulated and experimental analysis of laser beam energy profiles to improve efficiency in wire-fed laser deposition[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, 114(9/10): 3021-3036.
- [48] GOFFIN N J, HIGGINSON R L, TYRER J R. The use of holographic optical elements (HOE's) to investigate the use of a flat irradiance profile in the control of heat absorption in wire-fed laser cladding[J]. *Journal of materials Processing Technology*, 2015, 220: 191-201.
- [49] CHEN Y, CHEN X, JIANG M, et al. Coaxial laser metal wire deposition of Ti6Al4V alloy: process, microstructure and mechanical properties[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20: 2578-2590.
- [50] KOTAR M, FUJISHIMA M, LEVY GN, et al. Advances in the understanding of the annular laser beam wire cladding process[J]. *Journal of materials Processing Technology*, 2021, 294: 117105.
- [51] MOTTA M, DEMIR A G, PREVITALI B. High-speed imaging and process characterization of coaxial laser metal wire deposition[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 497-507.
- [52] TAKUSHIMA S, MORITA D, SHINOHARA N, et al. Optical in-process height measurement system for process control of laser metal-wire deposition[J]. *Precision Engineering-Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology*, 2020, 62: 23-29.
- [53] LIU W, MA J, LIU S, et al. Experimental and numerical investigation of laser hot wire welding[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, 78(9/12): 1485-1499.
- [54] FROEND M, VENTZKE V, RIEKEHR S, et al. Microstructure and microhardness of wire-based laser metal deposited AA5087 using an ytterbium fibre laser[J]. *Materials Characterization*, 2018, 143: 59-67.
- [55] KIM J D, PENG Y. Melt pool shape and dilution of laser cladding with wire feeding[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, 104(3): 284-293.
- [56] HUSSEIN N, SEGAL J, MCCARTNEY D, et al. Microstructure formation in Waspaloy multilayer builds following direct metal deposition with laser and wire[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 497(1/2): 260-269.
- [57] WANG M, VENTZKE V, KASHAEV N. Wire-based laser directed energy deposition of AA7075: effect of process parameters on microstructure and mechanical properties[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 21: 388-403.
- [58] KUZNETSOV A, JEROMEN A, GOVEKAR E. Droplet detachment regimes in annular laser beam droplet generation from a metal wire[J]. *CIRP Annals*, 2014, 63(1): 225-228.
- [59] HERALIC A, CHRISTIANSSON A K, LENNARTSON B. Height control of laser metal-wire deposition based on iterative learning control and 3D scanning[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2012, 50(9): 1230-1241.
- [60] ABIOYE T E, MEDRANO-TELLEZ A, FARAYIBI P K, et al. Laser metal deposition of multi-track walls of 308L Si stainless steel[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2017, 32(14): 1660-1666.
- [61] MOK S, BI G, FOLKES J, et al. Deposition of Ti-6Al-4V using a high power diode laser and wire, part II: investigation on the mechanical properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(19): 4613-4619.
- [62] GAO L, CHUANG AC, KENESEI P, et al. An operando synchrotron study on the effect of wire melting state on solidification microstructures of Inconel 718 in wire-laser directed energy deposition[J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacturing*, 2024, 194: 104089.
- [63] MADARIETA-CHURRUCA M, PUJANA-ASTARLOA J, GARMENDIA-SAEZ-DE-HEREDIA I, et al. Additive manufacturing of metal components using concentric-wire laser metal deposition[J]. *DYNA*, 2018, 93(6): 675-680.
- [64] YUAN D, SUN X, SUN L, et al. Improvement of the grain structure and mechanical properties of austenitic stainless steel fabricated by laser and wire additive manufacturing assisted with ultrasonic vibration[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 813: 141177.
- [65] GARMENDIA I, PUJANA J, LAMIKIZ A, et al. Development of an intra-layer adaptive toolpath generation control procedure in the laser metal wire deposition process[J]. *Materials*, 2019, 12(3): 12030352.
- [66] ABRANOVIC B, SARKAR S, CHANG-DAVIDSON E, et al. Melt pool level flaw detection in laser hot wire directed energy deposition using a convolutional long short-term memory autoencoder[J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 79: 103843.
- [67] DU PLESSIS A, MACDONALD E. Hot isostatic pressing in metal additive manufacturing: X-ray tomography reveals details of pore closure[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 34: 101191.
- [68] KING W E, BARTH H D, CASTILLO V M, et al. Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214(12): 2915-2925.
- [69] CROSS C E. On the origin of weld solidification cracking[C]// *Hot Cracking Phenomena in Welds*. Springer: Berlin/Heidelberg: Springer, 2005: 3-18.
- [70] BERNAUER C, MEINZINGER L, ZAPATA A, et al. Design and investigation of a novel local shielding gas concept for laser metal deposition with coaxial wire feeding[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(8): 13085121.
- [71] LI G, ZHANG J, SHI T, et al. Experimental Investigation on laser metal deposition of Ti-6Al-4V alloy with coaxial local shielding gas nozzle[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(12): 7821-7829.
- [72] ARBO S M, TOMOVIC-PETROVIC S, AUNEMO J, et al. On weldability of aerospace grade Al-Cu-Li alloy AA2065 by wire-feed laser metal deposition[J]. *Journal of Advanced Joining Processes*, 2022, 5: 100096.
- [73] FROEND M, RIEKEHR S, KASHAEV N, et al. Process development for wire-based laser metal deposition of 5087 alu-

- minium alloy by using fibre laser [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2018, 34: 721-732.
- [74] FLORES-PRADO J, GARMENDIA-SAEZ-DE-HEREDIA I, CABANES-AXPE I. Thermal monitoring and control by infrared camera in the manufacture of parts with laser metal deposition[J]. *DYNA*, 2020, 95(4): 360-364.
- [75] KELBASSA J, GASSER A, BREMER J, et al. Equipment and process windows for laser metal deposition with coaxial wire feeding[J]. *Journal of Laser Applications*, 2019, 31(2):022320.
- [76] NICKEL A H, BARNETT D M, PRINZ F B. Thermal stresses and deposition patterns in layered manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 317(1/2): 59-64.
- [77] GAO L, BHATTACHARYYA J, LIN W, et al. Tailoring material microstructure and property in wire-laser directed energy deposition through a wiggle deposition strategy[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 77:103801.
- [78] LIU S, LIU W, HAROONI M, et al. Real-time monitoring of laser hot-wire cladding of Inconel 625[J]. *Optics and Laser Technology*, 2014, 62: 124-134.
- [79] WANG J, LIN X, WANG M, et al. Effects of subtransus heat treatments on microstructure features and mechanical properties of wire and arc additive manufactured Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 776:139020.
- [80] WANG X, ZHANG L, NING J, et al. Hierarchical grain refinement during the laser additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloys by the addition of micron-sized refractory particles[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 45:102045.
- [81] YUAN D, SHAO S, GUO C, et al. Grain refining of Ti-6Al-4V alloy fabricated by laser and wire additive manufacturing assisted with ultrasonic vibration[J]. *Ultrason Sonochem*, 2021, 73: 105472.
- [82] BAUFELD B, BRANDL E, VAN D. Wire based additive layer manufacturing: comparison of microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V components fabricated by laser-beam deposition and shaped metal deposition [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2011, 211(6): 1146-1158.
- [83] DING X, MA H, ZHANG Q, et al. Effect of annealing heat treatment on microstructure and corrosion behavior of Ti6Al4V alloy fabricated by multi-laser beam wire-feed additive manufacturing in vacuum environment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 914:165363.
- [84] FROEND M, VENTZKE V, DORN F, et al. Microstructure by design: an approach of grain refinement and isotropy improvement in multi-layer wire-based laser metal deposition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 772: 138635.
- [85] BOCK FE, HERRNRING J, FROEND M, et al. Experimental and numerical thermo-mechanical analysis of wire-based laser metal deposition of Al-Mg alloys [J]. *Journal of Manufacturing processes*, 2021, 64: 982-995.
- [86] BLAKEY-MILNER B, GRADL P, SNEDDEN G, et al. Metal additive manufacturing in aerospace: a review [J]. *Materials & Design*, 2021, 209:110008.
- [87] XUE L. Laser consolidation—a rapid manufacturing process for making net-shape functional components[J]. *Advances in Laser Materials Processing*, 2018, 461-505.
- [88] TEPYLO N, HUANG X, PATNAIK P C. Laser-based additive manufacturing technologies for aerospace applications [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(11):1900617.
- [89] HUA B, XU H, ZHAN W, et al. Microstructure and mechanical properties of IN718 on 42CrMo for repair applications by laser directed energy deposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 999:175102.
- [90] ZHAO N, PARTHASARATHY M, PATIL S, et al. Direct additive manufacturing of metal parts for automotive applications [J]. *Journal of Manufacturing Systems*, 2023, 68: 368-375.
- 基金项目:**国家重点研发计划(2023YFB4604800)
- 收稿日期:**2024-11-01;**修订日期:**2024-11-24
- 通讯作者:**宋波(1984—),男,教授,博士,主要研究方向为先进材料设计、超结构设计及其增材制造技术,联系地址:湖北省武汉市洪山区华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室(430074),E-mail: bosong@hust.edu.cn
- (本文责编:齐书涵)

引用格式:胡青松,闫朝阳,蒋凡,等. 多电极电弧焊接与增材制造技术的现状与未来趋势[J]. 材料工程, 2025, 53(5):17-34.
HU Qingsong, YAN Zhaoyang, JIANG Fan, et al. Current status and future trends of multi-electrode arc welding and additive manufacturing technology[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5):17-34.

多电极电弧焊接与增材制造技术的现状与未来趋势

Current status and future trends of multi-electrode arc welding and additive manufacturing technology

胡青松^{1,2}, 闫朝阳^{1*}, 蒋 凡¹, 陈树君^{1,2}

(1 北京工业大学 机械与能源工程学院, 北京 100124;

2 北京工业大学 碳中和未来技术学院, 北京 100124)

HU Qingsong^{1,2}, YAN Zhaoyang^{1*}, JIANG Fan¹, CHEN Shujun^{1,2}

(1 College of Mechanical & Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2 College of Carbon

Neutrality Future Technology, Beijing University of

Technology, Beijing 100124, China)

摘要:针对成型件高精度控形与低损伤控性的实现需求,以及在增加熔敷量的同时达到热源热、质、力深度解耦的目标,多电极电弧焊接/增材技术已逐渐成为学术界与工业界共同关注的热点。本文对多电极电弧工艺的发展历程进行了系统综述,全面梳理了多电极电弧焊接与增材领域的前沿研究成果,并对多电极电弧中不同类型的耦合电弧进行了分类总结,多电极电弧系统通过引入多个电极,实现了对耦合电弧热质力传输过程的更精细调控,有助于优化沉积层的成形质量,降低缺陷,提高制造精度。强调了不同类型多电极电弧工艺在热源和电极排布方式,热质力解耦传输特性的区别,总结了焊接过程参数对耦合电弧稳定性的影响机制,最后,本文提出了适用于电弧熔丝增材制造领域的多电极电弧特性,探索复合材料构件的高性能制造,搭建新型多电极电弧技术的工艺数据库,为耦合电弧和多电极电弧增材制造技术的应用推广提供有价值的参考。

关键词:多电极电弧;电弧增材制造;热质传输;电弧特性;成形控制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000697

中图分类号: TG444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0017-18

Abstract: Addressing the need for high-precision shape control and low-damage property control in formed parts, as well as the goal of achieving deep decoupling of thermal, mass, and force aspects of the heat source while increasing the deposition rate, multi-electrode arc welding/additive manufacturing (AM) technology has gradually become a focal point of interest in both academia and industry. This paper systematically reviews the development history of multi-electrode arc processes, comprehensively summarizes the cutting-edge research achievements in the field of multi-electrode arc welding and AM, and categorizes and summarizes different types of coupled arcs in multi-electrode arcs. The multi-electrode arc system achieves finer control over the thermal-mass-force transfer process of the hybrid arc by introducing multiple electrodes, which helps optimize the forming quality of deposited layers, reduce defects, and improve manufacturing precision. This study highlights the differences in heat source and electrode arrangement configurations among various types of multi-electrode arc processes, and their distinct thermal-mass-force decoupling transfer characteristics, summarizes the influence mechanisms of welding process parameters on the stability of hybrid arcs. Finally, this paper proposes multi-electrode arc characteristics suitable for wire arc additive manufacturing, explores the high-performance manufacturing of composite components, and establishes a process database for novel multi-electrode arc technologies,

which provide valuable insights for the application and promotion of coupled arc and multi-electrode arc AM technologies.

Key words: multi-electrode arc; wire arc additive manufacturing; heat-mass transfer; arc characteristic; forming control

电弧熔丝增材制造与电弧焊,均依托电弧作为热能源,遵循熔化至凝固的基本物理过程,在材料工程领域内扮演着不可或缺的角色。金属增材制造依托于计算机精密的路径规划算法,将三维数字模型切片后,通过行走机构(涵盖机器人与机床)与打印硬件设备的协同作业,实现从离散到堆积的飞跃^[1]。金属增材利用逐层累加材料的方式,自由地构筑出三维零件的形态,突破了传统减材制造(如切削、铣削)与等材制造(如锻造、铸造)在加工自由度上的局限^[2],更赋予了加工零件以高度的几何形状自由度和定制化加工的小批量灵活性^[3]。在广泛的增材制造领域中,以电弧为热源的 WAAM 凭借其高沉积速率、低廉的设备成本(无需真空环境)、卓越的材料利用率及成型零件尺寸的限制性,在制造大型金属结构件方面展现出独特的环境友好型优势,日益受到工业制造领域的瞩目。

传统电弧增材面临的挑战亦不容忽视^[4-5]。熔池体积庞大且约束较弱,对外界干扰的抵抗能力不足,导致制造精度波动;随着沉积层高度的增加,热

扩散形式和本质发生变化,加之电源输出调节能力的局限,沉积偏差问题频发,空间遗传性显著。其根本原因是现有电弧增材多为传统焊接热源的直接应用,热源在传热、传力及传质方面存在深度耦合,难以实现精准控制。因此,热质力的受控解耦与精准传输成为制约增材制造发展的关键科学难题。

近年来,多电极电弧熔丝增材制造技术异军突起,打破了传统热源在传热、传质及传力方面的固有桎梏。当前多电极电弧增材仍基于传统电弧的工作模式,尚未从根本上革新成弧机理以满足不同沉积层的热质需求,且多电弧的耦合作用仍受限于原有工艺框架,对沉积层的形性控制产生非预期影响,图 1 为电弧热源形式的拓扑图。本文旨在综述多电极电弧焊接/增材技术的形式及其在焊接与金属增材制造领域的最新进展,涵盖并联热源的多电极电弧技术、分流主弧电流的多电极电弧技术以及多电弧分工式的多电极电弧技术,在此基础上,展望多电极电弧焊接与增材的未来发展趋势。

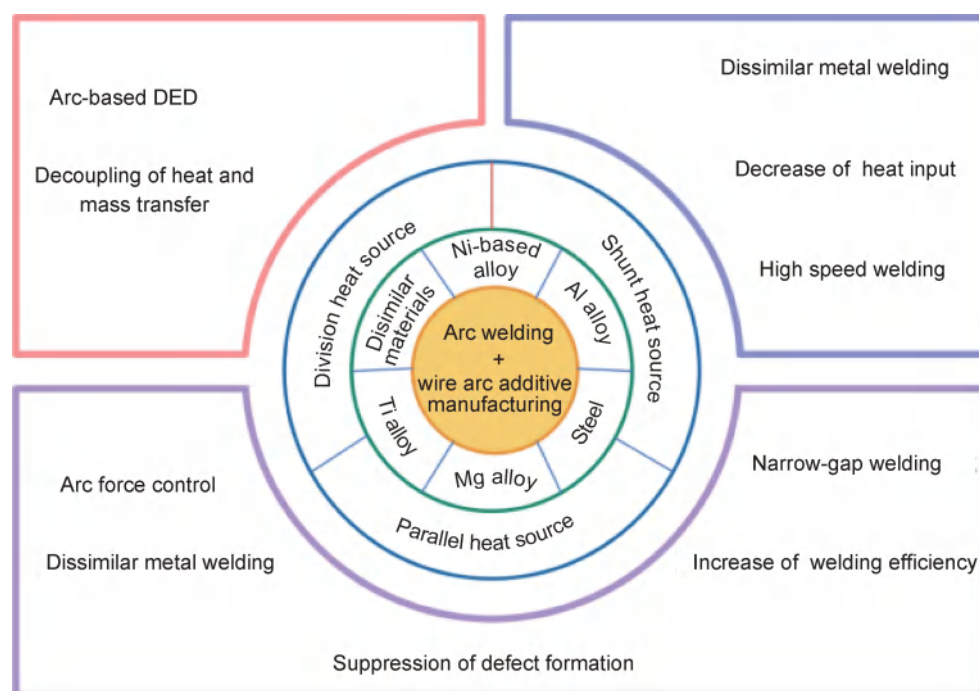


图 1 多电极电弧热源拓扑图

Fig. 1 Topology diagram of multi-electrode arc heat source

1 并联式多电极电弧

在传统的单丝单弧沉积技术中,由于单电弧的能

量密度有限,焊丝的熔敷效率相对较低。若简单地增加焊接参数以提高效率,则会导致工件热输入增大,同时电弧力增强,影响沉积层的成形质量^[6]。为克服

这一局限,并联式多电极电弧应运而生,该热源在不牺牲沉积层质量的前提下,显著提升沉积效率。典型代表包括 plasma-MIG、tandem、T-TIG 和 TIG-MIG 等,如图 2 和表 1 所示^[7-29],多热源均与工件相连接(以

工件作为多热源的共电极端),流经工件端的电流为各热源输出电流的总和,通过并联多个热源,利用多丝或多电弧耦合以达到提升沉积效率或稳定电弧的作用,展现出独特的热质力传输特性^[30]。

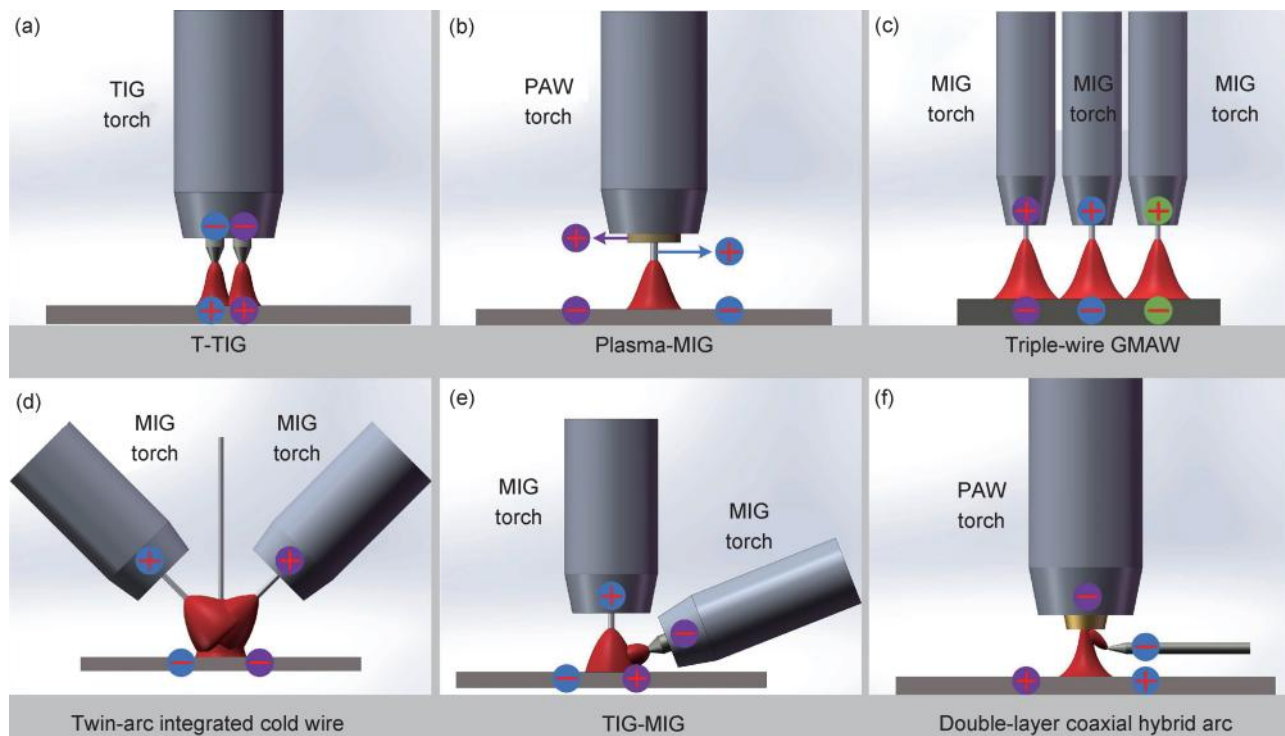


图 2 并联式多电极电弧

(a)双电极 TIG;(b)等离子弧-MIG;(c)三丝 GMAW;(d)双弧一体冷丝;(e)TIG-MIG;(f)同轴双层耦合电弧

Fig. 2 Parallel multi-electrode arc

(a)T-TIG;(b)plasma-MIG;(c)triple-wire GMAW;(d)twin-arc integrated cold wire;(e)TIG-MIG;(f)double-layer coaxial hybrid arc

1.1 过程稳定性控制

并联式多电极电弧工艺通过多热源多焊枪的耦合,显著改变了传统单弧的热质力传输特性。随着焊接系统复杂度的提升,相邻电弧间的相互作用可能导致沉积过程不稳定,引发熔化/渗透过熔/不足、沉积缺陷等问题,增加修复成本^[31],大量研究工作认为电极角度^[32]、电极间距^[33]、保护气成分^[34-35]、焊枪方向^[36]、多热源焊接参数协同不匹配^[37-38]等因素均会引发电弧干扰现象。因此,揭示并联式多电弧耦合的物理机制,优化电极空间分布,确定最佳焊接参数组合,并实现并联式多焊接热源的协同控制,是实现高效高质量沉积的关键。

通过电磁物理学原理,两条平行且载有同向电流的导线会相互产生磁场作用。图 3 为^[36,39]双弧干扰现象原理示意图,在 tandem 工艺中,流经两焊丝的同向电流产生电磁场,由于两焊丝间距较短,则产生了电磁吸引力,两电弧出现了相互偏移的现象。吴开源等根据牛顿运动学理论与伯努利定律推导出了电弧偏

移量与各参数之间的关系^[39]:

$$l_T = \frac{1}{2} \cdot \frac{F_T}{\rho_T} t^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{j_T \times B_T}{\rho_T} \cdot \frac{L_T^2}{v_T^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{I_T}{\pi r_T^2} \cdot \frac{\mu_0 I_L}{2\pi D}}{\rho_T} \cdot \frac{L_T^2}{v_T^2} = \frac{I_L L_T^2}{2 I_T D} \quad (1)$$

式中: l_T 为前端电弧偏移距离; I_T 为前端电弧电流; I_L 为后端电弧电流; D 为两电极之间的距离。式(1)揭示了电弧偏移距离与两电极距离、前后端电弧电流比例以及弧长的相关性。在脉冲 tandem 中,电弧刚度在脉冲基值阶段较低,易受到另一电弧电磁力的吸引而发生过度拉长,这是导致电弧中断的主要原因^[38]。通过调整电源模式、焊枪角度以及采用异步脉冲等方式,可有效提高电弧的稳定性和沉积层成形质量^[40]。

为提高熔覆效率而不增加工件热输入,国内外研究者提出双弧一体冷丝工艺^[12]和 hybrid-tandem 工艺^[14],通过引入冷丝或热丝来限制熔池高温区域面积

表 1 并联式多电极电弧
Table 1 Parallel multi-electrode arc

Method	Characteristic	Electrodes arrangement	Reference
T-TIG	Two non-consumable electrodes	Two TIG heat sources; heat source 1: tungsten 1 (cathode-substrate anode; heat source 2: tungsten 2 cathode-substrate anode Fig. 2(a)	[7-8]
Tandem	Two consumable electrodes	Two MIG heat sources; heat source 1: wire 1 anode-substrate cathode; heat source 2: wire 2 anode-substrate cathode	[9]
Twin-arc integrated cold wire	Three consumable electrodes	Two MIG heat sources; heat source 1: wire 1 anode-substrate cathode; heat source 2: wire 2 anode-substrate cathode; middle wire: no electrical connection Fig. 2(d)	[10-12]
Hot-wire tandem	Three consumable electrodes	Three MIG heat sources; heat source 1: leading wire anode-substrate cathode; heat source 2: middle wire anode-substrate cathode; heat source 3: trailing wire anode-substrate cathode	[13-18]
Triple-wire GMAW	Three consumable electrodes	Three MIG heat sources; heat source 1: leading wire anode-substrate cathode; heat source 2: middle wire anode-substrate cathode; heat source 3: trailing wire anode-substrate cathode Fig. 2(c)	[19]
Plasma-MIG	One consumable electrode and one non-consumable electrode	One PAW and one MIG heat source; PAW heat source: tungsten cathode-substrate anode; MIG heat source: wire anode-substrate cathode Fig. 2(b)	[20-22]
TIG-MIG	One consumable electrode and one non-consumable electrode	One TIG and one MIG heat source; TIG heat source: tungsten cathode-substrate anode; MIG heat source: wire anode-substrate cathode Fig. 2(e)	[23-26]
Double-layer coaxial hybrid arc	Two non-consumable electrodes	Two PAW heat sources; heat source 1: tungsten1 cathode-substrate anode; heat source 2: tungsten 2 cathode-substrate anode Fig. 2(f)	[27-29]

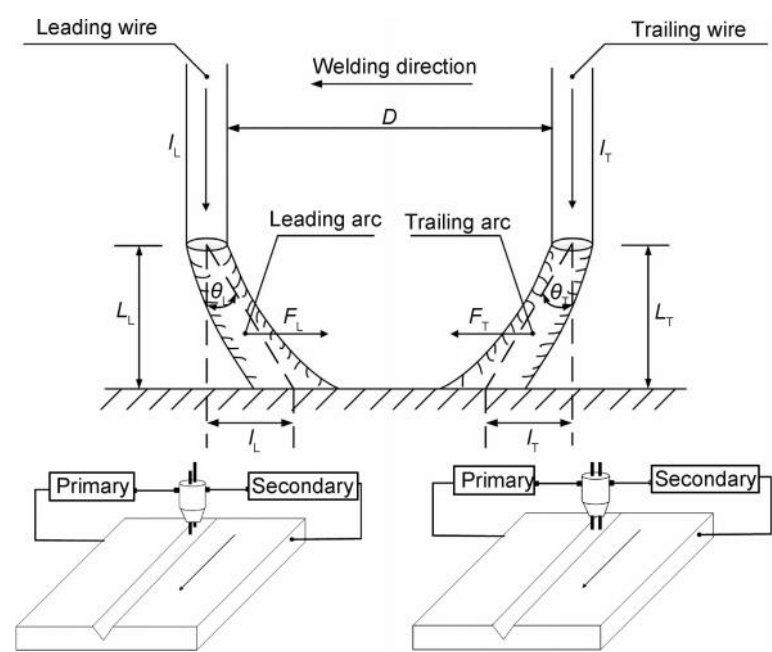


图 3 双弧干扰现象原理示意图^[36,39]

Fig. 3 Schematic diagram of double arc interference phenomenon^[36,39]

或降低电弧周围电磁力强度,从而实现稳定的沉积过程。三丝 GMAW 工艺进一步增大了熔覆效率,通过脉冲同步控制实现三个电弧的稳定燃烧^[10]。以上所提到的工艺均在高速焊接领域得到了广泛应用。

plasma-MIG 耦合焊接工艺结合等离子弧的高熔深和 MIG 弧的强填充能力,有效提高了沉积层成形质量^[13]。而外置钨极等离子弧焊则通过添加外置钨极实现自由弧与等离子弧的耦合,提高了等离子弧焊过程中的锁孔稳定性^[27],为中厚板焊接领域提供了新型的焊接工艺。

2.2 电弧特性

图 4^[10,20,26,28,41-42]为不同多电极电弧工艺中的电弧行为变化。在多电极电弧中,由于引入多台热源,多电弧在非均衡磁场的作用下产生强烈的交互反应,且在不同的电极连接形式下,耦合电弧的电弧行为也并不相同,形成了具有不同特征和形态的耦合电弧^[43]。

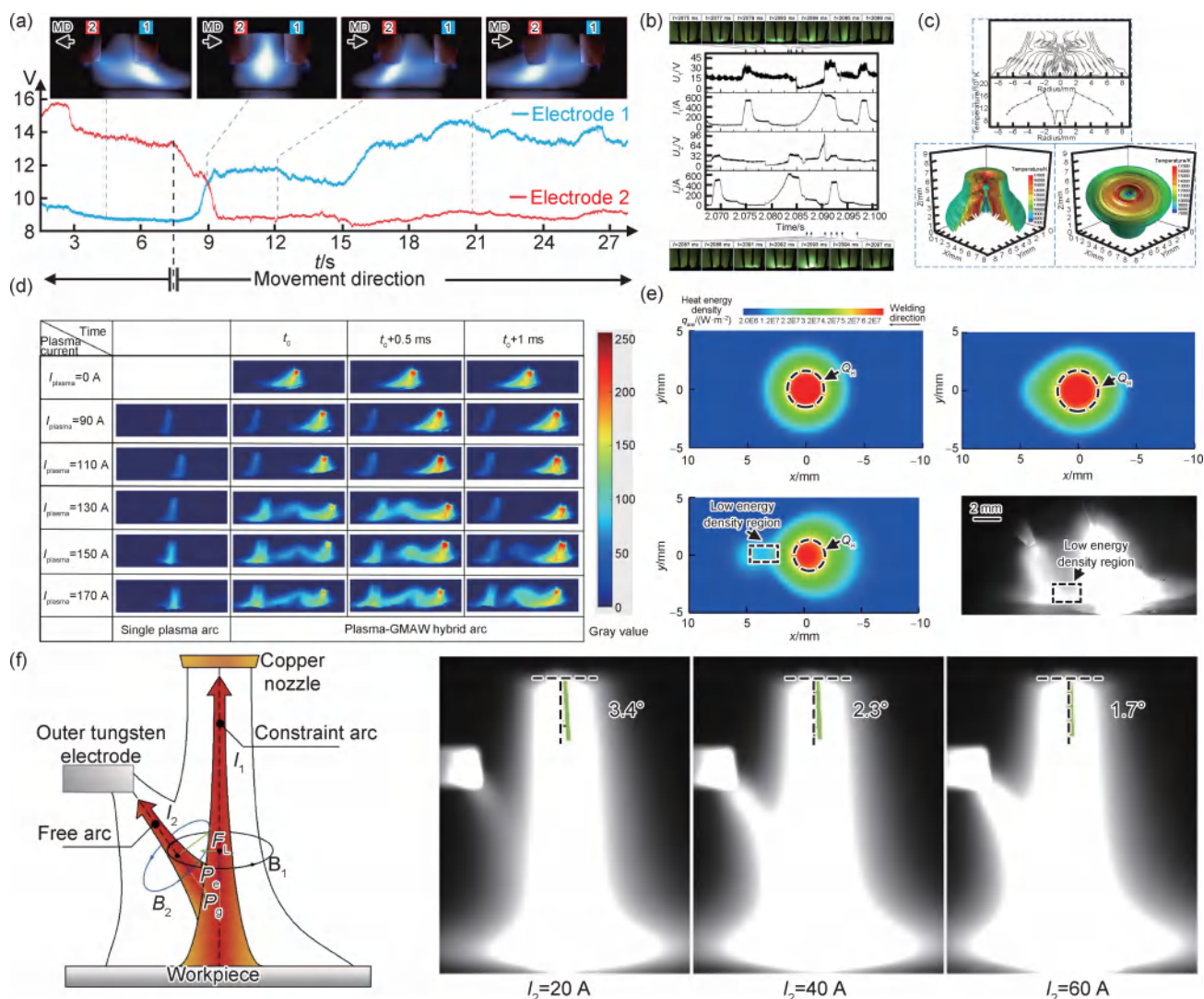


图 4 并联式多电极电弧的电弧行为

(a) T-TIG^[41]; (b) 双弧一体冷丝^[10]; (c) plasma-MIG^[20]; (d) 旁轴 Plasma-MIG^[42]; (e) TIG-MIG^[26]; (f) 外置钨极^[28]

Fig. 4 Arc behavior of parallel multi-electrode arc

(a) T-TIG^[41]; (b) twin-arc integrated cold wire^[10]; (c) Plasma-MIG^[20]; (d) paraxial hybrid plasma-MIG^[42];

(e) TIG-MIG^[26]; (f) external tungsten electrode^[28]

在 T-TIG 中,耦合电弧形态在静态或低速焊接条件下并非轴中心对称分布,而是向焊接方向后偏移^[41]。随着耦合电弧行为的改变,电弧内的温度分布和等离子体的运动速度分布也发生变化^[44]。双电极中采用不同的电流、电极间距以及保护气成分均会对电弧行为产生强烈影响^[45]。多热源采用同步或异步脉冲模式同样会影响电弧行为,导致电弧对工件表面

的传热和熔池的流动模式产生差异^[10]。

在 plasma-MIG 中,两电弧的相互作用分散耦合电弧整体的电流,提高了耦合电弧的稳定性^[46],而在 TIG-MIG 中,附加的洛伦兹力改变了 MIG 弧和 TIG 弧的偏转角度,增大了作用在工件上的热能长宽展弦比^[20]。在外置钨极等离子弧焊中,由于焊枪侧端电弧(定义为自由弧)电流限制在 40 A 以下,自由弧的刚度

较低,在电磁力的作用下完全被等离子主弧吸收^[27-29]。

多电极电弧通过各类热源相互耦合可突破传统单弧热源向工件端热质力传输耦合的限制,冷雪松等^[6,47]建立电弧力测量系统,测量了T-TIG工艺的电弧力输出特性,在相同的焊接电流下,即在工件热输入相同的情况下,T-TIG产生的电弧压力更小。由于电磁力影响了耦合电弧的等离子体运动特性,阳极表面的电弧压力分布也不是旋转对称的^[44]。随着电极间距的增大,电弧力输出随之减小,这是由于电极间距越长,两电弧的相互作用导致电弧向焊枪轴心位置发生严重偏转,从而导致较低的电弧力输出^[48],然而电弧力输出并不是越小越好,严重的等离子体偏转会降低焊接过程的稳定性。焊接电流是影响电弧等离子体运动速度和电弧力的主要参数,王宇鑫等^[49]采用数值模拟的方式指出在tandem中,电弧等离子体速度和电弧压力均随着电流的增大而升高,且作用在工件端的电弧力最大值分布在两焊丝中间位置。以上两工艺在类似的电弧热输入情况下,具有比单弧更低的电弧压力。plasma-MIG中,由于等离子弧的加入,耦合电弧在焊丝端位置的电流密度较低,从而降低了电弧力输出,电弧压力和传热的分布范围更广,耦合电弧的电弧压力取决于两电弧的耦合效应。

并联式多电极电弧技术通过不同热源间的耦合作用,打破了传统单弧热源在热质力传输上的局限。plasma-MIG和TIG-MIG等工艺通过调整电弧间的相互作用和电磁力,优化了电弧稳定性和热能分布,降低了电弧压力,同时实现了更均匀的熔滴过渡和热传导。

1.3 熔滴过渡

熔滴过渡作为沉积过程的核心环节,对沉积层的成形及几何特征具有决定性影响。为深入探究此过程,实验观测与数值模拟成为重要手段。Wu等^[50]研究发现,在双脉冲tandem焊接中,熔滴无论在强弱电流周期内熔滴均以一脉一滴规律过渡;而在异步DC-AC tandem中,DC脉冲峰值的大电流增强了熔滴过渡的稳定性,但电弧干扰会引发飞溅^[51]。使用三元保护气时,熔滴过渡模式随气体成分变化:CO₂含量增加使尾丝过渡从射流转为射滴,氦气增加则使前丝过渡从射滴转为射流^[52]。在MIG及其多电极变体中,电弧电参数随弧长变化。双弧一体冷丝焊接中,熔滴过渡模式受电弧电压影响显著:低电压下为多脉一滴,电压升高转为一脉一滴,电压继续增大则再次出现多脉一滴,这是由于弧长增加限制了弧根扩展^[12]。热丝tandem中,中间焊丝的反极性电流产生感应磁场,影响前后焊丝的熔滴过渡。为保持稳定性,中间焊丝电流需

控制在80 A以下^[19]。在plasma-MIG中,等离子体输送到焊丝尖端,金属蒸气提高电导率,导致电弧附着分散,降低了焊丝颈部的洛伦兹力,使熔滴分离延迟、直径增大、过渡频率降低至MIG的80%^[22]。采用脉冲电流时,MIG电流低于140 A时熔滴为多脉一滴,随着等离子弧电流增大,过渡频率提高;MIG电流超过140 A且等离子弧电流低于180 A时,为射流过渡;等离子弧电流超过180 A时,转为射滴过渡。

在并联式多电极电弧焊接/熔丝增材制造研究中,国内外学者用实验观测与数值模拟,深入探索了工艺控制、参数优化、电弧特性及熔滴过渡机制。通过精细调控焊接电流、电弧电压等关键参数,特别是在热丝tandem焊接中控制中间焊丝电流,实现了沉积层成形质量与几何精度的显著提升。同时,也揭示了多电极电弧系统中电弧相互作用、电磁力对电弧稳定性和热能分布的影响,以及不同工艺条件下熔滴过渡模式的变化规律。采用三元保护气和调整电弧电参数,进一步优化了熔滴过渡模式。上述热源在熔覆速度、焊接效率及成形控制等方面表现出突出的优势,但都是基于传统电弧的工作模式,以熔池为耦合载体的并行简单叠加。虽在一定程度上调整了电弧的热力输出,但受控于传统电弧在热力输运及熔丝传递方面的固有约束,很难保证热源的热质力匹配,发挥出多电极电弧在WAAM中的优势。

2 分流式多电极电弧

与单丝单弧焊相比,并联式多电极电弧焊仅仅是增加电弧能量密度熔化单根或多根丝材以提高熔覆速率,电弧对工件端传热与传质在本质上仍是耦合的。为了实现焊接热源的传热传质的解耦控制,各国学者提出了热质解耦的多电极电弧技术(分流式多电极电弧),以更好地调控电弧热质传输,满足沉积层热质需求。

图5为总结的分流式多电极电弧类型,包括三丝间接电弧、旁路耦合双丝间接电弧、旁路耦合PAW等,表2^[53-77]展示了不同分流式多电极电弧工艺的电极排布方式,分流式多电极电弧技术通过采用多热源或多电极形式构件主旁路电弧,利用旁路电弧分流流经主弧的电流,实现了熔覆率与工件端热输入的独立控制,确保了在不增加工件端热输入的前提下增大沉积效率,从而有效降低焊接热影响区和控制焊接变形。

2.1 过程稳定性控制

在三丝间接电弧焊中,热源输出模式需为直流输出和脉冲电流输出结合的形式以稳定焊接过程^[78],多

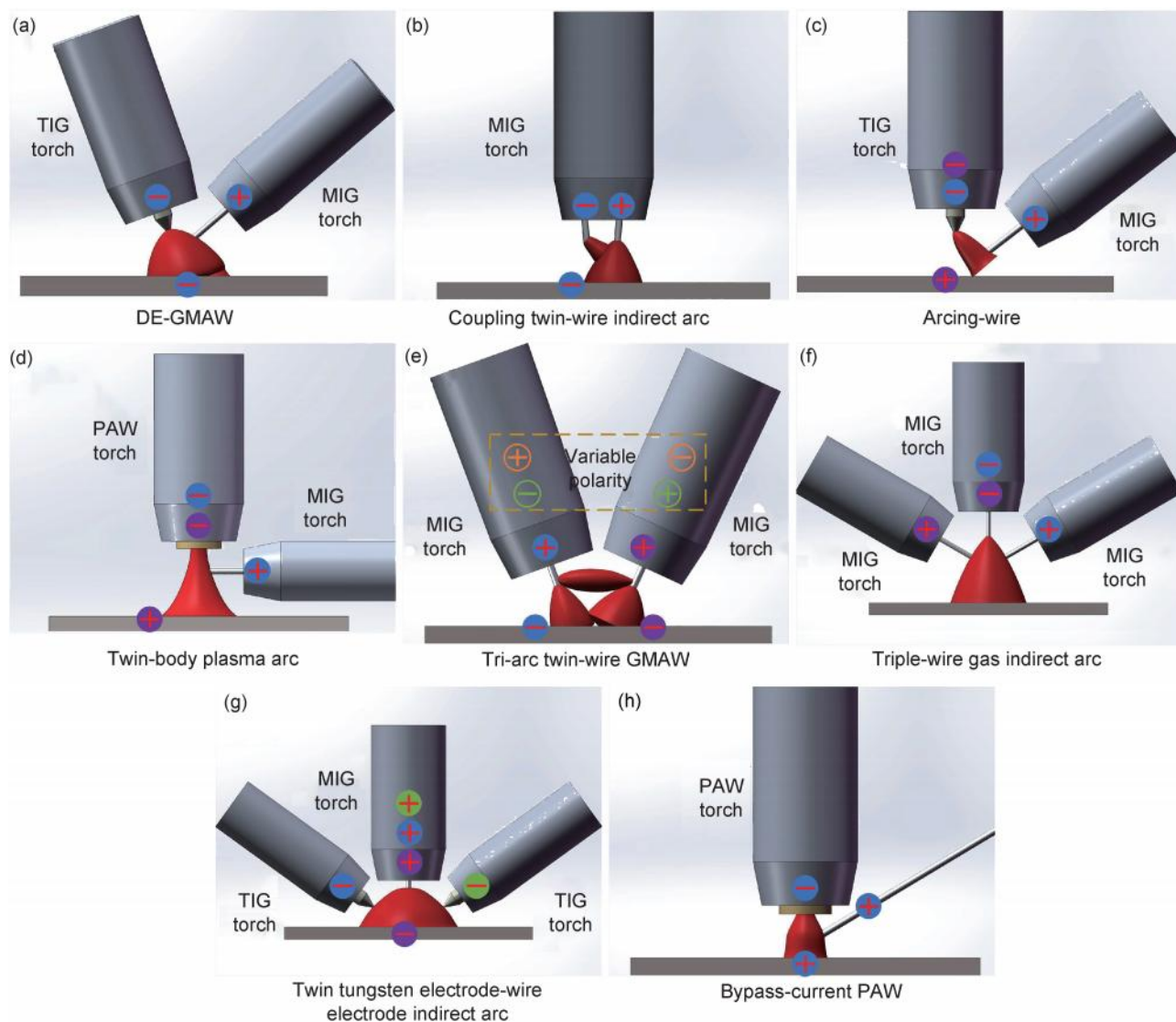


图 5 分流式多电极电弧

(a) 双电极 GMAW; (b) 旁路耦合双丝间接电弧; (c) Arcing-wire; (d) 分体等离子弧; (e) 双丝动态三电弧;
(f) 三丝间接电弧; (g) 双旁路耦合间接电弧; (h) 旁路耦合等离子弧

Fig. 5 Diverted multi-electrode arc

(a) DE-GMAW; (b) coupling twin-wire indirect arc; (c) Arcing-wire; (d) twin-body plasma arc; (e) tri-arc twin-wire GMAW;
(f) triple-wire gas indirect arc; (g) twin tungsten electrode-wire electrode indirect arc; (h) bypass-current PAW

焊丝的排布方式^[79]、丝间角度及间距^[80]同样对焊接过程稳定性造成影响。在旁路耦合双丝间接电弧中,需要限制阴极焊丝送丝速度为阳极焊丝送丝速度的 40%~50% 以避免两焊丝发生接触产生短路爆炸^[55]。在 arcing-wire 中,磁偏吹、旁路电弧的弧根位置和保护气流量引起了电弧偏转,而旁路电弧的电压是影响焊接过程稳定性的关键因素^[81]。在双丝动态三电弧中,M 弧的存在促进了熔滴过渡的过程,但需将主弧的电压控制在适宜的值范围内,保证焊接过程的稳定^[71]。在 DE-GMAW 中,陈树君等^[82]研究了焊枪高度对 DE-GMAW 和 arcing-wire 工艺稳定性的影响,需要稳定控制热源的电压输出(及弧高在焊接过程中的一致

性)以保证过程稳定性。

2.2 电弧特性

图 6^[55,72,81-83]为不同多电极电弧工艺的电弧行为图像,在三丝间接电弧中,在多热源的洛伦兹力的作用下两只分离的电弧逐渐耦合成单个倒锥形电弧^[83],中间焊丝的电流密度是两边焊丝的两倍,电弧能量密度进一步提升。在旁路耦合双丝间接电弧中,由于两焊丝的送丝速度不同,阳极焊丝与工件端主弧与双丝间接电弧交替燃烧^[55],此工艺的提出解决了双丝间接电弧工艺熔滴过渡过程不稳定的问题,提高了无缺陷成形情况下的最大焊接速度,其最高焊接速度可达 4.2 m/min。在分体等离子弧中,由于焊丝电流增加

表 2 分流式多电极电弧
Table 2 Diverted multi-electrode arc

Method	Characteristic	Electrodes arrangement	Reference
Triple-wire gas indirect arc	Three consumable electrodes	Two MIG heat sources; heat source 1: middle wire anode-leading wire cathode; heat source 2: middle wire anode-trailing wire cathode Fig. 5(f)	[53-54]
Coupling twin-wire indirect arc	Two consumable electrodes	One MIG heat source; heat source: leading wire anode-trailing wire cathode Fig. 5(b)	[55-57]
Hot-wire TIG	One non-consumable electrode	One TIG heat source and wire heating heat source; TIG heat source: substrate anode-tungsten cathode; wire heating heat source: wire anode-substrate cathode	[58-60]
Bypass-current PAW	One non-consumable electrode	PAW heat source; wire and substrate anode-tungsten cathode Fig. 5(h)	[61-62]
Arcing-wire	One non-consumable electrode	One TIG heat source and one wire heating heat source; TIG heat source: substrate anode-tungsten cathode; wire heating heat source: wire anode-tungsten cathode Fig. 5 (c)	[63-65]
DE-GMAW	One consumable electrode and one non-consumable electrode	One MIG heat source; wire anode-tungsten and substrate cathode Fig. 5(a)	[66-70]
Tri-arc twin-wire GMAW	Two consumable electrodes	Three MIG heat sources; heat source 1 (variable polarity): left wire anode (cathode) -right wire cathode (anode); heat source 2: left wire anode-substrate cathode; heat source 3: right wire anode-substrate cathode Fig. 5(e)	[71-72]
Twin tungsten electrode-wire electrode indirect arc	One consumable electrode and two non-consumable electrodes	One MIG heat source and two TIG heat source; MIG heat source: wire anode-substrate cathode; TIG heat source 1: wire anode-tungsten 1 cathode; TIG heat source 2: wire anode-tungsten 2 cathode Fig. 5(g)	[73-74]
Twin-body plasma arc	One consumable electrode and one non-consumable electrode	One MIG heat source and one PAW heat source; MIG heat source: wire anode-tungsten cathode; PAW heat source: substrate anode-tungsten cathode Fig. 5(d)	[75-77]

引起的阳极产热可以使传递到焊丝的总功率增加 50% 或更多,同时钨电极上流过的电流保持恒定,可保证在工件端热输入保持恒定的情况下调整传质过程^[75],即焊丝熔化速度和焊接熔透是相互独立的,此效果同样在 arcing-wire^[64]、DE-GMAW^[67]中出现。在旁路耦合 PAW 中,随着旁路电流的增加,电弧先收缩后扩展,并且相应的熔滴直径和传输周期发生变化^[62]。在双丝动态三电弧焊接过程中,至少存在两个电弧,动态地形成两种不同的电弧形状及其各自的镜像形状:“μ”形和“T”形^[72]。以上方式的多电极电弧通过旁路分流主弧电流的形式,实现了工件端热输入与焊丝熔化率的解耦控制。

2.3 熔滴过渡

在分流式多电极电弧中,多焊丝排布位置与旁路电弧力的作用对熔滴过渡产生影响。在三丝间接电弧中,不同的焊接参数下可出现三丝短路过渡 (SCT)、主焊丝射滴过渡-两侧焊丝大滴过渡 (PGT)、

主焊丝射流过渡-两侧焊丝射滴过渡 (SPT) 与三丝射流过渡 (SST) 四种不同的熔滴过渡模式^[53], SPT 与 SST 过渡模式得到的沉积层成形质量最高。在旁路耦合双丝间接电弧中,阴极焊丝以大滴过渡模式进入熔池,阳极焊丝的熔滴过渡模式受到阴极焊丝的送丝速度影响,随着阴极焊丝送丝速度的增大,阳极焊丝的熔滴过渡模式为射流过渡、短路过渡和大滴过渡^[55],随着阴极焊丝电流的增加,阳极熔滴对阴极焊丝的排斥力也增加^[57]。在 arcing-wire 中,在焊接参数保持恒定的情况下,随着送丝速度的增大,熔滴过渡模式从周期性搭桥过渡转变至完全搭桥过渡^[63],与上述的工艺存在区别,因为在 TIG 中,作用在熔滴上的电磁力较小,熔滴在触碰工件前并不能产生颈缩实现过渡,此种熔滴过渡模式产生飞溅的可能性较低,但过渡频率较低。

在旁路耦合 PAW 中,通过协同控制主路电流和旁路电流,可改变作用在熔滴上的力,过渡模式从搭

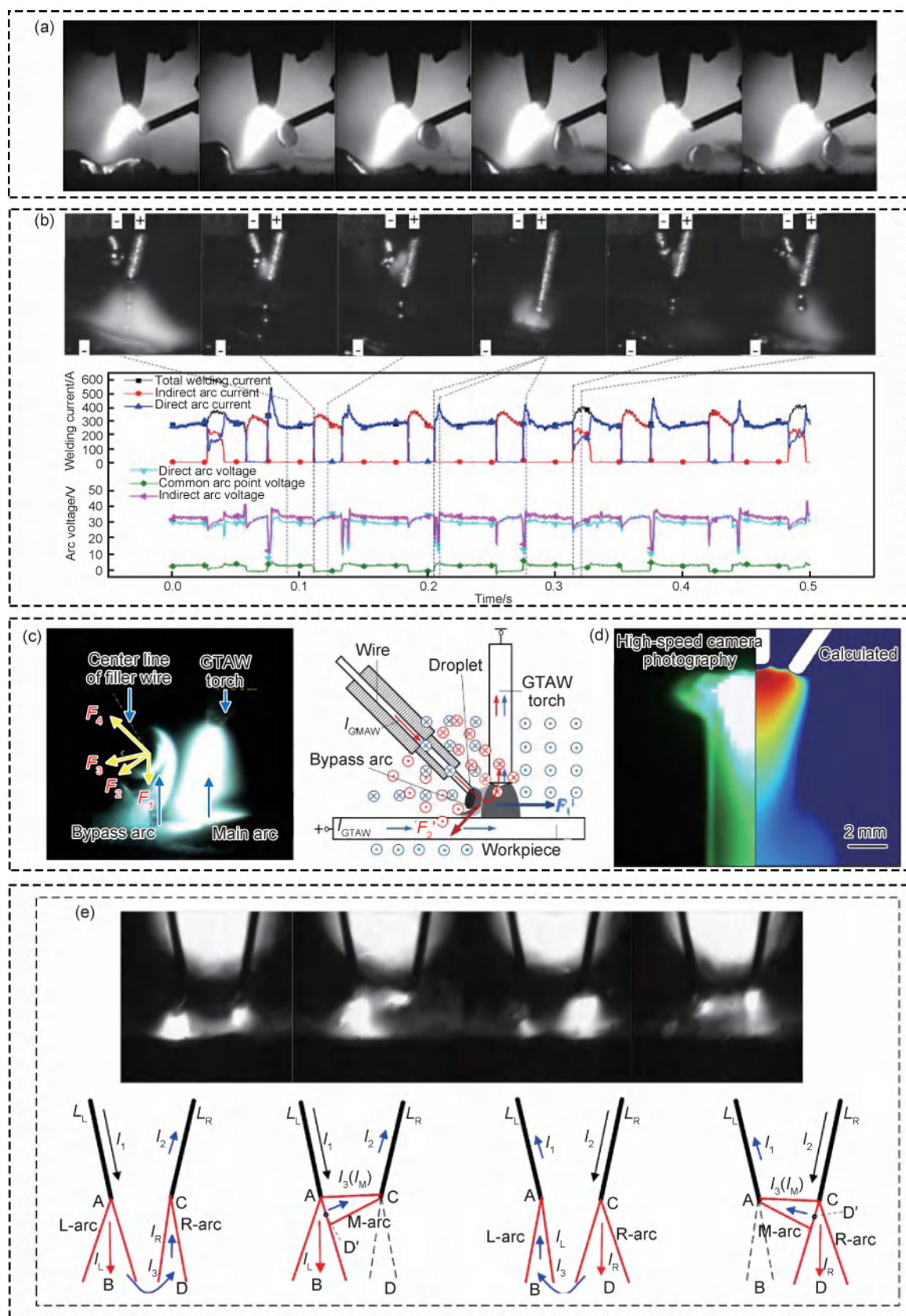


图 6 分流式多电极电弧的电弧行为

(a)DE-GMAW^[82]; (b)旁路耦合间接电弧^[55]; (c)arcing-wire^[81]; (d)三丝间接电弧^[83]; (e)双丝动态三电弧^[72]

Fig. 6 Arc behavior of shunt multi-electrode arc

(a)DE-GMAW^[82]; (b)bypass coupling twin-wire indirect arc^[55]; (c)arcing-wire^[81];(d)triple-wire gas indirect arc^[83]; (e)tri-arc twin-wire GMAW^[72]

桥过渡转变为射滴过渡再转变至射流过渡^[84]。在 DE-GMAW 中,旁路电弧的存在增大了阳极焊丝电流传导区的角度,增大了作用在熔滴上的电磁力,降低了熔滴出现射流过渡的电流临界值^[66]。

分体等离子弧等工艺通过增加焊丝电流,提高传递到焊丝的总功率,实现热输入与焊丝熔化率的解耦控制。熔滴过渡受焊丝排布、旁路电弧力及焊接参数影响,呈现多种过渡模式,其中射流与射滴过渡模式沉积层质量最佳。通过协同控制主旁路电流,可改变作用在熔滴上的力,进而调控过渡模式,旁路电弧的引入还降低了熔滴射流过渡的电流临界值,进一步优化了沉积过程。分流式多电极电弧,通过优化热源输出模式、焊丝排布与角度、送丝速度比等参数,可确保焊接过程的稳定性,有效地改善了传统电弧在热质力之间的固有搭配,实现了传质与母

材热输入之间的解耦控制,在电弧增材领域有较好的应用前景,但主旁路电流协同控制及沉积工艺的控制较难。

3 分工式多电极电弧

分工式电弧采用双电弧或交替电弧的模式分别控制传热与传质过程,可进一步实现电弧热质解耦传输的精确控制,如图 7 所示,包括交叉耦合电弧、斜交耦合电弧、双丝双脉冲电弧、自适应分流交替电弧以及旁路耦合变极性等离子弧,表 3^[85-96]展示了不同分工式多电极电弧工艺的电极排布方式,热质传输精确控制可保证在增材制造过程中沉积层成形精度,最大程度降低铣削等后处理操作,此类型多电极电弧技术均广泛应用于电弧增材制造领域。

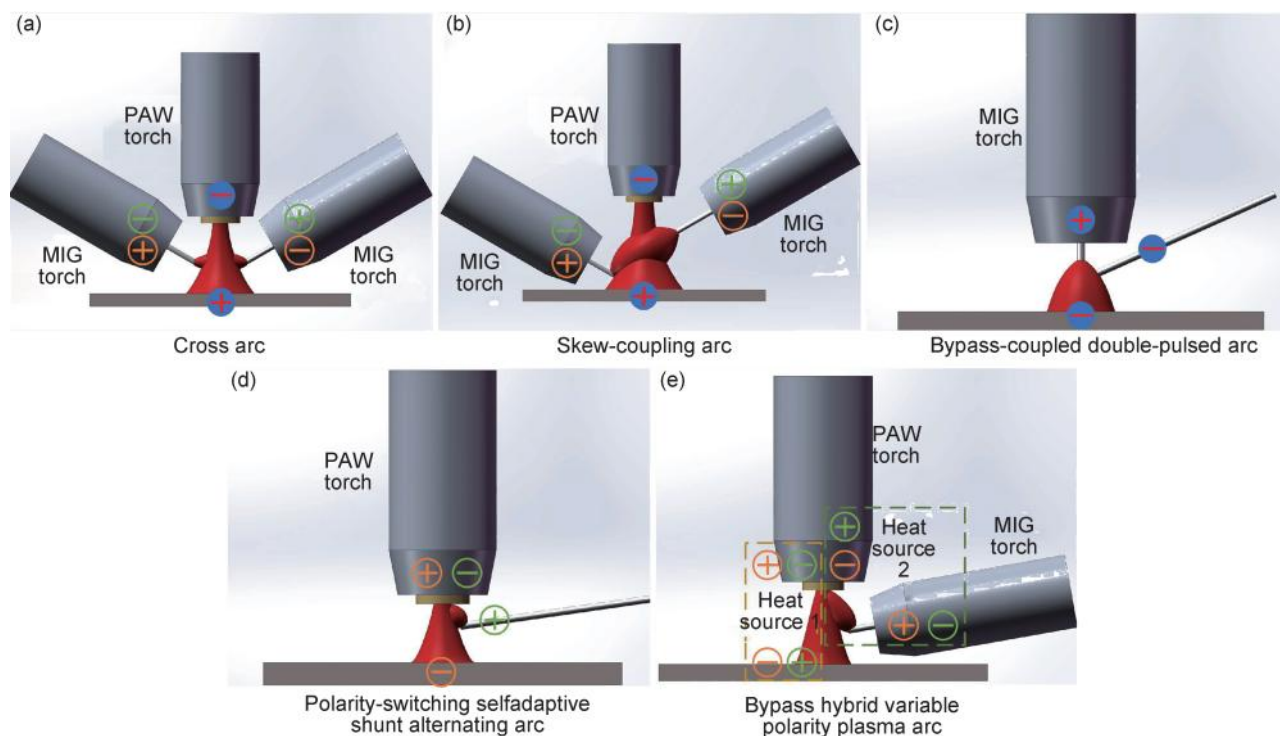


图 7 分工式多电极电弧

(a)交叉耦合电弧;(b)斜交耦合电弧;(c)双丝双脉冲;(d)自适应分流交替电弧;(e)旁路耦合变极性等离子弧

Fig. 7 Task-divided multi-electrode arc

(a)cross arc;(b)skew-coupling arc;(c)bypass-coupled double-pulsed arc; (d)polarity-switching self-adaptive shunt alternating arc; (e)bypass hybrid variable polarity plasma arc

3.1 电弧特性

针对分流式多电极电弧以旁路电弧分流主弧解耦热质传输的方式,学术界又提出了分工式多电极电弧,图 8 为^[85,93-94,96]不同工艺的电弧行为图像,同样在非均衡磁场下出现了电弧偏转现象。交叉耦合电弧在钨电极与工件之间建立主弧,在两焊丝之间建立间

接电弧,由主电弧控制工件端的热-力传输,通过间接电弧控制焊丝熔覆率,通过双电弧分工实现耦合电弧热质力传输的解耦控制^[87]。然而由于间接电弧的感应磁场的存在导致主弧始终向间接电弧阴极偏转^[91],此极区现象影响了焊接过程的稳定性。为解决此问题,提高焊丝高度和两焊丝间距减小极区效应对主弧

表 3 分工式多电极电弧

Table 3 Task-divided multi-electrode arc

Method	Characteristic	Electrode arrangement	Reference
Cross arc	Two consumable electrode and one non-consumable electrode	PAW heat source and one MIG source; PAW heat source: substrate anode-tungsten cathode; MIG heat source: wire 1 anode (cathode)-wire 2 cathode (anode)	[85-92]
Polarity-switching self-adaptive shunt alternating arc	One consumable electrode and one non-consumable electrode	One VPPA heat source; DCEN: wire anode-tungsten cathode; DCEP: tungsten anode-substrate cathode	[93]
Bypass-coupled double-pulsed arc	Two consumable electrodes	One MIG heat source; main wire anode- bypass wire and substrate cathode	[94-95]
Bypass hybrid variable polarity plasma arc	One consumable electrode and one non-consumable electrode	One VPPA heat source and one VP-MIG heat source; VPPA heat source: substrate anode (cathode) -tungsten cathode (anode) ; VP-MIG heat source: wire anode (cathode)-substrate cathode (anode)	[96]

Note: VPPA-variable polarity plasma arc;DCEN-direct current electrode negative;DCEP-direct current electrode positive

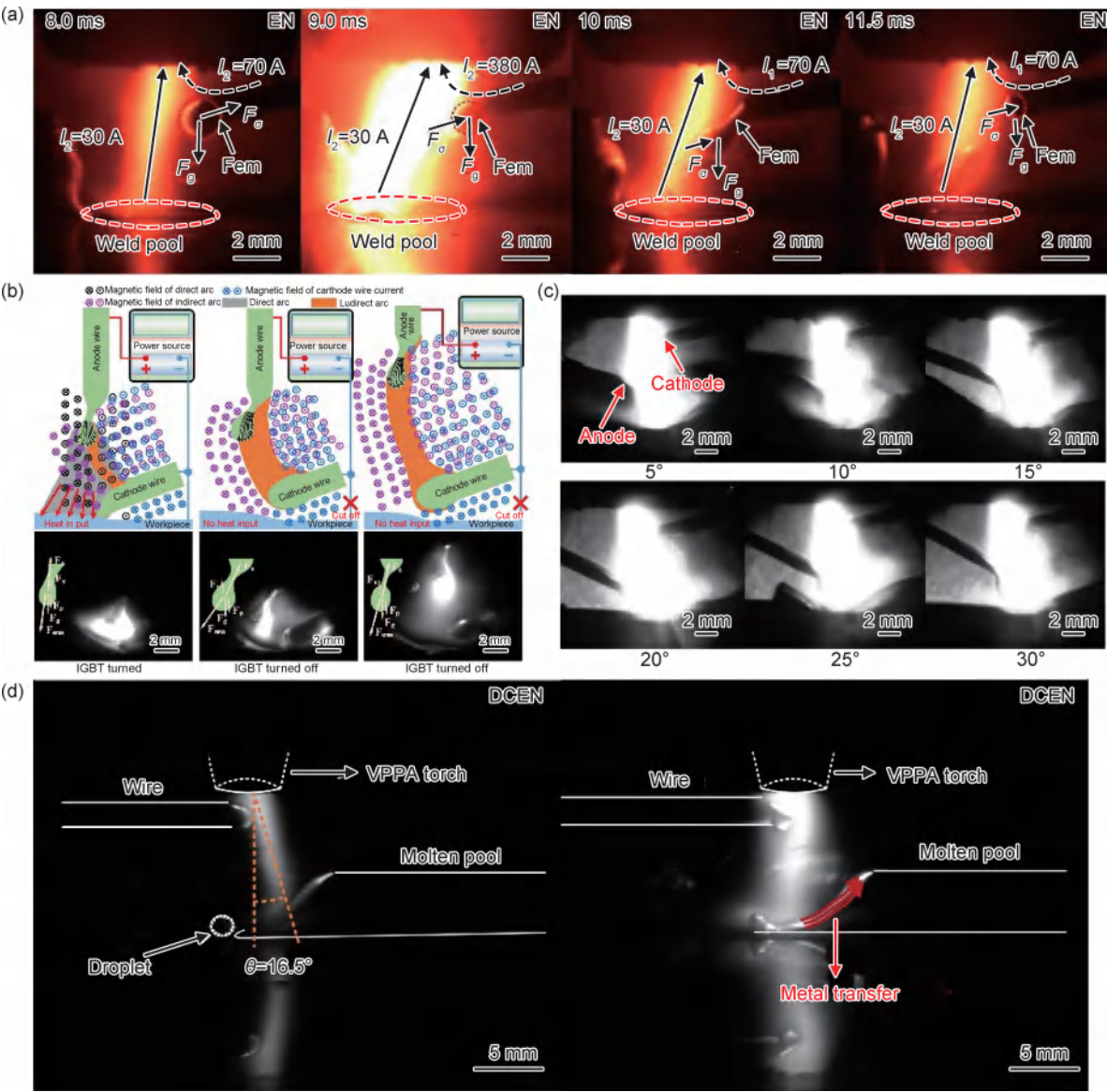


图 8 分工式多电极电弧的电弧行为

(a)旁路耦合变极性等离子弧^[96];(b)PHI-WAAM^[94];(c)斜交耦合电弧^[85];(d)自适应分流交替电弧^[93]

Fig. 8 Arc behavior of task-divided multi-electrode arc

(a)bypass hybrid variable polarity plasma arc^[96];(b)PHI-WAAM^[94];(c)skew-coupling arc^[85];

(d)alternating-arc through polarity-switching self-adaptive shunt^[93]

稳定性的影响^[85],此工艺又称为斜交耦合电弧。同时还可以采用高频交流方波作为双丝间接电弧的热源,提高变极性频率以抑制主弧的振荡现象^[86]。在旁路耦合变极性等离子弧中,采用变极性等离子弧与VP-PMIG电弧分别控制焊接过程中的热力传输与传质,VP-PMIG电弧主导工件端的传热,而VP-PMIG电弧主导传质过程^[96]。刘永红^[97]在双脉冲MIG的基础上添加了旁路焊丝,提出了旁路耦合双脉冲工艺,工件与旁路焊丝共同作为阴极,实现了工件与旁路阴极焊丝之间的动态电流分配,然而此工艺仅能通过控制阴极焊丝的送丝速度实现工件端热输入的控制,其效果较差。为解决此问题,进一步提出了新型可编程热输入工艺(PHI-WAAM),在热源阴极与工件端的通路上装有IGBT,利用可编程修改的驱动信号控制IGBT连接与中断,双丝间接电弧持续燃烧控制传质过程,阳极焊丝与工件主弧控制工件端传热^[94]。以上两工艺中由于间接电弧的存在同样使主弧发生了偏转现象。

3.2 熔滴过渡

在交叉耦合电弧中,通过改变送丝速度实现对沉积过程中熔滴过渡模式的控制,双丝分别出现了“自由过渡-自由过渡”、“搭桥过渡-自由过渡”和“搭桥过渡-搭桥过渡”三种熔滴过渡模式,其中“搭桥过渡-自由过渡”模式下的沉积层成形最佳^[88]。在旁路耦合变极性等离子弧、PHI-WAAM中,作用在熔滴上的电磁力提高了熔滴过渡的频率,在不同的电流比例下可自由设计熔滴滴状过渡和搭桥过渡的过渡模式。

针对分流式多电极电弧的局限性,学术界提出了

分工式多电极电弧,通过交叉耦合和旁路耦合等方式实现热质力传输的解耦控制。但主弧偏转现象影响了焊接稳定性,研究者们通过调整焊丝高度、间距及采用高频交流方波等策略进行改进。新型可编程热输入工艺和旁路耦合双脉冲工艺的提出,实现了电弧热源更精确的控制。在熔滴过渡方面,通过改变送丝速度、电流比例可自由设计熔滴过渡模式,提高沉积层成形质量和沉积过程的稳定性。

综上,国内外学者对电弧熔丝热源的创新已经开展了大量工作,但多数是以现有电弧热源及多能场的耦合叠加,此类热源仍存在热输入大、热力耦合严重、热力难以精确供给等不足,致使该类热源在电弧增材制造时热积累严重、熔深大、尺寸难以精准控制。故而不能简单地将传统焊接热源/传统多电极热源直接移植至电弧增材制造过程,金属构件的电弧增材制造由全焊缝堆焊构成,因此对适用于电弧增材的热源提出了一系列新的挑战。

4 自适应分流交替电弧

实现高精度的增材制造要求对金属物态及液态熔滴运动过程进行准确控制,北京工业大学提出了一种新型的电弧熔丝增材制造方法^[93]:极性变换自适应分流交替电弧熔丝增材制造(PSSAS-WAAM)方法,原理图如图9所示。以变极性焊接电源为基础,建立三电极时序/交替导电装置,利用变极性电源的特性建立基于极性变换自适应分流的多电极交替电弧熔丝增材制造热源。

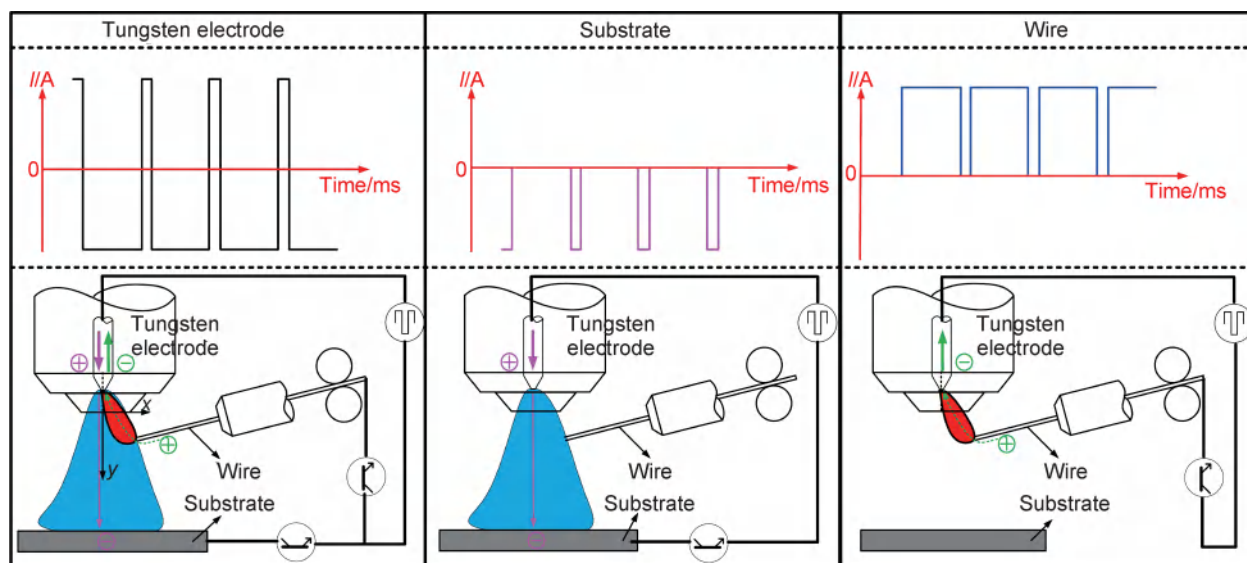


图9 极性变换自适应分流交替电弧熔丝增材制造原理图^[93]

Fig. 9 Schematic diagram of PSSAS-WAAM^[93]

所提的热源从电弧物理特性出发,利用交替电弧和电极特性可实现精确调控电弧热质力输运、熔滴弱动量过渡等,其丝材加热、熔滴受控脱落及微元组装的过程如图 10 所示^[93]。在 DCEN 阶段,利用阳极产热熔化丝材,利用电弧等离子体的热辐射加热基材,满足基材所需热量的同时增加熔覆盖率;当熔

滴物态满足当前沉积层需求时,利用电极转换瞬间的冲击力实现液滴受迫脱离。在 DCEP 阶段,保留阴极清理基材的同时利用弧柱区的热量继续熔化丝材,并在极性转回 DCEN 时实现丝材熔滴弱动量过渡,并向已凝固或将要凝固的基体过渡完成微元组装。

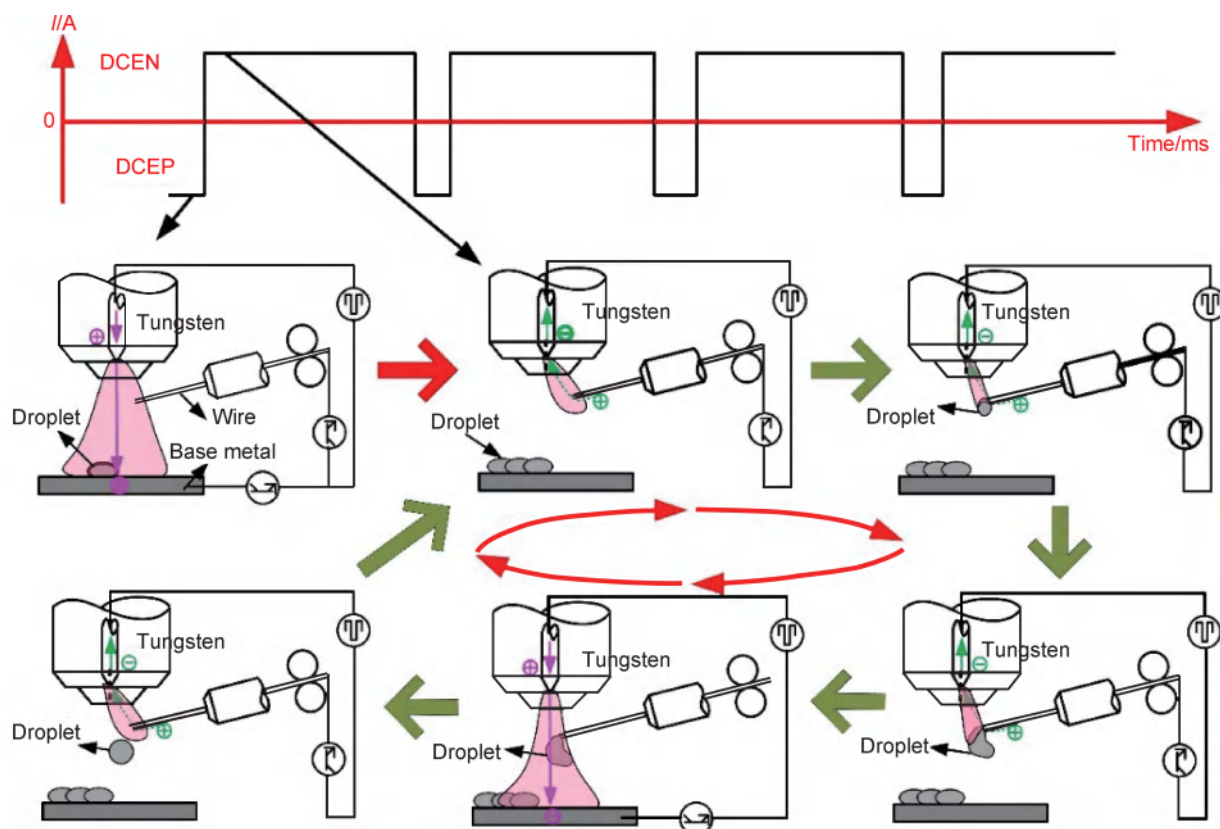


图 10 极性变换自适应分流交替电弧工作原理^[93]

Fig. 10 Schematic diagram of working principle in PSSAS-WAAM^[93]

目前,本课题组已经验证了整套焊接参数下的增材过程稳定性验证,在高送丝速度下(3.5 m/min)完成了低沉积偏差单壁墙构件的打印,通过与 VPPA-WAAM 相比,理论上证明了以 VPPA 工艺为基础进而改进的交替电弧工艺中,将焊丝作为电极的形式将原本作用在工件端的阳极产热转移到焊丝端,形成了较小的层间重熔高度,在打印相同高度的零件中,交替电弧工艺所需的打印层数更少,从而提高了结构件的打印效率。图 11 为 VPPA 与 PSSAS 工艺在不同焊接电流下的焊丝端与工件端传热功率、熔滴温度变化以及熔滴过渡过程图像,结论得出 PSSAS 工件端传热比 VPPA 降低约 50%,焊丝端传热比 VPPA 增大了 35%,且 EN 阶段焊丝端电流的引入,作用在熔滴上的电磁力促进熔滴过渡过程,可实现一脉一滴过渡模式,这是 VPPA 工艺所不能实现的。采用实验形式建

立了交替电弧的传热模型,可满足增材过程中不同层高下的热质需求。VPPA 热源的 DCEN、DCEP 阶段焊接参数可独立调节,利用占空比与电流的协同控制可实现交替电弧的热质传输解耦控制。

5 结束语

电弧增材制造,作为一种革新性的三维实体构造手段,以其卓越的效率与材料利用率优势,在高端装备制造制造业的转型升级中扮演着至关重要的角色。多电极电弧增材作为一项重要技术分支,凭借其独特的优势,在提升制造精度、效率及材料适应性方面展现出巨大潜力。本文深入探讨了焊接与电弧增材制造领域内多电极电弧技术的最新进展,聚焦于新型工艺背景下沉积层成形质量的精密控制,并明确指出,将

立涵盖广泛焊接参数的传热传质模型,为增材过程中不同沉积层的参数优化提供数据支撑。

(3)推动复合材料构件的高性能制造:传统单弧多丝增材在面对热物理性质差异显著的金属材料时,往往面临沉积层成形不佳的挑战。利用多电极电弧技术中各电极特性的灵活匹配,有望突破这一限制,实现不同热物理特性金属材料的优化组合。

参考文献

- [1] ZHAO T, YAN Z, ZHANG B, et al. A comprehensive review of process planning and trajectory optimization in arc-based directed energy deposition[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2024, 119: 235-254.
- [2] 王树文, 陈树君, 赵骥跃, 等. 高强铝合金电弧增材制造的研究进展[J]. *材料工程*, 2024, 52(7): 1-14.
WANG S W, CHEN S J, ZHAO Q Y, et al. Research progress in arc additive manufacturing of high-strength aluminum alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(7): 1-14.
- [3] TAN C, LI R, SU J, et al. Review on field assisted metal additive manufacturing[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2023, 189: 104032.
- [4] 郭龙龙, 贺雨田, 鞠录岩, 等. 脉冲TIG增材制造技术研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(12): 10-17.
GUO L L, HE Y T, JU L Y, et al. Progress in additive manufacturing technique based on pulsed TIG[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(12): 10-17.
- [5] 韩启飞, 符瑞, 胡锦涛, 等. 电弧熔丝增材制造铝合金研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(4): 62-73.
HAN Q F, FU R, HU J L, et al. Research progress in wire arc additive manufacturing of aluminum alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(4): 62-73.
- [6] LENG X S, ZHANG G, WU L. The characteristic of twin-electrode TIG coupling arc pressure[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(6): 1120-1126.
- [7] WU D S, HUANG J L, KONG L, et al. Numerical analysis of arc and molten pool behaviors in high speed tandem TIG welding of titanium tubes[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2023, 33(6): 1768-1778.
- [8] QIN G, FENG C, MA H. Suppression mechanism of weld appearance defects in tandem TIG welding by numerical modeling[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 160-173.
- [9] MARTINA F, DING J, WILLIAMS S, et al. Tandem metal inert gas process for high productivity wire arc additive manufacturing in stainless steel[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 25: 545-550.
- [10] XIANG T, LI H, WEI H L, et al. Arc characteristics and metal transfer behavior of twin-arc integrated cold wire hybrid welding[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, 87: 2653-2663.
- [11] XIANG T, LI H, HUANG C Q, et al. The metal transfer behavior and the effect of arcing mode on metal transfer process in twin-arc integrated cold wire hybrid welding[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 90: 1043-1050.
- [12] XIANG T, LI H, WEI H L, et al. Effects of filling status of cold wire on the welding process stability in twin-arc integrated cold wire hybrid welding[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, 83: 1583-1593.
- [13] HÄSSLER M, ROSE S, FÜSSEL U. The influence of arc interactions and a central filler wire on shielding gas flow in tandem GMAW[J]. *Welding in the World*, 2016, 60(4): 713-718.
- [14] KIM J Y, VAN D, LEE J, et al. The effect of a hot-wire in the tandem GMAW process ascertained by developing a multiphysics simulation model[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2021, 35(1): 267-273.
- [15] KIM J Y, LEE J, LEE S H. Effect of reverse-polarity hot wire on the tandem arc welding process[J]. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2022, 36: 101168.
- [16] LEE D Y, LEIFSSON L, KIM J Y, et al. Optimisation of hybrid tandem metal active gas welding using Gaussian process regression[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2020, 25(3): 208-217.
- [17] KIM J Y, LEE D Y, LEE J, et al. Parameter optimization of hybrid-tandem gas metal arc welding using analysis of variance-based gaussian process regression[J]. *Metals*, 2021, 11(7): 1087.
- [18] KIM J Y, PARK J, JANG J, et al. Control of droplet transfer using a filler-wire in Tandem arc welding[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2021, 26(2): 123-129.
- [19] YE D, WU D, HUA X, et al. Using the multi-wire GMAW processes for controlling the formation of humping[J]. *Welding in the World*, 2017, 61(4): 649-658.
- [20] YANG T, CHEN L, ZHUANG Y, et al. Arcs interaction mechanism in plasma-MIG hybrid welding of 2219 aluminium alloy[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 56: 635-642.
- [21] TASHIRO S, MAMAT S B, MURPHY A B, et al. Numerical analysis of metal transfer process in plasma mig welding[J]. *Metals*, 2022, 12(2): 326.
- [22] MAMAT S B, TASHIRO S, MASRI M N, et al. Application of pulse plasma MIG welding process to Al/steel dissimilar joining[J]. *Welding in the World*, 2020, 64(5): 857-871.
- [23] KANEMARU S, SASAKI T, SATO T, et al. Study for TIG-MIG hybrid welding process[J]. *Welding in the World*, 2014, 58(1): 11-18.
- [24] WU X, ZHAO X, CHEN J, et al. Simulation of the influence of welding parameters on weld pool behavior during a TIG-MIG hybrid welding process[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 79: 460-475.
- [25] HUANG J, CHEN H, HE J, et al. Narrow gap applications of swing TIG-MIG hybrid weldings[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, 271: 609-614.
- [26] CHEN J, HAN Z, WANG L, et al. Influence of arc interactions on heat and mass transfer during a two-arc hybrid welding[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 148:

- 119058.
- [27] LIU Z, LIU F, ZHAO X. A novel arc plasma generating method by coaxial hybrid a ring arc to constraint arc: principle and progress [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 82: 362-373.
- [28] QIU J, LIU Z. Hybrid a free arc into constraint-arc to improve arc pressure control behavior [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 64: 766-773.
- [29] GUO X, LIU Z, ZHAO X, et al. Welding process with hybrid arc by compositing two free arcs into constraint arc [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 104: 405-417.
- [30] OGINO Y, HIRATA Y, KAWATA J, et al. Numerical analysis of arc plasma and weld pool formation by a tandem TIG arc [J]. *Welding in the World*, 2013, 57(3): 411-423.
- [31] UEYAMA T, UEZONO T, ERA T, et al. Solution to problems of arc interruption and arc length control in tandem pulsed gas metal arc welding [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2009, 14(4): 305-314.
- [32] LIU G, TANG X, HAN S, et al. Influence of interwire angle on undercutting formation and arc behavior in pulsed tandem narrow-gap GMAW [J]. *Materials & Design*, 2020, 193: 108795.
- [33] UEYAMA T, OHNAWA T, TANAKA M, et al. Occurrence of arc interaction in tandem pulsed gas metal arc welding [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2007, 12(6): 523-529.
- [34] CAI X, FAN C, LIN S, et al. Effects of shielding gas composition on arc behaviors and weld formation in narrow gap tandem GMAW [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 91(9/12): 3449-3456.
- [35] CAI X, FAN C, LIN S, et al. Optimization of shielding gas composition in narrow gap GMA welding based on response surface methodology [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 95(5): 2405-2412.
- [36] KUMAR M, QUADIR M S, KUMAR S S, et al. Discrete wavelet analysis of mutually interfering co-existing welding signals in twin-wire robotic welding [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 63: 139-151.
- [37] PABLO R R, SOUZA D, FILHO D F. Arc interruptions in tandem pulsed gas metal arc welding [J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2015, 137(1): 011004.
- [38] CHEN D, CHEN M, WU C. Effects of phase difference on the behavior of arc and weld pool in tandem P-GMAW [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 225: 45-55.
- [39] WU K Y, XIE P, LIU Z, et al. Investigation of double arc interaction mechanism and quantitative analysis of double arc offset in high-power double-wire DP-GMAW [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 49: 423-437.
- [40] SCALET R L F, VALENZUELA R R A, SPINELLI J E. Double-wire tandem GMAW welding process of HSLA50 steel [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 45: 227-233.
- [41] SCHWEDERSKY M B, GONÇALVES E S R H, DUTRA J C, et al. Arc characteristic evaluation of the double-electrode GTAW process using high current values [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 98(1/4): 929-936.
- [42] HAN J, HAN Y, SUN Z, et al. Effect of plasma welding current on heat source penetration ability of plasma-GMAW hybrid welding [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, 123(5): 1835-1844.
- [43] REIS R P, SOUZA D, SCOTTI A. Models to describe plasma jet, arc trajectory and arc blow formation in arc welding [J]. *Welding in the World*, 2011, 55(3/4): 24-32.
- [44] WANG X, FAN D, HUANG J, et al. A unified model of coupled arc plasma and weld pool for double electrodes TIG welding [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(27): 275202.
- [45] ZHANG G, XIONG J, GAO H, et al. Effect of process parameters on temperature distribution in twin-electrode TIG coupling arc [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2012, 113(15): 1938-1945.
- [46] ISHIDA K, TASHIRO S, NOMURA K, et al. Elucidation of arc coupling mechanism in plasma-MIG hybrid welding process through spectroscopic measurement of 3D distributions of plasma temperature and iron vapor concentration [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 77: 743-753.
- [47] LENG X S, ZHANG G J, WU L. Experimental study on improving welding efficiency of twin electrode TIG welding method [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2006, 11(5): 550-554.
- [48] SCHWEDERSKY M B, GONÇALVES E S R H, DUTRA J C, et al. Two-dimensional arc stagnation pressure measurements for the double-electrode GTAW process [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2016, 21(4): 275-280.
- [49] PU J, WU S, HU Q, et al. Effect of welding current on arc behavior in tandem GMAW [J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2019, 33(1/3): 1940036.
- [50] WU K, CAO X, YIN T, et al. Metal transfer process and properties of double-wire double pulsed gas metal arc welding [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 44: 367-375.
- [51] KANG S, KANG M, JANG Y H, et al. Droplet transfer and spatter generation in DC-AC pulse tandem gas metal arc welding [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2020, 25(7): 589-599.
- [52] CAI X, FAN C, LIN S, et al. Effects of shielding gas composition on arc characteristics and droplet transfer in tandem narrow gap GMA welding [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2017, 22(5): 446-453.
- [53] LIU L, WANG Z, ZHANG T, et al. Analysis of metal transfer and weld forming characteristics in triple-wire gas indirect arc welding [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, 120(9): 6777-6788.
- [54] LIU L, HU C, YU S, et al. A triple-wire indirect arc welding method with high melting efficiency of base metal [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 44: 252-260.
- [55] WU D, AN Q, MATSUDA K, et al. Characteristics of bypass coupling twin-wire indirect arc welding with high-speed welding

- mode[J]. 2021, 291: 116995.
- [56] WU D, AN Q, ZHENG C, et al. Effect of bypass coupling current on corrosion resistance of twin-wire indirect arc surfacing layer[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108817.
- [57] ZHANG Z, WU D, ZOU Y. Effect of bypass coupling on droplet transfer in twin-wire indirect arc welding[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 262: 123-130.
- [58] HORIK, WATANABE H, MYOGA T, et al. Development of hot wire TIG welding methods using pulsed current to heat filler wire-research on pulse heated hot wire TIG welding processes [J]. Welding International, 2004, 18(6): 456-468.
- [59] CAO F, CHEN S, DU C. Investigation of hot-wire TIG welding based on the heat-conduction [J]. Energy Procedia, 2018, 144: 9-15.
- [60] UNGETHÜM T, SPANIOL E, HERTEL M, et al. Analysis of metal transfer and weld geometry in hot-wire GTAW with indirect resistive heating[J]. Welding in the World, 2020, 64(12): 2109-2117.
- [61] MIAO Y, LI C, ZHAO Y, et al. Material properties of gradient copper-nickel alloy fabricated by wire arc additive manufacturing based on bypass-current PAW[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 83: 637-649.
- [62] HUANG J, YUAN W, YU S, et al. Droplet transfer behavior in bypass-coupled wire arc additive manufacturing[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 49: 397-412.
- [63] WANG J, LI M, MA Z, et al. Cross touching behavior in arcing-wire gas tungsten arc welding [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 260: 38-47.
- [64] CHEN S, ZHANG S, HUANG N, et al. Droplet transfer in arcing-wire GTAW [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2016, 23: 149-156.
- [65] LIU J, MIAO Y, WANG Z, et al. Improved strength in nickel-aluminum bronze/steel bimetallic component fabricated using arcing-wire arc additive manufacturing with alternating deposition strategy [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2024, 111: 89-103.
- [66] LI K, WU C. Mechanism of metal transfer in DE-GMAW[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2009, 25 (3) : 415-418.
- [67] LI K, ZHANG Y. Metal transfer in double-electrode gas metal arc welding[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2007, 129(6): 991-999.
- [68] ZHANG S, MA G, PENG X, et al. Numerical simulation of the effects of bypass current on droplet transfer during AZ31B magnesium alloy DE-GMAW process based on FLUENT [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 90(1/4): 857-863.
- [69] YANG D, WANG G, ZHANG G. A comparative study of GMAW- and DE-GMAW-based additive manufacturing techniques: thermal behavior of the deposition process for thin-walled parts [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 91(5/8): 2175-2184.
- [70] ZHANG H, SHI Y, GU Y, et al. Effect of different filler wires on mechanical property and conductivity of aluminum-copper joints[J]. Materials, 2020, 13(16): 3648.
- [71] MA Z, ZHUANG M, LI M. Effect of main arc voltage on arc behavior and droplet transfer in tri-arc twin wire welding [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9 (3) : 4876-4883.
- [72] ZHONG P, LI L, LIU H, et al. Arc shape and dynamic behavior of the tri-arc twin-wire GMAW process[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2023, 125(3): 1633-1643.
- [73] HUANG J, PAN W, YANG W, et al. The influence of bypass current on metal transfer in dual-bypass gas metal arc welding [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 38: 179-186.
- [74] SHI Y. Research on metal transfer in dual bypass MIG welding of aluminum [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2010, 46 (20): 76.
- [75] ZHANG R, JIANG F, CHEN S. Power transferred to the filler wire in twin-body plasma arc welding[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 62: 566-576.
- [76] CHEN S J, ZHANG R Y, JIANG F. Measurement and application of arc separability in plasma arc[J]. Welding Journal, 2016, 95(6): 219S-228S.
- [77] ZHANG R, JIANG F, CHEN S. Comparison of energy acted on workpiece among twin-body plasma arc welding, non-transferred plasma arc welding and plasma arc welding[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2016, 24: 152-160.
- [78] FANG D, SONG G, LIU L. A novel method of triple-wire gas indirect arc welding[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2016, 31(3): 352-358.
- [79] FANG D, LIU L. Analysis of process parameter effects during narrow-gap triple-wire gas indirect arc welding[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 88 (9): 2717-2725.
- [80] LIU L, XU G, LI H, et al. Continuous contact transfer behavior in bypass coupling triple-wire indirect arc welding[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2024, 132(1/2): 99-111.
- [81] WANG H, HU S, WANG Z, et al. Arc characteristics and metal transfer modes in arcing-wire gas tungsten arc welding[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 86(1/4): 925-933.
- [82] CHEN S J, ZHANG L. Effect of torch height on arc stability in divided-arc process[J]. Welding Journal, 2016, 95: 47-26.
- [83] WANG Z, LIU L. Physical characteristics of triple-wire gas indirect arc plasma[J]. Vacuum, 2023, 215: 112246.
- [84] MIAO Y. An investigation on droplet transfer for bypass-current wire-heating PAW [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 65: 355-363.
- [85] DONG S, CHEN S, JIANG F, et al. Effects of inter-wire arc posture on cross-coupling arc characteristics[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 52: 203-212.
- [86] ZHAO H, LV T, ZHANG J, et al. Research on suppression of cross coupled arc oscillation behavior[J]. Journal of Manufactur-

- ing Processes, 2024, 115: 365-374.
- [87] ZHANG L, SU S, WANG J, et al. Investigation of arc behaviour and metal transfer in cross arc welding[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 37: 124-129.
- [88] SONG X, LI Z, HUANG J, et al. Analysis of droplet transfer and arc swing in “TIG + AC” twin-wire cross arc additive manufacturing[J]. Metals, 2023, 13(1): 63.
- [89] CHEN S J, ZHANG L. Stability of the cross-arc process—a preliminary study[J]. Welding Journal, 2015, 94: 158-168.
- [90] ZHANG L, CHEN S J. Metal transfer in the cross-arc welding process[J]. Welding Journal, 2016, 95(9): 340S-356S.
- [91] DONG S, JIANG F, XU B, et al. Physical mechanism of polar zone phenomena in cross-coupling arc welding [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 50: 440-449.
- [92] DONG S, XU B, LU Z, et al. Effect of plasma main arc on droplet transfer in skew-coupling arc welding[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2020, 285: 116799.
- [93] YAN Z, HU Q, JIANG F, et al. Mechanism and technology evaluation of a novel alternating-arc-based directed energy deposition method through polarity-switching self-adaptive shunt [J]. Additive Manufacturing, 2023, 67: 103504.
- [94] MA C, YAN Y, YAN Z, et al. Efficient manufacturing of Al-Mg alloys using controlled low heat input wire and arc additive manufacturing [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2023, 314: 117899.
- [95] MA C, YAN Y, YAN Z, et al. Investigation of bypass-coupled double-pulsed directed energy deposition of Al-Mg alloys [J]. Additive Manufacturing, 2022, 58: 103058.
- [96] JIANG F, LI C, XU B, et al. Study on the decoupled transfer of heat and mass in wire variable polarity plasma arc welding [J]. Materials, 2020, 13(5): 1073.
- [97] MA C. Investigation of bypass-coupled double-pulsed directed energy deposition of Al-Mg alloys [J]. Additive Manufacturing, 2022, 58: 103058.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金(52205322);国家自然科学基金委员会重点项目(52335007);北京市自然科学基金(3242001);高端装备机械传动全国重点实验室开放基金资助(SKLMT-MSKFKT-202324);北京市自然科学基金-北京经济技术开发区创新联合基金(L248031)
- 收稿日期:**2024-10-10;**修订日期:**2024-11-18
- 通讯作者:**闫朝阳(1990—),男,副教授,博士,主要从事等离子弧增材与焊接、增材过程控制等方面的科研和教学工作,联系地址:北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学机械与能源工程学院(100124),E-mail: yanzzy@bjut.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

引用格式:李璇,陈勇,陈辉,等.电弧增材制造残余应力与变形调控研究进展[J].材料工程,2025,53(5):35-45.

LI Xuan, CHEN Yong, CHEN Hui, et al. Research progress in regulation of residual stress and distortion in wire arc additive manufacturing[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 35-45.

电弧增材制造残余应力与 变形调控研究进展

Research progress in regulation of
residual stress and distortion in
wire arc additive manufacturing

李 璇¹, 陈 勇², 陈 辉¹, 熊 俊^{1*}

(1 西南交通大学 材料科学与工程学院, 成都 610031;

2 中航工业成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610073)

LI Xuan¹, CHEN Yong², CHEN Hui¹, XIONG Jun^{1*}

(1 School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong

University, Chengdu 610031, China; 2 AVIC Chengdu Aircraft

Industrial(Group)Co., Ltd., Chengdu 610073, China)

摘要:电弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)以电弧为载能束逐层熔化金属丝材,适合中大尺寸复杂金属构件的快速制造,因其成形效率高、制造成本低、材料利用率高等优势,在航空航天、国防领域具有广阔的应用前景。残余应力与变形调控是推进金属构件 WAAM 高效、高质量发展与应用必须解决的关键科学与技术难题。本文探讨了 WAAM 残余应力与变形的产生机制及影响因素,分析对比了残余应力与变形的实验测量与数值模拟方法,并对 WAAM 沉积前、中、后不同阶段控制残余应力与变形的的方法进行了系统总结。最后指出数值模拟、机器学习、现场诊断及控制是未来 WAAM 残余应力与变形调控的重点研究方向。

关键词:电弧增材制造;残余应力;变形;测量技术;数值模拟;调控方法

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000503

中图分类号: TG404 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0035-11

Abstract: Wire arc additive manufacturing (WAAM) employs an arc as the energy source to melt metal wire layer by layer, making it suitable for the rapid fabrication of medium to large-sized complex metal components. Owing to its high forming efficiency, low manufacturing costs, and exceptional material utilization rates, WAAM has extensive application prospects in the aerospace and defense sectors. The regulation of residual stress and distortion in metal components is a key scientific and technical problem that must be solved to promote the efficient and high-quality development and application of WAAM. The mechanisms and influencing factors of residual stress and distortion in WAAM are explored. The experimental measurement and numerical simulation methods are analyzed and compared, and strategies for reducing residual stress and distortion at different stages of the WAAM process (before, during, and after deposition) are systematically summarized. Finally, it is pointed out that numerical simulations, machine learning, *in-situ* diagnosis, and control are the key research directions for controlling residual stress and distortion in WAAM in the future.

Key words: wire arc additive manufacturing; residual stress; distortion; measurement technology; numerical simulation; regulation method

现代化高端装备制造业是我国基础工业的重要
支柱。然而,长期以来,其所依赖的传统制造技术面

临流程复杂、材料利用率低、周期长、成本高等问题。
金属增材制造(additive manufacturing, AM)技术作为

先进制造技术的一次变革性突破,以其绿色、高效、低成本的特点,为高端装备金属构件的制造提供了新的解决方案^[1]。世界工业强国纷纷将增材制造视为未来产业发展的新增长点,并制定相应的国家战略推动其发展,我国也积极响应这一趋势,在《中国制造2025》中明确提出将增材制造工艺与装备作为重点发展的关键技术领域之一^[2],以加快推动增材制造技术的可持续发展,抢占未来产业的战略制高点。

电弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)作为金属增材制造技术的一个重要分支,以熔化极电弧(gas metal arc, GMA)、钨极氩弧(gas tungsten arc, GTA)或等离子弧(plasma arc, PA)为热源,沿规划路径逐层沉积金属丝材,再辅以少量机械加工获得满足使用要求的金属构件^[3]。WAAM技术可以追溯至1925年采用焊丝堆积制造小型装饰品,至20世纪70年代演变为一种制造概念用于大型压力容器生产^[4]。近年来,该技术受到工业界和学术界的广泛关注,研究成果逐年增多。2012年以前,WAAM相关研究报道数量较少,部分学者在工艺改进方面进行了有益探索;自2012年以来,研究成果逐渐增多,国内外学者在提升构件性能方面开展了大量工作;2018年后,成果产出进入快速增长阶段,其中数值模拟在探索工艺机理方面发挥了重要作用。目前,涵盖建模、路径规划、成形特性、检测与控制、数值模拟及组织性能评价的全面研究正逐步推动WAAM技术进入工业生产应用。WAAM可以避免激光增材制造固有的能量吸收率低、电子束增材制造对构件尺寸的限制等问题,具有材料利用率高、设备成本低、自由度高等优势^[5],非常适合不同金属材料中大尺寸构件的制造,在航空航天、船舶制造、汽车工业等领域具有广阔的应用前景^[6-7]。

WAAM基于材料逐层堆叠的方法制造实体构件,在单一电弧热源多重加热模式下,沉积金属之间存在预热、后热交互作用,这种反复加热、冷却循环过程会产生不均匀的热量分布,导致构件存在较大的残余应力与变形,影响构件的性能及尺寸精度^[8]。残余应力与变形调控是长期制约金属构件WAAM技术发展和应用的瓶颈难题,更是决定该技术能否走向工程应用推广的关键。实验测量能够提供构件在真实条件下残余应力与变形的直接数据,数值模拟则能预测沉积过程中的应力与变形演变,分析不同工艺设定下构件的热力行为^[9-10],结合实验测量与数值模拟方法,可以更准确高效地对WAAM残余应力与变形进行调控。目前,控制WAAM残余应力与变形的的方法主要包括优化沉积路径、基板预热、降低层间温度、热处理

等,根据不同构件工艺要求,选择最佳的调控措施,对推动WAAM构件实现工业生产应用具有十分重要的意义。

近年来,国内外在WAAM残余应力与变形调控方面陆续开展了诸多研究。然而,这些成果主要侧重于单一的控制措施,研究相对分散,亟待将其整合深化,以便为后续研究提供借鉴与指导。南京航空航天大学Xie等^[11]总结了AM变形与残余应力形成机制及调控方法,但主要侧重于激光增材制造,对WAAM介绍较少。印度国家技术学院Srivastava等^[12]以WAAM残余应力为主题,综述了数值模拟相关研究,但对残余应力调控方法的总结不足。因此,本文主要分析了WAAM残余应力与变形的产生机制及影响因素,阐述了残余应力与变形的实验测量及数值模拟方法,总结了WAAM沉积前、中、后不同阶段控制残余应力与变形的的方法,并对未来的研究方向进行了展望。

1 残余应力与变形产生机制及影响因素

与传统制造技术不同,WAAM采用逐层堆叠的制造方式,沉积层会经历往复热循环,如图1所示^[13]。这种复杂的热过程会对残余应力与变形的形成机理产生重要影响,因此,需要对WAAM残余应力与变形的产生机制及影响因素进行讨论。

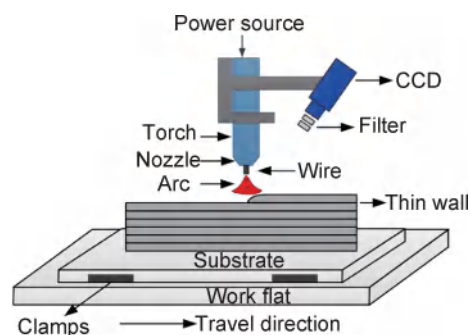


图1 WAAM系统示意图^[13]

Fig. 1 Schematic diagram of the WAAM system^[13]

1.1 产生机制

残余应力是指在外力作用消除或不均匀温度场平衡后仍残留在构件内部的平衡应力,根据其作用范围可以分为宏观应力、微观结构应力和晶内亚结构应力。宏观应力是存在于整个构件或较大尺寸范围内的应力,如沿构件高度方向分布的压应力,亦称为第一类应力;微观结构应力是存在于晶粒尺寸级别范围内的应力,如晶粒间不均匀形变产生的应力,亦称为

第二类应力;晶内亚结构应力是存在于原子尺度范围内的应力,如位错应力,亦称为第三类应力^[14]。WAAM残余应力一般是指第一类应力,在构件冷却至室温时测得,包括热应力和相变应力,其中相变应力仅在部分金属构件中存在。

热应力源于金属在加热冷却下的膨胀收缩,其产生可通过温度梯度机制解释^[15]。如图2(a)所示^[16],在高能热源作用下,金属丝材熔化,热源附近沉积金属受热膨胀,但这种膨胀受周围温度较低、膨胀较小的金属限制,导致热源附近区域产生压应力;随着热源移动,先前沉积的金属冷却收缩,这种收缩同样会受周围温度较低、收缩较小的金属限制,由于金属在高温下易屈服,当应力超出其屈服强度时,部分热应变会转化为塑性应变,在冷却金属附近形成拉伸残余应力。在沉积初期,起主要散热作用的基板温度较低,导致沉积层附近温度梯度较高,熔化金属冷却速率也较高;随着沉积过程的进行,基板温度显著升高,沉积层附近温度梯度减小,冷却速率降低^[17]。

在逐层沉积过程中,先前沉积层会经历循环加热与冷却,导致其应力状态发生变化,这是WAAM应力演变相比电弧焊接更加复杂的原因。新的沉积层在冷却过程中发生收缩,但这种收缩会受到先前沉积层的限制,从而在新沉积层中产生拉应力,并在先前沉积层中产生压应力^[18]。在逐层沉积过程中,构件内部

的压缩应力不断积累,以平衡表层的拉伸应力^[19]。德国布伦瑞克工业大学Sun等^[20]研究了铝合金薄壁件冷金属过渡(cold metal transfer, CMT)增材纵向残余应力随沉积高度的变化特性,结果发现,当前沉积层会对先前沉积层产生应力松弛作用,降低先前沉积层的拉伸残余应力,构件拉伸应力较大的区域位于沉积的最后几层。

相变应力源于部分金属在冷却过程中发生的固态相变,当相变带来体积尺寸变化或不同区域组织转变发生不同步时,会导致残余应力的产生。韩国仁川国立大学Ali等^[21]分析了采用不同沉积模式的马氏体钢WAAM残余应力,结果表明,连续沉积时,相变对残余应力具有显著影响,若要对复杂构件中残余应力的精确预测,不能忽略沉积过程中发生的相变。美国匹兹堡大学Jimenez等^[22]构建了考虑马氏体相变的热力耦合模型,实现了对高强钢PA增材残余应力的准确预测。

WAAM变形的产生与残余应力密切相关。残余应力是一种纯弹性应力,当构件的残余应力水平超过材料屈服强度时,会导致塑性变形的发生,进而在构件内部形成新的弹性应变和塑性应变分布^[23]。如图2(b)所示^[11],当构件中残余应力较大时,去除夹具约束后会发生明显变形,通过热处理等手段对构件进行应力消除后,去除夹具约束后变形明显减小。

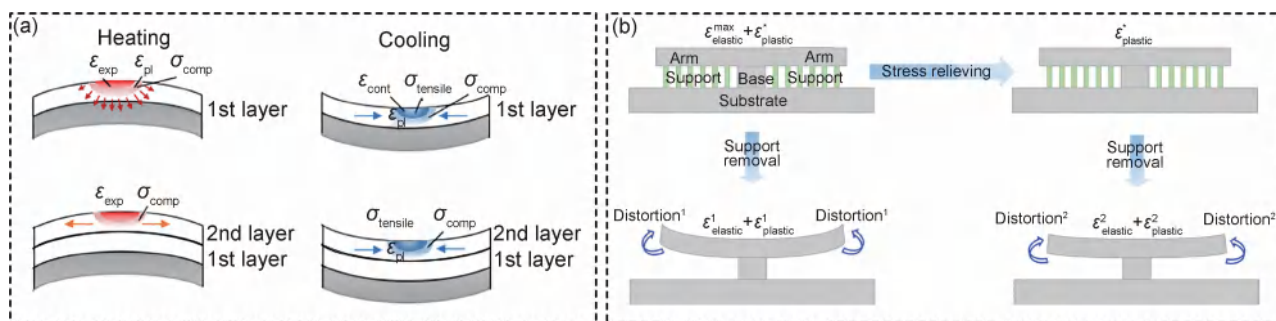


图2 应力与变形演变

(a)热循环下的应力演变^[16]; (b)残余应力与变形关系^[11]

Fig. 2 Evolution of stress and distortion

(a) stress evolution under thermal cycling^[16]; (b) relationship between residual stress and distortion^[11]

综上所述,金属在加热冷却下的膨胀收缩、逐层沉积时的热循环以及部分金属在冷却过程中发生的固态相变,是WAAM残余应力形成的主要原因。残余应力会影响构件的裂纹扩展行为、断裂韧性、耐腐蚀性和疲劳性能。当残余应力超过材料的屈服强度时,会引发塑性变形,影响构件的尺寸精度。

1.2 影响因素

沉积过程中的热输入会影响构件的温度梯度分

布,低热输入有利于降低对沉积层的热作用,进而减小残余应力与变形,电弧热源能量密度、功率及行走速度等工艺参数均会影响热输入。日本庆应义塾大学Oyama等^[24]研究了不同工艺参数对铝合金CMT增材总变形和残余应力的影响,结果表明,通过改变热源功率,可以调控不同沉积层的热输入,从而缓解连续沉积时构件的残余应力与变形。南京航空航天大学Wang等^[25]研究了铝合金CMT增材沉积过程和模

拟高速飞行期间的温度场及应力分布,结果发现,低送丝速度和高沉积速度带来的低热输入可显著降低构件的最大应力值,并改善服役期间的应力分布。

热积累会对构件残余应力与变形产生影响,随着沉积层数增加,散热条件变差,形成的热量积聚会导致沉积层峰值温度升高,温度梯度增大,通过降低热输入或改善散热条件,可以减少WAAM沉积过程中的热积累,从而减小残余应力与变形。北京工业大学Zhao等^[26]开发了调整铝合金CMT增材过程中热输入的自适应工艺模型,该模型能根据预测的层间温度调整工艺参数,避免了随层高增加而产生的热积累问题,在确保沉积效率的同时减小了构件变形。美国欧道明大学Abusalma等^[27]研究了层间等待时间对镍基合金GMA增材残余应力的影响,结果表明,当减少层间等待时间时,散热时间缩短,沉积过程中的热积累增加,构件的残余应力水平明显提高。

此外,沉积金属的材料属性会影响残余应力的产生^[28],构件结构会影响沉积过程中的散热和整体约束条件^[29],通过选择合适属性的金属丝材与结构设计方案可以有效预防残余应力的产生。沉积路径决定电弧热源在不同区域的热输入顺序,影响沉积过程中的热量分布^[30],基板预热可以使沉积过程中的温度分布更加均匀^[31],选择适当的沉积路径和调整基板预热温度有助于降低沉积层温度梯度,从而减小构件的残余应力。

2 残余应力与变形检测及数值模拟方法

准确获取构件的残余应力和变形数据是研究WAAM残余应力与变形的的基础。实验测量可以直观有效地获得残余应力与变形数据,数值模拟能够揭示沉积过程中的瞬态热力学行为,为工艺优化提供依据。实验测量与数值模拟方法的结合在WAAM残余应力与变形调控方面展示出巨大的潜力。

2.1 残余应力与变形检测方法

根据对构件完整性的影响,残余应力检测方法可以分为破坏性检测和无损检测^[32]。破坏性检测方法通过局部破坏试样来打破其应力平衡状态,再测量应力重分布过程中的应变来计算残余应力。而无损检测方法则是利用残余应力会引起材料中物理量的变化,通过建立特定物理量与残余应力之间的关系,并测定该物理量计算出残余应力。不同的残余应力检测方法对构件的材料、形状和表面状态有不同的要求,适用的穿透深度、测量尺度和误差也不尽相同^[33],需要结合使用场景做具体的选择。

常用的破坏性检测方法包括钻孔法、轮廓法和剥离法。兰州大学Fan等^[34]利用钻孔法测量不锈钢薄壁件GTA增材残余应力,研究了氩气冷却对构件残余应力与变形的影响,为降低因热积累过大而产生的残余应力提供了有效方法。北京航空航天大学Zhang等^[35]利用轮廓法测量钛合金薄壁件截面残余应力,研究了PA增材残余应力与裂纹生长率的关系,探索了不同裂纹位置和扩展方向下,残余应力对后续裂纹扩展的影响机制。

常用的无损检测方法包括X射线衍射法、中子衍射法和超声波法。上海交通大学Zhang等^[36]采用X射线衍射法测量铝合金构件的残余应力,分析了CMT增材不同沉积路径对残余应力的影响,开发了一种新的路径规划策略,实现了轮廓精度与残余应力水平最优的单层多道件沉积。华中科技大学Ma等^[37]设计了基于超声波法的CMT增材残余应力检测系统(图3(a)),通过脉冲激光束激发铝合金薄壁件表面以产生超声波,继而利用超声波波速的改变获得构件应变状态,实现了对沉积过程中残余应力的实时检测。

变形的检测方法可分为接触式和非接触式。接触式方法常用的工具包括应变片、高精度尺规和三坐标测量机,非接触式方法主要有数字图像相关(digital image correlation, DIC)和激光位移传感器技术。意大利佛罗伦萨大学Montevecchi等^[38]利用三坐标测量机对低碳钢GMA增材变形进行测量,通过扫描沉积前、后基板获得准确的基板变形数据,验证了新提出的有限元模型在预测增材构件变形上的准确性。清华大学Wang等^[39]开发了基于DIC的GMA增材变形原位测量系统(图3(b)),从测量误差、斑点模式、弧光影响等方面评估了系统测量质量,对比了薄壁空心件的变形测量数据和数值模拟结果,验证了该原位测量系统的性能。

2.2 数值模拟方法

一般来说,实验方法可有效检测残余应力与变形分布,但WAAM工艺参数、沉积策略众多,开展大量实验探索不同工况的影响,不仅成本高而且非常耗时。此外,实验测量只能获得构件表面有限点的应力及变形值,无法了解整体的应力-应变演变状况。数值模拟是分析沉积构件应力及变形的一种卓有成效的方法,不仅能减少实验成本,还能揭示沉积过程瞬态热力学行为,实现对构件残余应力与变形的合理预测。

热力耦合模型是目前分析WAAM残余应力与变形的的主要工具,能够兼顾热效应和力学效应对材料性能的影响,根据温度场与应力场相互作用关系可分为

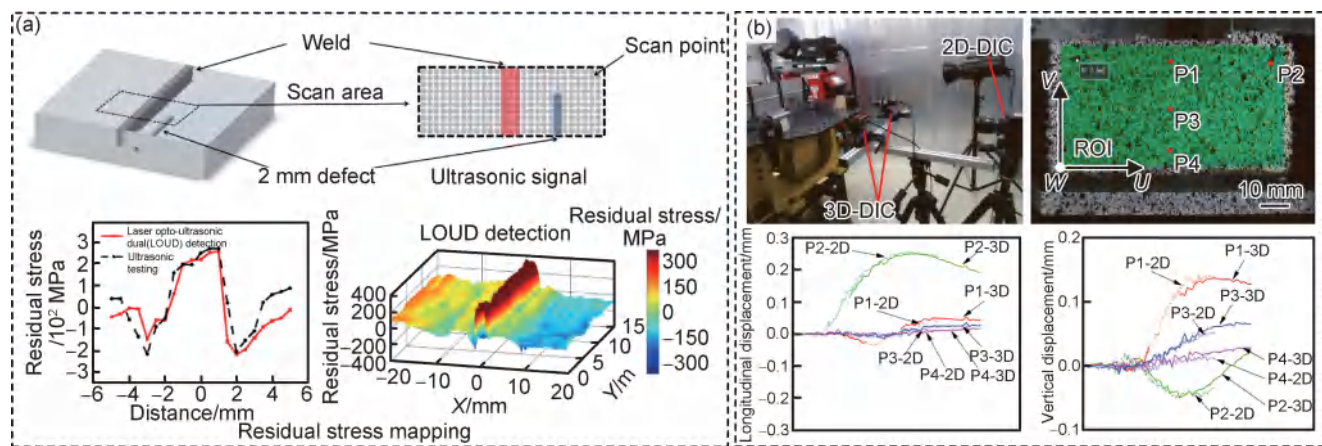


图3 残余应力与变形检测技术
(a)超声波法测量残余应力^[37];(b)数字图像相关技术测量变形^[39]

Fig. 3 Residual stress and distortion measurement techniques
(a)measurement of residual stress by ultrasonic method^[37];(b)measurement of distortion by digital image correlation technology^[39]

全耦合模型与顺序耦合模型,根据系统状态是否随时间动态变化可分为瞬态模型与稳态模型。表1中对常用热力耦合模型进行了比较。耦合模型将热传导方程和力学方程整合到单一的求解框架中,确保了热效应和力学响应之间的即时互动;顺序耦合模型则采用分步求解方法,先计算整个构件的热行为,再将所得的温度分布作为输入用于随后的力学分析。针对相同的WAAM过程,全耦合分析因能实时捕捉热力间的相互作用,具有更高的分析精度,但也需要更多的计算资源和时间^[40]。提高模型在复杂环境下的精度及效率是WAAM残余应力与变形模拟研究的主要关注点。

表1 常用热力耦合模型对比

Table 1 Comparison of commonly used thermo-mechanical coupling models			
Model	Advantage	Disadvantage	Applicable range
Fully coupled model	High accuracy; reflecting the complex interactions of physical processes	Complex modeling and solving; high computational cost	High-precision, complex components
Sequential coupling model	High computational efficiency; simple model	Low accuracy; neglecting the bidirectional interaction between thermal and stress fields	Components with low accuracy requirements
Transient model	High accuracy; capturing the thermo-mechanical coupling behavior in dynamic processes	Large computational load; high sensitivity to initial and boundary conditions	Small, precision components
Steady-state model	High computational efficiency; easy to converge	Unable to describe the rapid temperature changes; requiring accurate boundary conditions	Large components
Multi-field coupling model	High analytical accuracy	Model is complex and computationally intensive; requiring detailed material properties	High-precision components involving electrical, magnetic, or acoustic fields

在提高模拟精度方面,意大利佛罗伦萨大学 Montevocchi等^[41]考虑沉积金属和基板之间的实际功率分布,提出了一种基于新型热源模型的GMA增材建模策略,对比了采用新型热源模型与传统Goldak热源模型的模拟结果,证明了所提策略具有更高的预测精度。华中科技大学Bai等^[42]利用沉积过程中的红外图像校准热源参数及辐射-对流组合模型,开发了一种提高GMA增材模拟精度的新方法,对比了低碳钢薄壁件温度场预测结果和实验测量数据,验证了该方法的

有效性。

在提高计算效率方面,英国克兰菲尔德大学Ding等^[43]采用稳态热模型预测温度场,并将热循环过程中的峰值温度作为应力场模型输入量,开发了一种高效WAAM有限元模型,与传统瞬态模型相比,该模型节省了99%的计算时间。美国橡树岭国家实验室Huang等^[44]开发了包括迭代子结构法、动态网格细化法和基于图形处理器的显式有限元法在内的3种高效模拟方法,分析了大尺寸低碳钢GMA增材残余应力

与变形,结果表明,新方法在不影响精度的情况下大幅度降低了计算成本,效率分别提高了3倍、9倍和30倍。

3 残余应力与变形调控

WAAM工艺的复杂性导致构件存在不同程度的残余应力与变形。如前所述,残余应力与变形的形成不仅与构件结构和沉积材料有关,还与增材工艺密切相关。通过降低制备过程中的整体温度梯度以减少应力产生,并辅以热处理等手段消除应力,是控制残余应力与变形的有效途径。本文总结了WAAM沉积前、中、后不同阶段残余应力与变形调控方法。

3.1 沉积前

沉积前控制残余应力与变形的的方法包括选择合适属性的金属丝材、优化构件设计、基板预热、选择低热输入热源和采用适宜的固定夹具。

材料属性是影响残余应力与变形的关键因素,选择合适属性的金属丝材可以减少沉积过程中应力的产生,进而减小残余应力与变形。韩国朝鲜大学Park等^[45]研究了相同热输入下不同材料GMA增材角变形特性,对比了碳钢、镍钢、奥氏体不锈钢、铝合金等不同丝材,结果发现,材料的密度和比热容对构件角变形的影响较大,导热系数对构件角变形的影响较小;在一定热输入下,角变形量与密度、比热容及热导率

成反比,与热膨胀系数及弹性模量成正比。法国南特大学Théodore等^[46]研究了沉积金属热性能对双丝GTA增材残余应力与变形的影响,通过将不同热膨胀系数的304L与430不锈钢丝材以不同比例混合沉积,证明了在沉积中额外加入热膨胀系数较小的丝材能有效减小残余应力与变形。北京理工大学Wu等^[47]建立了GTA增材热力耦合模型,对比了Ti-6Al-4V和In718构件残余应力及性能,结果表明,相同条件下两种合金构件具有相似的残余应力分布,其中Ti-6Al-4V构件残余应力较大,但由于其室温屈服强度较高,相比In718构件更不易发生层间开裂。

构件结构对应力的形成和分布具有重要影响,此外,由于WAAM过程中固有应变难以完全消除,若要实现构件尺寸的精确控制,需要在尺寸设计上对构件预期收缩进行提前补偿。德国联邦材料研究所Wandtke等^[48]探究了构件设计对高强钢CMT增材残余应力的作用机制(图4(a)),结果表明,构件设计会影响沉积过程中的散热和约束强度,进而对残余应力产生影响,相比长度和厚度,构件高度对侧壁纵向残余应力的分布和大小具有更显著的影响,随着高度增加,平均残余应力降低。德国勃兰登堡工业大学Nguyen等^[49]提出了一种控制薄壁空心件CMT增材变形的新技术(图4(b)),通过分析低碳钢沉积时出现的几何偏差,对图纸尺寸进行补偿修正,实现了对低碳钢构件尺寸的精准控制。

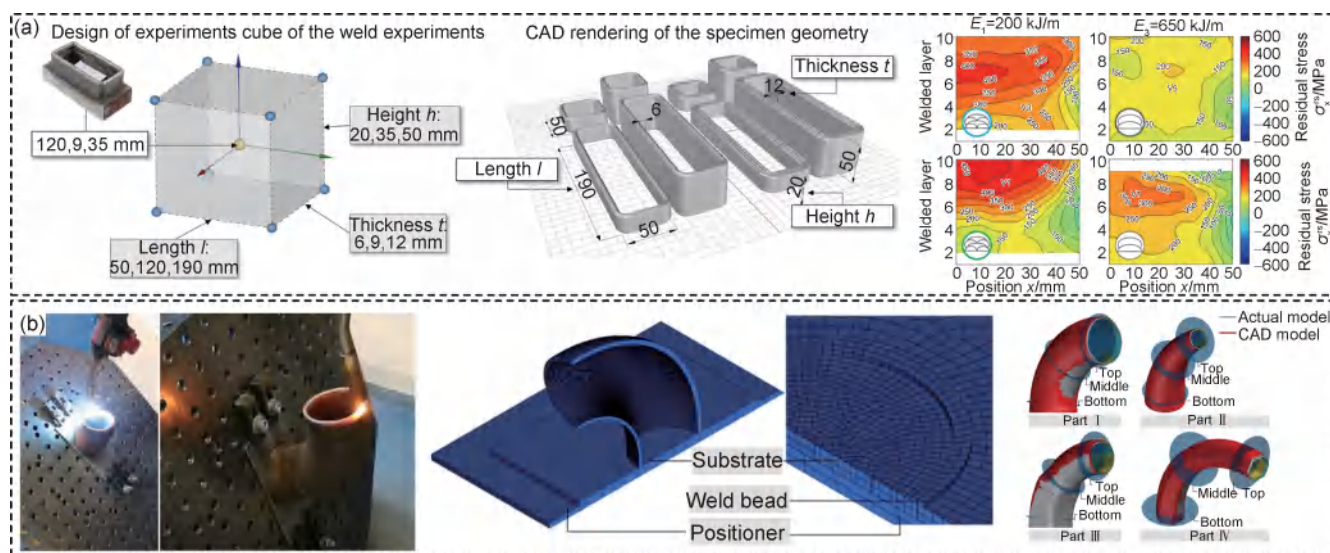


图4 构件设计优化

(a)构件结构对残余应力的影响^[48]; (b)尺寸修正补偿变形^[49]

Fig. 4 Component design optimization

(a)effect of component structure on residual stress^[48]; (b)dimensional corrections to compensate for distortion^[49]

基板预热能降低初始沉积时沉积层和基板之间的温差,从而使沉积过程中的温度分布更加均匀,有

效减小残余应力与变形。西南交通大学Xiong等^[50]构建了低碳钢圆形薄壁件GMA增材瞬态传热模型,研

究了基板预热对沉积过程中热行为的影响,结果表明,基板预热可使构件热循环更加平滑,随预热温度升高,熔池最大温度梯度降低,选择适当的预热温度,能有效降低构件热应力和开裂倾向。天津工业大学 Liu 等^[51]设计了一种利用等离子弧预热基板的新方法,开发了不锈钢 PA 增材热力耦合模型,证明了电弧预热可有效减小薄壁构件及基板的残余应力与变形。

采用低热输入热源可以减轻对沉积层的热作用,从而降低构件在沉积过程中的温度梯度,缓解残余应力与变形。低热输入热源主要包括脉冲电弧^[52]、CMT 电弧^[53]、旁路电弧^[54]和间接电弧^[55]。脉冲电弧通过控制输出电流的波形降低电弧热输入;CMT 电弧短路瞬间电弧熄灭,从而使电弧空间温度和熔滴温度降低;旁路电弧通过旁路分流部分原本流入沉积层的电流,形成低热输入电弧等离子体;间接电弧建立在丝材与钨极或丝材与丝材之间,基板或沉积层不接电源,从而减小对沉积层的热作用。葡萄牙里斯本新大学 Rodrigues 等^[55]将电弧建立在钨极与丝材之间,开发了一种基于间接电弧热源的增材新工艺,通过与采用传统 GMA 热源的高强钢增材工艺进行比较,证明了在保证构件力学性能的基础上,新工艺能显著降低沉积层峰值温度与热积累。

适宜的固定夹具有助于缓解 WAAM 多层加热沉积产生的过度约束问题,减小构件整体变形。美国橡树岭国家实验室 Schmitz 等^[56]设计了一种有限约束夹具,通过仅在基板两端提供垂直方向上的约束力,允许水平方向上的横向热膨胀,实现了减小铝合金薄壁空心件 GMA 增材基板垂直方向变形的效果。北京工业大学 Li 等^[57]对施加在基板上的约束力进行动态调整,开发了一种新型柔性多点支撑夹具,对比了新型夹具与传统锁紧夹具在铝合金薄壁件 GMA 增材中的应用,结果表明,新型夹具可使构件角变形减小了 96.3%,纵向弯曲变形减小了 86.5%。

3.2 沉积中

沉积中控制残余应力与变形的的方法包括施加主动冷却、优化沉积路径和增加机械辅助手段。

施加主动冷却可以改善散热条件,促进沉积层的热传导与辐射散热,降低成形热积累,进而减小残余应力与变形。主动冷却的方法主要包括基板通循环冷却水^[58]、强制气流冷却^[59]、水浴冷却^[60]和热电制冷^[61]。基板通循环冷却水通过增加基板散热从而促进沉积层的热传导,当沉积层数过大时效果减弱;增加强制气流可促进沉积层辐射散热,但耗费大量低温气体会导致成本较高;水浴冷却通过将构件置于水中提高冷却速率,这会使构件尺寸受到水箱空间限制;

热电制冷通过将制冷器紧靠构件的侧表面促进辐射散热,通常应用于直壁件制造。北京工业大学 Li 等^[62]开发了基于热电制冷技术的主动冷却系统,实现了上下沉积层相似的散热条件,通过铝合金 GMA 增材实验,证明了该系统在缓解热积累上的有效性。澳大利亚伍伦贡大学 Wu 等^[63]探究了 CO₂ 气体强制冷却系统在钛合金 GTA 增材中的应用,结果发现,该系统能显著提高沉积层的散热能力,降低沉积层热积累,使薄壁构件纵向变形最大减小 81%,横向变形最大减小 69%。

沉积路径决定了电弧热源在不同区域的热输入顺序,影响沉积过程的热量分布,通过优化沉积路径可以改善不均匀冷却引起的应力集中问题,控制残余应力与变形。哈尔滨工业大学 Zhao 等^[64]建立了低碳钢 GMA 增材有限元模型,研究了沉积方向对薄壁构件残余应力与变形的影响,证明了反向交替沉积构件的残余应力和最大残余等效塑性应变小于同向沉积构件。通过有限元模拟和实验检测,印度理工大学 Vishwanath 等^[65]分析了不同沉积路径下的低碳钢 CMT 增材残余应力与变形,结果表明,采用希尔伯特面积填充法的构件具有最低的温度梯度,其变形量为采用之字形和等高线填充法构件的 41%~53%。

机械辅助手段是在 WAAM 过程中施加外力,产生补偿塑性应变,从而改变构件的残余应力分布,减小整体变形。如图 5 所示^[66-70],常见的机械辅助手段包括轧制^[66]、锤击^[67]、超声波冲击^[68]、激光冲击^[69]和层间搅拌摩擦^[70]。英国克兰菲尔德大学 Colegrove 等^[71]开发了 GMA 增材层间轧制系统,探究了不同轧制方法对低碳钢构件残余应力与变形的影响,证明了该系统可有效降低构件纵向残余应力及整体变形。北京理工大学 Yang 等^[72]研究了层间超声冲击处理在钛合金 GTA 增材中的应用,结果表明,层间超声冲击处理可显著降低构件中的残余应力,同时还具有细化晶粒及提高力学性能的效果。

3.3 沉积后

热处理作为 WAAM 的后处理工序,能促使构件的显微组织发生位错回复、再结晶,从而降低残余应力。以色列理工学院 Goviazin 等^[73]探究了热处理温度对 316L 不锈钢薄壁圆管件 GMA 增材残余应力与变形的影响,结果表明,相同条件下热处理温度越高,对残余应力的降低效果越明显,圆管件在 800 °C 下热处理 1 h 可以实现几乎完全的应力释放。美国匹兹堡大学 Li 等^[74]分析了热处理对 P91 钢薄壁件 PA 增材组织及残余应力的影响,结果发现,在 1200 °C 下进行均质化处理可使构件中马氏体尺寸明显减小,构件残余应

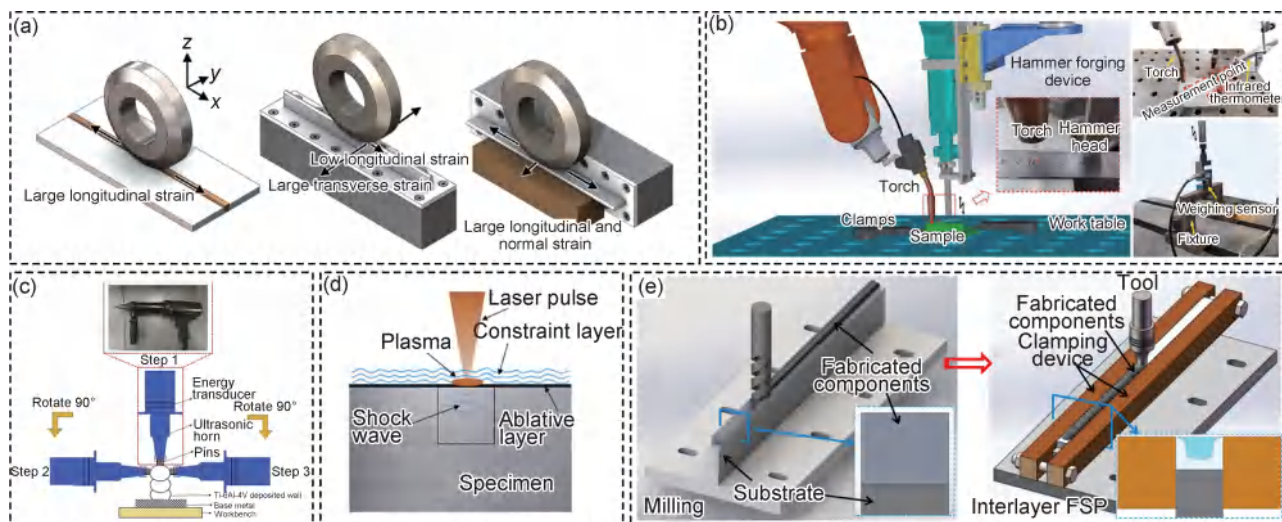


图5 机械辅助手段

(a)轧制^[66];(b)锤击^[67];(c)超声波冲击^[68];(d)激光冲击^[69];(e)层间搅拌摩擦^[70]

Fig. 5 Mechanical assistance

(a)rolling^[66];(b)hammering^[67];(c)ultrasonic peening^[68];(d)laser shock peening^[69];(e)interlayer friction stir processing (FSP)^[70]

力水平随均质时间的延长而降低。澳大利亚昆士兰大学 Bermingham 等^[75]研究了不同后处理方法对钛合金薄壁件 WAAM 性能的影响,结果表明,在 280 °C 下热处理 2 h 可以有效释放构件中的残余应力,使构件延展性提高 30% 以上。

此外,部分机械辅助手段也可用于 WAAM 沉积后残余应力与变形的调控,如轧制、超声波冲击和激光冲击。相同机械辅助手段的效果可能因应用阶段的不同而有所差异。例如,英国克兰菲尔德大学 Hönnige 等^[66]对比了层间垂直轧制和沉积后侧轧对铝合金 CMT 增材残余应力与变形的影响,结果发现,层间垂直轧制使各层在沉积后发生形变,消除了构件因残余应力而产生的变形,但仍会使沉积层保持一定的残余应力水平,沉积后侧轧可以更有效地降低构件整体残余应力水平,甚至能够逆转沉积时发生的变形。北京航空航天大学 Sun 等^[69]将激光冲击强化技术应用于铝合金 GTA 增材后处理,实现了构件残余应力从拉伸状态到压缩状态的转变,验证了激光冲击强化技术对构件残余应力的调控效果。

综上所述,国内外研究人员已经系统性地探究了 WAAM 残余应力与变形的调控方法。在 WAAM 不同阶段,通过选择合适的措施,可以有效控制残余应力与变形。然而,多工艺变量对残余应力与变形的影响,以及不同调控方法之间的协同效应,尚未得到充分研究,在大尺寸、高复杂度构件的制造中,如何实现残余应力与变形的最佳调控仍存在巨大的挑战与发展空间。

4 结束语

金属构件 WAAM 残余应力与变形调控水平直接决定该技术的进一步发展与应用。本文探讨了 WAAM 残余应力与变形的产生机制及影响因素,阐述了残余应力与变形的实验测量与数值模拟方法,总结了 WAAM 沉积前、中、后不同阶段控制残余应力与变形方法的研究现状。目前,WAAM 残余应力与变形调控技术已有较大发展,但仍处于实验环境下对单一控制方法有效性的探索阶段,在工业生产上的应用有限,亟须在数值模拟、机器学习、现场诊断及控制方面展开深入和系统的研究。

(1)数值模拟是研究 WAAM 残余应力与变形的重要工具。然而,现有的热力耦合模型在计算精度和效率方面仍存在一定局限性,这限制了其在大型复杂构件中的广泛应用。因此,未来发展的重点在于全尺寸复杂构件高效高精度计算模型的开发,提高残余应力与变形的预测精度和效率,深入挖掘数值模拟在工业生产中的应用潜力。

(2)材料属性在数值模拟中至关重要,它使模型能够准确反映材料在不同条件下的热力行为,从而直接影响残余应力与变形的预测精度。但目前公开的材料属性数据存在缺失及不准确等问题,容易造成模拟结果偏差。因此,有必要为重要工程合金建立全面的热物理属性数据库,提高数值模拟的准确性和应用范围。

(3)机器学习方法通过分析数据中的模式和关系实现快速预测,且随着数据质量和数量的提升,预测

准确性持续提高。通过分析WAAM应力与变形模拟结果,机器学习模型能够实现对相关数值的快速预测,从而加速大型复杂构件残余应力与变形预测过程。此外,机器学习还能帮助识别影响残余应力与变形的关键因素,为工艺优化提供数据支持。因此,机器学习在WAAM残余应力与变形调控中的应用是未来重要的研究方向。

(4)WAAM沉积过程中产生的变形通过现有方法难以消除。因此,对构件应力与变形进行监测,并采取适当的调控措施预防构件变形的发生,是减少因变形导致构件失效的重要手段。有必要开发针对WAAM应力与变形的现场诊断及控制系统,以推动残余应力与变形调控技术的进一步发展。

参考文献

- [1] 王华明. 高性能大型金属构件激光增材制造:若干材料基础问题[J]. 航空学报,2014,35(10):2690-2698.
WANG H M. Materials' fundamental issues of laser additive manufacturing for high-performance large metallic components[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35 (10) : 2690-2698.
- [2] 国务院关于印发《中国制造2025》的通知[EB/OL]. [2015-05-08]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-05/19/content_9784.htm.
- [3] SVETILZKY D,DAS M,ZHENG B, et al. Directed energy deposition(DED)additive manufacturing:physical characteristics, defects, challenges and applications[J]. Materials Today, 2021, 49: 271-295.
- [4] XIA C,PAN Z,POLDEN J, et al. A review on wire arc additive manufacturing: monitoring, control and a framework of automated system[J]. Journal of Manufacturing Systems, 2020, 57: 31-45.
- [5] LIU H, WANG S, CHEN H, et al. Drop and hump behaviors in robotic arc-directed energy deposition with vertical position [J]. Additive Manufacturing, 2024, 82: 104049.
- [6] CUNNINGHAM C R, FLYNN J M, SHOKRANI A, et al. Invited review article: strategies and processes for high quality wire arc additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 672-686.
- [7] XIONG J, WEN C. Arc plasma, droplet, and forming behaviors in bypass wire arc-directed energy deposition[J]. Additive Manufacturing, 2023, 70: 103558.
- [8] LI R, XIONG J, LEI Y. Investigation on thermal stress evolution induced by wire and arc additive manufacturing for circular thin-walled parts [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 40: 59-67.
- [9] MEGAHED M, MINDT H W, N'DRI N, et al. Metal additive-manufacturing process and residual stress modeling [J]. Integrating Materials and Manufacturing Innovation, 2016, 5(1): 61-93.
- [10] 温飞娟,谭春梅,温奇飞,等. 增材制造金属结构件残余应力的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(1): 66-78.
- WEN F J, TAN C M, WEN Q F, et al. Research progress on residual stress of metal structure by additive manufacturing [J]. Materials China, 2024, 43(1): 66-78.
- [11] XIE D, LV F, YANG Y, et al. A review on distortion and residual stress in additive manufacturing [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2022, 1(3): 100039.
- [12] SRIVASTAVA S, GARG R K, SHARMA V S, et al. Measurement and mitigation of residual stress in wire-arc additive manufacturing: a review of macro-scale continuum modelling approach [J]. Archives of Computational Methods in Engineering, 2021, 28: 3491-3515.
- [13] CARPENTER K, TABELI A. On residual stress development, prevention, and compensation in metal additive manufacturing [J]. Materials, 2020, 13(2): 255.
- [14] XIONG J, LEI Y, CHEN H, et al. Fabrication of inclined thin-walled parts in multi-layer single-pass GMAW-based additive manufacturing with flat position deposition[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 240: 397-403.
- [15] 王树文,陈树君,赵骥跃,等. 高强铝合金电弧增材制造的研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(7): 1-14.
WANG S W, CHEN S J, ZHAO Q Y, et al. Research progress in arc additive manufacturing of high-strength aluminum alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(7): 1-14.
- [16] LIU Y, SHI J, WANG Y. Evolution, control, and mitigation of residual stresses in additively manufactured metallic materials: a review [J]. Advanced Engineering Materials, 2023, 25(22) : 2300489.
- [17] STRANTZA M, VRANCKEN B, PRIME M B, et al. Directional and oscillating residual stress on the mesoscale in additively manufactured Ti-6Al-4V [J]. Acta Materialia, 2019, 168: 299-308.
- [18] 郭小萍,刘淑凤,马通达,等. 金属增材制造残余应力研究现状[J]. 金属功能材料, 2024, 31(1): 99-107.
WU X P, LIU S F, MA T D, et al. Current situation of study on residual stress of materials additive manufacturing [J]. Metallic Functional Materials, 2024, 31(1): 99-107.
- [19] LI C, LIU Z Y, FANG X Y, et al. Residual stress in metal additive manufacturing[J]. Procedia CIRP, 2018, 71: 348-353.
- [20] SUN J, HENSEL J, KÖHLER M, et al. Residual stress in wire and arc additively manufactured aluminum components[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 65: 97-111.
- [21] ALI M H, HAN Y S. Effect of phase transformations on scanning strategy in WAAM fabrication[J]. Materials, 2021, 14(24) : 7871.
- [22] JIMENEZ X, DONG W, PAUL S, et al. Residual stress modeling with phase transformation for wire arc additive manufacturing of B91 steel[J]. JOM, 2020, 72(12): 4178-4186.
- [23] WU A S, BROWN D W, KUMAR M, et al. An experimental investigation into additive manufacturing-induced residual stresses in 316L stainless steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(13): 6260-6270.
- [24] OYAMA K, DIPLAS S, M'HAMDI M, et al. Heat source management in wire-arc additive manufacturing process for Al-Mg

- and Al-Si alloys[J]. Additive Manufacturing, 2019, 26:180-192.
- [25] WANG L, CHEN D, GAO Z, et al. Evolution of microstructure and mechanical property of wire arc additive manufactured Al-Cu metallic component after simulated thermal service[J]. Metals and Materials International, 2023, 29(12):3679-3696.
- [26] ZHAO Y, JIA Y, CHEN S, et al. Process planning strategy for wire-arc additive manufacturing: thermal behavior considerations[J]. Additive Manufacturing, 2020, 32:100935.
- [27] ABUSALMA H, EISAZADEH H, HEJRIPOUR F, et al. Parametric study of residual stress formation in wire and arc additive manufacturing[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 75:863-876.
- [28] 王瑞鑫, 陈超越, 徐松哲, 等. 激光增材制造中残余应力形成机理、表征及调控方法的研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(7):15-32.
- WANG R X, CHEN C Y, XU S Z, et al. A critical review on residual stress in laser additive manufacturing: formation mechanism, characterization and control method[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(7):15-32.
- [29] 李坤, 左春林, 廖若冰, 等. 增材制造铝合金残余应力研究现状及展望[J]. 航空学报, 2024, 45(14):029380.
- LI K, ZUO C L, LIAO R B, et al. Current situation and outlook of research on residual stress in additive manufacturing of Al alloys[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2024, 45(14):029380.
- [30] WANG J, LIN X, LI J, et al. Effects of deposition strategies on macro/microstructure and mechanical properties of wire and arc additive manufactured Ti-6Al-4V[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 754:735-749.
- [31] NAGALLAPATI V, KHARE V K, SHARMA A, et al. Active and passive thermal management in wire arc additive manufacturing[J]. Metals, 2023, 13(4):682.
- [32] ROSSINI N S, DASSISTI M, BENYOUNIS K Y, et al. Methods of measuring residual stresses in components[J]. Materials & Design, 2012, 35:572-588.
- [33] GUO J, FU H, PAN B, et al. Recent progress of residual stress measurement methods: a review[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 34(2):54-78.
- [34] FAN D, GAO M, LI C, et al. Residual stress and microstructure properties by trailing cooling of argon gas of wire and arc additive manufacturing[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 77:32-39.
- [35] ZHANG J, WANG X, PADDEA S, et al. Fatigue crack propagation behavior in wire plus arc additive manufactured Ti-6Al-4V: effects of microstructure and residual stress[J]. Materials & Design, 2016, 90:551-561.
- [36] ZHANG C, SHEN C, HUA X, et al. Influence of wire-arc additive manufacturing path planning strategy on the residual stress status in one single buildup layer[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 111(3):797-806.
- [37] MA Y, HU Z, TANG Y, et al. Laser opto-ultrasonic dual detection for simultaneous compositional, structural, and stress analyses for wire plus arc additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2020, 31:100956.
- [38] MONTEVECCHI F, VENTURINI G, GROSSI N, et al. Finite element mesh coarsening for effective distortion prediction in wire arc additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2017, 18:145-155.
- [39] WANG Q, JIA J, ZHAO Y, et al. *In situ* measurement of full-field deformation for arc-based directed energy deposition *via* digital image correlation technology[J]. Additive Manufacturing, 2023, 72:103635.
- [40] SMITH J, XIONG W, YAN W, et al. Linking process, structure, property, and performance for metal-based additive manufacturing: computational approaches with experimental support[J]. Computational Mechanics, 2016, 57(4):583-610.
- [41] MONTEVECCHI F, VENTURINI G, SCIPPA A, et al. Finite element modelling of wire-arc-additive-manufacturing process[J]. Procedia CIRP, 2016, 55:109-114.
- [42] BAI X, ZHANG H, WANG G. Improving prediction accuracy of thermal analysis for weld-based additive manufacturing by calibrating input parameters using IR imaging[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 69(5):1087-1095.
- [43] DING J, COLEGROVE P, MEHNEN J, et al. A computationally efficient finite element model of wire and arc additive manufacture[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2014, 70(1):227-236.
- [44] HUANG H, MA N, CHEN J, et al. Toward large-scale simulation of residual stress and distortion in wire and arc additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2020, 34:101248.
- [45] PARK S C, BANG H S, SEONG W J. Effects of material properties on angular distortion in wire arc additive manufacturing: experimental and computational analyses[J]. Materials, 2020, 13(6):1399.
- [46] THÉODORE J, COUTURIER L, GIRAULT B, et al. Relationship between microstructure, and residual strain and stress in stainless steels *in-situ* alloyed by double-wire arc additive manufacturing D-WAAM process[J]. Materialia, 2023, 30:101850.
- [47] WU Q, MUKHERJEE T, LIU C, et al. Residual stresses and distortion in the patterned printing of titanium and nickel alloys[J]. Additive Manufacturing, 2019, 29:100808.
- [48] WANDTKE K, SCHROEPFER D, SCHARF-WILDENHAIN R, et al. Influence of the WAAM process and design aspects on residual stresses in high-strength structural steels[J]. Welding in the World, 2023, 67(4):987-996.
- [49] NGUYEN L, BUHL J, ISRAR R, et al. Analysis and compensation of shrinkage and distortion in wire-arc additive manufacturing of thin-walled curved hollow sections[J]. Additive Manufacturing, 2021, 47:102365.
- [50] XIONG J, YANGYANG L, LI R. Finite element analysis and experimental validation of thermal behavior for thin-walled parts in GMAW-based additive manufacturing with various substrate preheating temperatures[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 126:43-52.
- [51] LIU H, LI Z, LI W, et al. Influence of arc preheating on stress and strain of additive manufactured components[J]. Journal of

- Materials Engineering and Performance, 2023, 32 (14) : 6550-6563.
- [52] DUAN X, LI Q, XIE W, et al. Wire arc metal additive manufacturing using pulsed arc plasma (PAP-WAAM) for effective heat management [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2023, 311: 117806.
- [53] NIE Y, ZHANG P, WU X, et al. Rapid prototyping of 4043 Al-alloy parts by cold metal transfer [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2018, 23(6) : 527-535.
- [54] HUANG J, YUAN W, YU S, et al. Droplet transfer behavior in bypass-coupled wire arc additive manufacturing [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 49: 397-412.
- [55] RODRIGUES T A, DUARTE V R, MIRANDA R M, et al. Ultracold-wire and arc additive manufacturing (UC-WAAM) [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 296: 117196.
- [56] WEST J, BETTERS E, SCHMITZ T. Limited-constraint WAAM fixture for hybrid manufacturing [J]. Manufacturing Letters, 2023, 37: 66-69.
- [57] LI F, CHEN S, SHI J, et al. In-process control of distortion in wire and arc additive manufacturing based on a flexible multi-point support fixture [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2019, 24(1) : 36-42.
- [58] YI H J, KIM J W, KIM Y L, et al. Effects of cooling rate on the microstructure and tensile properties of wire-arc additive manufactured Ti-6Al-4V alloy [J]. Metals and Materials International, 2020, 26(8) : 1235-1246.
- [59] SHI J, LI F, CHEN S, et al. Effect of in-process active cooling on forming quality and efficiency of tandem GMAW-based additive manufacturing [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 101(5/8) : 1349-1356.
- [60] MA C, LI C, YAN Y, et al. Investigation of the *in-situ* gas cooling of carbon steel during wire and arc additive manufacturing [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 67: 461-477.
- [61] SILVA L J, SOUZA D M, ARAÚJO D B, et al. Concept and validation of an active cooling technique to mitigate heat accumulation in WAAM [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 107(5/6) : 2513-2523.
- [62] LI F, CHEN S, SHI J, et al. Thermoelectric cooling-aided bead geometry regulation in wire and arc-based additive manufacturing of thin-walled structures [J]. Applied Sciences, 2018, 8(2) : 207.
- [63] WU B, PAN Z, CHEN G, et al. Mitigation of thermal distortion in wire arc additively manufactured Ti6Al4V part using active interpass cooling [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2019, 24(5) : 484-494.
- [64] ZHAO H, ZHANG G, YIN Z, et al. Three-dimensional finite element analysis of thermal stress in single-pass multi-layer weld-based rapid prototyping [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212(1) : 276-285.
- [65] VISHWANATH N, SURYAKUMAR S. Use of fractal curves for reducing spatial thermal gradients and distortion control [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 81: 594-604.
- [66] HÖNNIGE J R, COLEGROVE P A, GANGULY S, et al. Control of residual stress and distortion in aluminium wire + arc additive manufacture with rolling [J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 775-783.
- [67] NIU F, WANG Q, SHAN B, et al. Synchronous-hammer-forging-assisted wire arc additive manufacturing Al-Mg alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 965: 171345.
- [68] GOU J, WANG Z, HU S, et al. Effects of ultrasonic peening treatment in three directions on grain refinement and anisotropy of cold metal transfer additive manufactured Ti-6Al-4V thin wall structure [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 54: 148-157.
- [69] SUN R, LI L, ZHU Y, et al. Microstructure, residual stress and tensile properties control of wire-arc additive manufactured 2319 aluminum alloy with laser shock peening [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 747: 255-265.
- [70] WEI J, HE C, QIE M, et al. Achieving high performance of wire arc additive manufactured Mg-Y-Nd alloy assisted by interlayer friction stir processing [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2023, 311: 117809.
- [71] COLEGROVE P A, COULES H E, FAIRMAN J, et al. Microstructure and residual stress improvement in wire and arc additively manufactured parts through high-pressure rolling [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213 (10) : 1782-1791.
- [72] YANG Y, JIN X, LIU C, et al. Residual stress, mechanical properties, and grain morphology of Ti-6Al-4V alloy produced by ultrasonic impact treatment assisted wire and arc additive manufacturing [J]. Metals, 2018, 8(11) : 934.
- [73] GOVIAZIN G G, RITTEL D, SHIRIZLY A. Achieving high strength with low residual stress in WAAM SS316L using flow-forming and heat treatment [J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 873: 145043.
- [74] LI K, KLECKA M A, CHEN S, et al. Wire-arc additive manufacturing and post-heat treatment optimization on microstructure and mechanical properties of Grade 91 steel [J]. Additive Manufacturing, 2021, 37: 101734.
- [75] BIRMINGHAM M J, NICASTRO L, KENT D, et al. Optimising the mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by wire plus arc additive manufacturing with post-process heat treatments [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 753: 247-255.
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(62173280, 51975491); 四川省科技计划资助项目(2023NSFSC1956, 2024JDRC0022); 航空科学基金项目(2023Z049109001)
- 收稿日期:**2024-07-11; **修订日期:**2025-02-20
- 通讯作者:**熊俊(1986—), 男, 教授, 博士, 主要从事电弧增材制造领域的研究工作, 联系地址: 四川省成都市金牛区西南交通大学材料学院(610031), E-mail: xiongjun@home.swjtu.edu.cn
- (本文责编: 寇凤梅)

引用格式:孟美情,韩俭,朱瀚钊,等. 基于多丝电弧增材制造研究现状[J]. 材料工程,2025,53(5):46-62.

MENG Meiqing, HAN Jian, ZHU Hanzhao, et al. Research status of arc additive manufacturing based on multi-wire[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 46-62.

基于多丝电弧增材制造研究现状

Research status of arc additive manufacturing based on multi-wire

孟美情,韩 俭,朱瀚钊,梁哲滔,蔡养川,张 欣,田银宝*

(天津理工大学 材料科学与工程学院,天津 300384)

MENG Meiqing, HAN Jian, ZHU Hanzhao, LIANG Zhetao,

CAI Yangchuan, ZHANG Xin, TIAN Yinbao*

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University
of Technology, Tianjin 300384, China)

摘要:多丝电弧增材制造技术具有成本低、效率高等优势,尤其在成分设计与调控方面具有高度的灵活性,成为制备大型金属结构件的主流技术之一。多个丝材(同种或异种)同时进给,在熔池中实现原位合金化,该方法为复杂成分的先进金属材料的制备过程提供了可行性路径。本文综述了国内外多丝电弧增材制造制备高性能钛合金、铝合金、不锈钢等传统材料以及功能梯度材料、高熵合金、金属间化合物等先进金属材料的研究进展。针对多丝电弧增材制造成形构件微观组织不均匀、力学性能存在各向异性以及成形精度不足等问题进行讨论。提出了建立多丝电弧增材制造工艺窗口、多种工艺耦合以及建立成形过程监测和控制系统等发展方向,为多丝电弧增材制造工艺改进与发展提供理论依据。

关键词:多丝电弧增材制造;功能梯度材料;高熵合金;金属间化合物

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000293

中图分类号: TG47; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0046-17

Abstract: Multi-wire arc additive manufacturing technology has the advantages of low cost and high efficiency, especially high flexibility in composition design and regulation, and has become the mainstream technology for the preparation of large-scale complex metal structural parts. Multiple wires (same or different) are fed at the same time to realize *in-situ* alloying in the molten pool. This method provides a feasible path for the preparation of advanced metal materials with complex compositions. This paper discusses the research progress of multi-wire arc additive manufacturing in the preparation of traditional materials such as high-performance titanium alloys, aluminum alloys, and stainless steels, as well as advanced metal materials such as functionally graded materials, high-entropy alloys, and intermetallic compounds. The problems of uneven microstructure, anisotropy of mechanical properties and insufficient forming accuracy of multi-wire arc additive manufacturing components are discussed. The development directions of multi-wire arc additive manufacturing process window, multi-process coupling, and forming process monitoring and control system are proposed, which provide a theoretical basis for the improvement and development of the multi-wire arc additive manufacturing process.

Key words: multi-wire arc additive manufacturing; functionally graded materials; high-entropy alloys; intermetallic compound

电弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)技术以金属丝材为原材料,电弧或等离子弧作为热源,逐层堆积成形三维实体零件^[1]。基于单丝电弧增材制造技术发展而来的多丝电弧增材制造(multi-wire arc additive manufacturing, M-WAAM)技

术,支持将不同种类金属丝材同时送入熔池,通过调节不同金属丝材的送丝速度和钨极角度,利用原材料各自的性能优势,制造具有某种或者多种特殊性能的结构件,在成分设计上展现出高度的灵活性^[2]。M-WAAM技术不但具有传统WAAM技术设备成本

低、成形效率高、生产周期短等优势,还突破了 WAAM 对商用焊丝的依赖,极大地拓宽了可制备材料的种类范围,进一步推动了 WAAM 技术在航空航天、汽车制造等高性能需求领域的广泛应用^[3-4]。在工业 4.0 智能化制造的时代背景下,M-WAAM 技术凭借其独特优势,有望成为未来先进智能制造的主流技术之一,满足日益复杂的生产需求,朝着数字化、智能化的发展方向迈进。

本文主要介绍了 M-WAAM 制备高性能钛合金、铝合金以及功能梯度材料(functionally graded materials,FGMs)、高熵合金(high-entropy alloys,HEAs)和金属间化合物(intermetallic compounds,IMCs)等先进材料的研究进展,并总结了 M-WAAM 制备金属材料的常见缺陷以及面临的关键问题,提出了相应的解决措施,并对 M-WAAM 未来发展方向进行展望。

1 多丝电弧增材制造技术

依据 M-WAAM 成形过程中热源性质的不同,M-WAAM 工艺设备包括:钨极气体保护焊(gas tungsten arc welding,GTAW)、等离子弧焊(plasma arc welding,PAW)以及熔化极气体保护焊(gas metal arc welding,GMAW)三类。以钨极为热源的 M-WAAM 技术载流能力有限,沉积效率较低,仅为 1~2 kg/h^[5]。图 1 为 M-WAAM 原理和设备图^[6-9],基于 GTAW 的 M-WAAM 成形原理如图 1(a)所示^[6],基于 PAW 的 M-WAAM 工艺成形原理图如图 1(b)所示^[7]。与上述基于 GTAW 的 M-WAAM 工艺相比,基于 PAW 的 M-WAAM 技术热量更为集中,便于控制成形过程中的热输入,同时成形构件的外观形貌也更容易控制^[10]。第三类基于 GMAW 的 M-WAAM 采用同轴送丝的方式成形三维实体零件,原理如图 1(c)所示^[8]。基于 GMAW 的 M-WAAM 工艺具有较高的热输入以及沉积效率,但存在较大的残余应力,同时易出现变形、飞溅等缺陷^[11]。图 1(d)^[9]为基于 GMAW 的 M-WAAM 实用设备,图 1(e),(f)^[6,9]分别展示了基于 GTAW 和 PAW 的 M-WAAM 实用设备。目前,基于 GMAW 的改进技术冷金属过渡(cold metal transfer,CMT)技术也广泛应用于 M-WAAM,有效地减少了沉积过程中的热输入和试样变形,Karim 等^[12]采用基于 CMT 的 M-WAAM 技术成功制备了不锈钢/铝双金属结构,研究发现低热输入的条件实现了双金属结构的无缺陷制造。

依据 M-WAAM 成形过程中电弧模式的不同,该技术可以划分为单弧多丝、多弧多丝 WAAM 两类。

在单弧多丝 WAAM 过程中,多种金属丝材同时熔化,并通过精确控制送丝速度调节熔池的化学成分,从而实现特定成分构件的一体化成形^[13]。Huang 等^[14]采用基于单电弧多丝的电弧增材制造技术,通过送入额外的 Al 丝与 CoFeNi 绞股焊丝原位合金化,制备出高抗拉强度的 AlCoFeNi 共晶 HEAs。然而,基于 GTAW 的 M-WAAM 工艺沉积效率相对较低,多电极 WAAM 系统的引入大幅度提升了丝材熔化的效率,同时可以改善电弧形态,在一定程度上解决其在高沉积电流条件下产生的凹坑、咬边等缺陷^[15]。周鑫等^[16]通过四钨极耦合电弧双丝增材制造的方式制备了 00Cr13Ni5Mo 不锈钢试样,其沉积效率可达 6.24 kg/h。韩庆璘等^[17]研究发现双钨极的应用使沉积过程中电流密度更加均匀,有效降低电弧等离子体的峰值温度,从而减少熔池过热的风险。相比于单钨极沉积工艺,双丝双钨极沉积的成形效率提升近 1 倍。同时,基于多电极的多机器人协调 WAAM 系统的研究,进一步推动了 M-WAAM 技术在复杂结构制备方面的发展。Arbogast 等^[18]开发了一种多机器人智能 M-WAAM 系统,并提出了可扩展的实时沉积路径分配策略,实现了 M-WAAM 过程中丝材以及电源的异步协调运动,大幅提高了生产制造效率。

M-WAAM 技术可以满足不同成分金属材料的制备要求,具体如图 2 所示^[19-22],FGMs、HEAs 及 IMCs 等先进金属材料的制备均可以通过 M-WAAM 实现^[23-26]。此外,对于高性能 Al-Mg-Cu、Al-Zn-Mg-Cu 等室温条件下塑性较低难以拉拔成丝材的金属材料而言,M-WAAM 也展现了其巨大的应用潜力,更好地满足了航空航天、能源工程和交通运输等领域对产品苛刻服役条件的应用需求^[23]。He 等^[27]开发的多丝协同 WAAM 设备已经应用于大型船舶螺旋桨支架的制备,其制造效率提升 4.7 倍。应用于重大工程领域的高性能大型金属构件舰船艏轴架、运载火箭过渡端框架以及高层建筑多向钢节点均可以通过 M-WAAM 技术进行制备。

2 多丝电弧增材制造研究现状

2.1 制备传统金属材料

WAAM 工艺常用于钛合金、镍基合金、铝合金以及不锈钢材料的制造过程^[28-31]。尽管随着 WAAM 商用焊丝的发展,已经可以通过单丝 WAAM 工艺制备上述材料,但原料成本、生产效率、构件强度和性能仍受限。Teng 等^[32]通过 M-WAAM 工艺分别沉积了 Ti-6Al-4V 和 Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si 合金构

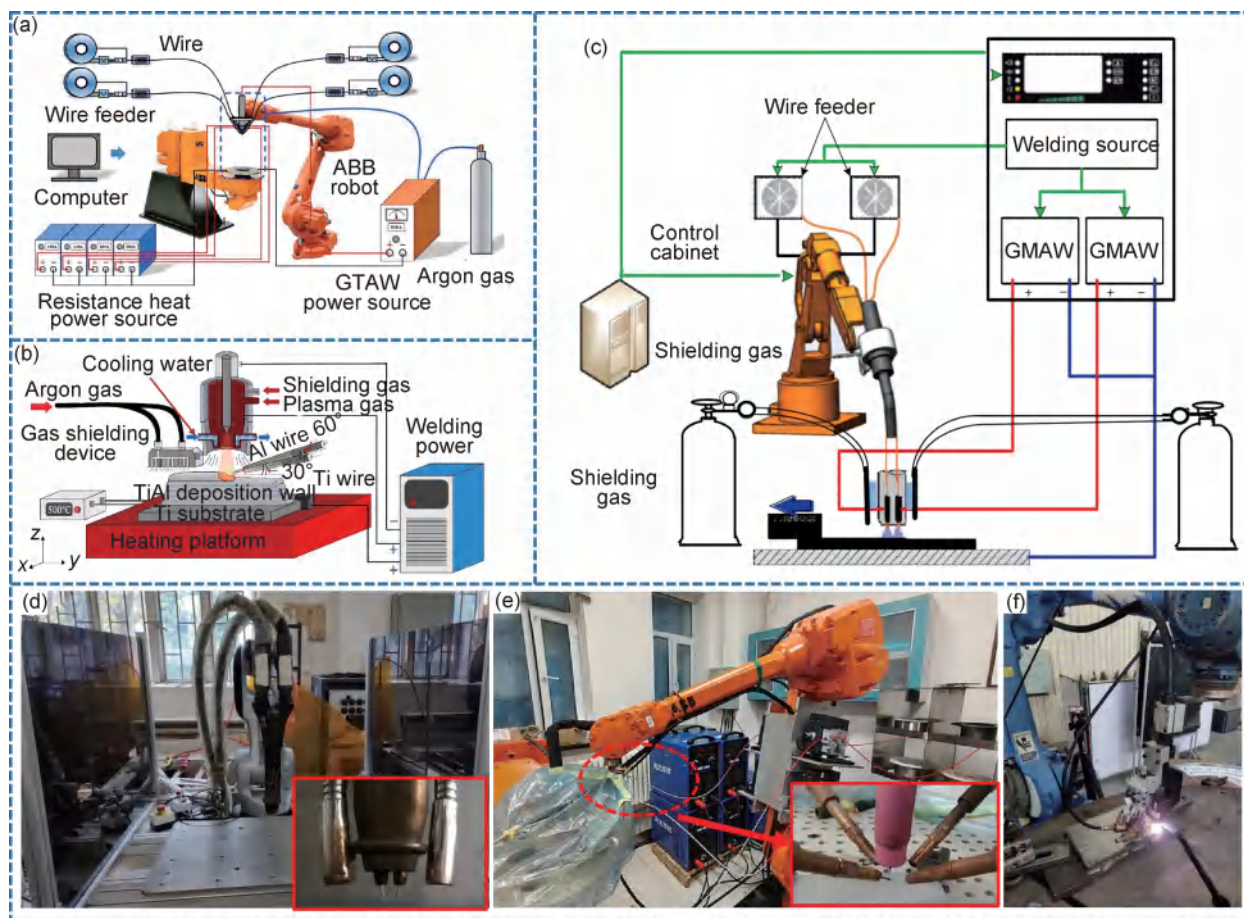


图1 M-WAAM原理和设备图

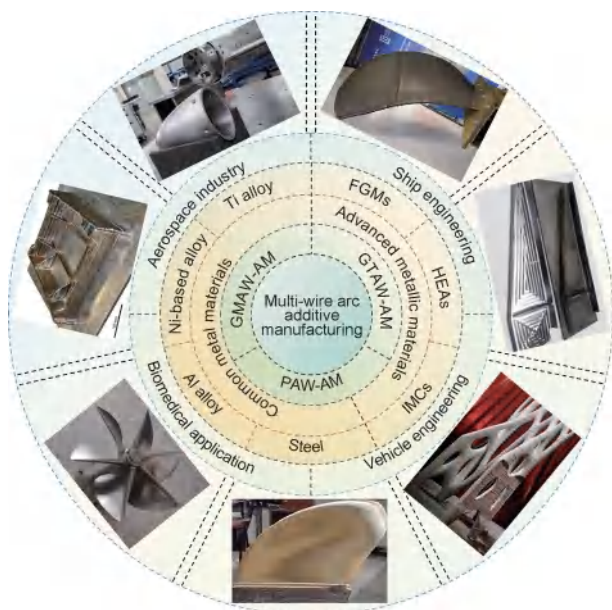
(a)基于GTAW的M-WAAM原理图^[6]; (b)基于PAW的M-WAAM原理图^[7]; (c)基于GMAW的M-WAAM原理图^[8];
(d)基于GMAW的M-WAAM设备图^[9]; (e)基于GTAW的M-WAAM设备图^[6]; (f)基于PAW的M-WAAM设备图^[9]

Fig. 1 M-WAAM schematic and equipment diagram

(a)M-WAAM schematic diagram based on GTAW^[6]; (b)M-WAAM schematic diagram based on PAW^[7];
(c)M-WAAM schematic diagram based on GMAW^[8]; (d)M-WAAM equipment diagram based on GMAW^[9];
(e)M-WAAM equipment diagram based on GTAW^[6]; (f)M-WAAM equipment diagram based on PAW^[9]

件,成形过程中四组送丝装置同时工作,大幅度提高了沉积效率。实验结果表明,M-WAAM成形试样均为钛合金典型的网篮状结构,Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si合金的结构更加致密,层状 α -Ti的长度和宽度显著减小,如图3(a)所示^[32]。晶粒尺寸较小的Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si具有更高的抗压强度,可达1860.95 MPa。此外,该课题组还探究了M-WAAM过程中不同沉积电流对Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si的耐腐蚀性能的影响。结果表明,成形试样在电化学腐蚀过程中形成了稳定钝化膜,样品的耐腐蚀性能随沉积电流的提升呈现下降趋势^[33]。由于复杂热循环的存在,M-WAAM制备钛合金结构件时往往会产生粗大且跨层生长的原始 β 柱状晶组织,导致构件的力学性能下降。通过添加合金元素的方式细化晶粒成为提高WAAM钛合金结构件力学性能的关键。Zhang等^[34]以Ti-6Al-4V、ERNi-1丝材

为原料,通过M-WAAM原位合金化,制备了Ti-6Al-4V-7.5Ni合金。对图3(b),(c)所示^[34]全景图进行观察可以发现,添加Ni元素消除了跨层生长的柱状晶,实现了晶粒的细化,促进柱状晶向等轴晶转变。纳米级析出相 Ti_2Ni 的存在具有沉淀强化和晶粒细化的作用,成形试样平均显微硬度较Ti-6Al-4V试样提升38.9%,平均极限抗拉强度提升26.5%,具体如图3(d),(e)所示^[34]。除此之外,该课题组还以Ti-6Al-4V、Cu焊丝为原材料制备了Ti-6Al-4V-8.5Cu合金。通过对成形构件显微组织观察发现,Ti-6Al-4V-8.5Cu构件的晶粒明显细化,初始 β 晶粒不随沉积层的增加而长大。根据图3(f),(g)所示^[35]硬度与拉伸测试结果可知, Ti_2Cu 析出相的晶粒细化作用使成形构件的力学性能显著高于纯Ti-6Al-4V构件,其硬度与极限抗拉强度分别提升8.74%和20.8%^[35]。通过M-WAAM技术进行原位合金化,

图2 M-WAAM分类与应用^[19-22]Fig. 2 M-WAAM classification, materials and applications^[19-22]

Cu、Ni等合金元素的添加打破了钛合金中原始 β 晶粒的柱状生长进而实现晶粒的细化,展现了M-WAAM制备新型高强度钛合金的前景。

目前,铝合金M-WAAM的研究主要集中于制备2000系和7000系铝合金,以Al-Mg-Cu合金和Al-Zn-Mg-Cu合金为典型代表。Al-Mg-Cu合金因其高比强度以及优异的力学性能广泛应用于航空航天工业领域^[36]。然而,由于商用焊丝的限制,无法使用单丝电弧增材制造的方式直接制备高强度Al-Mg-Cu合金。Qi等^[37]为了解决上述问题,采用ER2319以及ER5087铝合金焊丝为原材料,通过调节WAAM过程中两焊丝送入熔池的比例成功制备了Al-3.6Cu-2.2Mg、Al-4Cu-1.8Mg和Al-4.4Cu-1.5Mg铝合金构件。图3(h)所示^[37]拉伸测试结果显示成形构件的极限抗拉强度约为 (280 ± 5) MPa,而WAAM制备的2219铝合金极限抗拉强度仅达到237 MPa,适量添加Mg元素提高了Al合金试样的强度性能。此外,该课题组还研究了热处理对M-WAAM制备2024铝合金微观组织和力学性能的影响。研究发现,热处理后微观组织中的枝晶形态消失,图3(i)^[38]XRD测试结果显示,T4与T6热处理后试样的微观相组成均转变为 α -Al和 θ (Al₂Cu)相,试样的显微硬度分别提升44%和52%,热处理能够显著提高试样水平方向的强度和伸长率。经T4热处理后,试样的抗拉强度和伸长率分别达到458 MPa和12.7%。经T6热处理后提升至470 MPa和8.2%。然而,垂直方向强度提升幅度较小,抗拉强度仍分别比水平方向低63 MPa(T4)和

60 MPa(T6),展现出明显的各向异性^[38]。Al-Zn-Mg-Cu合金具有高强度、高韧性以及优异的耐腐蚀性能,但由于塑性较差难以拉拔成丝材,无法满足WAAM对于商用Al-Zn-Mg-Cu合金焊丝的需求,需要依靠多种丝材的原位合金化制备高强度铝合金构件^[39]。Yu等^[40]采用M-WAAM工艺,使用ER5356(Al-5Mg)铝合金焊丝、ER2319(Al-6.3Cu)铝合金焊丝、纯Zn焊丝原位合金化制备了Al-2.6Cu-2.6Mg-6.6Zn铝合金构件,具体实验过程如图3(j)所示。采用WAAM工艺成形的构件硬度与铸件相似,均在95~115HV范围内,其水平方向的抗拉强度(240 MPa)明显高于垂直方向抗拉强度(160 MPa),表现出明显的各向异性。Chen等^[41]采用三丝WAAM系统成功制备了与Yu等^[40]成分相同的7050铝合金并对其裂纹扩展机理进行了研究。根据图3(k),(m)所示实验结果,沉积完成后构件底部的等效应力明显高于构件中心高度的等效应力,在构件产生宏观裂纹的区域垂直方向存在较高的拉应力,从而产生横向裂纹。Wang等^[22]通过M-WAAM原位合金化制备了以S(Al₂CuMg)、 η (Mg(Al, Zn, Cu)₂)和 η' 为主要相的Al-5.7Zn-3.4Mg-1.6Cu合金。实验结果表明,WAAM工艺制备的铝合金试样力学性能高于铸态Al-Zn-Mg-Cu合金,其平均硬度、抗拉强度和伸长率分别为98.6HV、243.9 MPa和5.9%。针对WAAM制备铝合金工艺窗口的研究也十分广泛。Zhang等^[42]采用响应面法和NSGA-II对CMT-P电弧增材制造制备2024铝合金工艺参数进行优化,在送丝速度为3.5 m/min、焊炬移动速度为7.20 mm/s、比例系数为2时,孔隙率和表面粗糙度最小。吕飞阁等^[43]基于广义模糊合成运算法则,构建WAAM铝合金工艺参数、孔隙率以及拉伸性能的对应该则,通过对不同工艺参数下成形试样的质量进行评估,得到最优工艺参数组合,当送丝速度为5 m/s,焊炬移动速度为0.025 m/s时,成形试样具有最低的孔隙率以及优异的抗拉强度。M-WAAM技术打破了商用铝合金焊丝的限制,通过多丝进给、原位合金化的方式实现了高强度Al-Mg-Cu、Al-Zn-Mg-Cu等合金的制备。此外,北京工业大学还开展了M-WAAM技术制备铝合金复合材料的研究,以7075和5356铝合金焊丝为原材料,采用交替沉积策略制备出具有优异综合性能的铝合金层状复合材料^[44]。对于铝合金的M-WAAM而言,合理的优化工艺参数、沉积策略以及热处理工艺以降低气孔的产生的概率是十分重要的。

不锈钢材料历史悠久,常用不锈钢材料304、316、308等焊丝在WAAM方面的研究也日渐扩大,如何制

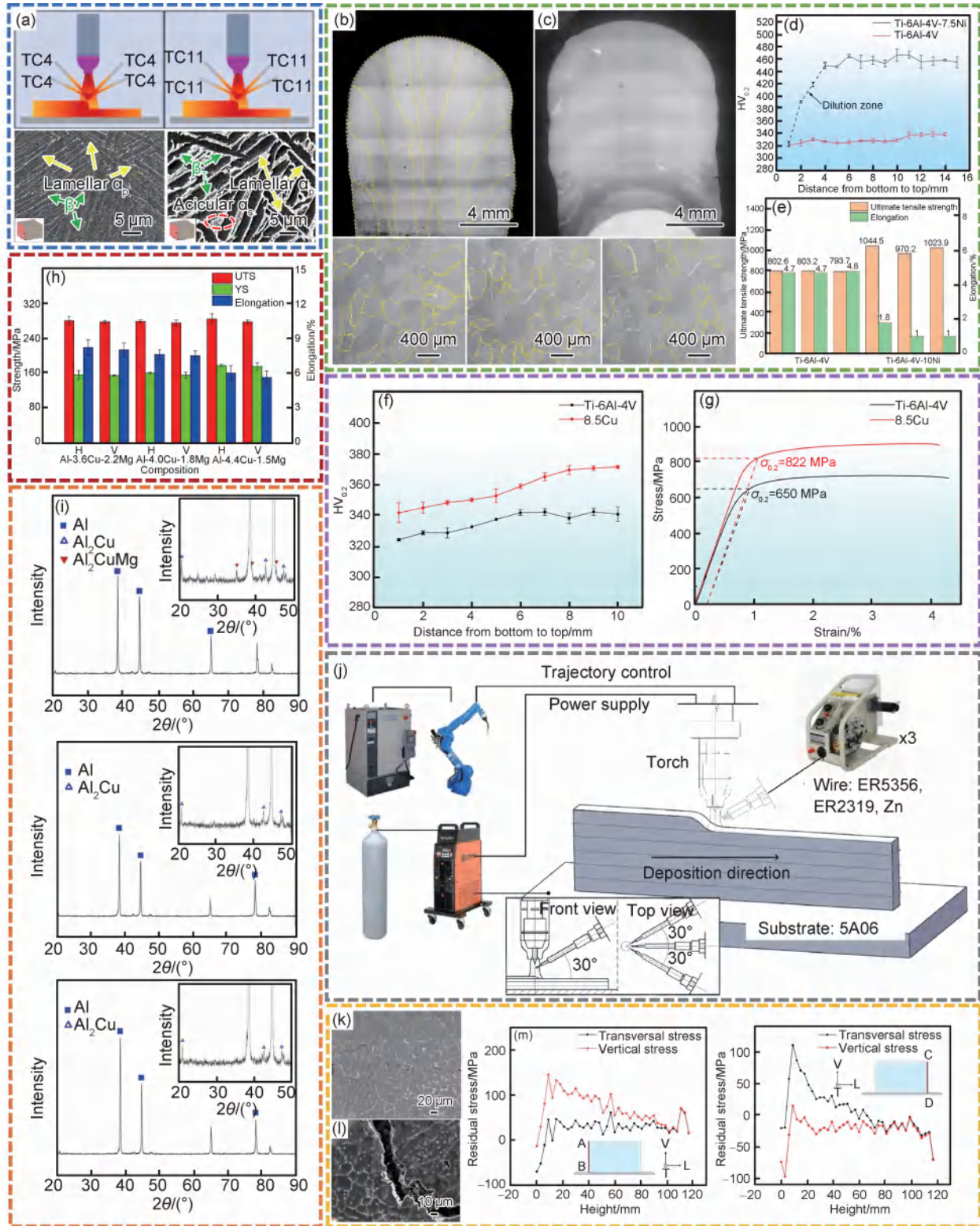


图3 M-WAAM制备传统金属材料

(a)钛合金构件成形示意图及显微组织^[32]; (b), (c) Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-4V-7.5Ni 合金金相全景图^[34]; (d), (e) Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-4V-7.5Ni 合金显微硬度和拉伸测试结果^[34]; (f), (g) Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-4V-8.5Cu 显微硬度和拉伸测试结果^[35]; (h) Al-xCu-xMg 合金拉伸测试结果^[37]; (i) 2024 铝合金及其经 T4、T6 热处理后 XRD 结果^[38]; (j) 三丝电弧增材制造 Al-Zn-Mg-Cu 合金系统^[40]; (k), (l) Al-Zn-Mg-Cu 合金裂纹形貌^[41]; (m) 垂直方向应力采集结果^[41]

Fig. 3 Preparation of traditional metal materials by M-WAAM

(a) schematic diagram and microstructure of Ti alloys^[32]; (b), (c) metallographic panorama of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V-7.5Ni alloys^[34]; (d), (e) microhardness and tensile test results of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V-7.5Ni alloys^[34]; (f), (g) microhardness and tensile test results of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V-8.5Cu^[35]; (h) tensile test results of Al-xCu-xMg alloys^[37]; (i) 2024 aluminum alloy and its XRD results after T4 and T6 heat treatment^[38]; (j) three-wire WAAM Al-Zn-Mg-Cu alloys system^[40]; (k), (l) crack morphology of Al-Zn-Mg-Cu alloys^[41]; (m) vertical stress acquisition results^[41]

备高性能不锈钢材料成为WAAM不锈钢材料的关键。Théodore等^[45]使用奥氏体304L不锈钢和铁素体430不锈钢为原材料,通过基于TIG的双丝电弧增材制造(dual-wire arc additive manufacturing, D-WAAM)系统成形了不锈钢单壁墙试样,成形构件的残余应力与应变分别降低40%和67%。对于单一类型丝材的M-WAAM研究还会以提高沉积效率为方向。Feng等^[46]采用基于PAW的D-WAAM工艺成功制备高性能Cr-Ni不锈钢构件。经对比发现,与单丝电弧增材制造工艺相比,D-WAAM工艺的沉积效率平均提高了1.06倍,沉积层界面的微观组织由不完全生长的等轴晶转变为完全生长的等轴晶,使成形试样的拉伸强度和伸长率分别提高10.2%和176%。张天奕等^[47]采用旁路耦合三丝间接WAAM工艺成功制备了Q345低碳钢单壁墙试样,经计算该工艺沉积速率高达13.3 kg/h,且旁路系统的电流调节作用有效降低了增材制造过程中的热输入,避免了试样成形不良现象的出现。由此可见,基于WAAM改进的多丝间接电弧增材制造技术可以减少成形过程中的热输入,降低成形试样的残余应力与变形,同时可以在一定程度上避免粗大晶粒的产生,在制备高强度不锈钢材料方面展现了巨大的潜力。对于镍基合金而言,其典型代表Inconel 625、Inconel 718等商用焊丝的发展已经非常成熟,可以实现单丝电弧增材制造高强度镍基合金^[48]。对于镍基合金的M-WAAM而言,常用于与其他材料如不锈钢、钛合金等进行连接,制备多材料结构,以满足航空航天发动机等对零件结构-性能一体化的应用需求^[49-50]。

M-WAAM技术突破了传统商用焊丝发展不足的限制,扩大了M-WAAM制备材料的种类范围,使得更多复杂形状和结构的部件能够得以制备。对于传统金属材料的制备而言,采用M-WAAM技术主要是为了提高沉积效率以及材料利用率,并大幅缩短制备周期。同时,采用M-WAAM技术,可以通过旁路送丝系统添加溶质元素、采用间接电弧增材制造等方式,在提高沉积效率的同时有效改善成形试样的微观组织,从而提升其力学性能。M-WAAM技术多种丝材同时进给和原位合金化的成形方式为WAAM制备金属材料的性能强化提供了可行途径,推动了制造领域的创新发展,为传统金属材料制备带来了新的思路。然而,采用M-WAAM技术制备金属材料仍存在成形精度不足、力学性能各向异性等问题亟待解决,如何解决上述问题将是未来研究的重点。

2.2 制备先进金属材料

2.2.1 制备功能梯度材料

航空航天、能源工程等领域极端苛刻的服役环境

要求产品具有良好的环境适应性能以及多功能耦合的功能特性,单一金属材料很难满足上述要求,该问题成为当前亟待解决的问题之一^[51]。M-WAAM技术的发展为异质金属材料功能-结构一体化近净成形提供了良好的解决方案,符合航空航天领域高性能、低成本、高可靠性的发展方向。FGMs作为一种复杂的异质材料,其化学成分和力学性能可以发生缓慢的变化,实现同一构件不同位置具有不同性能的目的^[52]。WAAM多种丝材同时进给的成形方式为FGMs提供了良好的制备途径,通过调节丝材送入熔池的比例来达到预设的梯度成分^[53]。

Zhang等^[54]采用D-WAAM工艺,通过改变304不锈钢和Fe-40Al丝材的送丝速度实现了Al/Fe原子比由0%至40%的过渡,能谱检测结果进一步验证了上述结论,如图4(a),(b)所示^[54],由于多层沉积的重熔过程,实际的Al/Fe原子比呈现了平滑过渡。镍基高温合金与不锈钢组成的复合材料具有高强度、高韧性以及良好的耐高温腐蚀性能^[55-56]。Sasikumar等^[49]采用基于GMAW的WAAM工艺成功制备了316L不锈钢/Inconel 625 FGM。通过该工艺制备的FGM成形良好,界面区域SEM图像未观察到凝固裂纹。但由于实验过程中未设计成分逐级过渡,导致界面处组织发生急剧变化,如图4(c)所示^[49]。尽管不锈钢和镍基高温合金中的主要元素Fe、Cr和Ni可以高度互溶并且具有相似的面心立方(FCC)晶格结构,但成分梯度的设计对不锈钢和镍基高温合金组成的FGM微观组织和力学性能仍具有较大的影响^[57]。Zhang等^[57]尝试对WAAM制备Inconel 625/HSLA钢异质合金进行梯度策略的优化。与图4(d)所示^[57]等变量策略相比,图4(e)所示优化后的梯度策略有效地避免了质量分数70% HSLA钢-30% Inconel 625和60% HSLA钢-40% Inconel 625低强度区域以及高Laves相含量区域。在室温和高温拉伸测试的过程中,极限抗拉强度分别提升13.4%和15.1%,如图4(f)所示^[57]。通过M-WAAM工艺实现了高强度Inconel 625/HSLA钢FGM的制备。Yu等^[58]也基于此进行了尝试,采用M-WAAM制备的316L不锈钢/Inconel 625 FGM,并未观察到裂纹与气孔。该研究突破了以往研究大多采用GTAW和GMAW工艺的局限性,证明了基于PAW的M-WAAM工艺制备FGMs的可行性。Amiri等^[59]采用M-WAAM工艺实现了普通碳钢、316L不锈钢与Inconel 625高温合金的连接,具体宏观形貌如图4(g)所示^[59]。图4(f)所示EDS结果表明不锈钢与镍基高温合金界面结合良好,拉伸过程中并未在该区域发生断裂,如图4(h)所示^[59],证明了该工艺制备先进功能

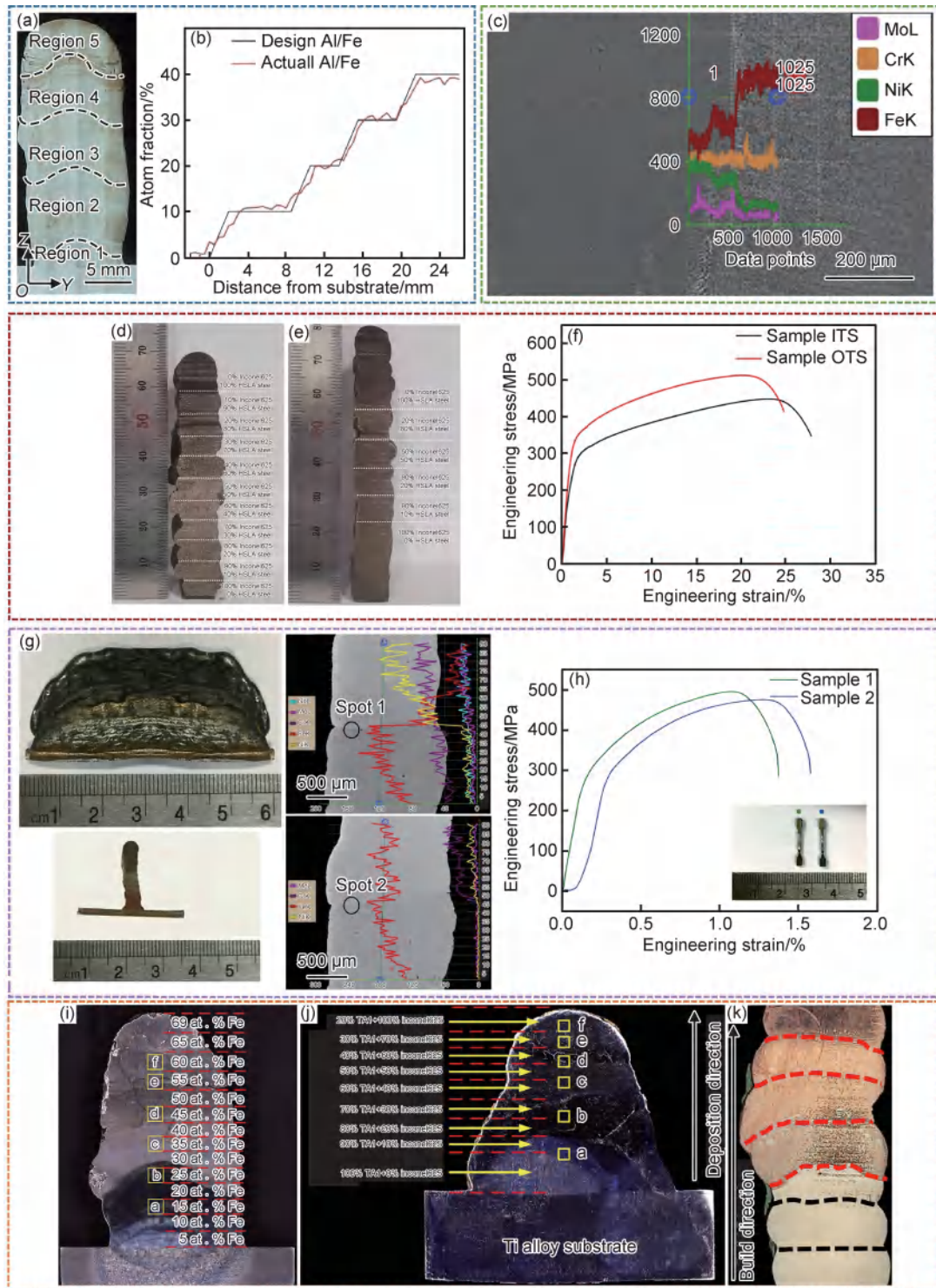


图4 M-WAAM制备FGM

(a), (b) Fe/Al 梯度材料金相全景图及化学成分^[54]; (c) 316L 不锈钢/Inconel 625 梯度材料 EDS 结果^[49]; (d) Inconel 625/HSLA 钢等变量梯度路径^[57]; (e) Inconel 625/HSLA 钢等优化梯度路径^[57]; (f) 室温、高温拉伸测试结果^[57]; (g) 普通碳钢/316L 不锈钢/Inconel 625 金相全景图^[59]; (h) 拉伸测试结果^[59]; (i) M-WAAM 制备 Ti-6Al-4V/316L 不锈钢 FGM^[60]; (j) M-WAAM 制备 TA1/Inconel 625 FGM^[61]; (k) M-WAAM 制备 316L 不锈钢/Cu FGM^[62]

Fig. 4 Preparation of FGM by M-WAAM

(a), (b) metallographic panorama and chemical composition of Fe/Al FGM^[54]; (c) EDS results of 316L stainless steel/Inconel 625 FGM^[49]; (d) Inconel 625/HSLA steel isometric gradient path^[57]; (e) optimized gradient path of Inconel 625/HSLA steel^[57]; (f) room temperature and high temperature tensile test results^[57]; (g) ordinary carbon steel/316L stainless steel/Inconel 625 metallographic panorama^[59]; (h) tensile test results^[59]; (i) Ti-6Al-4V/316 L stainless steel FGM prepared by M-WAAM^[60]; (j) TA1/Inconel 625 FGM prepared by M-WAAM^[61]; (k) 316L stainless steel/Cu FGM prepared by M-WAAM^[62]

梯度材料的可行性与前景。

M-WAAM技术支持多种丝材同时送入熔池,能够有效控制不同沉积层的材料成分,从而实现性能的梯度变化,满足材料的多功能耦合特性。M-WAAM技术的高度灵活性为FGMs的设计与制造提供了良好的途径,有效拓宽了FGMs加工制造的材料种类和应用范围。目前,M-WAAM技术已成功应用于钛合金/不锈钢FGMs^[60]、钛合金/镍基合金FGMs^[61]和铜基合金/不锈钢FGMs^[62]等先进FGMs的制备,图4(i)~(k)^[60-62]展示了采用M-WAAM技术成形FGMs的超景深图像。采用M-WAAM技术制备FGMs可以充分发挥其在材料控制、设计灵活性、制造效率以及成本控制等方面的优势,适应复杂多变的工程需求^[63]。一些由于热、物理、化学性能差异较大而无法直接连接的异质合金也可以采用梯度过渡方案,通过M-WAAM工艺进行连接。然而,对于这类性能差异较大的合金而言,寻找最佳的工艺参数组合以及有效的热输入控制策略来控制成形过程中的热应力和热变形仍是一个挑战。通过不断的技术创新以及工艺优化,逐步解决上述问题,可以进一步拓展M-WAAM技术制备FGMs的应用范围和前景。

2.2.2 制备高熵合金

HEAs是指由5种或5种以上主要元素组成的合金,其中每种元素的原子摩尔比通常在5%~35%之间,这些合金的混合熵越高,越能改善固溶相的随机简单结构,与其他具有复杂化学成分的复杂相比,HEAs晶体结构由简单的固溶体相组成,如体心立方(FCC)、面心立方(BCC)、六方(HCP)或这些结构的组合^[64]。

对于HEAs的制备,目前最常用的制造方法是真空电弧熔炼工艺,该工艺在制造大尺寸和复杂形状的零件时具有严重的局限性^[65]。WAAM在制备HEAs方面展现了巨大的潜力^[66-67]。然而,由于HEAs丝材难以拉拔,目前市面没有相应成分的商用HEAs丝材,研究人员们通过将多种丝材组合成一种绞股焊丝进行电弧增材制造过程。

Shen等^[68]采用基于CMT的WAAM技术成功制备了Al-Co-Cr-Fe-Ni单壁墙结构,图5(a)展示了该成形技术的示意图。该团队首次设计并开发了一种由7根细金属丝(2根纯Ni焊丝、2根纯Al焊丝、1根纯Fe焊丝、1根纯Co焊丝、1根304不锈钢焊丝,丝材直径均为0.6 mm)组成的绞股焊丝。其中,Fe焊丝作为中心线,其余的为外围线。此外,将相同材料的丝材放置在相对的位置以确保沉积时成分的均匀性(图5(b)^[68])。结果表明,通过适当改变行进速度,可以减少热量输

入并实现更高的冷却速率,产生细晶粒HEAs,从而提高力学性能。与铸造样品相比,绞股焊丝电弧增材制造制备的HEAs的极限抗压强度和伸长率分别提高了4.1%和11.7%,如图5(c)所示^[68]。这表明,多股绞合焊丝的方法是可行的,同时也拓展了WAAM技术的应用范围,为利用增材制造技术开发HEAs提供了一条新途径。随后,该组的Lu等^[69]使用这种绞股焊丝(图5(d)^[69])和纯Al丝搭建了D-WAAM系统,具体如图5(e)所示^[69],用以制备具有成分梯度的Al_x-Co-Cr-Fe-Ni体系的HEAs,结果表明,随着Al含量的增加,发生从FCC+BCC双相到BCC单相的转变,如图5(g)^[69]所示。合金硬度随相比例变化增加至397HV,底部区域具有最佳的抗压强度和伸长率分别为827.4 MPa和42.3%,BCC相比比例的增加提高了顶部区域的耐磨性,但Cr元素在晶界的偏析导致晶界性能改变,使其脆性增加,如图5(h)所示^[69]。这项研究表明,D-WAAM技术具有直接生产复杂成分的HEAs的潜力。

此外,Osintsev等^[70]也在致力于新型绞股焊丝在增材制造中的应用研究,该团队通过使用纯Al焊丝、Ni-Cr焊丝及Ni-Co焊丝的组合(图5(i)^[70]),减少了绞股焊丝中组合丝材的种类,但试样中存在较多的析出相(如图5(j)^[70])。该课题组还采用纯Co焊丝、Aurod 16.95焊丝和Ni-Cr焊丝组合制备绞股焊丝,解决了由于纯Mn和纯Cr焊丝缺乏导致WAAM制备Co-Cr-Fe-Mn-Ni系HEAs困难的问题^[67]。

Huang等^[71]同样采用7种丝材(图5(k), (l)^[71], 3根Nb丝、2根Ni-Cr合金丝、1根Ta丝和1根Mo丝组成,直径均为0.5 mm,1根中心丝,6根外围丝)进行组合制备了Nb_{37.7}Mo_{14.5}Ta_{12.6}Ni_{28.16}Cr_{7.04}合金,具体如图5(m)所示^[71]。结果表明,绞股焊丝+GTAW丝弧增材制造工艺可实现HEAs的快速成形制备。

难熔HEAs丝材制造成本高、耗时长,难以投入到实际生产过程中。多股绞合高熵合金丝材作为一种经济、高效的新型丝材,广泛应用于HEAs的WAAM。通过调控绞股焊丝中不同金属丝材的比例,可以精确控制M-WAAM技术制备HEAs的化学成分,极大地提高了制造过程的灵活性,显著提高WAAM制备HEAs的制造效率^[72]。绞股焊丝与WAAM技术的结合,推动了新型HEAs设计与研发,进一步拓宽了HEAs在航空航天、能源工程以及汽车制造等领域的应用范围。

2.2.3 制备金属间化合物

IMCs通常是指金属与金属之间或者准金属与金属原子间按照一定的比例组成的具有长程有序晶体

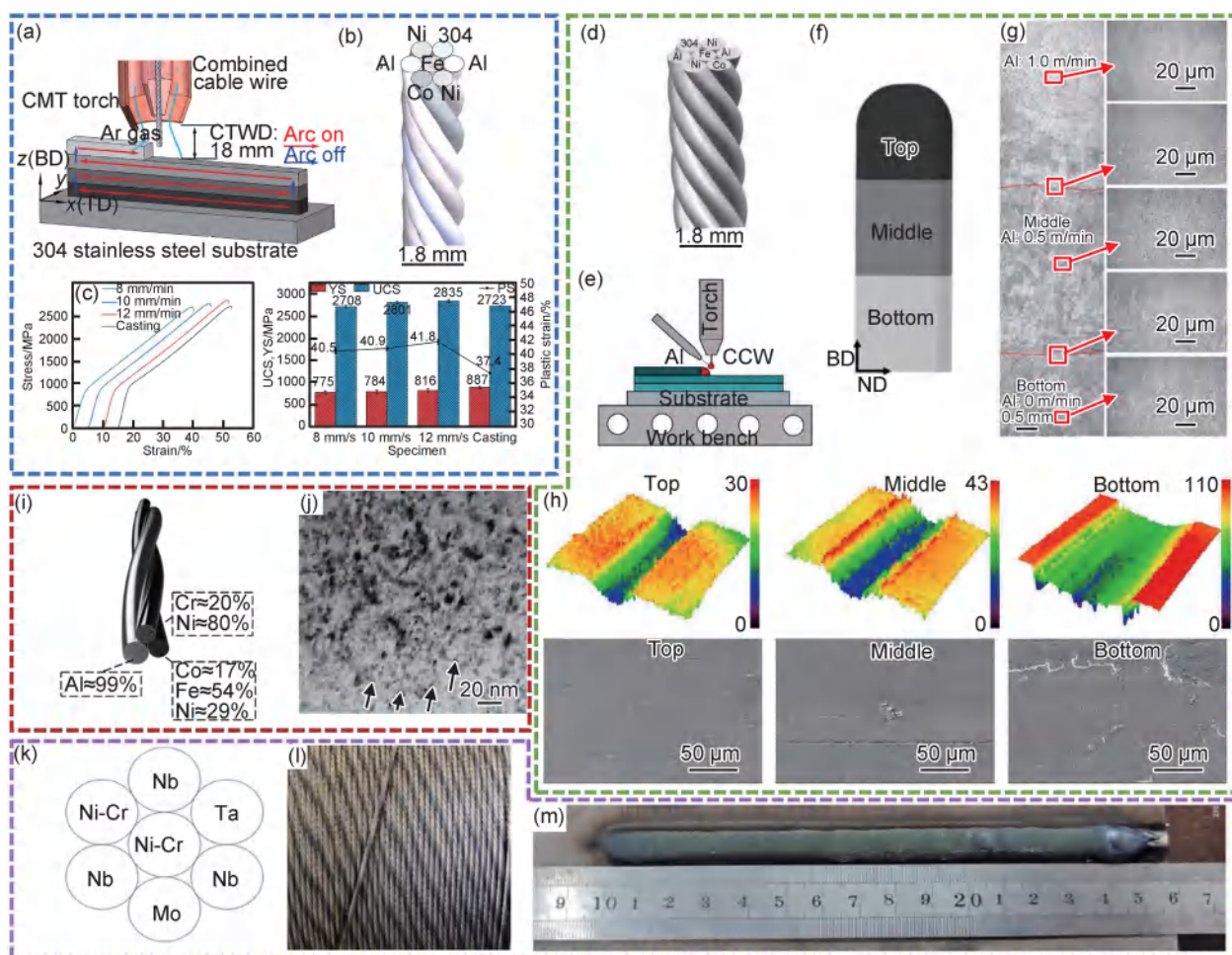


图5 M-WAAM制备HEAs

(a)绞丝电弧增材制造技术示意图^[68];(b)绞股焊丝的3D模型^[68];(c)应力-应变曲线和压缩力学性能随试样的变化^[68];(d)绞股焊丝原理图^[69];(e)双丝沉积工艺原理图^[69];(f)梯度高熵合金设计示意图^[69];(g)梯度高熵合金样品BD方向截面图和局部放大图^[69];(h)磨损轨迹的三维轮廓图像和磨损表面的SEM图像^[69];(i)研究中用于电弧增材制造的绞股焊丝^[70];(j)箭头表示纳米级析出相颗粒^[70];(k)NbMoTaNiCr绞股焊丝设计示意图^[71];(l)绞股焊丝图^[71];(m)NbMoTaNiCr样品^[71]

Fig. 5 Preparation of HEAs by M-WAAM

(a)combined cable WAAM technology diagram^[68];(b)combined cable wire 3D model^[68];(c)stress-strain curves and compressive mechanical properties with the change of the specimen^[68];(d)combined cable wire schematic^[69];(e)schematic diagram of double wire deposition process^[69];(f)design schematic diagram of gradient HEAs^[69];(g)BD direction cross sectional local amplification map of gradient HEAs^[69];(h)three-dimensional contour image of wear trajectory and SEM image of wear surface^[69];(i)three-core cable for WAAM^[70];(j)the arrow represents nano-phase particles^[70];(k)schematic diagram of NbMoTaNiCr cable structure design^[71];(l)composite cable photo^[71];(m)NbMoTaNiCr specimen^[71]

结构的化合物。美国航空局曾经对先进航空发动机使用材料种类进行预测,结果显示,Ni-Al、Ti-Al以及Fe-Al等IMCs及其复合材料的使用占比接近50%,具有非常广阔的应用前景^[73]。比如,Ni-Al系IMCs常用于航空飞机发动机的高压涡轮中,被称为最有希望替代Inconel 625、Inconel 718等镍基高温合金的高温轻质材料,使用温度可以达到1200℃^[74]。但该类材料在拉拔的过程中容易发生脆性断裂,无法直接获得焊丝。因此,研究人员开始尝试采用M-WAAM的方式制备IMCs。

Meng等^[75]以Ni丝和Al丝为原料,首次尝试采用

D-WAAM的方式制备Ni-Al系IMCs,探究了Ni含量对单壁墙试样微观组织和力学性能的影响。成形构件微观形貌如图6(a)所示^[75],结果表明随Ni含量增加,试样的微观组织逐渐由M-NiAl/Ni₃Al转变为Ni₃Al+ γ -Ni/ γ' -Ni₃Al。高硬度相M-NiAl减少,导致构件硬度降低,但随后由于 γ' -Ni₃Al相的强化作用,硬度有所增加,如图6(b)所示^[75]。Zhang等^[76]采用D-WAAM技术制备Ni₃Al合金,并对其高温氧化行为进行研究。结果表明,使用M-WAAM技术制备的Ni₃Al合金具有周期性重熔带,高比例 $\gamma + \gamma'$ 相的存在加速了该区域的氧化行为,导致该区域氧化皮厚度较大。

Ti-Al系IMCs在高温下具有优异的抗拉强度和抗蠕变性能,其中温环境下可以替代传统的高温合金^[77-78]。Wang等^[79]通过调节M-WAAM过程中Ti、Al丝材送入熔池的原子比例制备了Ti-35%Al、Ti-45%Al和Ti-55%Al合金。根据图6(c)所示^[79]XRD实验结果,该实验成功地获得了 α_2 -Ti₃Al相、 γ -TiAl相以及 α_2 -Ti₃Al+ γ -TiAl双相,证明了M-WAAM制备IMCs的成分可控性。Hou等^[80]通过M-WAAM工艺成功制备了Ti-48%Al合金,其相组成与Ti-45%Al相同,均为 α_2 -Ti₃Al和 γ -TiAl相(如图6(d))。同时,该研究显示,与基于GTAW的WAAM工艺相比,基于PAW的WAAM工艺可以有效地减少热积累和应力分布的差异,如图6(e)所示^[80]。这主要与电弧的收缩以及热输入的减少有关。Xiong等^[81]采用基于GMAW的M-WAAM工艺,以纯Ti、纯Al焊丝为原料成功制备了Ti-Al合金。研究发现,随层间温度的增加,单壁墙试样的宏观裂纹逐渐消失但成形高度有所减小。抗压强度随成形温度的升高而降低,最大抗压强度为1814.3 MPa。Shen等^[82]研究了Ti-Al系IMCs裂纹形成机理,发现 α_2 -Ti₃Al的存在会导致更高的局部取向差以及晶间微裂纹的产生。与Ti-48%Al合金相比, α_2 -Ti₃Al更倾向于在Ti-45%Al合金晶界处形成,导致Ti-45%Al合金开裂倾向增大,该研究为WAAM制造Ti-Al合金的裂纹控制提供了参考。此外,该团队通过调节沉积电流,成功制备了具有等轴晶片层团且Al含量波动较小的TiAl-4822合金^[83]。同时尝试通过热处理工艺消除M-WAAM制备Ti-Al合金的成分偏析,改善组织不均匀问题^[84]。Yang等^[85]在制备Ti-Al合金的过程中添加了Nb元素,Nb元素的添加促使构件中生成纳米级板条状析出相,使成形试样的抗压强度和伸长率分别提升35%和65%。Fu等^[86]采用M-WAAM,结合热丝技术成功制备了新型钛-铝金属间化合物Ti₂AlNb,解决了该合金由于高熔点(1200℃)面临的制造周期长、制造成本高等问题。研究结果表明采用M-WAAM技术制备的Ti₂AlNb合金室温极限抗拉强度可达1002 MPa,伸长率可达8%。该实验的成功为制备高性能IMCs提供了新途径,展现了M-WAAM制备IMCs的巨大前景。

Fe-Al系IMCs因其优异的耐腐蚀性能而受到广泛关注^[87-88]。在Shen等^[89]的研究中,在M-WAAM沉积前几层Fe₃Al基Fe-Al合金的过程中,由于热导率较高,需要足够的基体加热温度。Lu等^[90]采用M-WAAM工艺成功制备了Fe₃Al合金,其微观形貌如图6(f)所示。与传统工艺制备的Fe₃Al合金相比,该工艺成形的Fe₃Al合金具有更加均匀的元素分布

(图6(g)^[90])以及更高的抗压强度。实验结果显示,M-WAAM技术制备的Fe₃Al合金抗压强度可达1820 MPa,使用粉末烧结制备的试样由于内部孔隙缺陷的存在导致抗压强度仅为1000 MPa,如图6(h)所示^[90]。Shen等^[91]的研究也证明了通过M-WAAM的方式可以制备出性能更为优异的Fe-Al系IMCs。该团队采用Al丝以及Fe丝为原材料,原位合金化成形的Fe-25%Al合金试样屈服强度与传统制造方式相比提升了50 MPa。

Ni-Ti合金具有独特的形状记忆效应以及优异的超弹性^[92-93]。Wang等^[94]探究了不同沉积电流(80、100、120 A)对M-WAAM制备NiTi形状记忆合金晶粒取向、析出相、相变和力学性能的影响。结果表明,随着沉积电流的增大,Ni₄Ti₃析出相尺寸增大,过大的热输入导致Ni₄Ti₃发生扩散相变,在样品中测得Ni₃Ti。随着沉积电流的增加,极限抗拉强度和伸长率也随之降低,电流为80 A时成形试样具有最高的抗拉强度和伸长率,分别为927.9 MPa和8.7%,如图6(i),(j)所示^[94]。Chen等^[95]以纯钛丝和纯镍丝为原料,通过D-WAAM技术分别制备了Ni_{50.8}Ti_{49.2}以及Ni₅₃Ti₄₇合金。从实验结果中观察到Ni₃Ti、Ni₄Ti₃以及NiTi₂析出相的存在,Ni₃Ti析出相的强化作用导致Ni₅₃Ti₄₇构件的硬度远高于Ni_{50.8}Ti_{49.2}构件。同时,Ni₃Ti析出相的存在抑制了马氏体相变的进行,导致Ni₅₃Ti₄₇试样在循环压缩的过程中不可恢复应变的线性增加,如图6(k)所示^[95]。Ni_{50.8}Ti_{49.2}循环压缩过程中的不可恢复应变逐渐接近4.5%,如图6(l)所示,WAAM过程中热量的累计导致成形试样相组成不均匀进而导致试样超弹性下降。Huang等^[24]通过D-WAAM的方式创造性的制备了Ni₄₉Ti₅₁合金,不同区域微观形貌如图6(m)所示^[24]。成形试样表现出了高达88%的形状记忆恢复率(如图6(n)^[24]),展现了M-WAAM工艺制备形状记忆合金的潜力。

IMCs由于其室温下较低的延展性,难以拉拔成丝材,导致其零部件的生产和制造难度极大,进一步限制了IMCs的应用^[96-97]。采用以粉末为原材料的增材制造方式制备IMCs成本较高且生产效率低,成形构件的力学性能有限,极大地限制了粉末增材制备IMCs的发展^[98]。M-WAAM成为制造IMCs的理想技术之一,通过调控每种金属丝材的送丝速度,实现对WAAM技术制备IMCs化学成分的精确控制^[63]。目前,Ni-Al、Ti-Al、Ni-Ti等IMCs已经通过M-WAAM技术成功制备,对其微观组织以及力学性能方面的研究也逐渐深入,但对于IMCs高温强度、疲劳等方面的研究仍然较少。M-WAAM过程中较高的热

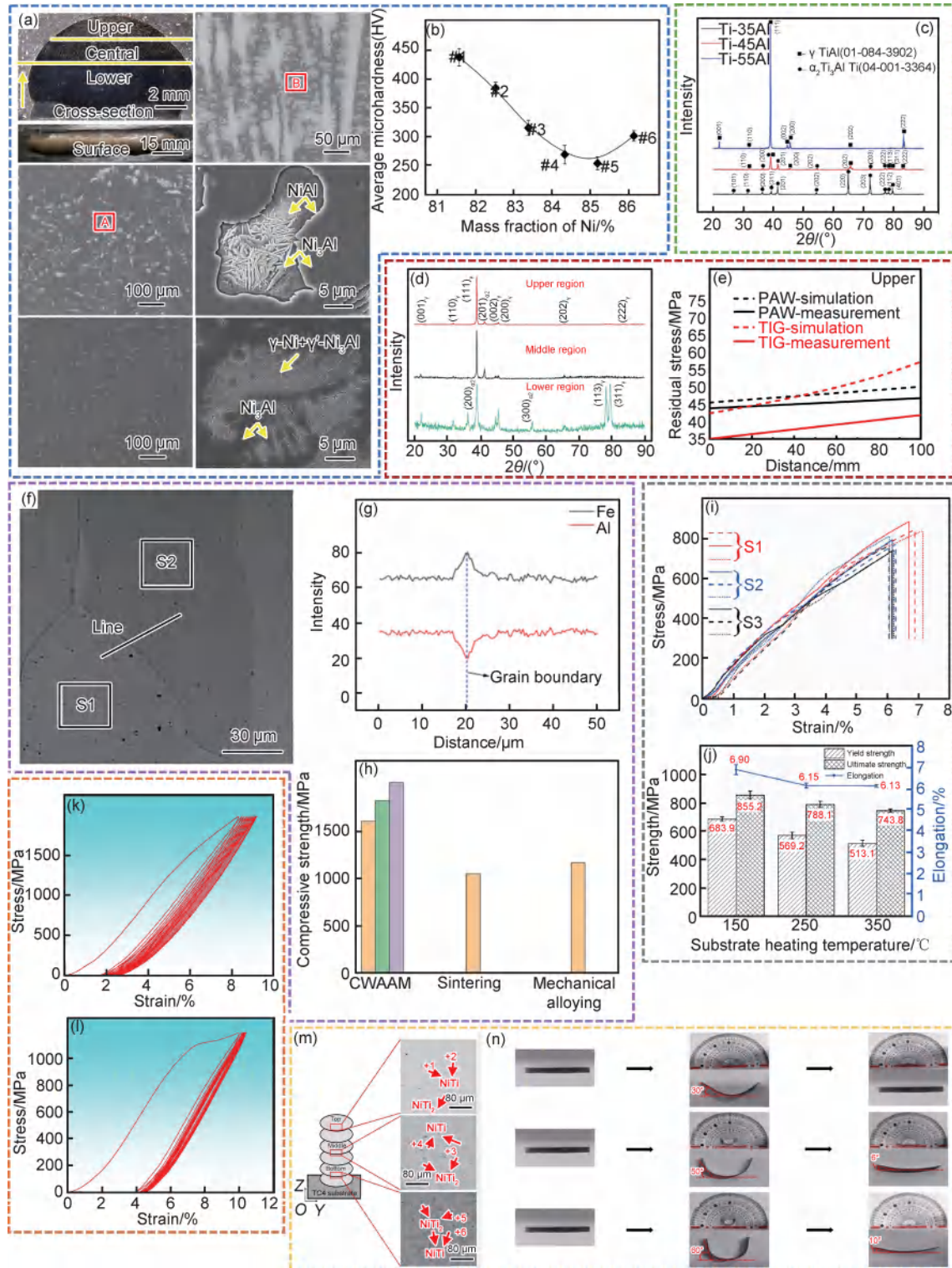


图6 M-WAAM制备IMCs

(a) Ni-Al金属间化合物微观形貌^[75]; (b)显微硬度随Ni含量变化^[75]; (c)不同成分Ti-Al金属间化合物XRD结果^[79]; (d) Ti-48Al样品XRD结果^[80]; (e)残余应力对比^[80]; (f) Fe₃Al合金微观形貌^[90]; (g) EDS结果^[90]; (h)不同工艺压缩强度对比^[90]; (i, j)不同电流下制备的NiTi合金应力应变曲线与拉伸性能^[94]; (k) Ni₅₃Ti₄₇循环压缩测试结果^[95]; (l) Ni_{50.8}Ti_{49.2}循环压缩测试结果^[95]; (m) NiTi合金不同区域形貌^[24]; (n)形状记忆效应测试结果^[24]

Fig. 6 Preparation of IMCs by M-WAAM

(a) microstructure of Ni-Al IMCs^[75]; (b) microhardness changes with Ni content^[75]; (c) XRD results of Ti-Al IMCs with different compositions^[79]; (d) XRD results of Ti-48Al specimens^[80]; (e) residual stress comparison^[80]; (f) microstructure of Fe₃Al alloy^[90]; (g) EDS results^[90]; (h) comparison of compressive strength of different processes^[90]; (i, j) stress-strain curves and tensile properties of NiTi alloy prepared under different currents^[94]; (k) Ni₅₃Ti₄₇ cyclic compression test results^[95]; (l) Ni_{50.8}Ti_{49.2} cyclic compression test results^[95]; (m) morphology of different regions of NiTi alloy^[24]; (n) test results of shape memory effect^[24]

输入以及独特的热循环过程会影响成形构件的微观组织,进而导致其力学性能的降低。因此,寻找更加合适的沉积热源并对相应的热循环过程进行研究,减少残余应力的产生,提升 M-WAAM 制备 IMCs 的晶界强度,是制备高性能 IMCs 的关键。

3 关键问题

M-WAAM 在中等复杂程度的大型结构金属构件制造以及先进金属材料的制造中具有广阔的应用前景。目前, M-WAAM 工艺所面临的主要问题有:

(1) 微观组织不均匀与力学性能各向异性: M-WAAM 是一个复杂的热循环过程,可以视为一种简易的原位热处理工艺,将导致成形构件在不同区域可能会出现不同的微观组织;由于 M-WAAM 特殊的冷却过程,在固/液界面往往存在较高的温度梯度和较低的生长速率,成形构件将不可避免地会产生柱状晶区,从而导致材料力学性能的各向异性^[99]。对电流、电压等工艺参数以及沉积路径进行优化,结合实时监测系统以确保成形过程的稳定性,适当的热处理工艺也可以有效改善上述问题。

(2) 成形缺陷问题: M-WAAM 工艺缺陷主要包括气孔、裂纹和变形。M-WAAM 过程中,熔池快速凝固冷却过程导致溶解的气体来不及逸出熔池,从而形成气孔,成形过程中合金元素的挥发也是 WAAM 气孔产生的原因之一。在 M-WAAM 过程中产生的气孔通常为非球形,保护气体不足、工艺参数不稳定、沉积路径过于复杂等都会成为气孔产生的原因。此外,也有研究显示较高的热输入会导致成形构件存在更大的孔隙率^[100]。研究表明,增加保护气纯度和流量以避免空气进入熔池,调整电压、电流等工艺参数确保熔池良好的流动性以及通过预热等措施减缓冷却速率均可以降低 M-WAAM 过程中气孔产生的概率^[101]。

M-WAAM 过程中局部区域会快速熔化和凝固,较高的温度梯度会导致膨胀、收缩不均匀,从而产生残余应力,当残余应力超过材料的强度极限时会产生凝固裂纹,成分偏析以及低熔点共晶相的产生也有可能产生凝固裂纹。此外,还可能由于析出相形成以及晶界形态变化导致的晶间裂纹^[102]。对 M-WAAM 工艺参数进行优化,选择合适的沉积路径、层厚以及层间冷却时间,结合预热工艺降低成形过程中的温度梯度可以有效避免上述缺陷。

M-WAAM 中反复熔化和冷却引起材料热膨胀和收缩,从而导致变形的产生,此外由于温度梯度导致的残余应力也会引起结构变形,严重影响成形试样的

力学性能,并成为晶粒结构变化的驱动力^[102]。将实验与模拟相结合,寻找最佳的工艺参数组合,使 M-WAAM 工艺过程中的热输入和冷却速率达到最佳平衡,从而减少变形。

(3) 成形精度问题: M-WAAM 成形试样的精度一般可以通过试样的成形尺寸和表面粗糙程度进行表征。M-WAAM 过程熔滴过渡方式以及熔池形状难以控制,将在极大程度上影响成形尺寸,工艺参数的选择以及层间温度的控制将会影响成形试样表面的粗糙程度。适当的后处理技术,如激光表面处理可以在一定程度上改善 M-WAAM 试样成形精度不足问题。

4 未来展望

目前, M-WAAM 多用于钛合金、镍基合金、铝合金以及不锈钢等材料的制备,对于 FGMs、HEAs 和 IMCs 等先进材料生产制造的研究为 M-WAAM 在工业制造和新材料研发方面的进一步发展提供了新的思路。然而,由于 M-WAAM 技术独特的热历史等因素所导致的微观组织不均匀和力学性能各向异性,成形缺陷难以避免以及成形精度不可控等问题在一定程度上限制了 M-WAAM 的进一步发展。寻找适当的工艺参数,研究晶粒细化过程和额外的层间变形至关重要。因此,提出以下解决方案:

(1) 建立 M-WAAM 的工艺窗口: WAAM 的工艺分类较多,所研究的材料体系也较为丰富。对工艺窗口的研究与优化可以确保 M-WAAM 过程的稳定性,有效提升成形构件的性能和可靠性,同时可以提高制造效率,节约制造成本。因此,建立各个工艺、各个材料体系的工艺窗口,探究最优工艺参数是必不可少的研究之一。通过设计正交实验、响应面法等方式,结合在线监测与控制系统,探究最优的工艺参数组合,逐步完善各个材料的工艺窗口。同时,可结合有限元分析与多物理场模拟对不同工艺参数下的温度场与应力场分布进行研究,从而优化 M-WAAM 工艺参数,探索并确定最优工艺窗口。

(2) 复合工艺: 为了消除材料的各向异性、气孔等缺陷,可以在 M-WAAM 过程中耦合其他工艺(如超声冲击,层间轧制等)来对构件实现晶粒细化等目的,从而提高材料的力学性能。同时,可以通过激光-电弧复合增材制造技术来改善 M-WAAM 成形精度不足的问题,实现高精度、高质量构件的制备,其沉积效率可达 6~10 kg/h,表面精度可达 0.3~0.4 mm,南京理工大学通过双丝 CMT 结合激光实现了高性能钛合金、不锈钢等材料的制备^[103]。Wu 等^[104]也尝试通过光

束震荡来提升激光-电弧复合增材成形试样的表面精度,同时研究发现成形试样的孔隙率显著降低至0.01%。目前,对于激光-电弧复合增材制造技术的研究多集中于单丝WAAM,而多丝协同复合增材制造的应用仍处于探索阶段,其工艺优化与机理研究尚不完善,亟需进一步的研究与发展。

(3)建立过程监测和控制系统:为了实现M-WAAM过程的精确控制,必须对沉积过程中熔池的几何状态、亮度和热分布进行实时检测。使用激光视觉传感系统对沉积的形貌进行监测,同时采用CCD传感器来监控弧长、熔池等,并通过反馈系统实时调整工艺参数,确保沉积过程的稳定 and 产品质量一致。多变量监测与控制系统将是智能制造的重点发展方向。

5 结束语

M-WAAM技术在工艺优化、质量控制以及先进多材料结构的制造与研发等方面取得了显著成效,展现了其在绿色制造和智能制造等领域的广泛应用前景。FGMs和HEAs等先进材料已经能够通过M-WAAM技术进行制备,展现了M-WAAM技术在制备的成分-结构-功能一体化材料方面的巨大潜力。然而,随着航空航天、能源工程、汽车制造等领域对于高质量、高性能、高复杂程度零部件需求的不断增加,M-WAAM技术面临着新的挑战。这些领域对制造精度、材料性能和生产效率要求的提升,促使M-WAAM技术在实现更高标准的同时探索新的解决方案。人工智能技术为M-WAAM技术的进一步发展提供了良好的基础。结合人工智能系统以及传感器网络可以实现对M-WAAM的工艺优化、过程建模、缺陷监测等。未来,M-WAAM技术必将进一步与人工智能技术深度融合,推动制造过程的自动化、智能化和数字化,以适应工业4.0时代智能制造的发展趋势。这将进一步拓宽M-WAAM技术在航空航天、车辆工程等高性能需求领域的应用范围,满足未来工业发展的多样化需求。随着研究的不断深入和技术的不断创新,M-WAAM技术将在更多领域展现其独特优势和巨大价值。

参考文献

- [1] SHEN C, TU Y, CHENG X, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Mg-6Gd-3Y-0.5Zr alloy fabricated by wire arc additive manufacturing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 986: 910-918.
- [2] WANG L, TAN Z, CHEN S, et al. Microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy fabricated by multi-wire arc-based directed energy deposition[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2024, 124: 661-672.
- [3] O'NEILL F, MEHMANPARAST A, et al. A review of additive manufacturing capabilities for potential application in offshore renewable energy structures[J]. Forces in Mechanics, 2024, 14: 100255.
- [4] WANG Y, KONOVALOV S, CHEN X, et al. Research on plasma arc additive manufacturing of Inconel 625 Ni-Cu functionally graded materials[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 853: 143796.
- [5] MUTHU S M, VEEMAN D, VIJAYAKUMAR A, et al. Evaluation of metallurgical and mechanical characteristics of the ferritic stainless steel AISI 430 produced by GTAW-based WAAM[J]. Materials Letters, 2024, 354: 135362.
- [6] JIANG P F, NIE M H, TENG J Z, et al. Multi-wire arc additive manufacturing of TC4-Nb-NiTi bionic layered heterogeneous alloy: microstructure evolution and mechanical properties[J]. Materials Characterization, 2023, 202: 113001.
- [7] WANG L, ZHANG Y, HUA X, et al. Twin-wire plasma arc additive manufacturing of the Ti-45Al titanium aluminide: processing, microstructures and mechanical properties[J]. Intermetallics, 2021, 136: 107277.
- [8] 林方略. 附加保护气双丝MIG焊增材制造工艺与控制[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [9] 毛笛越. 等离子弧增材制造GH4169合金工艺与组织性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
- [10] 李权, 王福德, 王国庆, 等. 航空航天轻质金属材料电弧熔丝增材制造技术[J]. 航空制造技术, 2018, 61(3): 74-82.
- [11] LI Q, WANG F D, WANG G Q, et al. Wire and arc additive manufacturing of lightweight metal components in aeronautics and astronautics[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018, 61(3): 74-82.
- [12] SASIKUMAR C, OYYARAVELU R. Mechanical properties and microstructure of SS 316L created by WAAM based on GMAW[J]. Materials Today Communications, 2024, 38: 107807.
- [13] KARIM M, JADHAV S, KANNAN R, et al. Investigating stainless steel/aluminum bimetallic structures fabricated by cold metal transfer (CMT)-based wire-arc directed energy deposition[J]. Addit Manuf, 2024, 81: 104015.
- [14] JIANG P F, LI X R, ZONG X M, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti basic bionic gradient heterogeneous alloy prepared by multi-wire arc additive manufacturing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 926: 166813.
- [15] HUANG Y F, SU C C, LU H J, et al. CoFeNi twisted wire + Al wire arc additive manufacturing of AlCoFeNi eutectic and near-eutectic high entropy alloys[J]. J Mater Res Technol,

- 2024, 30: 9237-9247.
- [15] QIANG W, WANG K, GAO C, et al. Process characteristics of V-shaped coupling dual GTA-based additive manufacturing [J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 23: 1968-1979.
- [16] 周鑫, 梁晓梅, 王建昌, 等. 00Cr13Ni5Mo 不锈钢四钨极耦合电弧双丝增材制造工艺[J]. *焊接*, 2024(5): 37-43.
- ZHOU X, LIANG X M, WANG J C, et al. Quadruple-electrode gas tungsten coupling arc double-wire additive manufacturing process of 00Cr13Ni5Mo stainless steel[J]. *Welding*, 2024 (5): 37-43.
- [17] 韩庆璘, 李鑫磊, 张广军. 低碳钢/高强度钢组合结构双丝双钨极氩弧增材制造[J]. *焊接学报*, 2022, 43(2): 88-93.
- HAN Q L, LI X L, ZHANG G J. Low carbon steel/high strength steel composite structure double wire double tungsten argon arc additive manufacturing [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2022, 43(2): 88-93.
- [18] ARBOGAST A, NYCZ A, NOAKES M W, et al. Strategies for a scalable multi-robot large scale wire arc additive manufacturing system[J]. *Addit Manuf Lett*, 2024, 8: 100183.
- [19] 杨扬, 张澳, 李瑶, 等. 金属增材制造工艺、材料及成形机理的研究与应用[J]. *金属加工(热加工)*, 2024(3): 33-45.
- YANG Y, ZHANG A, LI Y, et al. Research and application of metal additive manufacturing process, material and forming mechanism [J]. *Metal Processing (Thermal Processing)*, 2024 (3): 33-45.
- [20] WILLIAMS S W, MARTINA F, ADDISON A C, et al. Wire+arc additive manufacturing [J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(7): 641-647.
- [21] LI J L, CUI Q, PANG C, et al. Integrated vehicle chassis fabricated by wire and arc additive manufacturing: structure generation, printing radian optimisation, and performance prediction [J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2024, 19: 22-31.
- [22] YI H, JIA L, DING J, et al. Achieving material diversity in wire arc additive manufacturing: leaping from alloys to composites *via* wire innovation [J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2024, 194: 104103.
- [23] JIANG P F, NIE M H, ZONG X M, et al. Microstructure and mechanical properties of TC4/NiTi bionic gradient heterogeneous alloy prepared by multi-wire arc additive manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 866: 144678.
- [24] HUANG Y, XIN D, CHEN X. Microstructure and properties of NiTi shape memory alloy fabricated by double-wire plasma arc additive manufacturing with a nearly equal atomic ratio[J]. *Materials Letters*, 2024, 354: 135406.
- [25] ZAVDOVEEV A, KIM H S, HEO Y U, et al. Microstructure and properties of HEA fabricated through metal powder wire arc additive manufacturing [J]. *Materials Letters*, 2024, 357: 135726.
- [26] WANG L, WU T, WANG D, et al. A novel heterogeneous multi-wire indirect arc directed energy deposition for in-situ synthesis Al-Zn-Mg-Cu alloy: process, microstructure and mechanical properties[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 72: 103639.
- [27] HE T Y, YU S F, LEI Y, et al. Design of multi-arc collaborative additive manufacturing system and forming performance research[J]. *J Manuf Process*, 2024, 109: 313 - 325.
- [28] SINGH TANWAR R, JHAVAR S. Ti based alloys for aerospace and biomedical applications fabricated through wire+arc additive manufacturing (WAAM) [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 98: 226-232.
- [29] CHEN Y, XU M, ZHANG T, et al. Grain refinement and mechanical properties improvement of Inconel 625 alloy fabricated by ultrasonic-assisted wire and arc additive manufacturing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 910: 164957.
- [30] SUN G, SUN X, ZHAO X, et al. Effect of interlayer rapid cooling on the microstructure and properties of aluminum alloys produced by wire arc additive manufacturing [J]. *Manufacturing Letters*, 2024, 40: 70-74.
- [31] CHEN J, WEI H, ZHANG X, et al. Flow behavior and microstructure evolution during dynamic deformation of 316L stainless steel fabricated by wire and arc additive manufacturing [J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109325.
- [32] TENG J Z, JIANG P F, CONG Q, et al. A comparison on microstructure features, compression property and wear performance of TC4 and TC11 alloys fabricated by multi-wire arc additive manufacturing [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 29(1): 2175-2187.
- [33] JIANG P F, LI X R, ZONG X M, et al. Multi-wire arc additive manufacturing of Ti basic heterogeneous alloy: effect of deposition current on the microstructure, mechanical property and corrosion-resistance [J]. *J Alloys Compd* 2022, 920: 166056.
- [34] HAN J, ZHANG G Y, CHEN X Y, et al. Fabrication and study of innovative Ni-added Ti-6Al-4V through directed energy deposition [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 856: 143946.
- [35] HAN J, ZHANG G Y, CHEN X Y, et al. High strength Ti alloy fabricated by directed energy deposition with *in-situ* Cu alloying [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2022, 310: 117759.
- [36] ARANA M, UKAR E, AGUILAR D, et al. Wire arc additive manufacturing of nanomodified 2024 alloy [J]. *Materials Letters*, 2023, 348: 1-3.
- [37] QI Z, CONG B, QI B, et al. Microstructure and mechanical properties of double-wire+arc additively manufactured Al-Cu-Mg alloys [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 255: 347-353.
- [38] QI Z, QI B, CONG B, et al. Microstructure and mechanical properties of wire+arc additively manufactured 2024 aluminum alloy components: as-deposited and post heat-treated [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 40: 27-36.
- [39] KLEIN T, REITER L, SCHNALL M. Wire-arc additive manufacturing of Al-Zn5.5-Mg-Cu (ML7075): shifting paradigms of additive manufacture-ability [J]. *Materials Letters*, 2022, 313(1): 131841.
- [40] YU Z, YUAN T, XU M, et al. Microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy fabricated by wire+arc additive manufacturing [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021,

- 62: 430-439.
- [41] CHEN S, XU M, YUAN T, et al. Thermal-microstructural analysis of the mechanism of liquation cracks in wire-arc additive manufacturing of Al-Zn-Mg-Cu alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 16: 1260-1271.
- [42] ZHANG Z, YAN J, LU X, et al. Optimization of porosity and surface roughness of CMT-P wire arc additive manufacturing of AA2024 using response surface methodology and NSGA-II [J]. J Mater Res Technol, 2023, 24: 6923 - 6941.
- [43] 吕飞阅,王磊磊,窦志威,等. 2319 铝合金电弧增材制造归一化评价[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 137-148.
- LYU F Y, WANG L L, DOU Z W, et al. Normalized evaluation for wire arc additive manufacturing of 2319 aluminum alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 137-148.
- [44] WANG Y P, ZHANG S, LI H, et al. Microstructure and mechanical properties of 7075/5356 aluminum alloy laminated composite fabricated by wire arc additive manufacturing [J]. Mater Lett, 2024, 367: 136638.
- [45] THÉODORE J, COUTURIER L, GIRAULT B, et al. Relationship between microstructure, and residual strain and stress in stainless steels *in-situ* alloyed by double-wire arc additive manufacturing (D-WAAM) process [J]. Materialia, 2023, 30: 101850.
- [46] FENG Y, ZHAN B, HE J, et al. The double-wire feed and plasma arc additive manufacturing process for deposition in Cr-Ni stainless steel [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 259: 206-215.
- [47] 张天奕,张兆栋,王泽力,等. 旁路耦合三丝间接电弧增材制造成形特性[J]. 焊接学报, 2022, 43(9): 25-30.
- ZHANG T Y, ZHANG Z D, WANG Z L, et al. Bypass coupling three-wire indirect arc additive manufacturing forming characteristics [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2022, 43(9): 25-30.
- [48] 祝国梁,罗桦,贺戡,等. 镍基高温合金增材制造研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(2): 1-15.
- ZHU G L, LUO H, HE J, et al. Advances in additive manufacturing of nickel-based high-temperature alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 1-15.
- [49] SASIKUMAR R, KANNAN A R, KUMAR S Met al. Wire arc additive manufacturing of functionally graded material with SS 316L and IN625: microstructural and mechanical perspectives [J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2022, 38: 230-242.
- [50] LI T X, WANG Z J, YANG Z W, et al. Fabrication and characterization of stainless steel 308L/Inconel 625 functionally graded material with continuous change in composition by dual-wire arc additive manufacturing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 915: 165398.
- [51] 郭照灿,张德海,何文斌,等. 金属多材料增材制造研究现状与展望[J]. 精密成形工程, 2022, 14(2): 129-137.
- GUO Z C, ZHANG D H, HE W B, et al. Research status and prospect of metal multi-material additive manufacturing [J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2022, 14(2): 129-137.
- [52] REN L, WANG Z, REN L, et al. Graded biological materials and additive manufacturing technologies for producing bioinspired graded materials: an overview [J]. Composites Part B, 2022, 242(6): 110086.
- [53] JEONG T W, CHO Y T, LEE C M, et al. Effects of ultrasonic treatment on mechanical properties and microstructure of stainless steel 308L and Inconel 718 functionally graded materials fabricated *via* double-wire arc additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 896: 146298.
- [54] ZHANG W, WANG J, ZHU X, et al. A functionally graded material from stainless steel 304 to Fe-40Al fabricated by dual wire arc additive manufacturing [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 28: 3566-3572.
- [55] KIM S H, LEE H, YEON S M, et al. Selective compositional range exclusion *via* directed energy deposition to produce a defect-free Inconel 718/SS 316L functionally graded material [J]. Additive Manufacturing, 2021, 47: 102288.
- [56] ZHANG X, CHEN Y, LIOU F. Fabrication of SS 316L-IN625 functionally graded materials by powder-fed directed energy deposition [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2019, 24(5): 504-516.
- [57] ZHANG J, LI C, BA L, et al. Transition strategy optimization of Inconel 625-HSLA steel functionally graded material fabricated by wire arc additive manufacturing [J]. Metals and Materials International, 2023, 29(3): 767-776.
- [58] YU X, XUE J, SHEN Q, et al. Effect of composition gradient design on microstructure and mechanical properties of dual-wire plasma arc additively manufactured 316L/IN625 functionally graded materials [J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 307(6): 128121.
- [59] AMIRI V, NAFFAKH-MOOSAVY H. Wire arc additive manufacturing of functionally graded carbon steel-stainless steel 316L-Inconel 625: microstructural characterization and mechanical behavior [J]. Journal of Advanced Joining Processes, 2024, 9 (1): 100194.
- [60] CHEN X, HAN J, WANG J, et al. A functionally graded material from TC4 to 316L stainless steel fabricated by double-wire+arc additive manufacturing [J]. Materials Letters, 2021, 300: 130141.
- [61] LU L Z, TIAN Y B, CAI Y C, et al. Microstructure and mechanical properties of a functionally graded material from TA1 to Inconel 625 fabricated by dual wire+arc additive manufacturing [J]. Materials Letters, 2021, 298: 130010.
- [62] TOMAR B, SHIVA S. Microstructural and mechanical properties examination of SS 316L-Cu functionally graded material fabricated by wire arc additive manufacturing [J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2024, 50: 26-39.
- [63] TIRUPATAIAH K, VENKATA KIRAN D, VENKAIAH N. Iron aluminide FGM thin wall fabrication using CMT-based twin wire arc additive manufacturing process [J]. Materials Letters, 2023, 349(6): 134836.
- [64] SHANGGUAN Z, MA S, LI J, et al. Study on high-temperature oxidation of TiZrHfNbTaV high-entropy alloy [J]. Materials Letters, 2024, 360: 135907.
- [65] ZHANG B, HUANG Y, DOU Z, et al. Refractory high-

- entropy alloys fabricated by powder metallurgy: progress, challenges and opportunities[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2024, 9(2): 100688.
- [66] AHSAN M R U, SEO G J, FAN X, et al. Effects of process parameters on bead shape, microstructure, and mechanical properties in wire+arc additive manufacturing of $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 68: 13141327.
- [67] OSINTSEV K A, KONOVALOV S V, GROMOV V E, et al. Microstructure and mechanical properties of non-equiatomic $\text{Co}_{25.4}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{37.9}\text{Mn}_{3.5}\text{Ni}_{16.8}\text{Si}_{1.4}$ high-entropy alloy produced by wire-arc additive manufacturing[J]. *Materials Letters*, 2022, 312(1): 131675.
- [68] SHEN Q, KONG X, CHEN X. Fabrication of bulk Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy using combined cable wire arc additive manufacturing (CCW-AAM): microstructure and mechanical properties [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, 74: 136-142.
- [69] LU H, SHEN Q, CHEN X, et al. Dual wire arc additive manufacturing of compositionally graded $\text{Al}_x\text{-Co-Cr-Fe-Ni}$ high-entropy alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 29(2): 4052-4062.
- [70] OSINTSEV K A, KONOVALOV S V, GLEZER A M, et al. Research on the structure of $\text{Al}_{2.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{FeNi}_{2.1}$ high-entropy alloy at submicro-and nano-scale levels [J]. *Materials Letters*, 2021, 294: 129717.
- [71] HUANG S F, ZENG X L, DU X, et al. Microstructure and mechanical properties of the $\text{Nb}_{37.7}\text{Mo}_{14.5}\text{Ta}_{12.6}\text{Ni}_{28.16}\text{Cr}_{7.04}$ multi-principal alloys fabricated by gas tungsten wire arc welding additive manufacturing[J]. *Vacuum*, 2023, 210(2): 111900.
- [72] 曾祥领. 电弧增材制造技术制备 WNbMoTaTi 难熔高熵合金及其力学性能研究[J]. *造纸装备及材料*, 2022, 51(8): 69-71.
- ZENG X L. Preparation and mechanical properties of WNbMoTaTi refractory high-entropy alloy by arc additive manufacturing technology [J]. *Papermaking Equipment and Materials*, 2022, 51(8): 69-71.
- [73] 李健. Ni-Al 金属间化合物的电弧增材制造技术基础研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- LI J. Basic research on arc additive manufacturing technology of Ni-Al intermetallic compounds [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [74] MENG Y, LI J, GAO M, et al. Preparation of Ni-Al intermetallic compounds by plasma arc melting deposition through doublewire feeding[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 6174-6186.
- [75] MENG Y, LI J, GAO M, et al. Microstructure characteristics of wire arc additive manufactured Ni-Al intermetallic compounds [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 68: 932-939.
- [76] ZHANG M, WANG Y, MA Z, et al. Non-uniform high-temperature oxidation behavior of twin wire and arc additive manufactured Ni_3Al -based alloy[J]. *J Manuf Process*, 2022, 84: 522-530.
- [77] LIN C, WU W, HAN Y, et al. Orderly nucleation and competitive growth behaviors of Ti-Al intermetallic compounds in Ti/ TiAl_3 diffusion couple under high temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 939: 168815.
- [78] HUANG Y, XIN D, CHEN X. Microstructure and properties of NiTi shape memory alloy fabricated by double-wire plasma arc additive manufacturing with a nearly equal atomic ratio[J]. *Materials Letters*, 2024, 354: 135406.
- [79] WANG J, PAN Z, CUIURI D, et al. Phase constituent control and correlated properties of titanium aluminide intermetallic alloys through dual-wire arc additive manufacturing[J]. *Materials Letters*, 2019, 242: 111-114.
- [80] HOU X, YE X, QIAN X, et al. Heat accumulation, microstructure evolution, and stress distribution of Ti-Al alloy manufactured by twin-wire plasma arc additive [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(5): 1-10.
- [81] XIONG J, LIU G, ZHANG G. Influence of interlayer temperature on microstructure and mechanical properties of TiAl alloys in wire and arc additive manufacturing[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 94(92): 278-288.
- [82] SHEN C, HUA X, LI F, et al. Composition-induced micro-crack defect formation in the twin-wire plasma arc additive manufacturing of binary TiAl alloy: an X-ray computed tomography-based investigation[J]. *Journal of Materials Research*, 2021, 36(24): 4974-4985.
- [83] ZHOU W, SHEN C, WANG L, et al. Modification of microstructure and mechanical properties for twin-wire directed energy deposition-arc fabricated Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys *via* current regulation[J]. *Mater Sci Eng: A* 2024, 894: 146147.
- [84] WANG L, HUA X M, SHEN C, et al. Microstructure characteristics of Ti-48Al alloy fabricated by plasma arc double wire additive manufacturing[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2024, 45(2): 1-6.
- [85] YANG Z, LIU Q, WANG Y, et al. Fabrication of multi-element alloys by twin wire arc additive manufacturing combined with *in situ* alloying [J]. *Materials Research Letters*, 2020, 8(12): 477-482.
- [86] FU R, YU Z, WU Q, et al. Microstructure evolution and property strengthening of Ti_2AlNb alloys prepared by multi-wire arc-directed energy deposition [J]. *J Mater Process Tech*, 2024, 329: 118460.
- [87] ZHANG X, GAO K, WANG Z, et al. Effect of intermetallic compounds on interfacial bonding of Al/Fe composites[J]. *Materials Letters*, 2023, 333: 133597.
- [88] ZHANG X, GAO K, XIONG X, et al. Effect of Si addition to Fe on the formation and growth of intermetallic compounds in Fe/Al composites [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 28: 1294-1302.
- [89] SHEN C, PAN Z, CUIURI D, et al. Influences of deposition current and interpass temperature to the Fe_3Al -based iron aluminide fabricated using wire-arc additive manufacturing process[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 88: 2009-2018.
- [90] LU H, XIN D, WANG C, et al. *In-situ* synthesis of Fe-Al inter-

- metallic *via* arc additive manufacturing with cable-type wire [J]. Materials Letters, 2024, 357: 135693.
- [91] SHEN C, PAN Z, MA Y, et al. Fabrication of iron-rich Fe-Al intermetallics using the wire-arc additive manufacturing process [J]. Additive Manufacturing, 2015, 7: 20-26.
- [92] ZHANG M, FANG X, WANG Y, et al. High superelasticity NiTi fabricated by cold metal transfer based wire arc additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 840: 143001.
- [93] HAN J, CHEN X, ZHANG G, et al. $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ alloy prepared by double-wire+arc additive manufacturing with a substrate heating temperature of 600 °C [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023, 104(9): 76-86.
- [94] WANG J, PAN Z, WANG Y, et al. Evolution of crystallographic orientation, precipitation, phase transformation and mechanical properties realized by enhancing deposition current for dual-wire arc additive manufactured Ni-rich NiTi alloy [J]. Additive Manufacturing, 2020, 310: 101240.
- [95] HAN J, CHEN X, ZHANG G, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ and $\text{Ni}_{53}\text{Ti}_{47}$ alloys prepared *in situ* by wire-arc additive manufacturing [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2022, 306(5): 117631.
- [96] SHEN C, PAN Z, CUIURI D, et al. Influences of postproduction heat treatment on Fe_3Al -based iron aluminide fabricated using the wire-arc additive manufacturing process [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 97(1/4): 335-344.
- [97] SUJAN G K, WU B, PAN Z, et al. *In-situ* fabrication of titanium iron intermetallic compound by the wire arc additive manufacturing process [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(2): 552-557.
- [98] WANG J, HE D, WU X, et al. Heat transfer mode shift for regulating microstructure of NiTi alloys in laser powder bed fusion [J]. Materials Letters, 2024, 362: 136182.
- [99] SPITTLE J A. Columnar to equiaxed grain transition in as solidified alloys [J]. International Materials Reviews, 2006, 51(4): 247-269.
- [100] CHEN Z, JIANG J, WANG Y, et al. Defects, microstructures and mechanical properties of materials fabricated by metal additive manufacturing [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2021, 53(12): 3190-3205.
- [101] YI H, YANG L, JIA L, et al. Porosity in wire-arc directed energy deposition of aluminum alloys: formation mechanisms, influencing factors and inhibition strategies [J]. Addit Manuf, 2024, 84: 104108.
- [102] BARATH KUMAR M D, MANIKANDAN M. Assessment of process, parameters, residual stress mitigation, post treatments and finite element analysis simulations of wire arc additive manufacturing technique [J]. Metals and Materials International, 2022, 28: 54-111.
- [103] 王克鸿, 彭勇, 段梦伟, 等. 多维异质异构大型构件智能增材制造研究进展 [J]. 科学通报, 2024, 69(17): 2401-2416.
- WANG K H, PENG Y, DUAN M W, et al. Review on intelligent additive manufacturing of multidimensional heterogeneous large components [J]. Chin Sci Bull, 2024, 69(17): 2401-2416.
- [104] WU X, MENG Y, YE Y, et al. Improved formation accuracy and mechanical properties of laser-arc hybrid additive manufactured aluminum alloy through beam oscillation [J]. Opt Laser Technol, 2024, 170: 110325.

基金项目: 国家自然科学基金项目(52305408); 天津市多元投入面上基金项目(22JCYBJC01610)

收稿日期: 2024-04-23; 修订日期: 2024-06-10

通讯作者: 田银宝(1988—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为电弧增材制造, 联系地址: 天津市西青区宾水西道 391 号天津理工大学材料科学与工程学院(300384), E-mail: tianyinbao@email.tjut.edu.cn

(本文责编: 齐书涵)

引用格式:段梦伟,柏关顺,郭顺,等.直接时效对电弧增材制造 18Ni350 马氏体时效钢组织和性能的影响[J].材料工程,2025,53(5):63-73.

DUAN Mengwei, BAI Guanshun, GUO Shun, et al. Effect of direct aging on microstructure and properties of 18Ni350 maraging steel fabricated by wire arc additive manufacturing[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 63-73.

直接时效对电弧增材制造 18Ni350 马氏体时效钢组织和性能的影响

Effect of direct aging on microstructure and properties of 18Ni350 maraging steel fabricated by wire arc additive manufacturing

段梦伟^{1,2,3}, 柏关顺^{2,3,4}, 郭顺^{1,2,3}, 王浩^{1,2}, 章晓勇^{1,2,3}, 黄勇^{1,2,3},
彭勇^{1,2,3*}, 周琦^{1,2,3}, 王克鸿^{1,2,3}

(1 南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094; 2 南京理工大学
受控电弧智能增材技术工信部重点实验室, 南京 210094;
3 特种车辆设计制造集成技术全国重点实验室,
内蒙古包头 014030; 4 中国兵器科学研究院
宁波分院, 浙江宁波 315103)

DUAN Mengwei^{1,2,3}, BAI Guanshun^{2,3,4}, GUO Shun^{1,2,3},
WANG Hao^{1,2}, ZHANG Xiaoyong^{1,2,3}, HUANG Yong^{1,2,3},
PENG Yong^{1,2,3*}, ZHOU Qi^{1,2,3}, WANG Kehong^{1,2,3}

(1 School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of
Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2 Key Laboratory of
Controlled Arc Intelligent Additive Technology (Ministry of Industry
and Information Technology), Nanjing University of Science and
Technology, Nanjing 210094, China; 3 National Key Laboratory
of Special Vehicle Design and Manufacturing Integration
Technology, Baotou 014030, Inner Mongolia, China;
4 Ningbo Branch, Ordnance Science Institute
of China, Ningbo 315103, Zhejiang, China)

摘要:采用电弧增材工艺制备 18Ni350 马氏体时效钢(M350)直壁构件,通过直接时效热处理调控其微观组织与力学性能,研究不同时效条件(时效温度,时效时间)对电弧增材制造 M350 组织和性能的影响。结果表明:电弧增材制造 M350 钢凝固组织由柱状树枝晶和胞状树枝晶组成,在枝晶间区域发现 Ni、Mo 和 Ti 三种元素偏析。直接时效过程中,在 Ni、Mo 和 Ti 三种元素偏析的枝晶间区域发生马氏体相向奥氏体相逆转变,且随时效温度升高和时效时间延长,逆转变奥氏体尺寸与数量增加。显微硬度、屈服强度和极限抗拉强度呈现先增大后减小趋势,在 530 ℃时效 3 h 时达到峰值,分别为 534HV, 1600, 1658 MPa,同时断后伸长率保持在 13.0% 以上。此外,电弧增材制造 M350 力学性能在水平方向和垂直方向存在各向异性,在峰值时效条件下各向异性差值达到最大,屈服强度差值为 360 MPa,极限抗拉强度差值为 287 MPa。

关键词:电弧增材制造;马氏体时效钢;直接时效;奥氏体逆转变;各向异性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000209

中图分类号: TB31;TG161 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0063-11

Abstract: The 18Ni350 maraging steel (M350) straight-wall component is fabricated using wire arc additive manufacturing (WAAM) process. By employing direct aging heat treatment, the microstructure and

mechanical properties of M350 are controlled. The effect of different aging conditions (aging temperature and aging time) on the microstructure and performance of M350 is studied. The results show that the solidification microstructure of M350 fabricated by wire arc additive manufacturing consists of columnar dendrites and cellular dendrites, with segregation of Ni, Mo, and Ti elements observed in the interdendritic regions. During the direct aging process, a reverse transformation occurs in the interdendrite region where Ni, Mo, and Ti elements segregate, leading to the conversion of martensite phase to austenite phase. With the increase of aging temperature and aging time, the size and quantity of reversed austenite increase. The microhardness, yield strength (YS), and ultimate tensile strength (UTS) first increase and then decrease. The peak microhardness (534HV), YS (1600 MPa), and UTS (1658 MPa) are achieved at 530 °C aging for 3 h. At the same time, the elongation after fracture remains a value above 13%. In addition, the M350 fabricated by wire arc additive manufacturing demonstrates mechanical anisotropy, with the anisotropy difference peaking under the optimal aging conditions, exhibiting a YS difference of 360 MPa and a UTS difference of 287 MPa.

Key words: wire arc additive manufacturing; maraging steel; direct aging; austenite reverse transformation; anisotropy

马氏体时效钢是一种以 Fe-Ni 马氏体为基体,通过在基体中析出金属间化合物产生沉淀强化效应的超高强钢^[1-5],其中具有代表性的是 18Ni 系列马氏体时效钢,例如 18Ni200, 18Ni250, 18Ni300 和 18Ni350。与传统钢不同,18Ni 马氏体时效钢具有超低碳含量(通常 $\leq 0.02\%$,质量分数,下同),表现出超高强度及良好的断裂韧性^[6],同时具有较好的焊接工艺性^[7]。此外,18Ni 马氏体时效钢在固溶退火条件下具有优异的切削加工性能^[7],在时效处理期间具有高尺寸稳定性,在时效处理后具有较高屈服强度和极限抗拉强度^[1-2,4-5,8]。因此,被广泛应用于武器装备、航空航天等技术要求较高的领域,包括飞机起落架、机翼铰链、飞机机身主承力框梁连接环、装甲等零部件^[7,9-15]。近年来,马氏体时效钢增材制造技术得到了广泛关注和研究。研究表明,18Ni 马氏体时效钢是一种适用于增材制造工艺的超高强钢材料,具体原因如下:(1) 18Ni 马氏体时效钢在增材制造工艺期间的抗开裂性方面表现出良好的可增材工艺性^[16-17]。由于碳含量较低,18Ni 马氏体时效钢中的板条马氏体塑性和韧性好,在增材制造快速凝固过程中具有较高的抗开裂能力。(2) 18Ni 马氏体时效钢具有独特的强化和增韧机制。马氏体时效钢通过其精细板条马氏体微观组织和大量均匀分布的金属间纳米沉淀物实现良好的力学性能,增材制造过程中的快速凝固可以促进奥氏体向马氏体相变以及细小胞/柱状树枝晶晶粒的形成,从而提高强度^[16,18-19]。(3) 18Ni 马氏体时效钢常以粉末和线材形式作为原料以适应所需的零部件尺寸,这有利于通过不同的增材制造技术制备不同尺寸和外观形状的零部件^[16,20-22]。因此,不同的增材制造技术,例如基于激光的粉末床熔合(laser powder bed fusion, L-

PBF)^[23-24]、基于激光的定向能量沉积(laser-directed energy deposition, L-DED)^[19,25]和电弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)^[3,5,15,26]均已用于制造 18Ni 马氏体时效钢部件。其中,WAAM 技术使用电弧作为热源,以实心金属丝作为原料,以分层方式构建 3D 零部件^[3]。与 L-PBF 和 L-DED 技术相比,WAAM 技术成本低、材料利用率高、沉积速率快,在制备高致密、高质量、大尺寸复杂结构件方面具有很大的竞争优势^[27-28]。

与传统的变形、热处理态相比,电弧增材制造马氏体时效钢合金元素偏析严重、强度和塑性较低,目前主要采用长时高温均匀化退火(甚至淬火)外加时效处理获得调质组织来改善其强塑性^[5-7]。但是,对于大型电弧增材制造马氏体构件,长时高温均匀化退火(甚至淬火)不仅会增加构件高温氧化和冷却开裂的倾向,而且会增加制造工序、周期及相应的时间和成本。电弧增材制造是一个高温加热、快速冷却的过程,其冷速处于淬火和退火冷速之间,微观组织兼具淬火和退火特征。基于此,本工作采用电弧增材制造工艺制备 M350 直壁构件,通过改变时效温度(430~580 °C)和时效时间(1~6 h)研究不同直接时效条件对电弧增材制造 M350 钢微观组织及力学性能(硬度、强度和塑性)的影响规律,进而获得峰值时效条件,为电弧增材制造 M350 构件强韧化后处理提供工艺及数据支撑。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

图 1 为电弧增材过程和取样示意图。采用

WAAM 系统制备 M350 单道多层直壁墙体样品,如图 1(a)所示,该系统主要由 YASKAWA 六轴机器人、固定在机器人末端的等离子弧焊枪(PWM300)、送丝机(SB-11-P)以及工作台组成。实验材料为直径 1.0 mm 的 M350 丝材,其化学成分见表 1。增材前,先将丝材在 80 ℃的烘箱中保温 10 h,以去除丝材表面的水蒸气。底板采用 304 不锈钢,尺寸为 200 mm×150 mm×12 mm,增材前使用砂轮机打磨基板表面,之后用 240[#],400[#]和 600[#]金相砂纸进行打磨,采用

HNO₃+HF+H₂O 溶液(体积比为 2:1:7)进行酸洗处理,酸洗完成后用夹具将基板固定在工作台上,采用丙酮擦拭基板表面后吹干,以去除氧化物和油污。在 WAAM 过程中,层间去除先前沉积金属表面的氧化膜,以防止 M350 样品性能的恶化。电弧增材制造工艺如表 2 所示,增材路径如图 1(a)所示,试样有效尺寸为 130 mm×15 mm×60 mm。M350 试样制造完成后,在不同温度(430~580 ℃)和时间(1~6 h)下直接进行时效处理。时效处理和冷却均在空气下进行。

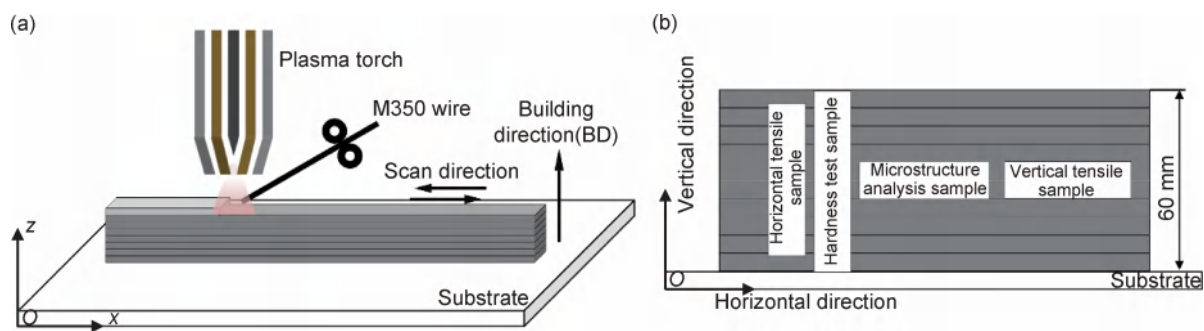


图 1 电弧增材过程(a)和取样(b)示意图
Fig. 1 Schematic diagrams of process(a) and sampling(b) of wire arc additive manufacturing

表 1 M350 丝材化学成分(质量分数/%)
Table 1 Chemical compositions of M350 wire
(mass fraction/%)

Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	Fe
17.5-18.5	11.5-12	3.5-4.0	1.6	0.1-0.15	≤0.01	Bal.

1.2 实验方法

按照图 1(b)所示位置,采用电火花线切取试样(尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm)做进一步微观表征。采用 OLYMPUS-GX41 金相显微镜观察凝固组织及相形貌分布,测试前将加工试样浸泡在丙酮液体中,常温超声清洗 10 min,以去除表面油污,随后用酒

精清洗样品去除表面残留丙酮;采用 240[#],400[#],600[#],800[#],1000[#],1200[#]干磨砂纸对试样进行打磨,至表面无明显划痕;采用 W1 金刚石研磨膏在 MP-2A 型金相试样抛磨机上抛光处理 10~15 min,待试样表面呈镜面且在 50 倍光镜下无划痕后,用无水乙醇对表面进行清洗并吹干。使用体积分数为 10% 的硝酸酒精溶液进行腐蚀,腐蚀时间为 20~30 s。腐蚀完成后分别用清水和酒精冲洗,吹干后进行金相组织观察并拍照。采用 Bruker-AXS D8 Advance X 射线衍射仪收集样品表层相信息(样品测试表面为直壁构件横截面),Cu 靶 K α 射线,波长设置为 0.15 nm,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描角度 20°~100°。

表 2 电弧增材制造工艺
Table 2 Process of wire arc additive manufacturing

Current/A	Voltage/V	Wire feeding speed/ (m·min ⁻¹)	Arc moving speed/ (cm·min ⁻¹)	Swing width/mm	Shield gas flux/ (L·min ⁻¹)	Plasma gas flux/ (L·min ⁻¹)
170	24	2	15	4	20	1.2

按照图 1(b)加工准静态拉伸样品用于力学性能测试,样品为狗骨状,尺寸为 50 mm×15 mm×2 mm,标距段 15 mm。采用 UTM6000 电子万能试验机在室温下进行准静态拉伸实验。在拉伸实验前,依次用 240[#],400[#],600[#]干磨砂纸去除拉伸试样表面的线切割

痕迹,以避免应力集中。按照图 1(b)位置切取 M350 直壁体贯穿样,采用 HVS-1000Z 维氏显微硬度计表征样品显微硬度,测试前参照金相和 XRD 测试样品处理方法对试样表面进行打磨、抛光。显微硬度仪加载载荷为 5 N,保荷时间为 10 s,沿垂直方向每隔 0.5 mm

取一个硬度检测点。

2 结果与分析

2.1 微观组织

图2为增材态M350的微观组织。图2(a)为增材态M350样品横截面的金相显微组织,图中未发现明显气孔、夹渣、裂纹或其他凝固缺陷。在WAAM过程中,熔池内的冷却速率不均匀,最大冷却速率位于熔池边界处,该处的凝固速度比熔池内部区域的快得多^[29],导致元素偏析发生,腐蚀后熔池(层间)边界清晰可见,如图2(a)中虚线所示^[30]。从金相显微组织中发现,在此工艺下增材态M350样品凝固组织以柱状树枝晶为主、胞状树枝晶为辅,同时发现柱状树枝晶垂直于边界线向直壁体上部生长。在直壁构件中观察到的凝固组织与先前沉积层的部分重熔以及后续沉积过程引起的循环再加热(本征热处理)密切相关。在直壁构件沉积过程中,电弧不断加热送进的丝材和先前沉积的金属,丝材端部熔化形成熔滴,液态熔滴与先前沉积层上部分的熔化金属形成熔池,熔池

凝固后形成新的层。凝固组织与固液界面的温度梯度(G)、晶粒生长速率(R)以及散热方向密切相关^[31-32]。根据文献可知^[33-34],电弧增材制造过程 G 为 $10^4 \sim 10^5$ K/m、 R 为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ m/s,结合凝固组织选择图,确定电弧增材的凝固组织为柱状枝晶与胞状枝晶,与图2(a)观察一致。

图2(b)为电弧增材制造M350样品横截面SEM图(腐蚀后)。可知,M350凝固组织以柱状树枝晶形式存在,枝晶干直径在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右,在枝晶干区域观察到精细条索马氏体。相比传统钢制铸件,凝固晶粒相对精细,这是由于熔池极高的温度梯度和冷却速率所致。如图2(b)所示,所有柱状树枝晶的取向均为 $\langle 001 \rangle // \text{BD}$ 。这种柱状树枝晶是WAAM钢的典型显微组织,与传统制造钢相比,其可以提高WAAM钢的硬度和强度^[35],同时也增加各向异性^[36]。图3为不同时效条件下M350样品XRD谱图。在电弧增材制造M350中检测到少量残余奥氏体(谱图中 $(200)_\gamma$ 峰),这是由于,凝固过程中柱/胞状树枝晶间溶质元素(特别是Ni,Mo)发生偏析,Ni和Mo的富集导致残余奥氏体的产生^[25,29]。

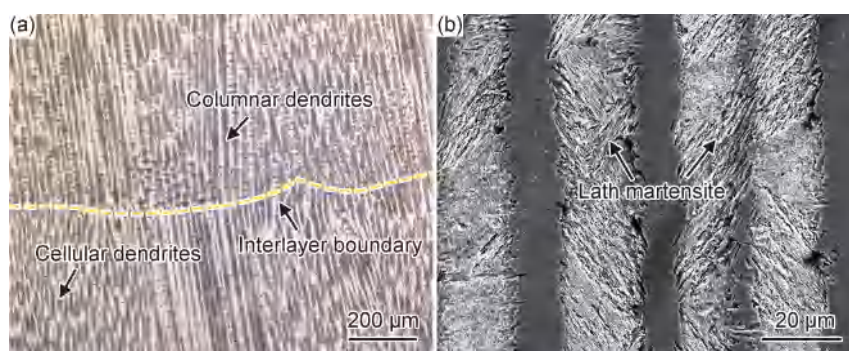


图2 增材态M350金相组织(a)和SEM图(b)

Fig. 2 Metallographic microstructure(a) and SEM image(b) of as built M350

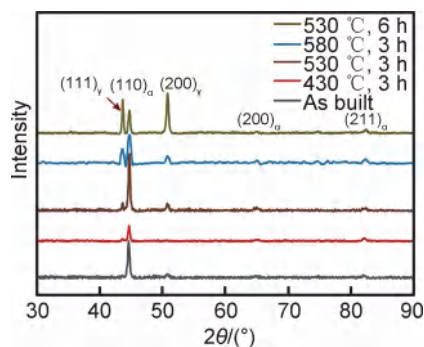


图3 不同时效条件下M350样品XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of M350 samples with different aging conditions

不同时效工艺下M350样品横截面的金相组织和SEM图,如图4,5所示。从图4(a)~(d)可以看出,时

效温度和时效时间显著影响M350的显微组织。最低时效温度 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 下的微观组织(图4(a))表现出与增材态部件相似的胞状/柱状树枝晶混合结构(图2),且未发现逆转变奥氏体,这在图5(a)中得到进一步证实,说明M350中马氏体相向奥氏体相转变的起始温度高于 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 。当时效温度达到 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在枝晶间区域观察到逆转变奥氏体,如图4(b)中亮白色区域所示(由于奥氏体的高耐腐蚀性,该区域未被腐蚀),表明马氏体相向奥氏体相转变的起始温度介于 $430 \sim 530\text{ }^\circ\text{C}$ 之间。当时效温度进一步升高至 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 时,亮白色区域面积及数量显著增加,如图4(c)所示,表明逆转变奥氏体尺寸与数量随时效温度进一步增加。对比图4(b)和4(d)发现,在 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下,当时效时间由

3 h 增至 6 h, 逆转变奥氏体发生长大, 数量也随之增加。同时, 随着时效温度和时效时间的改变, 增材制造 M350 凝固组织特征依然保留在基体中, 且奥氏体

逆转变位置全部集中在枝晶间区域。根据图 3 的 XRD 谱图, 发现增材态样品中以 $(110)_\alpha$ 马氏体相为主, 仅在 $(200)_\gamma$ 处出现微弱峰, 说明样品中存在少量残

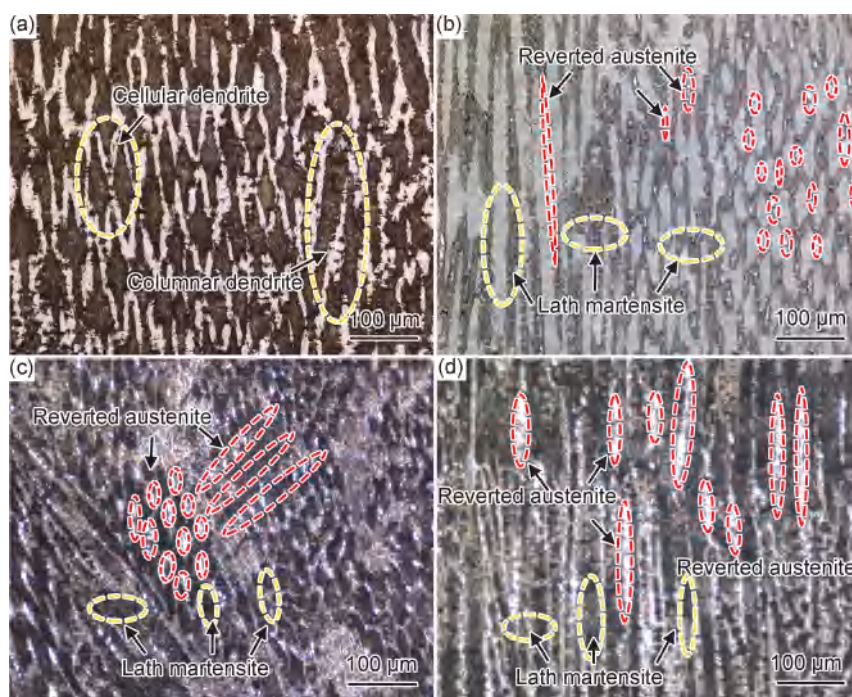


图 4 不同时效工艺下样品金相组织

(a) 430 °C, 3 h; (b) 530 °C, 3 h; (c) 580 °C, 3 h; (d) 530 °C, 6 h

Fig. 4 Metallographic microstructures of samples treated with different aging processes

(a) 430 °C, 3 h; (b) 530 °C, 3 h; (c) 580 °C, 3 h; (d) 530 °C, 6 h

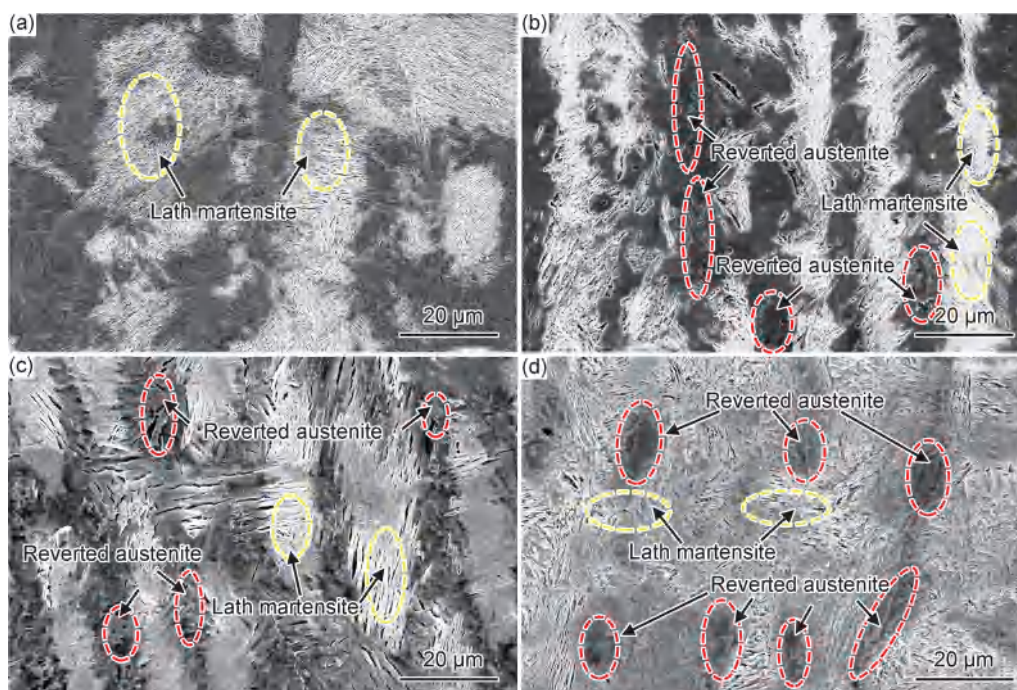


图 5 不同时效工艺下样品 SEM 图

(a) 430 °C, 3 h; (b) 530 °C, 3 h; (c) 580 °C, 3 h; (d) 530 °C, 6 h

Fig. 5 SEM images of samples treated with different aging processes

(a) 430 °C, 3 h; (b) 530 °C, 3 h; (c) 580 °C, 3 h; (d) 530 °C, 6 h

余奥氏体,这是增材过程非平衡凝固产生的。另外,随着时效温度和时效时间的增加,(111)_γ和(200)_γ两个奥氏体峰强逐渐增加,进一步证实奥氏体在基体中的含量增加。图5的SEM图给出更多逆转变奥氏体微观组织形貌,发现逆转变奥氏体位于枝晶间区域,与图4金相组织图结果一致,周围被精细板条马氏体包围,位于柱状树枝晶间的逆转变奥氏体呈现条带状,位于胞状树枝晶间的呈块状,平均宽度在5 μm左右。

为进一步解释奥氏体逆转变产生原因,对样品不同区域进行EDS点扫,如图6所示,其中点1为奥氏体区域,点2为马氏体区域。对比发现Ni,Mo,Ti三种元素在奥氏体区域富集,这些元素均为奥氏体化稳定元素^[37-38]。铁基合金中Ni,Mo,Ti等元素的平衡分配系数均<1,先凝固部分含溶质少,后凝固部分含溶质

多。在电弧增材制造M350过程中,液固界面(熔池尾部)前沿的液体中存在成分过冷(由溶质再分配所致),界面呈现树枝状,凝固组织为胞状树枝晶和柱状树枝晶(如图2,4所示),这会改变偏析形式。随着电弧向前推动,树枝状的界面快速向液相延伸,溶质沿着界面析出,在后凝固的枝晶间区域富集,产生元素微观偏析,导致树枝晶间区域产生奥氏体化倾向。当电弧增材制造M350样品在奥氏体相变起始温度A_s以上时效时,这些奥氏体稳定元素富集的树枝晶间区域发生马氏体相向奥氏体相逆转变,冷却至室温后,逆转变奥氏体相依然保留在基体中。为进一步观察元素偏析情况,对时效温度530℃保温6 h的M350样品进行EDS面扫,结果如图7所示,发现Mo和Ti两种元素在逆转变奥氏体区域富集,而Ni元素偏析不明显。

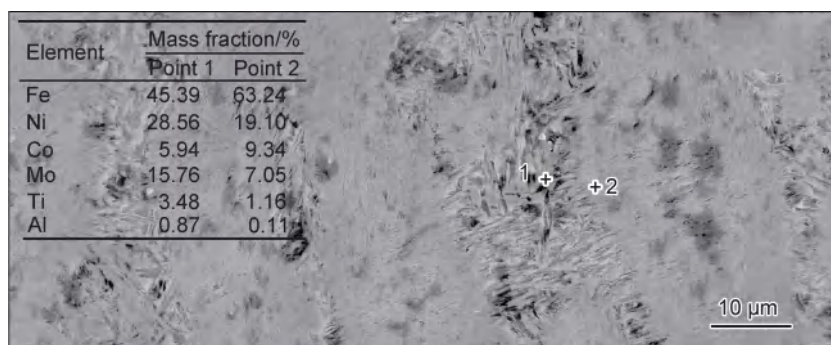


图6 时效温度530℃保温3 h的M350样品SEM图及点1,2的EDS分析

Fig. 6 SEM image and EDS analysis of point 1 and 2 for M350 sample at aging temperature of 530 °C and insulation for 3 h

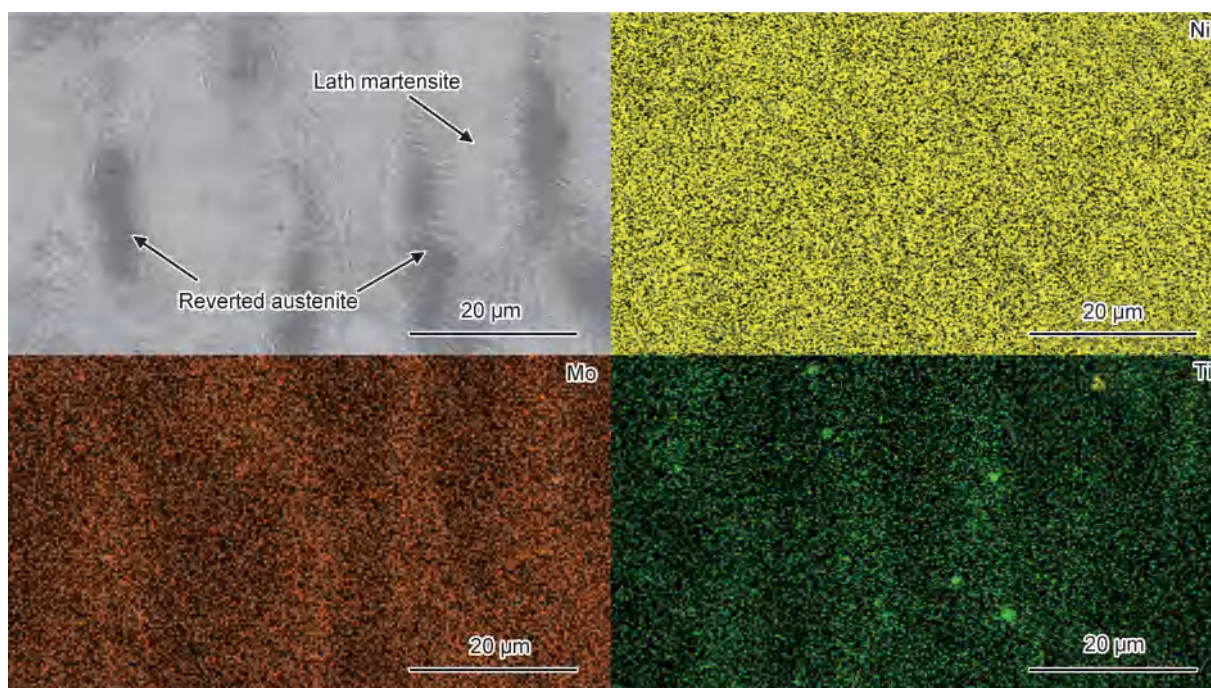


图7 时效温度530℃保温6 h的M350样品SEM图及EDS元素分布

Fig. 7 SEM image and EDS element distributions of M350 sample with aging temperature of 530 °C and insulation for 6 h

结合点扫与面扫结果,可得出由于电弧增材制造的非平衡凝固过程,导致Ni,Mo,Ti等奥氏体化稳定元素在后凝固的枝晶间区域偏析,当样品在奥氏体化温度时效时,后凝固的枝晶间区域发生马氏体相向奥氏体相逆转变,由于奥氏体化稳定元素的富集,导致该区域冷却至室温时依然保留奥氏体,未发生马氏体相变,这些逆转变奥氏体会对M350样品的力学性能产生较大影响。

2.2 力学性能

进行硬度测量以评估电弧增材制造 M350 钢的时效硬化响应,如图 8 所示。M350 钢在 430~580 °C 下时效至 3 h 的硬度演变如图 8(a) 所示,观察到沿直壁体高度方向的不均匀硬度分布,靠近基板底部硬度最高,顶部最低,与高度呈负相关。硬度随高度先增大后减小,至高度 15 mm 处趋于稳定,直到高度 50 mm 处(顶部)硬度开始下降(本工作主要研究 15~50 mm 硬度分布较均匀的中部区域)。主要是由于电弧增材制造 M350 钢过程中,在高度方向上熔池冷却条件以

及已沉积的 M350 材料所经历的热循环不同所致,此与 Xu 等^[5]观察一致。时效条件(包括时效温度和时效时间)对电弧增材制造 M350 钢的硬度具有显著影响^[39-41],与增材态相比,时效后硬度均增加。在相同的时效时间下,随着时效温度从 430 °C 增加到 530 °C,硬度也随之增加,时效温度增加至 580 °C 时,硬度降低。在一定时效温度下(530 °C),随着时效时间增加至 3 h,电弧增材制造 M350 钢的硬度由 410HV 升至 534HV,达到峰值硬度。然而,随着时效时间的进一步增加,硬度逐渐下降至 511HV,如图 8(b) 所示。硬度的最初增加是由于板条马氏体相中形成大量金属间纳米沉淀物,产生沉淀强化作用^[7,42]。然而,超过峰值时效时间后,Ni,Mo 和 Ti 元素富集的胞/柱状树枝晶间不稳定马氏体发生奥氏体逆转变以及金属间化合物析出粗化和分解,导致硬度下降^[7,39-40,42],这与在激光粉末床熔融制造的马氏体时效钢中发现的规律类似^[42-43]。表 3 为不同时效条件下 M350 的硬度。

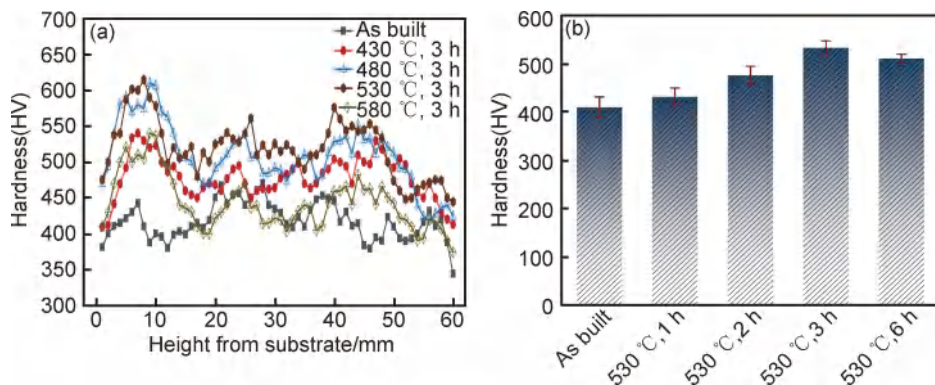


图 8 不同时效条件下 M350 样品硬度

(a)不同时效温度;(b)不同时效时间

Fig. 8 Hardness of M350 samples with different aging conditions

(a)different aging temperatures;(b)different aging time

表 3 不同时效条件下 M350 样品硬度

Table 3 Hardness of M350 samples with different aging conditions

As built	430 °C, 3 h	480 °C, 3 h	580 °C, 3 h	530 °C, 1 h	530 °C, 2 h	530 °C, 3 h	530 °C, 6 h
410±21	468±8	489±3	419±3	432±18	477±18	534±14	511±9

通过单轴拉伸实验分析不同时效条件下电弧增材制造 M350 钢的力学性能,如图 9 所示。图 9(a-1)为水平方向 M350 样品在不同时效温度下(保持时效 3 h)的工程应力-应变曲线。不同时效条件下 M350 的屈服强度(yield strength, YS)、抗拉强度(ultimate tensile strength, UTS)及断裂伸长率(elongation to failure, EL)如表 4 所示。与增材态相比,时效态试样具有更高的抗拉强度和屈服强度,同时断后伸长率相差不

大。此外,随着时效温度的增加,YS 和 UTS 呈现先增大后减小趋势,在 530 °C, 3 h 达到峰值 YS(1600 MPa)和 UTS(1658 MPa),这是由于在相同时效时间下,时效温度升高,马氏体中析出物数量增加,产生沉淀强化效果更加显著。当时效温度进一步升高至 580 °C, YS 降至 1326 MPa, UTS 降至 1403 MPa, 但 EL 由 13.0% 升至 18.2%,这是由于较高温度时效在 M350 钢中发生马氏体相向奥氏体相逆转变,基体中奥氏体

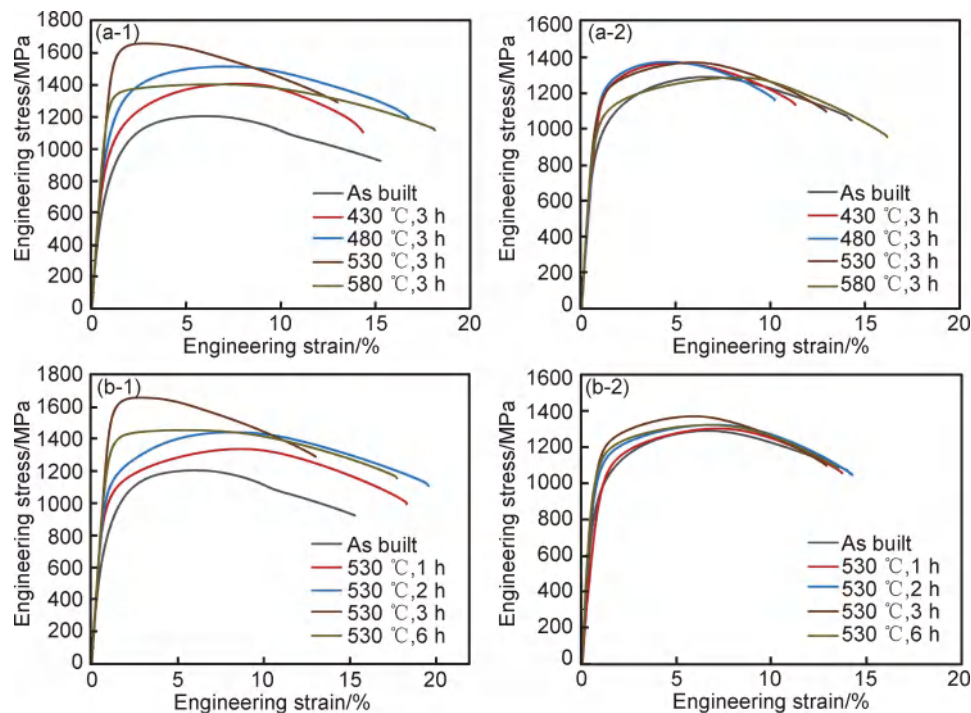


图9 M350样品水平方向(1)和垂直方向(2)的拉伸性能

(a)不同时效温度;(b)不同时效时间

Fig. 9 Horizontal(1) and vertical(2) direction tensile properties of M350 samples

(a)different aging temperatures;(b)different aging time

表4 不同时效条件下M350样品拉伸性能

Table 4 Tensile properties of M350 samples with different aging conditions

No.	Sampling direction	Aging condition	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%
1	Horizontal	As built	895	1205	15.2
2		430 °C, 3 h	1105	1410	14.4
3		480 °C, 3 h	1301	1510	16.8
4		530 °C, 1 h	1091	1338	18.3
5		530 °C, 2 h	1185	1442	19.6
6		530 °C, 3 h	1600	1658	13.0
7		530 °C, 6 h	1400	1455	17.7
8		580 °C, 3 h	1326	1403	18.2
9	Vertical	As built	976	1290	14.0
10		430 °C, 3 h	1208	1364	11.3
11		480 °C, 3 h	1208	1375	10.2
12		530 °C, 1 h	1000	1302	13.7
13		530 °C, 2 h	1093	1323	14.3
14		530 °C, 3 h	1240	1371	12.9
15		530 °C, 6 h	1144	1324	13.5
16		580 °C, 3 h	1077	1285	16.1

相(软相)含量增加,导致样品强度减小,断后伸长率增加。时效时间对M350样品的拉伸力学性能有类似影响,如图9(b-1)所示,随着时效时间增加,YS和UTS呈现先增大后减小趋势,在时效时间3 h处达到

峰值,这是由于马氏体中析出物数量随时效时间增加,对基体强化效应增加。当时效时间进一步延长至6 h,由于逆转变奥氏体数量增加以及析出物粗化,导致样品强度降低。

值得注意的是,在电弧增材制造M350样品中存在各向异性^[36,44]。由图9可知,水平方向样品与垂直方向样品相比具有更优异的力学性能,同时发现这种各向异性随着时效条件变化而改变,在峰值时效条件下各向异性差值达到最大,水平方向和垂直方向屈服强度的差值为360 MPa(增材态81 MPa)、抗拉强度的差值为287 MPa(增材态85 MPa),此与Suryawanshi等^[44]观察到的现象一致。

图10为电弧增材制造M350样品在增材态和不同时效条件下水平方向和垂直方向拉伸断口形貌。由图10(a-1),(a-2)所示,增材态M350样品断口由等轴状深韧窝和脊线组成,表明样品为微孔聚集型韧性断裂,同时在脊线周围观察到超细尺寸韧窝,说明样品内部受力不均匀,韧窝形成位置与速度不一致。这是由于凝固组织分布、成分分布以及相分布不均匀所致。同时,在图10(a-2)中观察到抛物线形状韧窝,表明样品局部区域受到剪切力作用。由图10(b-1),(b-2)可知,530 °C时效3 h样品依然保留了韧性断裂特征,但相比增材态样品,韧窝变浅,超细尺寸韧窝数量增

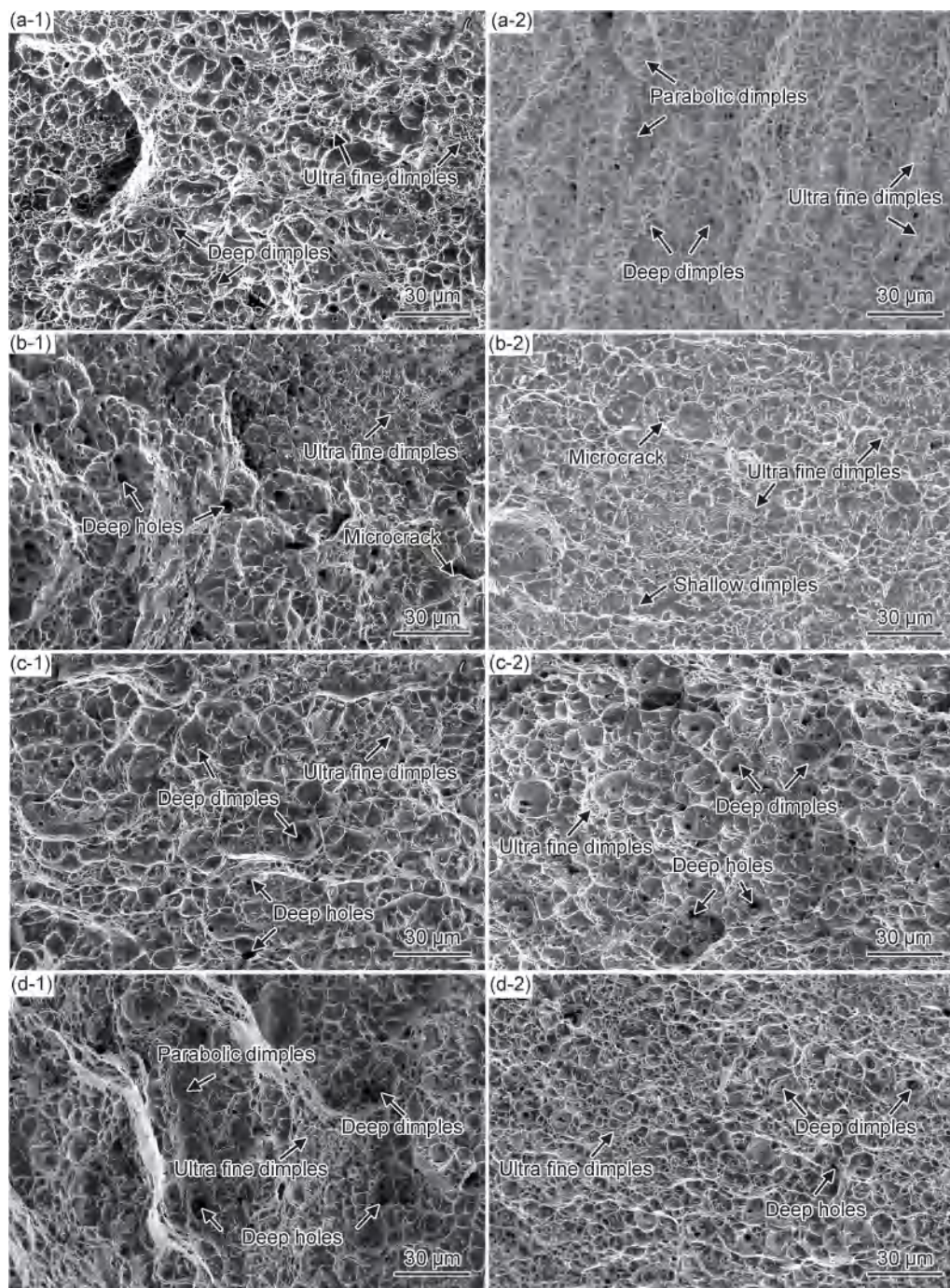


图 10 电弧增材制造 M350 样品水平方向(1)和垂直方向(2)拉伸断口形貌

(a)增材态;(b)530 °C,3 h;(c)530 °C,6 h;(d)580 °C,3 h

Fig. 10 Horizontal(1) and vertical(2) direction tensile fracture morphologies of M350 samples fabricated by WAAM

(a)as built;(b)530 °C,3 h;(c)530 °C,6 h;(d)580 °C,3 h

加,微裂纹等缺陷出现,表明时效强化处理后样品的塑性变差,这也导致EL由15.2%降至13.0%。对比图10(b-1),(b-2)和10(c-1),(c-2),发现随着时效时间的增加,断口韧窝变深,表明样品塑性提升(对应EL回升至17.7%),这是由于时效时间增加,M350样品中逆转变奥氏体含量增加,有利于提升其塑性。而对比图10(b-1),(b-2)和10(d-1),(d-2),发现随着时效温

度的升高,深韧窝数量增加,浅韧窝数量减少,这是由于时效温度升高,导致M350样品中逆转变奥氏体含量增加,有利于其塑性提升(对应EL回升至18.2%)。

3 结论

(1)电弧增材制造 M350 钢凝固组织由柱状树枝

晶和胞状树枝晶组成,在枝晶间区域发现Ni,Mo和Ti三种元素偏析,这是由于WAAM过程非平衡凝固所致;通过时效处理后,在Ni,Mo和Ti三种元素偏析的枝晶间区域发生马氏体相向奥氏体相逆转变,且随时效温度升高和时效时间延长,逆转变奥氏体尺寸与数量增加。

(2)随时效温度升高和时效时间延长,电弧增材制造M350样品显微硬度、YS和UTS呈现先增大后减小趋势,在530℃时效3h时达到峰值,分别为534HV,1600,1658MPa,同时断后伸长率保持在13.0%以上。

(3)增材态和时效处理后M350样品均表现出微孔聚集型韧性断裂模式,断口由韧窝、脊线以及沿脊线分布的超细尺寸韧窝组成,表明断口区域受力不均匀,这是由于凝固组织分布、成分分布以及相分布不均匀所致,随时效温度升高和时效时间延长,断口韧窝变深,塑性获得提升。

(4)电弧增材制造M350力学性能在水平方向和垂直方向存在各向异性,时效处理后各向异性增加,在峰值时效条件下各向异性差值达到最大,屈服强度差值为360MPa,极限抗拉强度差值为287MPa。

参考文献

- [1] FLOREEN S. The physical metallurgy of maraging steels [J]. Metallurgical Reviews, 1968, 13: 115-128.
- [2] CARSON C. Heat treating of maraging steels [M]. Geauga: ASM International Press, 2014.
- [3] XU X. Wire + arc additive manufacture of new and multiple materials [D]. Bedford: Cranfield University, 2018.
- [4] SAKAI P, LIMA M, FANTON L, et al. Comparison of mechanical and microstructural characteristics in maraging 300 steel welded by three different processes: laser, plasma and TIG [J]. Procedia Engineering, 2015, 114: 291-297.
- [5] XU X, GANGULY S, DING J, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of maraging steel produced by wire + arc additive manufacture process [J]. Materials Characterization, 2018, 143: 152-162.
- [6] ROHIT B, MUKTINUTALAPATI N. Austenite reversion in 18%Ni maraging steel and its weldments [J]. Materials Science and Technology, 2018, 34(3): 253-260.
- [7] GUO L, ZHANG L, ANDERSSON J, et al. Additive manufacturing of 18% nickel maraging steels: defect, structure and mechanical properties: a review [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2022, 120: 227-252.
- [8] VASUDEVAN V, KIM S, WAYMAN C. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 Wt Pct nickel maraging steels [J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21: 2655-2668.
- [9] WIŚNIEWSKI A, GARBARZ B, BURIAN W, et al. Composite space armours with the bainitic-austenitic and maraging steel layers [J]. Problemy Techniki Uzbrojenia, 2013, 42 (128): 33-41.
- [10] MARCISZ J, GARBARZ B, BURIAN W, et al. New generation maraging steel and high-carbon bainitic steel for armours [C]//26th International Symposium on Ballistics Conference. Miami: International Ballistic Society, 2011: 1595-1606.
- [11] GARBARZ B, MARCISZ J, ADAMCZYK M, et al. Ultrahigh-strength nanostructured steels for armours [J]. Problems of Mechatronics Armament Aviation Safety Engineering, 2011, 2(1): 25-36.
- [12] SUNDARAM V. Missile materials-current status and challenges [J]. Bulletin of Materials Science, 1996, 19(6): 1025-1029.
- [13] DIWAKAR V, ARUMUGHAM S, LAKSHMANAN T, et al. Fracture characteristics of a burst tested maraging steel rocket motor case [J]. Journal of Materials Science, 1985, 20: 1351-1356.
- [14] NARAYANA MURTY S, SUDARSANA RAO G, VENUGOPAL A, et al. Metallurgical analysis of defects in the weld joints of large-sized maraging steel rocket motor casing [J]. Metallography, Microstructure, and Analysis, 2014, 3: 433-447.
- [15] KOTTMAN M. Additive manufacturing of maraging 250 steels for the rejuvenation and repurposing of die casting tooling [D]. Cleveland: Case Western Reserve University, 2015.
- [16] TAN C, ZHOU K, KUANG M, et al. Microstructural characterization and properties of selective laser melted maraging steel with different build directions [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2018, 19(1): 746-758.
- [17] BODZIAK S, AL-RUBAIE K, VALENTINA L, et al. Precipitation in 300 grade maraging steel built by selective laser melting: aging at 510℃ for 2 h [J]. Materials Characterization, 2019, 151: 73-83.
- [18] TAKATA N, NISHIDA R, SUZUKI A, et al. Crystallographic features of microstructure in maraging steel fabricated by selective laser melting [J]. Metals, 2018, 8(6): 440.
- [19] JÄGLE E, SHENG Z, WU L, et al. Precipitation reactions in age-hardenable alloys during laser additive manufacturing [J]. JOM, 2016, 68(3): 943-949.
- [20] CASATI R, LEMKE J, TUISSI A, et al. Aging behaviour and mechanical performance of 18-Ni300 steel processed by selective laser melting [J]. Metals, 2016, 6(9): 218.
- [21] TAN C, ZHOU K, MA W, et al. Microstructural evolution, nanoprecipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted high-performance grade 300 maraging steel [J]. Materials and Design, 2017, 134: 23-34.
- [22] GORSSE S, HUTCHINSON C, GOUNÉ M, et al. Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2017, 18(1): 584-610.
- [23] KEMPEN K, YASA E, THUIS L. Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel [J]. Physics Procedia, 2011, 12: 255-263.
- [24] GUO W, GUO C, ZHU Q. Heat treatment behavior of the 18Ni-300 maraging steel additively manufactured by selective laser melting [J]. Materials Science Forum, 2019, 3: 2160-2166.

- [25] KÜRNSTEINER P, WILMS M, WEISHEIT A, et al. Massive nanoprecipitation in an Fe-19Ni- x Al maraging steel triggered by the intrinsic heat treatment during laser metal deposition[J]. *Acta Materialia*, 2017, 129: 52-60.
- [26] XU X, DING J, GANGULY S, et al. Oxide accumulation effects on wire + arc layer-by-layer additive manufacture process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 252: 739-750.
- [27] MARTINA F, MEHNEN J, WILLIAMS S, et al. Investigation of the benefits of plasma deposition for the additive layer manufacture of Ti-6Al-4V[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, 212: 1377-1386.
- [28] WILLIAMS S, MARTINA F, ADDISON A, et al. Wire + arc additive manufacturing[J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(7): 739-750.
- [29] YIN S, CHEN C, YAN X, et al. The influence of aging temperature and aging time on the mechanical and tribological properties of selective laser melted maraging 18Ni-300 steel[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 592-600.
- [30] MUTUA J, NAKATA S, ONDA T, et al. Optimization of selective laser melting parameters and influence of post heat treatment on microstructure and mechanical properties of maraging steel[J]. *Materials & Design*, 2017, 139: 486-497.
- [31] CONDE F, ESCOBAR J, OLIVEIRA J, et al. Effect of thermal cycling and aging stages on the microstructure and bending strength of a selective laser melted 300-grade maraging steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 758: 192-201.
- [32] CONDE F, ESCOBAR J, OLIVEIRA J, et al. Austenite reversion kinetics and stability during tempering of an additively manufactured maraging 300 steel[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 29: 100804.
- [33] LIU Z, ZHAO D, WANG P, et al. Additive manufacturing of metals: microstructure evolution and multistage control[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2022, 100: 224-236.
- [34] SHAMSAEI N, YADOLLAHI A, BIAN L, et al. An overview of direct laser deposition for additive manufacturing; part II: mechanical behavior, process parameter optimization and control[J]. *Additive Manufacturing*, 2015, 8: 12-35.
- [35] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. *Acta Materialia*, 2016, 117: 371-392.
- [36] DUAN M, BAI G, GUO S, et al. Dynamic tensile mechanical properties of 18Ni350 maraging steel fabricated by wire arc additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25: 5426-5442.
- [37] JONGHYUN J, GUN W, HYU J, et al. Mechanical properties of lamellar-structured 18Ni300 maraging steel manufactured *via* directed energy deposition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 892: 146031.
- [38] YAO Y, FAN L, DING R, et al. On the role of cellular microstructure in austenite reversion in selective laser melted maraging steel[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2024, 184: 180-194.
- [39] ZHOU F, WU R, XIE W, et al. Effect of aging treatment on microstructure and properties of additively manufactured maraging steel[J]. *Ironmak Steelmak*, 2020, 47: 980-985.
- [40] SONG J, TANG Q, FENG Q. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical behaviours of 18Ni-300 maraging steel manufactured by selective laser melting[J]. *Optics and Laser Technology*, 2019, 120: 105725.
- [41] YIN S, CHEN C, YAN X, et al. The influence of aging temperature and aging time on the mechanical and tribological properties of selective laser melted maraging 18Ni-300 steel[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 592-600.
- [42] MOONEY B, KOUROUSIS K, RAGHAVENDRA R. Plastic anisotropy of additively manufactured maraging steel: influence of the build orientation and heat treatments[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 25: 19-31.
- [43] MOONEY B, KOUROUSIS K, RAGHAVENDRA R, et al. Process phenomena influencing the tensile and anisotropic characteristics of additively manufactured maraging steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 745: 115-125.
- [44] SURYAWANSHI J, PRASHANTH K, RAMAMURTY U. Tensile, fracture, and fatigue crack growth properties of a 3D printed maraging steel through selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725: 355-364.

基金项目:江苏省自然科学基金(BK20232038);国家自然科学基金(52105367,52305380)

收稿日期:2024-03-20;修订日期:2024-12-17

通讯作者:彭勇(1984—),男,研究员,博士,研究方向为智能焊接与高效增材技术,联系地址:江苏省南京市玄武区孝陵卫200号南京理工大学致远楼710(210094),E-mail:ypeng@njust.edu.cn

(本文责编:王 晶)

引用格式:赵华宇,黄健康,向锐,等. 双丝电弧增材制造镍钛合金组织及性能研究[J]. 材料工程,2025,53(5):74-84.
ZHAO Huayu, HUANG Jiankang, XIANG Rui, et al. Microstructure and properties of nickel-titanium alloy manufactured by twin-wire arc additive manufacturing[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 74-84.

双丝电弧增材制造镍钛合金 组织及性能研究

Microstructure and properties of nickel-
titanium alloy manufactured by twin-
wire arc additive manufacturing

赵华宇^{1,2},黄健康^{1,2*},向锐^{1,2},赵天翔^{1,2},
徐建洲^{1,2},宋学平^{1,3},樊丁^{1,2}

(1 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点
实验室,兰州 730050;2 兰州理工大学 材料科学与工程学院,兰州
730050;3 兰州石化职业技术大学 机械工程学院,兰州 730060)

ZHAO Huayu^{1,2},HUANG Jiankang^{1,2*},XIANG Rui^{1,2},
ZHAO Tianxiang^{1,2},XU Jianzhou^{1,2},SONG Xueping^{1,3},FAN Ding^{1,2}
(1 State Key Laboratory for Advanced Processing and Recycling of Non-
Ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050,
China;2 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou
University of Technology, Lanzhou 730050, China;3 Mechanical
Engineering College, Lanzhou Petrochemical University of
Vocational Technology, Lanzhou 730060, China)

摘要:针对镍钛合金增材制造过程中微观结构和成分难以调控的问题,本研究采用双丝电弧增材制造技术,通过控制Ni丝和Ti丝的送丝速度,精确调节镍钛合金的原子比和相组成,从而获得性能优异的NiTi合金。结果表明,在纵向熔覆道中心区域,当Ni/Ti原子比为8:10时,沉积的NiTi合金主要由Ti₂Ni相组成,并伴有少量富Ti颗粒,显微硬度和抗压强度分别达到560HV和1600MPa;当Ni/Ti原子比为11:10时,NiTi相中夹杂有Ti₂Ni相,在循环压缩过程中出现1.6%的不可恢复应变;当Ni/Ti原子比为15:10时,NiTi相中形成团簇状Ni₃Ti相,纵向断裂应变接近40%,且循环压缩后仅出现1.2%的不可恢复应变,表现出良好的超弹性。此外,与纵向熔覆道中心区域相比,不同Ni/Ti原子比试样的横向搭接区域微观组织呈现明显的晶粒粗化和成分偏析现象,其抗压强度和塑性变形能力均显著降低。

关键词:双丝电弧增材制造;NiTi合金;组织与性能;超弹性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000039

中图分类号: TG444;TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0074-11

Abstract: In order to obtain NiTi alloy with excellent properties, dual-wire arc additive manufacturing technology is used to control the wire feed speed of Ni and Ti wires, and precisely adjust the atomic ratio and phase composition of Ni alloy. The results show that when the Ni/Ti atomic ratio is 8:10 in the center of the longitudinal cladding passage, the deposited NiTi alloy is mainly composed of Ti₂Ni phase accompanied by a small number of Ti-rich particles, and the microhardness and compressive strength reach 560HV and 1600 MPa, respectively. When the Ni/Ti atomic ratio is 11:10, the Ti₂Ni phase is included in the NiTi phase, and the irrecoverable strain of 1.6% appears in the cyclic compression process. When the atomic ratio of Ni/Ti is 15:10, the cluster Ni₃Ti phase is formed in the NiTi phase, the longitudinal fracture strain is close to 40%, and the irrecoverable strain is only 1.2% after cyclic compression, showing good superelasticity. In addition, compared with the central region of the longitudinal cladding passage,

the microstructures of the transverse lapping region of the samples with different Ni/Ti atomic ratios show obvious grain coarsening and component segregation, and the compressive strength and plastic deformation ability are significantly reduced.

Key words: twin-wire arc additive manufacturing; NiTi alloy; microstructure and property; superelasticity

NiTi 合金因其独特的形状记忆效应、超弹性、耐磨耐腐蚀性以及生物相容性等特点,广泛应用于航空航天、生物医药和智能传感等领域^[1-3]。然而,NiTi 合金较高的反应活性和复杂的热物理性能^[4],使得传统制造方法如锻造和铸造面临材料浪费、制备成本高以及微观组织不均匀等问题,限制了其在高性能结构件中的应用^[5-6]。增材制造技术的出现为制备复杂形状 NiTi 合金零部件提供了高效且灵活的解决方案,尤其是电弧增材制造以其高材料利用率和大尺寸构件制造能力受到越来越多的关注^[7-8]。

在 NiTi 合金的增材制造中,微观组织和相结构是决定材料力学性能的关键因素,而这些性能与合金的 Ni/Ti 原子比密切相关^[9-10]。因此,通过调控合金中的 Ni/Ti 原子比,可以有效优化 NiTi 合金构件的微观组织和综合性能^[11]。然而,传统单丝增材制造方法难以动态调整成分比例,限制了对材料性能的精确控制,并且效率低难以满足高质量的增材制造要求^[12]。相比之下,双送丝技术通过独立调控 Ni 丝和 Ti 丝的送丝速度,动态控制熔池中的 Ni/Ti 原子比,从而调节微观组织和相分布在不同区域实现功能梯度材料的设计,满足特定部件在不同服役条件下的性能需求^[13-14]。

田银宝等^[15]以双丝电弧增材制造技术制备了以 NiTi 相、Cr₂Ti 和 Ti₂Ni 相组成的薄壁部件,通过力学性能测试平均抗压强度达到 1970 MPa,可恢复应变为 5.5%,具有出色的超弹性。此外,Bulla 等^[16]以等离子弧为热源,采用双丝定向沉积方法制备了近等原子比 NiTi 合金,所制备的 NiTi 合金最大极限拉应力为 782.5 MPa,且所有试样在凝固过程中表现出优先取向。王军等^[17]以 TIG 电弧为热源,采用双送丝方式制备了单道多层 NiTi 合金墙体。Ni 含量的变化导致相变温度降低,从而使墙体的硬度从下到上逐渐增加。

宋德斌等^[18]通过电子束双送丝制备了单道多层 NiTi 合金薄壁墙体,抗压强度和伸长率分别达到 3.1 GPa 和 37%,形状记忆和超弹性恢复率分别为 89.87% 和 83.39%。上述研究表明,通过双送丝方式调控送丝速度制备不同原子比的 NiTi 合金,为优化 NiTi 合金增材制造构件的相组成和力学性能提供了新的途径。

本工作采用双丝电弧增材制造技术,通过调节 Ni 丝和 Ti 丝的送丝速度,精确控制 NiTi 合金的原子比,成功制备了不同相组成的 NiTi 合金沉积件。利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)等表征手段,对不同沉积件的微观结构进行分析。此外,通过硬度测试和压缩实验进一步评估了沉积件的力学性能,揭示了其在不同沉积条件下的组织演变与性能变化规律,为 NiTi 合金的增材制造工艺优化提供了理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验选择直径为 1.0 mm 的 ERNi-1 纯 Ni 焊丝和 TA2 纯 Ti 焊丝作为沉积材料,焊丝化学成分见表 1。采用钨极氩弧焊作为焊接热源,并通过同侧双送丝的方式制备 NiTi 合金多道多层构件。图 1 为 NiTi 合金双丝电弧增材制造实验系统,如图所示,实验系统主要包括直流(DC)焊接电源、交流(AC)焊接电源、送丝机以及步进电机控制的三维焊接实验平台,并采用纯度 99.999% 的氩气作为保护气体。沉积过程中,为了改变不同的 Ni/Ti 原子比,保持 Ti 丝送丝速度 V_2 不变,通过调控 Ni 丝的送丝速度 V_1 ,从而获得三种不同原子比的 NiTi 合金构件。此外,在 Ni 丝和 Ti 丝之间引入交流电,以提高焊丝的熔化速度,详细的工艺参数如表 2 所示。

表 1 填充丝的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of filling wire(mass fraction/%)

Material	Mg	Fe	Cu	Si	C	N	O	Ni	Ti
ERNi-1	0.01	0.015	0.005		0.093			Bal.	
TA2		0.25		0.01	0.10	0.03	0.15		Bal.

NiTi 合金三种不同原子比沉积过程中的熔滴过渡如图 2 所示,当 Ni/Ti 原子比为 8:10 的时候,Ni 丝和 Ti 丝的送丝速度分别是 70 cm/min 和 140 cm/min,两

种丝的熔滴相差较大。当 Ni/Ti 原子比为 11:10 时,Ni 丝和 Ti 丝的送丝速度分别是 93 cm/min 和 140 cm/min,随着 Ni 丝的送丝速度增加,其尖端的熔

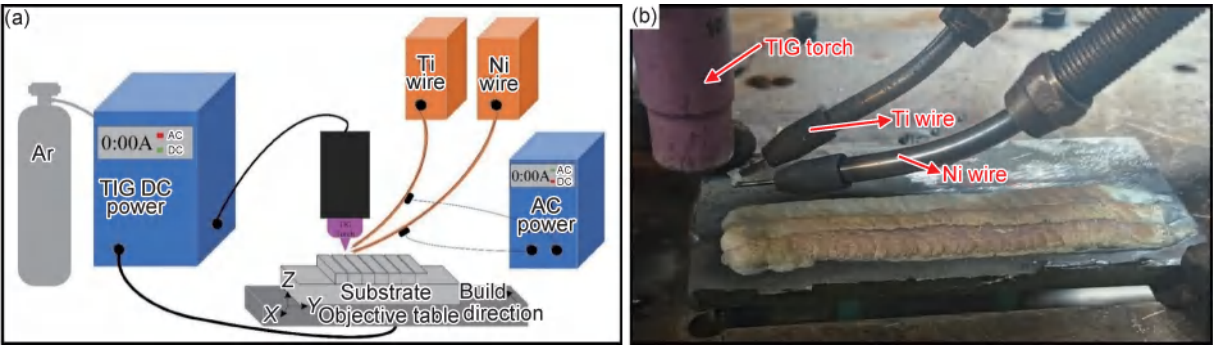


图1 NiTi合金双丝电弧增材制造实验系统
(a)增材设备示意图;(b)增材实物图

Fig. 1 Test system of twin-wire arc additive manufacturing for NiTi alloy
(a)schematic diagram of additive equipment;(b)image of additive material

表 2 增材工艺参数

Table 2 Additive process parameters

$V_1/(\text{cm}\cdot\text{min}^{-1})$	$V_2/(\text{cm}\cdot\text{min}^{-1})$	Ni/Ti atomic ratio	Alternating current/A	Direct current/A	Gas flow/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Speed of advance/ ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)
70	140	8:10	40	125	15	88
93	140	11:10	40	125	15	88
130	140	15:10	40	125	15	88

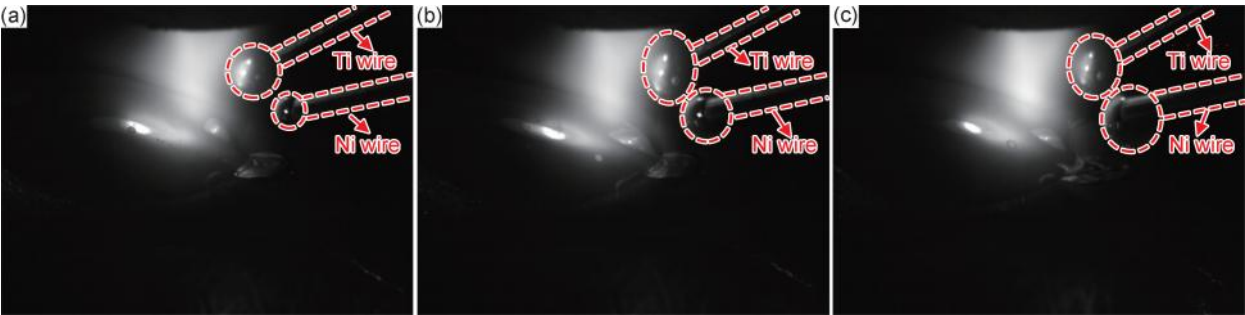


图2 不同Ni/Ti原子比沉积过程中熔滴过渡
(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10

Fig. 2 Droplet transition during deposition with different Ni/Ti atomic ratios
(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10

滴发生长大,如图2(b)所示。当Ni/Ti原子比为15:10时,Ni丝和Ti丝的送丝速度分别是130 cm/min和140 cm/min,此时,Ni丝和Ti丝尖端的熔滴尺寸接近。

1.2 实验方法

沉积后的测试样品采用电火花线切割进行取样,取样位置如图3所示。分别使用UTM5000 万能试验机 and WILSON VH1102 硬度仪测试NiTi合金的压缩性能和硬度。使用200[#]~5000[#]砂纸依次对需要进行微观组织及元素分析的样品进行打磨,随后在金相抛光机上使用1 μm的SiC抛光剂进行抛光。最后,使用体积比HNO₃:HF:H₂O=1:4:5的腐蚀溶液对试样腐蚀5~15 s。腐蚀后的样品通过FEG-450热场发射扫

描电子显微镜进行微观组织观察和能谱分析。使用HT7800透射电子显微镜对合金内部组织及晶体结构进行原子级别的观察。随后采用D8-ADVANCE X射线衍射仪分析样品的相组成,扫描角度为35°~90°,扫描速度为5 (°)/min。

2 结果与分析

NiTi合金试样的宏观形貌如图4所示。可以看出,试样表面与侧面未见明显的缺陷,层间熔合较好。在增材过程中由于高温加热,试样表面会与空气中的氧接触导致表面氧化,氧化膜的颜色呈现黄色。试样

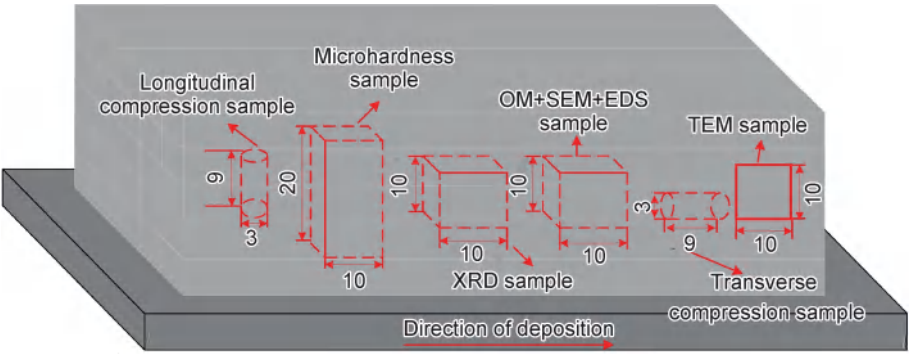


图 3 沉积墙体取样位置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of sampling locations of sedimentary walls



图 4 NiTi 合金沉积件宏观形貌图

(a)俯视图;(b)侧视图;(c)截面图

Fig. 4 Macroscopic morphologies of NiTi alloy deposited parts

(a)top view;(b)side view;(c)cross-section

内部层间界限明显且规整,具有高度规则性和一致性,如图4(c)所示。

2.1 微观组织及物相分析

三种不同原子比NiTi合金纵向熔覆道中心的金相光镜组织如图5所示,当Ni/Ti原子比为8:10时,由于Ti原子比例较高,合金的固液相线较为接近,导致晶粒

的生长受限,从而促使粗等轴晶的形成。随着Ni原子比例的不断增加,当原子比为11:10时出现等轴晶和柱状晶共存的状态,此时沉积层周围的散热变得更加均匀,促进了晶粒在各个方向上的均匀形核和生长。当Ni/Ti原子比增加到15:10时,晶粒成核和生长以温度梯度为主,晶粒主要沿热流方向生长从而形成柱状晶粒。

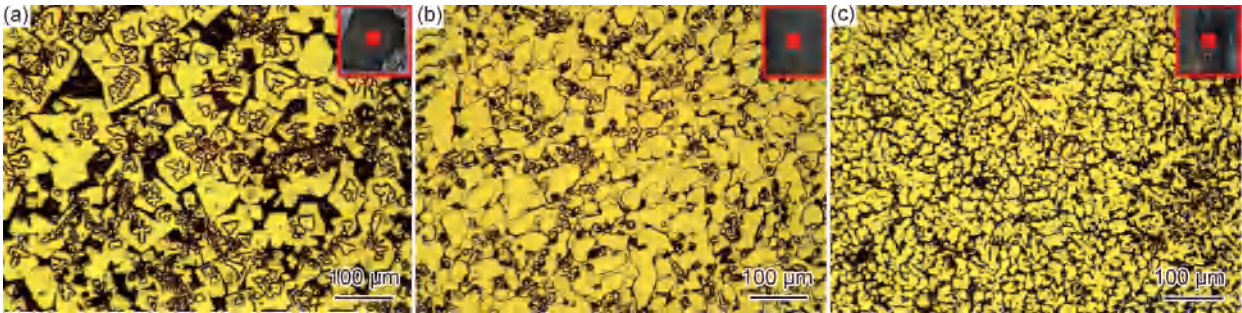


图 5 不同 Ni/Ti 原子比纵向熔覆道中心光镜下 OM 组织图片

(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10

Fig. 5 OM images of longitudinal cladding channel with different Ni/Ti atomic ratios under center light microscope

(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10

NiTi 合金原子比为 8:10 的纵向熔覆道中心 SEM 图像及 EDS 能谱分析如图 6 所示。其微观组织主要

表现为等轴晶和少量的树枝晶。点 1 和点 2 分别对应 NiTi 合金的基体组织及其表面附着白色颗粒。根

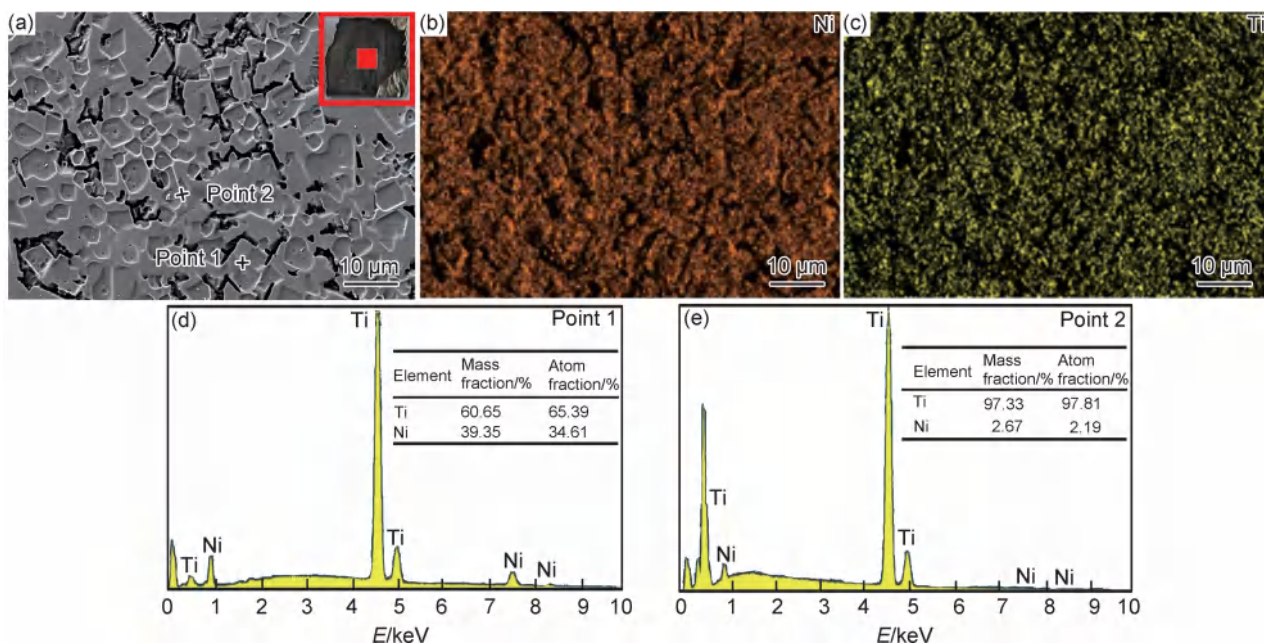


图6 NiTi合金原子比为8:10的纵向熔覆道中心SEM图像及EDS能谱分析

(a)8:10纵向熔覆道中心SEM图像及点扫位置;(b)Ni元素面分布;(c)Ti元素面分布;(d)点1 Ni/Ti能谱图;(e)点2 Ni/Ti能谱图

Fig. 6 SEM images and EDS analysis of longitudinal cladding channel center of NiTi alloy with atomic ratio of 8:10

(a)8:10 SEM image and point scanning position of the longitudinal cladding track center; (b)Ni element surface distribution; (c)Ti element surface distribution; (d)point 1 Ni/Ti spectrum; (e)point 2 Ni/Ti spectrum

据图7^[19]的Ni-Ti二元合金相图和点扫结果可知,这些浅灰色基体组织是Ti₂Ni相。此外,白色颗粒的Ti原子分数约为97.18%,这主要是由于Ti原子占比较大,沉积过程中形成了少量的 α -Ti。

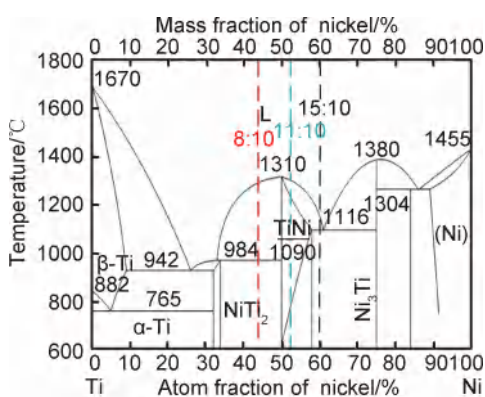


图7 Ni-Ti二元相图^[19]

Fig. 7 Ni-Ti binary phase diagram^[19]

NiTi合金原子比为11:10的纵向熔覆道中心SEM图像及EDS能谱分析如图8所示。可以看出,微观组织形貌为等轴晶和柱状晶共存的状态。通过EDS点分析可知,该区域主要存在大量的浅灰色相和分布在晶界处暗灰色的相。如点1和点2所示,浅灰色基体区域是NiTi相,点3对应的暗灰色区域是Ti₂Ni相。

Ni/Ti合金原子比为15:10的纵向熔覆道中心SEM图像及EDS能谱分析如图9所示,通过EDS点分析可知,点2对应浅灰色基体的是NiTi相,点1对应附着在浅灰色基体上形成团簇状带有孔隙的是Ni₃Ti相。随着Ni原子的不断增多使得合金中Ti的固溶度降低,导致Ni₃Ti相的形成并附着在NiTi的基体上。

电弧增材制造作为一种典型的非平衡态凝固过程,易导致微观组织的不均匀性特征。因此,进一步对不同Ni/Ti原子比合金横向搭接区域的金相组织进行了分析,如图10所示。研究表明,当Ni/Ti原子比为8:10时,横向搭接区域出现了明显的晶粒富集现象,与纵向熔覆道中心区域的组织特征存在显著差异。当Ni/Ti原子比提高至11:10时,在多次热循环作用下,横向搭接区域晶粒发生粗化。值得注意的是,当Ni/Ti原子比为15:10时,横向搭接区域的晶粒分布呈现出明显的非均匀性,主要原因是沉积过程中相邻熔覆道搭接区域形成了较大的热影响区,促进了晶粒的长大。此外,反复的加热与冷却过程导致了熔合不充分,进一步引发了成分偏析现象。

对三种不同原子比的NiTi合金横向搭接区域进行SEM微观组织表征和EDS能谱分析,结果如图11和表3所示。当Ni/Ti原子比为8:10时,合金主要由Ti₂Ni相构成,同时在基体表面观察到弥散分布的白色 α -Ti颗粒;当Ni/Ti原子比提高至11:10时,

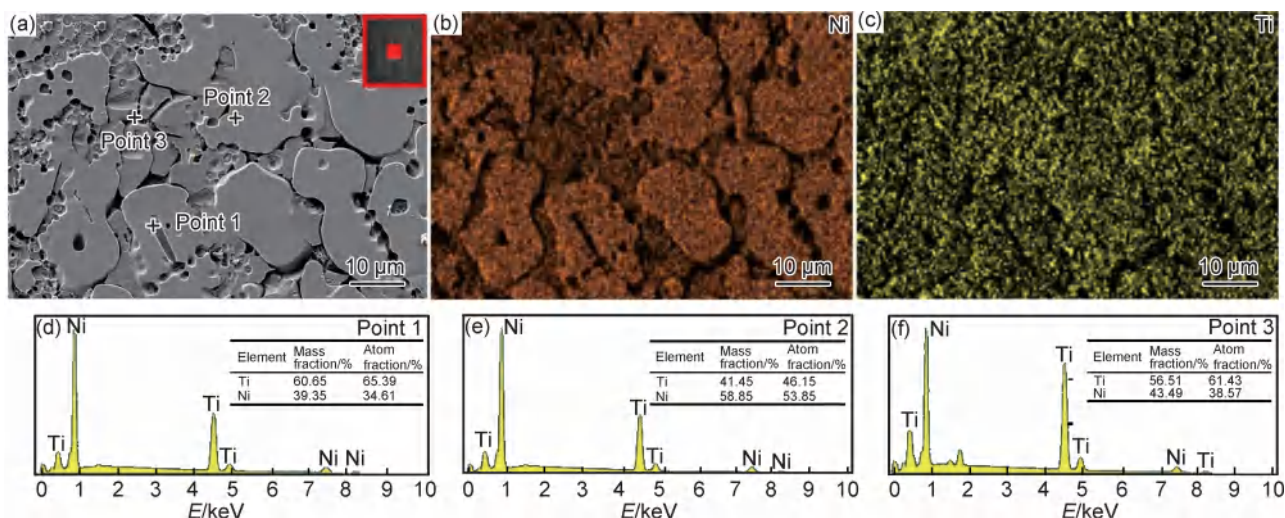


图8 NiTi合金原子比为11:10的纵向熔覆道中心SEM图像及EDS能谱分析

(a)11:10纵向熔覆道中心SEM图像及点扫位置;(b)Ni元素面分布;(c)Ti元素面分布;

(d)点1 Ni/Ti能谱图;(e)点2 Ni/Ti能谱图;(f)点3 Ni/Ti能谱图

Fig. 8 SEM images and EDS analysis of longitudinal cladding channel center of NiTi alloy with atomic ratio of 11:10

(a)SEM image and point scanning position of 11:10 longitudinal cladding track center;(b)Ni element surface distribution;

(c)Ti element surface distribution;(d)Ni/Ti spectrum of point 1;(e)Ni/Ti spectrum of point 2;(f)Ni/Ti spectrum of point 3

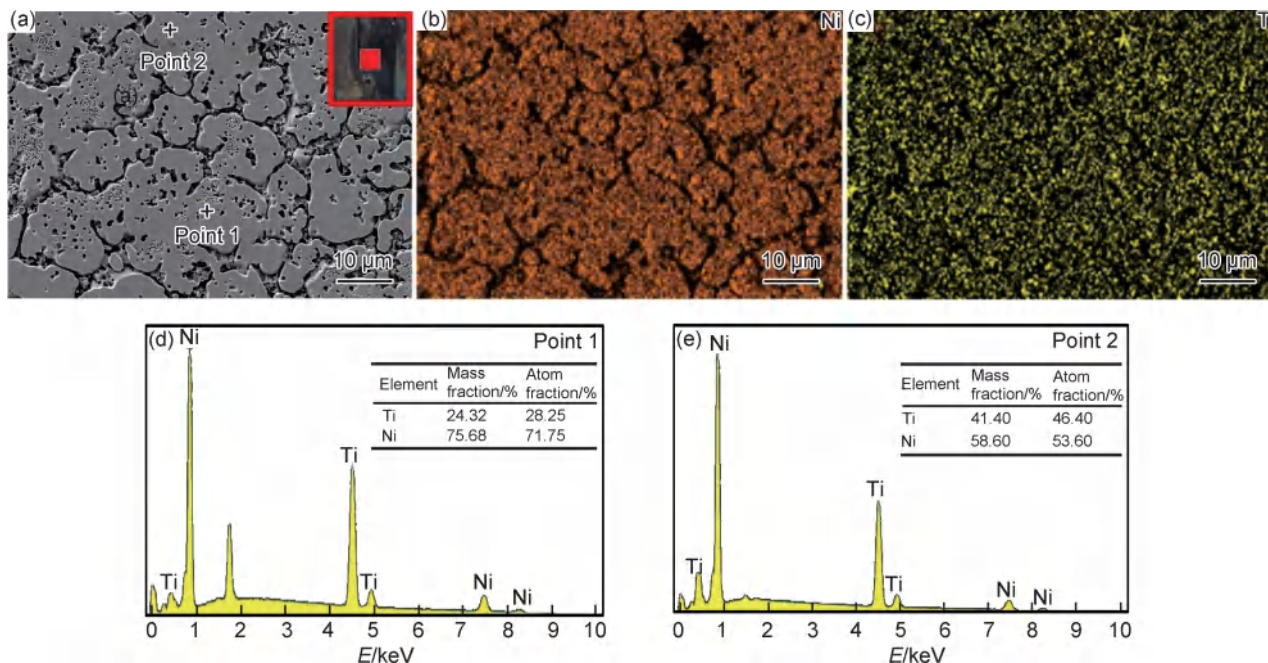


图9 NiTi合金原子比为15:10的纵向熔覆道中心SEM图像及EDS能谱分析

(a)15:10纵向熔覆道中心SEM图像及点扫位置;(b)Ni元素面分布;(c)Ti元素面分布;(d)点1 Ni/Ti能谱图;(e)点2 Ni/Ti能谱图

Fig. 9 SEM images and EDS analysis of longitudinal cladding channel center of NiTi alloy with atomic ratio of 15:10

(a)SEM image and point scanning position of 15:10 longitudinal cladding track center;(b)Ni element surface distribution;

(c)Ti element surface distribution;(d)Ni/Ti spectrum of point 1;(e)Ni/Ti spectrum of point 2

合金相组成转变为以NiTi相为主,并伴有少量 Ti_2Ni 相;进一步增加Ni/Ti原子比至15:10时,合金仍以NiTi相为主,但开始出现少量 Ni_3Ti 相的局部聚集现象。

为进一步确定不同原子比NiTi合金的组织及相组成,不同Ni/Ti原子比的TEM能谱分析如图12所

示。当Ni/Ti原子比为8:10时,该区域以 Ti_2Ni 相和富集的 $\alpha-Ti$ 为主,并且Ti元素存在较大的富集区域。当Ni/Ti原子比为11:10时,Ti元素的富集区域下降,说明该区域可能存在更多的NiTi相。当Ni/Ti原子比为15:10时,随着Ni原子比例的增大,Ti元素富集区域消失,这些区域可能是 Ni_3Ti 相,同时出现一些Ni

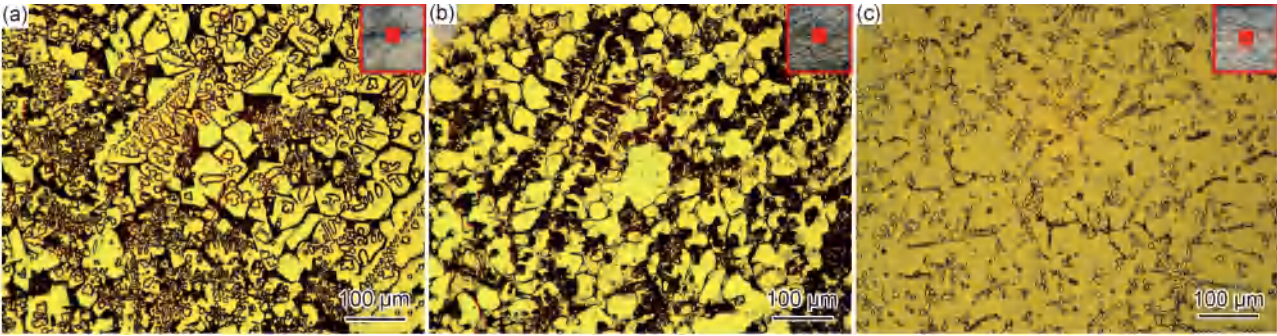


图 10 不同 Ni/Ti 原子比横向搭接区域光镜下 OM 组织图片
(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10
Fig. 10 OM images of transverse lapped regions with different Ni/Ti atomic ratios
(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10

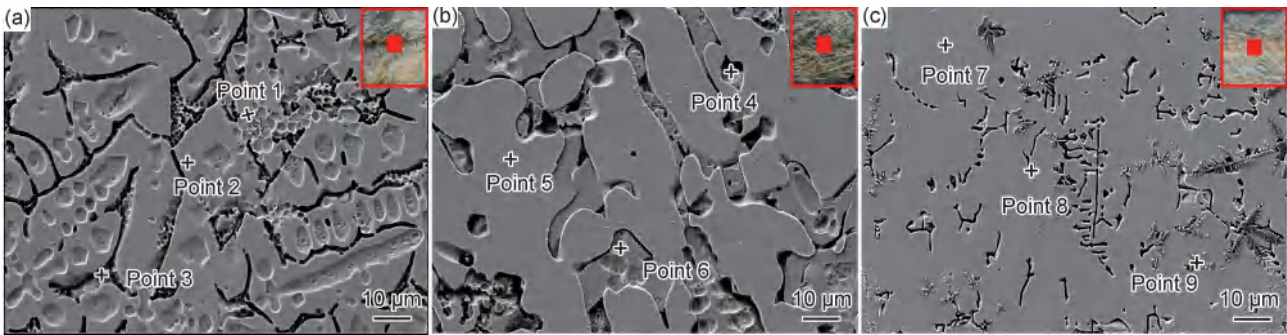


图 11 不同原子比 Ni/Ti 合金横向搭接区域的 SEM 图像
(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10
Fig. 11 SEM images of the transverse lap region of NiTi alloys with different atomic ratios
(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10

表 3 不同原子比 Ni/Ti 合金横向搭接区域元素比例

Table 3 Ni/Ti alloys with different atomic ratios of elements in the transverse lapping region

Point	Mass fraction/%		Atom fraction/%	
	Ti	Ni	Ti	Ni
1	90.10	9.90	91.78	8.22
2	59.05	40.95	63.86	36.14
3	57.11	42.89	62.01	37.99
4	57.48	42.52	62.36	37.64
5	41.50	58.50	46.51	53.49
6	42.80	57.20	47.90	52.10
7	36.68	63.32	41.52	58.48
8	36.16	63.84	40.98	59.02
9	22.65	77.35	27.54	72.46

元素富集区域,这与 SEM 与 EDS 能谱分析观察到的结果相一致。

通过 XRD 可以明确不同原子比 NiTi 合金的物相组成,图 13 为不同原子比 NiTi 合金的 XRD 图谱。当 Ni/Ti 原子比为 8:10 时,观察到 Ti_2Ni 相以及未熔化的 Ti 原子,与 EDS 结果相一致。当 Ni/Ti 原子比为 11:10 的时候,以 NiTi 相为主,并存在少量的 Ti_2Ni 相。当

Ni/Ti 原子比为 15:10 的时候,Ni 原子的比例远大于 Ti 原子,NiTi 相成为主要存在的相,并伴随少量 Ni 的 Ni_3Ti 相。

2.2 力学性能

通过显微硬度测试对 NiTi 合金的力学性能变化进行分析,不同 Ni/Ti 原子比沉积件的显微硬度测试结果如图 14 所示。可以看出,随着 Ni 原子比的增加,硬度值先降低后升高。当 Ni/Ti 原子比为 8:10 时,显微硬度值达到最大,为 580HV;当原子比为 11:10 时,显微硬度值降至 492HV;而当 Ni/Ti 原子比为 15:10 时,显微硬度值为 561HV。

不同原子比下的纵向静态压缩应力-应变曲线如图 15 所示,当 Ni/Ti 原子比为 8:10 时,试样的抗压强度最大,达到了 1600 MPa。当 Ni/Ti 原子比为 11:10 和 15:10 时,两种试样的抗压强度较为接近,约为 1100 MPa,但 15:10 原子比试样的塑性较好,压缩后呈圆饼状,断裂应变达到了 40%,这可能是由于较高 Ni 含量促进了位错运动能力的提升,而其余两种比例试样在较小应变下出现断裂。

图 16 为不同原子比下 NiTi 合金的横向静态压缩

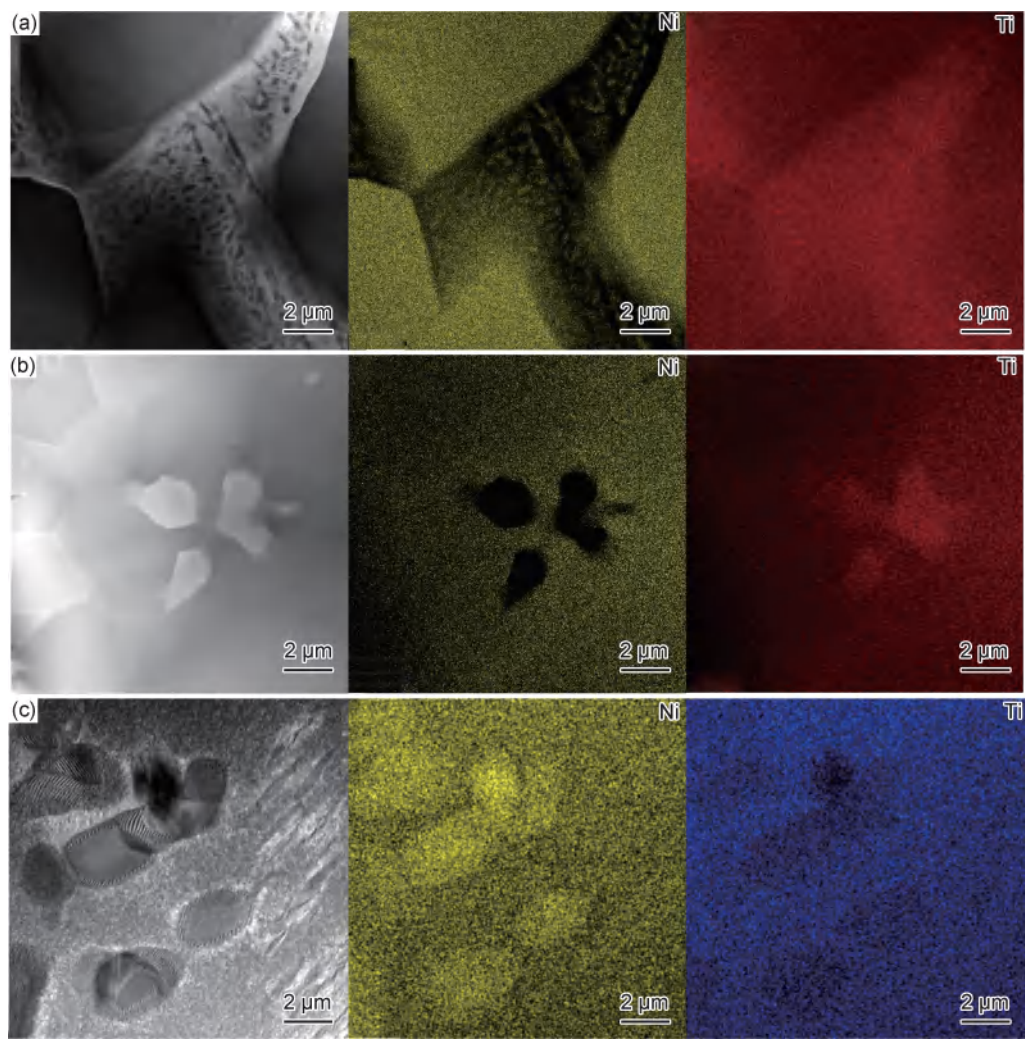


图 12 不同原子比NiTi合金 TEM能谱分析
(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10

Fig. 12 TEM spectra analysis of NiTi alloy with different atomic ratios
(a)8:10;(b)11:10;(c)15:10

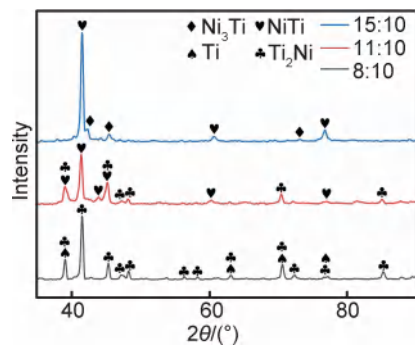


图 13 不同原子比NiTi合金 XRD谱图
Fig. 13 XRD spectra of NiTi alloys with different atomic ratios

应力-应变曲线。当Ni/Ti原子比为8:10时,试样的抗压强度达到1300 MPa。随着Ni/Ti原子比增至11:10和15:10,试样的抗压强度下降至约1000 MPa。然而,在Ni/Ti原子比为15:10时,断裂应变提升至12%。与纵向压缩性能相比,不同原子比的NiTi合

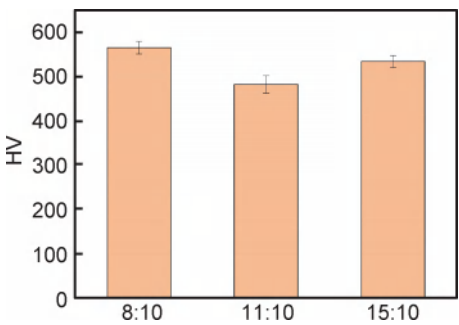


图 14 不同原子比NiTi合金显微硬度测试
Fig. 14 Microhardness test of NiTi alloy with different atomic ratios

金在横向压缩性能上呈现相似的变化趋势,但抗压强度和塑性变形均有所下降。这主要归因于横向搭接区域存在组织不均匀性、晶粒长大以及成分偏析等现象,降低了NiTi合金的承载能力和变形均匀性。

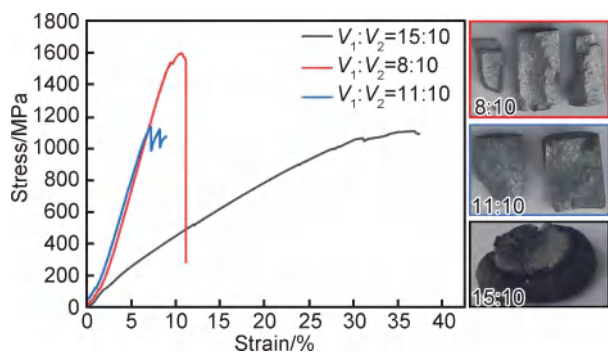


图15 不同原子比NiTi合金纵向
压缩应力-应变曲线

Fig. 15 Longitudinal compressive stress-strain curves of NiTi alloys with different atomic ratios

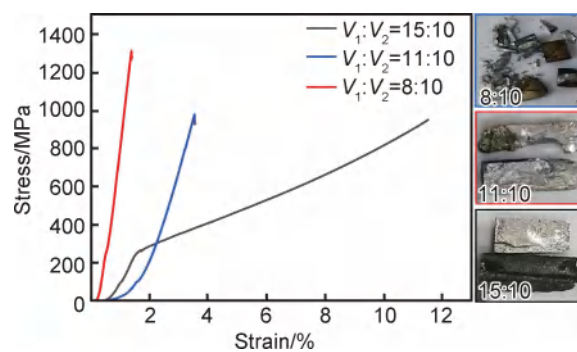


图16 不同原子比NiTi合金横向
压缩应力-应变曲线

Fig. 16 Transverse compressive stress-strain curves of NiTi alloys with different atomic ratios

为了探究不同原子比NiTi合金试样的超弹性,对纵向试样开展循环压缩实验,如图17所示。从TEM分析原子比为8:10的情况下可知,试样中存在较大的Ti富集区域,而该区域表现为脆硬性,因此只选用11:10和15:10两个参数进行超弹性测试。通过对11:10和15:10原子比的NiTi合金进行10个周期的循环压缩,可以看出,两种试样的应变都达到了10%,最大应力分别为1100 MPa和1300 MPa。Ni/Ti原子比为11:10

的试样在第一次循环压缩卸载过程中存在1.6%的不可恢复应变,而15:10原子比的试样在第一次循环压缩卸载过程存在1.2%的不可恢复应变。两种不同原子比压缩前的试样高度如图中 a_1 和 b_1 所示,压缩前的试样高度为9 mm,进行循环压缩后由于不可恢复形变的存在,原子比为11:10的试样高度变为8.85 mm,如图 b_1 所示,原子比为15:10试样的高度变为8.89 mm,如图 b_2 所示,相比之下15:10的试样具有较好的超弹性。

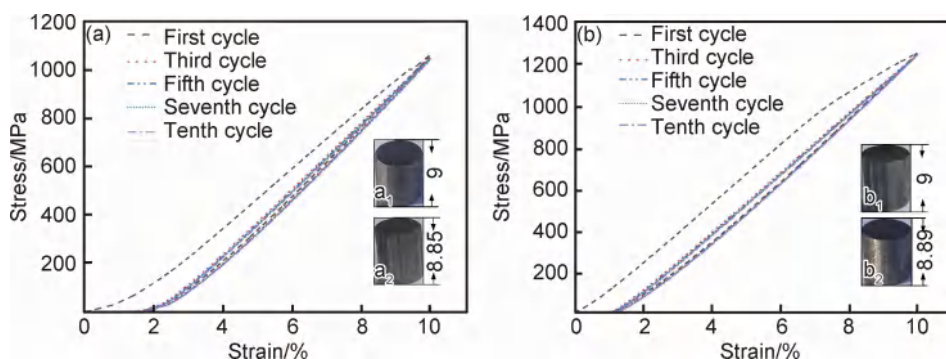


图17 不同原子比NiTi合金纵向循环压缩应力-应变曲线

(a)11:10循环压缩曲线(a_1 - a_2 试样压缩前后照片);(b)15:10循环压缩曲线(b_1 - b_2 试样压缩前后照片)

Fig. 17 Longitudinal cyclic compression stress-strain curves of NiTi alloys with different atomic ratios

(a)11:10 cyclic compression curve(a_1 - a_2 photos of samples before and after compression);

(b)15:10 cyclic compression curve(b_1 - b_2 photos of samples before and after compression)

3 讨论与分析

根据Ni-Ti二元合金相图可知,在制备NiTi合金的过程中Ni含量的变化决定着相的形成。通过控制Ni丝和Ti丝的送丝速度实现不同原子比NiTi合金增材件的制备。

NiTi合金不同原子比的相变过程如图18所示。当Ni/Ti原子比为8:10时,Ti原子比较高,NiTi合金的凝固开始于初始液态 $L(Ni+Ti-rich) \rightarrow TiNi+L$

(Ti-rich)的反应^[20]。但由于熔池中Ti含量较高,在TiNi枝晶周围形成 α -Ti。此外,富Ti液相经历 $L(Ti-rich)+TiNi \rightarrow Ti_2Ni$ 包晶反应,在TiNi枝晶周围形成 Ti_2Ni 相^[21]。当Ni/Ti原子比为11:10时,液态熔融金属合金的冷却和凝固过程经历了以下转变: $L(Ni+Ti) \rightarrow L(Ti-rich)+NiTi \rightarrow Ti_2Ni+NiTi$ 。此时合金中主要以NiTi相为主,由于NiTi相在Ti中的溶解度几乎为零,因此不可避免地会导致析出少量 Ti_2Ni 相^[22]。当Ni/Ti原子比为15:10时,液态金属冷却和凝固经历

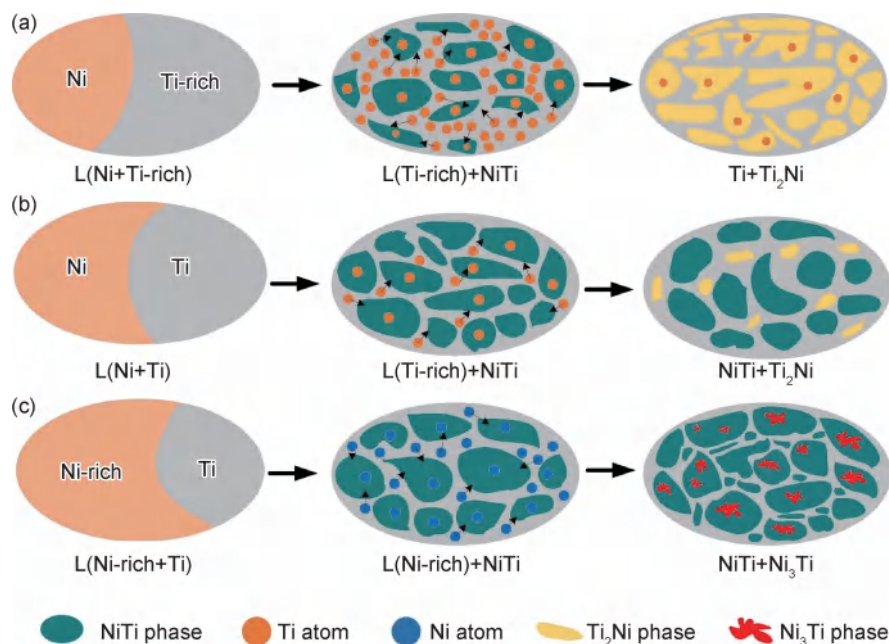


图 18 不同原子比相变过程示意图

(a) 8:10; (b) 11:10; (c) 15:10

Fig. 18 Schematic diagrams of phase transition process with different atomic ratios

(a) 8:10; (b) 11:10; (c) 15:10

了以下转变： $L(\text{Ni-rich}+\text{Ti}) \rightarrow L(\text{Ni-rich}) + \text{NiTi} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti} + \text{NiTi}$ ，由于 Ni 的含量较高析出了少量的 Ni_3Ti 是不可避免的。

据报道，NiTi 合金的力学性能变化主要受到 Ni/Ti 原子比引起的相组成变化以及相应微观结构特征的影响^[23]。当 Ni/Ti 原子比为 8:10 时，合金中以 Ti_2Ni 相为主，试样的硬度和抗压强度达到最大值。这是因为 Ti_2Ni 相的形成增加了合金的晶格硬度，使得合金在外力作用下不易发生形变，但同时也降低了其韧性^[24]。一般而言，Ni 原子的比例增加能够抑制马氏体相的形成，改善合金的韧性和塑性^[25]。当 Ni/Ti 原子比达到 11:10 时， Ti_2Ni 相逐渐转变为 NiTi 相。试样的脆硬性显著降低，合金的韧性和延展性有所提高^[26]。当 Ni/Ti 原子比为 15:10 时， Ni_3Ti 相的生成导致 Ti_2Ni 消失，使 NiTi 合金的硬度再次上升，并增强了其在变形过程中恢复原始形态的能力，从而展现出更加优异的超弹性。

4 结论

(1) 采用双丝电弧增材制造的方法，通过控制 Ni 丝和 Ti 丝的送丝速度制备了 Ni/Ti 原子比例为 8:10、11:10、15:10 三种不同原子比的 NiTi 合金沉积件，成功实现了合金内部微观结构和相组成的调控。

(2) 在纵向熔覆道中心区域，当 Ni/Ti 原子比为

8:10 时，沉积层主要以 Ti_2Ni 相为主，并伴随少量未熔化的 $\alpha\text{-Ti}$ ；当 Ni/Ti 原子比达到 11:10 时，沉积层以 NiTi 相为主，并带有少量的 Ti_2Ni 相；当 Ni/Ti 原子比为 15:10 时， Ti_2Ni 相逐渐被稀释，形成大量的 NiTi 相和少量的 Ni_3Ti 相。

(3) 在力学性能方面，Ni/Ti 原子比为 8:10 的试样具有最高的硬度和抗压强度，分别为 560HV 和 1600 MPa。循环压缩后，Ni/Ti 原子比为 15:10 的试样仅有 1.2% 的不可恢复应变，具有较好的超弹性。

(4) 与纵向熔覆道中心区域相比，不同 Ni/Ti 原子比试样横向搭接区域的微观组织呈现明显的晶粒粗化和成分偏析现象，其抗压强度和塑性变形能力均显著降低。

参考文献

- [1] LU H Z, LIU L H, LUO X, et al. Formation mechanism of heterogeneous microstructures and shape memory effect in NiTi shape memory alloy fabricated via laser powder bed fusion[J]. Materials & Design, 2023, 232: 112107.
- [2] 司冠琛, 向政, 杨琴, 等. 单胞构型和微观缺陷对 SLM 制备 NiTi 合金高刚度点阵结构疲劳性能的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(21): 230-240.
- SI G C, XIANG Z, YANG Q, et al. Effects of cell configuration and micro defects on fatigue properties of NiTi alloy lattice structure having with rigidity prepared by SLM[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(21): 230-240.
- [3] SAGHAIAN S E, NEMATOLLAHI M, TOKER G, et al. Ef-

- fect of hatch spacing and laser power on microstructure, texture, and thermomechanical properties of laser powder bed fusion (L-PBF) additively manufactured NiTi[J]. *Optics & Laser Technology*, 2022, 149: 107680.
- [4] WEINERT K, PETZOLDT V. Machining of NiTi based shape memory alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 378(1/2): 180-184.
- [5] 杨超, 廖雨欣, 卢海洲, 等. NiTi形状记忆合金的功能特性及其应用发展[J]. *材料工程*, 2024, 52(2): 60-77.
YANG C, LIAO Y X, LU H Z, et al. Functional properties of NiTi shape memory alloys and their application development [J] *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(2): 60-77.
- [6] CHEN W L, YANG Q, HUANG S K, et al. Laser power modulated microstructure evolution, phase transformation and mechanical properties in NiTi fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 157959.
- [7] 颜军培, 路学成, 张志强, 等. 2024铝合金CMT+P电弧增材制造组织与耐腐蚀性能[J]. *材料工程*, 2025, 53(3): 105-116.
YAN J P, LU X C, ZHANG Z Q, et al. Microstructure and corrosion resistance of 2024 aluminum alloy CMT+P wire arc additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2025, 53(3): 105-116.
- [8] 郑元翹, 韩启飞, 陈斌凌, 等. 镁合金倾斜薄壁电弧熔丝增材制造工艺与力学性能研究[J]. *材料工程*, 2024, 52(7): 57-70.
ZHENG Y X, HAN Q F, CHEN B L, et al. Deposition process and mechanical properties of magnesium alloy inclined thin-walls fabricated by wire-arc additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(7): 57-70.
- [9] SONG X Y, LI Y, LI S S. Effect of Ni/Ti ratio on the microstructure and mechanical properties of Mo-doped NiTiAl intermetallics[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2010, 24(15/16): 2694-2699.
- [10] ZHU J N, ZHU W J, BORISOV E, et al. Effect of heat treatment on microstructure and functional properties of additively manufactured NiTi shape memory alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 967: 171740.
- [11] ELSHAER R N, IBRAHIM K M. Study of microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of as-cast Ni-Ti and Ti-6Al-4V alloys[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, 32(17): 7831-7845.
- [12] 占彬, 冯日海, 何杰, 等. 碳钢双丝与单丝等离子弧增材制造成形及组织特征分析[J]. *焊接学报*, 2019, 40(6): 77-81.
ZHAN B, FENG R H, HE J, et al. Research on fabrication and microstructure between carbon steel double wire and single wire plasma arc additive manufacturing [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2019, 40(6): 77-81.
- [13] HAN J, LU L Z, XIN Y, et al. Microstructure and mechanical properties of a novel functionally graded material from Ti6Al4V to Inconel 625 fabricated by dual wire+arc additive manufacturing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163981.
- [14] HUANG J K, LIU G Y, YU X Q, et al. Characterization of NiTi alloy graded materials using double wire alternating current cross arc additive manufacturing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 910: 164912.
- [15] TIAN Y B, CHEN X Y, CAI Y C, et al. Microstructure and properties of a Ni-Ti-Cr-Mo-Nb alloy fabricated *in situ* by dual-wire arc additive manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 853: 143740.
- [16] BULLA A, WU K L, SHEN C. Influence of local thermal cycle on the lattice and microstructure evolution of twin-wire directed energy deposition-arc fabricated equiatomic NiTi alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 862: 144462.
- [17] WANG J, PAN Z X, YANG G S, et al. Location dependence of microstructure, phase transformation temperature and mechanical properties on Ni-rich NiTi alloy fabricated by wire arc additive manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 749: 218-222.
- [18] SONG D B, WANG T, WEI L F, et al. Microstructure evolution and functional response of NiTi shape memory alloy manufactured by dual-wire electron beam freeform fabrication[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2024, 119: 842-855.
- [19] PATEL S K, DUBEY P, ROSHAN R, et al. Elastic and transformation behaviour of equiatomic NiTi shape memory alloys fabricated at different sintering temperatures [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 37: 107203.
- [20] LU B W, CUI X F, LIU E B, et al. Influence of microstructure on phase transformation behavior and mechanical properties of plasma arc deposited shape memory alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 736: 130-136.
- [21] XU X J, LIN X, YANG M C, et al. Microstructure evolution in laser solid forming of Ti-50 wt% Ni alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 782-787.
- [22] SONG X P, HUANG J K, YU X Q, et al. Microstructure transformation and mechanical behavior in NiTi alloys fabricated by dissimilar double wires arc additive manufacturing [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 33: 9603-9613.
- [23] PU Z, DU D, WANG K M, et al. Study on the NiTi shape memory alloys *in-situ* synthesized by dual-wire-feed electron beam additive manufacturing [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 56: 102886.
- [24] SCHEITLER C, HENTSCHEL O, KREBS T, et al. Laser metal deposition of NiTi shape memory alloy on Ti sheet metal: influence of preheating on dissimilar build-up [J]. *Journal of Laser Applications*, 2017, 29(2): 022309.
- [25] LI K, MA R J, ZHAN J B, et al. Insight into the cracking mechanism of super-elastic NiTi alloy fabricated by laser powder bed fusion [J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2024, 19(1): e2368654.
- [26] GAO S M, BODUNDE O P, QIN M, et al. Microstructure and phase transformation of nickel-titanium shape memory alloy fabricated by directed energy deposition with *in-situ* heat treatment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 898: 162896.
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(52175324);甘肃省科技重大专项(22ZD6GA008)
- 收稿日期:**2025-01-15; **修订日期:**2025-02-16
- 通讯作者:**黄健康(1981—),男,教授,博士,主要从事电弧增材制造、异种金属连接、焊接过程监测与控制等方面的研究,联系地址:甘肃省兰州市七里河区西湖街道兰工坪路287号兰州理工大学材料科学与工程学院(730050),E-mail:sr2810@163.com

(本文责编:齐书涵)

引用格式:袁靖宇,孟祥晨,陈佳霖,等. 高强铝合金连续送丝搅拌摩擦增材再制造技术[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 85-92.
YUAN Jingyu, MENG Xiangchen, CHEN Jialin, et al. Wire-friction stir additive remanufacturing of high strength aluminum alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 85-92.

高强铝合金连续送丝搅拌摩擦 增材再制造技术

Wire-friction stir additive remanufacturing
of high strength aluminum alloys

袁靖宇¹, 孟祥晨^{1,2}, 陈佳霖¹, 谢聿铭^{1,2}, 张欣盟³, 黄永宪^{1,2*}

(1 哈尔滨工业大学 材料结构精密焊接与连接全国重点实验室,
哈尔滨 150001; 2 哈尔滨工业大学郑州研究院, 郑州 450046;
3 中车长春轨道客车股份有限公司, 长春 130062)

YUAN Jingyu¹, MENG Xiangchen^{1,2}, CHEN Jialin¹, XIE Yuming^{1,2},
ZHANG Xinmeng³, HUANG Yongxian^{1,2*}

(1 State Key Laboratory of Precision Welding & Joining of Materials and
Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2 Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology,
Zhengzhou 450046, China; 3 CRRC Changchun Railway
Vehicles Co., Ltd., Changchun 130062, China)

摘要:针对铝合金构件在生产或服役过程中出现的大尺寸裂纹或磨损缺肉等问题,提出了连续送丝搅拌摩擦增材再制造方法,设计了由专用送丝装置、静止轴套与螺杆结构搅拌头组成的搅拌摩擦增材再制造工具,实现了高强铝合金板材表面预置宽度 10 mm 且深度 2 mm 的凹槽缺陷的有效填充与修复。结果表明:修复件表面成形良好,组织均匀,力学性能良好;通过动态回复和再结晶过程对晶粒进行细化,晶粒尺寸为 1.59 μm ;修复件平均抗拉强度和伸长率分别为 (410 ± 8) MPa 和 $(11.9 \pm 0.9)\%$,相较于带缺陷试样分别提高了 26% 和 159%;断口表面具有大量的韧窝,呈典型的韧性断裂特征。

关键词:搅拌摩擦修复;固相再制造;7A52 铝合金;微观组织;力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000385

中图分类号: TG453.9; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0085-08

Abstract: A wire-based friction stir additive remanufacturing (W-FSAR) method is proposed to address large cracks and material loss in aluminum alloy components during production and service. The W-FSAR tools consist of a wire feeding device, a stationary sleeve, and a screw-structured stirring head. This method effectively fills and repairs 10 mm-width and 2 mm-depth groove defects in aluminum alloy components. The results indicate the repaired sample has high repair efficiency, smooth morphology, homogeneous microstructure, and excellent mechanical properties. The dynamic recovery and recrystallization processes refine the grain size to 1.59 μm . The ultimate tensile strength and elongation of the repaired samples are (410 ± 8) MPa and $(11.9 \pm 0.9)\%$, respectively, which increase by 26% and 159% compared to the worn-out specimens. There are numerous dimples on the fracture surface, exhibiting typical ductile fracture characteristics.

Key words: friction stir repairing; solid state remanufacturing; 7A52 aluminum alloy; microstructure; mechanical property

再制造是我国战略性新兴产业,是促进循环经济建设
建设和落实“双碳”目标的重要着力点^[1-2]。对于航空

航天等领域大型结构件,在生产、运输、服役等过程中
受到外力冲击、外界环境腐蚀等的作用下,不可避免

地产生损伤,严重影响结构的承载能力、质量稳定性以及结构可靠性。目前,再制造技术是修复金属材料的关键工艺,如激光再制造、电弧再制造、电子束再制造等,已实现钛合金和钢等高温合金的高质量修复^[3-8]。但高强铝合金修复技术仍存在以下问题:(1)修复中熔化高温导致元素烧损,强化相含量减少;(2)铝合金表面氧化膜阻碍冶金反应,导致弱连接缺陷;(3)气孔和裂纹倾向性高,服役寿命降低^[9];(4)加工后残余应力和变形严重,难以保证构件“形”和“性”的控制。事实上,以上问题的关键在于熔化修复技术的“固相”到“液相”再到“固相”的过程属性^[10],导致修复构件中缺陷控制与组织性能调控难以协调解决,降低构件可靠性与服役寿命。

搅拌摩擦再制造具有热输入低、质量高、残余应力和变形小等优点^[11],不仅避免了熔化修复热裂纹和孔隙率等问题,而且搅拌区呈现再结晶的细晶结构,是一种低残余应力、高质量的零件再制造技术,有望实现规模化再制造金属零件。当前主要以片材和棒材为主要送料模式。Tsarkov等^[12]、张欣盟等^[13]和Reimann等^[14]提出以片材为主的送料模式,当装配间隙缺陷小于1.5 mm时,通过规则化间隙缺陷并预置片状材料的方式,可消除装配间隙带来的不利影响^[12],成功实现了4 mm厚铝合金1 mm宽间隙的填料式搅拌摩擦再制造^[13]。Ji等^[15]前期也采用添加补偿条或圆片的形式,实现了高强铝合金裂纹和匙孔类等较小尺寸缺陷修复;片材的直接加入增加了被焊材料的表面积,使氧化物数量增多,搅拌区S线明显;当行进速度过高时,填充片材易飞出,再次造成隧道、裂纹缺陷。Liu等^[16]、Joey等^[17]和Damodaram等^[18]学者以棒材为送料模式,基于摩擦堆焊沉积成功制备了具有超细晶结构铝合金构件,其中棒料为主要耗材,是主要的受力部分,将其送进中空模具内并与基板或旋转模

具摩擦形变产热,使待消耗沉积材料和修复基体充分混合促进材料沉积。但是,由于进给棒料尺寸均大于凹槽尺寸,所以在修复过程中只有凹槽上半部分受到搅拌摩擦作用。在该范围以下材料只能受到向下的压力作用,界面受搅拌作用较弱,且在修复孔/槽侧面的下部及槽的底部由于缺乏材料之间的混合而出现裂纹和弱连接,甚至当凹槽过深时,进给材料无法达到凹槽底部,导致表面缺陷转变为内部缺陷。同时,材料无法实现连续进给,修复大尺寸缺陷时需要停机换料,会导致修复过程无法维持在稳态,影响修复性能。综上,现有搅拌摩擦固相再制造技术主要以无填充材料条件下对小型裂纹和表面型浅缺陷修复为主,针对大尺寸等缺肉缺陷,无有效的解决手段,其主要原因在于难以实现额外材料的连续进给输送和补偿^[19-22],并存在修复材料与基体混合不充分和界面弱连接等技术瓶颈。

本工作拟突破搅拌摩擦增材再制造非送料连续和界面弱连接的难题,设计连续送丝搅拌摩擦增材再制造装置(wire-friction stir additive remanufacturing, W-FSAR),探究不同转速与焊速对搅拌摩擦增材修复铝合金的微观组织和力学性能的影响,为铝合金构件缺陷修复提供技术方案。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用的材料为7A52铝合金基板,尺寸为300 mm×100 mm×10 mm。实验中所用修复丝材为5B06^[23]铝合金,直径为1.6 mm。两种材料的化学成分如表1所示。为模拟典型裂纹缺陷,采用人工预制的凹槽缺陷方法,其宽度为10 mm,深度为2 mm。

表1 5B06和7A52铝合金化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of 5B06 and 7A52 aluminum alloys(mass fraction/%)

Material	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Al
5B06	≤0.25	≤0.30	0.05-0.20	0.20-0.50	2.00-2.80	4.00-4.80	0.05-0.18	0.15-0.25	Bal.
7A52	0.24	0.17	0.02	0.57	7.55	0.03	0.18		Bal.

1.2 实验方法

本研究自主设计的连续送丝搅拌摩擦增材再制造装置,主要包括WWW-LM3324-2D-13T龙门式数控搅拌摩擦焊机和搅拌摩擦增材再制造系统,系统由送丝机、设有进料孔的静轴肩和螺杆搅拌头三部分组成。送丝机上送丝轮的V形槽和滚花表面可有效防

止丝材打滑;静轴肩与螺杆搅拌头相互配合可将丝材剪切成小颗粒并实现丝材的预塑化,提升修复效率;螺杆搅拌头上没有螺杆和底部搅拌针,螺槽能引导塑化材料向下传输,搅拌针能破坏原有缺陷界面并促进进给材料与凹槽周围材料充分混合,增强修复性能。图1为连续送丝搅拌摩擦增材再制造过程示意图。修

复开始前,将丝材送入送丝孔,借助于送丝机通过静轴肩预制的进料孔连续进给到储料腔,在与高速旋转的螺杆搅拌头和静轴肩的相互作用下剪切成细小颗粒并使材料达到热塑化状态;随着螺杆搅拌头旋转,热塑化材料在螺杆搅拌头螺纹结构的引导下被输送到凹槽底部,经由两个搅拌针的搅拌处理,热塑化材料与凹槽周围材料混合,组织与成分更加均匀;随着停留时间结束,螺杆搅拌头向前运动,材料在动、静轴

肩的作用下连续成形,实现大尺寸裂纹的连续稳定固相修复成形。在本实验中,采用预制凹槽模拟大尺寸缺陷,修复过程无倾角,搅拌针扎入凹槽底部的深度为 0.4 mm。静轴肩内径 22 mm,搅拌头轴肩直径 14 mm,两个搅拌针之间的间隙为 12 mm。本实验在保持主轴转速不变的情况下,调整行进速度和送丝速度的组合,旨在探讨行进速度对高强铝合金 W-FSAR 组织和性能的影响,具体参数如表 2 所示。

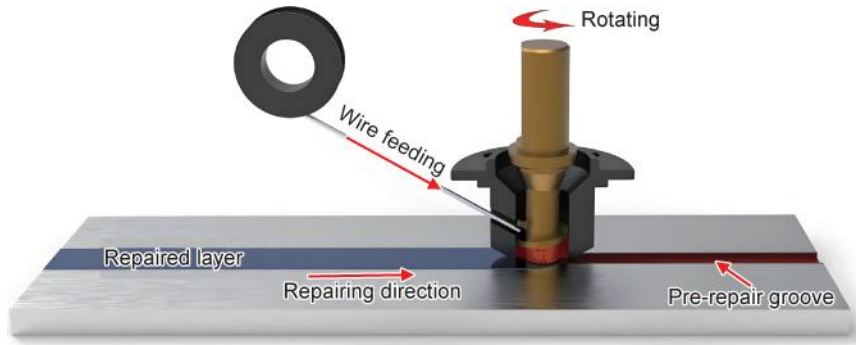


图 1 连续送丝搅拌摩擦增材再制造示意图

Fig. 1 Schematic diagram of W-FSAR process

表 2 W-FSAR 工艺参数

Table 2 Process parameters of W-FSAR

Serial number	Spindle speed/ ($r \cdot \min^{-1}$)	Travel speed/ ($\text{mm} \cdot \min^{-1}$)	Stir depth/mm	Wire feed speed/ ($\text{mm} \cdot \min^{-1}$)
1 [#]	400	100	0.4	2000
2 [#]	400	200	0.4	4000
3 [#]	400	250	0.4	5000

W-FSAR 后,采用电火花数控切割机沿垂直修复方向切割金相和力学试样,采用 Keller 试剂腐蚀金相表面,腐蚀时间为 20 s;采用 Keyence VHX-1000E 超景深光学显微镜观察修复后接头宏观及微观形貌;通过 EBSD 深入分析晶粒组织形貌与位错密度;对修复后的材料进行拉伸实验,比较不同修复工艺参数下接头的强度和伸长率,试样尺寸如图 2 所示,本研究中采用去除增厚层后再进行拉伸性能测试的方法,拉伸速度为 2 mm/min;采用 Keyence VHX-1000E 超景深光学金相显微镜观察试样断裂位置;采用 Merlin

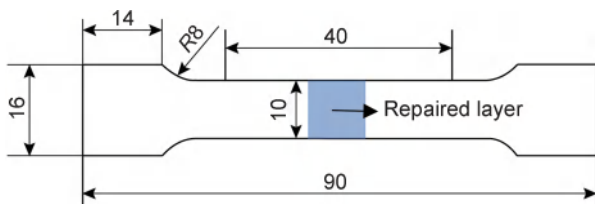


图 2 拉伸试样尺寸示意图

Fig. 2 Schematic diagram of dimensions of tensile specimens

Compact 型场发射扫描电子显微镜观察和分析断口形貌。

2 结果与分析

2.1 宏观形貌

图 3 为预置凹槽位置 W-FSAR 修复前后宏观形貌图。可见,经 W-FSAR 后,表面成形良好且较为光滑,无飞边、毛刺等表面缺陷。进给材料有效填入凹槽内部,填补了预置凹槽位置的大尺寸缺陷,同时修复区域局部增厚。在修复过程中搅拌针的搅拌作用有效提高了热塑化进给材料与凹槽周围材料之间的结合效果;进给材料大于缺陷处所需材料,多余材料



图 3 W-FSAR 修复前后宏观形貌

(a)人工预制凹槽;(b)修复后宏观表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies before and after W-FSAR

(a)artificial prefabricated grooves;(b)macroscopic surface after repair

溢出形成增厚层。受制于静轴肩端面对热塑化材料的径向限位作用,增厚层成型宽度保持在 22 mm,与静轴肩底部端面尺寸一致,同时也对热塑化材料起一定锻压作用,促进进给材料与凹槽界面结合良好。

不同行进速度下 W-FSAR 后接头宏观组织形貌如图 4 所示,红线表示原始凹槽形貌,黑线表示受到搅拌针作用区域。修复位置可以明确分为 4 个区域:修复区(repairing zone, RZ)、热机械影响区(thermo-mechanically affected zone, TMAZ)、热影响区(heat affected zone, HAZ)和母材(base materials, BM)。修复后的接头受到搅拌针作用区域范围要大于修复前凹槽区域,而且修复前的沟槽界面在搅拌针的充分搅拌作用下已经完全消失。在修复区内部和界面处均不存在弱连接等缺陷,表明在采用 4 个参数下均可以实现凹槽的有效修复。

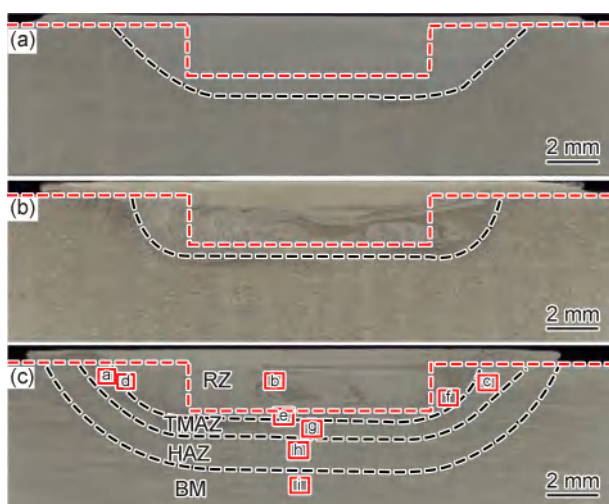


图 4 修复后各参数宏观组织形貌图

(a) 100 mm/min; (b) 200 mm/min; (c) 250 mm/min

Fig. 4 Macro tissue morphologies of various parameters after repair

(a) 100 mm/min; (b) 200 mm/min; (c) 250 mm/min

此现象的产生是由于底部搅拌针扎入凹槽内部且插入槽底下以达到最佳搅拌深度。修复过程中搅拌针作用区(12.0 mm 宽, 2.4 mm 深)大于凹槽尺寸(10.0 mm 宽, 2.0 mm 深),修复过程中的材料流动行为如图 5 所示。丝材借助于送丝机通过静轴肩预制的进料孔连续进给,在与高速旋转的搅拌针和静止轴肩的作用下,剪切热塑化流入储料槽内。随着热塑化材料的连续累积,储料槽内的压力升高,热塑化状态材料向下运动并在储料槽的输送作用下达至凹槽底部,静轴肩底部的断面对热塑化材料有一定径向限位与挤压锻造作用;同时在多个

搅拌针的搅拌作用下,凹槽两侧的基板材料随旋转方向进行流动,凹槽底部的基板材料在搅拌头的带动下向上运动,底部搅拌针的设计提高了塑化材料的流动性和均质性,强化了修复区的界面结合能力。这种材料流动行为使原始的凹槽形貌发生破坏并将其转化为搅拌针作用区域,热塑化材料与凹槽周围材料混合,界面附近未受到搅拌针直接作用的基板材料在热机影响的作用下与受到搅拌针直接作用的材料充分连接,使得界面冶金结合能力得到了提高。

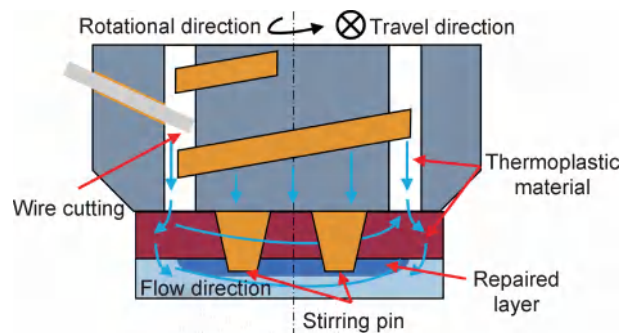


图 5 材料流动情况

Fig. 5 Flow behavior of materials

2.2 微观组织形貌

图 6 为行进速度 200 mm/min 下修复位置各区域微观组织形貌以及界面组织特征,区域划分在图 4(c)中用黑色线条表示。由图可见,修复前的凹槽结构已经被进给材料所替代,原始凹槽缺陷特征完全消失。RZ 内部材料主要为细小的等轴晶。在修复过程中,该区域材料受到强烈的搅拌摩擦作用,材料呈漩涡状流动,在 RZ 中间形成“洋葱圈”形貌,由暗带和亮带交替出现所形成,这反映了增材修复过程中特定的材料流动行为。TMAZ 出现在搅拌针直接作用区域边缘,该位置材料在搅拌针的旋转作用下被拉长并弯曲,呈细长状,该位置晶粒发生不完全动态再结晶行为,局部位置存在晶粒细化现象。同时该位置包含了修复接头中进给材料与基板材料之间的连接界面,可以看出无论在界面的左侧、右侧还是底部,均不存在任何能用肉眼可见的缺陷,二者连接效果较好。HAZ 主要出现在 RZ 周围基板上,未受到搅拌针机械作用只经历了修复过程中的热循环行为,所以该位置材料与基板材料的结构特征相类似,只是晶粒组织稍微有些长大。

以行进速度为 250 mm/min 下 RZ 的反极图面分布图(inverse pole figure map, IPF)为例,如图 7 所示, RZ 内的晶粒组织形貌主要为等轴晶粒,其晶粒尺寸为

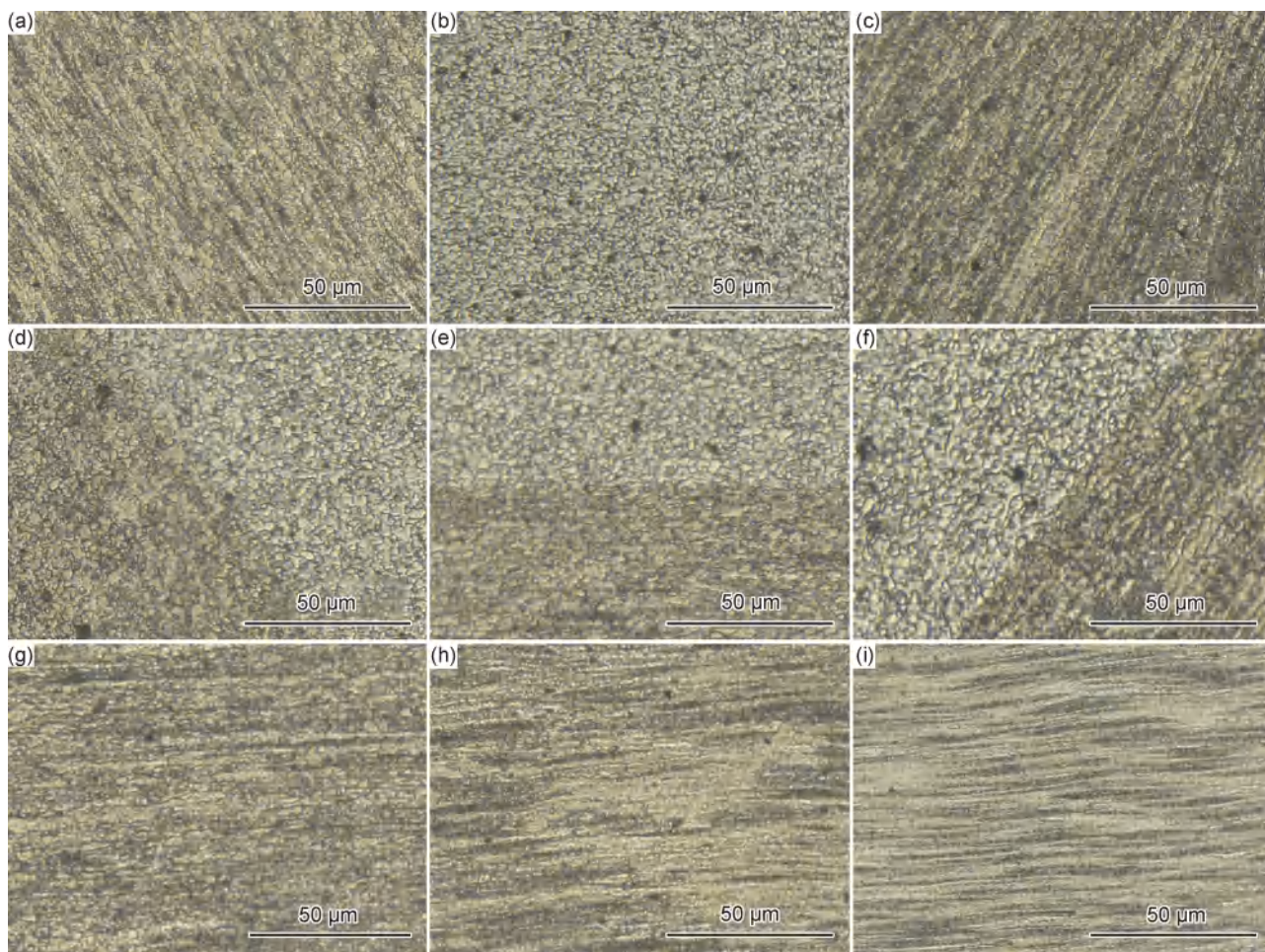


图6 修复后组织及界面图(取样位置如图4(c)中所示)

(a)前进侧 TMAZ;(b)RZ;(c)后退侧 TMAZ;(d)~(f)界面结合位置;(g)底部 TMAZ;(h)HAZ;(i)BM

Fig. 6 Organization and interface diagram after repair(sampling location marked in fig. 4(c))

(a)advancing side TMAZ;(b)RZ;(c)retreating side TMAZ;(d)-(f)interface bonding position;(g)bottom TMAZ;(h)HAZ;(i)BM

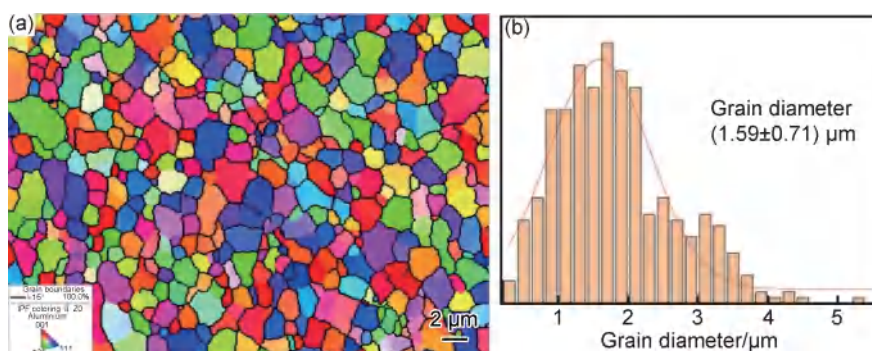


图7 250 mm/min行进速度下RZ区IPF图

(a)晶粒形貌;(b)晶粒尺寸统计

Fig. 7 IPF of 250 mm/min travel speed in RZ area

(a)grain morphology;(b)grain size analysis

$(1.59 \pm 0.71) \mu\text{m}$, 主要在 $2.00 \mu\text{m}$ 以下。少数较大的晶粒内部存在着亚晶界, 这些亚晶粒的存在将晶粒分隔成具有近等轴形态的晶粒形貌。这主要是由于进给材料在增材过程中, 既受到轴向压力又受到搅拌针

的搅拌摩擦作用影响, 使得进给材料扩展流动与界面材料剧烈混合, 实现冶金结合并发生了强烈的动态再结晶行为, 最终形成细小的等轴晶组织, 有利于提升修复区性能^[24]。

2.3 接头力学性能分析

图8(a)为垂直修复方向试样拉伸工程应力-应变曲线。修复试样与母材的拉伸性能对比如图8(b)所示。随着行进速度的增加,抗拉强度和伸长率呈现先升高后降低的趋势。这一现象可以解释为:由于W-FSAR中存在热机耦合循环过程,高强铝合金中强化相存在局部溶解、粗化和再析出等过程,易导致强度下降;随着行进速度的增加,导致单位长度的热输入减少,进而减少强化相的恶化程度,促进了强度提

高;修复区细小的等轴晶组织改善了修复后的塑性变形行为,伸长率提高。母材的抗拉强度为502 MPa,伸长率为10.7%。未修复件的抗拉强度为325 MPa,伸长率为4.6%,分别仅为母材的67%和43%。修复件平均抗拉强度和伸长率约为 (410 ± 8) MPa和 $(11.9 \pm 0.9)\%$,相较于带缺陷试样,分别提高了26%和159%。修复后接头力学性能有显著的提升,同时显著提高了伸长率,有效缓解了裂纹缺陷和应力集中对力学性能的不利影响。

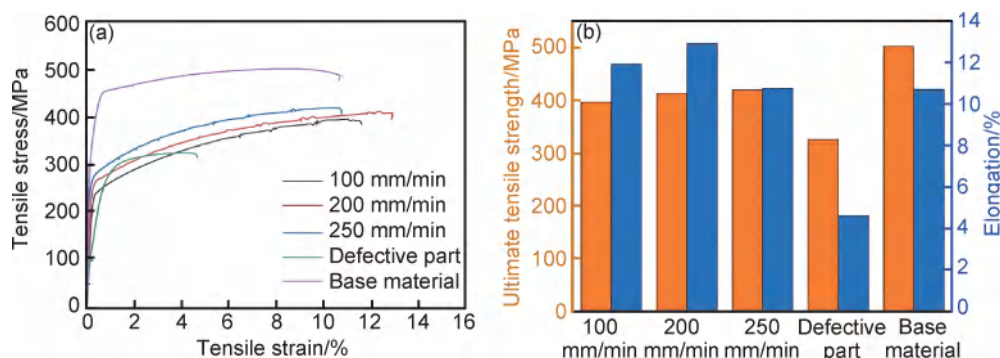


图8 修复后各参数拉伸性能结果

(a)拉伸曲线;(b)抗拉强度和伸长率对比图

Fig. 8 Results of tensile properties under various parameters after repairing

(a)tensile curves;(b)comparison chart of tensile strength and elongation

2.4 断口形貌

各参数下修复后接头的宏观断裂形貌如图9所示。由于拉伸过程应力集中的存在,带缺陷母材沿凹槽边缘开裂,随后断裂均沿45°方向进行扩展,并未观

察到较明显的颈缩过程。在100 mm/min条件下,可以看出拉伸后断裂于RZ,主要原因是该参数下行进速度相对较低,RZ受到热影响的时间增加且温度升高,导致RZ晶粒细化现象减弱,强化相颗粒溶解增加,弱化修复区。当行进速度增加至200 mm/min和250 mm/min时,拉伸断裂位置由RZ区逐步转移至TMAZ断裂,主要原因是行进速度提高,RZ受到热影响的时间减少且温度降低,晶粒长大现象减弱,强度随之提升。TMAZ受到热机耦合作用,成为新的薄弱区。随着速度的增加,RZ强度提高,断口位置向TMAZ偏移。

图10为修复后拉伸试样的断口表面形貌,选取的断口位置分别为靠近RZ侧和TMAZ侧。修复试样断口形貌表面存在大量尺寸不一的韧窝,均呈现微孔聚集断裂模式。修复后,在HAZ一侧断口表面较为平整,可观察到大量小且浅的韧窝,而在HAZ底部则出现大量深的、大尺寸的韧窝以及浅的非等轴韧窝,局部小韧窝包裹着大韧窝,且大韧窝底部包裹着较明显第二相。这是由于RZ侧的第二相颗粒看起来更小,分布更密集,而HAZ侧的第二相颗粒则更大,分散在整个区域。在拉伸断裂实验中,形成了典型的韧窝形态。具体来说,撕裂主要发生在RZ侧的沟槽部分,表

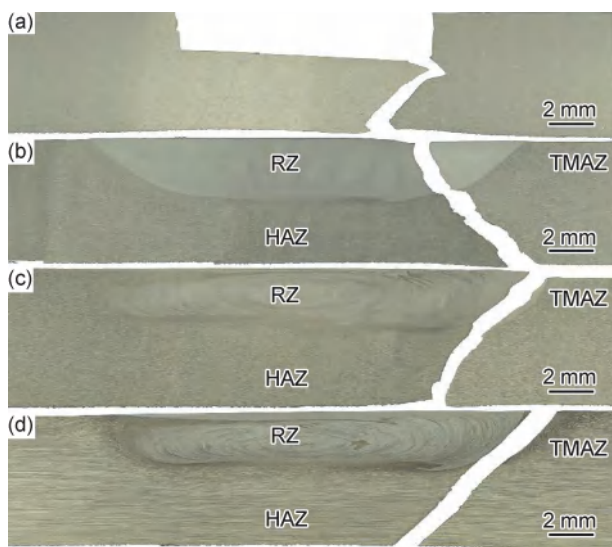


图9 不同工艺参数下拉伸断裂位置

(a)未修复样件;(b)100 mm/min;(c)200 mm/min;(d)250 mm/min

Fig. 9 Tensile fracture locations under different process parameters

(a)unrepaired sample;(b)100 mm/min;

(c)200 mm/min;(d)250 mm/min

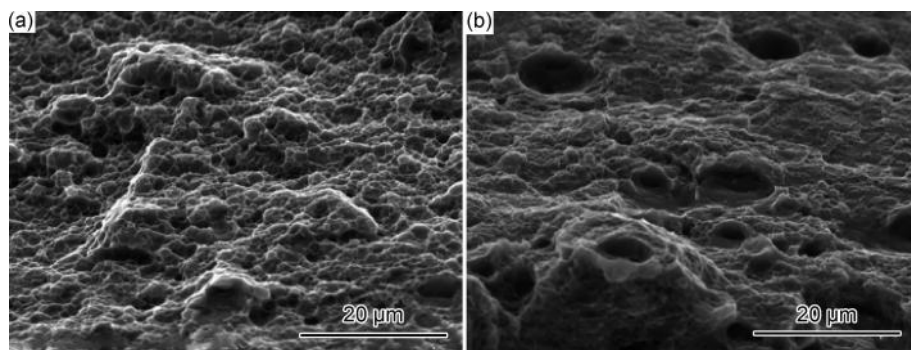


图10 不同区域拉伸试样断口表面形貌

(a)靠近RZ侧;(b)靠近TMAZ侧

Fig. 10 Fracture surface morphologies of tensile specimens in different zones

(a)near RZ;(b)near TMAZ

明修复后伸长率得到了有效提高。结果表明,拉伸件呈现出典型的韧性断裂模式,伸长率较高^[8]。

3 结论

(1)提出了连续送丝搅拌摩擦增材再制造方法,设计了专用送丝系统、静止轴套与可将丝材剪切热塑化并增强界面结合的螺杆拓扑结构搅拌头,螺杆挤压送进丝材并将其热塑化输送至待修复填充区,实现了预置裂纹固相增材修复的填充。

(2)高强铝合金预置大尺寸凹槽缺陷修复后表面成形良好且边缘结合度很高,送进材料有效填入凹槽内部,填补了因缺陷而导致的材料缺失,修复区均为细小的等轴晶粒,端部搅拌针设计增强填充材料与基体的搅拌混合效果,增强界面冶金结合。

(3)随着行进速度从50 mm/min增加到250 mm/min,修复试样抗拉强度逐渐提高并趋于稳定,修复件平均抗拉强度和伸长率分别为 (410 ± 8) MPa和 $(11 \pm 0.9)\%$,相较于带缺陷试样分别提高了26%和159%;修复试样拉伸断口表面存在大量的韧窝,呈典型的韧性断裂特征。

参考文献

- [1] 徐滨士. 绿色再制造工程——21世纪的重要产业[J]. 航空制造技术, 2002(6): 26-28.
XU B S. Green remanufacture engineering—important industry in 21st century [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2002 (6): 26-28.
- [2] 王海斗, 张文宇, 宋巍. 再制造二十年足迹及发展趋势[J]. 机械工程学报, 2023, 59(20): 80-95.
WANG H D, ZHANG W Y, SONG W. Twenty years of remanufacturing footprint and development trends [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2023, 59(20): 80-95.
- [3] MA S, SHANG Z, SHANG A, et al. Additive manufacturing en-

abled synergetic strengthening of bimodal reinforcing particles for aluminum matrix composites [J]. Additive Manufacturing, 2023, 70: 103543.

- [4] JIANG A, ZHANG X, XU Z, et al. A model for solute evolution in laser powder bed fused Al-Si alloys and its application to improve thermal conductivity [J]. Acta Materialia, 2024, 262: 119444.
- [5] GU D D, SHI X, POPRAWA R, et al. Material-structure-performance integrated laser-metal additive manufacturing [J]. Science, 2021, 372(6545): 1-15.
- [6] CHEN Y, YANG C, FAN C, et al. The influence of solution temperature on microstructure evolution and mechanical properties of ATI 718Plus repaired by wire and arc additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 852(92): 143641.
- [7] CALLANAN J G, BLACK A N, LAWRENCE S K, et al. Dynamic properties of 316L stainless steel repaired using electron beam additive manufacturing [J]. Acta Materialia, 2023, 246: 118636.
- [8] 刘志浩, 王文, 韩鹏, 等. 搅拌摩擦加工改性冷喷涂6061铝合金涂层的断裂行为[J]. 塑性工程学报, 2023, 30(3): 190-196.
LIU Z H, WANG W, HAN P, et al. Fracture behavior of cold-sprayed 6061 aluminum alloy coating modified by friction stir processing [J]. Journal of Plasticity Engineering, 2023, 30 (3): 190-196.
- [9] 徐荣, 王文军, 祝弘滨, 等. 激光定向能量沉积Al-Mg-Sc-Zr修复5083-H112铝合金的组织性能[J]. 材料工程, 2024, 52(2): 40-49.
XU R, WANG W J, ZHU H B, et al. Microstructure and properties of repaired 5083-H112 aluminum alloy by laser direct energy deposited Al-Mg-Sc-Zr [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 40-49.
- [10] 刘海滨, 徐添乐, 谢瑞山. 航空航天领域轻合金缺陷修复研究现状及发展趋势[J]. 航天制造技术, 2023, 66(2): 1-9.
LIU H B, XU T L, XIE R S. Research status and development trend of light alloy defect repair in aerospace field [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2023, 66(2): 1-9.
- [11] 陈刚, 武凯, 孙宇, 等. 搅拌摩擦沉积增材技术研究进展[J]. 材料工程, 2024, 51(1): 52-63.

- CHEN G, WU K, SU Y, et al. Research progress in additive friction stir deposition[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 51(1):52-63.
- [12] TSARKOV A, TRUKHANOV K, ZYBIN I. The influence of gaps on friction stir welded AA5083 plates[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 19:1869-1874.
- [13] 张欣盟, 何广忠, 王贝贝, 等. 6082-T6 铝合金填料搅拌摩擦焊工艺[J]. *电焊机*, 2020, 50(12):54-58.
- ZHANG X M, HE G Z, WANG B B, et al. 6082-T6 aluminum alloy filler friction stir welding process[J]. *Electric Welding Machine*, 2020, 50(12):54-58.
- [14] REIMANN M, GOEBEL J, DOS SANTOS J F. Microstructure and mechanical properties of keyhole repair welds in AA 7075-T651 using refill friction stir spot welding[J]. *Materials & Design*, 2017, 132:283-294.
- [15] JI S, MENG X, ZENG Y, et al. New technique for eliminating keyhole by active-passive filling friction stir repairing[J]. *Materials & Design*, 2016, 97:175-182.
- [16] LIU F, DONG P, KHAN A S, et al. 3D printing of fine-grained aluminum alloys through extrusion-based additive manufacturing: microstructure and property characterization[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2023, 139:126-136.
- [17] JOEY G R, PETERSEN D T, GARCIA D, et al. Additive friction stir-enabled solid-state additive manufacturing for the repair of 7075 aluminum alloy[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(17):3486.
- [18] DAMODARAM R, RAI P, CYRIL J D S, et al. Friction surfacing: a tool for surface crack repair[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 422:127482.
- [19] AGRAWAL P, HARIDAS R S, YADAV S, et al. Processing-structure-property correlation in additive friction stir deposited Ti-6Al-4V alloy from recycled metal chips[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 47:102259.
- [20] PHILLIPS B J, MASON C J T, BECK S C, et al. Effect of parallel deposition path and interface material flow on resulting microstructure and tensile behavior of Al-Mg-Si alloy fabricated by additive friction stir deposition[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 295:117169.
- [21] GOTAWALA N, KUMAR M N, SHRIVASTAVA A. Solid-state depositions of multilayer SS304 by friction stir metal deposition[J]. *Materials Letters*, 2022, 314:131881.
- [22] CHEN H, MENG X, CHEN J, et al. Wire-based friction stir additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 70:103557.
- [23] 王东, 韩世伟, 张世全, 等. 5B06 焊丝在 7A52 装甲铝合金上的焊接性研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2016, 39(6):17-20.
- WANG D, HAN S W, ZHANG S Q, et al. ER5B06 weldability on 7A52 armored aluminum alloy[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2016, 39(6):17-20.
- [24] 井瑞, 谭茂举, 武传松, 等. 2A12/AZ31B 异质合金超声振动辅助搅拌摩擦焊核区晶粒组织[J]. *材料工程*, 2023, 51(12):75-83.
- JING R, TAN M J, WU C S, et al. Grain structure in ultrasonic vibration assisted friction stir weld nugget zones of 2A12/AZ31B dissimilar alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(12):75-83.
-
- 基金项目:** 黑龙江省自然科学基金项目(LH2022E058); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(HITDZJJ2023006)
- 收稿日期:** 2024-05-27; **修订日期:** 2024-07-04
- 通讯作者:** 黄永宪(1979—), 男, 教授, 博士, 研究方向为搅拌摩擦焊接及其衍生技术, 联系地址: 哈尔滨市南岗区西大直街 92 号哈尔滨工业大学逸夫楼 503 室(150001), E-mail: yxhuang@hit.edu.cn
- (本文责编: 齐书涵)

引用格式:王晋,孙高明,杨全涛,等. 摆弧工艺对丝-弧增材制造 Al5356 直壁构件成形质量和组织性能的影响[J]. 材料工程, 2025, 53(5):93-102.

WANG Jin, SUN Gaoming, YANG Quantao, et al. Effect of swing arc process on forming quality, microstructure and mechanical properties of Al5356 straight-wall components manufactured by wire-arc additive manufacturing [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5):93-102.

摆弧工艺对丝-弧增材制造 Al5356 直壁构件成形质量和组织 性能的影响

Effect of swing arc process on forming quality,
microstructure and mechanical properties of Al5356
straight-wall components manufactured
by wire-arc additive manufacturing

王 晋¹, 孙高明¹, 杨全涛^{1*}, 史秋月¹, 孙建新^{1,2*}, 张元好¹

(1 湖北汽车工业学院 材料科学与工程学院, 湖北 十堰 442002;

2 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641)

WANG Jin¹, SUN Gaoming¹, YANG Quantao^{1*},

SHI Qiuyue¹, SUN Jianxin^{1,2*}, ZHANG Yuanhao¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Hubei University
of Automotive Technology, Shiyan 442002, Hubei, China;

2 School of Materials Science and Engineering, South China
University of Technology, Guangzhou 510641, China)

摘要:在丝-弧增材制造过程中对焊枪施加不同频率和摆幅的侧向摆动,制备 Al5356 直壁构件。通过表面波纹度计算、微观组织分析和拉伸性能测试,研究了摆弧参数对 Al5356 直壁构件成形质量、孔隙分布、显微组织和力学性能的影响规律。研究发现,在丝-弧增材制造中应用摆弧工艺能够显著改善直壁样品的成形精度,减少孔隙缺陷,均匀化组织及提升样品的力学性能。在实验参数范围内,与无摆弧工艺相比,施加摆弧工艺可将 Al5356 直壁样品的表面波纹度减小 60%,孔隙率和最大孔隙直径从超过 0.65% 和 33 μm 分别降至 0.20% 和 10 μm 以下, X 方向(沉积方向)和 Z 方向(构建方向)的平均抗拉强度分别提升了约 13% 和 15%, 而平均伸长率分别提高了约 27% 和 25%。电弧摆动频率比摆幅对提高沉积构件表面质量、分散孔隙、减小孔隙尺寸具有更显著的效果,这是由于高频率的电弧振荡对熔池具有强烈搅拌作用,使沉积焊道横向的温度更均匀。沉积构件力学性能的提升主要归因于孔隙缺陷的减少和微观组织的均匀化。在丝-弧增材制造中正确应用摆弧工艺对提升构件的成形质量和力学性能有积极意义。

关键词:丝-弧增材制造; 铝合金; 孔隙率; 成形质量; 显微组织; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000870

中图分类号: TG44; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0093-10

Abstract: During the wire-arc additive manufacturing process, Al5356 straight-wall components are fabricated by imparting lateral swings of varying frequencies and amplitudes to the welding gun. The impact of these swinging arcs on the forming quality, pore distribution, microstructure, and mechanical properties of the components is evaluated through surface waviness calculations, microstructural analysis, and mechanical tensile tests. The results show that incorporating the arc swing technique in the manufacturing process significantly enhances the forming accuracy, compactness, microstructural uniformity, and mechanical properties of the straight-wall samples. Within the experimental parameters, applying an arc swing reduces the surface waviness of Al5356 straight-wall samples by 60% compared to

those produced without an arc swing. Additionally, the porosity and maximum pore diameter are decreased from over 0.65% and 33 μm to below 0.20% and 10 μm , respectively. The average tensile strength in both the *X*-direction (deposition direction) and *Z*-direction (build direction) increases by approximately 13% and 15%, respectively, while the average elongation improves by about 27% and 25%, respectively. Notably, the frequency of the arc swing has a more pronounced effect than the amplitude in enhancing surface quality, pore dispersion, and pore diameter reduction in the deposited components. High-frequency arc oscillation exerts a potent stirring effect on the melt pool, leading to a more uniform temperature distribution across the transverse direction of the deposited weld path. The observed enhancement in mechanical properties is primarily attributed to the reduction of pore defects and the homogenization of the microstructure. Therefore, the proper application of the arc swing technique in wire-arc additive manufacturing holds significant promise for improving the forming quality and mechanical properties of components.

Key words: wire-arc additive manufacturing; aluminium alloy; porosity; forming quality; microstructure; mechanical property

丝-弧增材制造(wire and arc additive manufacturing, WAAM)是一种以电弧为热源,以焊丝为原材料,通过不断熔化焊丝,并沿规划路径逐层沉积的近净成形制造技术^[1-3]。相较于其他增材制造方法,WAAM的效率、成本低、操作便捷,适合于大尺寸、低复杂度构件的快速制备^[4-6]。随着航空航天、国防军工、电力电子、能源交通等行业对轻量化构件的需求不断攀升,轻合金增材制造的发展显得尤为迫切。其中,铝合金因其具有高强度、低密度、耐腐蚀和低成本等优势,已成为轻量化结构材料的重要备选材料。铝合金的电弧加工过程中,不存在诸如激光加工过程中的“高反射”,或电子束加工过程中的真空环境限制等问题。因此,丝-弧增材制造技术在铝合金构件的精密成形应用领域具有独特的优势^[7-9]。

尽管电弧增材制造技术具备高效率 and 低成本优势,但仍面临成形精度不高、内部缺陷(如气孔、裂纹)多、残余应力大、热变形严重和熔池稳定性差等问题。针对这些问题,研究者提出多种优化WAAM工艺的方法,相关的工艺参数优化研究也取得了一定的进展^[10-14]。李玉飞^[15]在机械振动和电弧摆动工艺下,采用Fronius公司生产的CMT advanced焊接电源和VR 1550 CMT 4R/F送丝机制备了5B06铝合金薄壁件,研究了宏观成形、显微组织及力学性能的变化规律。结果表明,电弧摆动可增加薄壁件的有效宽度,提高成形精度,并改善其力学性能。Chang等^[16]对比研究了螺旋摆弧、非对称梯形摆弧与无摆弧三种模式下的电弧沉积AZ31镁合金样品,发现施加电弧摆动制备的样品晶粒更细,屈服强度和极限抗拉强度分别从70 MPa和196 MPa提升至90 MPa和233 MPa,微观结构和力学性能得到了显著改善。Zhang等^[17]通过控制步进电机使焊枪周期性摆动,研究了微控制沉积轨迹对

304 不锈钢电弧增材制造电弧特性、显微组织和力学性能的影响。结果显示,摆动速度达到800 (°)/s时,显微组织主要由蠕形铁素体和奥氏体构成,微控制沉积薄壁构件的抗拉强度和伸长率相比普通薄壁件有显著提高。Wang等^[18]采用TIG电弧为热源,研究脉冲频率和电弧电流对Al-5Si合金气孔率和晶粒形态的影响。结果表明,在低脉冲频率和电弧电流下,熔池冷却快,晶粒细小,组织均匀;密度随脉冲频率增加先上升,在50 Hz达到峰值后因孔隙形成而降低。靳军等^[19]运用激光-熔化极惰性气体(MIG)复合焊和圆形扫描路径,研究了激光摆动频率对焊缝微观组织与力学性能的影响。结果表明,激光摆动频率提高,熔池搅拌效果增强,焊缝中心等轴枝晶明显细化,晶粒尺寸从68 μm 减小到44 μm ;摆动频率达到250 Hz时,接头的抗拉强度最大,为229 MPa。蔡创等^[20]也研究圆形扫描路径的激光-MIG复合焊过程,探讨激光扫描直径对熔滴过渡、焊缝成形及气孔率的影响。研究发现,当扫描直径为0.2 mm时,焊缝气孔率大幅下降至2.4%,相比常规复合焊的7.8%有显著降低。

从以上研究结果可以看出,热源的摆动/振荡对增材构件的成形质量和力学性能都具有一定的改善效果。为了系统研究摆弧工艺在WAAM过程中的作用机制,本工作以Al5356直壁件为研究对象,通过改变电弧摆动频率和摆幅,研究摆弧工艺对直壁样品的成形质量、微观组织和力学性能的影响规律,为精密铝合金构件电弧增材成形的发展提供基础研究数据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

基于铝-镁系合金优秀的综合力学性能及良好的焊

接性考虑,实验选用直径为 1.2 mm 的 Al5356(ER5356, 60 mm×4 mm 的 Al6061-T6 为基板,其主要化学成分铝-镁系合金)焊丝作为沉积材料,采用 150 mm×见表 1。采用纯度 99.999% 的 Ar 气作为保护气体。

表 1 Al5356 焊丝和 Al6061 基板的化学成分(质量分数/%)
Table 1 Chemical compositions of Al5356 wire and Al6061 substrate (mass fraction/%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Mg	Ti	Al
Al5356	0.25	0.40	0.10	0.12	0.13	0.10	5.0	0.13	Bal.
Al6061	0.59	0.29	0.23	0.05	0.19	0.14	1.13	0.03	Bal.

1.2 实验方法

采用的丝弧增材制造工艺如图 1 所示。WAAM 实验平台由多接口的 CNC 机床、数字化焊接摆动器及奥地利福尼斯公司生产的 TPS-4000 脉冲 MIG 焊机系统构成。在实验前,用砂纸磨去除基板表面的氧

化膜,并将其固定在工作台上,焊枪送丝端与工作面保持垂直,距离为 12~15 mm。焊枪的移动轨迹呈“Z”字形摆动,层间采取定向往复沉积模式,具体工艺参数见表 2。电弧和熔池形态采用高速摄像机观测。

表 2 WAAM 工艺参数
Table 2 Process parameters of WAAM

Sample	Arc deposition parameter				Deposition rate/ (mm·min ⁻¹)	Arc swing parameter	
	Current/A	Voltage/V	Wire feeding rate/ (m·min ⁻¹)	Shielding gas flow/ (L·min ⁻¹)		Frequency/Hz	Amplitude/mm
1 [#]	85-95	18-20	5.0	15	300	0	0
2 [#]	85-95	18-20	5.0	15	300	2	4
3 [#]	85-95	18-20	5.0	15	300	4	4
4 [#]	85-95	18-20	5.0	15	300	6	4
5 [#]	85-95	18-20	5.0	15	300	2	8

采用电火花线切割机从制备的样品上切取金相、拉伸试样。直壁件的表面轮廓及波纹度利用台阶仪(TIME, 3234 型,北京时代之峰科技有限公司)测量分析。金相试样使 Keller 试剂(1%HF+1.5%HCl+2.5%HNO₃+95%H₂O,质量分数)进行腐蚀。样品的显微形貌采用光学显微镜(OM, Observer. Z1m, ZEISS)和扫描电镜(SEM, JSM-7900F, JEOL)观察。

样品在机械抛光的基础上进行电解抛光,随后使用扫描电镜携带的电子背散射衍射仪(EBSD, Symmetry S, Oxford Instruments)进行测试分析。拉伸性能使用万能力学试验机(UTM5205, SUNS)测试,试样尺寸参照图 1(b),测试前对试样进行打磨抛光,拉伸速度为 2 mm/min,每组试样至少测试 3 次,断口形貌采用扫描电镜分析。

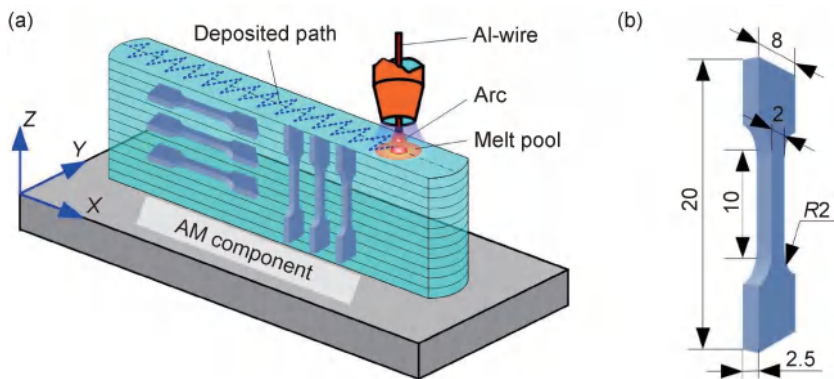


图 1 WAAM 制备铝合金直壁件的工艺原理图(a)及拉伸试样的尺寸(b)
Fig. 1 Schematic diagram of WAAM aluminum alloy straight-wall components (a) and dimensions of tensile test samples(b)

2 结果与分析

2.1 摆弧工艺对成形质量的影响

不同摆弧参数制备的 Al5356 直壁样品横截面形貌如图 2(a)所示。从图中可以看出,随着电弧摆幅 b 增加(频率不变),直壁件平均宽度增大,总高度 h 降低(图 2(b)),沉积层平均厚度从无摆弧时的 2.15 mm

降低至电弧摆幅 8 mm 工艺下的 1.58 mm;但随着摆弧频率增大(摆幅不变),直壁件宽度无明显变化,而横截面的轮廓显得更平直。为了定量分析电弧摆动幅度和摆动频率对 WAAM 成形质量的影响,采用表面波纹度来评判成形精度。表面波纹度 S_a 定义为直壁样品侧壁轮廓线上任意一点到基线距离的平均算术偏差^[21],由如下函数式计算^[21]:

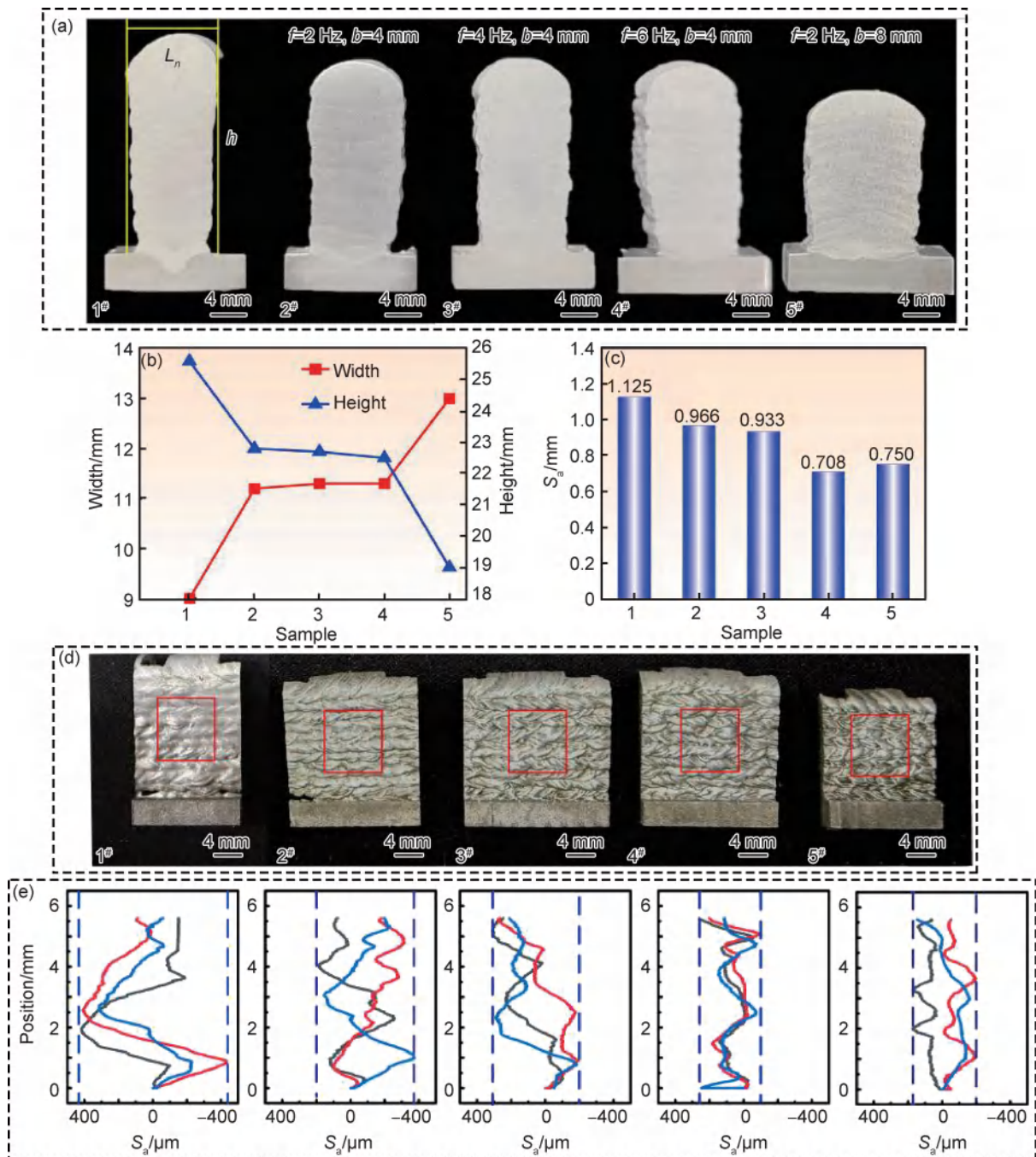


图2 不同直壁样品的表面成形质量

(a)横截面形貌;(b)平均宽度、总高的变化趋势;(c)横截面波纹度;(d)侧表面形貌;(e)与(d)对应区域的平面度波动范围

Fig. 2 Surface forming quality of different straight-wall components

(a)cross sectional images;(b)variation trend of average width and total height;(c)cross-sectional waviness;

(d)side surface images;(e)flatness fluctuation range of area corresponding to (d)

$$S_a = \frac{\sum(L_0 - L_n)}{n} \quad (1)$$

式中: L_0 为基线距离; L_n 为侧壁轮廓上通过测量点的平行切线距离; n 为测量统计次数。

经测算,直壁样品横截面垂直方向(Z 向)的波纹度从无摆弧时的 1.125 mm 降低至 6 Hz 摆弧工艺下的 0.708 mm,即垂直波纹度降低了 37%(图 2(c))。进一步的表面波纹度测试结果(图 2(d),(e))表明,摆弧工艺能够显著提升 WAAM 样品的表面平整度,随着摆弧频率从 0 增大至 6 Hz,样品平面度波动范围从大于 $\pm 410 \mu\text{m}$ 减小至约 $\pm 160 \mu\text{m}$,侧壁平面度提升了 60%。当摆弧频率(2 Hz)固定不变,摆动幅度从 0 增至 8 mm,垂直波纹度 S_a 降至 0.750 mm,而平面度波动范围减小至 $\pm 190 \mu\text{m}$ 。不难看出,摆弧频率比摆弧幅度对降低沉积件表面平整度的影响更显著。

显然,WAAM 成形精度和电弧加热轨迹之间存在相关性。众所周知,电弧是一个高斯锥形的温度场,呈“钟罩”状扣在熔池上(图 3(a)),其中心温度最

高,远离中心的电流密度和温度均快速下降。因此,熔池侧边的温度远比中心部分的温度低,与上一层的熔合也不如中部好,加上熔滴过渡产生的周期性传热和传质作用,沉积层侧边出现“锯齿”状波纹。温差越大,波纹度就越大。当电弧沿沉积路径侧向摆动时,电弧中心不再固定,而是围绕沉积焊道中心线呈“Z”字形移动,熔池深度变浅,熔池的“拖尾”转移到了焊道侧向(图 3(b))。与无摆弧工艺相比,电弧摆动分散了沉积焊道单位面积上的热输入,不仅提高了焊道侧边的加热温度,促进侧边的层间熔合,往复摆动的电弧又能减小侧边受高温加热的时间,降低焊道侧边塌陷的风险。在摆动电弧的作用下,熔池侧边的表面张力 F_σ 会下降,熔池与固体基面的夹角 θ 就越小,熔池高度 h 和熔深 l 降低,底部呈现出“平底锅”状(图 3(c)),稳定性更好。摆弧频率越高,熔池形态的一致性和侧向温度的均匀性越好。因此,摆弧工艺能够促进沉积层间的良好熔合和改善构件侧壁的平整度。

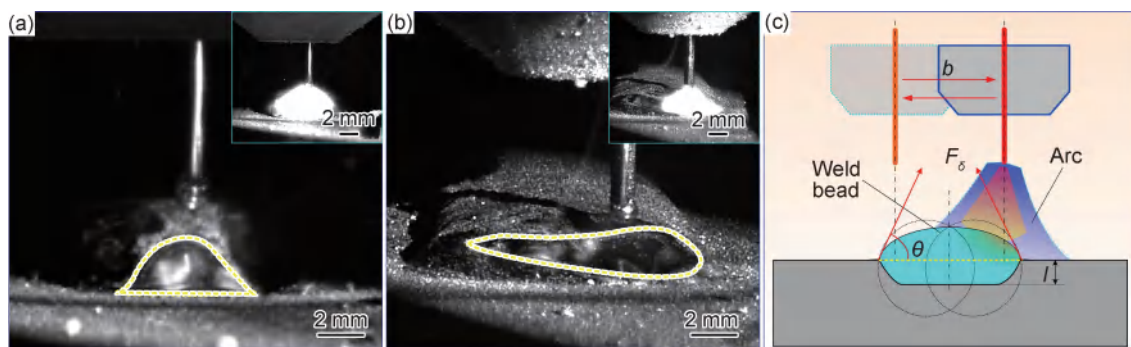


图 3 熔池及电弧形态

(a) 无摆弧; (b) 摆弧频率 2 Hz, 摆幅 8 mm; (c) 摆弧工艺影响焊道形状的示意图

Fig. 3 Form of melt pool and arc

(a) without arc swing; (b) with arc swing frequency of 2 Hz and amplitude of 8 mm; (c) schematic of the weld bead shape with arc swing

2.2 摆弧工艺对孔隙分布和微观组织的影响

在 WAAM 铝合金构件中,控制孔隙缺陷是一大挑战。针对不同工艺制备的样品,在相同部位截取 3 个横截面,利用光学显微镜(放大 50~100 倍)观察每个截面中部 3~5 层的金相,采用 ImageJ 软件对金相图像进行处理分析,统计不同摆弧工艺下直壁样品中孔隙的分布特征结果如图 4 所示。孔隙率按照孔隙总面积占图像面积的比例进行估算,孔隙直径按照等效圆直径统计。从样品的金相(图 4(a))可以看出,不同摆弧工艺制备的 Al5356 直壁样品中孔隙尺寸和分布有明显差异。无摆弧时,样品中的孔隙率超过 0.65%,孔隙主要分布在沉积层之间的熔合区,最大孔隙直径超过 $33 \mu\text{m}$ (1#样品);摆弧频率为 2 Hz 时,孔隙率降至

0.3% 以下,最大孔隙直径约为 $22\sim 24 \mu\text{m}$ (2#、5#样品);当摆弧频率达到 6 Hz 时,孔隙率降至 0.2% 以下,孔隙较为分散,最大孔径进一步减小至 $10 \mu\text{m}$ 以下(4#样品)。电弧摆动频率越高,焊道横向的温度越均匀,熔池侧向拖尾越长,来不及完全凝固的熔池被回摆的电弧再次加热,减小了熔池金属液的黏度,促进了气泡的逸出。因此,随着摆弧频率增大,无论是孔隙数量还是孔隙尺寸均有明显降低。另一方面,当电弧摆动频率(2 Hz)不变,摆幅从 0 增加至 8 mm(1#、2#、5#样品),孔隙率降至 0.3% 以下,最大孔隙直径减小到约 $24 \mu\text{m}$ 。电弧摆幅增加导致熔池深度减小,缩短了气体逸出距离。相对而言,增加摆弧频率比增大摆幅对分散孔隙和减小孔隙尺寸具有更显著的效果,

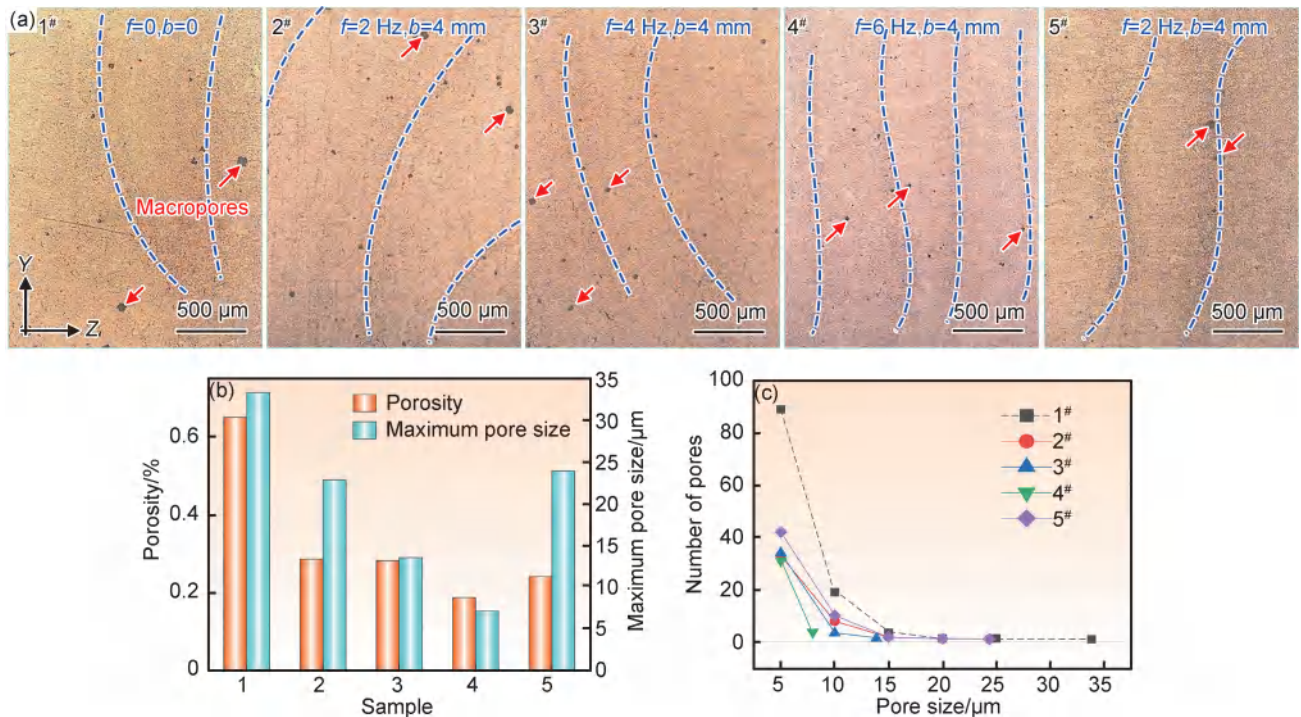


图4 不同直壁样品中孔隙的分布特征

(a)不同摆弧工艺制备样品的金相图;(b)不同样品的孔隙率及最大孔隙尺寸;(c)不同样品的孔隙尺寸分布

Fig. 4 Distribution characteristics of pores in different straight-wall samples

(a)OM images of samples fabricated by different arc swing processes;(b)porosity and maximum pore size of different samples;

(c)pore size distributions of different samples

这主要和振荡电弧对熔池的搅拌作用有关。因此,施加摆弧工艺对提升WAAM铝合金构件的成形质量和降低孔隙率均有积极的意义。由于孔隙分析是基于低倍金相图开展的,直径 $5\mu\text{m}$ 以下的微孔难以清晰辨识,三维孔隙分布和二维截面显示存在差异,且受样品数量限制,统计结果不够精确,但用作横向对比还是有益的。

图5EBSD测试结果表明,摆弧工艺对Al5356直壁样品的显微组织也有明显影响。无摆弧制备的样品具有典型的电弧增材“双峰晶粒”组织结构,如图5(a-1)所示。层间熔合区呈下凹弧形月牙状,为中间宽两端窄的细晶粒区,大部分晶粒尺寸小于 $20\mu\text{m}$;依附在熔合区上的为等轴晶区,是过冷度较大的区域,平均晶粒尺寸约 $50\mu\text{m}$,而远离熔合区的沉积层为粗大的柱状晶区,平均晶粒尺寸超过 $150\mu\text{m}$ 。随着摆弧频率增大,前一层的固体基底在横向上受热更加均匀,熔合区(细晶区)变窄,熔池横向交叉变得愈加频繁,柱状晶区受到显著压缩(图5(a-2))。摆弧频率为6 Hz的样品组织相对均匀,平均晶粒尺寸小于 $100\mu\text{m}$ 。电弧摆动引起的横向反复加热削弱了固体基底的急冷作用,细晶区受到压缩;同时,焊道横向因反复加热重熔,柱状晶难以充分长大就被回摆的电弧重新熔

化,由于摆动电弧对熔池温度梯度的转变和对熔池流体的搅动作用,柱状晶的生长受到抑制,且晶粒相互交错,致密性进一步增加,如图5(a-3)所示。基于EBSD测试数据的几何必须位错密度(GND)分析结果(图5(b-1)~(b-3))显示,Al5356直壁样品中的平均位错密度均较小,为 $0.5\sim 0.6\times 10^{14}\text{m}^{-2}$,但位错的分布存在明显区别。在无摆弧的样品中(图5(b-1)),位错主要集中分布在沉积层底部的熔合区;而在摆弧频率6 Hz的样品中(图5(b-3)),位错分布较为均匀。位错的聚集会导致局部应力增大,对于均匀性变形可能产生不利影响。总之,摆弧工艺对Al5356构件组织的最显著影响是改变了典型“双峰晶粒”分布特征,起到了均匀化组织的作用。

2.3 摆弧工艺对力学性能的影响

图6为不同摆弧工艺制备的Al5356样品的拉伸测试结果。不难看出,应用摆弧工艺制备的样品,无论是在沉积方向(X方向,图6(a-1)),还是在构建方向(Z方向,图6(a-2))的抗拉强度和伸长率较无摆弧样品均有提高。总体而言,样品X方向的拉伸性能优于Z方向,摆弧频率对样品拉伸性能的影响比摆弧幅度更显著。随着摆弧频率从0增加至6 Hz,样品在X方向(图6(b-1))和Z方向(图6(b-2))的平均抗拉强度

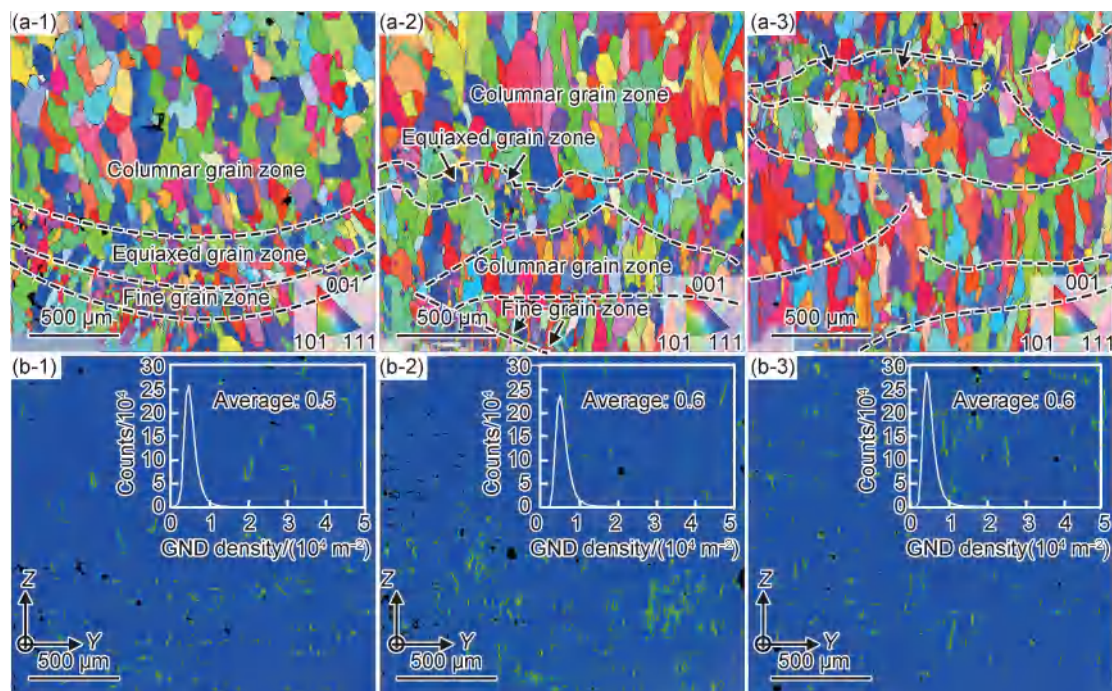


图 5 不同摆弧工艺制备样品的EBSD测试结果

(a)显微组织;(b)几何必须位错(GND)密度分布图;(1)无摆弧;(2)摆弧频率2 Hz、摆幅8 mm;(3)摆弧频率6 Hz、摆幅4 mm

Fig. 5 EBSD test results of samples fabricated with different arc swing processes

(a)microstructures;(b)geometrically necessary dislocation (GND) density;(1)without arc swing;(2)with arc swing frequency of 2 Hz and amplitude of 8 mm;(3)with arc swing frequency of 6 Hz and amplitude of 4 mm

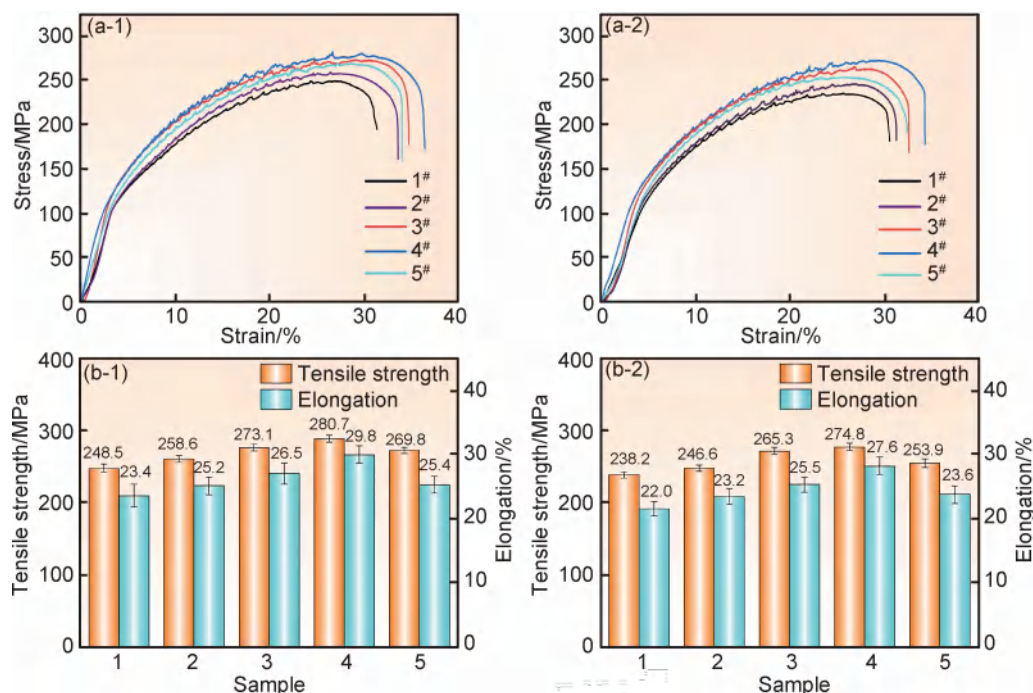


图 6 不同摆弧工艺制备的 Al5356 样品的拉伸测试结果

(a)工程应力-应变曲线;(b)抗拉强度和伸长率的统计图;(1)沿 X 方向拉伸;(2)沿 Z 方向拉伸

Fig. 6 Tensile test results of Al5356 samples fabricated by different arc swing processes

(a)engineering stress-strain curves;(b)statistical charts of tensile strength and elongation;

(1)stretched along X direction;(2)stretched along Z direction

分别由 248.5 MPa 和 238.2 MPa,增大到 280.7 MPa 和 274.8 MPa,分别提升了约 13% 和 15%;而平均伸

长率由 23.4% 和 22.0%,增大到 29.8% 和 27.6%,分别提高了约 27% 和 25%。伸长率的提升效果更明显。

保持摆弧频率 2 Hz 不变,随着摆弧幅度从 0 增大到 8 mm,样品在两个方向的平均抗拉强度有所提高,但提升率均不超过 8%,且伸长率变化不明显。

从拉伸样品的断口形貌(图 7)可以看出,施加摆弧工艺能够显著降低 Al5356 直壁样品中的孔隙量和孔隙尺寸。尤其是随着摆弧频率的增大,孔隙率和孔隙尺寸明显减小。如图 7(a)所示,未施加摆弧工艺制备的样品(1[#])断口表面,孔隙大而密集;而 6 Hz 摆弧频率制备的样品(4[#])断口表面只有零星的小孔隙,且

均匀分布着细小的断裂韧窝,这些特征都是样品能够维持良好塑性的重要表现。从 Z 方向的拉伸断口形貌(图 7(b))可以看出,未施加摆弧或摆弧频率较低时,样品断口上往往呈现出明显的断裂脊线,在脊线两侧分布有密集排列的孔隙;随着摆弧频率的增大,断裂脊线变得弯曲而不明显,孔隙也逐渐减少而分散。这些结果进一步验证了在丝-弧增材制造中应用摆弧工艺能够显著降低构件的孔隙缺陷和均匀化显微组织。

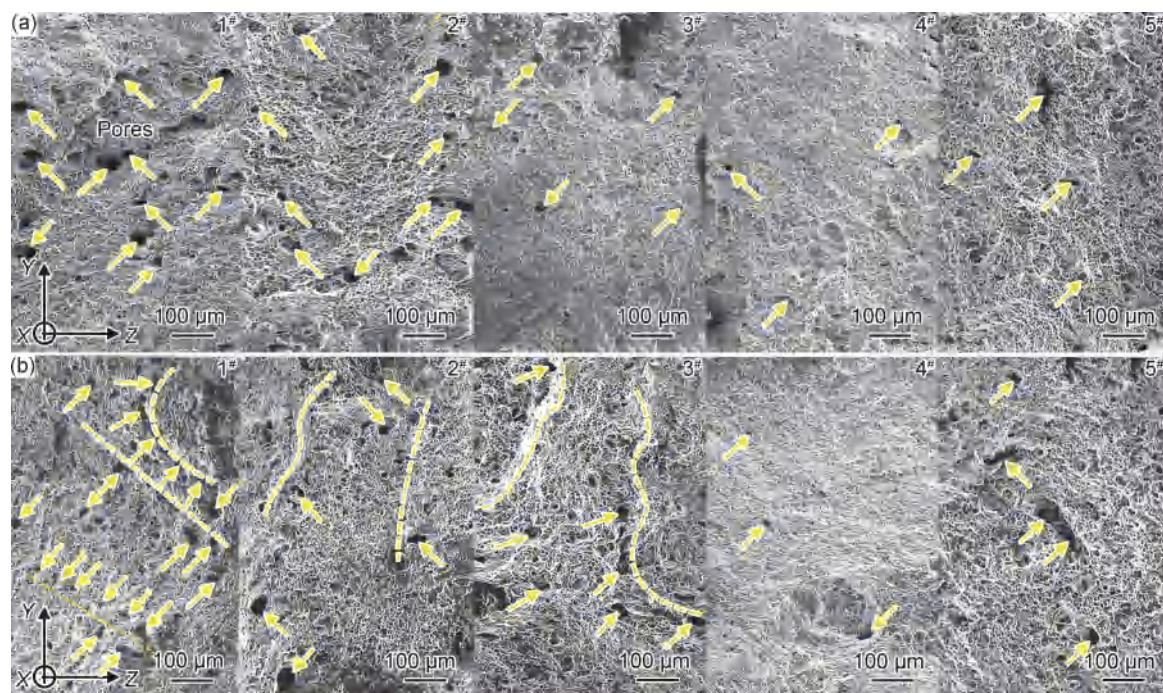


图 7 不同测试样品断口的 SEM 形貌

(a)沿 X 方向拉伸;(b)沿 Z 方向拉伸

Fig. 7 Fracture surface images of different test samples

(a)stretched along X direction;(b)stretched along Z direction

从以上研究结果可以看出,在 WAAM 过程中施加侧向摆弧工艺,能够起到促进排气和均匀化组织的作用。这主要是由于摆动的电弧不仅对熔池具有搅拌作用,促进金属熔体流动,还能均匀化焊道侧向的热输入,减小熔池深度,降低温度梯度和熔池底部的结晶速率,从而促进熔池中气体的逸出,避免大量气体被禁锢在快速凝固的熔合区而形成大气孔。另一方面,与无摆弧相比,电弧摆动导致焊道侧向温度场交错,熔池在向沉积方向(X 方向)移动的同时产生了侧向(Y 方向)往复运动,结晶方向随之产生转变,使原本朝向焊道中心和表面生长的晶粒受到抑制,促使新晶粒的形成和晶体生长方向的转变,从而抑制粗大定向晶的形成,促进短轴晶粒的交错生长,实现组织均匀化,有利于 Al5356 构件强度和塑性的同时提升。因

此,无论是在提升构件的成形质量方面,还是在降低铝合金沉积件中的孔隙率和孔隙尺寸,提高组织均匀性和力学性能方面,施加摆弧工艺对于 WAAM 过程均具有积极意义。

3 结论

(1)在 WAAM 过程中应用摆弧工艺能够显著提升 Al5356 直壁件的成形质量,在实验参数范围内,样品的垂直波纹度从 1.125 mm 降低至 0.708 mm,降低了 37%,侧壁平面度波动范围从大于 $\pm 410 \mu\text{m}$ 减小至约 $\pm 160 \mu\text{m}$,减小了 60%。

(2)电弧摆动分散焊道侧向的热输入,降低沉积层厚度,促进 Al5356 构件的层间熔合,有效降低沉积

构件中的孔隙尺寸和孔隙率。施加摆弧工艺后, Al5356 沉积层中典型的“双峰晶粒”结构特征被改变, 侧向往复摆动的电弧热抑制了熔合区的细晶粒和沉积层上部柱状定向晶的形成, 促使晶粒生长转向和交错, 从而促进组织均匀化。

(3) 在实验参数范围内, 施加摆弧工艺将沉积态 Al5356 直壁件在沉积方向(X 方向)和构建方向(Z 方向)的平均抗拉强度分别从 248.5 MPa 和 238.2 MPa, 提高到 280.7 MPa 和 274.8 MPa, 分别提升了约 13% 和 15%, 而平均伸长率从 23.4% 和 22.0%, 提升到 29.8% 和 27.6%, 分别提高了约 27% 和 25%。力学性能的提升主要归因于孔隙缺陷的减少和组织的均匀化。

基于以上有益效果, 将摆弧工艺应用于大型金属构件的电弧增材制造过程, 对保证构件质量和提升构件使用性能将大有裨益。

参考文献

- [1] 从保强, 苏勇, 齐铂金, 等. 铝合金电弧填丝增材制造技术研究[J]. 航空制造技术, 2016(3): 29-37.
CONG B Q, SU Y, QI B J, et al. Wire + arc additive manufacturing for aluminum alloy deposits [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2016(3): 29-37.
- [2] HERRANZ S. The milling of airframe components with low rigidity: a general approach to avoid static and dynamic problems[J]. Proceedings of The Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2005, 219(11): 789-801.
- [3] 黄丹, 朱志华, 耿海滨, 等. 5A06 铝合金 TIG 丝材电弧增材制造工艺[J]. 材料工程, 2017, 45(3): 66-72.
HUANG D, ZHU Z H, GENG H B, et al. TIG wire and arc additive manufacturing of 5A06 aluminum alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(3): 66-72.
- [4] LIU D, LEE B, ALEKSANDR B, et al. Research progress of arc additive manufacture technology[J]. Materials, 2021, 14(6): 51-67.
- [5] WANG Z, ZHANG Y A. Review of aluminum alloy fabricated by different processes of wire arc additive manufacturing [J]. Materials Science-Medziagotyra, 2021, 27(1): 14-29.
- [6] RODRIGUES T A, DUARTE V, MIRANDA R M, et al. Current status and perspectives on wire and arc additive manufacturing (WAAM) [J]. Materials, 2019, 12(7): 28-45.
- [7] 陈伟, 陈玉华, 毛育青. 铝合金增材制造技术研究进展[J]. 精密成形工程, 2017, 9(5): 214-219.
CHEN W, CHEN Y H, MAO Y Q. Research progress in additive manufacturing technology of aluminum alloy [J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2017, 9(5): 214-219.
- [8] 宿佳琪, 邢飞, 锁红波, 等. 电弧增材制造铝合金的“控形”和“控性”技术研究现状[J]. 热加工工艺, 2023, 7(15): 47-48.
SU J Q, XING F, SUO H B, et al. Research status of "controlled shape" and "controlled properties" technologies in arc additive manufacturing of aluminum alloys [J]. Heat Treatment Processes 2023, 7(15): 47-48.
- [9] SUN J X, YU H S, ZENG D X, et al. Wire-powder-arc additive manufacturing: a viable strategy to fabricate carbide ceramic/aluminum alloy multi-material structures [J]. Additive Manufacturing, 2022, 51: 102637.
- [10] ATOSH K S, SUSUANTA P, KRISHAN Y P, et al. Research progress in arc based additive manufacturing of aluminium alloys-a review [J]. Measurement, 2022, 200(9): 421-432.
- [11] 王轲, 张元斌. ER5356 铝合金双脉冲电弧增材制造成型工艺及组织研究[J]. 热加工工艺, 2021, 50(9): 20-23.
WANG K, ZHANG Y B. Study on the forming process and microstructure of ER5356 aluminum alloy by dual-pulse arc additive manufacturing [J]. Heat Treatment Technology, 2021, 50(9): 20-23.
- [12] 张文明, 韩嘉伟. 2319 铝合金电弧增材制造成型和组织[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2020, 32(3): 194-199.
ZHANG W M, HAN J W. Forming and microstructure of 2319 aluminum alloy by wire arc additive manufacturing [J]. Journal of Shenyang University (Natural Science Edition), 2020, 32(3): 194-199.
- [13] 从保强, 丁佳洛. CMT 工艺对 Al-Cu 合金电弧增材制造气孔的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(12): 3149-3153.
CONG B Q, DING J L. Influence of CMT process on porosity of wire arc additive manufactured Al-Cu alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(12): 3149-3153.
- [14] 占宇航, 郭阳阳, 李章张, 等. 工艺参数对电弧增材制造镁合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2022, 51(19): 26-29.
ZHAN Y H, GUO Y Y, LI Z Z, et al. Effects of process parameters on microstructure and properties of magnesium alloys fabricated by wire arc additive manufacturing [J]. Heat Treatment Technology, 2022, 51(19): 26-29.
- [15] 李玉飞. 电弧增材制造 5B06 铝合金工艺及性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
LI Y F. Wire arc additive manufacturing of 5b06 aluminum alloy: process and properties study [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [16] CHENG S X, LIU F C, XU Y, et al. Effects of arc oscillation on microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy prepared by CMT wire-arc directed energy deposition [J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 864: 144539.
- [17] ZHANG H, LIU W, ZHAO X, et al. Improvement in microstructure and properties of 304 steel wire arc additive manufacturing by the micro-control deposition trajectory [J]. Materials, 2024, 17(5): 1170.
- [18] WANG D, LU J, TANG S, et al. Reducing porosity and refining grains for arc additive manufacturing aluminum alloy by adjusting arc pulse frequency and current [J]. Materials, 2018, 11(8): 1342.
- [19] 靳军, 蒋平, 张风东, 等. 6061 铝合金激光摆动-电弧复合焊组织与力学性能分析[J]. 材料科学与工程学报, 2024, 42(1): 1-10.

- JIN J, JIANG P, ZHANG F D, et al. Analysis of microstructure and mechanical properties of laser oscillating-arc hybrid welded joints of 6061 aluminum alloy [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2024, 42(1): 1-10.
- [20] 蔡创, 谢佳, 刘致杰, 等. 铝合金摆动激光-MIG 复合焊接特性及气孔控制[J]. 中国激光, 2021, 48(18): 17-26.
- CAI C, XIE J, LIU Z J, et al. Welding characteristics and porosity control of weaving laser-MIG hybrid welding of aluminum alloys [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(18): 17-26.
- [21] 虞华森, 余祖英, 王晋, 等. 工艺参数对电弧增材制造 5356 铝合金成形质量和组织性能影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2024, 44(6): 797-802.
- YU H S, YU Z Y, WANG J, et al. Effects of process parameters on forming quality and properties of 5356 aluminum alloy fabricated by WAAM [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2024, 44(6): 797-802.
-
- 基金项目:**湖北省自然科学基金(2023AFB1033);湖北汽车工业学院博士科研启动基金(BK202310);新能源汽车关键材料湖北省重点实验室(筹)2021年度开放基金(QCCLSZK2021B04)
- 收稿日期:**2024-12-30;**修订日期:**2025-03-01
- 通讯作者:**杨全涛(1984—),男,实验师,主要从事先进轻合金的精密铸造及增材成形实验研究,联系地址:湖北省十堰市车城西路167号(442002),E-mail: 379723211@qq.com;孙建新(1984—),男,副教授,博士,研究方向为增材制造、焊接及表面工程技术,联系地址:湖北省十堰市车城西路167号(442002),E-mail: jianxin-sun@163.com
- (本文责编:张宝玲)

引用格式:李仲瀚,刘高飞,李诗翰,等. 电弧增材制造 NiTi 形状记忆合金研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 103-118.
LI Zhonghan, LIU Gaofer, LI Shihan, et al. Research progress in wire arc additive manufacturing of NiTi shape memory alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 103-118.

电弧增材制造 NiTi 形状记忆合金 研究进展

Research progress in wire arc additive
manufacturing of NiTi shape memory alloys

李仲瀚¹, 刘高飞¹, 李诗翰¹, 王协彬^{2*}, 郝世杰^{1*}

(1 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249;

2 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061)

LI Zhonghan¹, LIU Gaofer¹, LI Shihan¹, WANG Xiebin^{2*}, HAO Shijie^{1*}

(1 College of New Energy and Materials, China University of Petroleum,
Beijing 102249, China; 2 School of Materials Science & Engineering,
Shandong University, Jinan 250061, China)

摘要: NiTi 形状记忆合金(shape memory alloys, SMAs)因其独特的超弹性和形状记忆效应得到了广泛应用。然而,传统制造方法难以制备复杂形状和精确调控微观组织的 NiTi 合金。电弧增材制造(WAAM)技术因其逐层沉积的特点,为 NiTi 合金的制备提供了新的解决方案。本文综述了电弧增材制造 NiTi 形状记忆合金的研究进展,着重探讨了工艺参数对其微观组织、相变行为及力学性能的影响。分析了不同电弧工艺(如熔化极气体保护焊、钨极气体保护焊和冷金属过渡)在制备 NiTi 合金时的优缺点,并总结了电弧增材制造技术在成型质量、相变温度调控和力学性能方面的最新成果。重点探讨了电弧增材制造逐层沉积过程中,由高热输入、低冷却速率和重复热循环导致的显著微观结构不均匀性和氧化问题,这对力学性能及超弹性表现产生了不利影响。针对该问题,提出了通过工艺优化、主动冷却、引入第三元素及热处理等手段来改善材料均匀性的策略。此外,本文还讨论了 NiTi 合金与其他金属的异质结构设计,指出电弧增材制造制备多材料复合结构在高性能器件中的潜力。尽管电弧增材制造在制备复杂形状和多材料结构方面具有优势,但仍面临氧化、元素蒸发及层间结合性差等问题。未来研究需聚焦于热处理优化与微观组织调控,开发新型多金属复合材料,探索提高界面结合性和抗氧化能力的创新手段,以进一步提高 NiTi 合金的性能并扩大其应用领域。

关键词: NiTi 形状记忆合金; 电弧增材制造; 微观组织; 功能特性; 异质结构

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000717

中图分类号: TG146.2⁺3; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0103-16

Abstract: NiTi shape memory alloys (SMAs) have found widespread applications due to their unique superelasticity and shape memory effects. However, traditional manufacturing methods face challenges in fabricating complex geometries and precisely controlling the microstructure NiTi alloys. Wire arc additive manufacturing (WAAM), with its layer-by-layer deposition characteristics, offers a novel solution for NiTi alloy fabrication. This paper reviews the research progress in WAAM NiTi shape memory alloys, with emphasis on the influence of process parameters on microstructure, phase transformation behavior, and mechanical properties. The advantages and disadvantages of different arc processes (such as gas metal arc welding, gas tungsten arc welding, and cold metal transfer) in NiTi alloy fabrication are analyzed, along with recent achievements in forming quality, phase transformation temperature control, and mechanical properties through WAAM technology. Particular attention is given to the significant microstructural heterogeneity and oxidation issues arising from high heat input, low cooling rates, and repeated thermal cycling during the layer-by-layer deposition process, which adversely affect mechanical properties and superelastic performance. To address these challenges, strategies including process optimization, active cooling, third element addition, and heat treatment are proposed to improve material

homogeneity. Furthermore, this paper discusses the heterogeneous structure design of NiTi alloys with other metals, highlighting the potential of WAAM in fabricating multi-material composite structures for high-performance devices. While WAAM demonstrates advantages in fabricating complex geometries and multi-material structures, challenges remain regarding oxidation, element vaporization, and poor interlayer bonding. Future research should focus on heat treatment optimization and microstructural control, development of novel multi-metal composites, and exploration of innovative approaches to enhance interfacial bonding and oxidation resistance, thereby further improving NiTi alloy performance and expanding their application domains.

Key words: NiTi shape memory alloys; wire arc additive manufacturing; microstructure; functional property; heterogeneous structure

NiTi 形状记忆合金(shape memory alloys, SMAs) 因优异的形状记忆效应、超弹性和生物相容性等,在航空航天、国防、生物医疗等领域得到了广泛的应用。相较于 Fe 基、Cu 基形状记忆合金, NiTi 基形状记忆合金具有更加优异的耐蚀性、耐磨性、高阻尼特性和抗疲劳性^[1-4]。NiTi 合金的功能特性来源于马氏体与奥氏体间的固-固相变,热/力致马氏体相变后,在加热或卸载时可产生高达 8% 的可恢复应变^[5]。

近年来,已开发多种制备 NiTi 合金的方法,包括铸造、粉末冶金和增材制造等。图 1 总结了当前制备 NiTi 合金产品的主要工艺方法。铸造是传统制备

NiTi 合金常用的技术,但在铸造过程中会产生缺陷(气孔、夹杂和缩孔),引入有害第二相(TiC 和 $Ti_4Ni_2O_x$)等降低功能特性^[6]。粉末冶金在一定程度上弥补了铸造工艺的不足,有效避免元素偏析和晶粒过度长大。然而,粉末冶金过程中存在容易吸附杂质、难以控制孔隙形状和尺寸等问题^[7]。上述两种工艺都难以制备复杂形状的 NiTi 合金,且成型过程中需要制备模具增加了额外成本。此外,由于 NiTi 合金具有很强的加工硬化能力和高延展性,给其后续机械加工带来挑战,传统加工成型工艺只能制备简单的结构。

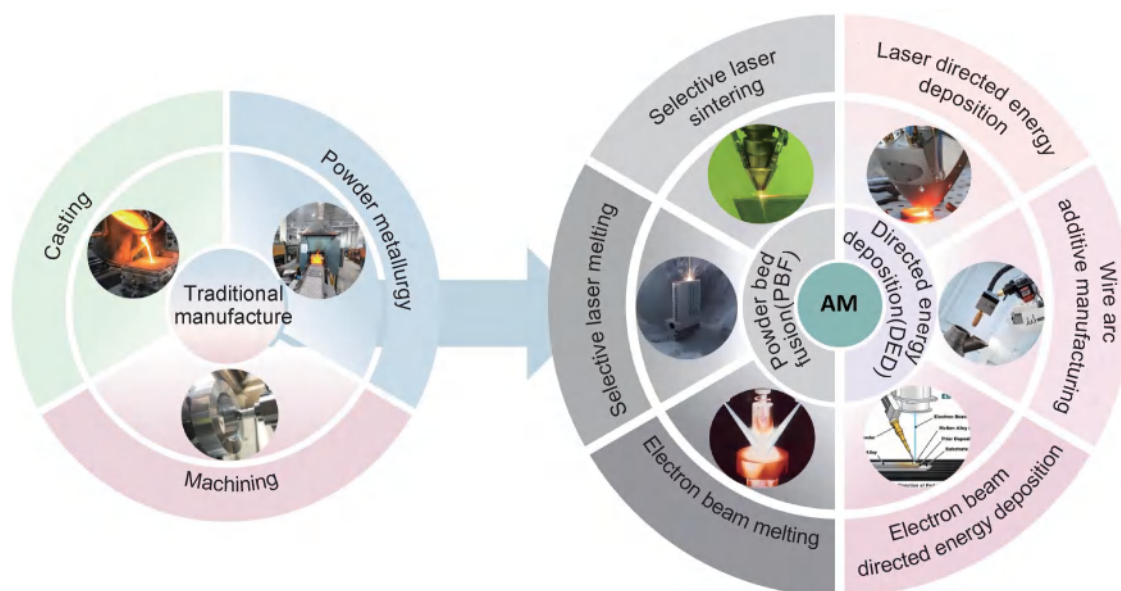


图 1 NiTi 合金产品制造工艺

Fig. 1 Manufacturing processes for NiTi products

具有复杂形状的近净成形 NiTi 合金在多个领域得到广泛关注。粉末床熔融(PBF)是增材制造技术的一种,通过 CAD 结构设计、切片,逐层熔化金属粉末颗粒,可以高质量制备复杂几何形状的金属部件^[8-9]。然而,这种技术沉积速率低、粉末颗粒易吸附杂质、大尺寸结构成形性差^[10]。电弧增材制造技术(WAAM)的

发展,为制备大尺寸 NiTi 合金提供了新的手段。它以电弧作为热源,通过熔化金属丝逐层构建三维零件。电弧增材制造在制备钢材、铝材和钛合金等方面已较为成熟。而电弧增材制造制备 NiTi 合金起步较晚,最早追溯于 2018 年,由 Wang 等^[11]利用 Ni-Ti 双丝为原材料成功制备了富 Ni NiTi 形状记忆合金,验证了电

弧增材制造制备 NiTi 合金的可行性。然而,电弧增材制造存在高热输入和重复热循环等特征,这意味着在非平衡凝固过程中,可能造成 NiTi 成型件元素、组织不均匀分布,给性能带来消极影响。高热输入同样会导致熔池尺寸较大,在冷却过程中易形成粗糙的表面特征,甚至可能引发结构坍塌。此外,随着沉积高度的增加,热传导模式从由基底附近散热转变为薄壁区域内的辐射散热。热积累和缓慢散热引起的金属氧化物生成进一步恶化了电弧增材 NiTi 合金的性能。近年来,已有数十篇文章对电弧增材制造 NiTi 合金进行了报道,因此有必要对这一技术的研究进展进行回顾。本文全面总结了电弧增材制造 NiTi 合金的研究进展,重点分析了不同工艺对成

型质量、微观组织、相变行为与力学性能的影响,以及 NiTi 基异质结构的最新探索,并指出当前技术存在的挑战和局限性,以及未来发展的趋势。

1 电弧增材制造 NiTi 合金工艺

1.1 工艺分类

根据焊接工艺的不同,电弧增材制造 NiTi 合金可分为三种类型:熔化极气体保护焊(gas metal arc welding, GMAW)、钨极气体保护焊(gas tungsten arc welding, GTAW)和冷金属过渡(cold metal transfer, CMT),图 2 为电弧增材制造 NiTi 合金的工艺与保护措施^[12-15],图 2(a)总结了三种工艺方式的原理^[12-13]。

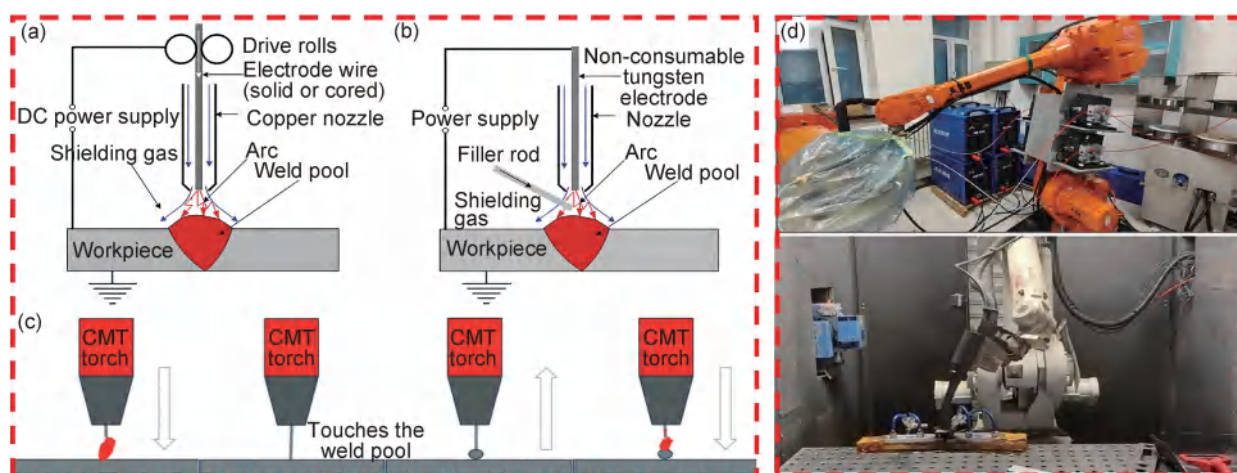


图 2 电弧增材制造 NiTi 合金的工艺与保护措施

(a)熔化极气体保护焊^[12-13]; (b)钨极气体保护焊^[12-13]; (c)冷金属过渡^[12-13]; (d)电弧增材制造 NiTi 合金气体局部保护措施^[14-15]

Fig. 2 Process and protection measures of WAAM NiTi alloys

(a)GMAW^[12-13]; (b)GTAW^[12-13]; (c)CMT^[12-13]; (d)local gas shielding measures for WAAM of NiTi alloys^[14-15]

基于 GMAW 的电弧增材制造以焊丝兼做电极,具有更高的沉积速率。然而,由于电流直接作用于金属丝,熔化极气体保护焊的稳定性较差,会给 NiTi 合金成形质量造成消极影响。钨极气体保护焊采用非熔化的钨电极,焊丝以一定角度放在焊枪附近,沉积效率较低,但是电弧更稳定,成型质量好。此外,旁路送丝的方式拓宽了原材料的使用,利用多个送丝系统可原位合成所需成分合金,也可高效制备 NiTi 基异质仿生结构,层间具有不错的结合性^[16]。对比两种焊接方式,基于钨极气体保护焊制备的 NiTi 合金具有更高的伸长率和极限抗拉强度。冷金属过渡是基于熔化极气体保护焊改进的一种焊接技术,电弧熔化金属丝,熔滴进入熔池后电弧熄灭,电流减小,随后金属丝回抽,熔滴脱落,以此循环往复。弗罗纽斯^[17]开发了冷金属过渡的几种变体,包括脉冲冷金属过渡

(CMT-P)、高级冷金属过渡(CMT-ADV)和脉冲高级冷金属过渡(CMT-PADV)。经过优化后,冷金属过渡工艺已适用于 Ti 基合金的应用^[18]。相较于熔化极气体保护焊,冷金属过渡具有更低的热输入、无飞溅等优势^[19]。NiTi 合金对热输入很敏感,热输入过高会造成 Ni 蒸发、晶粒粗大等问题,从而影响性能^[20]。表 1^[21-23]总结了电弧增材制造三种工艺的成型效率和特点。目前电弧增材制造制备 NiTi 合金主要以冷金属过渡和钨极气体保护焊两种方式为主。

1.2 工艺参数

工艺类型显著影响电弧增材 NiTi 合金性能,而工艺参数亦起关键作用。粉末床熔融具有广泛的参数调控空间,包括激光功率、扫描速度、扫描路径、激光光斑直径和供粉倍数等,而电弧增材制造的可调参数

表 1 电弧增材制造镍钛合金工艺特征对比

Table 1 Comparison of process characteristics for WAAM NiTi alloys

WAAM	Printing efficiency/(kg·h ⁻¹)	Feature	Reference
GMAW	3-4	Poor arc stability, spatter; high heat input leads to grain coarsening, with columnar grains dominating the microstructure; significant Ni evaporation results in pronounced regional variations in performance	[21]
GTAW	1-2	Non-consumable electrode; separate wire feed process; high microstructural uniformity; high elongation and tensile strength; suitable for fabricating multi-material composite structures	[22]
CMT	2-3	Low heat input process with zero spatter, high process tolerance; fine equiaxed and columnar grain mixed structure; high superelastic recovery rate	[23]

相对有限,制约了对成型过程的精细控制。已有诸多研究致力于探讨工艺参数对成型样品性能的影响机制及其优化路径。通过调节电流^[22]、电压^[24]、送丝速度^[25]以及机器臂移动速度^[26]等,控制热输入与熔池的演变,从而影响晶粒的生长方式和最终形态^[27]。热输入可由式(1)计算:

$$Q=\frac{U\times I\times \eta}{v}$$

(1)

式中: Q 表示热输入; U 表示电压; I 表示电流; η 表示焊接效率,不同的焊接方式有不同的效率; v 表示焊接速度。

表 2^[11,15,22-26,28-33]总结了各参数对伸长率和抗拉强度的影响,其中 V_w 表示送丝速度, V_s 表示机器臂移动速度,FS 表示断裂应变,UTSs 表示极限抗拉强度。研究表明,低电流和低电压能够获得较高的抗拉强度,证实了低热输入有助于提升力学性能。

表 2 电弧增材制造制备 NiTi 合金的工艺参数

Table 2 Process parameters for WAAM fabrication of NiTi alloys

Material composition	Current/A	Voltage/V	V_w /(m·min ⁻¹)	V_s /(m·min ⁻¹)	FS/%	UTSs/MPa	Reference
Ti-52Ni	80-120		Ti:0.7 Ni:0.513	0.095	8.7	927.9	[22]
Ti-53.5Ni					5.5	640.8	[11]
Ti-52Ni			Ti:0.7 Ni:0.51	0.095	6.9	855.2	[28]
Ti-50.9Ni		17.3	4.3				[29]
Ti-50.9Ni		17.3	4.3				[30]
Ti-50.8Ni	131/134	13.7/16.9	5.4	0.35	5.8	793.6	[31]
Ti-50.8Ni	107	10	4.0	0.35	5.0	668.3	[23]
Ti-50.5Ni	70/50		0.9	0.2	16.8	571.4	[32]
Ti-50.8Ni	110/120/130	14.7/14.8/14.9	7.4/8.1/8.9	4	13.66	652.46	[25]
Ti-50.9Ni		16.5/17/17.5	4.3				[24]
Ti-50.8Ni	110/120/130			3/4/6	16.44	558.63	[26]
Ti-50.8Ni			3-8	0.2/0.3/0.4	6.75	642.7	[15]
Ti-50.8Ni	100		0.8	0.03	21.74	739.79	[33]

2 电弧增材制造 NiTi 合金特征

2.1 微观组织

2.1.1 晶粒尺寸和形貌

NiTi 合金的功能特性与微观组织特征密切相关,而在电弧增材制造过程中,复杂的热历史(即高热输入和低温冷却速度)造成的非平衡凝固显著影响微观组织演变。凝固后的微观组织主要由温度梯度 G 、凝固速率 R 和过冷度 ΔT 决定。 G/R 决定了凝固组织的类

型, $G\cdot R$ 决定了凝固组织的晶粒尺寸。随着 G/R 的增加,凝固组织由等轴晶向柱状晶转变,且随着 $G\cdot R$ 增加,凝固组织晶粒尺寸减小^[23]。在沉积前 5 层时,热量传导要通过基板定向散热,产生了较大的温度梯度 G ,导致柱状晶结构的形成,由于下一层沉积的再加热,柱状晶结构继续外延生长。因此,在下层区域,大的温度梯度在逐层沉积过程中驱动粗大的柱状晶粒,这是电弧增材制造工艺制备金属材料的典型微观结构^[11,15]。在随后的沉积过程中,晶粒形貌逐渐转变为

等轴晶,晶粒尺寸变小,如图3(a)上区域图所示^[23]。原因在于沉积态样品顶部区域尚未受到后续层沉积过程的影响,距离基体较远,导致热传导速率较低,温度梯度较小,有助于在上部区域形成等轴组织^[34]。因此,沉积态样品展现出明显的位置依赖性,包括晶粒形貌、晶粒尺寸、织构和相组成等。通常情况下,这种宏观上的非均匀性对性能表达是不利的。

NiTi合金的微观组织受到多种工艺参数的影响,不同的参数组合会影响沉积态样品的微观组织与力学性能。与激光粉末床熔融相比,电弧增材制造具有更高的热输入和更大的温度梯度^[35]。尽管后者沉积效率更高,但其代价是较大的热输入会促进晶粒长大,并导致沉积层重熔,进而影响表面质量,甚至可能导致结构坍塌。低热输入能够获得精细的微观组织、优异的成形性和降低内应力。Wang等^[22]通过改变电流,研究了热输入的大小对NiTi样品织构和晶粒尺寸

的影响,如图3(d)~(i)所示。较低的电流强度不仅降低了热输入,还提高了冷却速率,这两个因素共同促进了晶粒细化。当电流强度升高时,重熔时间延长导致热循环过程中再结晶作用增强,从而使高角度晶界数量增加。Liu等^[36]在保持焊接速度恒定的条件下,通过减小电流和电压得到热输入分别为89、107 J/mm和128 J/mm的三个样品,研究发现,热输入对合金纳米硬度影响显著,机制是通过低热输入增强了固溶强化效应,而不是传统的晶粒细化。在冷金属过渡工艺中,送丝速率与电流和电压成正比,因此,高生产效率必定造成高热输入。Ma等^[37]研究使用了一种偏心式电弧增材制造(PHI-WAAM)的新工艺,通过一个可编程绝缘栅双极晶体管(IGBT)动态调整电弧和工件的电流分布,成功将工件的热输入减少了62.7%。双丝电弧的熔化速率提升了162.1%。晶粒平均尺寸从对照组的69 μm 降至38 μm 。另外,熔池的热质传递

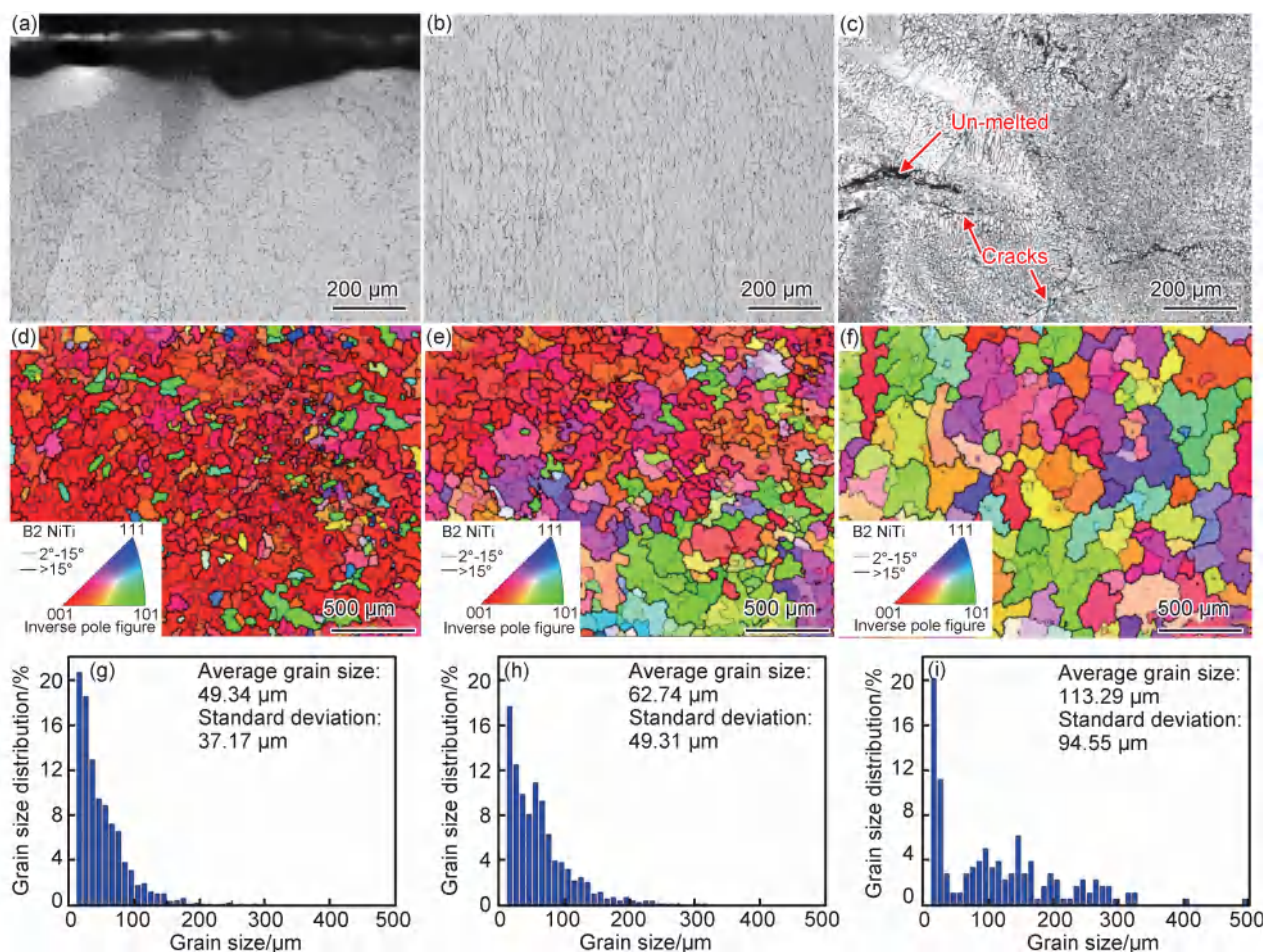


图3 电弧增材制造NiTi合金的晶粒形貌特征

(a)~(c)沉积态样品上、中、下区域的晶粒形貌^[23]; (d)~(f)沉积电流为80、100、120 A的NiTi试样EBSD取向图^[22];

(g)~(i)沉积电流为80、100、120 A的NiTi试样晶粒尺寸分布^[22]

Fig. 3 Grain morphology characteristics of NiTi alloys in WAAM

(a)-(c) grain morphology in the upper, middle, and lower regions of the as-deposited samples^[23]; (d)-(f) EBSD orientation maps of NiTi samples with deposition currents of 80, 100 A and 120 A^[22]; (g)-(i) grain size distributions of NiTi samples with deposition currents of 80, 100 A and 120 A^[22]

与流体流动显著影响沉积组织的凝固形态、晶粒大小及生长方向。Ke等^[38-39]通过三维数值模型分析了超高频脉冲钨极氩弧焊(UHFP-GTAW)逐层沉积过程中熔池的热传导与流动机制,结果显示,超高频脉冲电流显著增加了熔池的振动频率,有助于细化晶粒并改善沉积件微观结构。尽管通过各种工艺优化,可以有效降低平均晶粒尺寸,但逐层沉积策略和复杂的热历史不可避免地导致残余应力 and 柱状晶的生长,影响沉积样品的力学性能。

除了对晶粒尺寸和形貌的调节外,近年来还报道了织构对NiTi样品的影响。织构是指多晶体的取向分布状态明显偏离随机分布状态,呈现一定的规则性。众所周知,增材制造沉积立方晶体材料(包括FCC和BCC)中晶粒生长的最有利方向是沿建造方向(BD),该方向与最大温度梯度的方向平行^[40]。在单道沉积过程中,由于热源和基板之间的相对运动,在熔池上方的热梯度不是恒定的,在中心线上达到最大值,但在靠近熔池边界的地方,热梯度一般会减小到接近于零。热源移动和最大温度梯度方向变化导致不同样品中的晶粒稍微向熔合区中心倾斜。在熔池中心线周围,晶粒沿 $\langle 100 \rangle$ 方向外延生长。晶粒在熔池边界附近竞争形核和长大,从而获得更离散的取向^[28]。

2.1.2 析出相

除基体相外,在电弧增材制造制备NiTi样品中主要存在一些二次相和氧化物沉淀,包括 Ni_4Ti_3 、 Ni_3Ti 、 Ti_2Ni 和 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 等^[21,24-25]。具有椭圆形FCC结构的 Ti_2Ni 是一种典型的脆性相,通常在细柱状晶晶界处析出;在粗柱状晶中,晶粒内部也发现 Ti_2Ni 析出物。在增材制造过程中,随着重复沉积的进行,基体中的Ni逐渐蒸发,导致TiNi相的含量减少,而 Ti_2Ni 相的含量增加。 Ti_2Ni 相对合金的性能有不利影响,在反复加热和冷却过程中收缩引起的微裂纹^[23],如图3(c)下区域图所示,干扰TiNi基体化学和相变行为。

Ni_4Ti_3 相是富Ni的NiTi合金中常见的亚稳相,也是强化相^[41-44]。NiTi合金在增材制造过程中,经重复加热后,可能导致母相中Ni原子偏聚,从而促使 Ni_4Ti_3 相的析出。在电弧增材制造过程中(图4(a)~(c))^[11],由于顶部区域的冷却速率较高,热循环时间较短, Ni_4Ti_3 相比较容易在此过程中大量析出。而底部区域由于热暴露时间较长,形成的 Ni_4Ti_3 相有可能进一步分解或转变为其他更稳定的相(如 Ni_3Ti 相)。 Ni_4Ti_3 在平衡态下的分解过程为 $\text{Ni}_4\text{Ti}_3 \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti}$ 。微观组织演变造成区域上的非均匀性,会引起NiTi样品力学性能和马氏体相转变路径、温度的改变。这种由于热循环和非平衡凝固造成的不均匀性是能够改善

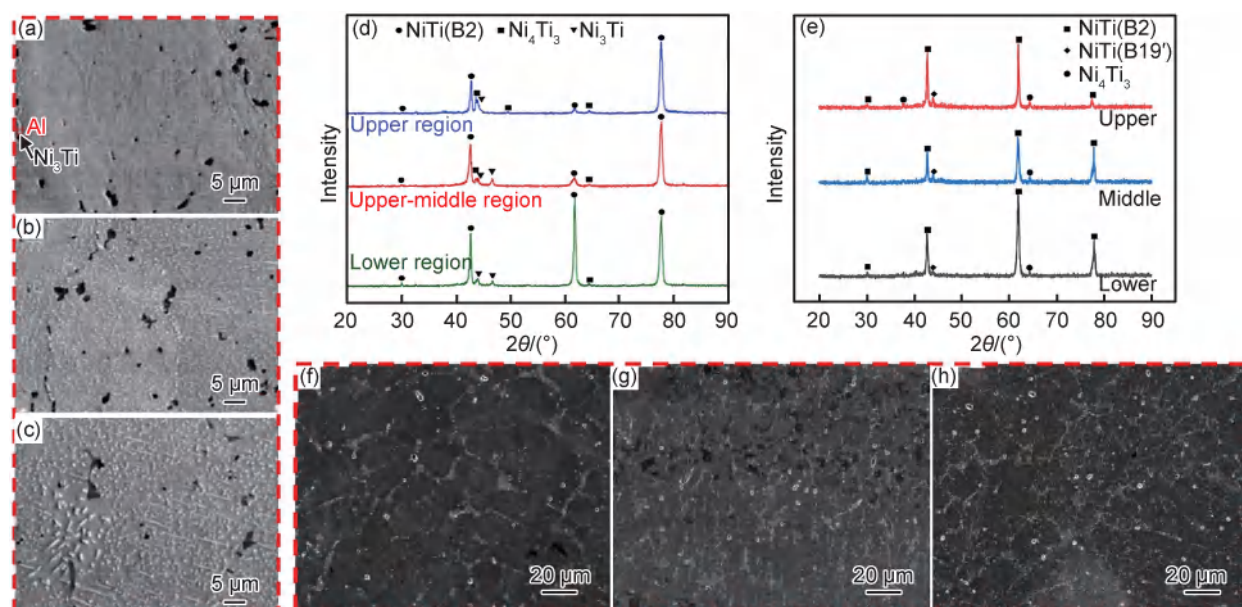


图4 电弧增材制造NiTi合金的相组成

(a)~(c)分别为GTAW工艺上、中、下SEM图像及区域特征^[11]; (d)GTAW工艺不同区域XRD图谱的比较^[11];

(e)CMT工艺不同区域XRD图谱的比较^[15]; (f)~(h)CMT工艺上、中、下SEM图像及区域特征^[15]

Fig. 4 Phase composition of WAAM NiTi alloy

(a)-(c) SEM images and regional features of the upper, middle, and lower regions in GTAW process, respectively^[11]; (d) comparison of XRD patterns in different regions of GTAW; (e) comparison of XRD patterns in different regions of CMT^[15]; (f)-(h) SEM images and regional features of the upper, middle, and lower regions in CMT process, respectively^[15]

的, Liu 等^[15]利用冷金属过渡工艺的本征优势(良好的热管理),优化了因复杂热历史引起的微观组织在区域上的差异。相较于 Wang 等^[11]有关微观组织演变的研究,其制备的 NiTi 壁的微观结构表现出更高的均匀性。同时发现大量的点状和针状 Ni_4Ti_3 析出相沿波浪状位错线或弯曲位错分布。沿位错线析出的颗粒尺寸较大,密度较高,这种不均匀的形核和长大的主要原因为制备过程中的反复沉淀,如图 4(f)~(h) 所示^[15]。

Otsuka 等^[45]和 Gu 等^[46]研究表明,晶界的存在和 Ni 的过饱和度会影响 Ni_4Ti_3 的形核。电弧增材制造 NiTi 合金基体内存在大量粗大柱状晶,这些柱状晶的出现导致晶界数量减少,严重的马兰戈尼对流(由于表面张力的不均匀分布而产生的对流)导致 Ni 的过饱和度受到限制, Ni_4Ti_3 析出相的形核也会随之受到抑制。此时,马兰戈尼对流对高温液态熔池中的氧化物上浮起了重要作用。当氧气进入高温液态熔池时,会与 Ti 结合形成与 Ti_2Ni 类似晶体结构的氧化物 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 。富 Ti 析出相的存在可以归因于以下几点:(1)电弧增材制造的功率远高于激光粉床熔覆,因此电弧增材制造具有更高的热输入,导致其形成更大的熔池;(2)由于 Ni 的沸点($2913\text{ }^\circ\text{C}$)低于 Ti 的沸点($3287\text{ }^\circ\text{C}$),Ni 原子更容易蒸发;(3)原始丝材铸造时存在 Ti_2Ni 偏聚颗粒^[25]。在增材制造过程中,随着熔池温度下降,元素在熔池中的分布不均匀,富 Ti 液相形成 Ti_2Ni 析出相和 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 。降低环境中的氧气含量,可以减少电弧增材制造 NiTi 合金过程中的氧化物沉淀。然而,整体式的气体保护措施会造成额外的成本负担,目前研究中多数使用局部气体保护措施,如图 2(d) 所示。

2.2 相变行为及其影响因素

NiTi 合金的功能特性源于其奥氏体(B2 相)与马氏体(B19' 相)之间的可逆固-固相变行为:当温度低于马氏体结束温度(M_f)时,合金可通过应力诱发马氏体变形并保持形变状态,加热至奥氏体结束温度(A_f)以上时逆相变恢复初始形状(形状记忆效应);而在温度高于 A_f 时,施加应力会诱导奥氏体向马氏体转变并产生可逆变形,卸载后自动恢复原状(超弹性效应),这些特性由相变临界温度(M_s 、 M_f 、 A_s 、 A_f)精确调控,如图 5 所示^[47]。

快速加热、低冷却速率及热循环等因素引起的微观组织演变,导致 NiTi 合金的相变过程呈现出与之相同的位置依赖性特征,如图 6(a), (b) 所示^[11]。沉积态样品中,下层材料由于在沉积过程中较早形成,会经历更多的重复加热和冷却,相当于进行了长时间的原位时效处理,这可能导致更多的 Ni_4Ti_3 相的析出。亚

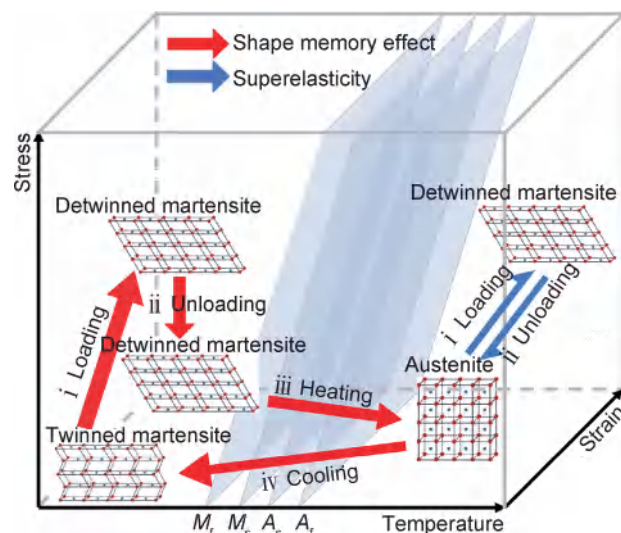


图 5 应力-应变-温度图:形状记忆效应和超弹性的晶体结构转变^[47]

Fig. 5 Stress-strain-temperature diagram: crystalline structure transformation in shape memory effect and superelasticity^[47]

稳态 Ni_4Ti_3 析出相使得富镍 NiTi 合金的相变过程中可能出现 R 相转变^[48],即冷却过程中出现两个相变峰^[49],即($\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19}'$)。此外,化学成分的不均匀分布也会影响相变行为。Ni 和 Ti 元素在局部区域的分布不均,会直接改变合金的相变温度,进而影响其相变行为。Wang 等^[22,28]研究了电流大小和基板预热温度对 NiTi 合金相变的影响,如图 6(g), (h) 所示^[22,28],较高的沉积电流和基板预热温度导致了更高的马氏体相变温度,这是由于高热输入降低了冷却速率,基体内 Ni 含量减少,同时析出物长大,从而削弱了对马氏体相变的抑制作用。这表明在使用电弧增材制造工艺制造富 Ni NiTi 合金时,精确控制沉积电流和基板温度对于优化相变行为至关重要。

通常来说,这种区域上的相变行为差异可以通过后处理或优化工艺改善。如图 6(c) 所示, Ma 等^[26]对样品进行固溶处理发现,随着固溶温度 and 时间的增加, Ti_2Ni 和 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 等析出相逐渐溶解,相变峰变得狭窄且尖锐,表明样品的内部均匀性得到了改善。然而,高温长时间固溶处理($1050\text{ }^\circ\text{C}/5.5\text{ h}$)会导致晶粒粗化,相变峰变宽。因此,高温固溶处理可以改善材料的内部均匀性,但当温度过高且时间过长时,晶粒粗化反而会对材料的相变和力学性能带来负面影响。相较于熔化极气体保护焊工艺,冷金属过渡工艺因良好的热管理,沿建造方向的微观组织更加均匀,体现在不同高度上近似的相变过程^[15],如图 6(e) 所示。基于此, Zhang 等^[31,50-51]采用振荡模式(O)和脉冲模式(P)等沉积策略、超声振动以及去应力退火等手段来调控 NiTi 合金的微观结构。图 6(f) 探讨了不同的

沉积策略和电弧模式对电弧增材制造NiTi合金的特征区微观结构以及相变行为的影响,沉积策略对相变行为的影响主要体现在晶粒结构的细化 and 长宽比的变化上。研究表明,振荡模式(O)依赖于机械振动引起的冷却速率变化,晶粒主要由细小的柱状晶和等轴晶混合组成,这种晶粒细化有助于降低马氏体相变温度。而脉冲模式(P)通过周期性电流引发熔池振动,形成均匀分布的等轴晶,这种结构内部应力相对较小,局部应力集中较少,使得 M_s 点略高于振动模式。

超声振动对相变行为的影响主要体现在它通过空化现象和声流效应改变晶粒结构^[52-53]。超声空化效应在熔池中形成微小气泡,当气泡破裂时会产生局部的高温高压,增加熔池的过冷度,从而促进晶核的生成,导致更细小的晶粒结构。而声流效应可以引发熔池内部的湍流,破坏柱状晶的生长,使得熔池中的溶质分布更加均匀,从而促进等轴晶的形成。这种等轴晶的增加提高了晶界的应变兼容性,减少了位错的产生,显著提升了NiTi合金的超弹回复能力。

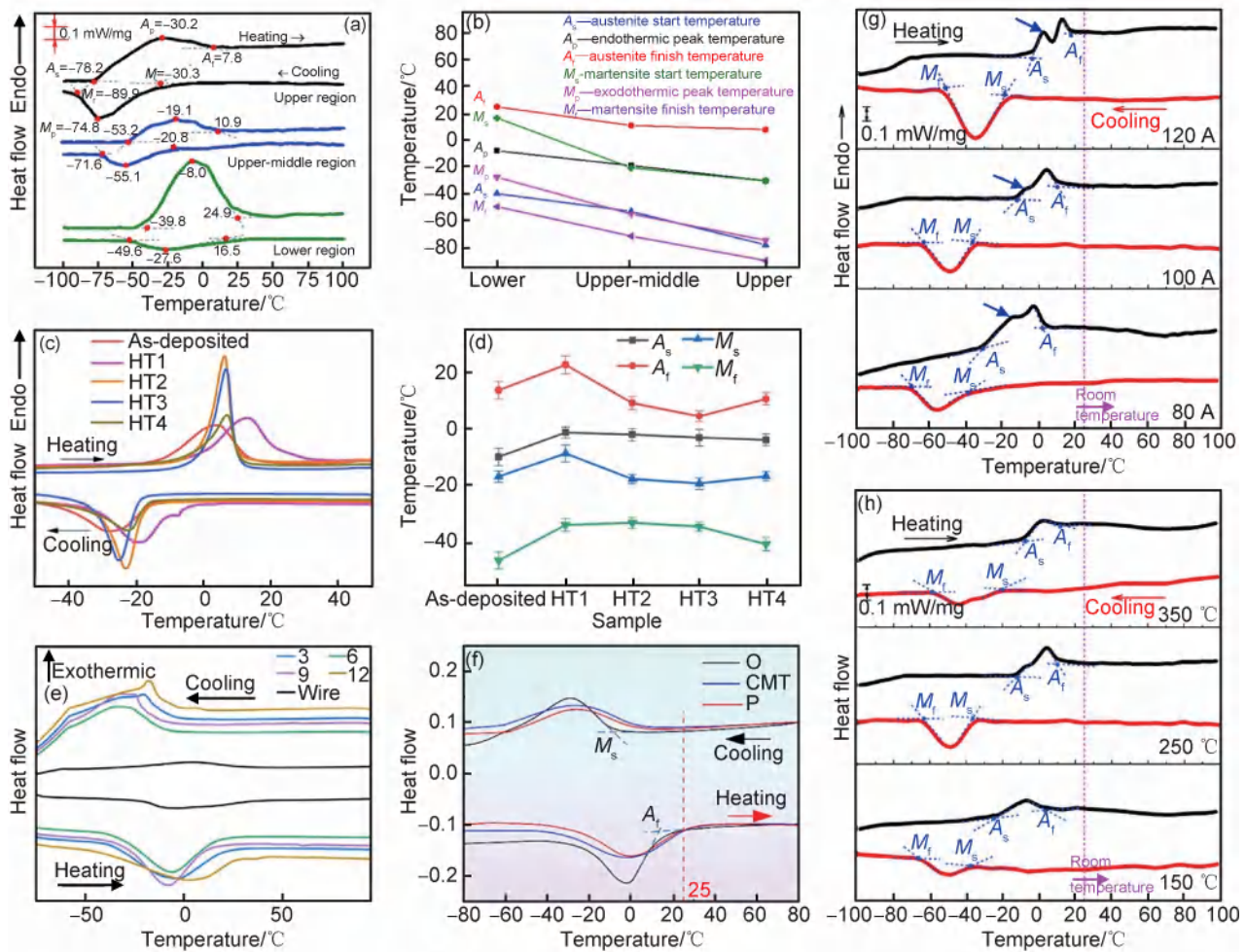


图6 电弧增材制造NiTi合金的相变行为

(a), (b) GTAW 工艺不同区域相变特征^[11]; (c), (d) 固溶处理对相变的影响^[26]; (e) CMT 工艺不同区域相变特征^[15]; (f) CMT 工艺中振荡(O)和脉冲(P)模式对相变的影响^[31]; (g) 不同电流大小的相变特征^[22]; (h) 不同基板预热温度的相变特征^[28]

Fig. 6 Phase transformation behavior of NiTi alloy in WAAM

(a), (b) phase characteristics in different regions of GTAW process^[11]; (c), (d) effect of solution treatment on phase transformation^[26]; (e) phase characteristics in different regions of CMT process^[15]; (f) effect of oscillation (O) and pulse (P) modes in the CMT process on phase transformation^[31]; (g) phase transformation characteristics at different current levels^[22]; (h) phase transformation characteristics at different substrate preheating temperatures^[28]

2.3 性能特征

2.3.1 功能特性

Ni 含量对NiTi合金功能特性的表达有显著影响,

每增加原子分数为1%的Ni,相变温度大约降低100 °C^[32]。通常情况下,富Ni样品在室温下表现出明显的超弹性,而富Ti样品表现出形状记忆效应。NiTi

合金的超弹性主要源于其内部的马氏体相变。当奥氏体相受到应力作用时,会转变为马氏体相,这种转变伴随着晶体结构的改变和相应的形状变化。应力卸载后,马氏体相可以恢复到奥氏体相,从而使材料恢复其原始形状^[54]。在循环拉伸过程中,残余应变逐渐增大,回复率显著下降,然后逐渐达到稳定状态,这主要是由于马氏体相变引起的位错密度和塑性变形的积累造成的^[5,55]。部分马氏体在卸载过程中被周围应力场和位错所保留。随着循环过程的进行,残余马氏体含量逐渐稳定。

受微观组织演变的影响,NiTi 样品的超弹性同样表现出显著的位置依赖性。图 7 显示了电弧增材制造 NiTi 合金的超弹性^[23,25-26],在图 7(a),(b)中,沉积态样品顶层区域表现出更好的超弹性响应。如 2.1.1 节所述,沉积态组织从底层到顶层呈现柱状晶到等轴晶的

演变。与粗大的柱状晶相比,更细小的等轴晶粒表现出更高的抵抗位错滑移的能力,减少了马氏体变体界面移动过程中微裂纹的产生,导致更少的应力集中和塑性变形的积累。Zhang 等^[23]利用冷金属过渡工艺沉积了高度为 130 mm 的薄壁 NiTi 部件。沉积态样品在循环拉伸实验中表现出优异的超弹性,沿水平和垂直方向测试的样品经过 25 次循环后可达到 90% 以上的极高超弹性回复率,如图 7(c),(d)所示。优异的超弹性可能与循环拉伸过程中较低的位错密度有关,位错的产生会稳定马氏体相,从而提高马氏体的最终含量^[56-58]。位错密度较小,表明循环过程中产生的大部分马氏体相在卸载过程中仍然转变为奥氏体相,这也是沉积态 NiTi 合金具有高超弹性的主要原因。此外,固溶处理后,由于组织均匀化程度的提高,晶粒尺寸减小,超弹性的稳定性较沉积态试样有所提高,如图 7(e),(f)所示。

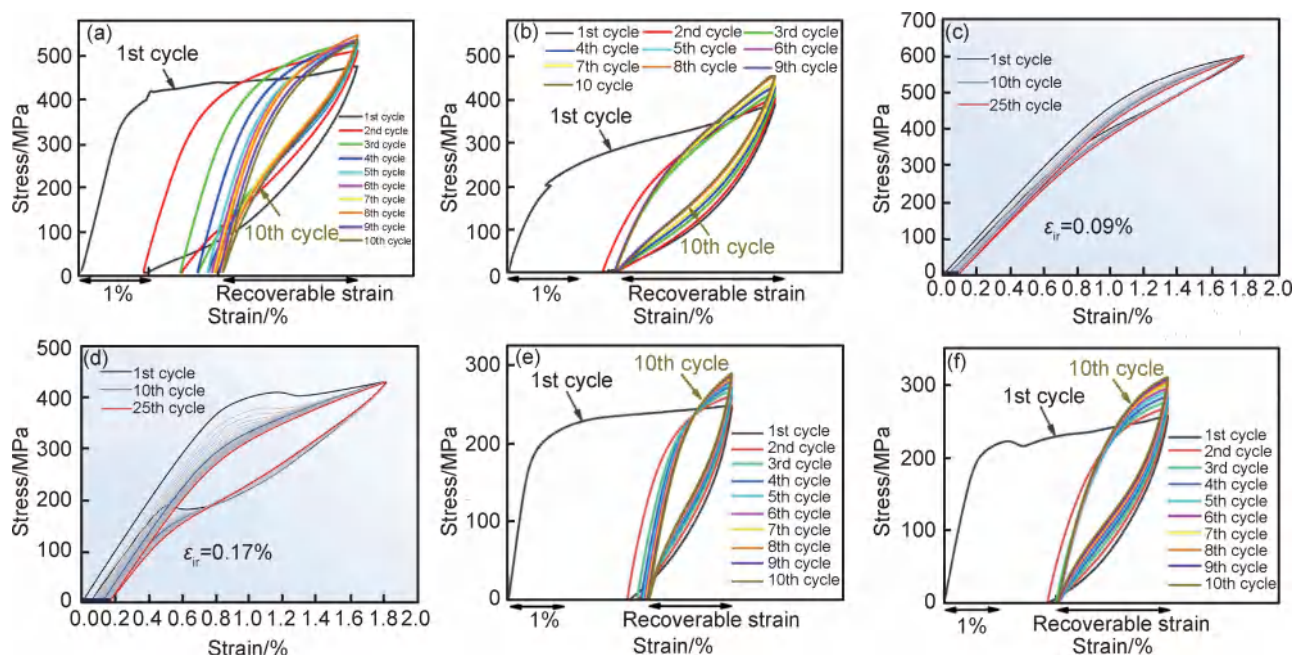


图 7 电弧增材制造 NiTi 合金的超弹性

(a),(b)NiTi 样品下层和上层的循环应力-应变拉伸曲线^[25]; (c),(d)NiTi 样品沿水平方向和垂直方向的循环应力-应变拉伸曲线^[23]; (e),(f)NiTi 样品固溶处理前后的循环应力-应变拉伸曲线^[26]

Fig. 7 Superelasticity of arc additive manufacturing NiTi alloy

(a),(b)cyclic stress-strain tensile curves of lower and upper regions in NiTi specimens^[25]; (c),(d)cyclic stress-strain tensile curves of NiTi specimens along horizontal and vertical directions^[23]; (e),(f)cyclic stress-strain tensile curves of NiTi specimens before and after solution treatment^[26]

当前针对电弧增材制造 NiTi 合金的研究多集中于其超弹性的探索,而对形状记忆效应的系统研究相对较少,主要集中在单程记忆效应和双程记忆效应,两者在功能行为及微观机制上具有显著差异,尚需深入研究以揭示其在增材制造工艺中的调控规律与潜力^[59-60]。单程记忆效应是指当外力作用于低温下的马氏体时,会导致马氏体变体重排,引起形状变化,然后

在加热至 A_f 后,化学自由能差驱动马氏体逆转变为奥氏体,由于奥氏体的晶格结构是唯一的,因此宏观上,材料恢复到了初始设定的形状。双程形状记忆效应是指通过热机械训练在合金内部创造了一种独特的内应力分布和位错结构。当温度变化时,这些内部应力场指导马氏体变体的形成朝着预定方向发展,从而在冷却时自发地产生一种形状,而在加热时又恢复到

另一种形状。这个过程涉及马氏体相变中优先变体的形成,以及奥氏体和马氏体之间的可逆转换。Resnina 等^[21,29-30,49]对电弧增材制造的 NiTi 合金的样品研究发现,由于其微观组织的异质性以及析出相的存在(例如 Ti_2Ni 和 Ni_4Ti_3),恢复应变明显低于传统制造方法制备的 NiTi 合金。这种较低的恢复应变与合金内部的化学成分变化、微观组织的分层特性以及析出相的分布密切相关。例如,不同层间的 Ni 含量差异和 Ti_2Ni 相的析出会导致相变温度的变化,从而影响形状恢复。因此,通过优化热处理工艺,如控制退火温度和时间,调控富 Ti 和富 Ni 区域的分布,并减少脆性沉淀相(如 Ti_2Ni)的形成,可显著提高 NiTi 合金的形状记忆效应。同时,优化电弧增材制造工艺参数,如电弧电流、电压和沉积速率,改善晶粒取向,减少柱状晶[100]取向带来的性能损失,结合局部热处理或梯度组织设计降低缺陷,增强层间结合强度,从而实现更高的形状记忆性能和稳定性。

2.3.2 力学性能

高强高塑性材料在现代工程领域中具有极其重要的学术价值和应用前景。高强度能够确保增材制造复杂结构在高应力条件下维持其结构完整性,而高塑性赋予材料在应力状态下具有较大的可变形能力,

从而有效延缓材料失效的发生。二者的协同作用不仅提升了材料在极端环境下的可靠性和安全性,同时也为复杂形状工件提供了更大的加工自由度。在 NiTi 合金中,镍含量的提高会导致晶界处形成富 Ni 析出相,使材料在应力作用下更容易沿晶界发生脆性断裂,而电弧增材的高热输入会进一步加剧这种情况。富 Ni NiTi 合金的应力-应变曲线通常分为四个阶段,如图 8(a)所示:开始阶段,奥氏体发生弹性变形,在这个阶段中,合金表现出线性弹性变形行为;随着应力的增加,应力诱导马氏体相变,材料表现出较大的变形而应力保持相对恒定;马氏体相变结束后是马氏体的弹性和塑性变形阶段,在这一阶段应力持续增加,材料发生进一步变形直到接近其塑性变形极限;最后是断裂阶段,此时材料的变形达到了极限,发生局部应变集中并最终断裂。

区域上的微观结构变化造成了力学性能的差异性,相较于其他区域,顶层具有更高的极限抗拉强度。虽然这种增材制造固有的热循环过程引发的微观组织演变是很难通过改变工艺参数(如电流、电压、预热温度和层间温度等)避免的。然而,工艺方式的改变对伸长率和抗拉强度仍具有很大的影响,Zeng 等^[32]采用超高频脉冲电流沉积 NiTi 合金,样品(Ti-

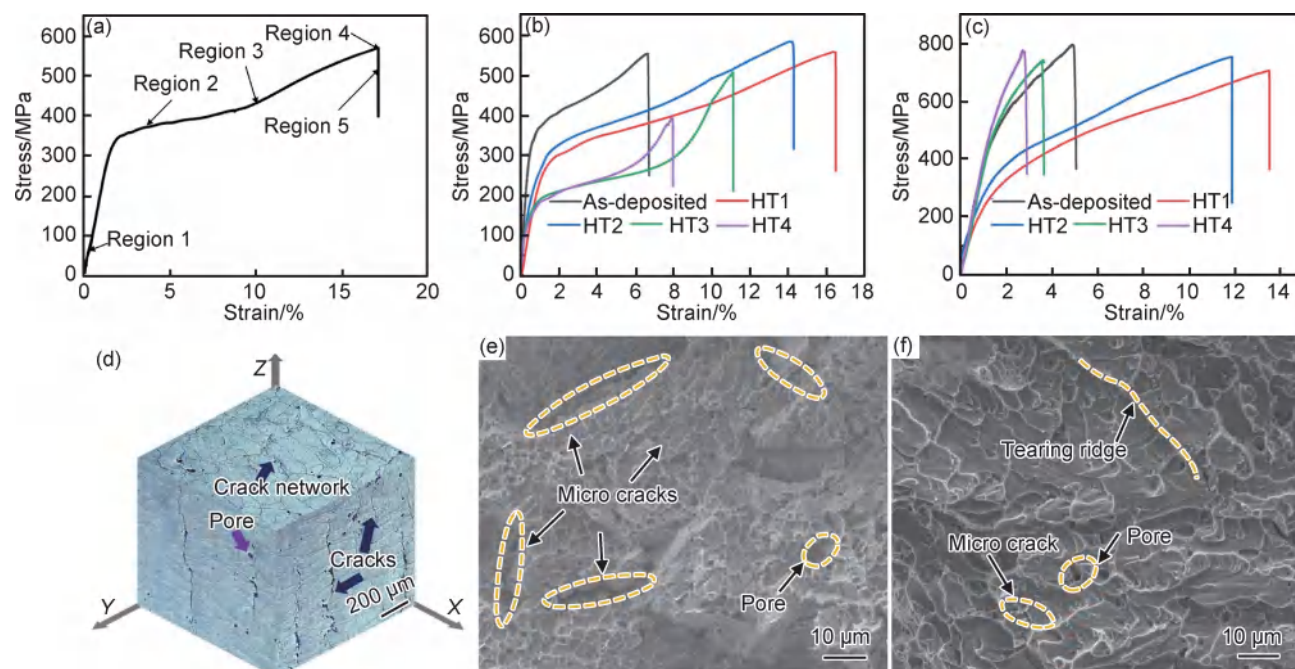


图8 电弧增材制造 NiTi 合金的力学性能

(a)非熔化极气体保护焊工艺超高频电流应力-应变曲线^[32]; (b), (c)NiTi 样品固溶处理前后的应力-应变拉伸曲线^[26];

(d)沿柱状晶晶界的裂纹扩展^[62]; (e)固溶处理前的断面形貌^[26]; (f)固溶处理后的断面形貌^[26]

Fig. 8 Mechanical properties of NiTi alloys fabricated by WAAM

(a)ultra-high-frequency induced stress-strain response in GTAW process^[32]; (b), (c)comparative tensile behavior of solution-treated NiTi specimens^[26]; (d)intergranular cracking propagation along columnar grain boundaries^[62]; (e)fracture surface morphology of pre-solution-treatment^[26];

(f)fracture surface morphology of post-solution-treatment^[26]

50.5%Ni, 原子分数)表现出优异的伸长率和极限抗拉强度,如图 8(a)所示。除改变工艺外,后处理对力学性能也具有重要影响。Ma 等^[61]研究发现,800 °C/1 h 固溶处理后样品发生再结晶,晶粒显著细化。根据霍尔-佩奇(Hall-Petch)关系,这种细化有助于提高材料的强度和塑性。另外,脆性沉淀相($\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$)含量降低,也有利于提高塑性。然而,随着温度升高和时间延长,晶粒开始粗化,导致强度下降,见图 8(b), (c)。

不理想的力学性能归因于材料内部的局部缺陷,如图 8(e), (f)所示,可以观察到断口形貌包含大量的微裂纹、气孔等明显缺陷,这可能导致沉积样品脆性断裂,而固溶处理后样品的微观缺陷明显减少,塑性提高,表现为解理断裂特征,如图 8(f)所示。另外,大量的柱状晶粒倾向于沿热梯度方向外延生长,形成较长的晶间液体通道作为薄弱区域,再加上热应力和凝固收缩,导致晶间热撕裂^[62],如图 8(d)所示。

3 电弧增材制造 NiTi 基异质结构

NiTi 合金凭借其独特的形状记忆效应、超弹性及高阻尼性能,在众多工程应用中展现出巨大的潜力。然而, NiTi 合金也存在着加工难度较高、Ni 元素具有致癌性,以及相对较低的弹性模量等缺点。这些限制因素可能影响其在更广泛应用中的性能与可靠性。为应对这些挑战,电弧增材制造技术提供了一种有效的解决方案。通过熔化极气体保护焊和冷金属过渡工艺可以先后沉积异种金属,或者通过非熔化极气体保护焊工艺,利用多个送丝系统,实现多金属复合。图 9 为现有研究已通过电弧增材制造技术实现了 NiTi 合金与其他金属(如 Ti6Al4V、SS 316L、钽(Ta)、铌(Nb)和铜(Cu))结合^[14, 63-66],构建了多种异质金属结构。表 3^[14, 64-67]详细总结了这些结合的具体特点。通过多金属耦合设计,可开发出性能更优越且更具成本效益的新型结构,满足航空航天、生物医药及高性能机械等领域对材料性能的严苛要求。尽管这种多材料异质结构能够综合各类金属的优势,实现了 NiTi 合金与其他金属的有效耦合,但必须充分考虑 NiTi 合金与其他金属间的结合性。金属材料之间的结合性与很多因数相关,包括元素间的互溶性^[67]、熔点^[68]、热膨胀系数^[69]和导热系数^[70]等。异种材料间脆性金属间化合物的形成也会促使界面形成弱化区域,导致多金属结构过早失效^[71]。Jiang 等^[14, 63, 72-73]以蜗牛等天然生物多相多元结构为仿生模本,制备了多个具有仿生功能结构的异质金属构件,实现了 TC4/NiTi 仿生梯度异质构件一体化增材制造。然而,由于过渡层存在大

量的 Ti_2Ni 金属间化合物,导致了样品的脆性断裂,如图 9(b)所示。研究人员以纯 Nb 过渡的方式,弱化了 TC4 与 NiTi 合金之间的元素扩散,减少了 Ti_2Ni 金属间化合物的形成。同时,为避免受纯 Nb 本身性能限制,通过冷金属过渡工艺在 Nb 过渡层中引入了适量 Ni 和 Ti,脆性的金属间化合物呈网状交织分布,减小了局部应力集中,获得了优异的力学性能。减少脆性金属间化合物的形成对于提高多金属结构的整体性能和延长其使用寿命至关重要。这一策略不仅能有效降低界面弱化的风险,还能显著提升材料的力学性能和结构稳定性。此外,第三元素的引入有望弥补 NiTi 合金在性能上的不足,例如 Zuo 等^[66]通过预先放置钽箔,在 NiTi 基板上构建了 NiTiTa 薄壁,如图 9(f)所示。从图 9(g)极化曲线可以看出, NiTiTa 样品比 NiTi 样品具有更高的腐蚀电位(E_{corr})和更低的腐蚀电流密度(I_{corr}),因此 NiTiTa 样品的耐腐蚀性能显著提高。

优化界面结合性并抑制有害金属间化合物的形成,通过选择合适的工艺参数和过渡层材料,可以有效降低不同金属间的热应力差异,控制元素扩散,从而提升结合强度和抗断裂性能。此外,多金属耦合设计能赋予 NiTi 合金不具备的特性,有助于拓宽其应用范围。

4 结束语

近年来,电弧增材制造技术在制备 NiTi 形状记忆合金方面取得了显著进展。通过调整工艺参数可以影响其微观组织特性、相变行为及力学性能,从而实现复杂形状与多功能复合结构的高效制造。然而,逐层沉积的散热模式以及高生产效率所引起的大量热输入,对微观组织的影响很难通过调整工艺来优化。在异质的增材制造方面,电弧增材制造技术有着粉末床熔融技术无可比拟的优势。但是多金属的层间结合可能会导致金属间化合物生成而给成型件的性能带来消极影响。因此,为获得更好的性能和更全面的应用,本文总结了电弧增材制造 NiTi 合金领域存在的局限性与发展趋势:(1)不同沉积层之间的微观结构不均匀,导致力学性能和相变行为区域上的不一致性。增材制造过程中高热输入和大温度梯度造成沉积态晶粒长大和柱状晶的大量生成。首先,生产过程中改变散热方向有望减少柱状晶的数量;其次,第三元素掺杂能够有效避免晶粒长大,如一些高熔点元素。另外,可以通过元素掺杂调整相变温度,拓宽 NiTi 合金的服役温度。最后,热处理对增材制造 NiTi

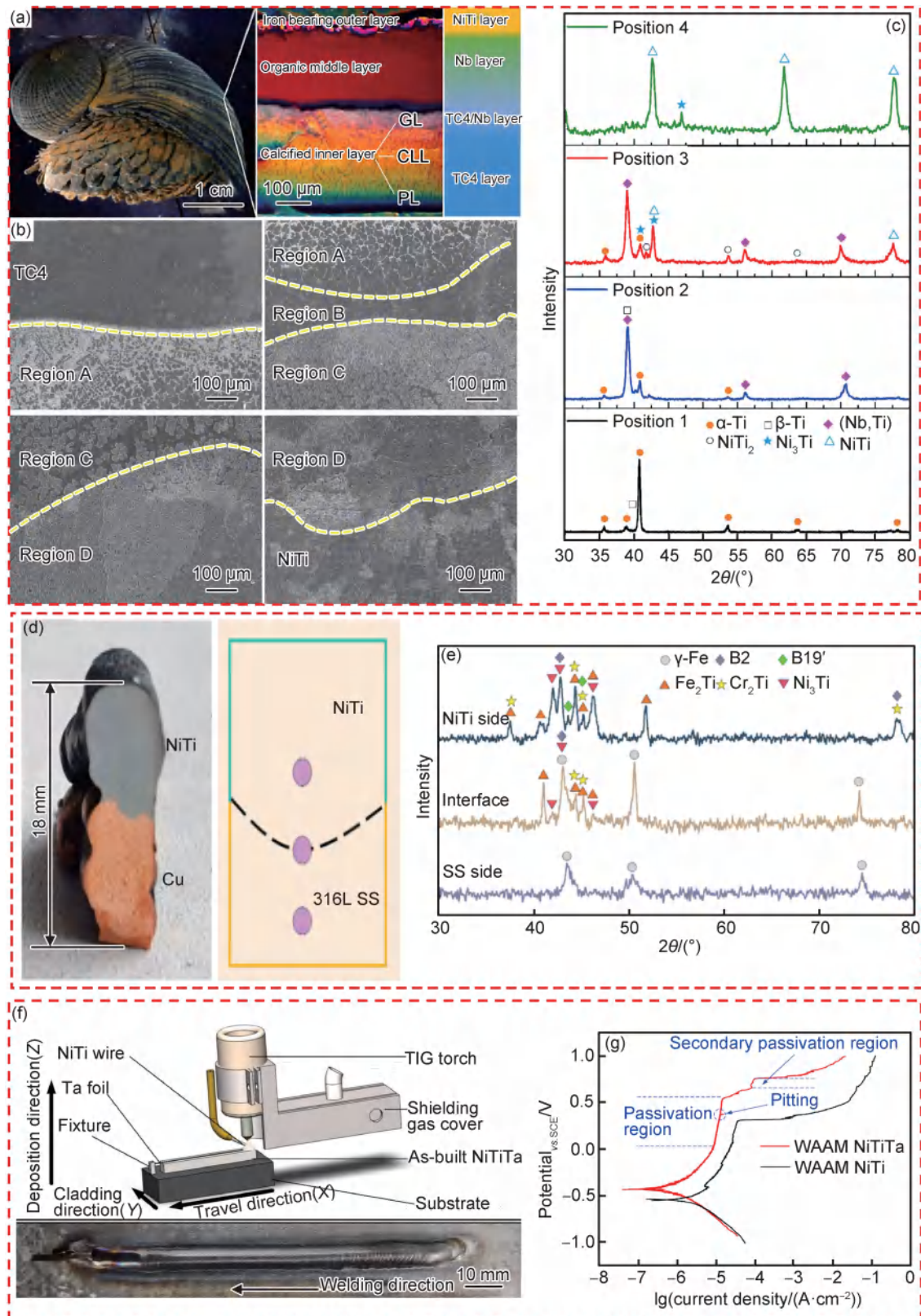


图9 电弧增材制造多金属异质结构

(a) NiTi-TC4 仿生异质结构^[14]; (b) TC4/NiTi 梯度异质合金的 SEM 微观组织 (Y-Z 平面)^[63]; (c) TC4-Nb-NiTi 试样不同位置的 XRD 图谱^[14]; (d) NiTi-Cu 异质结构^[64]; (e) NiTi-SS 异质结构^[65]; (f) NiTi-Ta 异质结构^[66]

Fig. 9 WAAM of multi-metal heterogeneous structures

(a) NiTi-TC4 biomimetic heterogeneous structure^[14]; (b) SEM microstructure of TC4/NiTi gradient heterogeneous alloy (Y-Z plane)^[63]; (c) XRD patterns of TC4-Nb-NiTi sample at different positions^[14]; (d) NiTi-Cu heterogeneous structure^[64]; (e) NiTi-SS heterogeneous structure^[65]; (f) NiTi-Ta heterogeneous structure^[66]

表 3 电弧增材制造 NiTi 基异质结构的特点

Table 3 Characteristics of NiTi-based heterogeneous structures in arc additive manufacturing

Metal type	Metallic compounds type	Advantage	Disadvantage	Reference
Ti6Al4V	Ti ₂ Ni	High strength, corrosion resistance, and toughness; increasing the application range of materials	Interlayer with a large amount of brittle phases, deteriorating performance	[63]
Nb	NiTi ₂ , Ni ₃ Ti, β -Nb	Diffusion barrier to reduce the formation of brittle phases	High melting point of Nb makes processing difficult	[14]
SS316L	TiCr ₂ , TiNi ₃ , Fe ₂ Ti	Enhancing the corrosion resistance and strength of NiTi alloy	The presence of brittle intermetallic compounds leads to brittle fracture	[65]
Cu	Ti(Ni,Cu) ₂ , Ti ₂ (Ni,Cu) ₃	Utilizing Cu's corrosion resistance, good thermal and electrical conductivity, as well as reducing manufacturing costs	Forming brittle intermetallic compounds, affecting the shape memory effect and superelasticity of NiTi	[64]
Ta	(Ti,Ta) ₂ Ni	Suppressing the release of Ni ions, reducing toxicity, enhancing the X-ray visibility of NiTi alloys, and improving corrosion resistance	The literature does not explicitly mention the disadvantages of combining with Ta	[66]

合金至关重要,虽然高温固溶处理使得沉积态组织再结晶有效细化了晶粒尺寸,然而其对超弹性的影响有限。进一步研究热处理对沉积态样品的影响至关重要,例如细化晶粒尺寸后再进行时效,通过纳米析出相进一步强化沉积态样品。(2)氧化问题严重,多数研究沉积态样品存在 Ti₄Ni₂O 等氧化物沉淀,大量的金属间化合物会造成材料脆性断裂。整体防氧化措施可能增加成本,因此局部保护措施的设计显得尤为关键。此外,减少氧化物沉淀还有望通过促进沉积层间的热传导与辐射散热缓解热积累实现。施加主动冷却能够有效降低成型过程中的热积累,目前主动冷却的途径主要包括基板通循环冷却水^[74]、强制气流散热^[75-77]、水浴增材制造^[78]、热电制冷^[79]等。(3)在电弧增材制造过程中,Ni 蒸发不可避免,对相变温度有很大影响,因此控制热输入显得尤为重要。(4)异质金属结构的层间结合性差,尽管过渡层的引入有望避免金属间化合物的生成,但可能受到元素自身性能的限制。一方面,合金的选择至关重要,需要考虑合金的熔点、热膨胀系数和互溶性等,减少金属间化合物的生成;另一方面,多丝增材制造技术有望通过原位合金化引入第三组元,如 NiTiNb、NiTiTa 合金等,进一步增强 NiTi 合金的性能。

本文综述了电弧增材制造 NiTi 合金的研究最新进展,包括工艺参数对微观组织、相变行为和力学性能的影响,以及一些多材料异质金属结构。随着我国航空航天、国防和生物医疗等诸多领域的发展,对 NiTi 合金的应用需求进一步增大,而电弧增材制造 NiTi 合金仍存在一些局限性和不足。因此,通过优化微观组织、调控相变温度,提高材料性能,将大大推进 NiTi 合金的应用进程。

参考文献

[1] XU J W. Effects of Gd addition on microstructure and shape memory effect of Cu-Zn-Al alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 448(1/2): 331-335.

[2] SAUD S N, HAMZAH E, ABUBAKAR T, et al. Microstructure and corrosion behaviour of Cu-Al-Ni shape memory alloys with Ag nanoparticles; microstructure and corrosion behaviour of Cu-Al-Ni SMA [J]. Materials and Corrosion, 2015, 66 (6) : 527-534.

[3] ABUZAIID W, SEHITOGLU H. Shape memory effect in FeMn-NiAl iron-based shape memory alloy [J]. Scripta Materialia, 2019, 169: 57-60.

[4] 耿鹏,陈道兵,周燕,等. 增材制造智能材料研究现状及展望[J]. 材料工程, 2022, 50(6): 12-26.

GENG P, CHEN D B, ZHOU Y, et al. Research status and prospect of additive manufacturing of intelligent materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(6): 12-26.

[5] ELAHINIA M, SHAYESTEH M N, TAHERI A M, et al. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: a review[J]. Progress in Materials Science, 2016, 83: 630-663.

[6] LUO J, YE W J, MA X X, et al. The evolution and effects of second phase particles during hot extrusion and re-extrusion of a NiTi shape memory alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 1145-1151.

[7] PARVIZI S, HASHEMI S M, ASGARINIA F, et al. Effective parameters on the final properties of NiTi-based alloys manufactured by powder metallurgy methods: a review [J]. Progress in Materials Science, 2021, 117: 100739.

[8] ZHOU M, LI H H, XIONG Z W, et al. NiTi alloy helical lattice structure with high reusable energy absorption and enhanced damage tolerance [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 217: 237-244.

[9] ZHANG Q, HAO S, LIU Y, et al. The microstructure of a selective laser melting (SLM) -fabricated NiTi shape memory alloy with superior tensile property and shape memory recoverability[J].

- Applied Materials Today, 2020, 19: 100547.
- [10] ALAGHA A N, HUSSAIN S, ZAKI W. Additive manufacturing of shape memory alloys: a review with emphasis on powder bed systems[J]. Materials & Design, 2021, 204: 109654.
 - [11] WANG J, PAN Z, YANG G, et al. Location dependence of microstructure, phase transformation temperature and mechanical properties on Ni-rich NiTi alloy fabricated by wire arc additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 749: 218-222.
 - [12] FAVI C, CAMPI F, GERMANI M. Comparative life cycle assessment of metal arc welding technologies by using engineering design documentation[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2019, 24(12): 2140-2172.
 - [13] MEENA R P, YUVARAJ N, VIPIN. A review on wire arc additive manufacturing based on cold metal transfer[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2024, 39(10): 1315-1341.
 - [14] JIANG P F, NIE M H, TENG J Z, et al. Multi-wire arc additive manufacturing of TC4-Nb-NiTi bionic layered heterogeneous alloy: microstructure evolution and mechanical properties [J]. Materials Characterization, 2023, 202: 113001.
 - [15] LIU G F, ZHOU S H, LIN P Y, et al. Analysis of microstructure, mechanical properties, and wear performance of NiTi alloy fabricated by cold metal transfer based wire arc additive manufacturing[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20: 246-259.
 - [16] 许博, 王颖, 张萌, 等. Nb 合金化对电弧增材制造 NiTi 基形状记忆合金的影响[J]. 焊接学报, 2021, 42(8): 1-7.
XU B, WANG Y, ZHANG M, et al. Effect of Nb alloying on wire arc additive manufacturing NiTi-based shape memory alloys [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2021, 42(8): 1-7.
 - [17] CONG B Q, DING J L, WILLIAMS S. Effect of arc mode in cold metal transfer process on porosity of additively manufactured Al-6.3%Cu alloy [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015, 76(9/12): 1593-1606.
 - [18] ALMEIDA P M S, WILLIAMS S. Innovative process model of Ti-6Al-4V additive layer manufacturing using cold metal transfer (CMT) [C]//21st Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium-An Additive Manufacturing Conference. Austin, Texas, USA; The University of Texas at Austin, 2010: 25-36.
 - [19] RODRIGUES T A, DUARTE V, MIRANDA R M, et al. Current status and perspectives on wire and arc additive manufacturing (WAAM)[J]. Materials, 2019, 12(7): 1121.
 - [20] CHMIELEWSKA A, WYSOCKI B, BUHAGIAR J, et al. *In situ* alloying of NiTi: influence of laser powder bed fusion (LPBF) scanning strategy on chemical composition[J]. Materials Today Communications, 2022, 30: 103007.
 - [21] RESNINA N, PALANI I A, BELYAEV S, et al. Influence of annealing on the functional properties of the NiTi alloy produced by wire arc additive manufacturing[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2022, 1213(1): 012002.
 - [22] WANG J, PAN Z X, WANG Y F, et al. Evolution of crystallographic orientation, precipitation, phase transformation and mechanical properties realized by enhancing deposition current for dual-wire arc additive manufactured Ni-rich NiTi alloy[J]. Additive Manufacturing, 2020, 34: 101240.
 - [23] ZHANG M G, FANG X W, WANG Y, et al. High superelasticity NiTi fabricated by cold metal transfer based wire arc additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 840: 143001.
 - [24] PONIKAROVA I, PALANI I A, LIULCHAK P, et al. The effect of substrate and arc voltage on the structure and functional behaviour of NiTi shape memory alloy produced by wire arc additive manufacturing [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 70: 132-139.
 - [25] YU L, CHEN K Y Y, ZHANG Y L, et al. Microstructures and mechanical properties of NiTi shape memory alloys fabricated by wire arc additive manufacturing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 892: 162193.
 - [26] MA J Y, YU L, YANG Q, et al. High-superelasticity NiTi shape memory alloy by directed energy deposition-arc and solution heat treatment[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2024, 37(1): 132-144.
 - [27] ROSLI N A, ALKAHARI M R, ABDOLLAH M F B, et al. Review on effect of heat input for wire arc additive manufacturing process [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11: 2127-2145.
 - [28] WANG J, PAN Z X, CARPENTER K, et al. Comparative study on crystallographic orientation, precipitation, phase transformation and mechanical response of Ni-rich NiTi alloy fabricated by WAAM at elevated substrate heating temperatures [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 800: 140307.
 - [29] RESNINA N, PALANI I A, BELYAEV S, et al. Functional properties of the multilayer NiTi alloy produced by wire arc additive manufacturing [J]. Shape Memory and Superelasticity, 2022, 8(1): 5-15.
 - [30] RESNINA N, PALANI I A, BELYAEV S, et al. Structure, martensitic transformations and mechanical behaviour of NiTi shape memory alloy produced by wire arc additive manufacturing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 851: 156851.
 - [31] ZHANG M G, LI X Z, FANG X W, et al. Modulation of characteristic zones in NiTi alloys fabricated *via* wire arc additive manufacturing[J]. Materials Characterization, 2024, 209: 113694.
 - [32] ZENG Z, CONG B Q, OLIVEIRA J P, et al. Wire and arc additive manufacturing of a Ni-rich NiTi shape memory alloy: microstructure and mechanical properties[J]. Additive Manufacturing, 2020, 32: 101051.
 - [33] TENG J Z, JIANG P F, CUI X H, et al. Revealing microstructural evolutions, mechanical properties and wear performance of wire arc additive manufacturing homogeneous and heterogeneous NiTi alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 1593-1610.
 - [34] KELLY S M, KAMPE S L. Microstructural evolution in laser-deposited multilayer Ti-6Al-4V builds: part II. thermal modeling [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35: 1861-1867.

- [35] CUNNINGHAM C R, FLYNN J M, SHOKRANI A, et al. Invited review article: strategies and processes for high quality wire arc additive manufacturing [J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 672-686.
- [36] LIU S, WAN D, PENG D, et al. Effect of heat input on nano-mechanical properties of wire-arc additive manufactured Al 4047 alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 860: 144288.
- [37] MA C, YAN Y H, YAN Z Z, et al. Efficient manufacturing of Al-Mg alloys using controlled low heat input wire and arc additive manufacturing [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2023, 314: 117899.
- [38] KE W C, OLIVEIRA J P, CONG B Q, et al. Multi-layer deposition mechanism in ultra high-frequency pulsed wire arc additive manufacturing (WAAM) of NiTi shape memory alloys [J]. Additive Manufacturing, 2022, 50: 102513.
- [39] KE W C, YAN W T, OLIVEIRA J P, et al. Thermal-fluid behavior, microstructure and mechanical properties in liquid bridge transfer mode during directed energy deposition-arc additive manufacturing-insights using NiTi as a model alloy [J]. Additive Manufacturing, 2023, 77: 103807.
- [40] ZHAO Y F, KOIZUMI Y, AOYAGI K, et al. Comprehensive study on mechanisms for grain morphology evolution and texture development in powder bed fusion with electron beam of Co-Cr-Mo alloy [J]. Materialia, 2019, 6: 100346.
- [41] WANG X B, KUSTOV S, LI K, et al. Effect of nanoprecipitates on the transformation behavior and functional properties of a Ti-50.8 at. % Ni alloy with micron-sized grains [J]. Acta Materialia, 2015, 82: 224-233.
- [42] LIU S, ZHU J, LIN Y, et al. Effect of stretching-bending deformation and aging treatment on phase transformation behavior and superelasticity of Ti-50.8at. %Ni alloy [J]. Intermetallics, 2021, 129: 107051.
- [43] WANG X B, PU Z, YANG Q, et al. Improved functional stability of a coarse-grained Ti-50.8at. %Ni shape memory alloy achieved by precipitation on dislocation networks [J]. Scripta Materialia, 2019, 163: 57-61.
- [44] LI X Q, CHEN H, GUO W M, et al. Improved superelastic stability of NiTi shape memory alloys through surface nanocrystallization followed by low temperature aging treatment [J]. Intermetallics, 2021, 131: 107114.
- [45] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys [J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(5): 511-678.
- [46] GU D D, MA C L. *In-situ* formation of Ni_4Ti_3 precipitate and its effect on pseudoelasticity in selective laser melting additive manufactured NiTi-based composites [J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 862-870.
- [47] WEI S S, ZHANG J L, ZHANG L, et al. Laser powder bed fusion additive manufacturing of NiTi shape memory alloys: a review [J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2023, 5(3): 032001.
- [48] WEN S F, LIU Y, ZHOU Y, et al. Effect of Ni content on the transformation behavior and mechanical property of NiTi shape memory alloys fabricated by laser powder bed fusion [J]. Optics & Laser Technology, 2021, 134: 106653.
- [49] RESNINA N, PALANI I A, BELYAEV S, et al. Peculiarities of the recoverable strain variation in the NiTi alloy produced by wire arc additive manufacturing [J]. Materials Letters, 2021, 298: 130004.
- [50] ZHANG M G, WANG B L, LI X Z, et al. Grain refinement of NiTi alloys during ultrasound-assisted wire-arc directed energy deposition [J]. Virtual and Physical Prototyping, 2024, 19(1): e2289465.
- [51] ZHANG M G, DUAN Y S, FANG X W, et al. Tailoring the superelasticity of NiTi alloy fabricated by directed energy deposition through the variation of residual stress [J]. Materials & Design, 2022, 224: 111311.
- [52] CHEN Y H, XU M F, ZHANG T M, et al. Grain refinement and mechanical properties improvement of Inconel 625 alloy fabricated by ultrasonic-assisted wire and arc additive manufacturing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 910: 164957.
- [53] TODARO C J, EASTON M A, QIU D, et al. Grain structure control during metal 3D printing by high-intensity ultrasound [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 142.
- [54] 杨超, 廖雨欣, 卢海洲, 等. NiTi 形状记忆合金的功能特性及其应用发展 [J]. 材料工程, 2024, 52(2): 60-77.
- YANG C, LIAO Y X, LU H Z, et al. Functional properties of NiTi shape memory alloys and their application development [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 60-77.
- [55] LU H Z, YANG C, LUO X, et al. Ultrahigh-performance TiNi shape memory alloy by 4D printing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 763: 138166.
- [56] GROSSMANN C, FRENZEL J, SAMPATH V, et al. Elementary transformation and deformation processes and the cyclic stability of NiTi and NiTiCu shape memory spring actuators [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40: 2530-2544.
- [57] JIANG S Y, YU B Y, ZHANG Y Q. Mechanically-induced martensite transformation of NiTiFe shape memory alloy subjected to plane strain compression [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2020, 30(5): 1325-1334.
- [58] SIMON T, KRÖGER A, SOMSEN C, et al. On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys [J]. Acta Materialia, 2010, 58(5): 1850-1860.
- [59] TIMOFEEVA E E. One-way and two-way shape memory effect in ferromagnetic NiFeGaCo single crystals [J]. Materials Science, 2015, 640: 465-470.
- [60] HAYRETTIN C. Two way shape memory effect in NiTiHf high temperature shape memory alloy tubes [J]. Acta Materialia, 2019, 163: 1-13.
- [61] YU H H, XIN Y C, WANG M Z. Hall-Petch relationship in Mg alloys: a review [J]. Journal of Materials Science, 2018, 34(2): 248-256.
- [62] TAN Q Y, ZHANG J Q, SUN Q, et al. Inoculation treatment of an additively manufactured 2024 aluminium alloy with titanium

- nanoparticles[J]. *Acta Materialia*, 2020, 196: 1-16.
- [63] JIANG P F, NIE M H, ZONG X M, et al. Microstructure and mechanical properties of TC4/NiTi bionic gradient heterogeneous alloy prepared by multi-wire arc additive manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 866: 144678.
- [64] SINGH S, DEMIDOVA E, RESNINA N, et al. NiTi-Cu bi-metallic structure fabrication through wire arc additive manufacturing[J]. *Materials*, 2024, 17(5): 1006.
- [65] LIANG X D, ZHANG X G, WANG W Q, et al. Revealing the crack formation mechanism of SS/NiTi heterogeneous materials fabricated by wire arc additive manufacturing[J]. *Materials Characterization*, 2025, 223: 114879.
- [66] ZUO X D, ZHANG W, CHEN Y, et al. Wire-based directed energy deposition of nitinol shape memory alloys: microstructure, phase transformation, electrochemistry, X-ray visibility and mechanical properties [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 59: 103115.
- [67] SONG G, LI T T, YU J W, et al. A review of bonding immiscible Mg/steel dissimilar metals[J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2515.
- [68] ZENK C, GIBSON J S K L, MAIER-KIENER V, et al. Low temperature deformation of MoSi₂ and the effect of Ta, Nb and Al as alloying elements [J]. *Acta Materialia*, 2019, 181: 385-398.
- [69] CHATTOPADHYAY A, MUVVALA G, SARKAR S, et al. Mitigation of cracks in laser welding of titanium and stainless steel by *in-situ* nickel interlayer deposition [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2022, 300: 117403.
- [70] ZENG X Y, LI X Q, LI X J, et al. Numerical study on the effect of thermal conduction on explosive welding interface[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, 104(5/8): 2607-2617.
- [71] 成奇, 郭宁, 张迪, 等. NiTi形状记忆合金与异种材料激光焊接研究进展[J]. *机械工程学报*, 2023, 59(16): 182-191.
- CHENG Q, GUO N, ZHANG D, et al. Research progress on laser welding of NiTi shape memory alloy dissimilar materials[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2023, 59(16): 182-191.
- [72] JIANG P F, NIE M H, TENG J Z, et al. Multi-material wire arc additive manufacturing of a bio-inspired heterogeneous layered NiTi/Nb/Ti6Al4V structure: microstructural evolutions and mechanical properties [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 890: 145896.
- [73] JIANG P F, NIE M H, TENG J Z, et al. Exploration microstructural evolution and wear mechanisms of wire arc additive manufacturing NiTi/Nb bionic composite materials [J]. *Tribology International*, 2024, 890: 145896.
- [74] YI H J, KIM J W, KIM Y L, et al. Effects of cooling rate on the microstructure and tensile properties of wire-arc additive manufactured Ti-6Al-4V alloy [J]. *Metals and Materials International*, 2020, 26(8): 1235-1246.
- [75] CUNNINGHAM C R, DHOKIA V, SHOKRANI A, et al. Effects of in-process LN₂ cooling on the microstructure and mechanical properties of type 316L stainless steel produced by wire arc directed energy deposition [J]. *Materials Letters*, 2021, 282: 128707.
- [76] WANG Z N, LU X F, LIN X, et al. Porosity control and properties improvement of Al-Cu alloys *via* solidification condition optimisation in wire and arc additive manufacturing [J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2024, 19(1): e2414408.
- [77] WU B T, PAN Z X, CHEN G Y, et al. Mitigation of thermal distortion in wire arc additively manufactured Ti6Al4V part using active interpass cooling [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2019, 24(5): 484-494.
- [78] SCOTTI F M, TEIXEIRA F R, SILVA L J D, et al. Thermal management in WAAM through the CMT Advanced process and an active cooling technique [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 57: 23-35.
- [79] SHI J B, LI F, CHEN S J, et al. Effect of in-process active cooling on forming quality and efficiency of tandem GMAW-based additive manufacturing [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, 101(5/8): 1349-1356.
-
- 基金项目:**国家重点研发计划(2022YFB4600500);国家安全学术基金(U2130201,U2330105)
- 收稿日期:**2024-10-22;**修订日期:**2025-01-18
- 通讯作者:**王协彬(1984—),男,教授,博士,研究方向为增材制造记忆合金,联系地址:山东省济南市千佛山路17号山东大学材料科学与工程学院(250061),E-mail: xiebin.wang@email.sdu.edu.cn;郝世杰(1984—),男,教授,博士,研究方向为NiTi合金及其应用,联系地址:北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京)新能源与材料学院(102249),E-mail: haoshijie@cup.edu.cn
- (本文责编:齐书涵)

引用格式:李红,李泊瑾,王伯洋,等. 镍基高温合金 TLP 连接接头 PBHT 工艺研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 119-129.
LI Hong, LI Bojin, WANG Boyang, et al. Research progress in PBHT process for nickel-based superalloy TLPB joints [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 119-129.

镍基高温合金 TLP 连接接头 PBHT 工艺研究进展

Research progress in PBHT process for
nickel-based superalloy TLPB joints

李 红^{1,2*}, 李泊瑾¹, 王伯洋¹, Erika HODÚLOVÁ²,
曹 健³, 李云月⁴, 钟素娟⁴

(1 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124; 2 斯洛伐克
科学院 材料和机械研究所, 斯洛伐克 布拉迪斯拉发 84513;

3 哈尔滨工业大学 材料结构精密焊接与连接全国重点实验室,
哈尔滨 150001; 4 郑州机械研究所有限公司, 郑州 450001)

LI Hong^{1,2*}, LI Bojin¹, WANG Boyang¹, Erika HODÚLOVÁ²,
CAO Jian³, LI Yunyue⁴, ZHONG Sujuan⁴

(1 College of Materials Science & Engineering, Beijing University of
Technology, Beijing 100124, China; 2 Institute of Materials and Machine
Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Bratislava 84513, Slovakia;
3 State Key Laboratory of Precision Welding & Joining of Materials and
Structures, Harbin 150001, China; 4 Zhengzhou Research Institute of
Mechanical Engineering Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

摘要: 瞬间液相(transient liquid phase, TLP)连接是目前用于连接镍基高温合金的一种优化技术, 而连接后热处理(post-bond heat treatment, PBHT)是对连接后的接头进行的热处理工艺, 本文对 TLP 连接中热循环对镍基高温合金母材组织性能的不利影响和 TLP 连接后接头存在的有害问题进行归纳汇总, 对 PBHT 工艺的机理、种类及研究现状等进行详细分析, 对其适用体系和效果进行系统评述。针对未来的 PBHT 工艺研究, 建议继续向多级多道精准热处理的方向发展, 并探索 TLPB-PBHT 一体化工艺。

关键词: 镍基高温合金; 连接后处理; 瞬间液相; 均匀化; 固溶处理; 时效处理

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000364

中图分类号: TG454; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0119-11

Abstract: Transient liquid phase (TLP) bonding is an optimised bonding process that joins nickel-based superalloys. The post-bond heat treatment (PBHT) refers to a heat treatment process for the joint after the connection. This article summarizes the adverse effects of TLP thermal cycling on the tissue properties of nickel-based superalloys and the harmful phase problems of joints after TLP joining. The article explains the mechanism, types and current status of the PBHT process, analyses and discusses the systems and effects of the PBHT process where it is applicable. Finally, the development prospects and future research directions are presented. For future PBHT process research, it is recommended to continue to develop in the direction of multi-level and multi-pass precision heat treatment, and explore the TLPB-PBHT integrated process.

Key words: nickel-based superalloy; TLP; PBHT; homogenisation; solution treatment; aging treatment

瞬间液相(transient liquid phase, TLP)连接是目前用于连接难焊高温合金的一种优化技术^[1], 结合了

扩散连接和钎焊的优点。TLP 连接技术使用含有降熔(melting point depressant, MPD)元素的中间层作为

连接材料,加热时中间层熔化,层间元素扩散到母材中,使连接过程中熔化的接头区域发生等温凝固^[2-6]。典型 TLP 接头依据组织形态上的不同可以分为非热凝固区 (athermal solidification zone, ASZ), 等温凝固区 (isothermal solidification zone, ISZ) 和扩散影响区 (diffusion affected zone, DAZ)^[2], 但不同中间层的 TLP 连接也存在缺点, TLP 连接需要较长的处理时间, 当 B、Si、P 等 MPD 元素从液态夹层扩散到母材中会导致 TLP 接头界面处析出第二相粒子。当第二相析出物呈连续或网状分布时会对接头的力学性能和耐腐蚀性产生不利影响^[5-6]。TLP 连接还存在连接后母材 (base material, BM) 区强化相过度重熔或长大, ISZ 区贫合金化导致强度不足等问题^[7], 当以上问题难以通过调整 TLP 连接工艺参数的方式解决时, 设计合理的 PBHT (post-bond heat treatment) 工艺就相当重要, 近几年国内外已有不少学者对 TLP 连接中的 PBHT 工艺进行了专门探究, 并取得了新的进展, 得到了新的认识, 但目前少有综述针对 TLP 连接接头热处理的论文, 本文综合国内外研究成果, 对 PBHT 工艺的机理、种类及近年来研究现状进行详细分析, 对其适用体系和效果进行分析评判, 对其不足之处及发展趋势进行总结展望。

1 TLP 连接后接头存在的有害相及其对组织性能的影响

镍基高温合金的 TLP 连接与传统焊接后的组织并不相同, TLP 连接的接头由四个显著不同的区域构成, 分别是 ISZ 区、ASZ 区、DAZ 区以及母材区域。由于受 TLP 工艺自身高温和长时间的热循环作用, 接头和母材的组织性能会受到显著影响, 产生有害相。

1.1 PBHT 对镍基高温合金母材中的影响

TLP 连接热处理对母材的微观组织有很大影响, TLP 连接的温度制定遵照由 Aluru 等^[7]提出在镍基高温合金熔点 85%~90% 范围内的建议, 对大部分固溶强化高温合金母材相当于让其经历了一次完全固溶处理, 中间还包含 15 min 至 48 h 不等的保温时间, 对于固溶强化、沉淀强化和单晶镍基高温合金母材来说, 在 750 °C 以上长时间停留, 很容易引起 γ' 强化相、MC (M 主要是 Mo、W、Cr、Ni 和 Fe) 碳化物相和 TCP 相微观结构的变化^[8]。

对于主要强化相 γ' 来说, 最容易出现的就是大 γ' 相的粗化和小 γ' 相的回熔。结合扩散控制和界面控制机制^[9-10], 镍基合金在不同温度时 γ' 相的长大规律

可以表示为式(1),(2):

$$r(t) = r_0 + kt \quad (1)$$

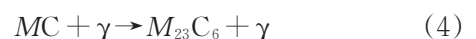
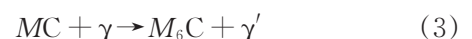
式中: $r(t)$ 为时间 t 时 γ' 相的平均半径; r_0 为初始半径; k 为粗化速率常数。 k 可以表示为:

$$k = \frac{D \cdot \sigma \cdot C_e \cdot V_m}{RT} \quad (2)$$

式中: D 为溶质原子在基体中的等效扩散系数; σ 为析出相/基体的界面能; C_e 是溶质元素在基体平衡时的摩尔浓度; V_m 是析出粒子的摩尔体积; R 为气体常数; T 为绝对温度。

由式(1)可见 γ' 相的粗化速率常数 k 依赖于热处理工艺的温度和时间, 图 1 为 1100 °C, 不同保温时间 FGH96 镍基高温合金中 γ' 相的形貌变化^[11]。从图中可以发现, 在保温时间较短时, γ' 还能保持较小的形态, 且数量较多, 随着高温保温时间的延长, 细的 γ' 会大量溶解或被粗大的 γ' 的吞并, 而粗的 γ' 会聚集长大甚至粗化成棒状。这会使 γ/γ' 两相不能保持共格关系, 降低应变能, 当保温时间为 90 min 时, 小的 γ' 相几乎全部回熔消失, 基体中只剩下大的 γ' 粗化相, 大 γ' 粗化会降低基体的抗拉强度, 对合金来说是一个弱化的过程, 导致持久寿命、高温抗拉强度和硬度都逐渐降低, 这也是 TLP 连接后母材性能急剧下降的原因。

TLP 连接还会使镍基高温合金中的碳化物溶解或析出^[12], 一般来讲, 在 1000 °C 以上的温度 TLP 连接后, MC 碳化物会发生分解, 变成 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 等碳化物等。反应如式(3),(4)所示:



由于新形成的 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物通常体积较大且形态不规则, 在合金的晶界和晶内不均匀分布, 增强了晶界的脆性。在高温环境下, 碳化物的过度生长和粗化, 这种变化破坏了原有的微观结构平衡, 使合金的抗拉强度和抗蠕变能力下降, 尤其是在高温环境下。

TLP 连接热循环除了造成以上两种相的变化, 还容易使接头区和母材中析出 σ 相和 μ 相等拓扑密堆相 (topologically closepacked phases, TCP), TCP 相会严重影响接头组织的稳定性^[13]。因此 Pessahsimonett 等^[14] 和张邦强^[15] 使用电子空位数法调整 TLP 连接中间层成分, 以保证在 TLP 连接过程中不出现 TCP 有害相。

高温合金接头 TLP 连接后, 母材性能下降是一个普遍现象, 已有文献报道了 TLP 连接后母材晶粒尺寸过度减小或强化相溶解导致强度严重下降的问

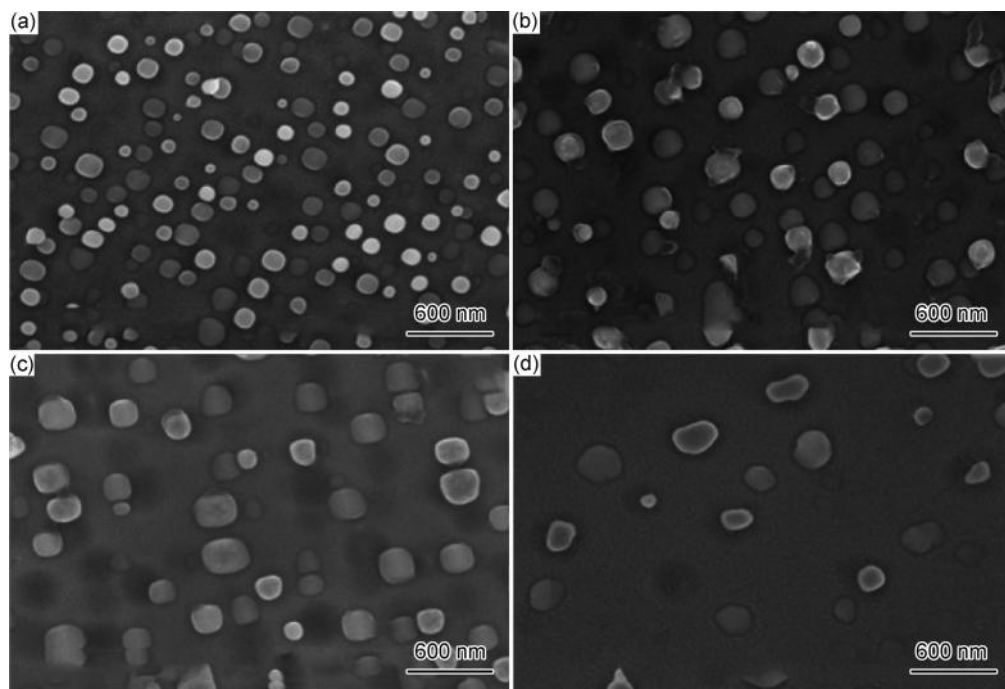


图 1 不同保温时间 FGH96 镍基高温合金中 γ' 相的形貌^[11]

(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 90 min

Fig. 1 Morphology of γ' phase in FGH96 nickel-based superalloy with different insulation time^[11]

(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 90 min

题^[16-18],韩伟^[17]对 GH4169 进行 TLP 连接后,发现接头区附近母材抗拉强度下降到 330 MPa,强度损失达 60%,Liu 等^[19]和 Pouranvari 等^[20]对 TLP 连接后接头的蠕变性能进行了测试,发现母材区蠕变强度降低了 40% 左右。

1.2 PBHT 对 TLP 连接区域的影响

接头区的 ASZ 区、ISZ 区和 DAZ 区,TLP 连接后的有害问题就更多,当 TLP 连接保温时间不足、温度过高或中间层 MPD 元素扩散不充分时,都会发生不完全等温凝固的现象,产生 ASZ 区^[21-22],ASZ 区成分较为复杂,根据中间层的成分不同包括未能发生等温凝固的连续冷却凝固相、其他偏析组织和低熔共晶相等,这些区域往往是接头性能的薄弱区域。此外,TLP 连接后还经常出现 DAZ 区存在脆性相的问题,对于含有 B、Si 元素的中间层,母材容易扩散进入大量的 B、Si 原子,当 MPD 元素浓度高于在母材中的溶解度极限时,这些原子会与母材中的强硼、硅化物形成元素结合形成单一或复杂的针状、块状硼化物,这些第二相析出物也会对接头的力学性能和耐腐蚀性产生不利影响^[23]。

如何通过后续 PBHT 工艺恢复因 TLP 连接造成损失的母材高温性能,消除 ASZ、ISZ、DAZ 的有害相,进而提高 TLP 连接接头性能尤为重要。

2 PBHT 的机理

改善和提高 TLP 连接接头性能而进行的热处理从原理上可以分为两大类:一是为改善接头组织而进行的热处理,二是为消除残余应力而进行的退火处理,文中只综述第一类热处理制度。为改善接头组织而进行的 PBHT 处理,可分为均匀化处理、固溶处理(部分固溶处理、完全固溶处理)、时效处理(中温、高温)、固溶加时效处理和多级多道组合热处理,以下分别进行详细论述。

2.1 PBHT 的均匀化处理

PBHT 中的均匀化处理是指将 TLP 接头加热到镍基高温合金的固相线以下长时间保温,以达到对 DAZ 区的有害析出相,ASZ 区的共晶偏析相,以及其他偏析组织进行均匀化处理的效果,实际上也可看做对 TLP 连接接头进行扩散退火的过程。扩散热处理一般在 TLP 连接后单独进行,有时也与 TLP 连接过程放在同一个热循环中一起完成^[24-25],采用单独的均匀化处理时,处理温度应控制在中间层的固相线温度以下。实际上最初的 PBHT 是指 TLP 连接之后的扩散热处理工艺,旨在消除 TLP 连接接头中 DAZ 区的富硼、硅等有害相,同时均匀化接头成分,尤其适用于 Ni-Cr-B 系中间层,Zhou 等^[25]以 Fick 第二定律为依据,通过对 TLP 连接过程设定边界方程,给出了理论

上在 TLP 连接接头形成后继续进行元素均匀化时间的计算方法,以最常见的降熔元素硼元素为例^[26-27],如式(4)所示:

$$C_p = (C_0 - C_M) \operatorname{erf} \left(\frac{h}{2\sqrt{Dt}} \right) + C_M \quad (4)$$

式中: C_p 为任意时刻溶质元素在中间层的溶解度,即任意时刻硼元素在中间层中的浓度;根据 Ni-B 相图^[28]可知: $C_M = C(\infty, t)$; C_0 为等温凝固结束后,两边母材被连接在一起,接头中心处溶质元素的浓度; h 为 TLP 连接过程中液相区最大宽度的一半; D 为 B 在母材中的扩散系数; t 为时间。

刘安娜等^[29]以此为依据利用 Matlab 计算软件,估算固相成分均匀化处理所需的时间,并用 Ni-8Co-4Cr-0.5W-3.2B 中间层合金箔,对 DD6 镍基单晶合金进行

了 TLP 连接,然后按 DD6 标准热处理工艺对 TLP 连接接头进行热处理。热处理过程包括 1290 °C/1 h, 1300 °C/2 h, 1315 °C/4 h 固溶处理及 1120 °C/4 h, 一次时效和 870 °C/32 h 二次时效,将实验结果与模型比对之后发现 B 的扩散距离与理论模型比较契合。

图 2 为 1120 °C 不同连接时间下 TLP 连接接头的微观形貌,使用 Ni-Cr-B 非晶箔作为中间层连接 Mar-M247 高温合金的 TLPB 和 PBHT 接头,从图中可以看出,在适合温度下长时间的 PBHT 保温处理可有效去除含 B 化合物相并使接头成分均匀化^[15,27,30-31],尤其是对于复杂成分 TLP 连接中间层,经 PBHT 处理,可使部分原子半径扩散能力较强的元素得到均匀化,但有研究证实对于 W、Co 等原子半径较大,扩散能力较差的重元素,均匀化处理的效果并不明显^[32]。

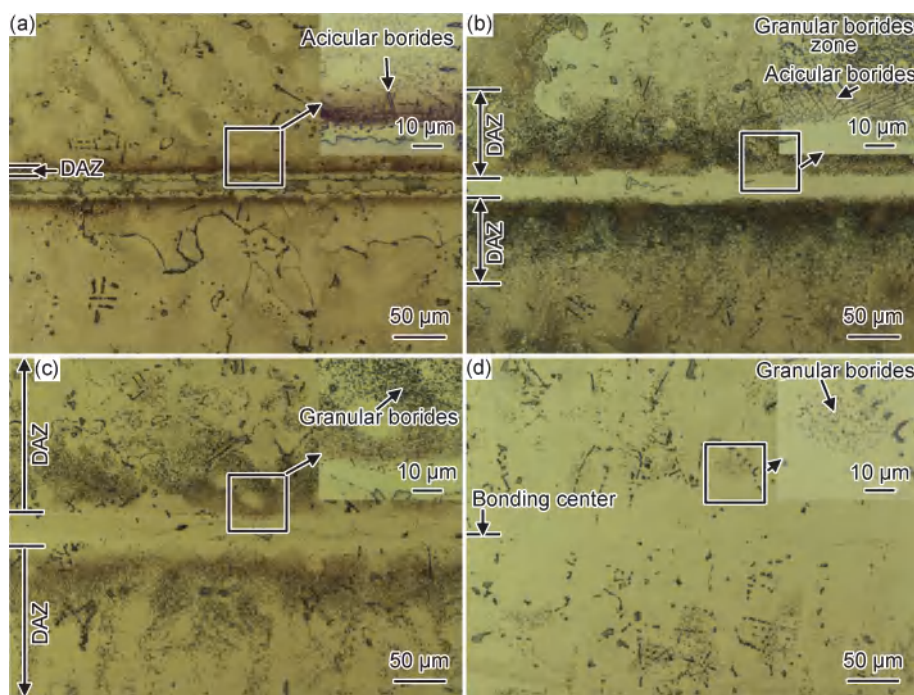


图 2 在 1120 °C 不同连接时间下 TLP 连接接头的微观形貌^[29]

(a) 5 min; (b) 60 min; (c) 240 min; (d) PBHT 后

Fig. 2 Microstructure of TLP bonding joints with different holding time at 1120 °C^[29]

(a) 5 min; (b) 60 min; (c) 240 min; (d) after PBHT

需要注意的是,其实许多 B、Si 脆性相的消除并非均匀化处理导致 B、Si 元素固态扩散而消除的,由于 TLP 连接接头中含有大量的 Ni、Cr 等强硼化物元素,实际上很多较高温度下均匀化处理后 B、Si 脆性相的消除是固溶处理的效果,Pilehrood 等^[33]指出在对 DAZ 和 ASZ 区的析出相进行均匀化处理时,对其热处理温度和时间有一定要求,否则无法去除 B、Si 脆性相,以硼化物为例,针对 DAZ 区的富硼析出物进行热处理时,温度必须高于硼在镍基体中的固溶温度和硼化物

与镍基体的共析温度,否则不能达到去除 DAZ 析出相的效果。

廉洁^[32]对均匀化处理和固溶处理两种消除 B 化物的方式进行了分析,选择均匀化处理的温度为 1150 °C,时间为 3、6、9 h 对接头进行 PBHT 处理,发现随 PBHT 处理时间的延长,硼化物沉淀数量逐渐减少并最终消失。此外接头的组织和硬度分布通过元素的固相扩散更加均匀。在经过 9 h 热处理后,接头的抗剪强度得到显著提升,达到 838 MPa,断裂主要发生

在基体内。

均匀化处理除了可以消除 DAZ 区中富 B、Si 元素的脆性析出相外,还对 ASZ 区的低熔偏析相有一定消除作用,由于受连接温度、时间和中间层成分的限制,TLP 连接接头难以实现完全的等温凝固,尤其是成分复杂的中间层,ASZ 区成分偏析较为严重,而且这些低熔共晶组织往往也是整个接头最薄弱区域,将其去除对接头拉伸、剪切等性能的提高意义极大,韩祎^[17]通过后续的 PBHT 处理,消除了未等温凝固的 ASZ 区中间相,将抗拉强度提高了 200 MPa。

均匀化处理除了能使 B 等扩散能力强的脆性化合物元素在接头中的分布均匀,还能调控接头区和母材区硬度和弹性模量等材料物性,从材料力学角度减轻接头中的应力集中,提高接头强度,李琪等^[34]使用 SBM-3 粉末合金作为中间层,在 1250 °C 下对 IC10 合金进行 TLP 连接 6 h, PBHT 工艺为 1180 °C 和 1265 °C,保温 2 h, PBHT 前后对比发现,接头的平均弹性模量由 208.5 GPa 降低至 205.4 GPa,而母材的平均弹性模量则由 221.4 GPa 提高至 223.7 GPa,母材区和接头区的硬度值差距缩小,热处理提高了母材弹性模量的同时降低了中间层区域的弹性模量。随着中间层弹性模量的降低,第一主应力、最大剪应力、

等效应力和损伤等效应力的最大应力值均线性减小,TLP 连接接头的高温力学强度提高,热处理后接头抗拉强度由 198 MPa 提高到 268 MPa。

均匀化处理除了可以均匀 B、Si 元素,消除 DAZ 区富 B、Si 的析出相外,还可以均匀接头和母材区域的 Al、Ti、Nb、Ta、W、Hf 等镍基高温合金 γ' 和 γ'' 相的强化元素,达到对 ISZ 区进行合金化,提高接头强度的效果。Hadibeyk 等^[35]采用 Ni-Si-B 夹层作为中间层 TLP 连接镍基 GTD-1 和钴基 FSX-414 合金,在 1130 °C 下连接 45、60、75、100 min,试样在炉中冷却至室温,之后在 1150 °C 下均匀化 4 h,然后测试接头组织的硬度分布,图 3 为 T100 接头在 1150 °C 均匀化处理 4 h 后的显微组织及 PBHT 前后试样的硬度分布图。可以发现均匀化处理的接头析出物和硬度值分布更均匀。硬度均匀的原因是由于固溶强化元素和沉淀强化元素从母材扩散到接头中,使得降温过程中产生的二次沉淀和其他强化析出物在接头上分布更均匀,导致原本硬度较低的 ISZ 区硬度得到了提高,而均匀化处理中富铬碳化硼和钴铬碳化物分别溶解在 GTD-1 和 FSX-414 的 DAZ 区中,使得 DAZ 区的硬度降低。剪切测试结果表明,与未经均化处理的试样相比,均匀化处理后的试样剪切强度提高了 34% (537.9 ~ 402.2 MPa)。

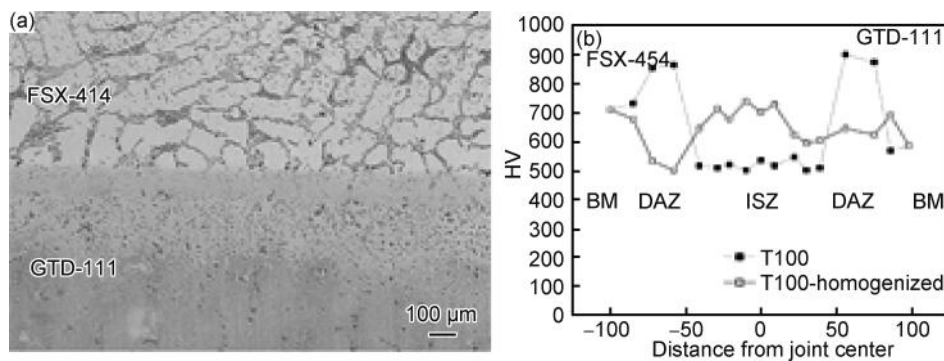


图 3 接头 T100 在 1150 °C 均匀化处理 4 h 后的显微组织(a)及 PBHT 前后试样的硬度分布图(b)^[35]

Fig. 3 Microstructure of joint T100 after homogenization treatment at 1150 °C for 4 h(a) and hardness distribution of specimens before and after PBHT(b)^[35]

Ye 等^[36]在镍基高温合金母材上产生裂纹后填入混合填料,然后在 1100 °C 下 TLP 连接 24 h,最后在 1160 °C (HT-1), 1180 °C (HT-2) 和 1190 °C (HT-3) 的温度下进行均匀化。发现 TLP 连接后接头化学元素和微观结构很不均匀。而热处理可以使接头化学元素含量分布均匀化,并且接头中形成的沉淀物可以溶解。随着均匀化温度和时间的升高,ISZ 区中 Ni、Fe、Si、Cr、Co、Al、Ti 元素分布更加均匀,同时扩散影响区(DAZ)中硼化物的体积分数减小。在 HT-3 均匀化过程中,DAZ 区中的大部分硼化物溶解。按照 TLP 连接样品、

HT-1、HT-2 和 HT-3 的顺序,等温凝固区(ISZ)的化学成分逐渐接近母材,ISZ 区的硬度增加,而 DAZ 区的硬度降低。HT-3 可以获得均匀的连接接头,连接接头的剪切强度约为母材的 35%。使用 HT-3 热处理的接头剪切强度最高,约占母材的 95%,样品呈现混合断裂模式。

宋晓国等^[37]指出 ISZ 区均匀化处理后强度提升并不理想,由等温凝固区缺少合金化元素而导致,提升 TLP 连接温度,促进 Ti、Al、Nb、W 等母材主要强化元素向中间层的扩散,有助于改善 ISZ 区的贫合金化,但对于 Co、Cr、W 等难扩散的大直径重元素则很难实现

均匀化。Nakahashi 等^[16]通过 Thermo-calc 软件的 Dictra 模块进行了 TLP 连接过程中 Ni、W、Co、Cr、Ta、Hf、Ti、Al 共 8 个元素的扩散行为研究,模拟完后又进行了实验验证,图 4 为 Dictra 软件模拟(1200 °C/10 h)和实际均匀化处理(1230 °C/6 h)后 TLP 连接中间层(DFB-1)各元素含量曲线图,从图中可以发现:Al 和 Hf 的均匀化速度最快,在中间层预设含量 0.1% (质量分数,下同)的条件下,在 1200 °C 下保温 5 h 即分别达到母材含量水平的 81.4% 和 84.9%;Al 元素仅仅经

过 1 h 就基本分布均匀,其次比较快的是 Ta、Cr、Co 三种元素,而 W 元素扩散最慢,当预设中间层中 W 含量为 0.1% 时,经过 1200 °C/5 h 的保温,中间层心部的 W 含量才达到母材含量的 7.9%,扩散能力较前两者差一个数量级。曹健等^[38]研究了 DD6 单晶高温合金 TLP 连接接头的均匀化处理效果,发现经 1180 °C/16 h 扩散处理后,Al 和 Si 元素在焊缝和母材实现均匀化,Co 和 Cr 均匀化程度较差,W 和 Re 很难实现接头区域的均匀化。

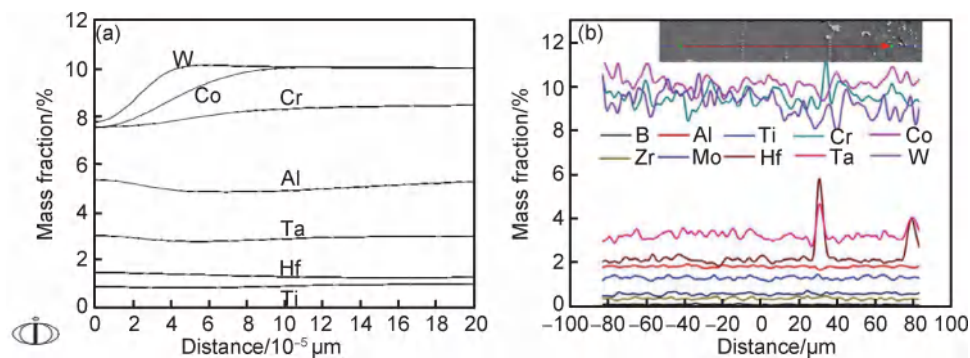


图 4 Dictra 软件模拟(1200 °C/10 h)(a)和实际均匀化处理(1230 °C/6 h)后(b)TLP 连接中间层(DFB-1)各元素含量曲线^[38]

Fig. 4 Elemental content profile of TLP interlayer (DFB-1) after Dictra software modeling (1200 °C/10 h)(a) and actual homogenisation treatment (1230 °C/6 h)(b)^[38]

需要注意的是,对于复杂中间层 TLP 连接后的接头,元素的均匀化并非一定有益,不少中间层在成分设计时,除加入 B、Si 等降熔元素外,还加入了 W、Ta 和 Cr 等固溶强化元素和 Nb、Ti、Al、Hf、Zr 等 γ' 相的沉淀强化元素,有些中间层还加入 Co、Mo 可以提高 γ' 相回溶温度,减少次生碳化物在晶界上膜状化倾向的平衡元素,可想而知,此时过度的均匀化无疑会导致强化元素在接头区的“稀释”,实际上已有报道指出纯净的 ISZ 区并不一定有利于接头性能的提高,Yue 等^[39]在 1180 °C/2 h + 1265 °C/2 h (空冷) + 1050 °C/2 h (空冷) 的 PBHT 后,发现基体中的 Re 含量降低,显然这对接头的蠕变性能没有好处,在 1100 °C/36 MPa 条件下的蠕变实验中,PBHT 处理后接头碳化物附近产生蠕变裂纹和微孔,导致碳化物出现穿晶断裂。

均匀化处理除了可以改善 TLP 连接接头内部的元素分布,消除元素富集和有害相问题外,还可以解决 TLP 连接时接头表面合金元素在高温、高真空条件下大量挥发导致的表面元素贫化现象。李晶等^[40]在真空环境下对 IC10 合金进行 TLP 连接发现接头表面存在厚度约 4 μm 的 Cr 元素贫化层,随后在空气炉中经过 1050 °C/48 h 处理后,基本消除了贫化层,避免了表面 Cr 元素贫化导致材料抗氧化性能和高温性能下降。

在 PBHT 的扩散热处理中,人们逐渐注意到均匀化热处理规范对镍基合金母材的强化相特征影响不尽相同,当均匀化处理温度达到 γ' 、 η 相- Ni_3Ti 、 δ 相- Ni_3Nb 、 γ'' 相- Ni_3Nb 、 β 相- NiAl 的固溶温度时,会引起强化相回熔,影响其热强性能,同时晶界处的 MC 碳化物成分、结构、类型、形态也会有一定变化,MC 碳化物的变化在影响合金强度和塑形的同时,又反过来影响 γ 基体和 γ' 的融化温度,以上机制都会导致接头力学性能的不同变化,由于镍基高温合金的力学性能是由析出物的体积分数、尺寸、形态和分布等综合决定的,因此均匀化处理对接头的整体力学性能并非一定有益。正如前文所述,均匀化保温时碳化物会长大,而降温时 MC 碳化物在又会在晶内析出^[41],当碳化物粗大生长或降温时碳化物的连续网状析出时接头的强度和塑性会受到损害;Pilehrood 等^[33]使用 BNi-2 作为中间层,1120 °C 真空下 TLP 连接 45 min 和 120 h,然后进行标准热处理(SHT)以使接头均匀化。发现均匀化处理不仅未增加接头的高温拉伸性能,反而导致接头力学性能退化。均匀化后的 TLP 连接接头的屈服强度和伸长率分别为 BM 的 96% 和 61%。原因在于均匀化处理后 TLP 连接接头的晶界处形成了更致密和更大的碳化物,并且 γ 晶粒长大,此外大的 γ' 沉淀长大和小的 γ' 沉淀相回熔,进而导致强化相沉淀之

间的距离增加,也是屈服和抗拉强度降低的原因。

综上所述,PBHT 中的均匀化热处理实际是一个较为笼统的概念,均匀化过程中往往包含着固溶处理及时效处理的效果,由于高温合金的化学成分是非常复杂的。除杂质元素外,一般都含有十几种合金元素和多种不同的强化相、辅助强化相以及平衡相,单独对 TLP 连接接头的低熔共晶相和偏析相进行均匀化处理时,容易造成原来强化相的溶解、过度沉淀或异常长大,不少学者在均匀化扩散热处理的基础上,依据母材的标准热处理规范,对接头的固溶和时效工艺开展了深入探究,此时 PBHT 不只局限于均匀化处理,而是包含在固溶、时效处理制度中,并从单次热循环扩展到多级多道热循环,以下对其详细阐述。

2.2 PBHT 的固溶/时效处理

PBHT 中的固溶处理是指将接头加热到强化相的固溶温度以上,溶解因长时间高温连接而过度生长的 γ' 相、 γ'' 相和团聚碳化物,并消除 ASZ、DAZ 区低熔共晶有害相和偏析相,以得到均匀的过饱和固溶体,同时获得适宜的晶粒度。PBHT 中的固溶处理和均匀化处理都能消除 DAZ 的析出沉淀相和 ASZ 区的低熔共晶相,但主要采用固溶处理的方法,其温度主要根据合金中各个相析出和溶解规律及接头使用要求选择,一般在 980~1250 °C 之间,PBHT 中的时效处理指的是将固溶处理后的接头从高温状态中淬火,以析出强化相沉淀物,增强接头强度,PBHT 中的时效处理冷却方式有空冷和水冷两种方式。

2.2.1 单级 PBHT 固溶/时效处理

前文已提到 TLP 连接后大的 γ' 相粗化的问题,实际上合适的固溶加时效处理可以使球化和粗化的 γ' 相得以恢复,重新析出细小的 γ' 相沉淀,田景玉等^[42]用 KNi_3A 非晶箔片对 N5 单晶合金进行 TLP 连接,发现随着 TLP 连接温度的升高, γ' 相的球化和粗化进程加快。而参照母材热处理规范对连接试样进行热处理后,发现 TLP 连接温度在 1260 °C 及以下的母材组织得到良好的恢复,经过合适热处理的 TLP 接头,高温持久寿命稳定在母材性能指标的 80% 以上。李晓红等^[43]对 DD3 单晶合金进行 TLP 连接,发现母材中的 γ' 相由于 TLP 连接降温过程中冷却缓慢发生粗化和边界圆化,而进行标准热处理后,母材 γ' 相尺寸明显减小,平均尺寸由 1 μm 变为 0.25 μm ,合金母材形貌重新恢复到了连接前 γ 固溶体中均匀分布细小立方 $\gamma'\gamma$ 相的状态,且接头中近缝区的脆性化合物相基本上得到消除。但界面处的 γ' 相尺寸没有明显变化,热处理前后仍然为 0.5 μm 。

镍基高温合金中不同强化相的含量和形态分别

对力学性能产生影响,为了得到所期望的力学性能,可以采用不同的热处理制度获得不同的析出强化相,Pouranvari 等^[20]在 TLP 连接后的接头上采用了循环 A 和循环 B 两种不同的热处理工艺,A 工艺是为了获得最佳蠕变强度性能时所需的固溶时效处理工艺。而 B 工艺是获得大截面高冲击强度、低温缺口抗拉强度和良好延性的热处理工艺,研究了两种 PBHT 工艺对 TLP 连接接头显微组织和力学性能的影响。发现双重时效处理导致接头中心线硬度增加,接头剪切强度提高 10%。1050 °C/1 h 条件下连接的样品在双重时效处理后具有最高的剪切强度。

2.2.2 多级 PBHT 固溶/时效处理

镍基高温合金中主要强化相 γ' 相形貌的变化取决于应变能和界面能的共同作用。但由于接头区元素分布、晶粒状态往往并不均匀,导致接头区和母材区 γ' 的沉淀驱动力和生长机制并不相同,这使得接头不同区域的强化相固溶处理温度有所差异,以常见的 Ni-Cr-B 合金中间层 TLP 连接为例,由于中间层中不含 Ti、Al 等 γ' 形成元素,因此接头区的 Ti、Al 含量可能较母材区低,故 γ' 的溶解度较高,而固溶温度较低,如果以母材的固溶温度进行固溶处理,往往会造成接头区的 γ' 初熔,再加上镍基高温合金元素成分非常复杂,单一的固溶时效处理效果较差,因此有关学者针对不同熔化特征、析出规律和生长机制的强化相,进行了不同温度的多级多道 PBHT 固溶时效强化,图 5 为部分体系母材和中间层 PBHT 前后接头剪切强度的变化^[23,39,44]。

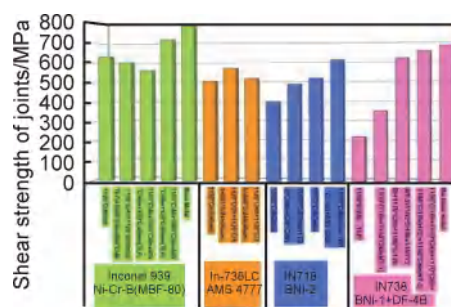


图 5 不同体系母材和中间层 PBHT 前后接头剪切强度的变化^[20,35,37,39]

Fig. 5 Variation in shear strength of joints before and after PBHT for different systems of base material and intermediate layers^[20,35,37,39]

王义峰^[45]根据 GH4169 高温合金母材中各相的固溶温度、析出速度和强化机理,选定了四级固溶-时效处理,成功将 γ' 、 γ'' 、 δ 三种强化相依次时效析出。首先在 1050 °C/1 h 进行第一次固溶处理,发现中间层及高温合金母材的晶粒均明显长大,晶界部位受到了明

显的弱化,这将严重影响 TLP 接头的抗拉强度。为提高接头强度,第二步热处理温度选定在 900 °C,该温度下 δ 相的析出速度最快。经过第二次固溶处理,晶内析出的 γ'' 相重新溶入高温合金基体,但 δ 相并未开始溶解,并不影响上一步对晶界的强化作用。之后根据常用的 GH4169 高温合金热处理时效温度以及 γ'' 相析出的温度范围,选择 725 °C 为第三次固溶处理温度,在此温度下时效 900 min 后观察到了 γ'' 、 γ' 和 δ 相在整个接头晶界及孪晶界处的析出。此时晶界处的 δ 相为连续的棒状,孪晶界处的 δ 相呈锯齿状,接头室温抗拉强度为 1130 MPa,达到热处理后母材的 92.6%,较没有热处理的接头提高了 38%,伸长率达 5%~7%。

同时多级、长时间的固溶加时效处理实际上可以使整个接头的强化相种类和含量较为一致,达到类似均匀化处理的效果,Amiri 等^[46]设计了 HT-A、HT-B 和 HT-C 3 种不同的热处理工艺,单独对 GTD-111 镍基合金 TLP 接头进行热处理。在 HT-A 热循环中,先对母材进行全固溶退火 (1200 °C/4 h),然后在 1120 °C/105 min 下进行 TLP 连接,之后部分固溶退火 (1120 °C/2 h),最后进行时效处理 (845 °C/24 h)。结果表明,与 HT-A 和 HT-B 样品获得的微观结构相比,HT-C 处理使接头区域和母材的微观结构更均匀。力学测试发现 HT-B 样品接头拥有与母材相似的硬度分布。所有样品中 HTeB 样品的接头剪切强度最高。

除了以上连接后独立进行的 PBHT 固溶加时效处理外,也有人尝试将固溶处理放在 TLP 连接工艺中一起完成,以缩短工艺流程,郁峥嵘等^[22]对 CMSX-4 和 SXG3 单晶合金进行 TLP 连接,选取含 Hf 的镍基合金作为中间层合金,在真空中加热至 1290 °C 分别保温 15 min、6、12、24 h,再进行 1150 °C/(5~25 h) 的保温热处理,发现 PBHT 后原母材位置的大量粒状和块状的碳化物消失,葵花状共晶团以及团间的 Ni_3Hf 相也已经消失,连接界面由平均尺寸约为 2 μm 的较大 γ' 相组成,连接区组织与成分整体较为均匀。

2.2.3 PBHT 固溶/时效处理失败的原因分析

虽然以上文献证明 PBHT 中的固溶时效处理可以使 ISZ 区析出沉淀强化相,提高硬度和强度,但 Pouranvari 等^[31]研究指出 ISZ 区固溶时效处理后强度提高并不理想,实际上该问题和前文提到的均匀化处理后,ISZ 区硬度提高不够理想的问题本质上是相同的,都是因为等温凝固区缺少合金化元素导致的,因此,要想得到较好的固溶时效效果,必须保证 ISZ 区或 ISZ 区附近的组织具有一定的合金化含量,张邦强^[15]因此开发了一系列含有 W、Co、Nb 等固溶强化元素和

沉淀强化元素的复杂中间层材料,设计了专门的固溶时效处理工艺,将强化后 γ' 相在接头中析出,提高了 TLP 连接后 ISZ 区的蠕变性能。但需要注意,固溶处理的时间不宜过长,不然会出现过度均匀化处理导致接头硬度不足的问题。

此外,若 TLP 连接保温时间较短,中间层的强化元素富集,则固溶时效处理反而会引起 ISZ 区强化相过度析出,同样不利于接头力学性能,王义峰^[45]发现对于连接时间较短的接头,经过热固溶加时效处理之后,原本没有或仅有少量 Ni-Si-Nb 三元化合物存在的等温凝固区中重新析出较多的三元化合物,这些化合物的生成使得相对均匀的等温凝固区丧失了原有的优势,成为热处理后接头较为薄弱的区域之一,接头抗拉强度降低了 50 MPa。故对于复杂中间层的 TLP 连接接头,一定要注意优化调整 TLP 连接工艺,长时间的保温后,再进行适宜时间的时效处理。

2.2.4 PBHT 固溶/时效处理对晶粒位向差的影响

Yue 等^[39]研究指出 PBHT 固溶和时效处理对接头的晶粒取向、晶界和孪晶会产生影响,如图 6 所示。通过对比 PBHT 前后接头 Ni_3Al 相的 IPF 极图发现, PBHT 后接头中 Ni_3Al 的极密度最大值由 33.27 下降至 32.32,证明了 PBHT 后可获得 Ni_3Al 各向同性分布较好的接头,各向同性较好的取向关系有助于改善析出相的形态和类型,进而提高抗拉强度,同时还发现 PBHT 后,接头中孪晶比例略有下降。高角度晶界组分增加,低角度晶界组分减少,由于高角度晶界相比低角度晶界会阻碍位错滑移,进而使应变过程中晶界附近难以协调变形,故这种变化可能对接头高温低应力下的蠕变性能产生不利影响。

综上所述,由于镍基高温合金相和 TLP 连接接头的组织和成分复杂,要实现最优的固溶时效强化效果,必须针对不同成分的中间层,精确制定固溶时效

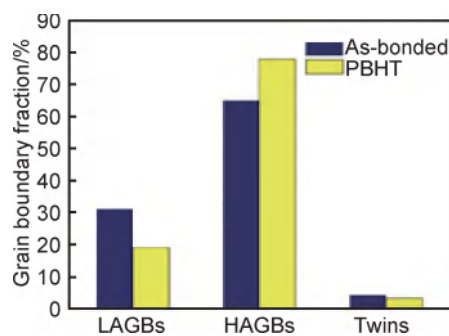


图6 Ni_3Al 基高温合金 TLP 连接接头 PBHT 前后的大、小角度晶界的晶界分数^[39]

Fig. 6 Grain boundary fractions of high and low angle grain boundaries before and after PBHT in Ni_3Al -based superalloy TLP joints

处理工艺,在固溶处理前可以先进行一定的均匀化处理,但对于成分复杂且强化元素扩散能力较强的中间层不应过度均匀化和长时间固溶处理,以免影响时效处理的效果,并控制时效温度的高低,避免过时效的发生。

3 结束语

由于镍基高温合金相成分复杂,固溶温度、析出规律和生长动力学机制各异并相互影响,有时进行多次 PBHT 也不一定能完全改善接头显微组织,但总体来看 PBHT 工艺仍然有很大意义,其对接头的屈服、抗拉、剪切、蠕变、高温持久等力学性能都有提升,有时甚至能将接头的拉伸性能提升 30% 以上^[42,47],深入开展与不同类型镍基合金中间层 TLP 连接对应的 PBHT 工艺研究,具有很大的理论探究和工程应用价值。今后研究应从以下方面进行:

(1)PBHT 的效果与 TLP 连接后接头与母材的状态直接相关,通过 PBHT 获得性能较好的接头,需要良好的 TLP 连接工艺配合,如果可以,最好得到完全等温凝固的接头后,再进行 PBHT 工艺。

(2)现有大部分研究中 PBHT 的固溶和时效工艺都是参考其母材自身的热处理工艺制定的,效果总体较好,但当 TLP 连接的中间层成分与母材相差较大时,就需要结合接头近缝区低熔点共晶相和脆性化合物的分布状态和热力学形成条件,综合制定 PBHT 工艺。

(3)目前在 TLP 连接后进行 PBHT 处理的工作并不常见,近 5 年公开报道的研究中,只有不到三分之一包含了 PBHT 工序,后续应加强对 PBHT 的研究,积累接头工艺数据,同时结合多元热动力学相图计算和第一性原理计算方法辅助制定 PBHT 工艺,如依据 Miedema、EHF(生成热)等热力学模型和 Thermo-Calc&Dictra、Factsage 等动力学工业软件对 TLPB、PBHT 中固相扩散,结晶与沉淀,强化相生长等过程进行仿真模拟,将来 PBHT 工艺应继续向多级多道精准热处理方向发展,并探索可以缩短工艺流程的 TLPB-PBHT 工艺一体化研究。

参考文献

- [1] GALE W F, BUTTS D A. Transient liquid phase bonding[J]. Science and Technology of Welding & Joining, 2013, 9(4): 283-300.
- [2] 姚凯,范振红,李玉国. 瞬时液相扩散焊的发展及应用前景[J]. 石油工程建设, 2007(2): 1-5.
YAO K, FAN Z H, LI Y G. Development of transient liquid phase diffusion welding and its application prospect[J]. Petroleum Engineering Construction, 2007(2): 1-5.
- [3] 张远辉,王非森,张安民. 瞬时液相扩散连接工艺参数及应用研究进展[J]. 热加工工艺, 2010, 39(9): 163-166.
ZHANG Y H, WANG F S, ZHANG A M. Research progress and processing parameter of transient liquid-phase bonding [J]. Hot Working Technology, 2010, 39(9): 163-166.
- [4] POURANVARI M, EKRAMI A, KOKABI A H. Effect of bonding temperature on microstructure development during TLP bonding of a nickel base superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 469(1/2): 270-275.
- [5] POURANVARI M, EKRAMI A, KOKABI A H. Solidification and solid state phenomena during TLP bonding of IN718 superalloy using Ni-Si-B ternary filler alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 563: 143-149.
- [6] OJO O A, RICHARDS N L, CHARTURVEDI M C. Effect of gap size and process parameters on diffusion brazing of Inconel 738 [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2004, 9(3): 209-220.
- [7] ALURU R, GALE W F, CHITTI S V, et al. Transient liquid phase bonding of dissimilar nickel base superalloy swettability, microstructure and mechanical properties [J]. Materials Science and Technology, 2008, 24(5): 517-528.
- [8] LI X, SAUNDERS N, MIODOWNIK A P. The coarsening kinetics of γ' particles in nickel-based alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002: 333367-333373.
- [9] QIU Y Y. Coarsening kinetics of γ' precipitates in Ni-Al and Ni-Al-Mo alloys [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31: 4311-4319.
- [10] 刘建涛,刘国权,胡本美,等. FGH96 合金中 γ' 相的高温粗化行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(3): 418-422.
LIU J T, LIU G Q, HU B F, et al. The coarsening behavior of γ' particles in FGH96 superalloys during the high temperature treatment [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(3): 418-422.
- [11] DONG X M, ZHANG X L, DU K, et al. Microstructure of carbides at grain boundaries in nickel based superalloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(11): 1031-1038.
- [12] 胡壮麒,刘丽荣,金涛,等. 镍基单晶高温合金的发展 [J]. 航空发动机, 2005, 31(3): 1-7.
HU Z Q, LIU L R, JIN T, et al. Development of the Ni-base single crystal superalloys [J]. Aeroengine, 2005, 31(3): 1-7.
- [13] RAE C M, REED R C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys [J]. Acta Materialia, 2001, 49(19): 4113-4125.
- [14] PESSAH-SIMONETTI M, CARON P, DONNADIEU P. Phase particles embedded in a superalloy matrix: interpretation and prediction of the orientation relationships [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 30(12): 1553-1558.
- [15] 张邦强. Mar-M247 镍基高温合金瞬时液相连接研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2018.
ZHANG B Q. The research on transient liquid phase bonding of Mar-M247 nickel-based superalloys [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.

- [16] NAKAHASHI M, SUENAGA S, SHIROKANE M, et al. Transient liquid phase bonding for Ni-base superalloys, Mar-M247 and IN939[J]. *Materials Transactions Jim*, 1992, 33(1): 60-65.
- [17] 韩伟. 采用 Co-Ni-Fe-Mn-Cu-Al (-Ti) 高熵合金钎料钎焊 GH4169 镍基高温合金接头组织演化及性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2021.
- HAN Y. Properties and microstructure evolution of GH4169 nickel-based superalloy brazed joints using Co-Ni-Fe-Mn-Cu-Al (-Ti) Heat filler[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2021.
- [18] TOKUNAGA T, NISHIO K, OHTANI H, et al. Phase equilibria in the Ni-Si-B system[J]. *Materials Transactions*, 2003, 44(9): 1651-1654.
- [19] LIU J D, LI B, SUN Y, et al. Transient liquid-phase bonding of superalloy K465 using a Ni-Cr-Fe-B-Si amorphous interlayer alloy[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(4): 408-412.
- [20] POURANVARI M, EKRAMI A, KOKABI A H. Transient liquid phase bonding of wrought IN718 nickel based superalloy using standard heat treatment cycles: microstructure and mechanical properties[J]. *Materials & Design*, 2013, 50(17): 694-701.
- [21] MOSALLAE M, EKRAMI A, OHSASA K, et al. Microstructural evolution in the transient-liquid-phase bonding area of IN-738LC/BNi-3/IN-738LC [J]. *Metallurgical and Materials Transactions :A*, 2008, 39(10):2389-2402.
- [22] 郁嵘嵘, 丁贤飞, 曹腊梅, 等. 第二、三代镍基单晶高温合金含 Hf 过渡液相连接[J]. *金属学报*, 2016, 52(5):549-560.
- YU Z R, DING X F, CAO L M, et al. Transient liquid phase bonding of second and third generation Ni-based single crystal superalloy with Hf-containing interlayer alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2016, 52(5): 549-560.
- [23] LEE B K, SONG W Y, KIM D U, et al. Effect of bonding temperatures on the transient liquid phase bonding of a directionally solidified Ni-based superalloy, GTD-111[J]. *Metals and Materials International*, 2007, 13(1):59-65.
- [24] ZHOU Y. Analytical modeling of isothermal solidification during transient liquid phase (TLP) bonding [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20: 841-844.
- [25] ZHOU Y, GALE W F, NORTH T H. Modelling of transient liquid phase bonding [J]. *International Materials Review*, 1995, 40(5):181-196.
- [26] EKRAMI A, MOEINIFAR S, KOKABI A H. Effect of transient liquid phase diffusion bonding on microstructure and properties of a nickel base superalloy Rene 80 [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 456(1/2):93-98.
- [27] JALILVAND V, OMIDVAR H, RAHIMPOUR M R, et al. Influence of bonding variables on transient liquid phase bonding behavior of nickel based superalloy IN-738LC[J]. *Materials and Design*, 2013, 52:36-46.
- [28] SHAKERIN S, OMIDVAR H, MIRSALEHI S E. The effect of substrate's heat treatment on microstructural and mechanical evolution of transient liquid phase bonded IN-738 LC[J]. *Materials & Design*, 2016, 85: 611-619.
- [29] 刘安娜, 翟秋亚, 徐锦锋, 等. DD6 单晶 TLP 焊保温时间及硼元素扩散距离的理论预测[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(19): 190-193.
- LIU A N, ZHAI Q Y, XU J F, et al. Prediction of temperature holding time and b element diffusion distance of TLP bonding for DD6 superalloy[J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(19): 190-193.
- [30] LI W, JIN T, SUN X F, et al. Study of Ni-Cr-Co-W-Mo-B interlayer alloy and its bonding behaviour for a Ni-base single crystal superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(9):1283-1288.
- [31] POURANVARI M, EKRAMI A, KOKABI A H. TLP bonding of cast IN718 nickel based superalloy: process-microstructure-strength characteristics [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 568(17):76-82.
- [32] 廉洁. Ni₃Al 基金扩散连接工艺及接头性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- LIAN J. Study on diffusion bonding process and joint properties of Ni₃Al-based alloy[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [33] PILEHROOD A E, OMIDVAR H, SHAMSIPUR A, et al. Effect of transient liquid phase bonding followed by homogenization on the microstructure and hot tensile behavior of Inconel 738 superalloy [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 48: 110-118.
- [34] 李琪, 刘凤美, 乐雄, 等. 热处理对 80 μm 间隙下 IC10 高温合金 TLP 扩焊组织及高温性能的影响[J]. *焊接学报*, 2021, 42(5):36-44.
- LI Q, LIU F M, LE X, et al. Effect of heat treatment on microstructure and high temperature properties of IC10 superalloy TLP diffusion welding under 80 μm gap[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2021, 42(5):36-44.
- [35] HADIBEYK S, BEIDOKHTI B, SAJJADI S A. Effect of bonding time and homogenization heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the transient liquid phase bonded dissimilar GTD-111/FSX-414 TLP superalloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731: 929-935.
- [36] YE Y, ZOU G, LONG W. et al. TLP repaired IN738LC superalloy with uneven surface defect gap width after post heat treatment: microstructure and mechanical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 748: 26-35.
- [37] 宋晓国, 曹健, 冯吉才, 等. 连接温度对 GH4169 合金 TLP 接头界面组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(9): 2516-2521.
- SONG X G, CAO J, FENG J C, et al. Effect of bonding temperature on interfacial microstructure and properties of GH4169 alloy TLP joints[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2516-2521.
- [38] 曹健, 宋晓国, 郑祖金, 等. 扩散时间对 DD6 单晶高温合金 TLP 接头界面组织的影响[J]. *焊接学报*, 2011, 32(7):13-16.
- CAO J, SONG X G, ZHENG Z J, et al. Effect of diffusion time on interfacial microstructure of TLP joints of DD6 single crystal superalloy [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2011, 32(7):13-16.
- [39] YUE X, LIU F M, LI Q I, et al. Effect of post-bond heat treatment on microstructure and mechanical properties of the wide gap

- TLP bonded IC10 superalloy with a low boron Ni_3Al -based inter-layer[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 54: 109-119.
- [40] 李晶, 侯金保, 吴松. TLP 扩散焊过程中近表面区域元素贫化控制研究[J]. *材料工程*, 2010(10): 69-72.
- LI J, HOU J B, WU S. Study the evaporating controlled of near surface element in TLP diffusing bonded[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2010(10): 69-72.
- [41] MIAO K, HE Y L, ZHU N Q, et al. Coarsening of carbides during different heat treatment conditions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 622: 513-523.
- [42] 田景玉, 黄继华. N5 单晶高温合金 TLP 连接工艺与机理研究[J]. *机械制造文摘(焊接分册)*, 2013(1): 36-37.
- TIAN J Y, HUANG J H. N5 single crystal alloy TLP bonding process and mechanism[J]. *Welding Digest of Machinery Manufacturing(Welding parts)*, 2013(1): 36-37.
- [43] 李晓红, 钟群鹏, 曹春晓, 等. 不同取向 DD3 单晶合金扩散连接接头组织及性能[J]. *材料工程*, 2011(12): 1-5.
- LI X H, ZHONG Q P, CAO C X, et al. Microstructures and properties of DD3 single crystal alloy joints with different orientation[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011(12): 1-5.
- [44] ARHAMI F, MIRSALEHI S E. The effect of heat treatment sequence on microstructure and mechanical properties of diffusion brazed IN-939 superalloy[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 266: 351-362.
- [45] 王义峰. GH4169 合金瞬时液相连接及后热处理工艺与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- WANG Y F. Research on process and mechanism of transient liquid phase bonding of GH4169 alloy and post-weld heat treatment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [46] AMIRI D, SAJJADI S A, KAMYABI-GOL A. Pre- and post-TLP bond solution treatments: effects on the microstructure and mechanical properties of GTD-111 superalloy[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 57: 36-47.
- [47] 刘纪德, 金涛, 赵乃仁, 等. 热处理对一种镍基单晶高温合金 TLP 接头组织的影响[C]//*动力与能源用高温结构材料: 第十届中国高温合金年会论文集*. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- LIU J D, JIN T, ZHAO N R, et al. Effect of heat treatment on microstructure of TLP joint of a Nickel-based single crystal superalloy[C]//*High-Temperature Structural Materials for Power and Energy: Proceedings of the 11th Annual Chinese Superalloy Conference*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
-
- 基金项目:** 国家自然科学基金项目(52475316); 国家外国专家项目(H20240059); 先进焊接与连接国家重点实验室开放课题研究基金(AWJ-20-M01); 新型钎焊材料与技术国家重点实验室开放课题(SKLABFMT-2020-04)
- 收稿日期:** 2022-05-06; **修订日期:** 2024-01-22
- 通讯作者:** 李红(1977—), 女, 教授, 博士, 研究方向为钎焊、异种材料连接和微纳连接等, 联系地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学材料科学与工程学院(100124), E-mail: lih_bjut@163.com
- (本文责编: 张宝玲)

引用格式: 荣智峥, 魏午, 赵宇, 等. 纳米 Al_2O_3 增强铝基复合材料制备技术及力学性能研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 130-144.

RONG Zhizheng, WEI Wu, ZHAO Yu, et al. Research progress in preparation technology and mechanical properties of nano- Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 130-144.

纳米 Al_2O_3 增强铝基复合材料制备技术及力学性能研究进展

Research progress in preparation technology
and mechanical properties of nano- Al_2O_3
reinforced aluminum matrix composites

荣智峥¹, 魏 午^{1*}, 赵 宇¹, 毕舰镭¹,
高 阳², 黄 晖¹, 聂祚仁³

(1 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124;
2 郑州航空工业管理学院 材料学院, 郑州 450046; 3 北京工业大学
工业大数据应用技术国家工程实验室, 北京 100124)

RONG Zhizheng¹, WEI Wu^{1*}, ZHAO Yu¹, BI Jianlei¹,
GAO Yang², HUANG Hui¹, NIE Zuoren³

(1 Key Laboratory of Advanced Functional Materials (Ministry of
Education), Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
2 School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University
of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China; 3 National Engineering
Laboratory for Industrial Big-data Application Technology,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

摘要: 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料作为轻质高性能结构材料, 可实现轻量化节能减排, 在航空航天、汽车工业、船舶制造、国防及 5G 电子通讯等领域具有广阔的应用前景。本文主要介绍高能球磨粉末冶金法、超声辅助铸造法、搅拌摩擦法、增材制造法、原位反应法等国内外纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料制备技术。总结分析纳米 Al_2O_3 增强体、增强体与铝基体的界面微结构、增强体的尺寸和含量、铝基体的晶粒尺寸、增强体的分散性和微观构型设计对纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料力学性能的影响。概述了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料中主要的强化机制。最后, 展望了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料未来在高增强体体积分数的大尺寸制备技术、非均质构型优化以及高强耐热结构功能一体化等方面的发展方向。

关键词: 纳米 Al_2O_3 ; 铝基复合材料; 制备方法; 力学性能; 强化机制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000194

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0130-15

Abstract: As lightweight and high-performance structural materials, nano- Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composites can achieve lightweight energy saving and emission reduction, and have broad application prospects in aerospace, automotive industry, shipbuilding, national defense, and 5G electronic communication. In this paper, high energy ball milling powder metallurgy method, ultrasonic assisted casting method, friction stir method, additive manufacturing method, *in-situ* reaction method and other nano- Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composite preparation technologies are introduced. The effects of nano- Al_2O_3 reinforcement, the interface microstructure between the reinforcement and aluminum matrix, the size and content of the reinforcement, the grain size of the aluminum matrix, the dispersion of the reinforcement, and the microstructure design on the mechanical properties of nano- Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composites are analyzed and summarized. The main strengthening mechanisms of nano- Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composites and the coupling forms of each strengthening stress are also

summarized. Finally, the future development direction of nano- Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composites in the aspects of large-size preparation technology with high reinforcement volume fraction, heterogeneous configuration optimization, and the integration of high-strength and heat-resistant structure and function are prospected.

Key words: nano- Al_2O_3 ; aluminum matrix composites; preparation method; mechanical property; strengthening mechanism

近年来,我国节约能源、环保低碳的要求越来越高,发展新一代轻量化材料成为可持续发展的必然趋势^[1-3]。通过向铝和铝合金中加入一种或多种颗粒增强体,制备出具有低密度、高比强度、高比模量、优异的耐磨性能、良好的抗疲劳性能和低热膨胀系数的颗粒增强铝基复合材料^[4]。其作为轻质高性能结构材料,可实现轻量化节能减排,在航空航天、汽车工业、船舶制造、国防及 5G 电子通讯等领域具有广阔的应用前景^[5-6]。

常用于制备颗粒增强铝基复合材料的增强体颗粒主要有 SiC ^[4,7]、 Al_2O_3 ^[6,8]、石墨^[9]和 B_4C ^[10]等,其中 Al_2O_3 因其高强度、高硬度、高弹性模量、良好的耐热性、较优的界面结合、密度低、来源广、价格低等优点,被认为是铝基复合材料良好的增强体。对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料,均匀分散的纳米级 Al_2O_3 颗粒作为增强体与传统微米级 Al_2O_3 颗粒相比,在提高复合材料强度的同时可以保留材料一定的塑性和韧性,实现铝基复合材料的高强度和高韧性^[11]。然而,由于纳米 Al_2O_3 颗粒尺寸较小、比表面能高,尤其是在添加高体积分数的纳米颗粒时更容易发生团聚现象,难以实现均匀分散,成为限制纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料发展的瓶颈^[4]。因此,结合铝基复合材料的传统制备工艺开发多种纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的制备方法,有望解决复合材料制备过程中的分散性瓶颈难题。此外,深入研究纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料力学性能的影响因素与强化机理,对研发和制备轻量化高性能铝基复合材料具有重要的指导意义。

本文主要介绍总结了高能球磨粉末冶金法、超声辅助铸造法、搅拌摩擦法、增材制造法、原位反应法等国内外纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料制备技术。总结分析了纳米 Al_2O_3 增强体、增强体与铝基体的界面微结构、增强体的尺寸和含量、铝基体的晶粒尺寸、增强体的分散性和微观构型设计对纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料力学性能的影响。概述了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料中主要的强化机制。最后,展望了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料未来在高增强体体积分数的尺寸制备技术、非均质构型优化以及高强耐热结构功能一体化等方面的发展方向。

1 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的制备工艺

对纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的力学性能和强化机制等进行研究的前提是材料的制备工艺,其制备需要解决的主要问题是:(1)纳米 Al_2O_3 颗粒的分散性;(2)纳米 Al_2O_3 颗粒与铝基体的润湿性。按照增强体的加入方式,纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的制备工艺可大致分为外加法制备和原位法制备。

1.1 外加法制备

1.1.1 高能球磨粉末冶金法

高能球磨粉末冶金法是目前制备高性能纳米颗粒增强铝基复合材料的常用方法。该制备方法的一般步骤是将基体与增强体粉末按照一定比例混合后进行球磨,随后冷压成型,在真空或者惰性气体保护条件下,设计合适的温度和压力条件烧结制备铝基复合材料(通常烧结后往往会进行挤压、锻造、轧制等二次加工处理,实现复合材料的充分致密化),图 1 为典型的工艺流程。高能球磨过程中通过磨球与复合粉末不断发生的冷焊和破碎过程来实现纳米 Al_2O_3 增强体的弥散分布。Kang 等^[12]将不同体积分数的纳米 Al_2O_3 (平均粒径 50 nm) 和纯铝 (平均粒径 28 μm) 粉末通过高能球磨粉末冶金法制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料,结果表明纳米 Al_2O_3 颗粒的加入有效改善了复合材料的力学性能,4% (体积分数,下同) 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料具有最高的硬度、屈服强度和抗拉强度,但随着纳米 Al_2O_3 体积分数的增加,增强体团聚程度增

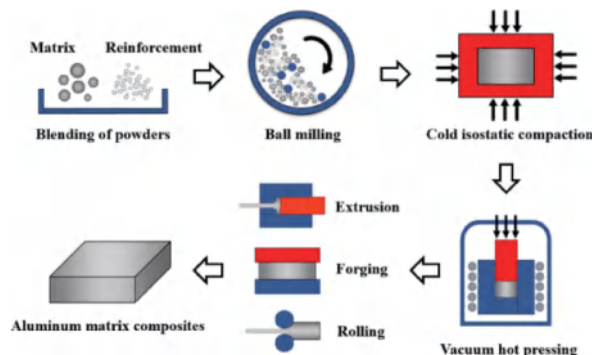


图 1 高能球磨粉末冶金法制备铝基复合材料的工艺流程图
Fig. 1 Schematic diagram of aluminum matrix composites prepared by high-energy ball milling powder metallurgy

加,颗粒强化效果减弱。Gao等^[13]通过延长高能球磨的球磨时间,成功制备了纳米 Al_2O_3 (平均粒径13 nm)分散均匀的 Al_2O_3 /6061Al复合材料,在50 h长时间球磨过程中合适的球磨工艺和硬脂酸的添加使复合粉末粒径减小,复合粉末在不断的冷焊和破碎平衡过程中促进了纳米增强体在基体中的弥散分布,热压烧结后复合材料中的晶粒尺寸细小,增强体分布均匀,复合材料拥有较优的抗拉强度(602 MPa)和伸长率(8.8%)。Prabhu等^[14]通过高能球磨粉末冶金法制备20%,30%,50%高含量纳米 Al_2O_3 /Al复合材料,纳米 Al_2O_3 (平均粒径50 nm)在基体中分散均匀,高能球磨粉末冶金法是制备铝基复合材料中解决高含量纳米增强颗粒团聚难题的有效方法。

采用高能球磨粉末冶金法制备纳米 Al_2O_3 增强铝基复合材料与其他制备工艺相比具有其独特的优势:首先,纳米 Al_2O_3 增强体的体积分数添加灵活;其次,球磨后均匀混合的粉末可以最大限度地减少纳米增强体颗粒的团聚,保证纳米 Al_2O_3 在基体中的均匀分布;另外,粉末冶金法与其他工艺相比所需烧结制备温度较低。但是该制备方式同样存在高增强体含量复合材料致密度较低、大尺寸大批量制备困难等问题。

1.1.2 超声辅助铸造法

经过多年的发展,通过优化和改进传统铸造法形成了制备纳米颗粒增强铝基复合材料多种新工艺,在低压铸造、挤压铸造、搅拌铸造、熔体渗透等方面开展了大量研究^[15-17]。铸造法由于价格低廉、设备简单、生产效率高、适用范围广和可加工大型部件等优势成为目前工业化生产铝基复合材料的主要制备方式。在制备纳米 Al_2O_3 /Al复合材料时,小尺寸的纳米 Al_2O_3

增强体比表面积大,熔融态基体中的表面张力使纳米 Al_2O_3 极易团聚,且易浮于熔融态基体,因此通常会在加入纳米 Al_2O_3 增强体时对其进行预处理,或对复合熔体进行机械搅拌、电磁搅拌、超声搅拌等搅拌处理。Akbari等^[18]将纳米 Al_2O_3 与铜粉研磨预处理后,再通过机械搅拌铸造法加入到A356合金中制备1.5%纳米 Al_2O_3 /A356复合材料,复合材料的力学性能得到了显著改善。Li等^[19]采用电磁搅拌制备铸态1%纳米 Al_2O_3 颗粒增强铝基复合材料,磁感应强度分别设为1,2 T和3 T,获得类似于剧烈塑性变形的特定微观结构。

超声辅助铸造法是一种分散纳米 Al_2O_3 颗粒的有效办法。超声搅拌过程中由于超声的空化作用可以产生瞬间(以纳秒为数量级)的微“热点”,其温度约为5000 °C,压力大于100 MPa,加热和冷却速率大于 10^{10} K/s^[20]。这些局部高温微“热点”可破碎纳米 Al_2O_3 增强体颗粒团簇并清洁表面(如图2^[21]所示),改善纳米 Al_2O_3 增强体在熔融基体中的分散性和润湿性。Mula等^[22]利用超声辅助将质量分数为2%的纳米 Al_2O_3 (平均粒径约10 nm)颗粒分散到纯铝熔融态基体中制备纳米 Al_2O_3 /Al复合材料,虽然存在连续的纳米 Al_2O_3 弥散分布区(宽200~300 nm)包裹纳米 Al_2O_3 贫瘠区,但复合材料的硬度较基体材料提高了近92%,抗拉屈服强度提高了57%。Su等^[23]采用固液混合铸造结合超声辅助法制备纳米 Al_2O_3 /2024Al复合材料,使用球磨将纳米 Al_2O_3 颗粒预分散在铝基粉末表面制备复合粉末,再将复合粉末加入熔体中进行机械搅拌和超声辅助搅拌,有效改善了熔体润湿性差和纳米颗粒不均匀分布问题。

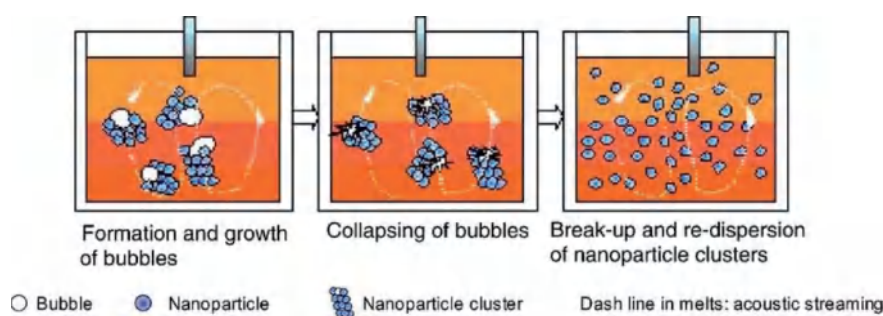


图2 熔体中纳米颗粒的空化和声流作用示意图^[21]

Fig. 2 Schematic diagrams of cavitation and streaming effects for nanoparticle dispersion and wetting in metal melts^[21]

超声辅助铸造法相较于高能球磨粉末冶金法制备的纳米 Al_2O_3 /Al复合材料孔隙率低,能够获得较高致密度的复合材料。在工业生产中,通过超声辅助铸造法能够实现大型部件近终成形,但大功率超声辅助搅拌能耗较高,分散效率低下。虽然配合其他搅拌工

艺在一定程度上能够有效分散纳米 Al_2O_3 增强体颗粒,但其增强体添加量受限,依然难以解决高含量纳米增强颗粒在基体中的团聚问题。

1.1.3 搅拌摩擦法

搅拌摩擦法(friction stir processing, FSP)是

Mishra 等^[24]基于搅拌摩擦焊技术以表面改性为目的而研发的较新的固态热加工工艺,与搅拌摩擦焊类似,通过搅拌摩擦头与基板高速旋转产生的热量使摩擦头及其周围区域熔化从而制备铝基复合材料。搅拌头的高速旋转可将纳米增强体颗粒均匀分散,引起强烈的塑性变形和热暴露,导致加工区域显著的组织细化、致密化和均质化。

为了较好地添加纳米 Al_2O_3 增强体,研究人员通过使用薄铝片覆盖增强体粉末的方法进行搅拌摩擦制备^[25],或者在加工前将纳米增强体粉末填充到基体上加工出的预制凹槽中,Sharifitabar 等^[26]通过此方法制备纳米 Al_2O_3 /5052Al 复合材料(纳米 Al_2O_3 平均粒径 50 nm),纳米 Al_2O_3 颗粒在基体中有良好的分散性,搅拌区的晶粒尺寸随 FSP 道次的增加而减小,经过 4 道次后制备的铝基复合材料平均晶粒尺寸为亚微米级。一些研究人员使用球磨法制备纳米 Al_2O_3 颗粒浆料,随后将浆料挤入基板板材加工的预制孔中^[27]。另一种添加纳米颗粒的方法是通过球磨将增强体颗粒和铝基体机械合金化,然后将预混合的粉末冷压并烧结后生成 FSP 预制坯料^[28]。

随着铝基复合材料在航空航天、汽车制造等工业领域的广泛使用,搅拌摩擦法作为一种纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料的表面改性和局部加工技术受到广泛关注。通过搅拌头形状设计、搅拌载荷、搅拌速度等工艺参数优化,搅拌摩擦法能够实现纳米 Al_2O_3 增强体颗粒的均匀分布,获得晶粒尺寸较小的纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料。但目前关于搅拌摩擦法的相关研究发展相对缓慢,且尚未实现工业化应用。系统地深入研究不同搅拌摩擦法工艺参数对组织和力学性能的影响,有望制备出强度和塑性同时提高的超细晶纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料。

1.1.4 增材制造法

近年来,增材制造技术(additive manufacturing, AM)逐渐兴起,已成为发展最为迅速的先进制造技术之一。AM 基于逐层制造原理,提供了一种从计算机辅助设计(CAD)文件中制造 3D 复杂形状部件的集成方法。增材制造技术中选区激光熔化技术(selective laser melting, SLM)根据 CAD 切片模型,通过高能激光束逐行熔化薄层粉末,按模型规划路径进行逐层加工零件。SLM 独特的加工方式和加工机制提供了一种低成本、短周期制造各种高性能复杂形状的新方式,被广泛用于制造铝基复合材料零件。由于极短的激光和材料相互作用时间及细小的熔融尺寸,激光产生的熔池具有极高的冷却速度,SLM 过程中熔融复合材料液体流动的 Marangoni 对流有利于微观结构的均

匀性以及纳米 Al_2O_3 颗粒的均匀分布^[29]。因此,SLM 制备纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料在制造高性能精密工程部件(如汽车发动机活塞、气缸套和制动鼓)方面有广阔的应用前景。

初始复合粉末的制备很大程度上决定了 SLM 制备纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料的最终性能,适用于 SLM 制备纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料的打印粉末应具有较好的球形度、良好的流动性和较小的粒径。Du 等^[30]采用球磨法将纳米 Al_2O_3 粉末(平均粒径 270 nm)与 AlSi10Mg 粉末(平均粒径为 42 μm)在转速 600 r/min、球磨时间 5 h、球粉比为 1:1 的条件下混合粉末,用于 SLM 制备质量分数为 2% 和 5% 的纳米 Al_2O_3 /AlSi10Mg 复合材料。Han 等^[31-32]采用球磨方法制备了用于 SLM 制备技术的纳米 Al_2O_3 /Al 近球形复合粉末(纳米 Al_2O_3 平均粒径 50 nm),复合粉末粒径范围窄,卡尔指数为 13.2% 具有良好的流动性,在激光能量密度 317.5 J/mm³ 下通过 SLM 制备纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料,相对密度可达 99.49%。由于发生了快速冷却,所生产的复合材料微观形貌呈现出非常精细的等轴-柱状晶组织,与纯铝相比,复合材料的屈服强度和显微硬度分别提高了 36.3% 和 17.5%。采用球磨方法不可避免地会破坏复合粉末的球形度,粉末流动性和堆积密度降低,导致 SLM 制备的纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料孔隙率升高。尽管如此,目前球磨法仍是制备 SLM 粉末的主要方法。Nalivaiko 等^[33]采用水热法将铝粉在水中氧化制备质量分数为 10% 的 Al_2O_3 /Al 复合粉体,形成了核-壳(Al- Al_2O_3)形貌,其球形度和粒度分布基本保持不变,具有较高的流动性和堆积密度,为进一步优化 SLM 工艺制备 Al_2O_3 /Al 复合材料提供新思路。

由于纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料中铝基体的激光反射率高,易产生未熔合或气孔、裂纹等缺陷,SLM 制备纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料中同样应选择和优化合适的激光功率、扫描速度、粉末层厚、扫描间距、光斑直径、基板预热温度、扫描策略等工艺参数。Jue 等^[34]通过 SLM 制备 Al_2O_3 /Al 复合材料(SLM 装置示意图和熔池生成过程如图 3 所示),在激光功率 130 W,粉末层厚 70 μm ,光斑直径 70 μm 以及扫描速度 550 mm/s 的工艺下,复合材料接近全致密,达到理论密度的 97.3%,均匀分散的 Al_2O_3 颗粒在复合材料沿熔池边界中呈现出环状结构,复合材料具有优异的硬度(平均硬度 175HV)和磨损性能(摩擦因数 0.11,磨损率 $4.75 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。目前,与其他制备方式相比,用 SLM 制备纳米 Al_2O_3 /Al 复合材料研发还尚未成熟,复合粉末制备、复合材料气孔和裂纹、纳米 Al_2O_3

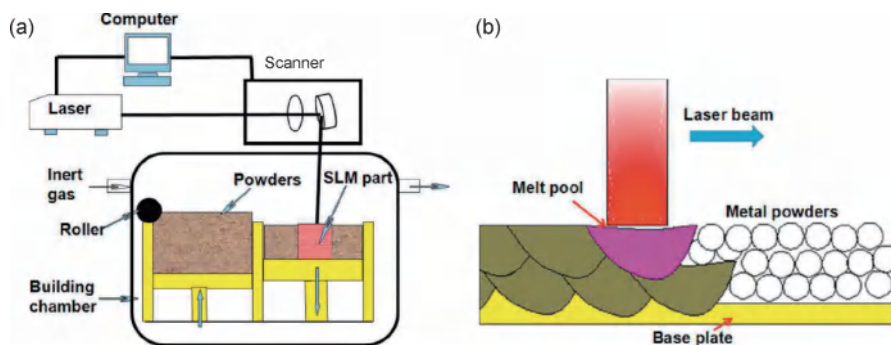


图3 制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的SLM装置示意图(a)和熔池生成过程(b)^[34]

Fig. 3 Schematic diagram of SLM preparation of nano- Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composites (a) and generation process of the melt pools (b)^[34]

颗粒在熔池不均匀分布等问题,严重影响材料的最终性能,仍需要进一步的深入研究。

1.2 原位法制备

外加法制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料存在增强体与基体界面结合较弱等问题。与外加法相比,原位反应法主要是在复合材料制备过程中,通过使Al基体氧化或者通过某些氧化物原位反应制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料。其反应过程满足公式: $3\text{MO}+2\text{Al}=\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{M}$ 。原位反应法制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料由于其增强体的原位形成过程,最终复合材料的组织均匀,增强体与基体的润湿性好、界面结合强、热力学性能稳定。

原位反应法制备铝基复合材料包括熔体直接反应工艺(DMR)、机械合金化合成法(MA)、自蔓延高温合成法(SHS)等。熔体直接反应工艺由于其制备工艺简单、成本低、周期短,被认为是最有希望工业化应用的原位合成技术之一。Wang等^[35]将 CeO_2 粉末与纯铝在 850°C 采用熔体直接反应工艺制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料,纯铝基体与 CeO_2 的原位化学反应可表示为: $4\text{Al}+3\text{CeO}_2\rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{Ce}$ ($800\sim 900^\circ\text{C}$)。生成的纳米 Al_2O_3 颗粒尺寸为 $100\sim 200\text{ nm}$,且纳米 Al_2O_3 颗粒在基体中分散均匀,与铝基体界面无杂质生成。Xu等^[36]以A356铝合金为基体,采用钴氧化物(Co_3O_4)原位反应生成不同体积分数的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 增强A356复合材料,原位化学反应可表示为: $8\text{Al}+3\text{Co}_3\text{O}_4\rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3+9\text{Co}$ ($800\sim 900^\circ\text{C}$)。0.6%纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 增强A356复合材料的抗拉强度和伸长率达到280 MPa和6.5%。Tavoosi等^[37]通过机械合金化合成法将Al基体与ZnO粉末原位制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Zn}$ 复合材料,测得相对密度约为99.6%,晶粒尺寸约为40 nm,在高温下具有良好的热稳定性。原位机械合金化合成法与高能球磨粉末冶金法相似,都是通过一定的球磨工艺制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合粉末,但在球磨过程中其纳

米 Al_2O_3 颗粒的形成方式不同,高能球磨粉末冶金法是通过外加纳米 Al_2O_3 颗粒使其与铝基体粉末在球磨过程中弥散分布;而在原位反应法中,更多的是通过球磨过程中的原位反应或置换反应在铝基体粉末中生成润湿性更好、界面结合更强的纳米 Al_2O_3 增强体。Casati等^[38]通过等通道转角挤压法(ECAP)制备了原位纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 增强铝基复合材料,与铝基体相比其硬度提高了400%左右,约166HV。

还有一些原位反应法如电子束沉积^[39-40]、阳极氧化^[41]等在制备纳米 Al_2O_3 增强铝基复合材料中得到进一步研究。目前,多种原位反应法可用于制备高性能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料,但仍然存在反应生成的纳米级 Al_2O_3 增强体形态和大小不易控制、反应时间较长、温度较高、反应不彻底,中间相较多等诸多问题需要进一步完善和创新。

总体而言,原位反应法相较于外加法能够获得更好的界面结合;超声辅助铸造法工艺简单,可生产大尺寸近净形状的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料;高能球磨粉末冶金法和搅拌摩擦法更有利于解决高体积分数的纳米颗粒的团聚问题;增材制造法可制备高性能、复杂形状的精密工程部件。表1对纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的几种制备方法的优缺点进行了对比分析。为实现不同应用场景,满足纳米 Al_2O_3 颗粒增强铝基复合材料未来的应用需求,目前在制备工艺上亟须开展大尺寸、高增强体体积分数铝基复合材料的制备技术、新型原位自生理论与技术以及3D打印增材制造等相关方面研究,同时要充分考虑经济性、环境适用性、可靠性等,以制备高性能纳米 Al_2O_3 颗粒增强铝基复合材料。

2 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料力学性能的影响因素

2.1 纳米 Al_2O_3

Al_2O_3 属于简单六方点阵,晶格常数 $a=0.47587$

表 1 不同制备方法的优缺点比较

Table 1 Comparison of different preparation methods

Method	Advantage	Limitation
High-energy ball milling powder metallurgy	Ball milling make the mixture uniform, avoiding the agglomeration of nano-Al ₂ O ₃ particles Produce near-net shape of nano-Al ₂ O ₃ /Al composite materials, flexible addition of nano-Al ₂ O ₃ reinforcement The matrix grains can be refined to prepare ultra-fine crystal/nanocrystalline Al ₂ O ₃ /Al composite materials	Long processing cycle, high cost, large size and large quantities of composite materials are difficult to prepare The interface between nano-Al ₂ O ₃ particles and matrix is easy to produce pores, resulting in stress concentration and accelerating crack initiation and propagation
Casting method with ultrasonic assistance	Nano-Al ₂ O ₃ and matrix bond well, the composite has low porosity and high density The processing cost is low, the process is simple, the application range is wide, and the nano-Al ₂ O ₃ /Al composites with large size and near net shape can be produced	The addition amount of nano-Al ₂ O ₃ reinforcement is limited, and it is difficult to disperse uniformly after addition of nano-Al ₂ O ₃ with high volume fraction High power ultrasonic assisted agitation has high energy consumption and low dispersion efficiency
Friction stir process	The compressive strength, hardness, corrosion resistance and wear resistance of nano-Al ₂ O ₃ /Al composites can be improved by preparing nano-Al ₂ O ₃ /Al composites Form ultra-fine crystal structure, nano-Al ₂ O ₃ dispersion is more uniform Short processing cycle, high energy utilization, low cost, simple equipment	Only applicable to the surface modification and local processing of materials, difficult to be used for large-size composite material preparation, and the application range is wide and narrow Easy to produce local high temperature and heat affected zone, may lead to poor material performance
Additive manufacturing	High production efficiency and low mass preparation cost Preparation of precision engineering components with high performance and complex shapes The fine equiaxed/equiaxed columnar crystal structure is formed, and the matrix grains are fine	Nano-Al ₂ O ₃ /Al composite powders dedicated to additive manufacturing are still difficult to prepare and the preparation cost is high The laser reflectance of aluminum matrix is high, which is easy to produce defects such as non-fusion, porosity and cracks
<i>In situ</i> reaction method	The interface between nano-Al ₂ O ₃ and matrix is clean and the interface is well combined Nano-Al ₂ O ₃ particle size is finer, the distribution in the matrix is more uniform, which belongs to the low-cost process for preparing nano-Al ₂ O ₃ /Al composite materials	The shape and size of nano-Al ₂ O ₃ reinforcement generated by in-situ reaction are not difficult to control Process problems need to be solved: long reaction time, high temperature, incomplete reaction, intermediate comparison

nm, $c=1.29929$ nm, 空间群为 $R\bar{3}c$ 。Al₂O₃ 存在 α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ 等多种晶体结构, 其中 α -Al₂O₃ 热力学最为稳定, 其他亚稳态 Al₂O₃ 可通过热处理或羟基化处理转化为结晶度更高的 α -Al₂O₃^[42]。通常在纳米 Al₂O₃/Al 复合材料中加入的增强体即为 α -Al₂O₃, 纳米 Al₂O₃ 具有高强度、高硬度、抗磨损、耐高温等优异性能, 作为增强体可以大幅度提高材料的室温和高温性能, 是铝基复合材料的理想增强体, 其典型的物理性能如表 2^[42-44] 所示。

目前, 纳米 Al₂O₃ 可通过液相法(溶胶-凝胶法、沉

淀法、水解法、真空冷冻法等)、固相法(机械化学法、爆炸法、热解法等)、气相法制备。沉淀法工艺简单、成本低、产物纯度高, 因此在工业生产中得到大量应用。与其他增强体材料相比, 纳米 Al₂O₃ 与 Al 基体能够很好地结合, 界面之间没有引入其他杂质元素, 无其他有害的界面反应发生, 制备的纳米 Al₂O₃/Al 复合材料能够产生较好的协同耦合效应和界面效应, 从而提高复合材料的综合性能。在相同的制备工艺下, 纳米 Al₂O₃ 在体积分数为 1% 时, 其屈服强度值便与 10%SiC/Al 复合材料的相当^[12]。典型纳米 Al₂O₃/Al

表 2 纳米 Al₂O₃ 与其他颗粒增强体材料的典型性能^[42-44]

Table 2 Typical properties of Al₂O₃ and other particle reinforcements^[42-44]

Reinforcement	Density/(g·cm ⁻³)	Ultimate tensile strength/MPa	Coefficient of thermal expansion/(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Elastic modulus/GPa	Poisson's ratio
Al ₂ O ₃	3.96	260-300	8.1	390	0.25
SiC	3.21	310	4.3	450	0.17
B ₄ C	3.25	261	5.0	308	0.25

复合材料的力学性能如表 3^[12-13,45-54]所示,纳米 Al₂O₃ 情况 和与基体的界面微结构直接影响着铝基复合材
作为增强体,其颗粒尺寸、添加含量、在基体中的分布 料的力学性能。

表 3 Al₂O₃增强铝基复合材料的力学性能
Table 3 Mechanical properties of Al₂O₃ reinforced aluminum matrix composites

Processing method	Matrix	Al ₂ O ₃ reinforcement		Mechanical property			Ref.
		Volume(mass*) fraction/%	Particle size	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%	
Casting(MS)	6061AA	3.0*	125 μm		165	12.32	[45]
		6.0*			173	10.68	
		9.0*			175	8.34	
Casting(MS)	6061AA	6.0*	125 μm	145	168	13	[46]
		9.0*		156	174	12	
		12.0*		179	193	10.8	
Casting(MS)	356AA	1.0*	20 μm	87	140	1.45	[47]
		3.0*		94	148	0.94	
		5.0*		102	155	0.83	
		7.5*		92	153	0.65	
PM+extrusion	Pure Al	5.0	20 μm	100	190	22	[48]
		10.0		99	190	20	
		15.0		102	185	19	
		20.0		110	198	15	
		25.0		112	189	15	
		30.0		120	190	10	
ARB	Pure Al	1.0	0.47 μm	193	221	8.5	[49]
		2.0		215	279	7.6	
		3.0		210	257	4.0	
LMI	Pure Al	34.0	0.3 μm	390	464	5.7	[50]
		37.0		546	595	2.5	
LMI+extrusion		34.0		356	495		
PM+extrusion	Pure Al	1.0	50 nm	115	180	21	[12]
		4.0		180	245	13	
		7.0		185	245	8	
PM	7075AA	1.0	40-50 nm		317	3.2	[51]
		3.0			365	3.1	
		5.0			443	2.1	
Casting(MS)	6061AA	1.5*	40 nm	345	375	3	[52]
PM	Pure Al	2.0*	35 nm	120	215		[53]
		4.0*		170	280		
		6.0*		140	230		
PM	6061AA	5.0	13 nm		602	8.8	[13]
BP-ECAP	Pure Al		10 nm	460	740	1.7	[54]

Note: MS-mechanical stirring; PM-powder metallurgy; ARB-accumulative roll bonding; LMI-liquid metal infiltration; BP-ECAP-back pressure equal channel angular pressing

2.2 界面微结构

纳米 Al₂O₃/Al 复合材料的界面微结构对其力学性能起关键作用。由于硬质纳米 Al₂O₃增强体与软的铝基体界面处易产生应变局域化现象,引起应力集中

和塑性失稳,导致复合材料的塑性和断裂韧性显著降低。结合良好的界面主要能够将载荷有效地传递到纳米 Al₂O₃增强体颗粒上。因此调控纳米 Al₂O₃/Al 复合材料的界面结合强度,能减少界面处的应力集中现

象和应变局域化现象,改善材料的塑性。纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的制备方法和工艺参数(如制备温度、高温保温时间等)是优化其界面结构和控制界面反应的重要途径。通过对纳米 Al_2O_3 进行预处理、基体中添加润湿性较好的合金元素(如 Mg 等)、对复合材料进行二次加工等方式都可以提高材料的界面结合能力。Zhao 等^[55]采用高能球磨粉末冶金法制备 5% 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料,图 4 为复合材料中的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 界面,界面平直且干净,铝基体边沿没有氧化层或杂质相,纳米 Al_2O_3 增强体与铝基体界面大多为共格/半共

格界面,其取向关系不唯一,界面结合较好。Hossein-Zadeh 等^[56]对 Al_2O_3 增强体粉末进行热处理,与未热处理的铝基复合材料相比,微观组织表现出良好的颗粒分布,其硬度和抗压强度性能均得到提高。Barakat 等^[57]采用粉末冶金结合热挤压法制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料,球磨前将纳米 Al_2O_3 进行 Ag/Cu 化学镀膜包覆,以提高基体与增强体之间的润湿性,增强界面结合强度。结果表明质量分数 15% 的 Al_2O_3 增强 Al 复合材料接近完全致密化,其抗压强度显著提高达到 763 MPa,比挤压后的纯铝提高了 166%。

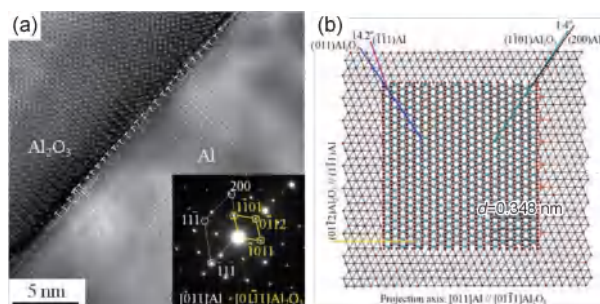


图 4 铝基复合材料中的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 界面^[55]

(a) TEM 明场像; (b) 相应的示意图

Fig. 4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ interface in aluminum matrix composites

(a) bright-field TEM image; (b) schematic diagram corresponding to fig. (a)

2.3 纳米 Al_2O_3 增强体的尺寸

目前通过熔铸等传统方法即可制备微米尺寸增强体的铝基复合材料,微米 Al_2O_3 增强体的添加能够提高复合材料的抗拉强度和屈服强度,然而微米 Al_2O_3 增强体提升效果有限,且随着微米 Al_2O_3 增强体含量的增加,铝基复合材料的塑性急剧降低^[45-48, 58]。纳米 Al_2O_3 增强体能够获得更好的强化效果,并且在提升铝基复合材料屈服强度和抗拉强度的同时,材料的塑性牺牲较小。纳米 Al_2O_3 增强体颗粒的尺寸是直接影响铝基复合材料力学性能的重要因素之一。纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料(N-AMC)相较于微米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料(M-AMC)拥有较高的极限抗拉强度。一方面,纳米 Al_2O_3 增强体能够阻碍位错运动,增加复合材料内部位错数量,发挥 Orowan 强化作用,提升材料的抗拉强度和塑性;另一方面,相较于微米增强体,纳米 Al_2O_3 增强体在基体中造成的应变区小且分散,降低了复合材料中的应力集中,进一步提升复合材料的力学性能^[59]。本文总结绘制了部分典型微米/纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的力学性能,如图 5^[12-13, 45-49, 51-53, 56, 60-62]所示。

2.4 纳米 Al_2O_3 增强体的含量

一般情况下,随着纳米 Al_2O_3 增强体体积分数的增加,铝基复合材料的屈服强度和抗拉强度会先增大后减小,伸长率则会逐渐减小。屈服强度和抗拉强度

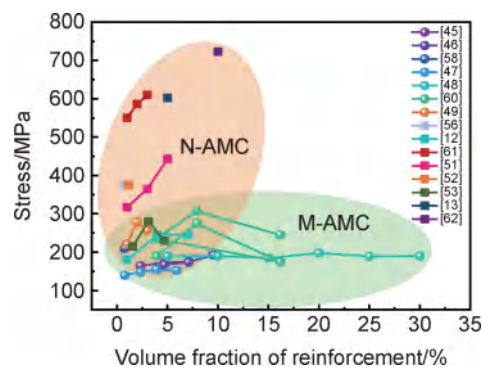


图 5 微/纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的力学性能^[12-13, 45-49, 51-53, 56, 60-62]

Fig. 5 Mechanical properties of micron/nano- Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composites^[12-13, 45-49, 51-53, 56, 60-62]

的减小主要是由于高体积分数纳米 Al_2O_3 增强体颗粒的不均匀分布导致富集区和贫瘠区的形成^[60-62]。相关研究表明增强体颗粒的均匀分布和基体与增强体颗粒粒度比(PSR)有关,PSR 值较大的纳米颗粒增强体的不均匀分布现象更容易发生^[63]。增强颗粒的均匀分布不仅与增强体的尺寸有关,还与增强体含量有关。此外,高体积分数纳米 Al_2O_3 增强铝基复合材料孔隙度增加也会导致其力学性能的降低,提高烧结温度或通过挤压/锻造等二次加工方式可降低孔隙度,提高复合材料的致密度。不同制备工艺条件下纳米

Al_2O_3 增强铝基复合材料的最佳力学性能峰值位置可能有很大的不同,所以确定合适的纳米 Al_2O_3 增强体体积分数是设计高性能铝基复合材料的主要关注点之一。在图5和表3中也反映出纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料在小于10%的低体积分数下拥有较高的极限抗拉强度,通过铸造等传统制备方式所制备的高体积分数纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料性能欠佳。

2.5 铝基体晶粒尺寸

纳米 Al_2O_3 增强体的尺寸和含量是直接影响铝基复合材料力学性能的主要因素。除此之外,纳米 Al_2O_3 增强体还可以调控复合材料微观结构,在复合材料制备过程中钉扎晶界,充当铝基体的异质形核剂,阻止铝基体晶粒长大,基于铝基体晶粒尺寸的调控间接影响铝基复合材料力学性能。普遍认为增强体颗粒尺寸越小,增强体颗粒含量越高,得到的晶粒结构越细化^[64-65]。晶界对位错运动有较强的抑制作用,位错在晶内的移动会促进其在晶界的积累,从而提高复合材料的强度,在纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料中关于铝基体晶粒结构的调控得到越来越多研究者的关注,通过制备超细晶、纳米晶铝基体从而提升铝基复合材料的力学性能^[18]。一些学者还通过调控基体晶粒形成粗晶与细晶的双/多尺度分布的铝基复合材料,细晶提供高强度,粗晶改善复合材料的延展性,为高性能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料提供了又一重要

方向^[66]。

2.6 纳米 Al_2O_3 增强体分散和微观构型

纳米 Al_2O_3 增强体的均匀分布是决定铝基复合材料力学性能的关键因素,其受加工方法的影响很大。利用机械搅拌和超声搅拌等可提升铸造法中复合材料的均匀性;在粉末冶金工艺中利用挤压和轧制等二次加工技术重新分配增强体的排列来改善复合材料的均匀性。但由于纳米 Al_2O_3 增强体的团聚倾向,研究人员设计 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料非均匀微观构型来突破强度和韧性瓶颈。Huang等^[67]总结了典型的独立团簇状、层状、3D网状、双连通结构构型,如图6所示。这些非均匀微观构型在微观上是非均匀的,但在宏观上是均匀的。目前构型强韧化也成为开发高性能铝基复合材料的重要手段和研究热点。Jiang等^[68]采用片状粉末冶金法制备了纳米微叠层结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料,层状构型的铝基复合材料具有良好的抗拉强度(262 MPa)和伸长率(22.9%)。Kaveendran等^[69]通过调控网状组织原位制备 $(\text{Al}_3\text{Zr}+\text{Al}_2\text{O}_3)/2024\text{Al}$ 复合材料,生成的增强体分布于基体周围形成网状结构构型,网状结构构型铝基复合材料的抗拉强度较2024Al基体提高18.6%,较均匀结构的铝基复合材料其抗拉强度和塑性分别提高了12.5%和76.9%。Zan等^[8]采用球磨工艺结合热压烧结制备了均匀超细晶粒、双峰晶粒和非均匀片层晶粒结

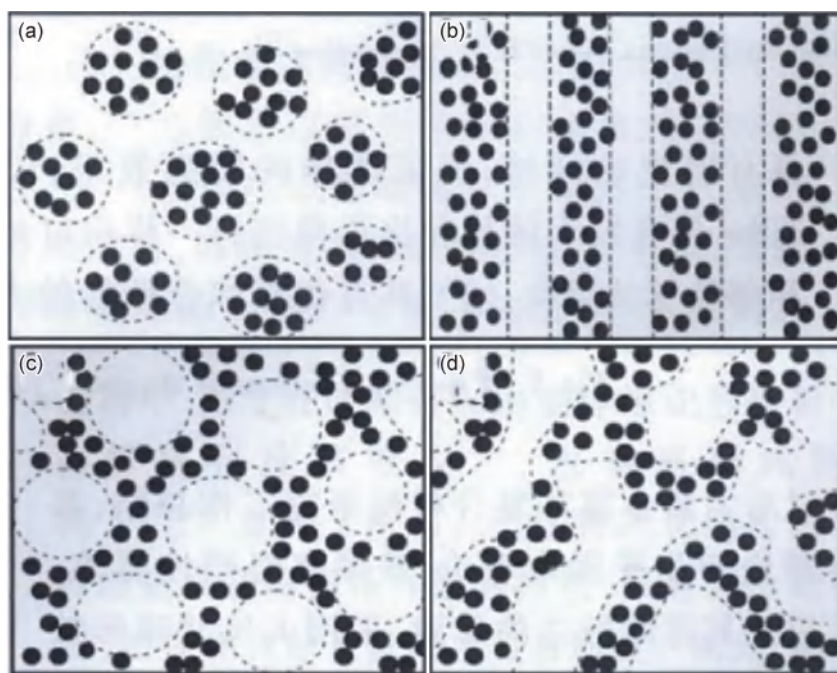


图6 典型构型及对应特征材料的SEM图^[67]

(a)独立团簇状;(b)层状;(c)3D网状;(d)双连通结构

Fig. 6 SEM images of typical configurations and corresponding feature materials

(a)independent clusters;(b)layered;(c)3D mesh;(d)double-connected structure

构的纳米 Al₂O₃ 颗粒增强纯铝复合材料,如图 7 所示。非均匀片层结构在不牺牲强度的情况下获得了

高伸长率,比其他两种结构的强度和塑性更具有优势(抗拉强度和伸长率分别为 349 MPa 和 8%)。

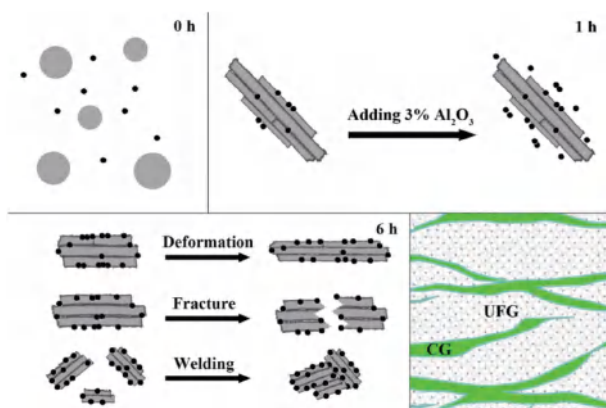


图 7 非均匀片层结构的形成过程示意图(绿色区域表示纳米颗粒贫瘠区)^[8]

Fig. 7 Schematic of formation process of heterogeneous lamella structure (green area indicates nanoparticle barren area)^[8]

3 纳米 Al₂O₃/Al 复合材料力学性能的强化机制

纳米 Al₂O₃ 增强铝基复合材料的制备与性能研究近年来取得了一系列重要进展,对力学性能强化机制的研究不断深入,探索纳米 Al₂O₃ 在铝基体中的强化机制有助于复合材料的基本设计,为改进其制备工艺,增强强化效果提供指导。在均匀弥散分布的纳米 Al₂O₃ 增强铝基复合材料中,其强化机理可具体分为以载荷传递使纳米强化颗粒承担主要载荷的直接强化和以引入纳米强化颗粒而导致材料发生微观组织改变从而引起的间接强化。本文借鉴颗粒增强铝基复合材料的强化机制,根据纳米 Al₂O₃ 增强铝基复合材料的特性,总结了 Orowan 强化、载荷传递强化、热错配强化和细晶强化等主要的强化机制。除此之外,根据不同的叠加方式能够有效定量地计算纳米 Al₂O₃ 增强铝基复合材料的屈服强度,对目前常用的不同强化应力耦合形式的研究现状和适用性进行讨论。

3.1 Orowan 强化

Orowan 强化也称为第二相强化,纳米 Al₂O₃ 颗粒作为增强体在复合材料中提供了主要的强化效果,是纳米 Al₂O₃ 增强铝基复合材料的主要强化机制。在外加载荷的作用下,位错经过纳米 Al₂O₃ 第二相颗粒时受到阻碍,绕过第二相颗粒并形成位错环,使位错增殖,从而起到强化作用。Orowan 强化获得的强度可用式(1)表示^[70-71]:

$$\Delta\sigma_{Or} = \frac{2G_m b}{d_p^3 \sqrt{\frac{\pi}{6V_p}}} \quad (1)$$

式中: G_m 为铝基体的剪切模量; b 为位错的伯氏矢量;

d_p 和 V_p 分别为纳米 Al₂O₃ 颗粒的平均直径和体积分数。Orowan 强化主要受 d_p 和 V_p 调控,理论上通过减小纳米 Al₂O₃ 颗粒的尺寸和提高其体积分数可以获得更高的 Orowan 强化应力。但纳米 Al₂O₃ 颗粒体积分数较高时 ($V_p > 14\%$) 导致位错滑移较困难,实际上 Orowan 强化应力的计算值会高于实际值,使计算结果出现偏差。

3.2 载荷传递强化

复合材料在外力作用下,硬的不可变形的增强体颗粒比软的基体可以承受更多的载荷。载荷通过铝基体传递到纳米 Al₂O₃ 颗粒,从而提高复合材料的强度,其高度依赖于基体与增强体之间的界面结合。载荷传递对复合材料的强化效果可通过剪切滞后理论模型预测^[71]:

$$\Delta\sigma_y = \sigma_0 \left[\frac{V_p(s+4)}{4} + V_m \right] \quad (2)$$

式中: σ_0 为铝基体的屈服强度; V_m 为铝基体的体积分数; s 为增强体颗粒的平均长宽比。很明显可以看出,提高颗粒体积分数能够获得更高的载荷传递强化应力。当铝基复合材料中增强体体积分数恒定时,纳米 Al₂O₃ 的平均长宽比越小(颗粒圆滑、少尖角),基体与增强体颗粒界面总的面积比越大,通过界面能够传递到增强体颗粒上的载荷越大,载荷传递强化效果更强。

3.3 热错配强化

铝基体与增强体的热膨胀系数不同,复合材料制备或者变形过程中在基体与增强体颗粒之间产生应变梯度,从而在增强体颗粒周围产生高密度的几何必须位错。其强化效果如式(3),(4)所示^[72-73]。

$$\Delta\sigma_{\text{CTE}} = \sqrt{3} \beta G_m b \sqrt{\rho_{\text{CTE}}} \quad (3)$$

$$\rho_{\text{CTE}} = \frac{12 V_p \Delta\alpha \Delta T}{b d_p (1 - V_p)} \quad (4)$$

式中: β 为位错强化系数; ρ_{CTE} 为热膨胀系数差而产生的位错密度; $\Delta\alpha$ 为基体与增强体之间的膨胀系数差值; ΔT 为温度变化量。通常情况下, 增强体颗粒尺寸 d 越小, 体积分数 V_p 越大, 热失配应变梯度越大, 产生的 ρ_{CTE} 几何必须位错越多, 热错配强化效果越显著。

3.4 细晶强化

纳米 Al_2O_3 增强体的添加对铝基体具有明显的细化作用, 在铝基复合材料制备过程中钉扎基体晶界阻碍晶粒长大, 晶粒越细小则晶界越多。晶界在受力变形过程中阻碍位错运动, 晶粒越细小对位错的阻碍效果越强。细晶强化效果通常可以通过 Hall-Petch 公式表示^[74]:

$$\Delta\sigma_{\text{HP}} = \frac{K}{\sqrt{D}} \quad (5)$$

式中: K 为晶界强化系数; D 为平均晶粒尺寸。提高晶界强化系数, 降低晶界尺寸能够获得更高的细晶强化效果。纳米级 Al_2O_3 增强体可以充当基体形核剂, 一般在铝基复合材料制备过程中 Al_2O_3 增强体越小, 基体的晶粒尺寸越细小, 因此增强体颗粒尺寸 d 的减小同样可以提高细晶强化作用。但晶界强化往往低于 Orowan 强化、载荷传递强化和热错配强化, 并不是主要的强化机制。

除此之外, 在纳米 Al_2O_3 增强铝基复合材料中, 由于制备工艺、二次加工方式、基体材料自身属性等因素的影响, 实际上还受固溶强化、沉淀相强化、应变硬化强化和非均匀构型中的异质变形诱导强化^[75]等多种强化机制的影响。但纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的强化贡献还是以 Orowan 强化、载荷传递强化和热错配强化机制为主, 减小纳米 Al_2O_3 颗粒的尺寸 d 和提高其体积分数 V_p 为其主要调控手段。

3.5 强化应力的耦合形式

综合各项强化应力能够预测铝基复合材料的屈服强度, 目前各项强化应力之间主要存在线性叠加^[76-77]、乘积叠加^[78-79]、均方根叠加^[79]等耦合形式(如式(6)~(11)所示)。线性叠加和乘积叠加均可较好地预测纳米颗粒增强铝基复合材料, 均方根叠加仅用于预测微米颗粒增强铝基复合材料的屈服强度。

如式(6)^[80]所示, 线性叠加将各项强化应力贡献简单相加得到复合材料的整体强度, 这种方法忽略了各强化应力机制之间的相互作用。Zhao 等^[76]通过磁化学熔融反应法制备了原位纳米 Al_2O_3 和 Al_3Zr 颗粒

增强铝基复合材料, 通过线性叠加 Orowan 强化、晶粒细化强化、固溶强化和位错强化计算出复合材料的屈服强度。

乘积叠加计算得到的屈服强度与实验屈服强度吻合度较高, 在铝基复合材料理论屈服强度计算中应用广泛。乘积叠加主要考虑 Orowan 强化、热错配强化和载荷传递强化的影响, 而没有考虑细晶强化等其他重要的机制, 如式(7)~(10)^[81]所示。Alizadeh 等^[82]采用乘积叠加预测纳米 Al_2O_3 和 B_4C 颗粒增强铝基复合材料的屈服强度, 并将其与拉伸实验所得复合材料屈服强度进行比较, 计算低增强体颗粒含量复合材料的屈服强度预测值与实验值吻合较好。

$$\sigma_{\text{yx}} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{OR}} + \Delta\sigma_{\text{y}} + \Delta\sigma_{\text{CTE}} + \Delta\sigma_{\text{HP}} + \dots \quad (6)$$

$$\sigma_{\text{yc}} = \sigma_0 (1 + f_{\text{OR}}) (1 + f_{\text{CTE}}) (1 + f_{\text{y}}) \quad (7)$$

$$f_{\text{OR}} = \frac{0.13 G_m b}{\sigma_0 d_p \left[\left(\frac{1}{2 V_p} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]} \ln \frac{r}{b} \quad (8)$$

$$f_{\text{y}} = 0.5 V_p \quad (9)$$

$$f_{\text{CTE}} = \frac{1.25 G_m b}{\sigma_0} \sqrt{\frac{12 \Delta\alpha \Delta T V_p}{b d_p (1 - V_p)}} \quad (10)$$

$$\sigma_{\text{yj}} = \sigma_0 + \sqrt{(\Delta\sigma_{\text{OR}})^2 + (\Delta\sigma_{\text{y}})^2 + (\Delta\sigma_{\text{CTE}})^2 + (\Delta\sigma_{\text{HP}})^2 + \dots} \quad (11)$$

式中: σ_{yx} , σ_{yc} , σ_{yj} 分别为线性叠加、乘积叠加、均方根叠加所预测的铝基复合材料的屈服强度; σ_0 为相同工艺条件下未添加增强体铝基体材料的屈服强度; f_{OR} , f_{CTE} , f_{y} 分别为 Orowan 强化、热错配强化和载荷传递强化的强化因子。

4 结束语及展望

近年来关于纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的制备工艺和力学性能研究取得了一系列重要进展, 关于其强化机制的认识不断深入。随着节能减排和轻量化要求的不断提高, 必然对轻质铝基复合材料的高强度、高塑性及良好的加工成形性能提出更高的要求。未来纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的研究发展趋势主要为:

(1) 开展大尺寸、高增强体体积分数铝基复合材料的制备技术、新型原位自生理论与技术以及 3D 打印增材制造等相关方面研究是极具潜力的发展方向, 同时要充分考虑经济性、环境适用性、可靠性等, 以满足纳米 Al_2O_3 颗粒增强铝基复合材料未来的应用需求。

(2)通过改变纳米 Al_2O_3 颗粒增强体的空间分布,调整铝基复合材料的非均匀微观构型制备出非均质结构纳米复合材料新技术具有很大的发展空间,有望在今后得到更好的发展和广泛的应用。

(3)纳米 Al_2O_3 颗粒增强铝基复合材料室温力学性能的研究相对较多,但在高温力学性能、耐磨性、蠕变性能和腐蚀性能等方面还需要进一步深入研究,为研发和制备结构功能一体化高性能铝基复合材料奠定基础。

参考文献

- [1] 刘贞山,李英东,赵经纬,等. 汽车轻量化用铝合金材料及应用技术的研究[J]. 中国材料进展,2022,41(10):786-795.
- [2] 鄒庆伟,赵健,舒凤远,等. 铝合金增材制造技术研究进展[J]. 材料工程,2019,47(11):32-42.
- [3] 荣智峰,高阳,张朔,等. 球磨时间及热处理工艺对6061铝合金组织与性能的影响[J]. 材料工程,2023,51(10):136-145.
- [4] 燕绍九,陈翔,洪起虎,等. 石墨烯增强铝基纳米复合材料研究进展[J]. 航空材料学报,2016,36(3):57-70.
- [5] 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.
- [6] KARBALAEI-AKBARI M, BAHARVANDI H, MIRZAEI O. Fabrication of nano-sized Al_2O_3 reinforced casting aluminum composite focusing on preparation process of reinforcement powders and evaluation of its properties[J]. Composites Part B, 2013, 55: 426-432.
- [7] HU K, YUAN D, LÜ S, et al. Effects of nano- SiC_p content on microstructure and mechanical properties of $\text{SiC}_p/\text{A356}$ composites assisted with ultrasonic treatment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28:2173-2180.
- [8] ZAN Y, ZHOU Y, LIU Z, et al. Enhancing strength and ductility synergy through heterogeneous structure design in nanoscale Al_2O_3 particulate reinforced Al composites[J]. Materials and Design, 2019, 166:107629.
- [9] GUO B, CHEN Y, WANG Z, et al. Enhancement of strength and ductility by interfacial nano-decoration in carbon nanotube/aluminum matrix composites[J]. Carbon, 2020, 159:201-212.
- [10] ALIZADEH A, MALEKI M, ABDOLLAHI A. Preparation of super-high strength nanostructured B_4C reinforced Al-2Cu aluminum alloy matrix composites by mechanical milling and hot press method: microstructural, mechanical and tribological characterization[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(12):3274-3287.
- [11] YUAN D, YANG X, WU S, et al. Development of high strength and toughness nano- $\text{SiC}_p/\text{A356}$ composites with ultrasonic vibration and squeeze casting[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 269:1-9.
- [12] KANG Y, CHAN S L. Tensile properties of nanometric Al_2O_3 particulate-reinforced aluminum matrix composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 85:438-443.
- [13] GAO Y, RONG Z Z, DU P, et al. Effect of milling time on microstructural and mechanical properties of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{6061Al}$ composites prepared by transient liquid-phase sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 932:167702.
- [14] PRABHU B, SURYANARAYANA C, AN L, et al. Synthesis and characterization of high volume fraction Al- Al_2O_3 nanocomposite powders by high-energy milling[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 425:192-200.
- [15] CHOI Y, MATSUGI K, SASAKI G. Development of intermetallic compounds reinforced Al alloy composites using reaction of porous nickel and aluminum[J]. Materials Transactions, 2013, 54(4):595-598.
- [16] MURALIRAJA R, ARUNACHALAM R, AL-FORI I, et al. Development of alumina reinforced aluminum metal matrix composite with enhanced compressive strength through squeeze casting process[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, 2018, 233(3):307-314.
- [17] MARCHI C, CAO F, KOUZELI M, et al. Quasistatic and dynamic compression of aluminum-oxide particle reinforced pure aluminum[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 337: 202-211.
- [18] AKBARI M, MIRZAEI O, BAHARVANDI H. Fabrication and study on mechanical properties and fracture behavior of nanometric Al_2O_3 particle-reinforced A356 composites focusing on the parameters of vortex method[J]. Materials and Design, 2013, 46:199-205.
- [19] LI G, WANG H, YUAN X, et al. Microstructure of nanometer Al_2O_3 particles reinforced aluminum matrix composites processed by high pulsed electromagnetic field[J]. Materials Letters, 2013, 99:50-53.
- [20] SUSLICK K, DIDENKO Y, FANG M, et al. Acoustic cavitation and its chemical consequences[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 1999, 357:335-353.
- [21] LAN J, YANG Y, LI X. Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 386:284-290.

- [22] MULA S, PADHI P, PANIGRAHI S, et al. On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al-2% Al_2O_3 nanocomposite[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(5):1154-1160.
- [23] SU H, GAO W, FENG Z, et al. Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al_2O_3 particle reinforced aluminum matrix composites[J]. Materials and Design, 2012, 36: 590-596.
- [24] MISHRA R S, MA Z Y, CHARIT I. Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface composite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 341:307-310.
- [25] LIM D, SHIBAYANAGI T, GERLICH A. Synthesis of multi-walled CNT reinforced aluminium alloy composite *via* friction stir processing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 507:194-199.
- [26] SHARIFITABAR M, SARANI A, KHORSHAHIAN S, et al. Fabrication of 5052Al/ Al_2O_3 nanoceramic particle reinforced composite *via* friction stir processing route[J]. Materials and Design, 2011, 32:4164-4172.
- [27] GUO J, LIU J, SUN C, et al. Effects of nano- Al_2O_3 particle addition on grain structure evolution and mechanical behaviour of friction-stir-processed Al[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 602:143-149.
- [28] LEE I, HSU C, CHEN C, et al. Particle-reinforced aluminum matrix composites produced from powder mixtures *via* friction stir processing[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(5):693-698.
- [29] LEUNG C, MARUSSI S, TOWRIE M, et al. The effect of powder oxidation on defect formation in laser additive manufacturing[J]. Acta Materialia, 2019, 166:294-305.
- [30] DU Z, CHEN H, TAN M, et al. Effect of $n\text{Al}_2\text{O}_3$ on the part density and microstructure during the laser-based powder bed fusion of AlSi10Mg composite[J]. Rapid Prototyping Journal, 2020, 26(4):727-735.
- [31] HAN Q, SETCHI R, EVANS S. Synthesis and characterisation of advanced ball-milled Al- Al_2O_3 nanocomposites for selective laser melting[J]. Powder Technology, 2016, 297:183-192.
- [32] HAN Q, SETCHI R, LACAN F, et al. Selective laser melting of advanced Al- Al_2O_3 nanocomposites: simulation, microstructure and mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 698:162-173.
- [33] NALIVAICO A Y, OZHERELKOV D Y, ARNAUTOV A N, et al. Selective laser melting of aluminum-alumina powder composites obtained by hydrothermal oxidation method[J]. Applied Physics A, 2020, 126(11):871.
- [34] JUE J, GU D, CHANG K, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Al- Al_2O_3 composites fabricated by selective laser melting[J]. Powder Technology, 2017, 310:80-91.
- [35] WANG H, LI G, ZHAO Y, et al. *In situ* fabrication and microstructure of Al_2O_3 particles reinforced aluminum matrix composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527:2881-2885.
- [36] XU T, LI G, XIE M, et al. Microstructure and mechanical properties of in-situ nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /A356 aluminum matrix composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787:72-85.
- [37] TAVOOSI M, KARIMZADEH F, ENAYATI M, et al. Bulk Al-Zn/ Al_2O_3 nanocomposite prepared by reactive milling and hot pressing methods[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475:198-201.
- [38] CASATI R, FABRIZI A, TUISSI A, et al. ECAP consolidation of Al matrix composites reinforced with *in-situ* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 648:113-122.
- [39] ALPAS A, EMBURY J, HARDWICK D, et al. The mechanical properties of laminated microscale composites of Al/ Al_2O_3 [J]. Journal of Materials Science, 1990, 25:1603-1609.
- [40] PUTZ B, EDWARDS T, HUSZAR E, et al. *In situ* fragmentation of Al/ Al_2O_3 multilayers on flexible substrates in biaxial tension[J]. Materials and Design, 2023, 232:112081.
- [41] JAMAATI R, TOROGHINEJAD M R, NAJAFIZADEH A. Application of anodizing and CAR processes for manufacturing Al/ Al_2O_3 composite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527:3857-3863.
- [42] MALLAKPOUR S, KHADEM E. Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 51:74-93.
- [43] XU N, ZONG B Y. Stress in particulate reinforcements and overall stress response on aluminum alloy matrix composites during straining by analytical and numerical modeling[J]. Computational Materials Science, 2008, 43(4):1094-1100.
- [44] KANG G, LEE J, YOUN S, et al. An estimation of three-dimensional finite element crystal geometry model for the strength prediction of particle-reinforced metal matrix composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 166(2): 173-182.
- [45] NAGARAL M, BHARATH V, AURADI V. Effect of Al_2O_3 particles on mechanical and wear properties of 6061al alloy metal matrix composites[J]. Journal of Material Science and Engineering, 2013, 2(1):1000120.
- [46] BHARATH V, NAGARAL M, AURADI V, et al. Preparation of 6061Al- Al_2O_3 MMC's by stir casting and evaluation of mechanical and wear properties[J]. Procedia Materials Science, 2014, 6:1658-1667.
- [47] SAJJADI S, EZATPOUR H, TORABI-PARIZI M. Comparison of microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy/ Al_2O_3 composites fabricated by stir and compo-casting processes[J]. Materials and Design, 2012, 34:106-111.
- [48] HAUERT A, ROSSOLL A, MORTENSEN A. Fracture of high volume fraction ceramic particle reinforced aluminium under multiaxial stress[J]. Acta Materialia, 2010, 58(11):3895-3907.
- [49] REZAYAT M, AKBARZADEH A, OWHADI A. Production of high strength Al- Al_2O_3 composite by accumulative roll bonding[J]. Composites Part A, 2012, 43(2):261-267.
- [50] KOUZELI M, DUNAND D. Effect of reinforcement connectivity on the elasto-plastic behavior of aluminum composites containing sub-micron alumina particles[J]. Acta Materialia, 2003, 51

- (20):6105-6121.
- [51] MOBASHERPOUR I, TOFIGH A, EBRAHIMI M. Effect of nano-size Al_2O_3 reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 138:535-541.
 - [52] EZATPOUR H R, SAJJADI S A, SABZEVAR M H, et al. Investigation of microstructure and mechanical properties of Al6061-nanocomposite fabricated by stir casting [J]. *Materials and Design*, 2014, 55:921-928.
 - [53] KHORSHID M, JAHROMI S, MOSHKARSAR M. Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al_2O_3 particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion [J]. *Materials and Design*, 2010, 31 (8):3880-3884.
 - [54] XU W, WU X, HONMA T, et al. Nanostructured Al- Al_2O_3 composite formed in situ during consolidation of ultrafine Al particles by back pressure equal channel angular pressing [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(14):4321-4330.
 - [55] ZHAO K, TANG D, LIU J, et al. Structural evolution during mechanical milling of bimodal-sized Al_2O_3 particles reinforced aluminum matrix composite [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2018, 31(4):423-430.
 - [56] HOSSEIN-ZADEH M, MIRZAEI O, SAIDI P. Structural and mechanical characterization of Al-based composite reinforced with heat treated Al_2O_3 particles [J]. *Materials and Design*, 2014, 54:245-250.
 - [57] BARAKAT W, HABBA M, IBRAHIM A, et al. The effect of Cu coated Al_2O_3 particle content and densification methods on the microstructure and mechanical properties of Al matrix composites [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 6908-6922.
 - [58] HOSSEIN-ZADEH M, RAZAVI M, MIRZAEI O, et al. Characterization of properties of Al- Al_2O_3 nano-composite synthesized *via* milling and subsequent casting [J]. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 2013, 25(1):75-80.
 - [59] SUH Y S, JOSHI S P, RAMESH K T. An enhanced continuum model for size-dependent strengthening and failure of particle-reinforced composites [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57 (19):5848-5861.
 - [60] RAHIMIAN M, PARVIN N, EHSANI N. Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by powder metallurgy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527: 1031-1038.
 - [61] SAJJADI A, EZATPOUR H, BEYGI H. Microstructure and mechanical properties of Al- Al_2O_3 micro and nano composites fabricated by stir casting [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528:8765-8771.
 - [62] POIRIER D, DREW R A, TRUDEAU M L, et al. Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminum nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527:7605-7614.
 - [63] SLIPENYUK A, KUPRIN V, MILMAN Y, et al. The effect of matrix to reinforcement particle size ratio (PSR) on the microstructure and mechanical properties of a P/M processed AlCuMn/ SiC_p MMC [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 381:165-170.
 - [64] IQBAL A A, AMIERAH N. Effect of reinforcement volume fraction on the mechanical properties of the Al-SiC nanocomposite materials [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 226:012168.
 - [65] FATHY A, SADOON A, ABDELHAMEED M. Effect of matrix/reinforcement particle size ratio (PSR) on the mechanical properties of extruded Al-SiC composites [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2014, 73:1049-1056.
 - [66] LI Y, ZHAO Y, ORTALAN V, et al. Investigation of aluminum-based nanocomposites with ultra-high strength [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 527:305-316.
 - [67] HUANG L, GENG L, PENG H. Microstructurally inhomogeneous composites: is a homogeneous reinforcement distribution optimal? [J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 71:93-168.
 - [68] JIANG L, LI Z, FAN G, et al. A flake powder metallurgy approach to $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ biomimetic nanolaminated composites with enhanced ductility [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65 (5) : 412-415.
 - [69] KAVEENDRAN B, WANG G, HUANG L, et al. *In situ* ($\text{Al}_3\text{Zr}_p + \text{Al}_2\text{O}_{3np}$)/2024Al metal matrix composite with controlled reinforcement architecture fabricated by reaction hot pressing [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 583:89-95.
 - [70] QUEYREAU S, MONNET G, DEVINCEN B. Orowan strengthening and forest hardening superposition examined by dislocation dynamics simulations [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58 (17):5586-5595.
 - [71] NGUYEN Q B, GUPTA M. Enhancing compressive response of AZ31B using nano- Al_2O_3 and copper additions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490:382-387.
 - [72] VOGT R, ZHANG Z, LI Y, et al. The absence of thermal expansion mismatch strengthening in nanostructured metal-matrix composites [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61(11):1052-1055.
 - [73] KIM C, SOHN I, NEZAFATI M, et al. Prediction models for the yield strength of particle-reinforced unimodal pure magnesium (Mg) metal matrix nanocomposites (MMNCs) [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(12):4191-4204.
 - [74] HANSEN N. Hall-Petch relation and boundary strengthening [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(8):801-806.
 - [75] ZHU Y, WU X. Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress [J]. *Materials Research Letters*, 2019, 7(10):393-398.
 - [76] ZHAO Y, ZHANG S, CHEN G, et al. *In situ* ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_3\text{Zr}$)_{np}/Al nanocomposites synthesized by magneto-chemical melt reaction [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68 (6) : 1463-1470.
 - [77] HUSKINS E, CAO B, RAMESH K. Strengthening mechanisms in an Al-Mg alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(6):1292-1298.

- [78] ZHANG Z, CHEN D. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: a model for predicting their yield strength[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(7):1321-1326.
- [79] SANATY-ZADEH A. Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall-Petch effect[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 531:112-118.
- [80] CASATI R, VEDANI M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles:a review[J]. Metals, 2014, 4(1):65-83.
- [81] GAO G, CHOI H, OPORTUS J, et al. Study on tensile properties and microstructure of cast AZ91D/AlN nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 494:127-131.
- [82] ALIZADEH M, BENI H A. Strength prediction of the ARBed Al/Al₂O₃/B₄C nano-composites using Orowan model[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 59:290-294.
-
- 基金项目:**国家重点研发计划(2021YFB3704203);国家自然科学基金(51621003);北京市教委科研计划(KM202110005010)
- 收稿日期:**2024-03-19;**修订日期:**2024-07-17
- 通讯作者:**魏午(1990—),男,副教授,博士,研究方向为复合微合金化铝合金、铝基复合材料等,联系地址:北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室(100124),E-mail: weiwu@bjut.edu.cn
- (本文责编:解 宏)

引用格式:林玮,刘政,王一巍,等. 钛酸钙镁微波介质陶瓷的低温烧结及介电性能[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 145-151.

LIN Wei, LIU Zheng, WANG Yiwei, et al. Low-temperature sintering and dielectric properties of calcium magnesium titanate microwave dielectric ceramics[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 145-151.

钛酸钙镁微波介质陶瓷的低温 烧结及介电性能

Low-temperature sintering and dielectric
properties of calcium magnesium titanate
microwave dielectric ceramics

林 玮^{1,2*}, 刘 政^{2,3}, 王一巍², 匡健磊²

(1 北京科技大学 材料国家级实验教学示范中心, 北京 100083;

2 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

3 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

LIN Wei^{1,2*}, LIU Zheng^{2,3}, WANG Yiwei², KUANG Jianlei²

(1 National Demonstration Center for Experimental Materials

Education, University of Science and Technology Beijing,

Beijing 100083, China; 2 School of Materials Science and

Engineering, University of Science and Technology Beijing,

Beijing 100083, China; 3 AECC Beijing Institute of

Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要:采用 TiO_2 、 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为原料,通过高温固相法合成了钛酸钙镁(0.95MgTiO_3 - 0.05CaTiO_3)粉体,并基于相图设计制备了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Al_2O_3 低熔点烧结助剂,在此基础上实现钛酸钙镁微波介质陶瓷的低温烧结制备。研究了合成温度($900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$)对钛酸钙镁粉体物相组成的影响,以及烧结温度($1175\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$)、烧结助剂添加量($1\%\sim 5\%$, 质量分数,下同)对钛酸钙镁陶瓷密度、微观结构、介电常数、品质因数和频率温度系数等的影响规律。结果表明,当反应温度为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可制备高纯度的 0.95MgTiO_3 - 0.05CaTiO_3 陶瓷粉体;烧结助剂的引入有效降低陶瓷的烧结温度,但过高(5%)的添加量反而导致密度和介电性能下降;当助剂添加比例为 3% 且烧结温度为 $1225\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可获得相对密度为 98.70% , 介电常数为 20.38 , 品质因数为 37240 GHz 和频率温度系数为 $-9.6\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 的钛酸钙镁陶瓷材料。

关键词:钛酸钙镁;微波介质陶瓷;低温烧结;介电性能;频率温度系数

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000766

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0145-07

Abstract: In this study, 0.95MgTiO_3 - 0.05CaTiO_3 powders are synthesized *via* a high-temperature solid-phase reaction, utilizing TiO_2 , CaCO_3 , and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as the primary reactants. Guided by the phase diagram, sintering aids comprising $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Al_2O_3 , which possess a low melting point, are formulated to facilitate the low-temperature sintering process of 0.95MgTiO_3 - 0.05CaTiO_3 microwave dielectric ceramics. The study comprehensively investigates the influence of the synthesis temperature ($900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$) on the phase composition of calcium magnesium titanate powder, as well as the effects of sintering temperature ($1175\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$) and aid content ($1\%\sim 5\%$, mass fraction, the same below) on the density, microstructure, dielectric constant, quality factor, and frequency-temperature coefficient of calcium magnesium titanate ceramics. The results indicates that 0.95MgTiO_3 - 0.05CaTiO_3 powders could be successfully synthesized at a reaction temperature of $1100\text{ }^\circ\text{C}$. The incorporation of sintering aids effectively reduced the sintering temperature of the ceramics. However, excessive addition (5%) resulted in decreased density and dielectric properties. Optimal performance is achieved with an aid content of 3% and

a sintering temperature of 1225 °C, producing 0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃ ceramic with a relative density of 98.70%, a dielectric constant of 20.38, a quality factor of 37240 GHz, and a frequency-temperature coefficient of $-9.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Key words: calcium magnesium titanate; microwave dielectric ceramic; low-temperature sintering; dielectric property; temperature coefficient of frequency

在3G和4G时代,金属材料是主流的信号基站滤波器材料。但在进入5G时代后,金属材料体积大、质量大、发热高的劣势逐渐凸显,极大限制了其在5G技术领域的发展,因此人们开始寻找新的滤波器材料。陶瓷材料相比金属材料密度低、质量轻、发热低,被认为是金属材质滤波器的良好替代材料。微波介质陶瓷材料必须具有合适的介电性能,主要包括介电常数、品质因数和谐振频率温度系数等。理想的微波介质陶瓷材料应具备适宜的介电常数、低的介电损耗、高的品质因数和趋零的谐振频率温度系数。特别是谐振频率温度系数,代表了微波介质陶瓷材料谐振频率随温度改变而变化的程度。其绝对值大意味着材料谐振频率随温度变化而频繁变化,难以获得稳定的谐振频率,进而影响其作为滤波器的性能。在众多陶瓷材料中,钛酸镁陶瓷的介电常数适中、介电损耗低、品质因数较高,因而被认为是理想的陶瓷滤波器材料之一^[1-2]。但钛酸镁陶瓷应用于陶瓷滤波器的主要问题在于其谐振频率温度系数为负($-50 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)^[3],难以保障高低温变化情况下的谐振频率稳定性。对此,可以选择采用具有正频率温度系数的第二相材料进行复合,以实现正负温度系数数值的抵消来达到最终趋零的目标,从而保证陶瓷滤波器随工作环境温度变化的稳定性和可靠性。钛酸钙陶瓷具有较高的正频率温度系数^[4-6],将其与钛酸镁进行复合得到的钛酸钙镁陶瓷(MgTiO₃-CaTiO₃)可具有趋零的频率温度系数,被认为是理想的滤波器陶瓷材料^[7-12]。

但是,钛酸钙镁陶瓷的烧结温度较高,一般在1400 °C以上^[13]。在该烧结条件下,大量应用陶瓷滤波器将会带来能耗过高和环境污染的问题,也不利于符合我国降低碳排放的目标。因此,降低陶瓷滤波器的烧结温度成为了迫切需求。Zhu等^[14]利用ZnNb₂O₆作为烧结助剂,在1360 °C烧结6 h制备了介电常数18.37和品质因数31027 GHz的钛酸钙镁陶瓷。李昭强等^[15]采用ZnO-B₂O₃玻璃作为烧结助剂在1300 °C烧结6 h制备了介电常数13.62和品质因数101275 GHz的钛酸钙镁陶瓷。Xu等^[16]利用ZnO-B₂O₃-SiO₂玻璃在1200 °C烧结4 h获得了介电常数18.3和品质因数50824 GHz。Yu等^[17]报道了一种两步法的烧结工艺,

可在1130 °C烧结10 h制备钛酸钙镁陶瓷。Yuan等^[18]引入LiF将钛酸钙镁陶瓷的烧结条件降至1150 °C×4 h,性能为介电常数17.96、品质因数70572.4 GHz和频率温度系数 $18.77 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。此外,还有利用还原气氛等方法来制备钛酸钙镁陶瓷^[19]。

尽管之前的研究已经降低了钛酸钙镁陶瓷的烧结温度,但仍存在进一步缩短烧结时间、调节介电常数、减小频率温度系数绝对值等迫切需求。因此,本工作选用纳米级原料增强反应活性,根据相图设计了一种低熔点烧结助剂,降低钛酸钙镁陶瓷的烧结温度,并研究烧结温度对其密度、微观结构和微波介电性能等参数的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验采用的原料包括锐钛矿晶型纳米二氧化钛(纯度≥99.9%,粒径20 nm)、碳酸钙(纯度≥99.9%,粒径15~40 nm)、氢氧化镁(纯度≥99.5%,粒径30~50 nm),均购自杭州恒格纳米科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 钛酸钙镁粉体的合成

根据0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃分子式称量3种原料,然后采用去离子水作为介质在行星球磨机中球磨4 h,转速设置为150 r/min;将球磨后的混合物浆料平铺于搪瓷方盘中,置于120 °C的干燥箱中进行烘干;将烘干后的粉料装入氧化铝坩埚中,再置于箱式电炉(KSL-1750X-A1,合肥科晶材料技术有限公司)中按照8 °C/min,分别升温至900,1000,1100 °C保温3 h进行高温合成反应,然后自然冷却至室温。

1.2.2 烧结助剂的合成

根据二元相图^[20],设计了B-Li-Al系低熔点烧结助剂,按照50% Li₂B₄O₇+50% Al₂O₃(摩尔分数)配制时其熔点为850 °C。将碳酸锂、氧化硼和氧化铝粉体按照比例配制后加入球磨罐,在150 r/min转速下球磨2 h;球磨浆料干燥后过200目筛得到混合粉体原料,然后装入氧化铝坩埚后,按照4 °C/min升温至800 °C保温2 h进行高温反应,冷却降温后得到低熔点烧结助剂。

1.2.3 钛酸钙镁陶瓷的烧结

分别按照 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 粉体的 1%, 2%, 3% 和 5% (质量分数, 下同) 添加低熔点烧结助剂, 然后将原料粉体在球磨机中湿磨 6 h, 转速为 150 r/min; 浆料在 120 °C 干燥后, 加入粉体质量 1% 的 PVA 作为黏结剂, 在研钵中手工造粒后过 200 目筛; 将筛下粉体装入 $\Phi 20$ mm 的圆片模具中, 在 100 MPa 的压力下压制成型得到生坯; 将生坯放置于箱式电炉内, 以 3 °C/min 升温至 600 °C 保温 1 h 进行排胶, 再继续以 5 °C/min 分别升温至 1175, 1200, 1225, 1250 °C 保温 3 h 进行高温烧结, 然后自然冷却至室温得到所需的 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 陶瓷材料。为了对比密度和介电性能, 采用 1250 °C 保温 3 h 制备了未添加烧结助剂的 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 陶瓷。

1.3 性能表征

采用 XRD (D8 Advance 型) 分析陶瓷粉体的物相组成; 采用 SEM (LEO 1450 型) 观察样品的显微形貌; 利用全自动真密度仪 (UltraPyc1200e 型) 测试烧结陶瓷的密度; 采用矢量网络分析仪 (E5063A 型) 分析样品的介电常数 (ϵ_r)、品质因数 ($Q \times f$) 和频率温度系数 (τ_f) (−40~120 °C)。频率温度系数计算, 如式 (1) 所示:

$$\tau_f = \frac{1}{f_{(-40)}} \times \frac{f_{(120)} - f_{(-40)}}{120 - (-40)} \quad (1)$$

式中: $f_{(-40)}$ 和 $f_{(120)}$ 分别为 −40 °C 和 120 °C 的谐振频率。

2 结果与分析

2.1 合成温度对钛酸钙镁粉体物相组成的影响

物相组成是材料优良性能的基础, 理想的情况是产物中仅含有目标物相。常见的 MgO-TiO_2 体系主要有偏钛酸镁 (MgTiO_3)、正钛酸镁 (Mg_2TiO_4) 和二钛酸镁 (MgTi_2O_5), 但第 3 种晶型的二钛酸镁有较大的介电损耗^[21], 因而在制备过程中要尽量避免生成。不同温度合成的 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 粉体的物相组成如图 1 所示。从 XRD 结果可看出, 当合成温度为 900 °C 和 1000 °C 时, 产物中除了主要物相 MgTiO_3 (PDF# 06-0494) 外, 还生成了少量的 MgTi_2O_5 (PDF# 89-6944), 而后者不利于材料的介电性能。当合成温度提高至 1100 °C 时, 衍射图谱中的 MgTi_2O_5 完全消失, 表明该温度下的反应进行较为完全。此外, 所有样品中均存在少量的未能与 MgTiO_3 完全固溶的 CaTiO_3 (PDF# 88-0790)。据此, 确定了 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 粉体的合成条件为 1100 °C × 3 h。

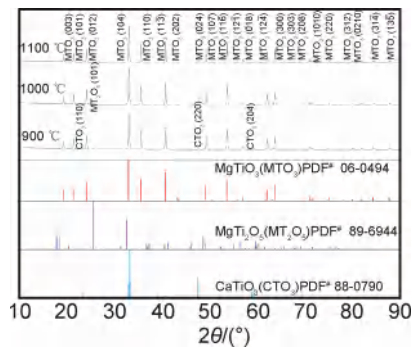


图1 不同温度合成的 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 粉体 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ powders synthesized at different temperatures

2.2 低熔点助剂和烧结温度对陶瓷密度和物相组成的影响

密度是反映陶瓷烧结的关键参数, 也是影响最终制品性能的重要指标。1100 °C 合成的 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 粉体, 添加烧结助剂后在 1175~1250 °C 范围内分别烧结, 其密度变化趋势如图 2 所示。可看出, 烧结助剂的添加比例对 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 陶瓷的密度影响显著。当烧结助剂比例为 1%~3% 时, 随着烧结温度升高, 陶瓷的密度随之增大; 而在同一烧结温度下, 烧结助剂的比例越高, 陶瓷的密度也越大。添加 3% 烧结助剂, 在 1175~1250 °C 烧结 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 陶瓷的相对密度分别达到了 94.23%, 95.55%, 98.70%, 98.96%。当烧结助剂比例提高至 5% 时, 随着烧结温度升高, $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 陶瓷的密度表现为先增大后减小, 且其最高密度小于 3% 烧结助剂所制备的陶瓷。这可能是由于过量的烧结助剂生成了大量液相, 伴随着烧结温度升高, 一方面导致更大量的助剂蒸发, 另一方面则是可能导致陶瓷晶粒异常长大, 从而引起密度的下降。此外, 未添加烧结助剂的 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 陶

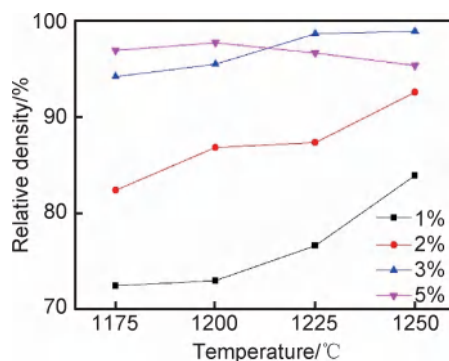


图2 不同烧结温度和烧结助剂比例制备 $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ 陶瓷相对密度

Fig. 2 Relative density of $0.95\text{MgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$ ceramics prepared at different sintering temperatures and sintering additive ratios

瓷,由于缺乏液相促进烧结的作用,1250℃烧结后的相对密度仅为76.88%,显著低于添加烧结助剂所制备的陶瓷材料。

选取1250℃烧结3h制备的0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷进行物相组成分析,结果如图3所示。从XRD图谱可看出,当烧结助剂比例为1%和2%时,产物中几乎为单相的偏钛酸镁。提高烧结助剂比例为3%时,在衍射图谱的33.05°附近开始出现CaTiO₃(112)晶面衍射峰;进一步提高烧结助剂比例至5%,陶瓷的物相组成发生了显著变化。一方面,大量的MgTiO₃发生相变转变为了Mg₂TiO₄;另一方面,大量的CaTiO₃从原来的固溶相转变为了独立存在的物相;此外,还检测到了B₂O₃和Li₂O等烧结助剂成分。这可能是由于较高比例的烧结助剂在高温过程中形成了大量液相,促使MgTiO₃-CaTiO₃这一固溶相中的MgTiO₃发生了相变,进而导致MgTiO₃和CaTiO₃发生了相分离。另一方面,MgTiO₃(理论密度3.89 g·cm⁻³)转变为Mg₂TiO₄(理论密度3.54 g·cm⁻³),也可能是导致添加5%助剂所制备陶瓷密度下降的原因之一^[22]。据此,确定烧结助剂比例为3%时,有利于制备高致密度、物相相对稳定的0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷。

2.3 烧结助剂对陶瓷显微结构的影响

一般来说,除了多孔材料以外,致密的微观结构是材料优良力学性能和功能性能的保障。对烧结助

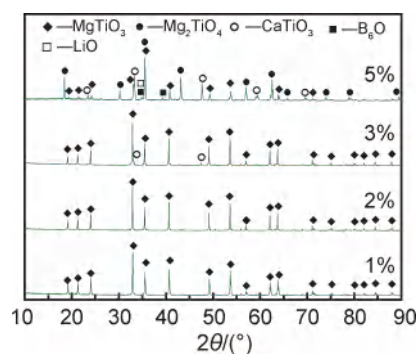


图3 不同烧结助剂比例在1250℃烧结制备的0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of 0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃ ceramic prepared by sintering at 1250 °C with different sintering additive ratios

剂比例为3%的0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷做进一步分析,其陶瓷断口SEM照片如图4所示。可看出,当烧结温度为1175℃时,存在少量的微小气孔;随着烧结温度提高至1225℃时,气孔数量显著减少;当烧结温度达到实验最大值1250℃时,获得了微观结构致密的陶瓷材料。同时,提高烧结温度也引起了晶粒逐渐长大。以上结果表明,0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷在添加低熔点烧结助剂的条件下,在1225~1250℃即可获得致密度较高的陶瓷材料,显著低于钛酸钙镁陶瓷所需要的1400℃以上的烧结温度。这是由于引入的烧结助剂具有较低的熔点,在陶瓷高温烧

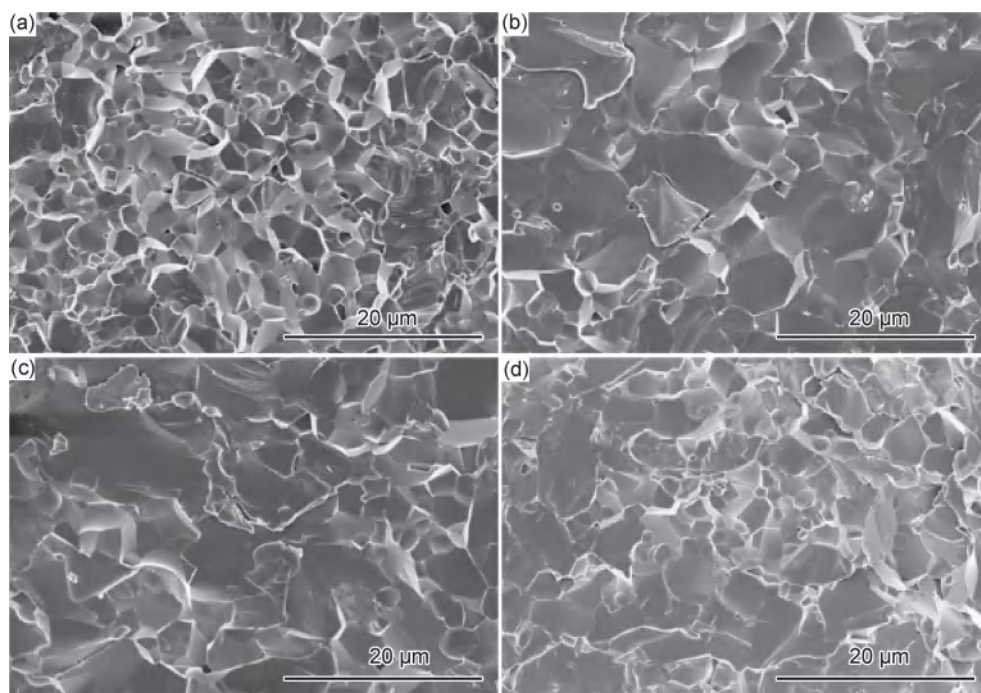


图4 不同温度烧结制备0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷(3%烧结助剂)断口SEM照片

(a)1175℃;(b)1200℃;(c)1225℃;(d)1250℃

Fig. 4 SEM images of fracture of 0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃ ceramics sintered at different temperatures (3% sintering additive)

(a)1175℃;(b)1200℃;(c)1225℃;(d)1250℃

结过程中生成了少量液相,因而钛酸钙镁陶瓷的烧结机制从固相烧结转变为了液相烧结,从而降低了其烧结温度。

2.4 陶瓷介电性能分析

介电性能是陶瓷滤波器的主要性能指标,特别是对介电常数、品质因数和频率温度系数提出了严苛要求。对不同烧结助剂比例、不同温度烧结的0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷的 ϵ_r 和 $Q\times f$ 进行分析,结果分别如图5和图6所示。可看出,两个性能指标的变化趋势基本一致。当烧结助剂比例为1%~3%时,随着烧结温度升高,陶瓷的 ϵ_r 和 $Q\times f$ 随之增大;而在同一烧结温度下,烧结助剂的比例越高,陶瓷的 ϵ_r 和 $Q\times f$ 也越大。这是由于提高烧结温度增大了陶瓷的致密度、降低了气孔率、减少了缺陷,同时促进了晶粒生长,减少了晶界,从而降低了介电损耗、显著提高了其 ϵ_r 和 $Q\times f$ ^[23-24]。因此,当添加烧结助剂比例为3%时,对应1175~1250℃烧结温度范围内,所制备0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷的 ϵ_r 分别为19.05, 19.62, 20.38, 20.87, $Q\times f$ 分别为18253, 28384, 37240, 39010 GHz。当烧结助剂比例提高至5%时,随着烧结温度升高,0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷的 ϵ_r 和 $Q\times f$ 则表现为先增大后减小,且其最高值均小于3%烧结助剂比例所制备的陶瓷材料。这一结果与其密度逐步下降,以及物相显著变化相关。此外,未添加烧结助剂的0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷,1250℃烧结后相对密度较低,存在较多的缺陷和较高的气孔率,因而其 ϵ_r 和 $Q\times f$ 分别仅为15.11和1604 GHz,显著低于添加烧结助剂所制备的陶瓷材料。

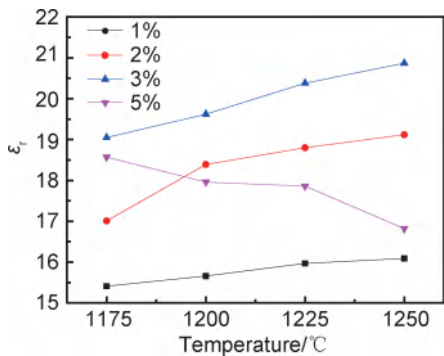


图5 不同烧结温度和烧结助剂比例制备0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷介电常数

Fig. 5 Dielectric constants of 0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃ ceramics prepared at different sintering temperatures and sintering additive ratios

基于以上分析,选取烧结助剂比例为3%的0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷,分析了烧结温度对频率温度系数的影响。以负温度系数的偏钛酸镁为主

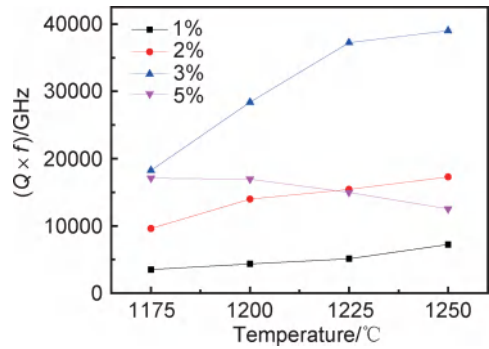


图6 不同烧结温度和烧结助剂比例制备0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷品质因数

Fig. 6 Quality factor of 0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃ ceramics prepared at different sintering temperatures and sintering additive ratios

相,引入具有较大正温度系数的钛酸钙后,能够有效调节材料的频率温度系数,使其更趋近于0。从表1可看出,所制备的0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷的 τ_f 显著高于单相的MgTiO₃陶瓷($-50\times10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)^[3],且其 τ_f 随着烧结温度升高而先增大后减小。当烧结温度为1225℃时,0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷的 τ_f 值为 $-9.6\times10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,相对于单相的偏钛酸镁陶瓷具有更趋近于0的频率温度系数,展现了较好的频率温度稳定特性;此时其 ϵ_r 和 $Q\times f$ 也分别达到了20.38和37240 GHz,与1250℃烧结制备的陶瓷相差较小。综上所述,添加Li₂B₄O₇-Al₂O₃低熔点烧结助剂,有效降低了0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃陶瓷的烧结温度,当添加比例为3%且烧结温度为1225℃时,所制备的陶瓷材料获得了良好的综合介电性能,是一种具有潜力的陶瓷滤波器材料制备方法。

表1 不同温度烧结制备0.95MgTiO ₃ -0.05CaTiO ₃ 陶瓷(3%烧结助剂)的频率温度系数	
Table 1 Frequency temperature coefficient (τ_f) of 0.95MgTiO ₃ -0.05CaTiO ₃ ceramics sintered at different temperatures (3% sintering additives)	
Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Frequency temperature coefficient (τ_f)/($10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
1175	-20.4
1200	-14.6
1225	-9.6
1250	-10.8

3 结论

(1)研究了合成温度对钛酸钙镁粉体物相组成的

影响。随着合成温度升高至1100℃时,产物中仅检测到具有低介电损耗特性的 MgTiO_3 和 CaTiO_3 。

(2)随着烧结温度升高,当烧结助剂比例为1%~3%时,0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 陶瓷的密度逐渐增大;而烧结助剂比例增大至5%时,陶瓷的密度则随烧结温度升高表现为下降趋势,且达到本实验最高烧结温度1250℃时,其物相组成发生显著变化。

(3)0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 陶瓷的介电常数、品质因数随着烧结温度和助剂比例(1%~3%)提高而逐渐增大;当助剂比例为3%时,其频率温度系数绝对值随温度升高,表现为先减小后增大。

(4)当助剂添加比例为3%且烧结温度为1225℃时,0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 陶瓷的相对密度为98.70%,介电常数为20.38,品质因数为37240 GHz,频率温度系数为 $-9.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] XU Z, LI L, YU S, et al. Magnesium fluoride doped MgTiO_3 ceramics with ultra-high Q value at microwave frequencies[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 802: 1-5.
- [2] NIKZAD L, MAJIDIAN H, GHOFRANI S, et al. Sintering behavior and microwave dielectric properties of MgTiO_3 obtained from coprecipitation method with additives[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2018, 15(2): 569-574.
- [3] KIM E S, SEO S N. Evaluation of microwave dielectric properties of MgO-TiO_2 system by dielectric mixing rules[J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2010, 47(2): 163-168.
- [4] 黄家俊,李月明,孙熠,等. CaTiO_3 添加对 MgNb_2O_6 微波介质陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(4): 851-858.
HUANG J J, LI Y M, SUN Y, et al. Effect of CaTiO_3 addition on properties of MgNb_2O_6 microwave dielectric ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(4): 851-858.
- [5] 虞思敏,周晓华,孙成礼,等. CaTiO_3 对 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 微波介质陶瓷掺杂改性的研究[J]. 压电与声光, 2019, 41(1): 64-67.
YU S M, ZHOU X H, SUN C L, et al. Study on doping modification properties of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ microwave dielectric ceramics by CaTiO_3 additives[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2019, 41(1): 64-67.
- [6] 沈杰,周静,石国强,等. CaTiO_3 基微波介质陶瓷的频率温度稳定性[J]. 物理学报, 2013, 62(11): 490-495.
SHEN J, ZHOU J, SHI G Q, et al. Resonant frequency temperature stability of CaTiO_3 based microwave dielectric ceramics [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(11): 490-495.
- [7] YANG S, LI L, CHEN X M. Temperature dependence of τ_f and its origin in MgTiO_3 - CaTiO_3 microwave dielectric composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(13): 5718-5725.
- [8] 路晓辉,黄金亮,孙露,等. 0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 微波介质陶瓷的低温烧结[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(4): 23-26.
LU X H, HUANG J L, SUN L, et al. Study on low-temperature sintering of 0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 microwave dielectric ceramics[J]. Electronic Components & Materials, 2010, 29(4): 23-26.
- [9] HU Q, TENG Y, ZHAO X, et al. Temperature stable dielectric properties of Mg_2TiO_4 - MgTiO_3 - CaTiO_3 ceramics over a wide temperature range[J]. Ceramics International, 2023, 49(2): 1997-2006.
- [10] REN H, PENG H, LIN H, et al. Sintering behavior of 0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 ceramics with high densification, high Q and enhanced mechanical properties for 5G massive MIMO technology: effect of particle gradation [J]. Ceramics International, 2024, 50(3): 4462-4468.
- [11] 肖长江,马金明,张群飞. 放电等离子体烧结 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷的介电和阻抗性能[J]. 材料工程, 2024, 52(5): 203-211.
XIAO C J, MA J M, ZHANG Q F. Dielectric and impedance properties of $\text{BaTiO}_{3-x}\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics prepared by spark plasma sintering [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(5): 203-211.
- [12] LOU Y, WANG F, LI Z, et al. Fabrication of high-performance MgTiO_3 - CaTiO_3 microwave ceramics through a stereolithography-based 3D printing[J]. Ceramics International, 2020, 46(10): 16979-16986.
- [13] LUO C Y, MA Z C, LI D W, et al. Effect of pre-sintering process on 95MCT for microwave antenna [J]. Ferroelectrics, 2020, 568(1): 175-184.
- [14] ZHU H, LU W Z, LEI W. Microwave dielectric properties of the $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ - $x\text{CaTiO}_3$ -y wt. % ZnNb_2O_6 ceramics system [J]. Ceramics International, 2011, 37(5): 1515-1519.
- [15] 李昭强,汪小红,吕文中. $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃对 Mg_2TiO_4 微波介质陶瓷结构和性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(8): 12-15.
LI Z Q, WANG X H, LV W Z. Effects of $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass on the microstructures and properties of Mg_2TiO_4 microwave dielectric ceramics[J]. Electronic Components and Materials, 2012, 31(8): 12-15.
- [16] XU C, YANG H, XING L, et al. Low-temperature sintering and phase component modulation of 0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 microwave dielectric ceramics [J]. Ceramics International, 2023, 49(17): 29074-29081.
- [17] YU Y, WANG Y, GUO W, et al. Grain size engineered 0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 ceramics with excellent microwave dielectric properties and prominent mechanical performance[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(1): 299-307.
- [18] YUAN S, GAN L, NING F, et al. High- $Q \times f$ 0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 microwave dielectric ceramics with the addition of LiF sintered at medium temperatures [J]. Ceramics International, 2018, 44(16): 20566-20569.
- [19] YU Y, GUO W, ZHEN Y, et al. Influence of MnO_2 addition on the dielectric properties of 0.95 MgTiO_3 -0.05 CaTiO_3 ceramics sintered in a reducing atmosphere[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(2): 378-383.
- [20] ABDULLAEV G K, RZA-ZADE P F, MAMEDOV K S. The $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system [J]. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii,

- 1983, 28(3): 759-763.
- [21] 龚维. 偏钛酸镁微波介质陶瓷的相稳定性和抗还原性烧结研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2018.
- GONG W. Phase stability and anti-reduction sintering of magnesium metatitanate microwave dielectric ceramics [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [22] LI H, TANG B, LI Y, et al. Effects of $\text{Mg}_{2.05}\text{SiO}_{4.05}$ addition on phase structure and microwave properties of MgTiO_3 - CaTiO_3 ceramic system[J]. Materials Letters, 2015, 145: 30-33.
- [23] 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 Z W, LIU Z Y, QIN L, 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.
- [24] 王乐瑶, 王霄寒, 吴永鹏, 等. BaTiO_3 /碳纳米纤维网状复合吸波织物的制备及其吸波性能研究[J]. 航空材料学报, 2024, 44(5): 187-195.
- WANG L Y, WANG X H, WU Y P, et al. Preparation and wave-absorbing properties of BaTiO_3 /carbon nanofiber mesh composite wave-absorbing fabric[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(5): 187-195.
-
- 基金项目:**北京科技大学教改重点项目(JG2022Z07, JG2020M08)
- 收稿日期:**2023-11-21; **修订日期:**2024-12-26
- 通讯作者:**林玮(1987—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为物性分析及无机非金属材料, 联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学(100083), E-mail:linwei@ustb.edu.cn
- (本文责编:齐 新)

引用格式:艾莹珺,赵春玲,郎旭东,等. 熔融渗硅工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料在水氧腐蚀环境中的氧化行为[J]. 材料工程, 2025, 53(5):152-158.

AI Yingjun, ZHAO Chunling, LANG Xudong, et al. Oxidation behavior of SiC_f/SiC composites prepared by melt infiltration process in water vapor corrosion environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5):152-158.

熔融渗硅工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料在水氧腐蚀环境中的氧化行为

Oxidation behavior of SiC_f/SiC composites
prepared by melt infiltration process in
water vapor corrosion environment

艾莹珺¹, 赵春玲², 郎旭东², 束小文³, 杨金华¹, 刘 虎¹, 周怡然¹, 焦 健^{1*}

(1 中国航发北京航空材料研究院 先进复合材料科技重点实验室,
北京 100095; 2 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南 株洲 412002;

3 陆军装备部航空军事代表局驻北京地区
航空军事代表室, 北京 100101)

AI Yingjun¹, ZHAO Chunling², LANG Xudong², SHU Xiaowen³,
YANG Jinhua¹, LIU Hu¹, ZHOU Yiran¹, JIAO Jian^{1*}

(1 Key Laboratory of Advanced Composites, AECC Beijing Institute of
Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2 AECC Hunan Aviation
Powerplant Research Institute, Zhuzhou 412002, Hunan, China;
3 Army Aviation Representative Office in Beijing, Affiliated
with the Equipment Department of People's Liberation
Army Ground Force, Beijing 100101, China)

摘要:采用熔融渗硅工艺制备 SiC_f/SiC 复合材料, 研究试样在水氧腐蚀环境中的氧化行为。结果表明:经 800 °C 和 1200 °C 水氧腐蚀 400 h 后, 不含环境障涂层 (environmental barrier coatings, EBC) 的试样弯曲强度保留率分别为 78.8% 和 74.9%, 含 EBC 的试样弯曲强度保留率分别为 95.9% 和 93.0%。EBC 的存在能够有效地阻碍材料与水氧腐蚀介质大面积直接接触, 避免复合材料力学性能明显降低。800 °C 时 BN 界面层氧化是导致 SiC_f/SiC 复合材料力学性能下降的主要原因。1200 °C 不含 EBC 试样经水氧腐蚀 400 h 后界面层部分消失, 纤维与基体之间出现空洞, 失去保护纤维的作用, 同时部分界面层将纤维与基体粘连起来。BN 界面层氧化、 SiC 纤维与基体氧化的共同作用是造成复合材料力学性能下降的主要原因。

关键词: SiC_f/SiC 复合材料; 环境障涂层; 弯曲强度; 耐水氧腐蚀

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2021.000697

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0152-07

Abstract: The oxidation behavior of SiC_f/SiC composites, fabricated through the melt infiltration process, is meticulously investigated in a water vapor corrosion environment. The findings reveal that after exposure to water vapor corrosion at 800 °C and 1200 °C for 400 h, the flexural strength retention of uncoated samples is 78.8% and 74.9% respectively, whereas coated samples maintain flexural strengths of 95.9% and 93.0% respectively. The application of environmental barrier coatings effectively shield the material from direct contact with the corrosive water vapor medium, thereby mitigating the substantial decline in mechanical properties of the SiC_f/SiC composites. Notably, the oxidation of the BN interfacial layer emerge as the primary factor contributing to the deterioration of the mechanical properties. Specifically, uncoated samples exhibit partial disappearance of the interfacial layer and the formation of holes between the fibers and the matrix after 400 h of corrosion at 1200 °C, thereby compromising the protective role of the

interface. Simultaneously, parts of the interface layer continue to bond the fiber and the matrix. The interplay between the oxidation of the BN interfacial layer and the SiC matrix is identified as the main cause for the decline in the mechanical properties of the SiC_f/SiC composites.

Key words: SiC_f/SiC composites; EBC; flexural strength; water vapor corrosion resistance

随着航空航天技术的快速发展,使其对材料的耐高温能力以及在极端环境中的使用性能提出了更高要求,不仅要求材料具有优异的耐高温、抗烧蚀性能,还要承受高速气流的冲刷以及氧化性气体的腐蚀^[1-2]。 SiC_f/SiC 复合材料具有耐高温、低密度、抗氧化、耐腐蚀等优异性能,能够有效提高发动机燃烧效率,减轻部件质量,提升发动机性能,在航空发动机热端部件、航天飞机热防护系统等领域有广泛的应用前景^[3-5]。

经过近几十年的发展, SiC_f/SiC 复合材料的制备工艺日趋成熟,主要包括化学气相渗透工艺(CVI)^[6]、聚合物浸渍裂解工艺(PIP)^[7]和熔融渗硅工艺(MI)^[8-9]三种。其中,熔融渗硅工艺具有生产成本低、制造周期短、尺寸变化小等特点,且制备出的 SiC_f/SiC 复合材料孔隙率较低,因而受到广泛研究。但由于工艺的自身局限性以及加工过程的影响,制备的 SiC_f/SiC 复合材料难免存在少量微裂纹或孔隙,而航空发动机服役环境极其复杂,容易受到温度、氧气、水蒸气 and 外加载荷等多种因素的耦合作用,导致 SiC_f/SiC 复合材料的使用性能降低。Zok 等^[10]研究了 Tyranno ZMI 纤维增强的碳化硅基复合材料在 800 °C 和 1100 °C 的水蒸气环境中暴露后的退化行为,力学实验结果表明,在循环载荷和静态拉伸载荷作用下,应力略高于基体开裂强度时,复合材料发生退化。存在少量基体裂纹的区域内,水蒸气与纤维和 BN 界面层发生反应,BN 界面层由于形成硼硅酸玻璃导致纤维严重脆化。陆永洪等^[11]对表面涂覆与未涂覆 BSAS- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层的 2D C_f/SiC 复合材料抗水氧腐蚀性能进行了研究,结果表明,在 1250 °C、50% H_2O -50% O_2 、常压静态气氛下腐蚀 200 h 后,涂覆该涂层的试样质量基本不变,纤维得到很好的保护,涂层具有良好的抗水氧腐蚀性能;未涂覆该涂层的试样中纤维受到水氧环境的侵蚀。因此,为了降低燃烧室环境对 SiC_f/SiC 复合材料部件的水氧腐蚀,可在材料表面制备一层环境障涂层^[12-14],从而满足航空发动机部件可靠性的要求。

目前关于熔融渗硅工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料抗水氧腐蚀性能的研究报道较少,由于不同工艺制备的复合材料性能存在一定差异,本工作针对该工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料开展水氧腐蚀环境中氧化行为的研究。

1 实验材料及方法

采用熔融渗硅工艺制备实验用 SiC_f/SiC 复合材料平板,纤维类型为国产二代 SiC 纤维,纤维体积分率约为 23%,具体制备过程参见文献[8]。将平板沿纤维方向切割成 36 mm×4 mm×3 mm 的弯曲试样,试样数量为 15 根,其中 6 根试样在其表面采用等离子喷涂工艺制备 EBC。EBC 由 Si 层、Mullite 层和 BSAS 层三部分组成。其中,Si 层、Mullite 层的厚度均为 0.05 ~ 0.1 mm,BSAS 层的厚度为 0.15 ~ 0.2 mm,EBC 总厚度为 0.3 mm。在 SiC_f/SiC 复合材料表面喷涂 Si 层,可以增强涂层和基体的结合性能,Mullite 层为过渡层,主要起到缓解 Si 层与 BSAS 层热膨胀系数不匹配的作用。

将表面未喷涂 EBC 的弯曲试样和喷涂 EBC 的弯曲试样同时放置于管式炉中进行水氧腐蚀实验,实验温度分别为 800 °C 和 1200 °C,实验时间为 400 h,用电子天平(分度值:0.1 mg)测定水氧腐蚀前后弯曲试样的质量变化。

采用 CMT6104 微机控制电子万能试验机测试试样的室温弯曲强度,加载速率为 0.5 mm·min⁻¹,每种条件测试试样 3 根,弯曲强度取平均值。按照 GB/T 6569—2006《精细陶瓷弯曲强度试验方法》标准进行测试。采用 FEI Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜观察弯曲试样断口形貌。采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对弯曲试样的物相组成进行分析,2 θ =20°~90°。

2 结果与分析

2.1 试样弯曲强度变化

图 1 为经过 800 °C 和 1200 °C 水氧腐蚀 400 h 后 SiC_f/SiC 复合材料的室温弯曲强度和强度保留率。从图中可以看出,未经水氧腐蚀的试样室温弯曲强度平均值为 514 MPa;经 800 °C 水氧腐蚀 400 h 后,不含 EBC 的试样室温弯曲强度平均值为 405 MPa,含 EBC 的试样室温弯曲强度平均值为 493 MPa,不含 EBC 的试样弯曲强度保留率为 78.8%,含 EBC 的试样弯曲强度保留率为 95.9%;经 1200 °C 水氧腐蚀 400 h 后,不含 EBC 的试样室温弯曲强度平均值为 385 MPa,含 EBC

的试样室温弯曲强度平均值为 478 MPa, 不含 EBC 的试样弯曲强度保留率为 74.9%, 含 EBC 的试样弯曲强度保留率为 93.0%。测试结果表明, 经过两种温度水氧腐蚀 400 h 后, 所有试样的室温弯曲强度均发生了一定程度的降低, 但相同温度下含 EBC 的试样室温弯曲强度的降幅明显更小, 并且随着温度升高, 试样室温弯曲强度的降低越明显。弯曲强度降低的原因可能在于水氧腐蚀过程中 SiC 与水蒸气反应生成 SiO_2 , SiO_2 附着在试样表面, 形成一层保护层, 同时可以起到弥合复合材料内部微裂纹的作用, 阻碍复合材料的进一步氧化。此外, 水蒸气会与 SiO_2 保护层发生反应, 生成可挥发的 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 挥发性气体的逸出导致 SiO_2 保护层疏松多孔, 失去保护作用^[15-16]。这些孔洞会成为氧化性气体的扩散通道, 从而导致界面层和纤维的氧化。同时, 由于制备工艺自身局限性, 使得复合材料基体中难免会存在少量的微裂纹或孔隙, 这些缺陷的存在造成复合材料内部受到氧化, 导致弯曲性能发生下降。但 EBC 的存在能够阻碍对 SiC_i/SiC 复合材料的水氧腐蚀作用, 因此含 EBC 的试样弯曲强度降幅较小。

2.2 试样断面 SEM 表征

图 2 为不同温度水氧腐蚀 400 h 后弯曲试样断口的 SEM 图。图 2(a) 为原始试样, 由图中可知, 原始试样的基体中存在少量裂纹, 这些裂纹在高温水氧环境

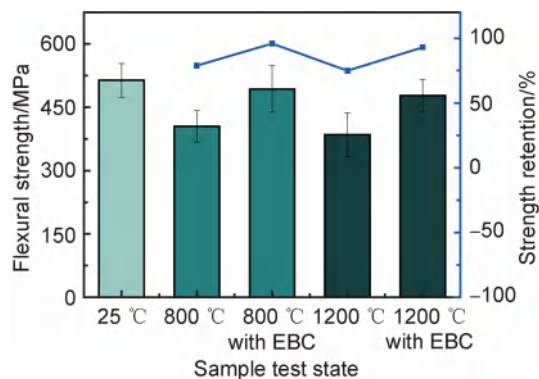


图1 不同温度水氧腐蚀前后试样弯曲强度和强度保留率
Fig. 1 Flexural strength and strength retention of samples before and after water vapor corrosion at different temperatures

下会成为氧气等的扩散通道, 引发材料的氧化失效。800 °C 不含 EBC 试样、1200 °C 不含 EBC 试样分别如图 2(b), (d) 所示, 从图中可见, 经高温水氧腐蚀后不含 EBC 试样断口纤维拔出量很少, 纤维断口几乎与基体断裂面平行, 呈现典型的脆性断裂特征。图 2(c), (e) 分别对应 800 °C 含 EBC 试样、1200 °C 含 EBC 试样, 从图中可见, 含 EBC 试样断口氧化现象比不含 EBC 试样轻微, 且有较明显的纤维拔出, 说明 EBC 能够减弱水氧环境对材料的侵蚀, 同时界面层对纤维具有良好的保护作用, 能够通过纤维拔出、脱粘等方式释放能量, 保障复合材料的弯曲强度不会明显下降。

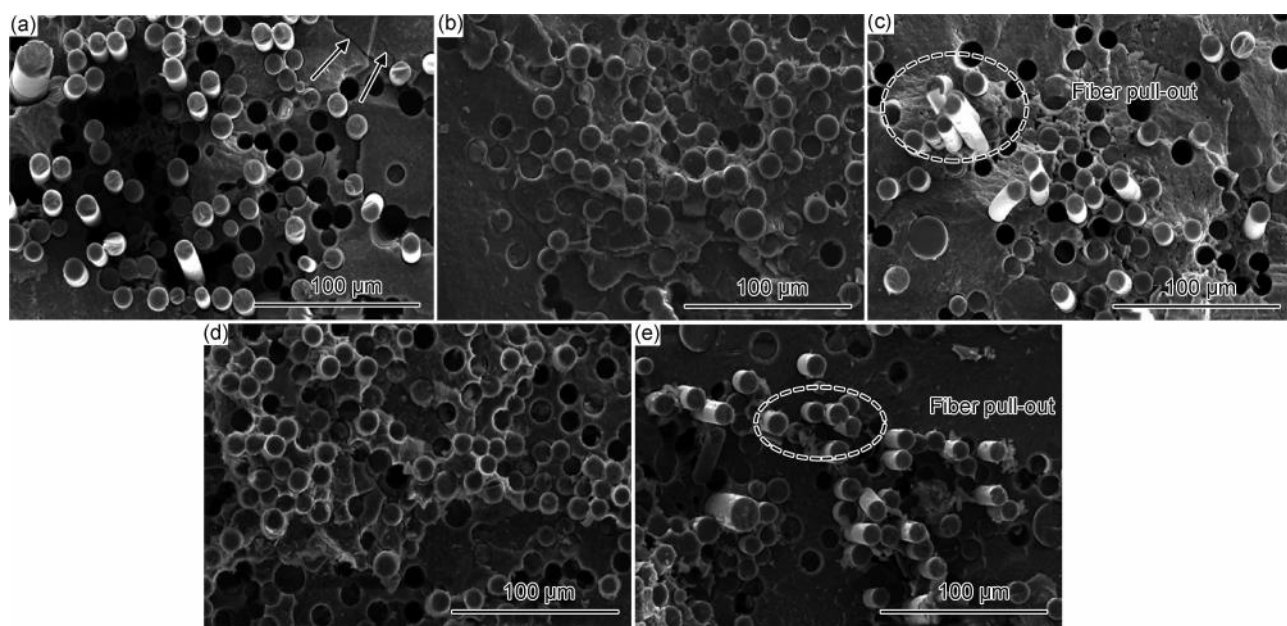


图2 不同温度水氧腐蚀 400 h 后试样断面 SEM 表征

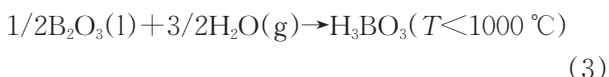
(a)原始试样; (b)800 °C 不含 EBC; (c)800 °C 含 EBC; (d)1200 °C 不含 EBC; (e)1200 °C 含 EBC

Fig. 2 Fracture morphologies of samples after exposure in water vapor corrosion environment for 400 h at different temperatures

(a)original sample; (b)without EBC at 800 °C; (c)with EBC at 800 °C;

(d)without EBC at 1200 °C; (e)with EBC at 1200 °C

在水氧腐蚀环境中, BN 先被氧化成 B₂O₃, 然后与水蒸气在不同温度下生成 H₃B₃O₆, 反应方程如式(1)~(3)所示^[2,17]:



800 °C 时, BN 界面层发生氧化, SiC 纤维无法得到有效保护, 导致 SiC_f/SiC 复合材料弯曲强度出现一定程度降低。Wing 等^[18]研究表明, 将 SiC/SiC 复合材料表面暴露在高温空气环境中, 在相同温度与时间内, 基体表面仅能形成几微米的氧化层, 而 BN 界面层上却可以渗入数百微米。说明氧气更易沿着 SiC 纤维表面的 BN 界面层进入材料内部, 界面层起到了氧气通道的作用。

图 3 为 1200 °C 不含 EBC 试样经水氧腐蚀 400 h 后界面层 SEM 图, 从图中可见, 试样表面的界面层部分消失, 纤维与基体之间出现空洞, 失去保护纤维的作用; 同时部分界面层将纤维与基体粘连起来, 纤维/界面层以及界面层/基体之间的界限变得不清晰。界面层由于氧化失效, 无法发挥弱界面作用, 导致复合材料力学性能下降。上述现象与 Mall 等^[19]的研究结果“Syl-iBN/BN/SiC 复合材料在 950 °C 下 BN 界面层的损伤形式为开裂、退化和消失”相近。此外, SiC 的氧化温度高于 850 °C^[20], 在 1200 °C 下 SiC 会反应生成 SiO₂, BN 界面氧化生成的 B₂O₃ 会与 SiO₂ 反应生成硼硅酸玻璃, 导致界面处的强黏结^[21]。界面层氧化、SiC 纤维与基体氧化的共同作用造成 SiC_f/SiC 复合材料弯曲强度的下降。

2.3 试样表面 XRD 表征

图 4 为未经水氧腐蚀和经过 1200 °C 水氧腐蚀

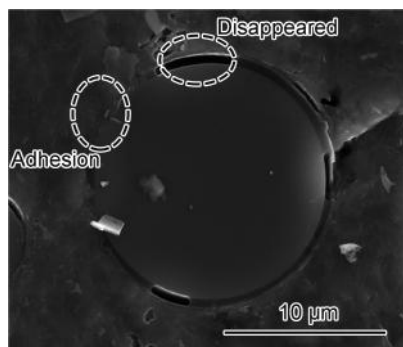


图 3 1200 °C 不含 EBC 试样经水氧腐蚀 400 h 后界面层 SEM 图

Fig. 3 SEM image of interfacial layer of samples after posture in water vapor corrosion environment for 400 h at 1200 °C without EBC

400 h 后 SiC_f/SiC 复合材料的 XRD 物相检测结果。通过对水氧腐蚀前 XRD 图谱分析可知, 采用熔融渗硅工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料未经水氧腐蚀前表面主要由 SiC 和 Si 两相组成, 其中 Si 主要来源于复合材料熔渗反应的残余硅。水氧腐蚀 400 h 后 SiC_f/SiC 复合材料 XRD 图谱中出现明显的 SiO₂ 氧化衍射峰, 说明 SiC_f/SiC 复合材料表面的 SiC 相在高温下与水蒸气发生反应生成了 SiO₂, 这与前文的分析相吻合。

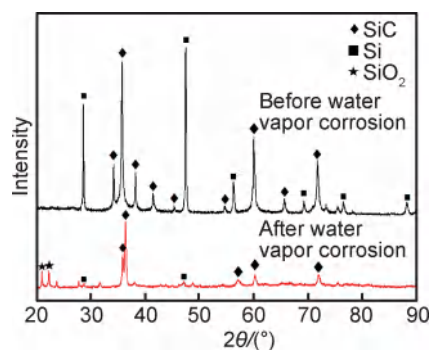


图 4 水氧腐蚀前后 SiC_f/SiC 复合材料 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of SiC_f/SiC composites before and after water vapor corrosion

2.4 试样质量变化

图 5 为不含 EBC 与含 EBC 试样经不同时间水氧腐蚀后试样增重率变化曲线。从图中可见, 经过 400 h 水氧腐蚀后, 所有试样的质量均有一定增加, 并且温度越高试样增重越明显。其中, 800 °C 不含 EBC 试样 400 h 水氧腐蚀后增重率为 0.547%, 1200 °C 不含 EBC 试样增重率为 0.612%, 800 °C 含 EBC 试样 400 h 水氧腐蚀后增重率为 0.376%, 1200 °C 含 EBC 试样增重率为 0.470%。水氧腐蚀过程中 0~100 h 内试样增重速率较快, 100~400 h 内试样增重速率呈现出逐渐减慢的趋势。该过程发生的化学反应主要是 SiC 与水蒸气反应生成 SiO₂ 以及水蒸气与 SiO₂ 反应生成挥发性气体 Si(OH)₄, 实验初期生成 SiO₂ 的反应占主导, 实验中后期 Si(OH)₄ 的生成与挥发速率加快^[15-16]。SiC_f/SiC 试样发生上述质量变化的原因在于复合材料在高温水氧耦合环境中, 水氧腐蚀介质会通过复合材料基体中的微裂纹或孔隙以及 EBC 表面产生的微裂纹扩散至复合材料内部, 并与 SiC 反应生成 SiO₂, 生成的 SiO₂ 在试样表面堆积导致 SiC_f/SiC 试样质量增加。此外, 水蒸气在增大 SiC 氧化速率生成 SiO₂ 的同时, 还会与 SiO₂ 反应生成可挥发的 Si(OH)₄ 气体。该气体在高速流动的蒸气流带动下不断逸出, 挥发性气体的产生导致 SiC_f/SiC 试样质量减少, 表现为水氧腐蚀初期 SiC_f/SiC 试样增重率明显上升, 后期逐渐变缓的特点。同

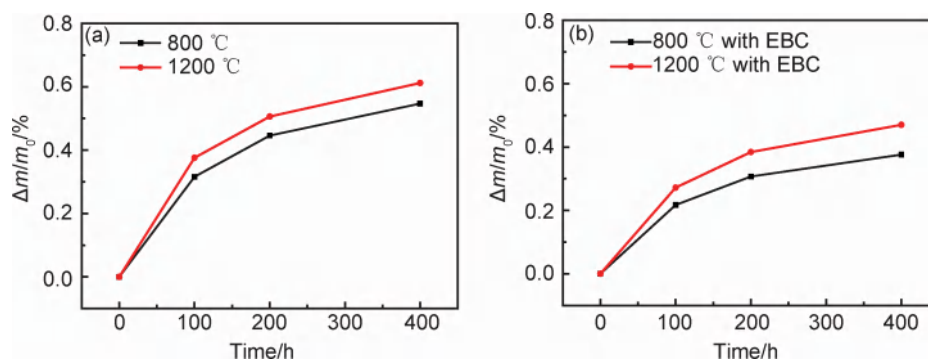


图5 不同时间水氧腐蚀后试样质量变化

(a)不含EBC;(b)含EBC

Fig. 5 Mass change of samples after different time in water vapor corrosion environment

(a)without EBC;(b)with EBC

时,含EBC试样的面层BSAS具有较低的 SiO_2 活性,与水氧腐蚀介质的反应速率明显低于不含EBC试样,因此含EBC的试样增重较缓慢,涂层具有良好的抗水氧腐蚀作用^[13]。

2.5 试样氧化行为分析

由XRD结果可知,水氧腐蚀过程中水蒸气与SiC发生反应生成 SiO_2 氧化层。Park等^[15]的研究指出 SiO_2 在水蒸气 and 高温环境下在SiC上的生长通常符合式(4)的关系, SiO_2 氧化层厚度可用该式表示,并且抛物线速率常数 k 值比在空气环境氧化的 k 值高得多。

$$h = k\sqrt{t} \quad (4)$$

式中: h 为氧化层厚度, μm ; t 为氧化时间,h; k 为抛物线速率常数。

图6为 SiO_2 氧化层厚度与水氧腐蚀时间的关系曲线,从图中可以看出,随着水氧腐蚀时间的延长,氧化层厚度有所增加,两者之间遵循抛物线规律。根据曲线拟合结果,800 °C不含EBC试样和1200 °C不含EBC试样分别满足如下关系:

$$h = 0.31\sqrt{t} \quad (5)$$

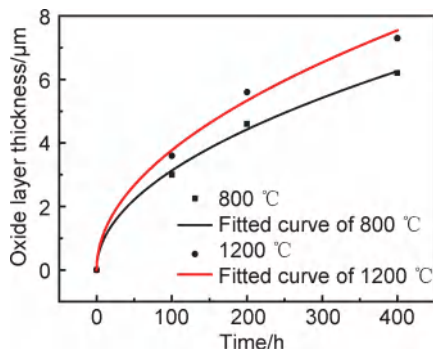


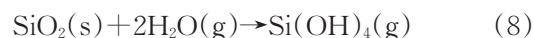
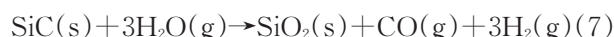
图6 氧化层厚度随水氧腐蚀时间变化曲线

Fig. 6 Thickness of oxide layer varies with corrosion time of water vapor

$$h = 0.38\sqrt{t} \quad (6)$$

图6中曲线部分数据点偏离拟合抛物线的原因可能在于不仅SiC纤维和基体发生了氧化,SiC界面层也发生了反应,但这部分的面积并未计算在内。Opila^[22]的研究发现在50% H_2O 和50% O_2 耦合环境下,SiC氧化生成的 SiO_2 会与水发生反应,生成硅的氢氧化物, SiO_2 厚度增长满足准抛物线规律,这与本文的实验结果相一致。

综上所述,在高温水氧耦合环境中,水蒸气一方面会与SiC反应生成 SiO_2 保护层,起到弥合复合材料内部微裂纹、阻碍复合材料进一步氧化的作用;另一方面水蒸气会与 SiO_2 反应生成挥发性气体 $\text{Si}(\text{OH})_4$,导致 SiO_2 保护层疏松多孔。这些孔洞成为氧化性气体的扩散通道,引起界面层、纤维等氧化,使得 SiC_f/SiC 复合材料力学性能降低。具体发生见式(1),(2)以及如下反应:



反应示意图如图7所示,在水氧腐蚀初期,水蒸气直接与SiC反应生成 SiO_2 附着在试样表面,此时试样增重速率最快,氧化受反应控制;随着水氧腐蚀的进行,生成的玻璃态 SiO_2 覆盖在试样表面,阻碍水蒸气与试样的进一步反应,若反应想继续进行,必须扩散通过 SiO_2 层,此时反应受扩散控制。随着 SiO_2 层厚度增加,扩散难度增加,试样增重速率趋于平缓。试样表面喷涂EBC能够起到“屏障”作用,可有效阻止水氧腐蚀介质对 SiC_f/SiC 复合材料的侵蚀作用。

3 结论

(1)经800 °C水氧腐蚀400 h后,不含EBC的试样

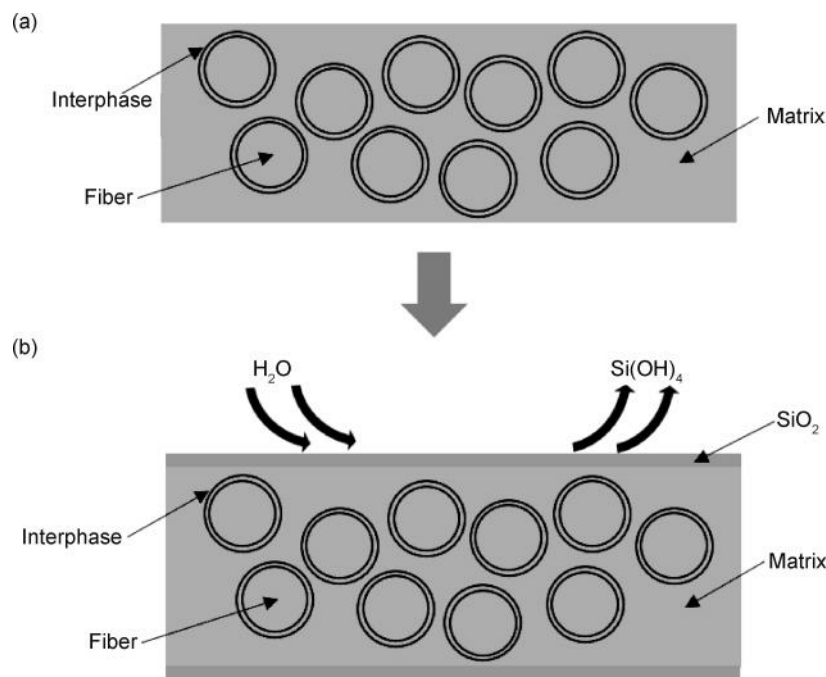


图 7 水氧腐蚀过程示意图

(a) 腐蚀前; (b) 腐蚀后

Fig. 7 Diagram of water vapor corrosion process

(a) before water vapor corrosion; (b) after water vapor corrosion

弯曲强度保留率为 78.8%, 含 EBC 的试样弯曲强度保留率为 95.9%; 经 1200 °C 水氧腐蚀 400 h 后, 不含 EBC 的试样弯曲强度保留率为 74.9%, 含 EBC 的试样弯曲强度保留率为 93.0%, EBC 的存在能够有效阻碍 SiC_f/SiC 复合材料与水氧腐蚀介质大面积直接接触, 避免复合材料力学性能明显降低。

(2) 800 °C 时 BN 界面层氧化是导致 SiC_f/SiC 复合材料力学性能下降的主要原因, 1200 °C 时 BN 界面层氧化、SiC 纤维与基体氧化的共同作用是造成材料力学性能下降的主要原因。

(3) 生成的 SiO_2 氧化层厚度与水氧腐蚀时间的关系符合抛物线方程 $h = k\sqrt{t}$ 。

参考文献

- [1] DING D H. Processing, properties and applications of ceramic matrix composites, SiC_f/SiC : an overview[M]. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2014.
- [2] MORSECHER G N. Fiber-reinforced ceramic matrix composites for aero engines[M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2014.
- [3] KATOH Y, SNEAD L L, HENAGER C H, et al. Current status and recent research achievements in SiC/SiC composites[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 455(1/3): 387-397.
- [4] 姚改成, 郭双全, 黄璇璇, 等. 陶瓷基复合材料在欧美军民航空发动机上的发展[J]. 航空维修与工程, 2018, 10: 37-40.
- YAO G C, GUO S Q, HUANG X X, et al. The development of ceramic matrix composites in European and American military and civil aero engines [J]. Aviation Maintenance & Engineering, 2018, 10: 37-40.
- [5] WANG Y G, FEI W F, FAN Y, et al. Silico aluminum carbonitride ceramic resistance to oxidation/corrosion in water vapor[J]. Journal of Materials Research, 2006, 21(7): 1625.
- [6] FENG W, ZHANG L T, LIU Y S, et al. Fabrication of SiC_f -CNTs/ SiC composites with high thermal conductivity by vacuum filtration combined with CVI [J]. Materials Science and Engineering-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2016, 662: 506-510.
- [7] KOTANI M, KONAKA K, OGIHARA S. The effect on the tensile properties of PIP-processed SiC/SiC composite of a chemical vapor-infiltrated SiC layer overlaid on the pyro carbon interface layer[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 87: 123-130.
- [8] 刘虎, 杨金华, 陈子木, 等. 熔融渗硅工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料微观结构与性能[J]. 宇航材料工艺, 2020, 50(6): 1-7.
- LIU H, YANG J H, CHEN Z M, et al. Microstructure and properties of SiC_f/SiC composite fabricated by melt infiltration process [J]. Aerospace Materials & Technology, 2020, 50(6): 1-7.
- [9] WING B L, HALLORAN J W. Microstress in the matrix of a melt-infiltrated SiC/SiC ceramic matrix composite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(11): 5286-5294.
- [10] ZOK F W, MAXWELL P T, KAWANISHI K, et al. Degradation of a SiC/SiC composite in water vapor environments [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 1927-1941.
- [11] 陆永洪, 王一光, 刘佳, 等. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系环

- 境屏障涂层的制备与抗水氧腐蚀性能表征[J]. 材料导报B:研究篇, 2014, 28(3): 69-73.
- LU Y H, WANG Y G, LIU J, et al. Fabrication and water-vapor corrosion resistance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ environmental barrier coatings [J]. Materials Reports B: Research, 2014, 28(3): 69-73.
- [12] 王岭, 焦健, 焦春荣. 陶瓷基复合材料环境障涂层研究进展[J]. 航空制造技术, 2014(6): 50-53.
- WANG L, JIAO J, JIAO C L. Research progress of environmental barrier coatings for SiC ceramic matrix [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014(6): 50-53.
- [13] 焦春荣, 焦健, 陈大明, 等. BSAS喷涂粉体制备工艺及其对涂层性能的影响[J]. 材料工程, 2016, 44(8): 51-57.
- JIAO C R, JIAO J, CHEN D M, et al. Preparation of BSAS powders and its effect on properties of coatings [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(8): 51-57.
- [14] 刘巧沐, 黄顺洲, 何爱杰. 碳化硅陶瓷基复合材料环境障涂层研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(10): 1-8.
- LIU Q M, HUANG S Z, HE A J. Research progress in environmental barrier coatings of SiC ceramic matrix composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(10): 1-8.
- [15] PARK D J, JUNG Y I, KIM H G, et al. Oxidation behavior of silicon carbide at 1200 °C in both air and water-vapor-rich environments [J]. Corrosion Science, 2014, 88: 416-422.
- [16] TORTORELLI P F, MORE K L. Effects of high water-vapor pressure on oxidation of silicon carbide at 1200 °C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1249-1255.
- [17] NASLAIN R, GUETTE A, REBILLAT F, et al. Oxidation mechanisms and kinetics of SiC-matrix composites and their constituents [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(24): 7303-7316.
- [18] WING B L, HALLORAN J W. Subsurface oxidation of boron nitride coatings on silicon carbide fibers in SiC/SiC ceramic matrix composites [J]. Ceramics International, 2018, 44 (14): 17499-17505.
- [19] MALL S, RYBA J. Effects of moisture on tensile stress rupture behavior of a SiC/SiC composite at elevated temperatures [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(1): 274-282.
- [20] 郭永春, 曹畅, 李建平, 等. SiC高温氧化行为及Al基复合材料界面研究[J]. 热加工工艺, 2016, 45(8): 131-134.
- GUO Y C, CAO C, LI J P, et al. Research on high temperature oxidation behavior of SiC and interface of Al based composite [J]. Hot Working Technology, 2016, 45(8): 131-134.
- [21] MORSCHER G N, CAWLEY J D. Intermediate temperature strength degradation in SiC/SiC composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14/15): 2777-2787.
- [22] OPILA E J. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80 (1): 197-205.
-
- 收稿日期: 2021-07-26; 修订日期: 2025-02-11
- 通讯作者: 焦健(1976—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为陶瓷基复合材料, 联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱 (100095), E-mail: jian.jiao@biam.ac.cn
- (本文责编: 张宝玲)

引用格式:朱忆仁,何春鹏,聂学童,等. $g-C_3N_4@CN$ 复合材料的制备及其可见光催化降解性能[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 159-167.
ZHU Yiren, HE Chunpeng, NIE Xuotong, et al. $g-C_3N_4@CN$ composite preparation and its photocatalytic degradation property under visible light[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 159-167.

$g-C_3N_4@CN$ 复合材料的制备及其 可见光催化降解性能

$g-C_3N_4@CN$ composite preparation and its
photocatalytic degradation property
under visible light

朱忆仁¹, 何春鹏¹, 聂学童¹, 高 仲¹, 李 颖^{1,2*}

(1 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387;

2 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家
重点实验室, 天津 300387)

ZHU Yiren¹, HE Chunpeng¹, NIE Xuotong¹,
GAO Zhong¹, LI Ying^{1,2*}

(1 School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong
University, Tianjin 300387, China; 2 State Key Laboratory of
Separation Membranes and Membrane Processes,
Tiangong University, Tianjin 300387, China)

摘要:通过原位生长-高温脱锌法成功制备了一种由 CN 壳包裹的缺陷氮化碳($g-C_3N_4$)的光催化剂 $g-C_3N_4@CN$ 。采用多种分析手段对材料的结构、形貌和组成进行了分析表征。通过三聚氰胺高温缩聚及 Mg 粉高温脱氮制备出具有氮缺陷的 $g-C_3N_4$, 随后负载 ZnO 纳米颗粒原位生长 ZIF-8, 最后将 $g-C_3N_4@ZIF-8$ 在高温下脱 Zn, 制得 ZIF-8 的 CN 壳包裹的具有双重缺陷(N, Zn)的可见光催化剂 $g-C_3N_4@CN$ 材料。研究表明, $g-C_3N_4@CN$ 催化剂具有良好的可见光催化活性, 可以实现在 240 min 内对亚甲基蓝和 2,4-二氯苯酚的有效降解, 其中 $g-C_3N_4@CN-5:4$ 复合材料性能最佳。在反应体系中, 单线态氧($^1O_2$)起主导作用。在循环测试中表现出优异的循环利用性和光稳定性。本研究拓展了缺陷的氮化碳材料在可见光吸收的研究, 为金属催化剂向无机非金属催化剂衍生提供了一种可行的方法。

关键词: $g-C_3N_4$; ZIF-8; 光催化; 降解; 亚甲基蓝; 2,4-DCP

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000080

中图分类号: TB34; O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0159-09

Abstract: A photocatalyst $g-C_3N_4@CN$ with defective carbon nitride ($g-C_3N_4$) encapsulated by CN shells is prepared by *in-situ* growth and high-temperature dezincification. The structural, morphological, and compositional characterization of $g-C_3N_4@CN$ has been analyzed and characterized by various analytical means. First, $g-C_3N_4$ with nitrogen defects is prepared by high-temperature polycondensation of melamine and high-temperature denitration of Mg powder, followed by *in-situ* growth of ZIF-8 by loading ZnO nanoparticles. Finally, $g-C_3N_4@ZIF-8$ is dezincified at high temperature, and the CN shell-encapsulated visible light catalyst material $g-C_3N_4@CN$ with double defects (N, Zn) with ZIF-8 is prepared. The study demonstrates that the $g-C_3N_4@CN$ catalyst exhibits strong visible photocatalytic activity and effectively degrades methylene blue and 2, 4-dichlorophenol within 240 min, with the best performance of the $g-C_3N_4@CN-5:4$ composite. The single linear oxygen ($^1O_2$) plays a dominant role in the reaction system. In the cycle test, the $g-C_3N_4@CN$ shows excellent recycling and light stability. This study extends the study of defective carbon nitride materials in visible light absorption and provides a viable method for the derivation of metal catalysts to inorganic non-metal catalysts.

Key words: $g-C_3N_4$; ZIF-8; photocatalysis; degradation; methylene blue; 2,4-DCP

社会和工业的快速发展导致传统能源枯竭和环境污染问题日趋严重。在广泛的水质和土壤调查中,有毒的痕留污染物经常被检测出来,对人类的健康存在持续的致病、致畸和致癌风险。比如,常见的有毒染料、酚类污染物(2,4-DCP)、抗生素和有机磷农药(二嗪农)等,这些污染物的处理仍存在较大困难。光催化降解技术是一种新兴的高级氧化技术,被认为是去除水中有机污染物的最经济的环境修复方法^[1],其重点是开发廉价、环保和高效的半导体光催化剂^[2]。

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种非金属的半导体光催化剂,本身具有2.7 eV的合理的禁带宽度,具有价格低廉、易制备和无二次污染等优点^[3]。g-C₃N₄与传统的TiO₂^[4]、Fe₃O₄^[5]材料相比较,结构中的C,N原子形成的sp²杂化轨道及高度离域的 π 共轭体系,可以有效促进光生电子的产生和对目标污染物的吸附,在光催化降解和环境修复领域具有广阔的应用前景。目前,块状的g-C₃N₄材料存在比表面积较小、光生电子-空穴复合概率高和可见光吸收边界窄(460 nm)等问题,限制了g-C₃N₄材料的光催化活性和应用^[6]。近年来,科研人员采用多种方法对石墨相氮化碳材料(g-C₃N₄)进行功能化改性,如金属元素掺杂、形貌调控、贵金属修饰、构建异质结和协调效应等^[7]。形貌调控和缺陷结构设计被认为是提升石墨相氮化碳材料比表面积、降低光生载流子复合概率及拓展可见光吸收能力的有效手段^[8],从而提升光催化剂的催化性能^[9]。

ZIF-8是沸石咪唑骨架结构材料(ZIFs),是一个由咪唑及咪唑类衍生物与Zn离子构成最基本单元,具有正六面体晶型的笼状配位化合物^[10]。ZIF-8具有较大的比表面积和孔隙体积,具有较强的吸附能力,有利于小分子污染物的吸附;同时,光催化过程中产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)可以有效降解有机污染物。理论上,在石墨相氮化碳表面原位负载ZIF-8,再经高温脱Zn后在表面产生大量的Zn缺陷,可以有效改善光生电子迁移,实现缺陷结构(N,Zn)之间的协调作用,从而提升催化剂的光催化性能。

本工作通过原位生长-高温脱锌法成功制备了一种由CN壳包裹缺陷g-C₃N_x的非金属光催化剂g-C₃N_x@CN,成功弥补了g-C₃N₄的可见光吸收弱、光生载流子复合概率高等问题。采用多种表征手段对g-C₃N_x@CN催化剂进行表征分析,验证了催化剂的成功制备。该催化剂可以有效光催化降解亚甲基蓝(methylene blue, MB)和2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)污染物,催化性能明显优于g-C₃N₄和g-C₃N_x材料,具有

较好的光稳定性和循环利用性。在此基础上,利用能带理论、活性物种捕获实验和电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)测试,阐述了g-C₃N_x@CN的催化机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

三聚氰胺(C₃H₆N₆)、2-甲基咪唑(C₄H₆N₂)、镁粉、冰醋酸、硫酸,均为分析纯,购自阿拉丁试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(C₃H₇NO)、无水乙醇,均为分析纯,购自天津市风船化学试剂科技有限公司;超纯水为自制。

1.2 实验方法

1.2.1 g-C₃N₄材料的制备

采用高温缩聚法制备g-C₃N₄^[11]。称取5 g三聚氰胺粉末于陶瓷坩埚中放入管式炉,通30 min氩气,以4 °C/min加热至550 °C,在550 °C的条件下保温4 h,然后以5 °C/min降温至100 °C,自然冷却至室温得到淡黄色固体,研磨成粉末。

1.2.2 g-C₃N_x材料的制备

高温脱氮法制备g-C₃N_x。称取g-C₃N₄与镁粉(10:1,质量比)于陶瓷坩埚中,混合均匀。置于管式炉中,先通30 min氩气,以4 °C/min的速率升至750 °C,保温2 h,然后以5 °C/min的速率降至100 °C,自然冷却至室温,取出黑色产物g-C₃N_x。将g-C₃N_x用0.5 mol/L的冰醋酸清洗,去除多余的氮化镁与未反应的镁粉,置于真空干燥箱中60 °C干燥12 h,得到氮缺陷材料g-C₃N_x。

1.2.3 g-C₃N_x@ZIF-8材料的制备

采用原位生长法制备不同比例的g-C₃N_x@ZIF-8。首先,称取g-C₃N_x 50 mg于100 mL三口烧瓶中,加入30 mL无水乙醇;另取100 mL烧杯中加入不同质量(50, 40, 30, 20 mg)的ZnO和20 mL无水乙醇。在超声的状态下向三口烧瓶中缓慢加入ZnO/乙醇混合悬浊液,超声1 h。反应完成后离心处理(5500 r/min, 15 min/次),然后用无水乙醇清洗5次,置于真空干燥箱中60 °C干燥12 h,得到不同比例的g-C₃N_x@ZnO复合材料。称取10 mg g-C₃N_x@ZnO和40 mg 2-甲基咪唑置于100 mL烧瓶中,加入13.5 mL N,N-二甲基甲酰胺和2.5 mL超纯水作为溶剂,超声1 h放进高温反应釜中,在烘箱中60 °C反应2 h。然后取出进行离心处理并用无水乙醇清洗5次(5000 r/min, 15 min/次),置于真空干燥箱中常温干燥24 h得到不同比例g-C₃N_x@ZIF-8材料。根据掺杂质量比(g-C₃N_x:ZnO=5:5, 5:4, 5:3, 5:2)命名不同比例的g-C₃N_x@ZIF-8材

料,分别标记为g-C₃N₄@ZIF-5:5,g-C₃N₄@ZIF-5:4,g-C₃N₄@ZIF-5:3和g-C₃N₄@ZIF-5:2。

1.2.4 g-C₃N₄@CN材料的制备

利用高温脱除不同比例的g-C₃N₄@ZIF-8中的Zn元素,制备不同氮锌缺陷g-C₃N₄@CN复合材料。称取干燥的g-C₃N₄@ZIF-8 30 mg于陶瓷坩埚,置于管式炉中,通入氩气,以4 °C/min加热至900 °C,在900 °C的条件下保温2 h,然后以5 °C/min降温至100 °C,坩埚自然冷却至室温,取出坩埚内固体粉末并浸泡在0.5 mol/L的稀硫酸溶液中12 h,然后用超纯水离心洗涤3~4次(8000 r/min,15 min/次),置于60 °C真空干燥箱中干燥得到复合材料g-C₃N₄@CN。采用相同方法区分不同氮锌缺陷的g-C₃N₄@CN材料,分别标记为g-C₃N₄@CN-5:5,g-C₃N₄@CN-5:4,g-C₃N₄@CN-5:3和g-C₃N₄@CN-5:2。

1.3 表征方法

采用XRD-6000型XRD衍射仪对样品晶型进行表征。采用S4800 HSD型扫描电子显微镜、G2 60-300型透射电子显微镜、JEM-F200型高分辨透射显微镜对样品的形貌进行表征。采用NEXSA型XPS和OCTANE SUPER型EDS能谱仪对样品进行化学键能和元素分析。采用UV-3600型紫外可见光光谱仪、FLS 1000 PL光谱仪和LK 2010型电化学工作站对样品进行光电性能分析。采用OTF-1200X型管式炉对样品进行高温烧制。采用MICROSOLAR30型可见光氙灯进行光催化降解测试、催化剂循环测试和活性物种捕获实验。利用A300型电子自旋共振波谱仪对光催化反应进行EPR检测(采用自由基捕获剂DMPO),验证自由基产生情况。

1.4 光催化测试和活性物种捕获实验

光催化降解实验:选择常见污染物(MB和2,4-DCP)作为研究对象。称取50 mg的污染物溶于50 mL超纯水中,配置成1 mg/mL的溶液待用。称取5 mg g-C₃N₄,g-C₃N₄,g-C₃N₄@CN光催化剂于

250 mL烧杯中,取100 mL超纯水和1 mL污染物溶液(1 mg/mL)加入烧杯中,在黑暗条件下超声20 min,将超声后的浊液倒入石英材质的光催化反应器中,放在黑暗条件下搅拌1 h,达到吸附-脱附平衡,取样4 mL测量紫外吸光度,搅拌同时打开氙灯光源对溶液进行照射,每隔15 min取样,共催化4 h。

活性物种捕获实验:异丙醇(IPA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、对苯醌(PBK)和糠醇(HPFA)分别作为羟基自由基(·OH)、空穴(h⁺)、超氧自由基(·O₂⁻)和单线态氧(¹O₂)的捕获剂,比较这4种活性物种对光催化反应的贡献,确定光催化反应中起主要作用的活性物种,揭示g-C₃N₄@CN催化剂的光催化反应机理。

1.5 光电化学测试

光电化学测试采用传统的三电极模式,准备300 W氙灯和LK 2010电化学工作站备用。称取4 mg催化剂样品溶于400 μL的无水乙醇和40 μL的nafion溶液,超声分散。在导电FTO玻璃电极作为工作电极,将样品滴加FTO玻璃上(1 cm×1 cm),铂电极和Ag/AgCl分别作为对电极和参比电极。所有测试均在0.5 mol/L的Na₂SO₄溶液中测试。

2 结果与分析

2.1 形貌与化学结构表征

通过SEM可以观察样品的表观形貌和特征。g-C₃N₄@ZnO和g-C₃N₄@ZIF-8的SEM电镜结果如图1(a)和(b)所示。图1(a)发现在g-C₃N₄材料表面有大小不一的ZnO团聚颗粒,分散并不均匀;图1(b)看出通过在g-C₃N₄@ZnO加入2-甲基咪唑,原位生长ZIF-8纳米颗粒,ZIF-8纳米颗粒在g-C₃N₄材料表面团聚为大小不一的颗粒,分散较均匀。相对于g-C₃N₄@ZnO,g-C₃N₄@ZIF-8表面颗粒感降低,初步证明g-C₃N₄@ZnO和g-C₃N₄@ZIF-8制备成功。

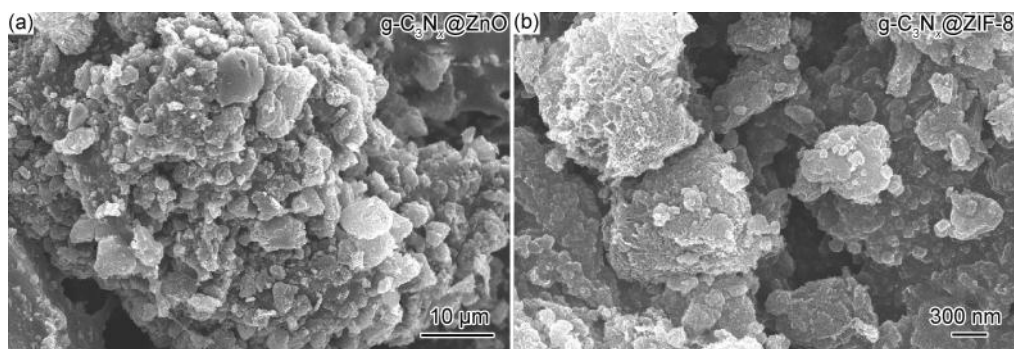


图1 样品的SEM电镜图 (a)g-C₃N₄@ZnO;(b)g-C₃N₄@ZIF-8

Fig. 1 SEM images of the samples (a)g-C₃N₄@ZnO;(b)g-C₃N₄@ZIF-8

通过 HRTEM 和 HAADF-STEM 可以观察 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 样品的微观形貌(图 2)。图 2(a), (b) 分别为 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 的 HRTEM 图。由图 2(a) 观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 为薄层片状结构, ZIF-8 通过以 ZnO 为前驱体, 原位生长均匀分布于 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 表面; 随后由图 2(b) 观察到通过 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 高温脱锌后, ZIF-8 转变为 CN 壳附着于 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 表面, 边缘较浅为 ZIF-8 脱 Zn 后形成的 CN 外壳, 内部为 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 内核, 其结构发生了明显变化, ZIF-8 结构几乎消失, 形成了一种新型均质的二维片层材料^[12]。图 2(c), (d) 分别为 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 的 HAADF-

STEM 图, 可以看到 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 在暗场背景中 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 和 ZIF-8 呈现明显的明暗差异, 这是因为内核 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 质量大于外壳 ZIF-8 的质量; 而 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 的形貌变成了不规则的纳米团簇结构, $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 经过煅烧后, 外壳 ZIF-8 转化为了 CN 壳, $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 上也无独立的 ZIF-8 颗粒, HAADF-STEM 进一步证明了 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 转化为 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$, 并且 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 合成形貌较好。 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 的 EDS 能谱结果如图 2(e), (f) 所示, 发现仅存在 C, N 元素, 进一步验证了 Zn 元素在高温条件下转换为单质 Zn 被完全充分蒸发, 由此说明 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 已经成功转化为 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 。

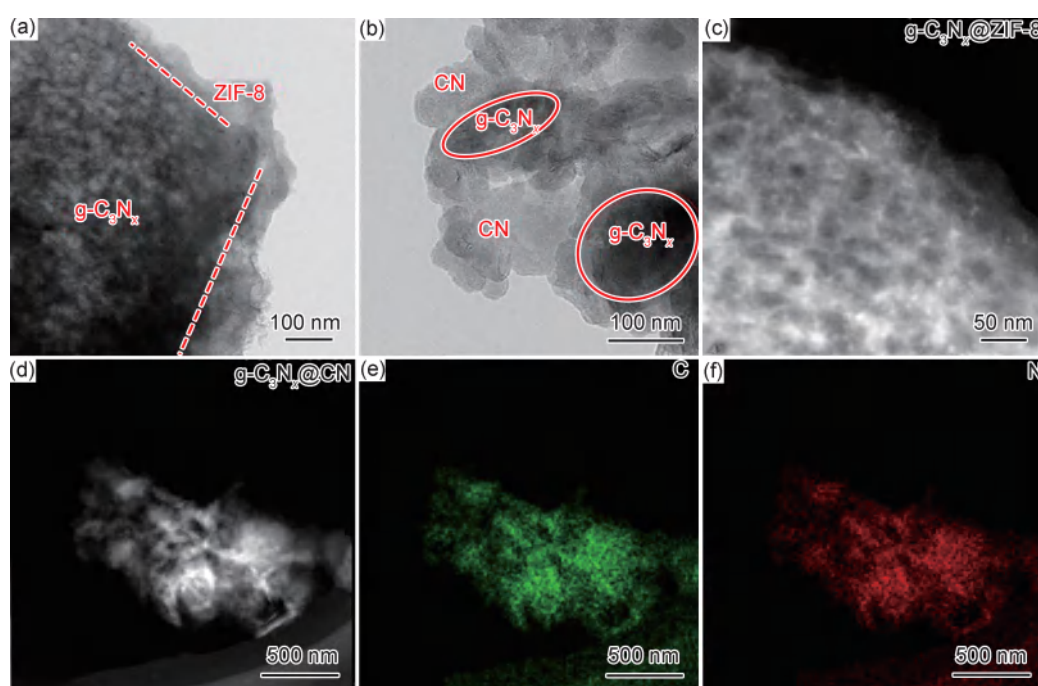


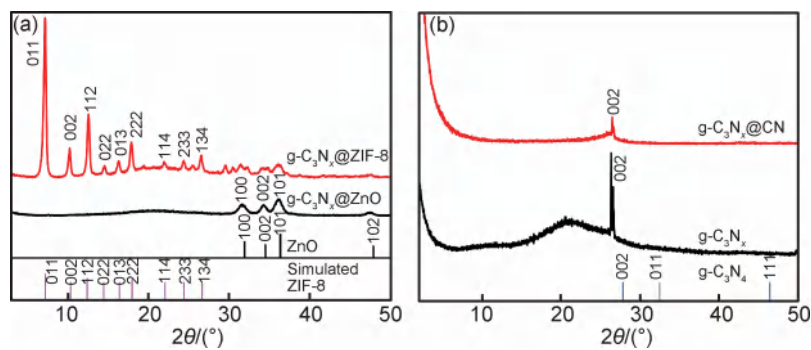
图 2 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ (a)和 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ (b)的 HRTEM 图, $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ (c)和 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ (d)的 HAADF-STEM 图及 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 的 EDS 面扫描图(e), (f)

Fig. 2 HRTEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ (a) and $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ (b), HAADF-STEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ (c) and $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ (d), and EDS mapping images of $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ (e), (f)

图 3(a) 为 ZnO, $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZnO$, $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 的 XRD 图。由图 3(a) 可知, $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZnO$ 谱线上出现了 ZnO (PDF# 01-070-8072) 在 $2\theta=32.1^\circ, 34.9^\circ, 36.0^\circ, 47.5^\circ$ 处的典型特征峰^[13], 分别归于 ZnO 晶型结构中的 (100), (002), (101), (102) 晶面, 说明 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 材料上负载的纳米颗粒为 ZnO。与 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 谱线相比, ZnO 晶面衍射峰减弱或消失的同时, 在 $2\theta=7.14^\circ, 10.34^\circ, 12.68^\circ, 14.64^\circ, 16.38^\circ, 17.96^\circ, 22.08^\circ, 24.38^\circ, 26.62^\circ$ 处出现了 ZIF-8 各晶面衍射峰^[14], 证实 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZnO$ 表面的 ZnO 通过有机配体二甲基咪唑的溶剂刻蚀作用, 原位生长转化为 ZIF-8。

图 3(b) 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_x$, $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 的 XRD

图。由图 3(b) 可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 经热脱氮形成 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 后, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (PDF# 00-050-1512) 在 $2\theta=32.53^\circ, 46.53^\circ$ 的 (011), (111) 晶面衍射峰^[15] 消失, 说明高温热处理使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的晶型结构被破坏, 形成了含有 N 缺陷的 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 。图 3(b) 中 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$ 谱线与图 3(a) 中的 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 谱线相比, ZnO 和 ZIF-8 的 XRD 特征峰完全消失, 只存在一个归属于 (002) 的晶面衍射峰, 且与 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 的晶面衍射峰相似, 强度明显低于 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 的衍射峰强度。说明 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 通过煅烧后有机配体 2-甲基咪唑转化成了 CN 壳, 并与 $g\text{-C}_3\text{N}_x$ 相似均为多孔无定型碳氮材料。XRD 谱图证明成功制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZnO$, $g\text{-C}_3\text{N}_x@ZIF\text{-}8$ 与 $g\text{-C}_3\text{N}_x@CN$, 与图 1

图 3 样品的 XRD 谱图 (a) ZnO, g-C₃N₄@ZnO, g-C₃N₄@ZIF-8; (b) g-C₃N₄, g-C₃N₄, g-C₃N₄@CNFig. 3 XRD spectra of the samples (a) ZnO, g-C₃N₄@ZnO, and g-C₃N₄@ZIF-8; (b) g-C₃N₄, g-C₃N₄, and g-C₃N₄@CN

和图 2 的形貌表征相对应。

图 4 (a) 为 g-C₃N₄@ZnO, g-C₃N₄@ZIF-8 和 g-C₃N₄@CN 的全谱图,可以看出 g-C₃N₄@CN 经过高温脱锌后不存在 Zn 元素的特征峰, C1s 峰明显增强,进一步验证了 g-C₃N₄@CN 制备成功。图 4 (b) 是 g-C₃N₄@CN 的 C1s 的拟合峰,图中 284.8 eV 的峰归属

于 C—C 键, 286.1 eV 的峰归属于 C—N 键, 289.9 eV 的峰归属于 C—O 键, C—O 的存在是因为样品长时间暴露于空气中, 其表面被氧化所致。图 4 (c) 是 g-C₃N₄@CN 的 N1s 的拟合峰, 398.4 eV 的峰归属于吡啶氮, 400.0 eV 的峰归属于吡咯氮, 401.3 eV 和 402.7 eV 归属于石墨氮。

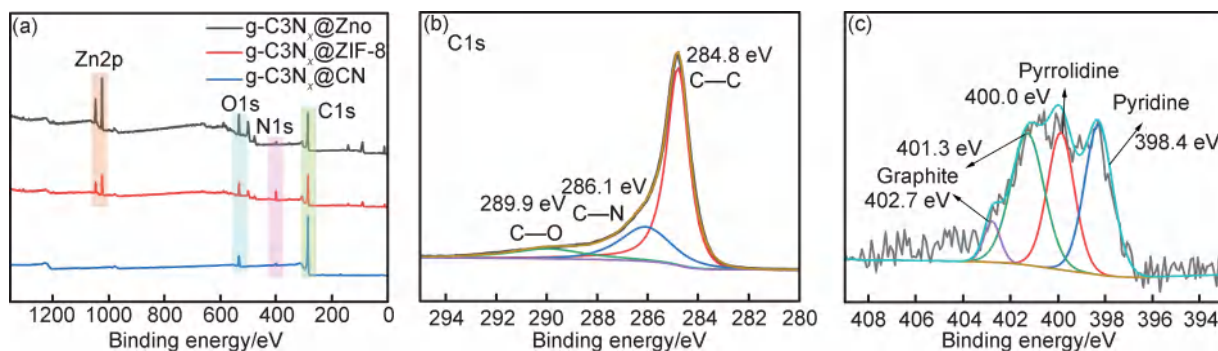


图 4 样品的 XPS 谱图

(a) g-C₃N₄@ZnO, g-C₃N₄@ZIF-8, g-C₃N₄@CN 的全谱图; (b) g-C₃N₄@CN 的 C1s 谱图; (c) g-C₃N₄@CN 的 N1s 谱图

Fig. 4 XPS spectra of samples

(a) survey spectra of g-C₃N₄@ZnO, g-C₃N₄@ZIF48, and g-C₃N₄@CN; (b) C1s spectrum of g-C₃N₄@CN; (c) N1s spectrum of g-C₃N₄@CN

2.2 光电性能测试

对 g-C₃N₄, g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄@CN 催化剂进行了瞬态光电流测试、固体紫外可见光漫反射测试及电化学阻抗测试,验证氮化碳材料的光生载流子的迁移能力和可见光吸收能力的大小。瞬态光电流测试如图 5(a) 所示,结果表明光电流密度大小: g-C₃N₄@CN > g-C₃N₄ > g-C₃N₄。一般来说,光电流密度越大其光生载流子的传递越快^[16],说明 g-C₃N₄@CN 具有更强的电子传递性。

固体紫外可见光漫反射测试结果如图 5(b) 所示,结果表明, g-C₃N₄@CN 具有优越的可见光吸收能力,克服了传统上 g-C₃N₄ 材料可见光吸收能力不足的问题,有利于提升氮化碳材料的光催化性能。通过 Kubelka-Munk 公式可以估计半导体的带隙能量^[17],如

式(1)所示:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中: α 表示材料的光学吸收系数; ν 是光学频率, Hz; E_g 是材料的禁带能量, eV; A 是常数; n 取决于半导体的性质。通过计算得出 g-C₃N₄@CN 的光学带隙约为 2.63 eV, 此结果与 g-C₃N₄ 接近, 保留了传统碳化氮材料的优异的光学禁带和氧化还原电位。

电化学阻抗测试如图 5(c) 所示, 结果表明电化学阻抗大小: g-C₃N₄ > g-C₃N₄ > g-C₃N₄@CN。一般来说, 电化学阻抗谱弧半径的大小与电荷传递阻抗有关, 较小的半径对应于较低的电荷传递阻抗, 说明 g-C₃N₄@CN 具有更低的电荷传递阻抗和较快的表面电子传递能力。

利用光致发光(PL)光谱进一步说明复合材料制

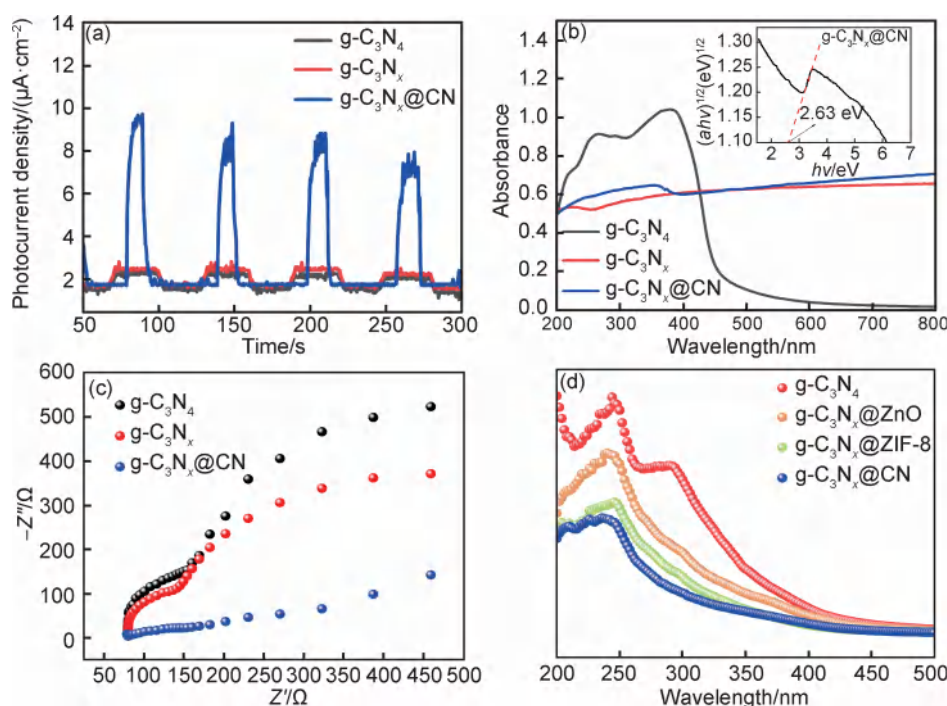


图5 样品的光电性能

(a)样品的瞬态光电流曲线;(b)固体紫外可见光漫反射曲线(插图为拟合后的带隙曲线);(c)材料的电化学阻抗图;(d)样品的PL光谱

Fig. 5 Photoelectric properties of the sample

(a)transient photocurrent curve of the sample;(b)solid UV-visible diffuse reflectance curve (the inset is fitted band gap curve);

(c)electrochemical impedance diagram of the material;(d)PL spectra of the sample

备过程中各种光催化剂的光生载流子复合概率的变化情况^[18]。g-C₃N_x, g-C₃N_x@ZnO, g-C₃N_x@ZIF-8 和 g-C₃N_x@CN 材料的光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱如图 5 (d) 所示, PL 发射峰强度: g-C₃N_x > g-C₃N_x@ZnO > g-C₃N_x@ZIF-8 > g-C₃N_x@CN。一般来说, PL 发射峰强度越低意味着电子-空穴对分离效率越高, 说明经过高温脱 Zn 后的 g-C₃N_x@CN 材料的光生电子-空穴分离能力最强。上述结果均表明 N 缺陷和 Zn 缺陷的双重设计可以有效提高光催化材料的光生载流子的迁移能力及降低其复合概率, 进一步提升了氮化碳材料的光催化性能。

2.3 光催化降解性能测试

为了验证不同碳氮非金属催化剂 (g-C₃N₄, g-C₃N_x 和不同比例的 g-C₃N_x@CN) 的光催化活性, 选用常见染料亚甲基蓝和酚类污染物 2, 4-二氯苯酚作为目标污染物, 在 300 W 可见光氙灯照射下, 测试其可见光催化活性, 如图 6 (a), (b) 所示。在 240 min 内, 对 MB 和 2, 4-DCP 的平均降解率分别达 85.43% 和 59.62%, 可以观察到光催化剂的催化活性: g-C₃N_x@CN > g-C₃N_x > g-C₃N₄, 表明通过构建内核 N 缺陷及外壳 Zn 缺陷的双重缺陷的新型催化剂 g-C₃N_x@CN 具有良好的可见光催化活性, 大量的 N 空位和 Zn 空位陷阱有利

于捕获光生电子, 促进光生电子和空穴的分离, 极大地促进光催化活性^[19]; 同时, 在所有不同比例的光催化材料中, g-C₃N_x@CN-5:4 显示出最高的降解活性, 另外从图 6 (a), (b) 中可以看出 Zn 缺陷的过量或过少均会造成一定的光催化能力的下降, 这可能因为 Zn 缺陷和 N 缺陷之间激发电荷以及空穴的能力差异, 从而导致一部分光生载流子出现了复合造成的光催化性能下降; 其次, 通过大量缺陷结构设计, 裸露的均质碳氮界面有利于增加材料对污染物的吸附面积, 克服传统 g-C₃N₄ 催化剂易团聚成块, 造成催化活性下降的问题; 最重要的是, 这为多孔无定型缺陷碳化氮材料的设计提供了一种全新的研究思路。

循环利用性是光催化剂应用性的重要因素。图 6 (c) 为 g-C₃N_x@CN 光催化 MB 循环测试图, MB 的 3 次降解率 82.68%, 78.55% 和 74.76%, 其降解率未明显降低, 表明该催化剂具有一定的可重复利用性, 性能下降的原因可能是回收时部分催化剂的损失以及多孔隙残留的部分污染物阻碍了部分光吸收造成的。

通过活性物种捕获实验研究了不同活性氧物种对光催化反应性能的贡献^[20]。在光照条件下, 添加 IPA, EDTA-2Na, PBK 和 HPFA 分别作为羟基自由基 (·OH)、空穴 (h⁺)、超氧自由基 (·O₂⁻) 和单线态氧

($1O_2$)的捕获剂。如图6(d),(e)所示,活性物种贡献率: $1O_2 > \cdot OH > \cdot O_2^- > h^+$,主要活性物种为单线态氧($1O_2$)。而一部分羟基自由基($\cdot OH$)的生成可能来源于中 OH^- 和 $\cdot O_2^-$ 的转化。利用EPR测试结果如图6(f)所示,黑暗条件下没有变化,当光照开启后自由基特征峰形随自由基产生而逐渐增强,成功验证了光催化

反应中的 $1O_2$ 和 $\cdot O_2^-$ 的生成,这归因于g-C₃N₄@CN表面大量存在的Zn缺陷和N缺陷有利于捕获空气中的氧气,进一步氧化还原生成高活性的 $1O_2$ 和 $\cdot O_2^-$ 。综上所述,g-C₃N₄@CN的降解效果为多种活性氧共同作用的结果,其中单线态氧($1O_2$)在光催化反应中占主导地位。

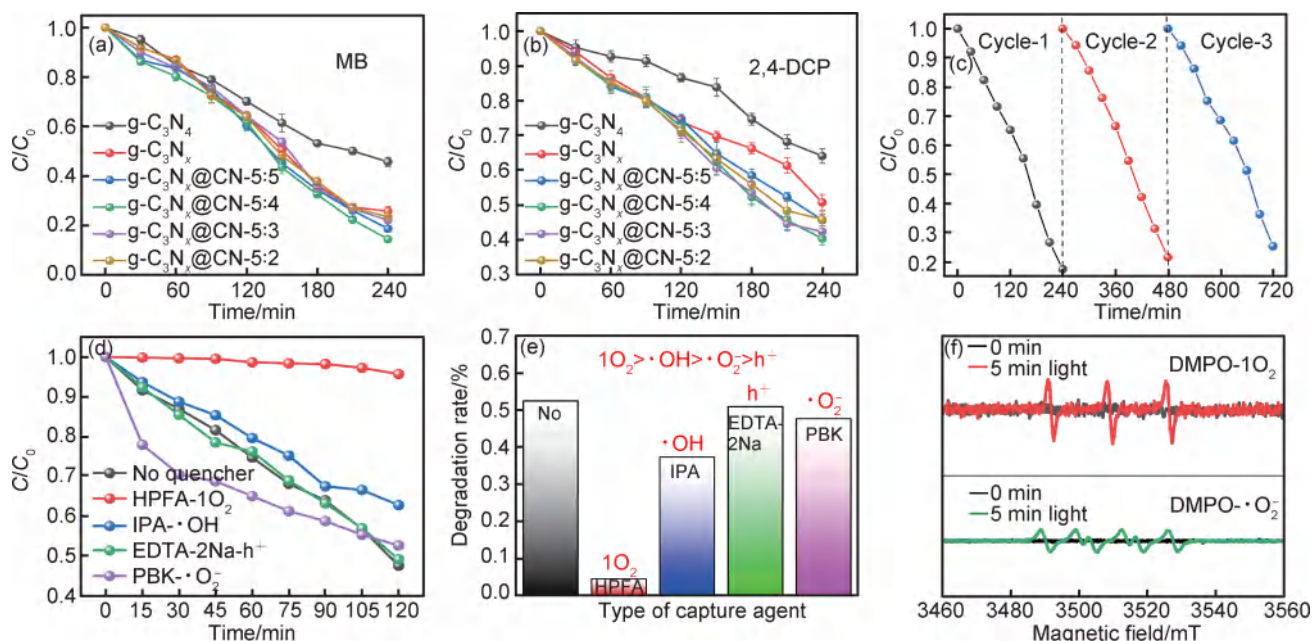


图6 催化剂光催化降解图

(a)MB,(b)2,4-DCP;(c)催化剂循环测试图;(d)活性物种捕获实验光催化降解MB图;

(e)活性物种作用能力情况对比图;(f)EPR测试($1O_2$ 和 $\cdot O_2^-$)

Fig. 6 Catalyst photocatalytic degradation diagram

(a)MB,(b)2,4-DCP;(c)catalyst cycle test diagram;(d)active species capture experiment photocatalytic degradation MB diagram;

(e)active species action capability contrast diagram;(f)EPR test ($1O_2$ and $\cdot O_2^-$)

2.4 光催化机理分析

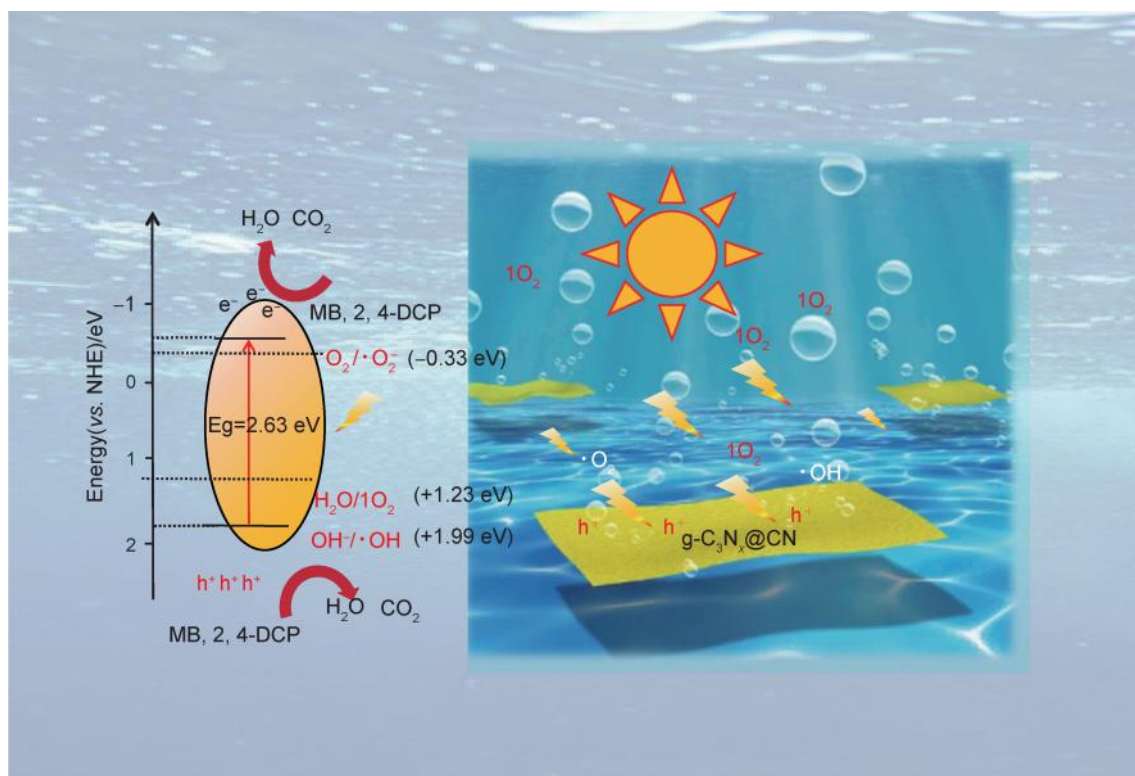
目前来说,基于光催化反应3个速率步骤:(1)光吸收与光生电子的激发产生;(2)光生电子与光生空穴的有效分离及迁移过程;(3)光生载流子在材料表面发生氧化还原催化反应。增强光子的吸收和激发子的产生和加快光生电子-空穴快速分离和迁移是提升半导体光催化活性的主要手段。通过固体紫外可见光漫反射测试说明了缺陷结构的氮化碳材料具有优异可见光吸收能力;瞬态光电流测试、电化学阻抗测试和发光光致(PL)光谱进一步验证了光生电子-空穴有效快速分离和迁移能力的提升,从而促进了光催化剂催化活性的提升。

图7为模拟的g-C₃N₄@CN的降解机理图。首先,催化剂通过光照产生光生电子和空穴,大量的光生电子和空穴在催化剂表面聚集形成大量的单线态氧($1O_2$)直接去除水中的污染物^[21],其他活性氧物种($\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$)辅之^[22];其次,g-C₃N₄@CN的Zn缺陷

CN外壳和N缺陷内核进一步加快了光生电子的捕获,有效抑制了光生载流子的复合;最后,半导体材料能带构造决定了半导体材料中光生电子-空穴对的产生、光生载流子(光生电子-空穴对)的迁移速率及复合速率、光生载流子与吸附表面污染物发生的氧化还原过程,这直接影响了半导体催化剂的整体光催化活性,显然g-C₃N₄@CN具有合理的禁带宽度(2.63 eV),可以保证在可见光吸收的能力下具有较强的氧化还原电位参与光反应过程^[23]。

3 结论

(1)通过煅烧-原位生长-煅烧法成功制备了一种由CN壳包裹缺陷氮化碳(g-C₃N₄)的新型非金属光催化剂g-C₃N₄@CN,该催化剂具有优良的光催化性能,催化性能明显优于传统的氮化碳材料,在240 min内可以实现对亚甲基蓝(85.43%)及2,4-二氯苯酚

图7 $g-C_3N_4@CN$ 光催化降解机理图Fig. 7 $g-C_3N_4@CN$ photocatalytic degradation mechanism diagram

(59.62%)有效的光催化降解,其中 $g-C_3N_4@CN-5:4$ 为最佳比例,显示出最高的光催化活性。

(2)该催化剂具有良好的循环利用性,经过3次光催化测试循环后,其降解率在75%以上,表明该催化剂具有良好的耐光化学腐蚀性。利用自由基捕获和EPR测试,表明反应体系中单线态氧($^1O_2$)为主要活性物种, $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2$ 辅之。

(3)本研究运用多种方法对氮化碳材料($g-C_3N_4$)进行优化和改性,利用缺陷氮化碳原位生长MOF作为前驱体,利用高温脱Zn的方法制备了一种新型无机材料催化剂。这种双重缺陷结构有效促进光生载流子的分离及迁移,将氮化碳光催化材料拓展至最广泛的可见光区。

参考文献

- [1] SARAVANAN A, SENTHIL KUMAR P, JEEVANANTHAM S, et al. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: processes and applications towards sustainable development [J], Chemosphere, 2021, 280: 130595.
- [2] GAUTAM S, AGRAWAL H, THAKUR M, et al. Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: a review [J], Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(3): 103726.
- [3] RONO N, KIBET J K, MARTINCIGH B S, et al. A review of the current status of graphitic carbon nitride [J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2021, 46(3): 189-217.
- [4] KATAL R, MASUDY-PANAH S, TANHAEI M, et al. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO_2 facets and their applications for photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123384.
- [5] VASALLO-ANTONIO R, PEÑA-BAHAMONDE J, SUSMAN M D, et al. Design and performance of $Fe_3O_4@SiO_2/MoO_3$ /polydopamine-graphene oxide composites for visible light photocatalysis [J]. Emergent Materials, 2021, 4(5): 1425-1439.
- [6] SUN H, GUO F, PAN J, et al. One-pot thermal polymerization route to prepare N-deficient modified $g-C_3N_4$ for the degradation of tetracycline by the synergistic effect of photocatalysis and persulfate-based advanced oxidation process [J], Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126844.
- [7] LIU X, MA R, ZHUANG L, et al. Recent developments of doped $g-C_3N_4$ photocatalysts for the degradation of organic pollutants [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 51(8): 751-790.
- [8] LI Y, FANG Y, CAO Z, et al. Construction of $g-C_3N_4/PDI@MOF$ heterojunctions for the highly efficient visible light-driven degradation of pharmaceutical and phenolic micropollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 250: 112.
- [9] LIU H, LIANG J, SHAO L, et al. Promoting charge separation in dual defect mediated Z-scheme $MoS_2/g-C_3N_4$ photocatalysts for enhanced photocatalytic degradation activity: synergistic effect insight [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 594: 124668.
- [10] LIU A, YU C, LIN J, et al. Construction of $CuInS_2@ZIF-8$

- nanocomposites with enhanced photocatalytic activity and durability [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 112: 147-153.
- [11] WANG C, ZHANG W, FAN J, et al. S-scheme bimetallic sulfide ZnCo₂S₄/g-C₃N₄ heterojunction for photocatalytic H₂ evolution [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(21): 30194-30202.
- [12] YI X H, MA S Q, WANG C C, et al. The facile fabrication of 2D/3D Z-scheme g-C₃N₄/UiO-66 heterojunction with enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction performance under white light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121944.
- [13] REN Z, LI X, GUO L, et al. Facile synthesis of ZnO/ZnS heterojunction nanoarrays for enhanced piezo-photocatalytic performance [J]. *Materials Letters*, 2021, 292: 129635.
- [14] LI J, LIU L, LIANG Q, et al. Core-shell ZIF-8@MIL-68(In) derived ZnO nanoparticles-embedded In₂O₃ hollow tubular with oxygen vacancy for photocatalytic degradation of antibiotic pollutant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125395.
- [15] 曾宝平, 贾瑛, 许国根, 等. CTAB作用下TiO₂/g-C₃N₄的制备及光催化降解偏二甲肼废水 [J]. *材料工程*, 2019, 47(9): 139-144.
- ZENG B P, JIA Y, XU G G, et al. Preparation of TiO₂/g-C₃N₄ by CTAB-assisted and photocatalytic degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(9): 139-144.
- [16] 李向阳, 刘紫薇, 李克艳, 等. FeMn-MOF/CN异质结光芬顿催化剂制备及性能研究 [J]. *无机盐工业*, 2022, 54(12): 126-132.
- LI X Y, LIU Z W, LI K Y, et al. Preparation and performance of FeMn-MOF/CN heterojunction photo-Fenton catalyst [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(12): 126-132.
- [17] 卜义夫, 刘思乐, 闫海生, 等. Z型异质结 1D/2D g-C₃N₅/g-C₃N₄的构建及可见光催化降解甲基橙 [J]. *材料工程*, 2024, 52(10): 170-182.
- BU Y F, LIU S L, YAN H S, et al. Construction of Z-scheme heterojunction 1D/2D g-C₃N₅/g-C₃N₄ and visible photocatalytic degradation of methyl orange [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(10): 170-182.
- [18] 张博, 李雪梅, 刘萍, 等. 核壳结构 Fe₃O₄@SiO₂@介孔 TiO₂的合成及其光电催化降解水中有机污染物 [J]. *材料工程*, 2024, 52(10): 160-169.
- ZHANG B, LI X M, LIU P, et al. Synthesis of core-shell Fe₃O₄@SiO₂@mesoporous TiO₂ and its photoelectrocatalysis degradation of organic pollutants in water [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(10): 160-169.
- [19] HAO X, ZHOU J, CUI Z, et al. Zn-vacancy mediated electron-hole separation in ZnS/g-C₃N₄ heterojunction for efficient visible-light photocatalytic hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 41-51.
- [20] 方伟, 孙志敏, 赵雷, 等. 三维 g-C₃N₄ 泡沫负载 Cu(OH)₂ 纳米片的制备及其光催化还原 CO₂ 性能 [J]. *材料工程*, 2023, 51(4): 141-150.
- FANG W, SUN Z M, ZHAO L, et al. Preparation of 3D g-C₃N₄ foam supported Cu(OH)₂ nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(4): 141-150.
- [21] MA T, MAO Y, LIU C, et al. Mechanochemical establishment of CuBi₂O₄/Zn-Al LDH p-n heterogeneous junction for effectively promoted bisphenol A photodegradation under visible-light driven [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 941: 169032.
- [22] 赵卫峰, 郝宁, 张改, 等. 北四羧酸二酰亚胺修饰增强 g-C₃N₄ 光催化性能 [J]. *材料工程*, 2022, 50(3): 98-106.
- ZHAO W F, HAO N, ZHANG G, et al. Perylene tetracarboxylic bisimide decorated g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(3): 98-106.
- [23] 王宁, 邢锦娟, 赵振涛, 等. 白云母/TiO₂复合材料的制备及光催化性能 [J]. *材料工程*, 2023, 51(4): 57-66.
- WANG N, XING J J, ZHAO Z T, et al. Preparation and photocatalytic performance of muscovite/TiO₂ composites [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(4): 57-66.

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078246)

收稿日期: 2024-01-23; 修订日期: 2024-03-04

通讯作者: 李颖(1979—), 女, 教授, 博士, 研究方向为光电催化和 functional 碳纳米材料, 联系地址: 天津市西青区宾水西道 399 号天津工业大学化学工程与技术学院(300387), E-mail: ly@tiangong.edu.cn

(本文责编: 齐 新)

引用格式: 龚芹, 黄西成, 陈军红, 等. 三维编织碳/碳复合材料高温动态压缩力学行为研究[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 168-178.
GONG Qin, HUANG Xicheng, CHEN Junhong, et al. High temperature dynamic compression mechanical behavior of 3D woven carbon/carbon composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 168-178.

三维编织碳/碳复合材料高温动态 压缩力学行为研究

High temperature dynamic compression
mechanical behavior of 3D woven
carbon/carbon composites

龚 芹, 黄西成*, 陈军红, 段裕熙

(中国工程物理研究院 总体工程研究所, 四川 绵阳 621999)

GONG Qin, HUANG Xicheng*, CHEN Junhong, DUAN Yuxi

(Institute of Total Engineering, China Academy of Engineering
Physics, Mianyang 621999, Sichuan, China)

摘要: 利用材料试验机和具有高温同步加载能力的分离式霍普金森压杆装置, 研究了三维编织碳/碳复合材料在室温 (25 °C) 准静态和 25~900 °C 时的动态压缩力学性能。实验结果表明, 复合材料强度受纤维取向、应变率和温度三个因素的影响。在相同的应变率和温度下, 复合材料 Z 向强度均大于 XY 向强度。随着应变率增加, 复合材料 XY 向和 Z 向强度均增加, 表现出正的应变率效应。随着温度从室温增加到 900 °C, 复合材料 XY 向和 Z 向强度均先增加, 在 600 °C 时达到最大值, 随后强度开始下降。静态加载下, XY 向复合材料均发生剪切失效, 但动态剪切断裂角小于准静态情况。随着应变率增加, Z 向复合材料断裂模式从剪切失效转变为基体压碎和部分纤维折断。

关键词: 碳/碳复合材料; 动态压缩; 高温; 力学性能; 失效模式

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000723

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0168-11

Abstract: This study investigates the dynamic compressive mechanical properties of three-dimensional woven carbon/carbon composites under both room temperature (25 °C) quasi-static and from 25 °C to 900 °C dynamic compression conditions using both a materials testing machine and a split Hopkinson press bar device equipped for simultaneous high-temperature loading. The experimental results reveal that the strength of the composites is influenced by three key factors: fiber orientation, strain rate, and temperature. Specifically, under consistent strain rates and temperatures, the composites exhibit higher strength in the Z-direction compared to the XY-direction. As the strain rate escalates, the strengths of the composites in both the XY-direction and Z-direction increase, indicating a positive correlation with the strain rate. Upon heating from room temperature to 900 °C, the strengths of both XY-direction and Z-direction composites initially rise, peaking at 600 °C, and then gradually decline. Under both static and dynamic loading conditions, XY-direction composites undergo shear failure, albeit with a smaller shear fracture angle in the dynamic case compared to the quasi-static scenario. An increase in the strain rate results in a transition in the fracture mode of Z-direction composites, shifting from shear failure to a combination of matrix crushing and partial fiber fracture.

Key words: carbon/carbon composites; dynamic compression; high temperature; mechanical property; failure mode

碳/碳复合材料(C/C)是碳纤维及其织物增强的碳基体复合材料, 具备纤维增强复合材料优异的力学

性能和碳素材料优异的高温性能以及稳定性^[1-3]。正是因为如此, 碳/碳复合材料被广泛应用于航空航天

领域,如作为飞机起落架刹车片、火箭发动机喷管等关键部件材料使用^[4-9]。碳/碳复合材料服役时常常面临极端苛刻的高温环境和冲击载荷,如航天器再入大气层撞击地面时头锥碳/碳复合材料会经历高温以及高应变率的极端环境^[10]。因此,研究碳/碳复合材料在高温高应变率下的力学性能并深入认识其力学性能随温度和应变率的演化规律对于评估航天器等结构可靠性和冲击安全性具有重要意义。

近年来,许多学者对碳/碳复合材料的动态压缩力学性能进行了研究^[10-13]。Jin等^[14]对碳/碳复合材料进行了 $2.08 \times 10^{-4} \sim 1.86 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 应变率范围的准静态和动态压缩实验,发现压缩强度随着应变率的增加而增加。在较低应变率下,复合材料发生碳纤维层脱粘与纤维束拔出,而高应变率下,纤维束拔出以及脱粘现象有所改善。李玉龙团队^[15-16]测试了碳/碳复合材料在 500 s^{-1} 和 1500 s^{-1} 应变率下的动态压缩性能,并与准静态压缩实验进行了对比,发现在高应变率下,材料的压缩强度提高。准静态压缩下,复合材料表现为纤维束脱粘、断裂和拔出,而在动态压缩下,表现为多次劈裂而无大范围纤维束脱粘。在碳/碳复合材料高温力学性能研究方面,也取得了一些进展^[17-18]。Hatta团队^[19-20]在分析碳/碳复合材料的高温压缩力学性能时,发现纤维/基体界面结合强度随着温度升高而增强,进而使得材料强度得到提升。但当温度超过 2300 K 时,基体在高温下发生软化,导致材料强度下降。Li等^[21]进行了高温压缩实验,发现当温度低于 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,应力-应变曲线具有明显的线性弹性和脆性断裂特征。而当温度超过 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,复合材料表现出明显的非线性和塑性破坏特征。虽然碳纤维复合材料在高温或高应变率下的力学性能研究有了一些成果^[22-26],但碳/碳复合材料在温度与应变率耦合作用下的压缩力学行为研究仍显不足。Li等^[27]在室温和高温条件下对三维针刺碳/碳复合材料进行了高应变率压缩实验,

发现随着应变率增加,复合材料强度增大,但破坏应变减小,动态加载下复合材料呈现出更严重的损伤和明显的剪切破坏模式。此外,高应变速率下,随着温度的升高,脆性破坏特征更加明显。目前,对于碳/碳复合材料力学性能研究大多以常温实验或静态高温实验为主^[28],高温动态加载下的力学行为仍有待挖掘。

本工作对三维编织碳/碳复合材料进行了室温($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)准静态和 $25 \sim 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的动态压缩力学性能实验研究,并对复合材料宏微观损伤和破坏形貌进行表征,获取了应变率和温度对复合材料强度的影响规律,并初步揭示了材料在高温、高应变率耦合作用下的损伤破坏机制。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本工作研究了一种三维正交编织碳/碳复合材料,采用T300碳纤维作为增强材料,碳纤维预制体结构采用XY向层叠缎布和Z向纤维束。织物经过预浸沥青、固化、碳化、石墨化,多次循环制备出密度为 1.78 g/cm^3 的三维正交编织C/C复合材料。

图1为三维编织碳/碳复合材料的微结构形貌,可以观察到纤维束编织结构的分布,XY方向为正交层叠的经纱和纬纱,纤维束截面为椭圆形,走向呈波浪状;Z方向的穿刺纤维束为厚度方向的黏结纱,纤维束截面为圆形,均匀地从XY向纤维束间穿过,走向呈直线。从图1(b)可以观察到,试样中存在一定的孔隙,但基体与纤维分布较为均匀。孔隙结构分布是碳/碳复合材料的重要结构参数,它不仅显著影响浸渍工艺,还对复合材料的力学、抗氧化和烧蚀性能有重大影响。将复合材料加工成圆柱形试样,根据复合材料微结构特性,分为XY向和Z向两种试样,如图2所示,两种试样尺寸均为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。

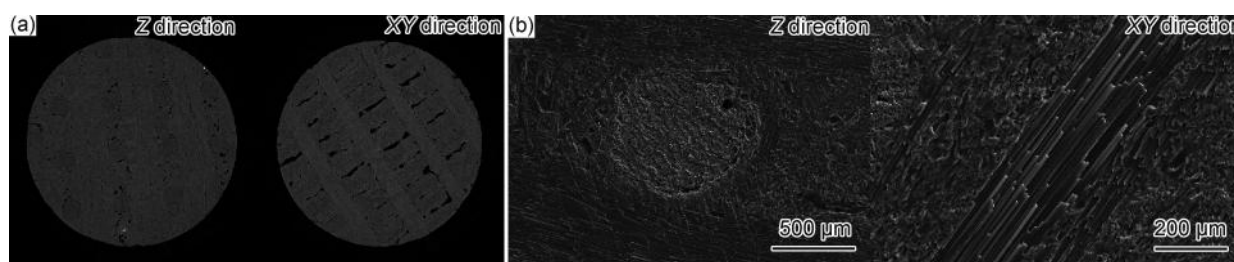


图1 试样CT扫描图(a)和SEM图(b)

Fig. 1 CT scan image(a) and SEM image(b) of the sample

1.2 实验方法

利用材料试验机开展复合材料准静态压缩实

验,实验中加载速率分别控制为 1.5 mm/min 和 15 mm/min ,对应的应变率分别为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和

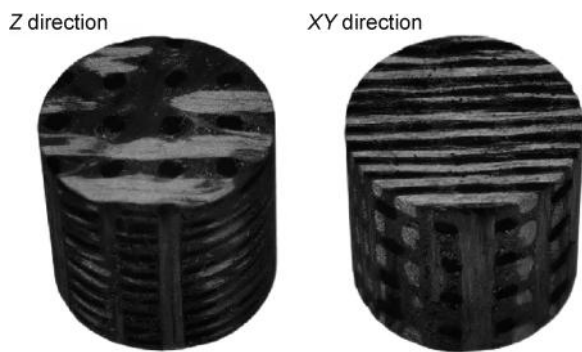


图2 C/C复合材料不同方向试样

Fig. 2 Samples of carbon/carbon composites in different directions

$2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 实验在空气环境中进行, 温度保持为室温。

采用分离式霍普金森压杆(SHPB)装置开展动态压缩实验, 根据一维应力理论, 对实验得到的应变信号进行处理, 可获得材料中的应变率($\dot{\epsilon}$)、应变(ϵ)和应力(σ):

$$\dot{\epsilon}(t) = -\frac{2C}{l_0} (\epsilon_i(t) - \epsilon_t(t)) \quad (1)$$

$$\epsilon(t) = -\frac{2C}{l_0} \int_0^t (\epsilon_i(t) - \epsilon_t(t)) dt \quad (2)$$

$$\sigma(t) = \frac{A}{A_0} E \epsilon_i(t) \quad (3)$$

式中: E , A 和 C 分别为波导杆的弹性模量、横截面面积和弹性纵波波速; ϵ_i 和 ϵ_t 为入射和透射应变; l_0 为试样初始长度; A_0 为试样截面积。传统的 SHPB 高温动态压缩实验是将试件和部分导杆置于高温炉中同时加热, 会导致在入射杆和透射杆上产生温度梯度, 从而影响实验结果。因此对其进行改进, 在分离式 SPPB 装置的基础上, 引入高温同步自组装功能。该装置示意图如图 3 所示, 其中输入杆和输出杆的长度、直径和材质均相同。使用高温炉对试样进行加热, 并采用热电偶测量温度。加热时间均为 10 min, 温度均匀上升, 达到指定温度后保温 5 min, 以保证温度稳定。

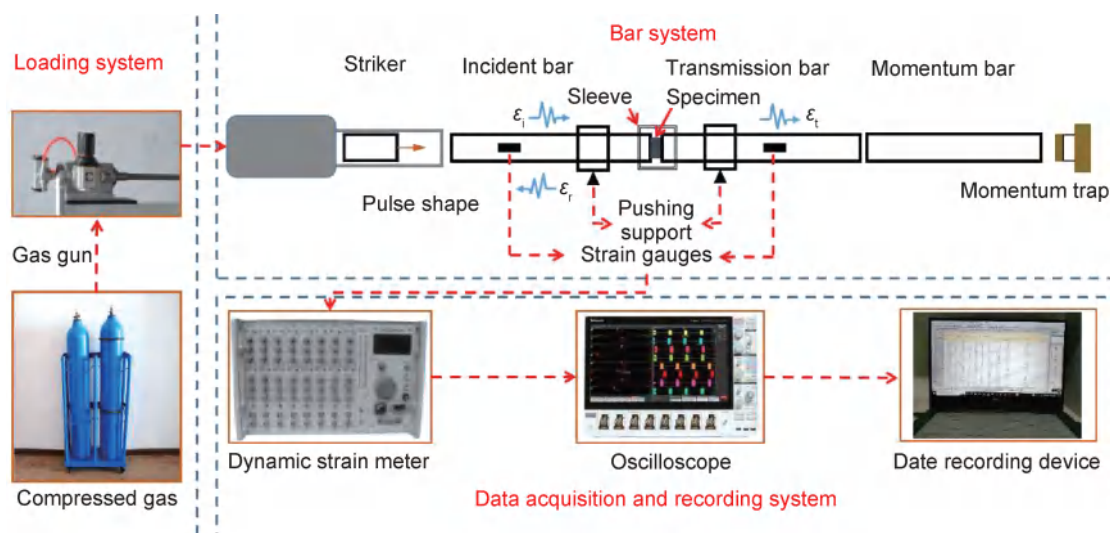


图3 高温自主装分离式霍普金森压杆装置

Fig. 3 High temperature self assembling separated Hopkinson pressure bar system

实验时将试样悬置在高温炉的中心, 并在入射杆和透射杆放置内部设置气室和推动活塞的推动支座。高温动态压缩实验过程如图 4 所示, $t=0$ 时刻, 高温加热装置对试样开始加热, 入射杆和透射杆与试样处于分离状态; $t=t_0$ 时刻, 试样加热到指定温度并保温一段时间后, 向推动支座气室中充入一定压力的空气, 驱动入射杆和透射杆向试样运动, 与此同时, 驱动撞击杆撞击入射杆, 在入射杆中产生加载脉冲; $t=t_1$ 时刻, 入射杆和透射杆与试样接触, 随后加载脉冲到达入射杆与试样接触处, 试样开始加载, 一部分入射波 $\epsilon_i(t)$ 反射进入入射杆 $\epsilon_r(t)$, 另一部分入射波透射进透射杆 $\epsilon_t(t)$ 。动态压缩实验中, 控制试样温度分别为 25, 600,

900 $^{\circ}\text{C}$ 。准静态和动态压缩实验后, 用扫描电子显微镜(SEM)对复合材料微观失效破坏形貌进行观测和表征。

2 实验结果与讨论

2.1 应力-应变曲线

XY 向和 Z 向三维编织碳/碳复合材料试样在室温准静态加载的应力-应变曲线如图 5 所示。由于材料性能具有一定的分散性, 因此每种工况进行多次实验, 选取至少 4 个有效数据。从图中可以观察到, 在加载的初始阶段应力-应变曲线近似为线性, 随着应力的

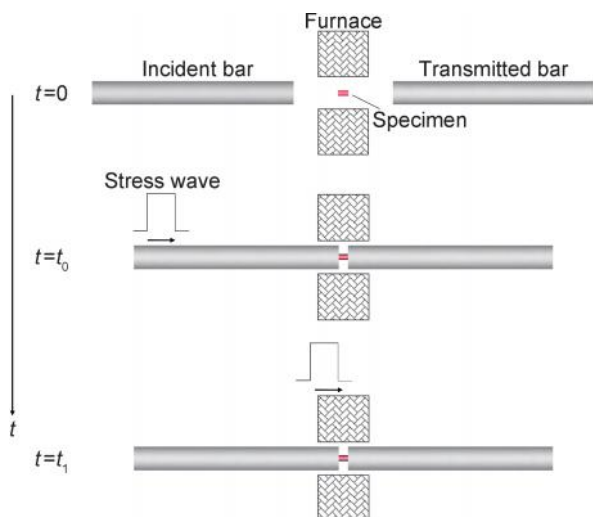


图4 高温动态压缩实验过程

Fig. 4 Synchronous self-assembly system

增加逐渐向非线性过渡。当应力达到最大值后,曲线迅速下降,并显示出明显的伪塑性特征。

图6为XY向和Z向三维编织碳/碳复合材料试样在不同温度下应变率为 800 s^{-1} 的动态压缩应力-应变曲线。相较于准静态压缩,动态压缩作用下的应力-应变曲线非线性特征更加明显,压缩强度和模量也随着

应变率的增加而增大。随着温度的升高,非线性特征逐渐减弱,峰值应力先增大后减小,模量逐渐增大,而破坏应变逐渐减小。在达到峰值应力后,曲线逐渐下降,表现出明显的脆性断裂特征。因此,温度也是影响三维编织碳/碳复合材料动态压缩性能的重要因素。

2.2 应变率的影响

将室温下相同工况的多组实验曲线的峰值应力取平均值作为材料的抗压强度,得到材料的抗压强度随应变率的关系,如图7所示。两种方向试样的强度随着应变率的增加而增加,表现出明显的应变率敏感性。在应变率 2.5×10^{-3} , 2.5×10^{-2} , 800 , 1000 s^{-1} 下,XY方向的抗压强度分别为 131 , 142 , 169 , 195 MPa ,与准静态相比,动态压缩强度增加了 $19\%\sim 49\%$;Z方向试样的抗压强度分别为 175.25 , 183.25 , 223.6 , 254.59 MPa ,与准静态相比,动态压缩强度增加了 $22\%\sim 45\%$ 。相较于XY向材料,Z向材料的准静态抗压强度提高了 $41.25\sim 44.25\text{ MPa}$,动态抗压强度提高了 59.59 MPa 。无论是准静态加载,还是动态加载,Z向材料的强度均高于XY向材料,说明纤维的取向对材料强度有明显的影

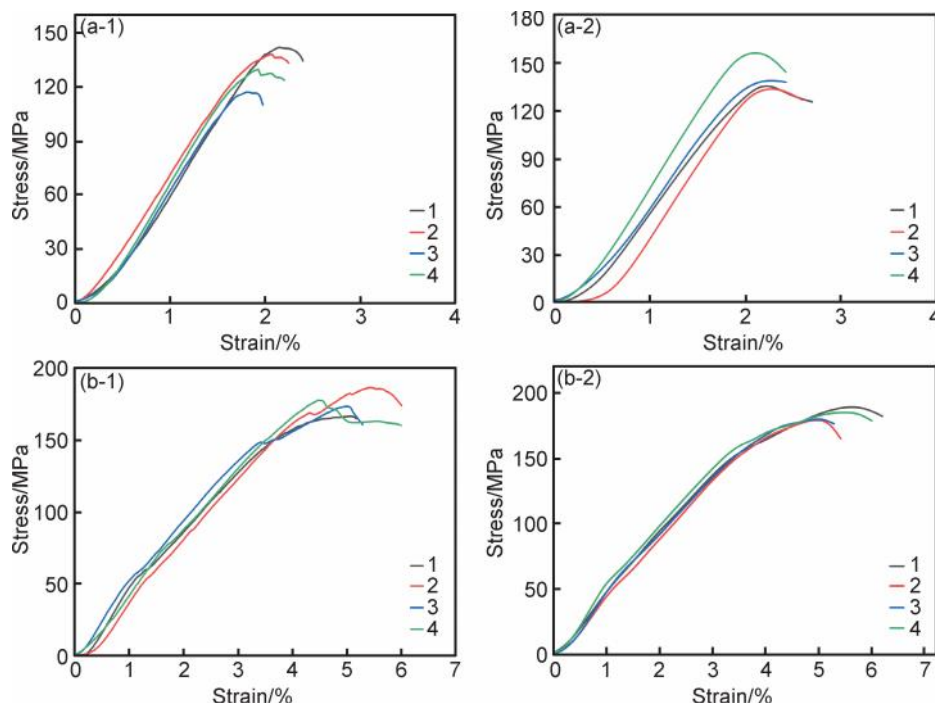


图5 XY向和Z向试样准静态压缩应力-应变曲线

(a)XY向;(b)Z向;(1) $2.5\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$;(2) $2.5\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$

Fig. 5 Quasi-static compressive stress-strain curves of XY-direction(a) and Z-direction (b)specimens

(a)XY-direction;(b)Z-direction;(1) $2.5\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$;(2) $2.5\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$

图8为XY向试样在不同应变率下的压缩断裂形貌。在准静态和动态压缩荷载作用下,试件均发生剪

切破坏。在应变率为 $2.5\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 的准静态压缩后,观察到沿试样从上到下斜穿过的断裂路径,断裂面与

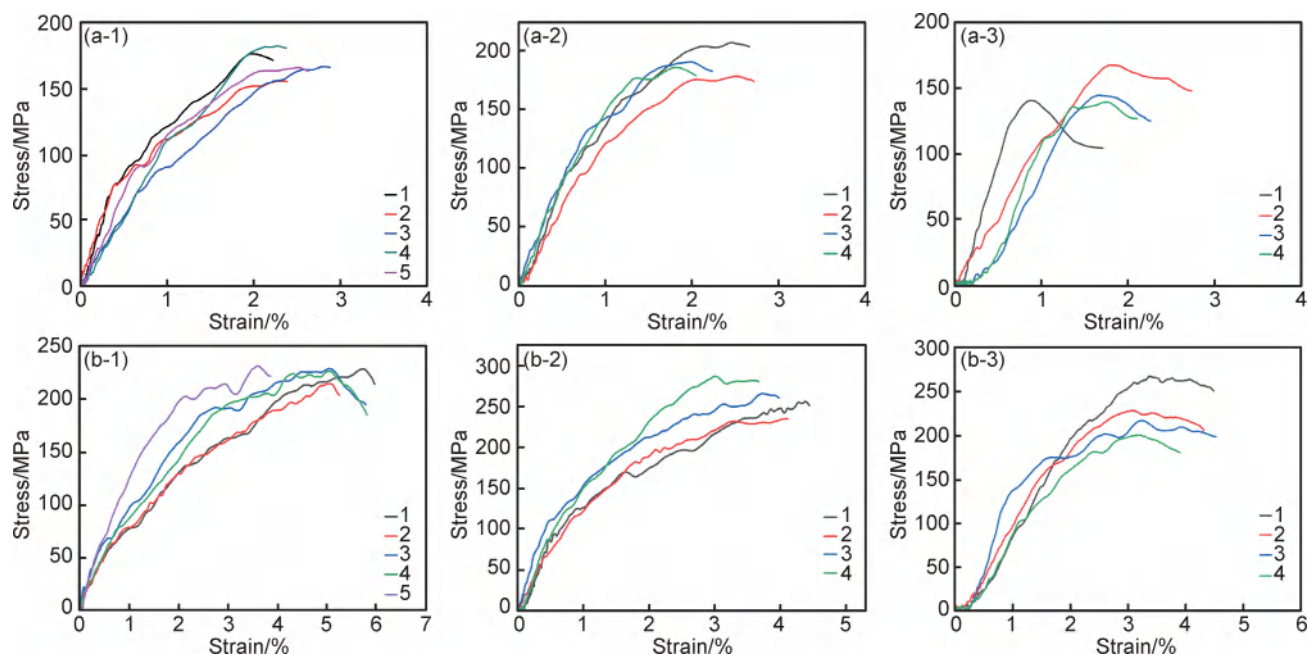


图6 XY向和Z向试样不同温度下动态压缩应力-应变曲线

(a)XY向;(b)Z向;(1)25 °C;(2)600 °C;(3)900 °C

Fig. 6 Dynamic compressive stress-strain curves at different temperatures of XY-direction(a) and Z-direction specimens

(a)XY-direction;(b)Z-direction;(1)25 °C;(2)600 °C;(3)900 °C

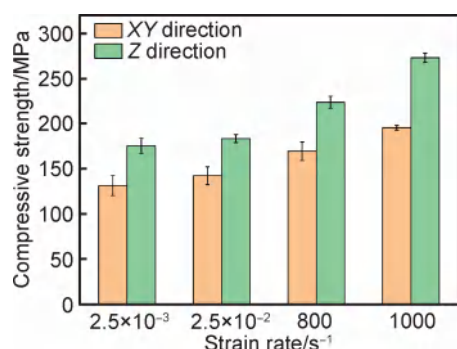


图7 室温时抗压强度和应变率的关系

Fig. 7 Relationship between compressive strength and strain rate at room temperature

加载轴的夹角大约为 45° ;而应变率为 800 s^{-1} 时,该夹角小于 40° ;随着应变率增加至 1000 s^{-1} 时,剪切角进一步减小,因应力波传播更加明显,试样破碎明显,且出现大量的碎片。

图9为XY向试样在准静态和动态加载下的压缩断口SEM图。从图9(a)可以看出,由于准静态压缩下的压应力和剪切应力作用,基体产生了明显的剪切变形和开裂,纤维束也出现剪切断裂。图9(b)可以更清晰地观察到纤维的剪切和拉伸破坏特征。在应变率为 800 s^{-1} 的动态加载时,从图9(c)可以看到,基体损伤更加严重,呈现出破碎断裂,同时纤维断裂明显增加。从图9(d)可以观察到纤维分层和剪切断裂,这

是由于杆件撞击试样时,应力波既沿着纵向传播,也沿着横向传播。纵向传播时,通过更易破坏的路径传递,试样沿剪切面断裂,呈现剪切特征;横向传播时,纤维界面脱粘,产生了纤维分层。也正因为如此,材料在动态加载时呈现出韧性断裂特征,强度相较于准静态加载得到了一定的提升。

图10为Z向试样在不同应变率下的压缩断裂形貌。在准静态压缩荷载作用下,试件呈剪切破坏。动态加载时,试样的断裂模式从剪切转变为基体压碎和部分纤维折断,并随着应变率的增加,基体的碎裂程度加重,出现大量的碎片。

图11为Z向试样在准静态和动态加载下的压缩断口SEM图。从图11(a)可以看出,准静态加载时,基体与纤维束剥落,纤维束内纤维拔出且存在广泛的脱粘。在图11(b)可以观察到纤维的断裂和剪切破坏。纤维/基体的脱粘引起纤维束变形,为了适应纤维束的变形,基体也出现了开裂与变形,这也导致材料的强度下降。在应变率为 800 s^{-1} 的动态加载时,从图11(c)和图11(d)可以看出,基体因压应力作用而产生细小的碎片;虽有部分纤维拔出和折断,但界面间的脱粘现象明显减弱,也未出现纤维束剥落的现象,保持了整体的完整性,这也使得纤维的承载能力得到提高,从而增强了材料强度。

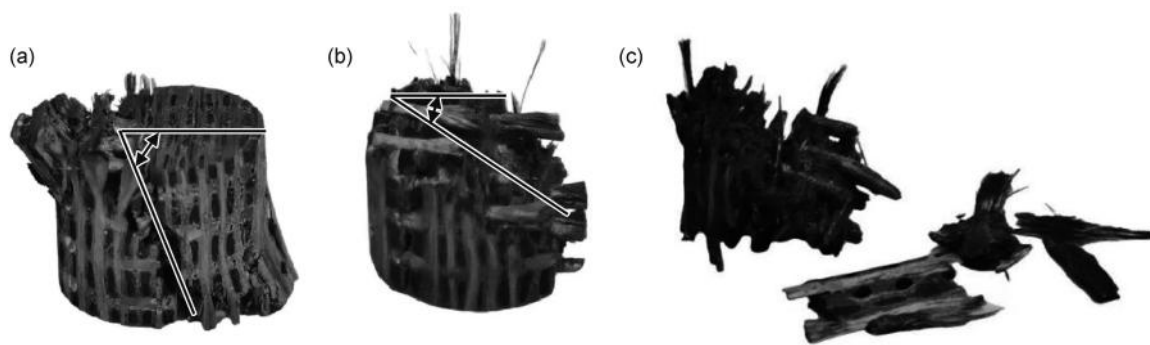


图8 XY向材料不同应变率下的压缩断裂宏观图

(a) $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (b) 800 s^{-1} ; (c) 1000 s^{-1}

Fig. 8 Compression fracture morphology of compressive fracture of XY-direction specimens at different strain rates

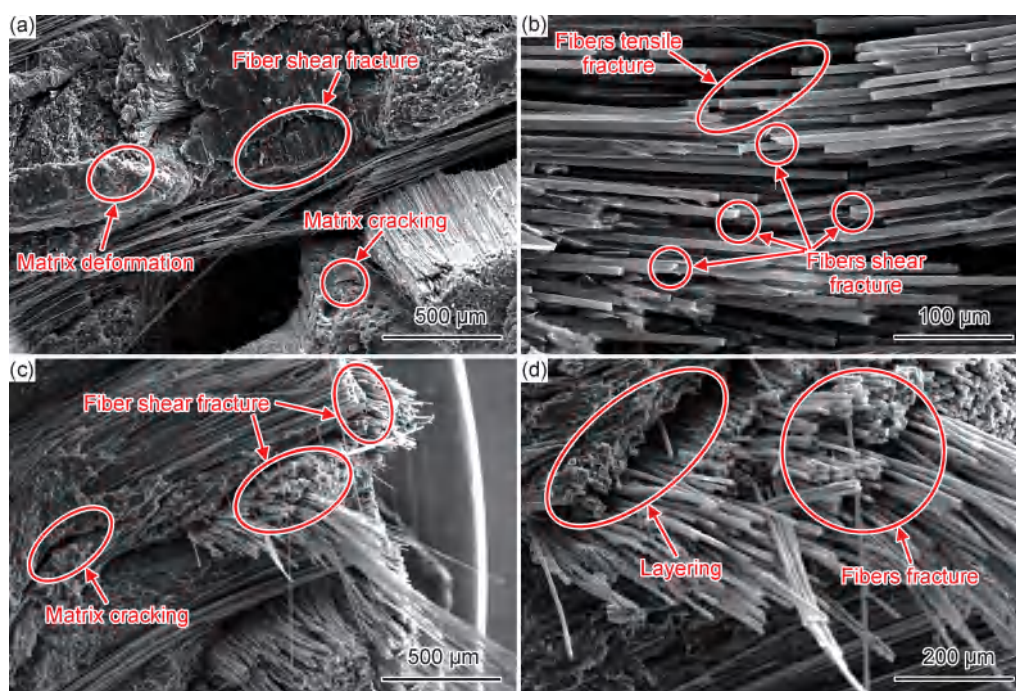
(a) $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (b) 800 s^{-1} ; (c) 1000 s^{-1} 

图9 XY向试样不同应变率下的压缩断口 SEM 图

(a), (b) $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (c), (d) 800 s^{-1}

Fig. 9 SEM images of compression fractures of XY-direction specimens at different strain rates

(a), (b) $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (c), (d) 800 s^{-1}

2.3 温度的影响

图 12 给出抗压强度随温度的变化曲线,XY 向和 Z 向的碳/碳复合材料的抗压强度在室温时分别为 169.2 MPa 和 223.6 MPa;随着温度升高至 600 ℃时,强度增加为 187 MPa 和 258.75 MPa,分别提升了 10.52% 和 13.58%;温度升高至 750 ℃时,强度开始下降,分别为 182.8 MPa 和 251.59 MPa;继续升高温度至 900 ℃,强度继续降低至 147 MPa 和 215.75 MPa,比室温时低了 13.12% 和 3.51%。这表明三维编织碳/碳复合材料的强度对温度具有明显的依赖性。与文献[23]中结果相吻合,在空气环境中,随着温度升

高,材料强度先增加后降低,并且强度的拐点集中于 600~700 ℃。

在图 12 中强度变化的拐点在 600 ℃处,故选取 25, 600, 900 ℃下的破坏试样进行断裂形貌分析。图 13 为 XY 向试样在不同温度下的动态压缩断裂形貌。在室温时,材料表现出明显的剪切破坏特征。随着温度升高至 600 ℃,试样的表面开始变得粗糙,纤维层之间有明显的分层现象,表现为剪切和分层混合损伤特征。继续升高温度至 900 ℃时,试样表面粗糙程度加重,出现从上到下斜穿过试样的剪切断裂带,并伴随着分层现象出现。虽然 XY 向试样在不同温度下均表现出剪切

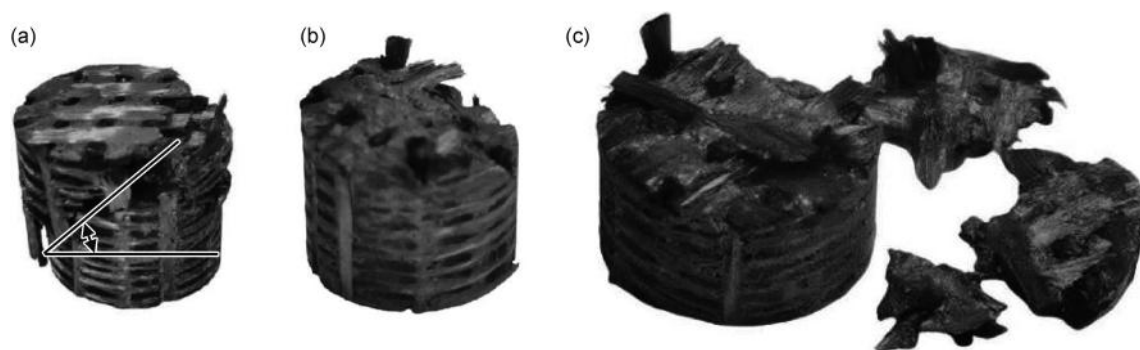


图10 Z向试样不同应变率下的压缩断裂形貌

(a) $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (b) 800 s^{-1} ; (c) 1000 s^{-1}

Fig. 10 Compression fracture morphology of compressive fracture of Z-direction specimens at different strain rates

(a) $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (b) 800 s^{-1} ; (c) 1000 s^{-1}

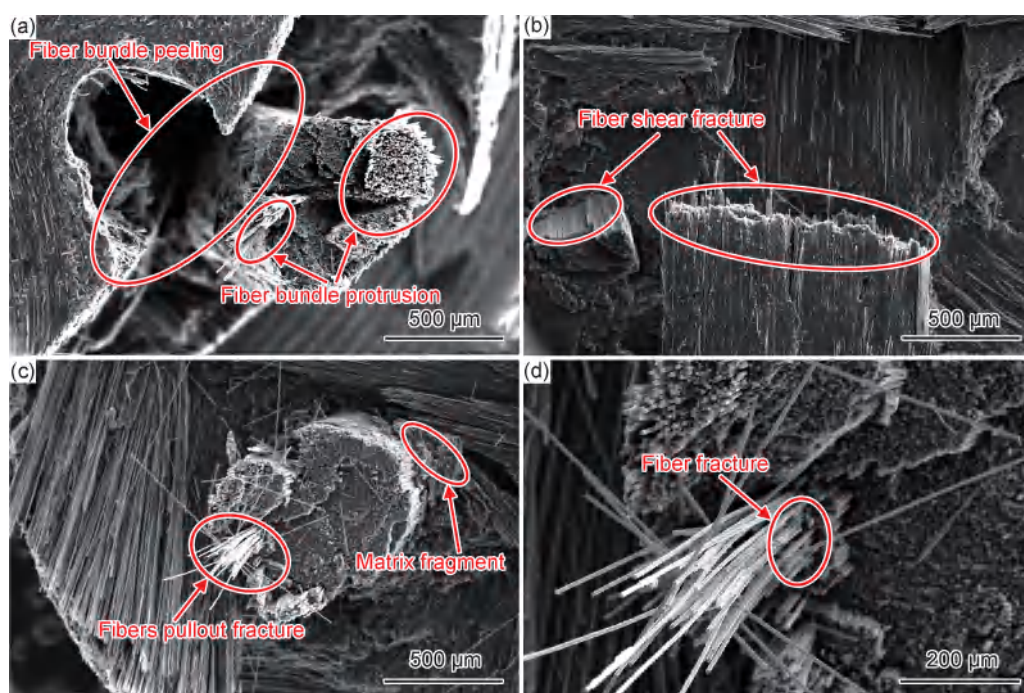


图11 Z向试样不同应变率下的压缩断口SEM图

(a), (b) $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (c), (d) 800 s^{-1}

Fig. 11 SEM images of compression fractures of Z-direction specimens at different strain rates

(a), (b) $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (c), (d) 800 s^{-1}

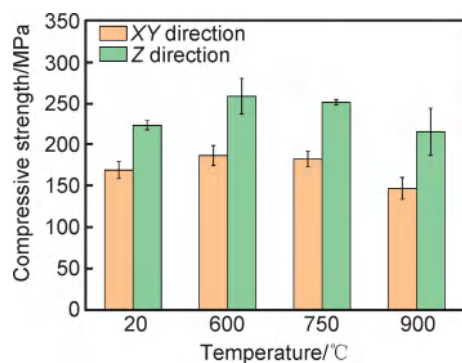


图12 抗压强度与温度的关系

Fig. 12 Relationship between compressive strength and temperature

破坏特征,但剪切角随着温度的增加不断增大。

图14为XY向试样在不同温度下的动态压缩SEM图。室温时,表现为纤维分层和剪切断裂共同作用,并且从图14(b)可以看出,纤维表面较为粗糙。从图14(c)可以看出,在600℃时,材料表现出分层和剪切特征,与室温时相似。观察图14(d)可以发现,纤维表面相较于室温却更加光滑,界面间的黏结程度更加紧密。温度继续升高至900℃时,如图14(e)所示,呈现出更加明显的纤维剪切现象,但纤维分层现象减少。同时观察图14(f),发现由于温度升高,纤维发生了氧化。

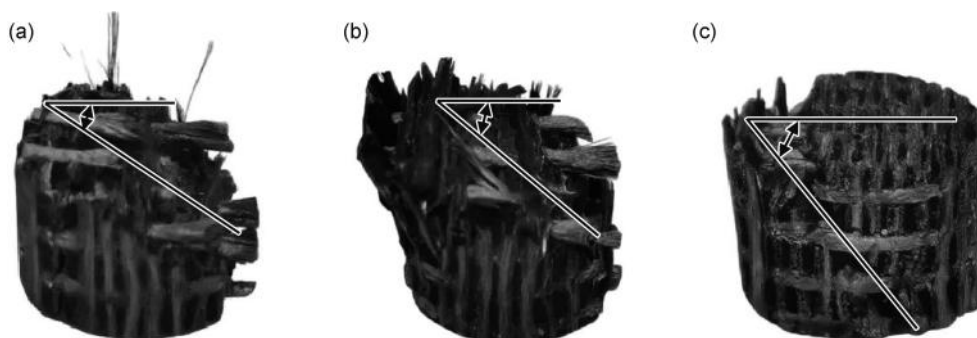


图 13 XY向试样在不同温度下的压缩断裂形貌

(a) 25 °C; (b) 600 °C; (c) 900 °C

Fig. 13 Compression fracture morphology of XY-direction specimens at different temperatures

(a) 25 °C; (b) 600 °C; (c) 900 °C

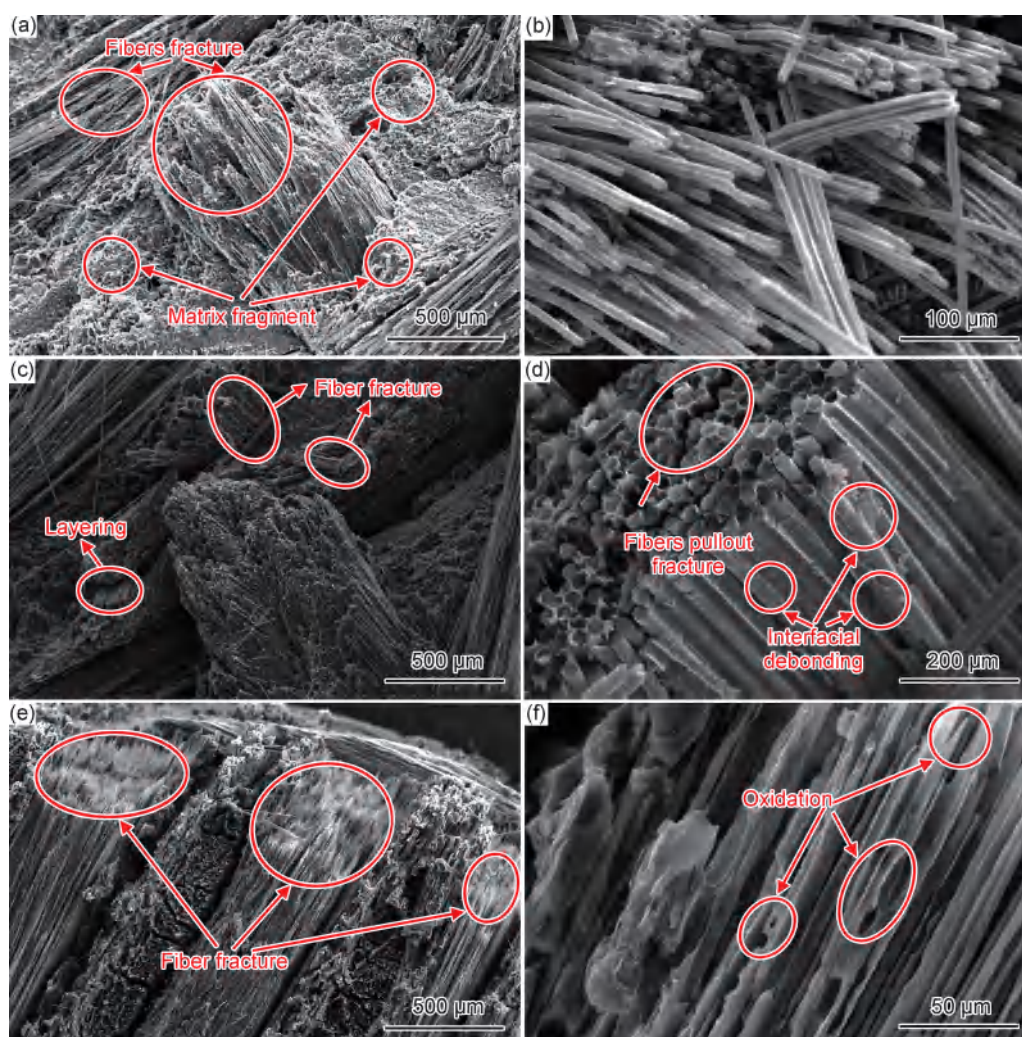


图 14 XY向试样在不同温度下压缩的SEM图

(a), (b) 25 °C; (c), (d) 600 °C; (e), (f) 900 °C

Fig. 14 SEM images of XY-direction specimens compressed at different temperatures

(a), (b) 25 °C; (c), (d) 600 °C; (e), (f) 900 °C

同时,由于剪切角与界面强度有重要关系,如图15所示。在较强的界面处,纤维更易在已经产生断裂的平面外断裂,进而产生更大的断裂角度。在材料的

破坏横截面上的压缩分量和剪切分量,剪切应力 τ 为:

$$\tau = \sigma_c \sin \alpha \cos \alpha \quad (4)$$

式中: σ_c 为压缩载荷; α 为破坏面和加载轴的夹角。因



图 15 剪切角与界面强度的关系

Fig. 15 Relationship between shear angle and interfacial strength

此,界面强度随着温度升高而增强,使得剪切角不断增大。

图 16 为 Z 向试样在不同温度下的动态压缩断裂形貌。在室温时,试样顶部基体破坏并产生较多的细小碎片,部分纤维拔出,试样表面观察到锯齿状的局

部裂纹。在 600 °C 时,基体出现裂纹,但破坏程度减小,也未见纤维束拔出。在 900 °C 时,顶部基体被压实,并出现多条锯齿状裂纹,试样表面变得较为粗糙,但整体保持完整。

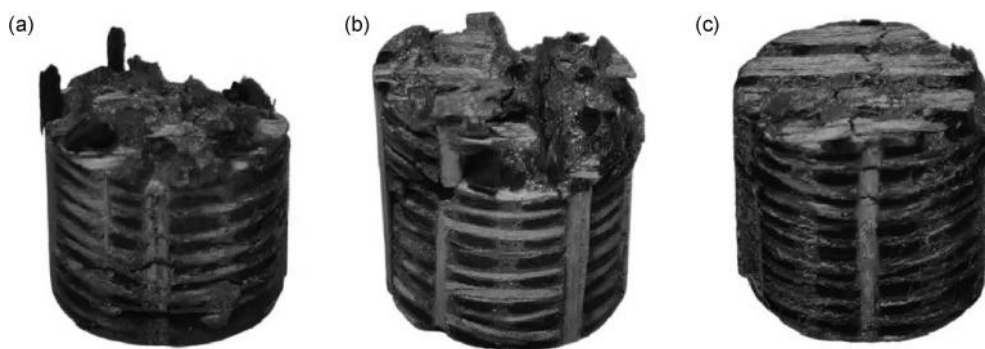


图 16 Z 向试样不同温度下的压缩断裂形貌

(a) 25 °C; (b) 600 °C; (c) 900 °C

Fig. 16 Compression fracture morphology of Z-direction specimens at different temperatures

(a) 25 °C; (b) 600 °C; (c) 900 °C

图 17 为 Z 向试样在不同温度下的动态压缩 SEM 图。室温时,表现为基体开裂和纤维拔出和折断。从图 17(b)可以看出,基体在高温动态压缩下产生许多细小的裂纹。从图 17(f)可以看出,纤维发生严重的氧化,纤维端部因氧化而呈金字塔状。

复合材料强度及失效破坏模式受纤维/基体界面黏结强度、热残余应力以及碳纤维和碳基体氧化程度这三者共同的影响。界面黏结强度又受热残余应力大小及方向、纤维/基体高温氧化程度以及应变率等多种因素的影响。因此,在不同温度下材料强度变化的主要原因有两方面:一方面是残余热应力的释放,在制备过程中,因纤维和基体的热性能不匹配,导致材料中存在热残余应力,随着温度的升高,热残余应力逐渐释放,基体/纤维界面强度提升,进而使得材料强度提升;另一方面是纤维和基体的氧化,在空气中,随着温度升高,碳纤维和碳基体会发生氧化,其承载能力减弱,从而使得复合材料强度发生弱化。两方面相互竞争,使得材料压缩强度随着温度升高呈现先增加后降低。

3 结论

(1)随着应变率增加,XY 向和 Z 向的抗压强度分别从 131 MPa 和 175.25 MPa 增加到 195 MPa 和 254.59 MPa。与准静态相比,XY 向和 Z 向材料动态压缩强度分别增加了 19%~49% 和 22%~45%,表现为明显的应变率强化效应。相较于 XY 向材料,Z 向材料的准静态抗压强度提高了 41.25~44.25 MPa,动态抗压强度提高了 59.59 MPa。

(2)在实验温度及环境范围内,随着温度增加材料强度先增大后降低。XY 向和 Z 向抗压强度分别从室温时的 169.2 MPa 和 223.6 MPa 增加到 600 °C 时的 187 MPa 和 258.75 MPa,强度分别提升了 10.52% 和 13.58%;温度升高至 750 °C 时,强度开始下降,分别为 182.8 MPa 和 251.59 MPa;继续升温至 900 °C 时,抗压强度分别为 147 MPa 和 215.75 MPa,比 20 °C 时降低了 13.12% 和 3.51%。表明材料对温度具有明显的敏感性。

(3)材料的失效模式也随着应变率的变化而改变。静动态加载下,XY 向复合材料均发生剪切失效,

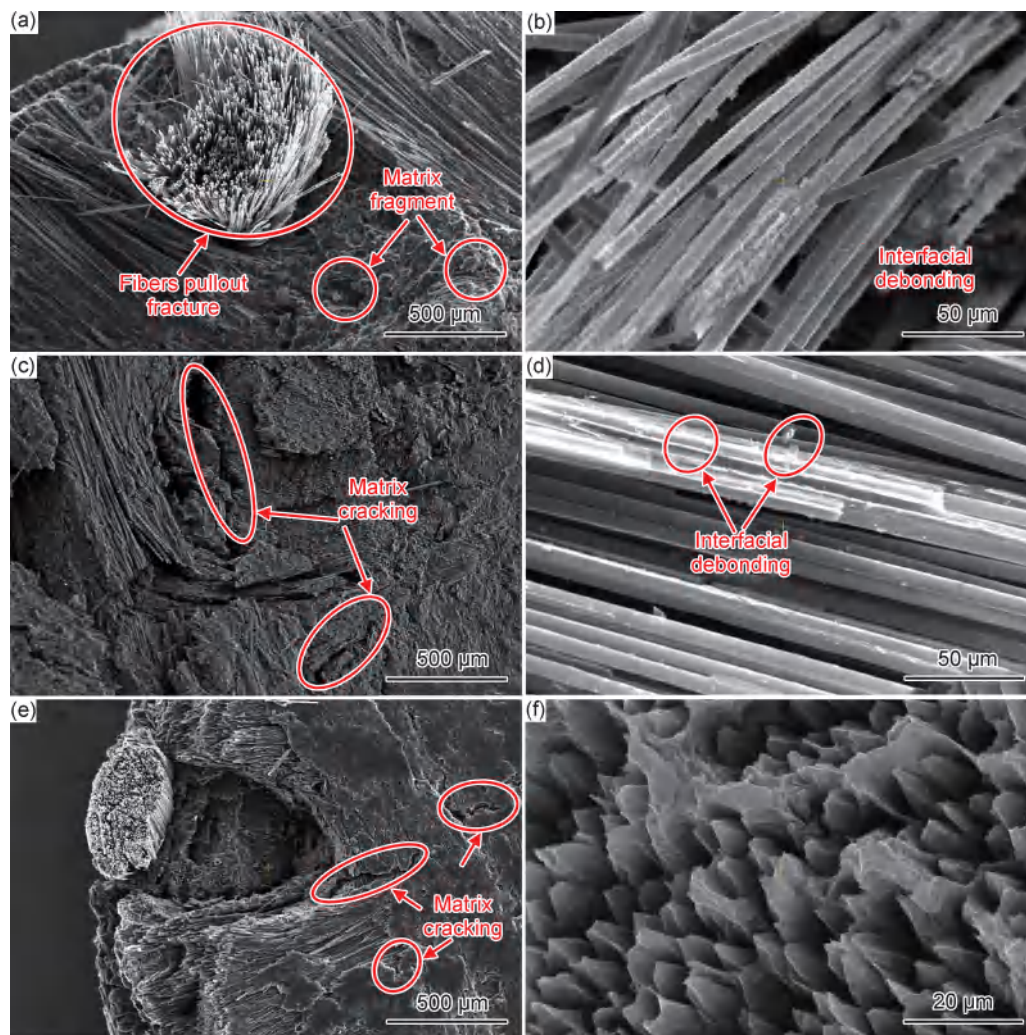


图 17 Z向试样在不同温度下压缩的SEM图

(a), (b) 25 °C; (c), (d) 600 °C; (e), (f) 900 °C

Fig. 17 SEM images of Z-direction specimens compressed at different temperatures

(a), (b) 25 °C; (c), (d) 600 °C; (e), (f) 900 °C

但动态剪切断裂角小于准静态压缩。随着应变率增加, Z向复合材料断裂模式从剪切失效转变为基体压碎和部分纤维折断。

(4) 制备过程中, 因纤维和基体的热性能不匹配, 导致材料中存在残余热应力, 随着温度的升高残余热应力得到释放, 纤维/基体界面的黏结强度随着温度的升高而增加。同时, 随着温度的增加, 纤维和基体发生氧化。两方面相互竞争, 使得材料强度在实验温度范围内随着温度升高而先增加后降低。

参考文献

[1] 翟兆阳, 曲雅静, 张延超, 等. 碳纤维增强碳基复合材料加工技术研究及探讨[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2014-2033.
ZHAI Z Y, QU Y J, ZHANG Y C, et al. Research and discussion on processing technology of carbon fiber reinforced carbon matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39 (5): 2014-2033.

[2] CHAWLA K K. Carbon fiber/carbon matrix composites [M] // Composite Materials. Berlin: Springer Nature, 2019: 297-311.
[3] 龚芹, 黄西成, 陈军红, 等. 高温下碳纤维复合材料动态力学性能及相关失效准则的研究进展[J]. 机械工程材料, 2024, 48(11): 10-22.
GONG Q, HUANG X C, CHEN J H, et al. Research progress on high-temperature dynamic mechanical properties and related failure criteria of carbon fiber composites [J]. Materials and Mechanical Engineering, 2024, 48(11): 10-22.
[4] 刘大响. 一代新材料, 一代新型发动机: 航空发动机的发展趋势及其对材料的需求[J]. 材料工程, 2017, 45(10): 1-5.
LIU D X. One generation of new material, one generation of new type engine; development trend of aero-engine and its requirements for materials [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(10): 1-5.
[5] 许承海, 孟松鹤, 齐菲, 等. 三维机织碳/碳复合材料双轴压缩载荷下的力学行为[J]. 复合材料学报, 2012, 29(6): 206-211.
XU C H, MENG S H, QI F, et al. Mechanical behaviors of the three-dimensional woven carbon/carbon composite materials under biaxial compression [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29 (6): 206-211.

- [6] 唐见茂. 碳纤维树脂基复合材料发展现状及前景展望[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(3): 269-280.
TANG J M. Review of studies of carbon fiber resin matrix composites [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2010, 27 (3) : 269-280.
- [7] 栾新刚, 姚改成, 梅辉, 等. C/SiC复合材料在航空发动机环境中损伤机理研究[J]. 航空制造技术, 2014(6): 93-99.
LUAN X G, YAO G C, MEI H, et al. Damage mechanisms of C/SiC composite materials in simulated aeroengine environment [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014(6): 93-99.
- [8] 邢丽英, 包建文, 礼嵩明, 等. 先进树脂基复合材料发展现状和面临的挑战[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1327-1338.
XING L Y, BAO J W, LI S M, et al. Development status and facing challenge of advanced polymer matrix composites [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1327-1338.
- [9] TRIANTOU K I, MERGIA K, PEREZ B, et al. Thermal shock performance of carbon-bonded carbon fiber composite and ceramic matrix composite joints for thermal protection re-entry applications [J]. Composites Part B, 2017, 111: 270-278.
- [10] 王俊山, 徐林, 李炜, 等. 航天领域C/C复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(2): 1-12.
WANG J S, XU L, LI W, et al. Research progress on C/C composites for aerospace applications [J]. Aerospace Materials Technology, 2022, 52 (2): 1-12.
- [11] LI Y L, SUO T, LIU M S. Influence of the strain rate on the mechanical behavior of the 3D needle-punched C/SiC composite [J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 507: 6-12.
- [12] LIU M S, LI Y L, XU F, et al. Dynamic compressive mechanical properties and a new constitutive model of 2D-C/SiC composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 489: 120-126.
- [13] SHEN Q, YANG G, XIAO C, et al. A microcracking-based model for the dynamic failure of carbon/carbon composites [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2023, 260: 108625.
- [14] JIN X, HOU C, LI C, et al. Strain rate effect on mechanical properties of 3D needle-punched C/C composites at different temperatures [J]. Composites Part B, 2019, 160: 140-146.
- [15] 袁秦鲁, 李玉龙, 李贺军. 碳布叠层/碳复合材料动态压缩性能测试研究[J]. 爆炸与冲击, 2007, 27(6): 541-545.
YUAN Q L, LI Y L, LI H J. Experimental investigation on dynamic compressive behaviors of carbon cloth/carbon composites [J]. Explosion and Shock Waves, 2007, 27(6): 541-545.
- [16] YUAN Q L, LI Y L, LI H J, et al. Quasi-static and dynamic compressive fracture behavior of carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2008, 46(4): 699-703.
- [17] 易法军, 韩杰才, 杜善义. 混杂碳/碳复合材料超高热力学性能实验研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 118-122.
YI F J, HAN J C, DU S Y. Experimental investigation on mechanical properties of hybrid carbon/carbon composites at ultra-high temperature [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2003, 20 (2): 118-122.
- [18] CHEN Z, FANG G, XIE J, et al. Experimental study of high-temperature tensile mechanical properties of 3D needled C/C-SiC composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 654: 271-277.
- [19] ALY-HASSAN M S, HATTA H, WAKAYAMA S, et al. Comparison of 2D and 3D carbon/carbon composites with respect to damage and fracture resistance [J]. Carbon, 2003, 41(5): 1069-1078.
- [20] HATTA H, TANIGUCHI K, KOGO Y. Compressive strength of three-dimensionally reinforced carbon/carbon composite [J]. Carbon, 2005, 43(2): 351-358.
- [21] LI D S, GAN L, YAO Q Q, et al. High temperature compression properties and failure mechanism of 3D needle-punched carbon/carbon composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 621(5): 105-110.
- [22] LI T, DUAN Y, JIN K H, et al. Dynamic compressive fracture of C/SiC composites at different temperatures: microstructure and mechanism [J]. International Journal of Impact Engineering, 2017, 109: 391-399.
- [23] ZHANG C, REN T F, ZHANG X Y, et al. Study of dynamic compressive behaviors of 2D C/SiC composites at elevated temperatures based on *in-situ* observation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(15): 5103-5119.
- [24] 石建军, 任银银, 贾彬, 等. 高低温循环-湿度-荷载耦合作用对碳纤维/环氧树脂复合材料拉伸性能的影响[J]. 航空材料学报, 2022, 42(6): 97-106.
SHI J J, REN Y Y, JIA B, et al. Coupling effect of high and low temperature cycle-humidity-load on tensile properties of carbon fiber/epoxy composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(6): 97-106.
- [25] 顾善群, 张代军, 付善龙, 等. 碳纤维/双马树脂复合材料抗高速冲击性能[J]. 材料工程, 2021, 49(11): 73-82.
GU S Q, ZHANG D J, FU S L, et al. Anti-high speed impact properties of carbon fiber/bismaleimide resin composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(11): 73-82.
- [26] 潘栩, 祝诗洋, 钟业盛, 等. 硅改性酚醛/碳纤维复合材料的制备及烧蚀性能[J]. 材料工程, 2023, 51(6): 150-158.
PAN X, ZHU S Y, ZHONG Y S, et al. Preparation and ablation performance of silica modified phenolic/carbon fiber composite [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(6): 150-158.
- [27] LI D S, DUAN H W, WANG W, et al. Strain rate and temperature effect on mechanical properties and failure of 3D needle-punched carbon/carbon composites under dynamic loading [J]. Composite Structures, 2017, 172: 229-241.
- [28] 陈波, 温卫东, 孙煦泽, 等. 三维编织碳/碳复合材料高温力学及疲劳试验研究[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2018, 40(1): 8-16.
CHEN B, WEN W D, SUN X Z, et al. Experimental investigation on fatigue of 3D braided C/C composites at high temperatures [J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2018, 40(1): 8-16.

基金项目: 国家自然科学基金项目(12172344)

收稿日期: 2023-10-25; 修订日期: 2024-12-12

通讯作者: 黄西成(1965—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为冲击动力学、爆炸力学和计算动力学, 联系地址: 四川省绵阳市游仙区科学城中国工程物理研究院总体工程研究所(621999), E-mail: huangxc@caep.cn

(本文责编: 解 宏)

引用格式:周锐,陈思敏,张恩薇,等. 自支撑枝晶铜电极的控制制备及其电还原硝酸盐产氨性能[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 179-188.

ZHOU Rui, CHEN Simin, ZHANG Enwei, et al. Controlled preparation of self-supporting dendritic Cu electrodes and their nitrate electroreduction performance to ammonia[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 179-188.

自支撑枝晶铜电极的控制制备及其电还原硝酸盐产氨性能

Controlled preparation of self-supporting dendritic Cu electrodes and their nitrate electroreduction performance to ammonia

周 锐^{1,2}, 陈思敏^{1,2}, 张恩薇^{2*}, 陈 琳^{2*}, 黄 炜^{1,2,3*}

(1 湖南师范大学 石化新材料与资源精细利用国家地方联合工程实验室, 长沙 410081; 2 湖南师范大学 化学化工学院, 长沙 410081; 3 湖南师范大学 化学生物学及中药分析教育部重点实验室, 长沙 410081)

ZHOU Rui^{1,2}, CHEN Simin^{1,2}, ZHANG Enwei^{2*}, CHEN Lin^{2*}, HUANG Wei^{1,2,3*}

(1 National & Local Joint Engineering Laboratory for New Petrochemical Materials and Fine Utilization of Resources, Hunan Normal University, Changsha 410081, China; 2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China; 3 Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research (Ministry of Education of China), Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

摘要:硝酸盐污染物在水中富集会给生态环境带来极大危害,同时严重威胁着人类的生命健康。研究可持续发展的高效率电催化硝酸盐还原制氨的电催化剂材料对保护生态环境、形成可持续氮循环意义重大。本研究选择泡沫铜(copper foam, CF)作为基底,采用氢气泡动态模板(DHBT)电沉积方法,在 CF 骨架上原位得到了枝晶铜/CF(D-Cu/CF)自支撑电极。用于电还原硝酸盐合成氨时,其三维枝晶结构的取向尖端大幅提升活性位点数量和本征活性。通过探究沉积时间以及不同电位对电化学性能造成的影响,在最优条件下,D-Cu/CF 表现出了高达 $0.379\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的产氨速率和92.8%的法拉第效率,且在6次电还原硝酸盐循环测试中保持产氨速率稳定、法拉第效率均在90%以上,并且3 h内硝酸盐的降解率高达92%。在实际水样测试中,D-Cu/CF 电催化剂表现出良好电还原综合性能,展现出较大的潜在实际应用价值。

关键词:枝晶铜;自支撑;电还原硝酸盐产氨;高稳定性;高选择性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000421

中图分类号: TB34;TQ151 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0179-10

Abstract: The enrichment of nitrate pollutants in water will bring great harm to ecology and seriously threaten human life and health. It is significant to study the electrocatalytic materials of high efficiency electrocatalytic nitrate reduction to ammonia for ecological protection and formation of the nitrogen cycle. In this study, a self-supporting dendritic Cu/CF (D-Cu/CF) electrode is deposited on the copper foam (CF) skeleton by the hydrogen bubble dynamic template (DHBT). The orientation tip of the three-dimensional dendrite structure greatly increases the number of active sites and intrinsic activity when it is used in synthesizing ammonia by nitrate electroreduction. The effects of deposition time and different

potentials on electrochemical performance are investigated. Under the optimum conditions, D-Cu/CF electrode shows an ammonia production rate of $0.379 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ and a Faraday efficiency of 92.8%. The ammonia production rate is stable and the Faraday efficiency is above 90% after 6 cycles of nitrate electroreduction. Furthermore, the D-Cu/CF electrocatalyst exhibits good electroreduction performance in the actual water sample test, showing great potential practical application value.

Key words: dendritic copper; self-supporting; nitrate electroreduction to ammonia; high stability; high selectivity

氨气(NH_3)由于其高能量密度和储氢性能被认为是全世界最重要的工业商品或能源载体,在世界工业化学和能源经济领域中发挥着不可替代的作用^[1-4]。然而,合成 NH_3 对Haber-Bosch工艺的过度依赖直接产生了全球2%的 CO_2 ,导致了严重的温室效应^[5]。出于绿色发展理念和高质量发展的要求,迫切需要研发一种高效可持续的产氨方法^[6-7]。目前可以通过风能,太阳能和水力等再生能源提供动力来电催化硝酸盐还原制氨,该方法在环境条件下能够发挥出独特的优势^[8-10]。然而利用电化学合成氨的方法依然面临许多问题,例如属于 N_2 的 $\text{N}=\text{N}$ 键能高达 $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,同时 NO_3^- 还原至 NH_3 涉及多个电子和质子转移过程^[11-12],并且 NO_3^- 对催化剂具有较低的选择性^[13-14]。因此,有必要发展一种高效、高选择性的 NO_3^- 还原催化剂。

由于铜是过渡元素且具有超高导电性而被认为是电化学硝酸盐还原反应催化剂中颇有实力的竞争者^[15],在 NO_3^- 还原方面,中等的中间产物吸附能垒和抑制析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER),能够促进 NO_3^- 向 NH_3 转化^[16-18]。然而,在铜基催化剂上面 NO_3^- 的还原产物主要是 NO_2^- 和 NH_3 ,例如,Wu等^[19]发现铜金属电极电还原硝酸盐的主要副产物有47.1%(摩尔分数)的 NO_2^- 以及42.9%的 NH_4^+ ,因此迫切需要设计更好的策略来构建对电化学还原 NO_3^- 制氨的高选择性催化剂具有高活性和选择性的电极材料。三维(3D)纳米多孔材料的合成方法已经逐渐形成完整且丰富的体系,最常见的方法是模板导向的合成方法^[20-22]。动态氢气泡模板(DHBT)作为一种新型绿色的高效形貌控制方法,被广泛报道^[23-24]。该方法对于制备具有高比表面积的枝晶结构非常简单和有效^[25]。在这个过程中, H^+ 被还原为 H_2 分子,然后它们凝聚成气泡,制备的气泡可作为金属直接电化学沉积的动态模板。此前,已有研究报道了一种树枝状铜,其末端取向能够充分提高局部载荷,形成较强的电场,这对结合电解质溶液中的游离态带电离子具有一定的促进作用^[26]。

本工作选择泡沫铜(copper foam, CF)作为基底,采用DHBT电沉积方法,在CF骨架上原位得到了枝

晶铜/CF(D-Cu/CF)自支撑电极。用于电还原硝酸盐合成氨时,D-Cu/CF表现出了较高的产氨速率和法拉第效率,且在电还原硝酸盐循环测试中保持稳定的产氨速率。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

泡沫铜(CF,孔径110 PPI),购自赛博电化学材料网;铜片(CS, $\geq 99.5\%$)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸钠(NaNO_3)、亚硝酸钠(NaNO_2)、盐酸、氯化铵(NH_4Cl)、水杨酸($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$)、亚硝基铁氰化钠($\text{C}_5\text{H}_4\text{FeN}_6\text{Na}_2\text{O}_3$)、次氯酸钠(NaClO)、N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$)、磺胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)、磷酸(H_3PO_4)、氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$),均为分析纯,均购自国药集团化学试剂有限公司;均苯三酸($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$), $\geq 99\%$,购自上海笛柏生物科技有限公司;氩气(Ar),99.99%,购自长沙鑫湘气体化工有限责任公司;去离子水,实验室自制。

1.2 实验方法

所有的电化学实验均在电化学工作站CHI660C上进行。首先将CF进行预处理:将CF(5 mm $\times$ 5 mm)分别置于1 mol/L NaOH 、1 mol/L HCl 、无水乙醇和去离子水中分别超声5 min以去除表层杂质和氧化层,于45 $^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中烘干备用。

D-Cu/CF的制备:制备过程如图1所示,将预先处理好的CF作为工作电极,饱和硫酸亚汞(SMSE)作为参比电极,双铜片作为对电极,于以0.4 mol/L $\text{CuSO}_4 + 1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 为电解质溶液的三电极体系中以0.25 A和60 s的沉积电流和时间进行恒电流沉积。随着电沉积过程的进行,泡沫铜表层有丰富的 Cu^{2+} 被还原沉积下来,同时由于材料表面的竞争性析氢反应, H^+ 也迅速还原成大量 H_2 ,在泡沫铜表面构建了基底-电解质-空气的界面模型,在该模型的基础上,枝晶尺寸与孔径会随着 Cu^{2+} 的还原沉积而逐渐增大。将沉积结束后用去离子水洗净、干燥后获得的电极材料命名为枝晶铜/CF(D-Cu/CF)。

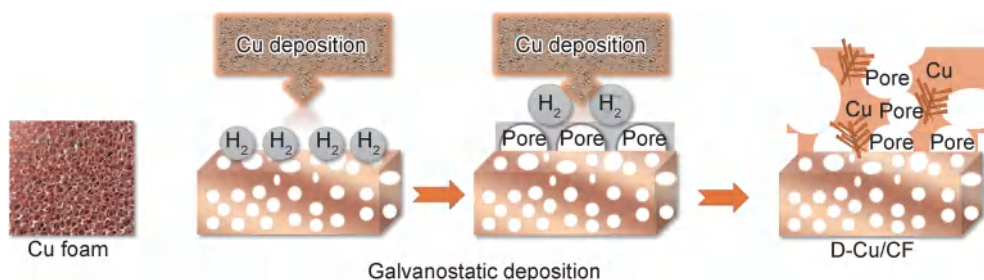


图1 枝晶铜的合成过程

Fig. 1 Synthesis of D-Cu/CF

对比电极材料的制备:将预处理好的泡沫铜进行电沉积,沉积电流和时间为0.025 A和600 s,制得的电极命名为S-D-Cu/CF;将预处理好的铜片(CS, 5 mm×5 mm)进行沉积,其参数均与D-Cu/CF的制备保持一致,将制得的电极命名为D-Cu/CS。

利用X射线粉末衍射仪(XRD)来进行物理状态表征,以Cu靶为辐射源,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。利用X射线光电子能谱仪(XPS)来分析样品表面元素组成和化学价态,X射线源激发源为Al K α 射线,所有XPS光谱均通过C1s峰(284.8 eV)进行荷电校正。采用扫描电子显微镜(SEM)来进行样品的宏观形貌和结构表征。采用透射电子显微镜(TEM)分析样品的微观结构和晶距。采用电化学工作站CHI660C对催化剂的性能进行表征。采用拉曼光谱仪来表征样品表面组层和现场检测实验过程中催化剂成分和反应物的变化,其采用的激光为780 nm,曝光时间、次数分别为10 s、6次,扫描范围为 $50\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 。

采用双光束紫外-可见分光光度计对NaNO₃-N, NO₂⁻-N和NH₃-N进行定量检测,具体操作如下:

采用靛酚蓝显色法测定NH₃的量。显色溶液A由5 g水杨酸和5 g柠檬酸钠溶解于100 mL的1 mol/L NaOH中制成;氧化溶液B由3.5 mL NaClO(活性氯10%~15%,质量分数,下同)溶解于100 mL去离子水中制成;催化剂C由0.1 g Na₂[Fe(CN)₅NO]溶解在10 mL去离子水中制成。在NO₃⁻还原性能测试结束以后,取50 μ L阴极待测液稀释至1 mL,加入1 mL A, 0.5 mL B和0.1 mL C,混合均匀后在暗处保存1 h,最后用UV-vis光谱测量在波长为659 nm处的吸光度,并由工作曲线计算氨浓度。

采用Griess法测定NO₂⁻的量。Griess试剂由0.1 g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐、1.0 g磺胺和2.94 mL H₃PO₄加入至50 mL去离子水中混合制成。在NO₃⁻还原性能测试结束以后,取50 μ L阴极待测液稀释至1 mL,然后依次加入1.0 mL Griess试剂和2 mL去离子水,混合均匀后在暗处保存10 min至显色稳定。通

过用UV-vis光谱测量在540 nm处的吸光度,由工作曲线计算其中NO₂⁻的含量。

采用紫外分光光度法测定NO₃⁻的量。在NO₃⁻还原性能测试结束以后,取100 μ L阴极待测液加去离子水稀释至5 mL。然后依次加入0.1 mL的1 mol/L HCl和0.01 mL的0.8%氨基磺酸溶液,充分摇匀,静置数分钟后,再使用UV-vis光谱测量在220 nm和275 nm处的吸光度,最终通过工作曲线换算得到NO₃⁻浓度。

在电化学NO₃⁻-N还原实验性能测试中,所使用的电解液为0.1 mol/L NaOH+100 μ g/mL NaNO₃-N(30 mL),电解前预先通Ar 30 min以除去电解液中的N₂和O₂,以Pt片作对电极,SMSE为参比电极,用质子交换膜(nafion 211)将阳极室和阴极室隔开,只允许H⁺通过。在电化学测试中,其电势换算公式为 $E(\text{vs. RHE})=E(\text{vs. SMSE})+1.407$ 。电解时保持阴极室的搅速适中,并不断通入Ar。电解装置示意图如图2。

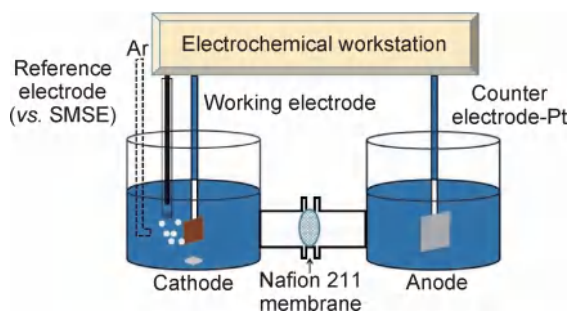


图2 电解装置示意图

Fig. 2 Diagram of electrolysis device

2 结果与分析

2.1 D-Cu/CF的表征

图3为样品的SEM照片。如图3(a)所示,通过SEM对样品形貌进行观察,发现纯的泡沫铜呈现出三

维多孔网络结构,且骨架表面光滑。而D-Cu/CF样品表现出了明显的多级孔结构,即除了泡沫铜原有的三维多孔骨架之外,还可以观察到骨架表面密集分布的枝晶结构。且枝晶铜结构呈现出高度开放的多孔性,可能是沉积时同步产生的动态氢气泡的模板作用导致的。因此,既具有泡沫铜的三维连续大孔结构,又具有精细的高度开放多孔结构的枝晶铜结构,双管齐下,赋予D-Cu/CF快速的电子转移和 NO_3^- 的传递以及产物的迁移速率。此外,采用高倍扫描电子显微镜

对骨架表面的微观结构进行观察,发现枝晶铜是大量定向纳米针状物的聚集体,表现出明显的多层次纳米尖端取向结构。这种尖端取向有利于增强电场作用,进而有利于催化性能的进一步提升。为了验证电催化过程中D-Cu/CF结构的稳定性,对经历过1 h电还原硝酸盐产氨测试后的D-Cu/CF电极进行了SEM表征,D-Cu/CF很好地保持了其多级孔结构和枝晶尖端结构(图3(b)),与样品初始形貌基本一致,充分说明了电催化过程中良好的形貌稳定性。

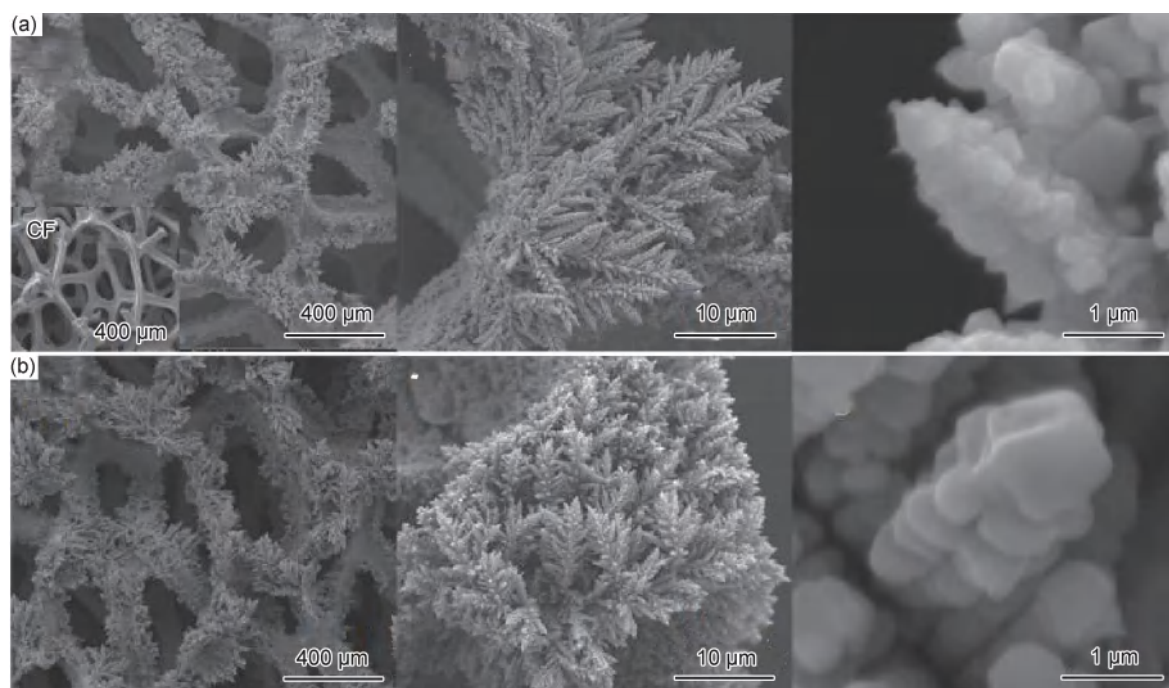


图3 样品不同倍数的SEM照片

(a)优化条件下制得的D-Cu/CF电极(插图为CF基底的SEM);(b)在0.1 mol/L NaOH+100 μg/mL NaNO_3 -N中经过1 h NO_3^- 还原后的D-Cu/CF电极

Fig. 3 SEM images of samples with different magnification

(a)pristine D-Cu/CF electrode prepared under optimized conditions(the inset SEM image is CF);

(b)D-Cu/CF after 1 h NO_3^- reduction in 0.1 mol/L NaOH+100 μg/mL NaNO_3 -N

为了解晶体结构,如图4(a)所示,D-Cu/CF的XRD谱中检测到铜的(111),(200)和(220)晶面(JCPDS#04-0836)^[27]。此外,还出现了3个较明显的衍射峰,对应于 Cu_2O (JCPDS#34-1354)的(111),(200)和(220)晶面,这可能是由于Cu气凝胶的纳米骨架结构在空气中发生缓慢氧化而生成的 Cu_2O 层。经历1 h电还原硝酸盐测试后(-0.5 V vs. RHE),铜气凝胶骨架表面的氧化物层被还原,对应的 Cu_2O 的XRD特征峰消失。且由于(111)_{Cu}和(200)_{Cu}表面有丰富的非配位Cu原子,更容易吸附 NO_3^- ,基于该结果,推测 NH_3 的高法拉第效率(Faraday efficiency, FE)来源于在Cu电沉积物中占主导地位的(111)_{Cu}和(200)_{Cu}

表面。利用TEM对电极表面的电沉积物中单个枝晶进行表征(图4(b)),发现枝晶的分支呈雪花瓣状,与扫描电子显微镜结构相对应。同时采用HRTEM测出晶格条纹间距为0.181,0.208,0.212 nm的晶面(图4(c)),分别对应Cu的(200),(111)晶面和 Cu_2O 的(200)晶面,这与XRD结果相一致。

XPS用于确定沉积样品表面存在的元素的化学价态(图5)。全谱显示含有Cu,C,O 3种元素,且所有结合能均以284.8 eV处的C1s峰值为基准(图5(a))。根据Cu LMM中位于570.2 eV的尖峰判断元素的主要价态为+1价^[28](图5(d)),在此基础上将Cu2p高分辨图中的932.6 eV峰和952.5 eV峰分别归结于

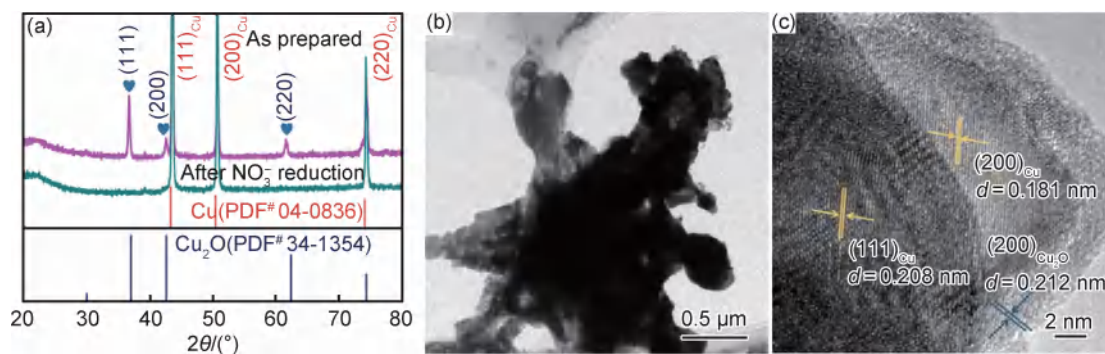


图4 D-Cu/CF 电极在 NO_3^- 还原反应前后的 XRD 谱图(a), D-Cu/CF 电极的 TEM(b) 和 HRTEM(c)

Fig. 4 XRD spectra of D-Cu/CF electrode before and after NO_3^- reduction (a), and TEM(b) and HRTEM(c) of D-Cu/CF electrode

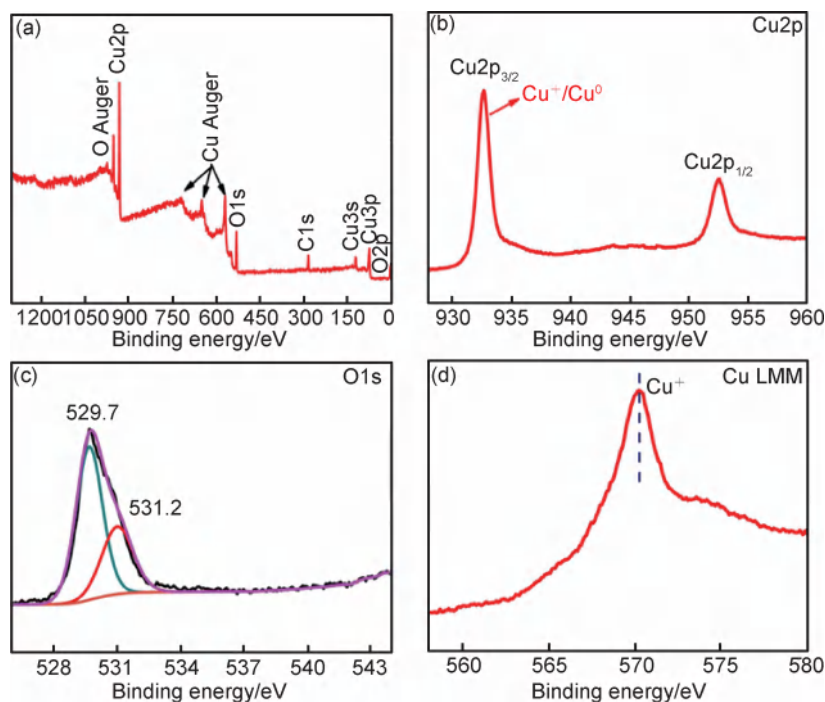


图5 D-Cu/CF 的 XPS 谱图

(a) D-Cu/CF 电极的 XPS 全谱图; (b), (c) D-Cu/CF 电极中的 Cu2p 和 O1s 谱图; (d) Cu 的 LMM 俄歇谱

Fig. 5 XPS spectra of D-Cu/CF

(a) XPS spectrum of D-Cu/CF; (b), (c) Cu2p and O1s XPS spectra of D-Cu/CF; (d) Cu LMM Auger spectrum

$\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ 轨道的结合能(图 5(b)); 强度归一化 O1s 谱在 Shirley 背景相减后进行去卷积, 拟合得到 529.7 和 531.2 eV 处 2 个高斯峰(图 5(c)), 分别对应 Cu—O 和 O—O^[29]。以上分析结果再次说明了该催化剂表层具有较高的氧化活性。

2.2 D-Cu/CF 的电化学性能

首先对 D-Cu/CF 的催化还原硝酸盐活性进行评估。图 6(a) 中的 3 条 LSV 曲线分别对应了 D-Cu/CF 电极在 0.1 mol/L NaOH, 0.1 mol/L NaOH+100 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 -N, 0.1 mol/L NaOH+100 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_3 -N 不同电解质中的电化学活性评估。在空白溶液中的主要反应为 0.1~−0.6 V 的析氢反应, 在

0.37 V 左右的 P_1 峰主要反应是 $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ ^[30]。0.1 mol/L NaOH+100 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 -N 电解质溶液的 LSV 图(图 6(b)) 在 −0.25 V 左右显示出了一个还原峰(P_3), 将其归结于 NO_2^- 向 NH_3 转变的结果。同以上结果相比较, 加入硝酸盐后出现 P_2 还原峰, 该峰对应了 NO_3^- 向 NO_2^- 转变的行为。 P_2 还原峰的起始电势大约为 0.15 V, 在 0 V 附近达到峰值。如图 6(c) 插图所示, 还原峰 P_2 和 P_3 的峰电流与扫速平方根 $\nu_{1/2}$ 线性相关($\text{P}_2: R^2=0.9943$, $\text{P}_3: R^2=0.9976$), 说明电还原硝酸盐过程受扩散控制, 故引入搅拌因素帮助传质扩散, 发现在硝酸盐电解质溶液中的电流密度得到明显提升。此外, 由于欧姆电压降的存在, 还原峰 P_2 和 P_3

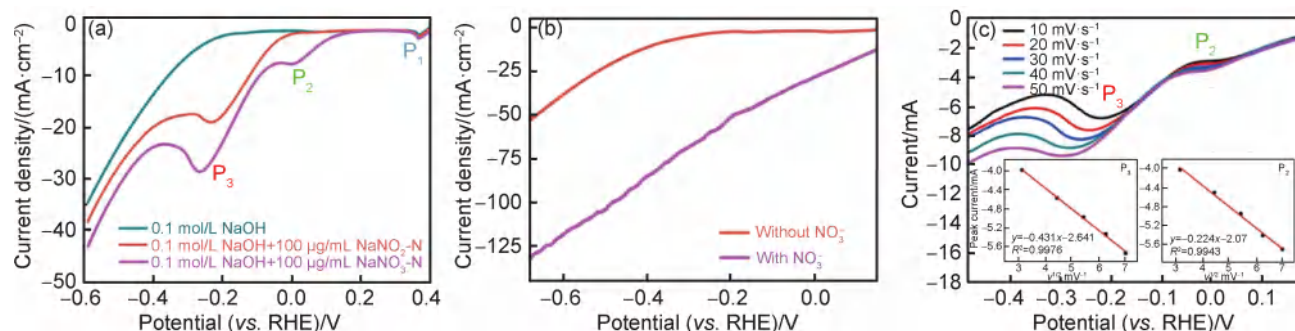


图6 D-Cu/CF电极的电化学性能

- (a) D-Cu/CF 电极在 0.1 mol/L NaOH、含有 NO_2^- 的 0.1 mol/L NaOH 和含有 NO_3^- 的 0.1 mol/L NaOH 中测试得到的 LSV 曲线(静止状态);
 (b) D-Cu/CF 电极在 0.1 mol/L NaOH 和含有 NO_3^- 的 0.1 mol/L NaOH 中测试得到的 LSV 曲线(搅拌状态); (c) D-Cu/CF 电极在不同扫速下的 LSV 曲线(静止状态), 插图分别对应还原峰 P_2 和 P_3 的峰电流与 $\nu_{1/2}$ 的拟合曲线

Fig. 6 Electrochemical performance of D-Cu/CF electrode

- (a) LSV curves of D-Cu/CF in 0.1 mol/L NaOH, 0.1 mol/L NaOH containing NO_2^- , and 0.1 mol/L NaOH containing NO_3^- (static state);
 (b) LSV curves of D-Cu/CF in 0.1 mol/L NaOH and 0.1 mol/L NaOH containing NO_3^- (stirring state); (c) LSV curves of D-Cu/CF in 0.1 mol/L NaOH and 0.1 mol/L NaOH containing NO_3^- (static state), the inset curves are the fitting curves of peak currents and $\nu_{1/2}$ of reduction peaks P_2 and P_3

处的电流密度会随着扫速的提高而逐渐变大,并且还原电势发生负移。

还探索了不同沉积时间的枝晶铜的电化学活性面积($\text{ECSA} = C_{\text{dl}}/C_s$), C_s 为理想的比电容(参考值为 $28 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[31]。以 0.25 A 恒电流沉积, 分别得到沉积时间为 0, 5, 30, 60, 90 s 的枝晶铜, 并清洗后用于 CV 测试双电层电容(C_{dl}), 由不同沉积时间枝晶铜的

CV 曲线拟合得到电化学活性面积(图 7), 发现 ECSA 随着沉积时间延长而逐渐增大, 并且在 60 s 时存在最大 ECSA 为 0.4136 cm^2 , 说明其沉积 60 s 能表现出最小的电荷转移电阻, 揭示了其更快的反应动力学(图 8)。当沉积时间进一步延长时, ECSA 不升反降, 可能是沉积物过后而脱落的结果, 同时下一步研究设想可围绕提高泡沫铜上面沉积物负载量进行设计。

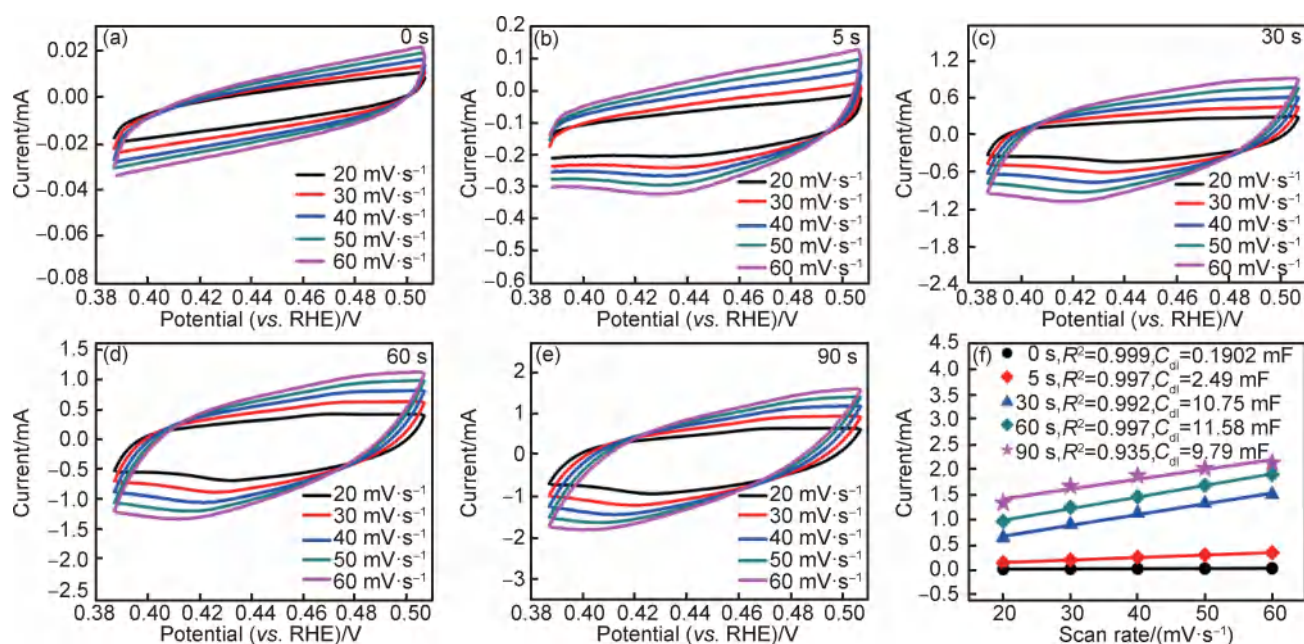


图7 不同沉积时间(0,5,30,60,90 s)下制备的样品材料在 0.1 mol/L NaOH 溶液中扫描速率为 20~60 mV/s 的

CV 曲线(a)~(e)和各材料在 0.447 V(vs. RHE)双电层电流差值与扫描速率的关系(f)

Fig. 7 CV curves of samples prepared at different deposition times (0, 5, 30, 60, 90 s) in 0.1 mol/L NaOH with scanning rate of 20~60 mV s^{-1} (a)-(e) and their relationship between the electric double layer current difference and the scanning rate of 0.447 V (vs. RHE) (f)

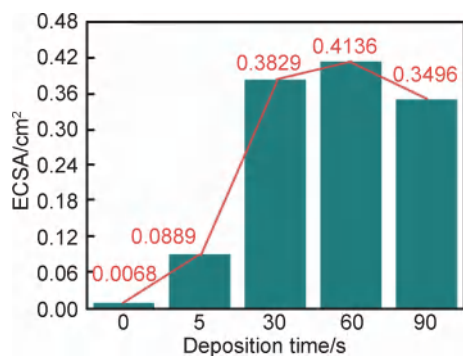


图8 不同沉积时间(0,5,30,60,90 s)下制备的样品材料的 ECSA

Fig. 8 ECSA of samples prepared at different deposition times (0,5,30,60,90 s)

在不同电位下的氨产率和法拉第效率,如图9(a)

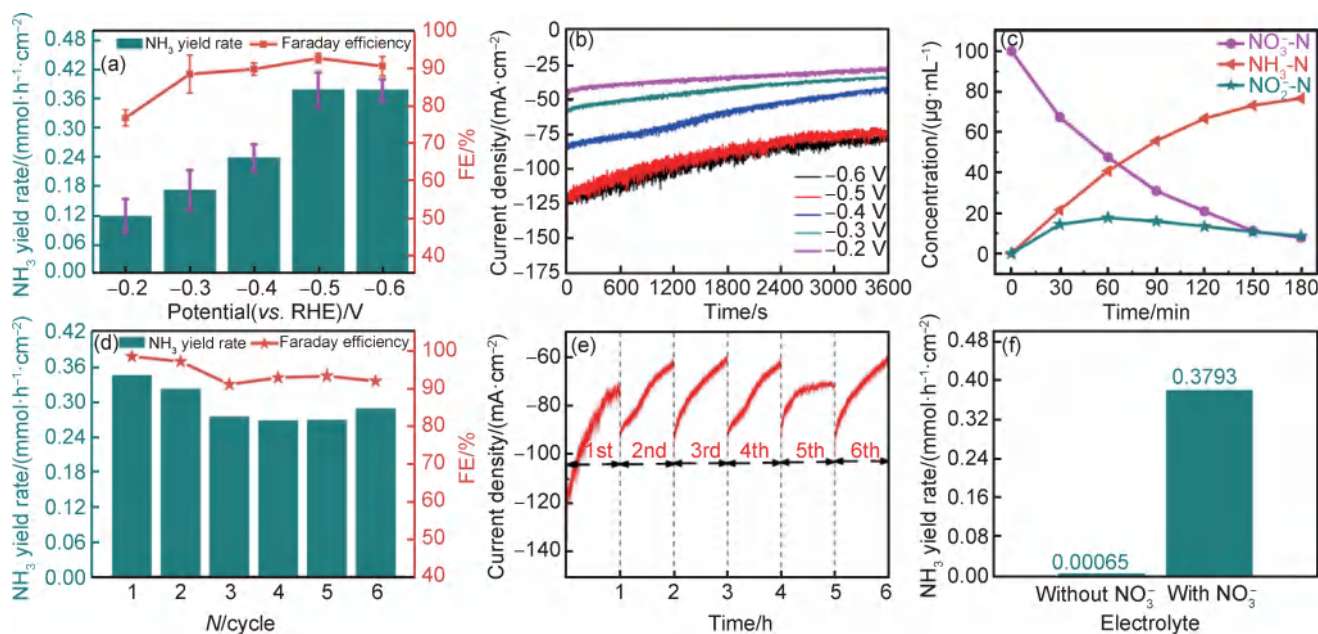
图9 不同电势下(−0.2~−0.6 V, *vs.* RHE)的产氨速率和法拉第效率(a),不同电解电势对应的*i-t*曲线(b),在−0.5 V(*vs.* RHE)时, NO₃[−]-N, NO₂[−]-N, NH₄⁺-N浓度随时间变化的关系(c), D-Cu/CF 电极在−0.5 V(*vs.* RHE)下的循环测试图(d), (e)及 D-Cu/CF 电极在含/不含 NO₃[−]的 0.1 mol/L NaOH 中的产氨速率(f)

Fig. 9 Ammonia production rate and FE under different potentials(−0.2~−0.6 V, *vs.* RHE) (a), *i-t* curves corresponding to different electrolytic potentials(b), relationship between the concentration of NO₃[−]-N, NO₂[−]-N, and NH₄⁺-N and time at −0.5 V (*vs.* RHE)(c), cyclic test diagram of D-Cu/CF electrode at −0.5 V(*vs.* RHE)(d), (e), and ammonia production rate of D-Cu/CF in 0.1 mol/L NaOH with or without NO₃[−] (f)

在商业化使用之前,必须解决的重要的问题之一是电催化剂的稳定性。在研究过程中 D-Cu/CF 在 NO₃[−] 还原时展现出了良好的耐久性,在连续 6 次的 1 h 循环过程中,仅在前 3 次表现出一定的氨产率和法拉第效率的衰减,随后氨产率和法拉第效率基本保持稳定,且法拉第效率全程保持在 90% 以上(图 9(d), (e))。为了进一步确认了 NH₃ 中 N 的来源,在空白溶液(0.1 mol/L NaOH)进行相同条件的电还原过程,结果发现其产生的氨可忽略,充分说明电催化剂本身或

所示,随着电位越来越负,氨产率和法拉第效率都有所提升,在最佳电位 −0.5 V(*vs.* RHE)下,氨产率高达 0.379 mmol·h^{−1}·cm^{−2},法拉第效率达 92.8%,在 −0.6 V(*vs.* RHE)下硝酸盐和氨法拉第效率降低,这是由于竞争性 HER 反应的发生,继而确定了在 −0.5 V(*vs.* RHE)电位下进行后续研究。各电势下的 *i-t* 曲线图也表明了随着电势的负移,电流密度逐渐增大(图 9(b))。此外,计时电流法检测到的亚硝酸盐浓度也能充分说明在低浓度亚硝酸盐堆积量极低,且随着反应的进行可以认为基本转化成为了硝酸盐。并且随着反应的进行,NO₃[−]-N 的浓度不断降低,在 3 h 内完成了 92% 的转化(图 9(c))。

外部环境可能产生的干扰可忽略不计,由此可以确认产生的氨来源于 NaNO₃(图 9(f))。

为了进一步验证 D-Cu/CF 在处理实际复杂环境废水中的抗干扰能力,分别采用湖南长沙的湘江水和自来水,以及人工配制的含 CO₃^{2−} 和 Cl[−] 的水溶液(CO₃^{2−} 和 Cl[−] 浓度均为 100 μg/mL),代替去离子水配置得到 100 μg/mL 的 NaNO₃-N 溶液(图 10)。如图 10(a) 所示,该催化剂在 100 μg/mL NaNO₃-N 的湘江水中,FE 为 82.5%,产氨速率为 0.317 mmol·h^{−1}·cm^{−2};在

100 $\mu\text{g/mL}$ $\text{NaNO}_3\text{-N}$ 的自来水中, FE 为 92.5%, 产氨速率为 0.344 $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$; 在 100 $\mu\text{g/mL}$ $\text{NaNO}_3\text{-N}$ 的自配含 CO_3^{2-} 和 Cl^- 的溶液中, FE 为 89.6%, 产氨速率为 0.340 $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。其中, D-Cu/CF 在湘江水中的电催化性能相对较低, 可能是由于江水含有阳离子 (Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等) 或其他杂质, 并且能够在电化学反应中占据催化剂表面的活性位点。

通过原位拉曼测试研究电化学反应过程中催化剂和反应物的动态变化(图 10(b))。通过观察发现在 635 cm^{-1} 存在的 A 峰, 其归属于 Cu_2O [32]。随着电位的降低, A 峰逐渐减弱至消失, 说明电还原测试过程中

Cu_2O 确实会被还原, 这与前述电还原测试后 D-Cu/CF 电极的 XRD 图谱结果一致。1046 cm^{-1} 处的 B 峰归属于游离态 NO_3^- 的对称伸缩振动。当电势继续负移至 0.2 V 时, 1067 cm^{-1} 出现了新峰(C 峰), 研究人员认为该峰归属于硝酸盐 [33], 并且可能与 Cu 之间存在相互作用 [34]。随着还原电势不断降低至 0.1 V, 硝酸盐的谱峰(B 峰)强度明显降低, 说明电极附近的硝酸盐因发生电还原而被部分消耗, 进而导致其在电极附近的浓度明显下降。该电势与 LSV 中硝酸盐的起始还原电势接近(图 6(a), 约 0.15 V)。1310 cm^{-1} 处的 D 峰在 0 V 时开始出现, 是属于 HNH 的变形振动峰 [33]。

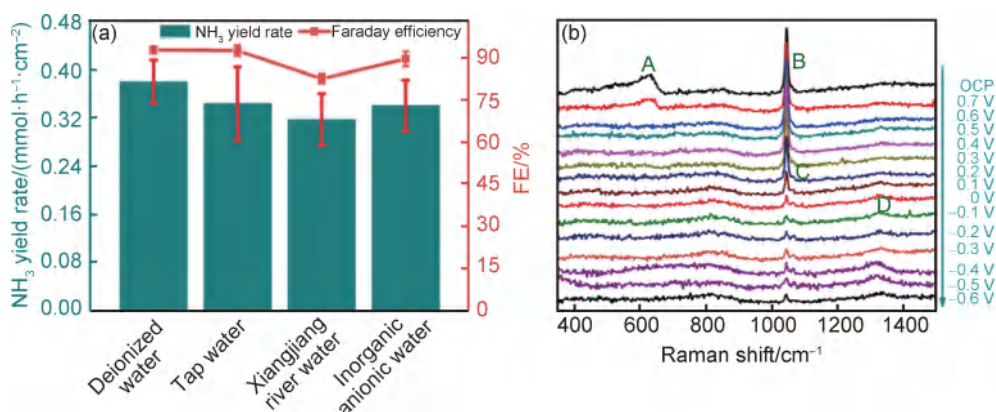


图 10 D-Cu/CF 电极在不同水体中的产氨速率和法拉第效率(a), D-Cu/CF 电极在 0.1 mol/L NaOH+NaNO₃ 溶液中不同工作电势下的原位拉曼光谱图(b)

Fig. 10 Ammonia production rate and FE of D-Cu/CF electrode in different waters(a), and *in-situ* Raman spectra of D-Cu/CF electrode at different working potentials in 0.1 mol/L NaOH+NaNO₃ (b)

在其他测试条件不变的基础上, 将泡沫铜电极(CF)、铜片电极(CS)、电沉积枝晶铜后的铜片电极(D-Cu/CS)和泡沫铜在小电流(0.025 A)沉积后的电极(S-D-Cu/CF)作为对比样品, 进一步说明 D-Cu/CF 电极的优异催化性能, 如图 11 所示。通过比较 5 种样品的 LSV 图(图 11(a)), 可以发现 CF 和 CS 的电流密度很低, S-D-Cu/CF 以及 D-Cu/CS 的电流密度会比 CF 和 CS 的高, 相比之下 D-Cu/CF 上的催化峰电流则最高, 充分反映了其优异的催化活性。同时通过对比 5 种电极的 C_{dl} (CV 区间为 0.387~0.507 V, vs. RHE), 可知 D-Cu/CF 电极的 C_{dl} 最大(图 11(b)), 即对应的催化活性最高。其他 4 种电极在 -0.5 V 的工作电势下展现出的低氨产率及法拉第效率同样论证出 D-Cu/CF 电极在 NO_3^- 还原方面具有出色的性能(图 11(c))。最后, 采用 $R(Q(RW))$ 作为等效电路进行曲线拟合得到了上述 5 种催化材料在 0.07 V (vs. RHE) 电势下的电化学阻抗图谱(图 11(d))。法拉第过程的阻抗在高频区出现传荷过程控制的特征阻抗半圆, 在低频区出现扩散控制的特征直线 [35]。同时以

R_{ct} 作为评估催化剂性能的参数, 由表 1 可以看出 D-Cu/CF 电极的 R_{ct} 最小, 说明该材料上硝酸盐还原的电极反应速率最高, 故该材料的电催化活性最高。

3 结论

(1) 采用氢气泡动态模板(DHBT)电沉积方法成功合成了三维多孔枝晶铜/泡沫铜(D-Cu/CF)电极, 可直接用于电还原硝酸盐产氨。通过对 D-Cu/CF 的微观形貌结构进行系统表征, 揭示了 D-Cu/CF 电极的多级孔结构特征。

(2) 优化 D-Cu/CF 电极制备条件, 在碱性电解质溶液里 (0.1 mol/L NaOH+100 $\mu\text{g/mL}$ $\text{NaNO}_3\text{-N}$), D-Cu/CF 电极表现出高达 0.379 $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的产氨速率和 92.8% 的法拉第效率, 且在 6 次循环电还原测试中保持稳定, 3 h 内 NO_3^- 的降解率高达 92%。

(3) 在真实的环境水质中进行模拟研究, 发现 D-Cu/CF 电极依然可以保持很好的电还原综合性能, 显示出其在还原 NO_3^- 方面具有较大的前景。

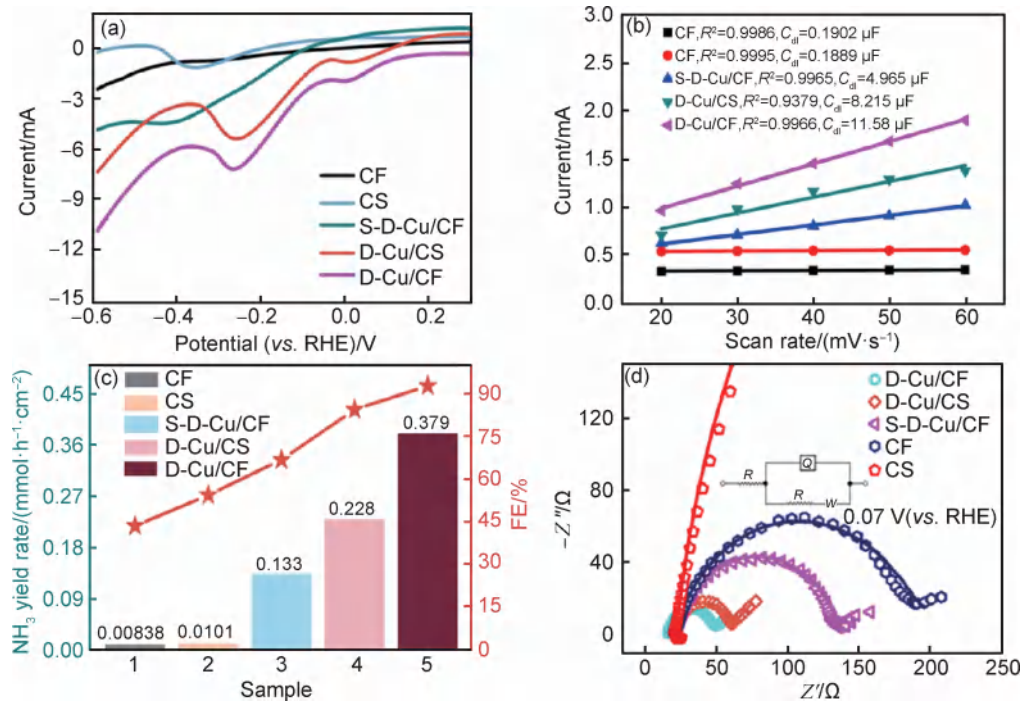


图 11 CF,CS,S-D-Cu/CF,D-Cu/CS,D-Cu/CF 的 LSV 曲线(a),0.447 V (vs. RHE)时充电电流差值与不同扫描速率的关系图(图中的斜率是 C_{dl} 的 2 倍)(b),在 -0.5 V (vs. RHE) 电势下的产氨速率和法拉第效率(c)及在 0.07 V (vs. RHE) 下的 EIS 谱图,插图为拟合的等效电路(d)

Fig. 11 LSV curves(a), relationship between charging current difference and different scanning rates at 0.447 V (vs. RHE), the slope in the graph is twice that of C_{dl} (b), ammonia production rate and FE at -0.5 V (vs. RHE) (c), and EIS spectra at 0.07 V (vs. RHE), the inset image is the fitted equivalent circuits (d) of CF, CS, S-D-Cu/CF, D-Cu/CS, and D-Cu/CF

表 1 对应等效电路图中的 R_s 和 R_{ct} 值

Table 1 Corresponding to R_s and R_{ct} values in equivalent circuit diagram

Electrode	R_s / Ω	R_{ct} / Ω
CS	22.0	1164.0
CF	20.7	171.7
S-D-Cu/CF	21.5	113.3
D-Cu/CS	21.2	37.3
D-Cu/CF	16.3	31.4

参考文献

[1] CHANG F, GAO W, GUO J, et al. Emerging materials and methods toward ammonia-based energy storage and conversion [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2005721.

[2] GU Z, ZHANG Y, WEI X, et al. Intermediates regulation *via* electron-deficient Cu sites for selective nitrate-to-ammonia electro-reduction[J]. *Advanced Materials*, 2023,35: 2303107.

[3] CHAI W S, BAO Y, JIN P, et al. A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 147: 111254.

[4] WENG G, LEI S, WANG R, et al. A high-efficiency electro-chemical proton-conducting membrane reactor for ammonia production at intermediate temperatures[J]. *Joule*, 2023,7: 1333-1346.

[5] 王宇晶, 刘曼, 司建廷, 等. 高选择性二元金属材料电化学还原 CO₂ 的研究进展[J]. *材料工程*, 2023, 51(4): 1-14.

WANG Y J, LIU M, SI J T, et al. Progress in electrochemical reduction of CO₂ by bimetallic materials with high selectivity [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(4): 1-14.

[6] WANG M, KHAN M A, MOHSIN I, et al. Can sustainable ammonia synthesis pathways compete with fossil-fuel based Haber-Bosch processes? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14: 2535-2548.

[7] HUANG Z, RAFIQ M, WOLDU A R, et al. Recent progress in electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 478: 214981.

[8] WANG H, DAOUTIDIS P, ZHANG Q. Harnessing the wind power of the ocean with green offshore ammonia[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9: 14605-14617.

[9] 武延泽, 王敏, 李锦丽, 等. 纳米材料改善硝酸熔盐传蓄热性能的研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(1): 10-18.

WU Y Z, WANG M, LI J L, et al. Research progress in improving heat transfer and heat storage performance of molten nitrate by nanomaterials [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48 (1): 10-18.

[10] KADAM R S, YADAV G D. Life cycle analysis of ammonia and methane production using green hydrogen and carbon dioxide [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 449: 141620.

[11] FEI C, ILKER T, JAN WILLEM D R, et al. Potassium hydride-intercalated graphite as an efficient heterogeneous catalyst for ammonia synthesis[J]. *Nature Catalysis*, 2022,5: 222-230.

[12] LIU F, CHEN C, JIANG X, et al. High-index surface structure engineering of Au-Pd concave triple-octahedrons for boosting

- electrocatalytic nitrate reduction to ammonia[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11, 5: 1631-1637.
- [13] LI M L, PAN J B, ZHOU Q L. Enantioselective synthesis of amino acids from ammonia[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 571-577.
- [14] LIM J, CHEN Y, CULLEN D A, et al. PdCu electrocatalysts for selective nitrate and nitrite reduction to nitrogen[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 13(1): 87-98.
- [15] 周怡璇, 马丹丹, 石建稳. 铜离子价态对铜基催化剂光/电催化CO₂还原性能影响的研究进展[J]. *材料工程*, 2023, 51(4): 15-28.
- ZHOU Y X, MA D D, SHI J W. Research progress in effect of valence state of copper ion on photocatalytic/electrocatalytic CO₂ reduction performance of copper-based catalysts[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(4): 15-28.
- [16] DAI T, WANG Z, LANG X, et al. "Sabatier principle" of d electron number for describing the nitrogen reduction reaction performance of single-atom alloy catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 16900-16907.
- [17] WANG F, SHANG S, SUN Z, et al. P-block antimony-copper single-atom alloys for selective nitrite electroreduction to ammonia[J]. *ACS Nano*, 2024, 18: 13141-13149.
- [18] JI L P, FENG Y, CHENG C Q, et al. Epitaxial growth of high-energy copper facets for promoting hydrogen evolution reaction[J]. *Small*, 2022, 18: 2107481.
- [19] SHIH Y J, WU Z L, HUANG Y H, et al. Electrochemical nitrate reduction as affected by the crystal morphology and facet of copper nanoparticles supported on nickel foam electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 383: 123157.
- [20] CHONG J, SUNG C, NAM K S, et al. Highly conductive tissue-like hydrogel interface through template-directed assembly[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 2206.
- [21] XIAO Z, HAN J, HE H, et al. A template oriented one-dimensional Schiff-base polymer: towards flexible nitrogen-enriched carbonaceous electrodes with ultrahigh electrochemical capacity[J]. *Nanoscale*, 2021, 13: 19210-19217.
- [22] YIN S, HAO Y, HE X, et al. Sodium sulfate template-directed methodology of rolling up a two-dimensional graphene nanosheet into a one-dimensional nanoscroll and its anode performance in a lithium-ion battery[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4: 14640-14648.
- [23] FATHOLLAHI A, SHAHRABI T, DARBAND G B. Modulation of active surface sites on Ni-Fe-S by the dynamic hydrogen bubble template method for energy-saving hydrogen production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12: 9038-9054.
- [24] 陈欣, 陈述, 黄炜, 等. 氢气泡动态模板电沉积和电势脉冲氧化还原法制备多孔铋膜[J]. *材料工程*, 2008(10): 243-246.
- CHEN X, CHEN S, HUANG W, et al. Fabrication of porous bismuth films by electrodeposition with hydrogen bubble dynamic templates and redox potential pulses[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008(10): 243-246.
- [25] DUTTA A, RAHAMAN M, LUEDI N C, et al. Morphology matters: tuning the product distribution of CO₂ electroreduction on oxide-derived Cu foam catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6: 3804-3814.
- [26] LI C, MOU S, ZHU X, et al. Dendritic Cu: a high-efficiency electrocatalyst for N₂ fixation to NH₃ under ambient conditions[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55: 14474-14477.
- [27] 陶菲菲, 徐正. 枝状晶体铜的电化学制备[J]. *材料工程*, 2008(10): 150-153.
- TAO F F, XU Z. Electrochemical fabrication of dendrite-like copper crystals[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008(10): 150-153.
- [28] GUO X, YI W, QU F, et al. New insights into mechanisms on electrochemical N₂ reduction reaction driven by efficient zero-valence Cu nanoparticles[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 448: 227417.
- [29] 王振威, 杨晓闪, 郑亚云, 等. CuO/Cu₂S₃八面体核壳结构的合成及其电化学性能[J]. *材料工程*, 2020, 48(6): 98-105.
- WANG Z W, YANG X S, ZHENG Y Y, et al. Synthesis and electrochemical performance of CuO/Cu₂S₃ octahedral core-shell structure[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(6): 98-105.
- [30] KUNZE J, MAURICE V, KLEIN L H, et al. *In situ* STM study of the anodic oxidation of Cu(001) in 0.1 M NaOH[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 554/555: 113-125.
- [31] WEI C, SUN S, MANDLER D, et al. Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48: 2518-2534.
- [32] DENG Y, HANDOKO A D, DU Y, et al. *In situ* Raman spectroscopy of copper and copper oxide surfaces during electrochemical oxygen evolution reaction: identification of Cu^{III} oxides as catalytically active species[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6: 2473-2481.
- [33] BUTCHER D P, GEWIRTH A A. Nitrate reduction pathways on Cu single crystal surfaces: effect of oxide and Cl⁻[J]. *Nano Energy*, 2016, 29: 457-465.
- [34] LIU C, SONG Q, CHEN J, et al. Electromagnetic and chemical enhancements of surface-enhanced Raman scattering spectra from Cu₂O hexagonal nanoplates[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6: 1900534.
- [35] MUMTARIN Z, RAHMAN M M, MARWANI H M, et al. Electro-kinetics of conversion of NO₃⁻ into NO₂⁻ and sensing of nitrate ions *via* reduction reactions at copper immobilized platinum surface in the neutral medium[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 346: 135994.

基金项目:教育部产学合作协同育人基金项目(2308302841072794)

收稿日期:2024-06-12;修订日期:2024-07-08

通讯作者:张恩薇(1991—),女,实验员,硕士,研究方向为多孔复合材料,联系地址:湖南省长沙市岳麓区麓山路36号湖南师范大学(410081),E-mail: zhangenwei123@163.com;陈琳(1998—),女,工程师,硕士,研究方向为纳米电化学,联系地址:湖南省长沙市岳麓区麓山路36号湖南师范大学化学化工学院(410081),E-mail: 1801984577@qq.com;黄炜(1978—),男,副教授,博士,研究方向为纳米电化学、新型吸附材料,联系地址:湖南省长沙市岳麓区麓山路36号湖南师范大学化学化工学院(410081),E-mail: huangwei@hunnu.edu.cn

(本文责编:齐 新)

引用格式:李汶金,孙福,娄程广,等. Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 共晶陶瓷的闪烧制备[J]. 材料工程,2025,53(5):189-196.

LI Wenjin, SUN Fu, LOU Chengguang, et al. Preparation of Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 eutectic ceramics by flash sintering[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 189-196.

Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 共晶陶瓷的 闪烧制备

Preparation of Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 eutectic
ceramics by flash sintering

李汶金, 孙 福, 娄程广, 张 帅, 苏兴华*
(长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710061)
LI Wenjin, SUN Fu, LOU Chengguang,
ZHANG Shuai, SU Xinghua*
(School of Materials Science and Engineering,
Chang'an University, Xi'an 710061, China)

摘要: Al_2O_3 基共晶陶瓷具有卓越的高温力学性能,在极端环境领域具有较大的应用前景,探索能耗低且工艺简单的制备方法对其工业化应用具有重要意义。采用闪烧技术成功制备 Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 共晶陶瓷,研究电场强度、限制电流和闪烧时间对闪烧行为、物相和共晶组织形貌的影响。结果表明:随着电场强度的增加,闪烧温度降低。在 600, 700, 800, 900 V/cm 的电场强度下, Al_2O_3 - Gd_2O_3 - ZrO_2 混合粉体的闪烧温度分别为 994, 958, 943, 911 $^{\circ}\text{C}$ 。在 900 V/cm 的电场强度、911 $^{\circ}\text{C}$ 闪烧温度下,获得 Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 共晶陶瓷。随着限制电流和闪烧时间的增加,不规则的共晶结构向规则共晶结构转变,且组织细化。电场强度对共晶组织形貌没有明显影响。焦耳热效应对共晶组织的形成起着重要作用,但仅靠焦耳热效应难以完全解释闪烧过程中共晶组织的形成。

关键词: 共晶陶瓷; 闪烧; 显微组织; 电场强度; 限制电流

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000292

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0189-08

Abstract: Al_2O_3 -based eutectic ceramics have excellent high-temperature mechanical properties, showing great application prospects in the field of extreme environments. Therefore, it is of great significance to explore the preparation method with low energy consumption and simple process for its industrial application. The Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 eutectic ceramics are successfully prepared by flash sintering technique. The effects of electric field strength, current limit and flash sintering time on flash sintering behavior, phase and microstructure morphology are studied. The results show that the flash sintering temperature decreases with the increase of electric field strength. Under the electric field strength of 600, 700, 800, 900 V/cm, the flash temperature of Al_2O_3 - Gd_2O_3 - ZrO_2 mixed powder is 994, 958, 943, 911 $^{\circ}\text{C}$, respectively. Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 eutectic ceramics are obtained at an electric field strength of 900 V/cm and a flash temperature of 911 $^{\circ}\text{C}$. With the increase of current limit and flash sintering time, the irregular eutectic structure transforms into a regular eutectic structure, and the eutectic structure becomes finer. The electric field strength has no significant effect on the morphology of the eutectic structure. The Joule heating effect plays an important role in the formation of eutectic structure. However, it is difficult to fully explain the formation of eutectic structure in the flash sintering process only by the Joule heating effect.

Key words: eutectic ceramic; flash sintering; microstructure; electric field strength; current limit

高温结构陶瓷是航空航天、国防以及核能等尖端领域不可或缺的关键材料,发展新型高温结构陶瓷一直是国内外的一个研究热点。近年来,由于具有卓越

的高温力学性能和良好的韧性, Al_2O_3 基共晶陶瓷在国际上引起了广泛的关注^[1-2]。 Al_2O_3 基共晶陶瓷的基体与第二相从熔体中同时共生复合,相界取代了多晶陶

瓷中大量存在的晶界,完全消除了多晶陶瓷晶粒之间存在的玻璃相和孔隙,不仅提高界面结合强度,也显著改善陶瓷的韧性^[3]。 Al_2O_3 基共晶陶瓷还具有天然的抗氧化和抗腐蚀能力,因而不需要设计防护涂层,特别适合制造长寿命的高温构件。 Al_2O_3 基共晶陶瓷早期是通过传统凝固方法制备^[3-4],后来又发展了激光区熔法、电子束区熔法、激光悬浮区熔法等方法^[5-8]。然而,这些方法在制备大尺寸复杂形状共晶陶瓷构件方面存在困难,例如制备温度高、生产周期长、工艺设备复杂、成分偏析等,因此严重制约高性能共晶陶瓷的发展和工程化应用。如果能够通过传统的粉体烧结方法制备出高性能的 Al_2O_3 基共晶陶瓷,则有可能突破现有制备方法的局限和不足,促进 Al_2O_3 基共晶陶瓷的发展和应用。

采用传统烧结方法制备 Al_2O_3 基共晶陶瓷始于20世纪末,目前为止已有多种烧结技术被用于制备此类陶瓷。研究者采用放电等离子烧结技术成功制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[9-10], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[11], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ ^[12]等共晶陶瓷;采用热压烧结技术制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3\text{-ZrO}_2$ ^[13], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[14], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ ^[15]等共晶陶瓷。然而,上述烧结方法首先需要将初始原料通过高温熔化凝固技术获得共晶陶瓷粉体,然后再通过昂贵的设备来烧结制备出块体共晶陶瓷,能耗巨大且工艺复杂,不利于工业化生产。闪烧是近年来备受研究者关注的一种新型烧结技术,其可实现陶瓷材料的低温快速烧结致密化^[16-19]。此外,闪烧还可实现固相反应和致密化的同时进行^[20-21],有利于降低生产成本。基于闪烧技术的特点和优势,以常规的陶瓷粉体为原料,通过闪烧技术制备 Al_2O_3 基共晶陶瓷,有望突破传统烧结工艺的技术瓶颈。然而,目前关于闪烧制备 Al_2O_3 基共晶陶瓷的研究报道较少^[22-23]。本工作通过闪烧技术成功制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3\text{-ZrO}_2$ 共晶陶瓷,研究电场强度、限制电流和闪烧时间对闪烧行为、物相和微观组织形貌的影响,并讨论共晶陶瓷的闪烧制备机理,以为高性能 Al_2O_3 基共晶陶瓷的制备提供一种新的技术途径。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

原材料为采用聚丙烯酰胺凝胶法^[24]制备的 Al_2O_3 、 Gd_2O_3 和 ZrO_2 纳米粉体,将粉体按照摩尔比58:19:23的共晶组成配料,然后将混合粉体以乙醇为研磨介质混合5 h,经过80℃干燥后,在200 MPa的压力下进行180 s单轴压力成型,压制成长度为

20 mm、宽度为3 mm、厚度约为1 mm的“狗骨头”状素坯。

1.2 闪烧制备

闪烧实验装置如图1所示。将素坯通过铂丝和直流电源(HPS0614,杭州蓝仪电子有限公司)相连接,施加600~900 V/cm电场,然后置入管式炉中,通过泰克数字万用表(DMM 4040)测量样品的电压和电流,管式炉升温,升温速率为10℃/min,当温度达到一定值时,通过样品的电流急剧增大至限定值(限制电流为50~120 mA),表明闪烧发生。此时电源的控制模式由电压控制转变为电流控制,样品继续在恒定电流下保持0~360 s后,关闭电源和烧结炉,随炉自然冷却至室温。

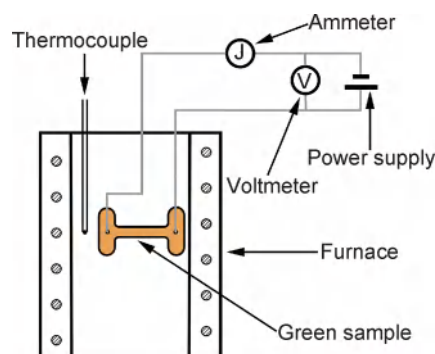


图1 闪烧实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of flash sintering setup

1.3 测试与表征

利用D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)测试样品物相组成;采用S-4800型场发射电子扫描显微镜的背散射电子成像技术(BSE-SEM)表征样品微观组织形貌。

2 结果与分析

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3\text{-ZrO}_2$ 共晶陶瓷的反应闪烧研究

图2为素坯的XRD谱图。可以看出,衍射峰分别对应于 Al_2O_3 (JCPDS No. 74-1081), Gd_2O_3 (JCPDS No. 86-2477)和 ZrO_2 (JCPDS No. 86-1450),表明素坯的物相由 Al_2O_3 、 Gd_2O_3 和 ZrO_2 组成。

图3为电流密度和功率密度随炉温的变化曲线。图3(a)为样品在600~900 V/cm的电场强度作用下电流密度随炉温的变化曲线。可以看出,当炉温升高至某一数值时,电流密度急剧上升至设定的极限值3.33 A/cm²(对应于限制电流100 mA),表明闪烧发生^[25]。在600,700,800 V/cm和900 V/cm的电场强度下,样品分别在994,958,943℃和911℃处发生闪烧,说明闪

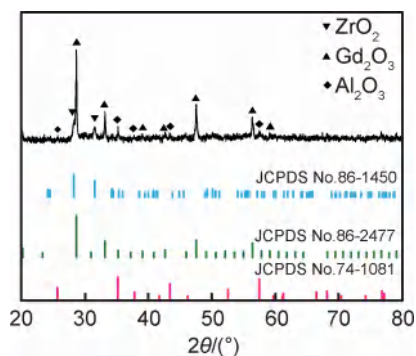


图 2 素坯的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of green compact

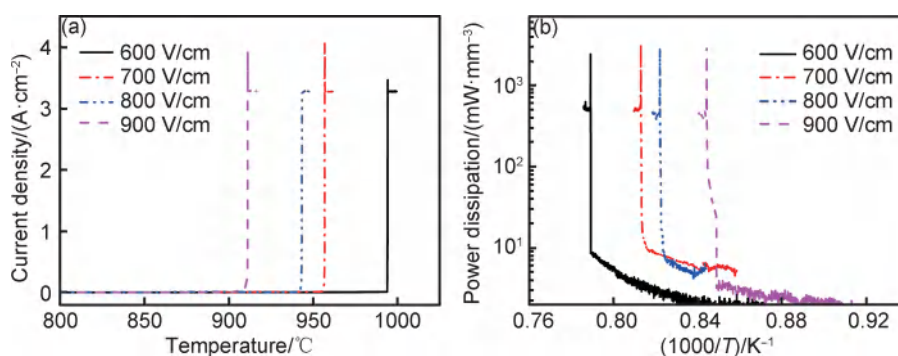


图 3 电流密度(a)和功率耗散(b)随炉温的变化曲线

Fig. 3 Current density(a) and power dissipation(b) as a function of furnace temperature

图 4 为 600~900 V/cm 电场强度下闪烧所得样品的 XRD 谱图。可以看出,所有样品均显示相同的衍射图谱,表明不同电场强度作用下闪烧所得样品具有相同的物相组成。此外,衍射峰分别对应于 Al₂O₃ (JCPDS No. 74-1081), GdAlO₃ (JCPDS No. 46-0395) 和 ZrO₂ (JCPDS No. 86-1450), 表明闪烧后样品的物相由 Al₂O₃, GdAlO₃ 和 ZrO₂ 组成。从 XRD 结果(图 2 和图 4)可以看出,闪烧过程中 Al₂O₃ 和 Gd₂O₃ 发生反应生成 GdAlO₃。采用传统的固相反应方法, Al₂O₃ 和 Gd₂O₃ 反应生成 GdAlO₃ 需要在 1500 °C 保温 2 h^[13], 而

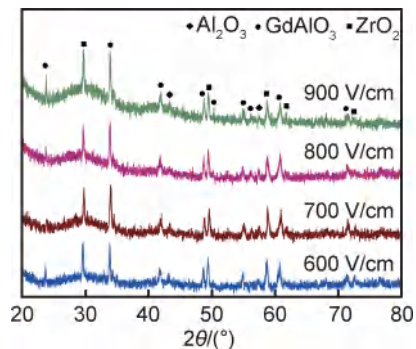


图 4 不同电场强度下闪烧所得样品 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of flash-sintered samples under different electric field strengths

烧温度随着电场强度的增加而降低,这与已报道的研究结果相一致^[26-27]。图 3(b) 为功率耗散随炉温的变化曲线。可以看出,功率耗散先是随着炉温的升高呈线性增加趋势,当炉温升高至某一数值时,功率耗散发生非线性增加,表明此时闪烧发生^[28-29]。从图 3(b) 还可以看出,在不同的电场强度(600~900 V/cm)作用下,样品发生闪烧时的功率耗散处于一个较窄的范围(3~10 mW/mm³),这一现象说明焦耳热在引发闪烧过程中起着重要的作用^[30],只有当功率耗散达到一定阈值时,样品才会发生闪烧行为。

在本工作中, Al₂O₃ 和 Gd₂O₃ 在相对低的炉温(911~994 °C)下闪烧 30 s 即可反应生成 GdAlO₃, 充分说明闪烧能够极大促进物质传质过程,从而实现低温快速反应。

图 5 为 600~900 V/cm 电场强度、100 mA 限制电流条件下闪烧 30 s 所得样品的微观组织形貌。可以看出,所有样品都呈现出典型的共晶晶团结构,即由不同尺寸的晶团构成的多相组织。在每个晶团内部, Al₂O₃ 相、GdAlO₃ 相和 ZrO₂ 相交错分布,界面紧密相连,构成致密的三维共晶网络结构,其中黑色区域为 Al₂O₃ 相,白色区域为 GdAlO₃, 灰色区域为 ZrO₂ 相^[5,23]。各相的形状不规则,是典型的不规则共晶结构。此外,样品中显微组织分布不均匀, Al₂O₃ 相和 GdAlO₃ 相存在偏聚现象,这可能是原始复合粉体团聚所造成的。从图 5 还可以看出,随着电场强度的增加,样品的共晶组织形貌没有发生显著的变化,表明闪烧过程中电场强度对共晶组织的形貌无明显影响。

闪烧样品纵断面的微观组织,如图 6 所示。从图 6 (a) 可以看出,闪烧样品内局部位置出现孔洞,这可能是由于电流局域化造成的。闪烧过程中,电流的局域化使得样品中部分区域的温度远高于熔点,从而产生

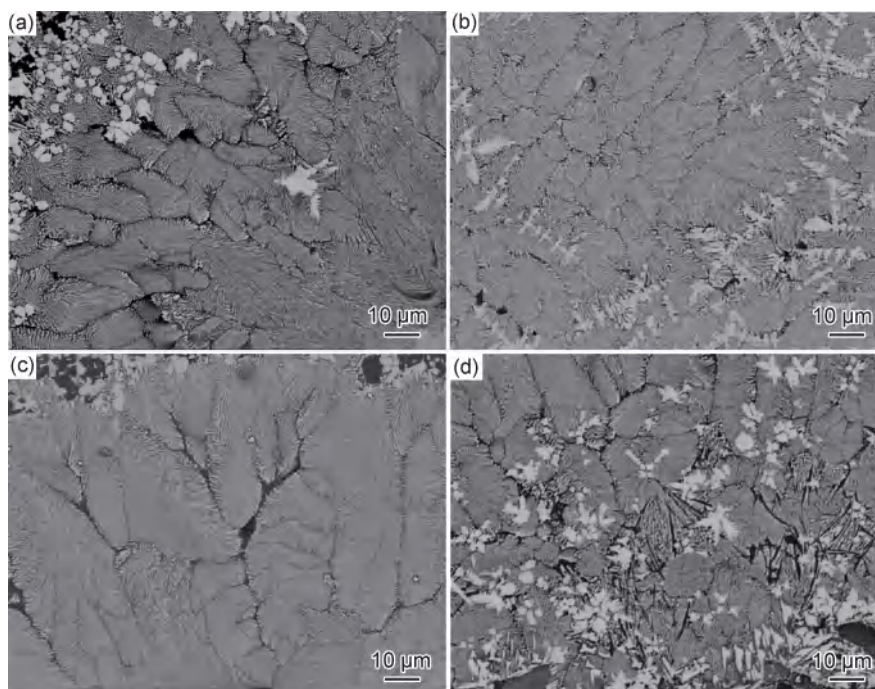


图5 不同电场强度下闪烧所得样品背散射电子像

(a)600 V/cm;(b)700 V/cm;(c)800 V/cm;(d)900 V/cm

Fig. 5 BSE-SEM images of flash-sintered samples under different electric field strengths

(a)600 V/cm;(b)700 V/cm;(c)800 V/cm;(d)900 V/cm

液相,随着液相的重新结晶,样品中产生孔洞^[31-32]。此外,闪烧样品纵断面仍然展示出共晶组织结构,但是组织形貌和样品表面的形貌有所差别,如图6(b)所示。可知,在一些晶团内部,白色的 GdAlO_3 相以棒状或纤维状的形态均匀地分布在灰色的 ZrO_2 相中。

Mishra 等^[31]研究发现,由于闪烧时间极短,闪烧过程中样品的温度分布不均匀,表面和内部的温度存在一定的梯度。此外,电场分布也不均匀。温度和电场的分布不均匀有可能导致闪烧样品的表面和内部生成形貌不完全相同的共晶组织。

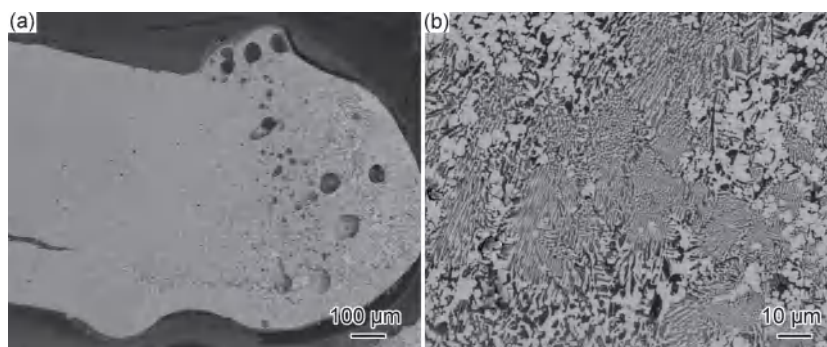


图6 闪烧样品纵断面微观组织 (a)低倍;(b)高倍

Fig. 6 Longitudinal section microstructures of flash-sintered samples (a)low magnification;(b)high magnification

为了进一步研究限制电流对共晶组织形貌的影响,在恒定电场强度900 V/cm、限制电流50~120 mA的条件下进行闪烧实验,闪烧时间为30 s。电流密度随炉温的变化曲线,如图7所示。可以看出,当炉温较低时,样品的电流密度几乎为零。当炉温增加到某一临界值时,电流密度发生突变,急剧增加到预设的最大值,表明此时闪烧发生。当限制电流分别为50,

80, 100, 120 mA时,样品发生闪烧的炉温分别为894, 929, 911, 888 °C。可以明显看出,闪烧温度和限制电流之间没有规律。由此可以得出,样品的闪烧温度只与电场强度有关,而与限制电流无关。在同样的电场强度(900 V/cm)下,闪烧炉温的微弱差异是由于样品的差异(比如致密度、均匀度等)所引起的。

在电场强度900 V/cm、限制电流50~120 mA下

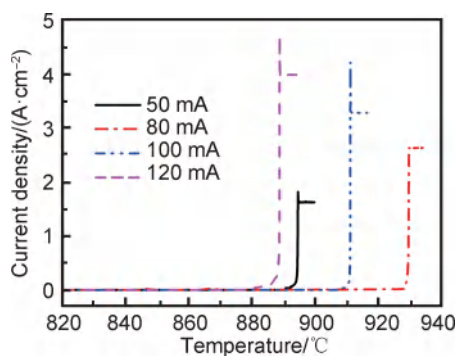


图 7 电流密度随炉温的变化曲线

Fig. 7 Current density as a function of furnace temperature

闪烧 30 s 所得样品的 BSE-SEM 像,如图 8 所示。可以看出,在不同限制电流下闪烧所得的样品中均生成共晶组织。但是,在 50 mA 限制电流作用下,样品的微观结构以多晶结构(由 Al₂O₃, GdAlO₃ 和 ZrO₂ 等轴晶粒组成)为主,只有部分区域生成共晶结构,如图 8(a)

所示。随着电流增大到 80 mA,多晶结构完全消失,显微组织完全转变为不规则的共晶结构,如图 8(b)所示。当限制电流达到 120 mA 时,不规则的共晶组织转变为三相交织在一起的规则晶团组织,如图 8(c)所示。此外,随着电流增加,偏析相逐渐减少,共晶间距减小,共晶组织更加均匀和细化。由此可以得出,闪烧过程中限制电流大小对共晶组织形貌具有重要的影响,通过调控限制电流,可以获得相分布均匀且组织细小的共晶结构,相界面数量增加,有利于增强其力学性能^[33]。Ma 等^[34]在利用激光悬浮区熔法制备 Al₂O₃-GdAlO₃-ZrO₂ 共晶陶瓷的过程中发现,随着凝固速率的增大,样品组织由象形文字非规则共晶形貌向片层状规则共晶形貌转变。在闪烧制备共晶陶瓷的过程中,随着限制电流的增大,样品温度升高,导致凝固速率增加,从而产生均匀细小的规则共晶组织。

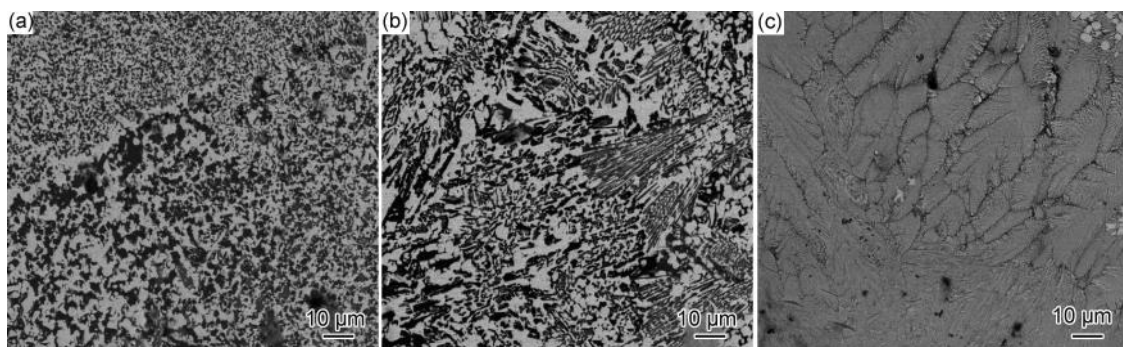


图 8 不同限制电流下闪烧所得样品背散射电子像

(a) 50 mA; (b) 80 mA; (c) 120 mA

Fig. 8 BSE-SEM images of flash-sintered samples under different current limits

(a) 50 mA; (b) 80 mA; (c) 120 mA

为进一步探究闪烧时间对物相和共晶组织形貌的影响,施加 800 V/cm 的电场强度和 100 mA 的限制电流,控制闪烧时间为 0(当电流达到预设极限值时即结束闪烧实验),10, 50 s 和 360 s。图 9 为不同闪烧时间下所得样品的 XRD 谱图。可以发现,在闪烧 0 s 即闪烧刚开始时,样品中出现 GdAlO₃ 衍射峰,说明闪烧发生时,Al₂O₃ 和 Gd₂O₃ 发生固相反应生成 GdAlO₃。此外,样品中还有少量的 Gd₂O₃ 存在。当闪烧时间为 10 s 时, Gd₂O₃ 衍射峰完全消失,说明 Gd₂O₃ 已经完全和 Al₂O₃ 发生反应生成 GdAlO₃。当闪烧时间延长至 50 s 和 360 s 时,衍射峰没有明显变化,说明物相保持不变。

图 10 为不同闪烧时间下所得样品的背散射电子像。可以看出,闪烧时间为 0 s 的样品中已经形成不规则的共晶结构,同时存在着 GdAlO₃ 偏析相。随着闪

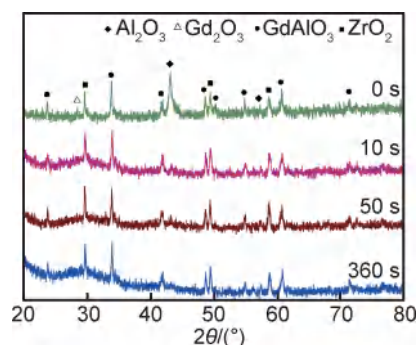


图 9 不同闪烧时间下所得样品 XRD 谱图

Fig. 9 XRD patterns of flash-sintered samples obtained at different flash sintering time

烧时间的延长,共晶组织形貌发生改变,不规则的共晶结构转变为晶团结构, GdAlO₃ 偏析相减少,逐渐转变为纤维状或片层状形貌,如图 10(b)~(d)所示。另

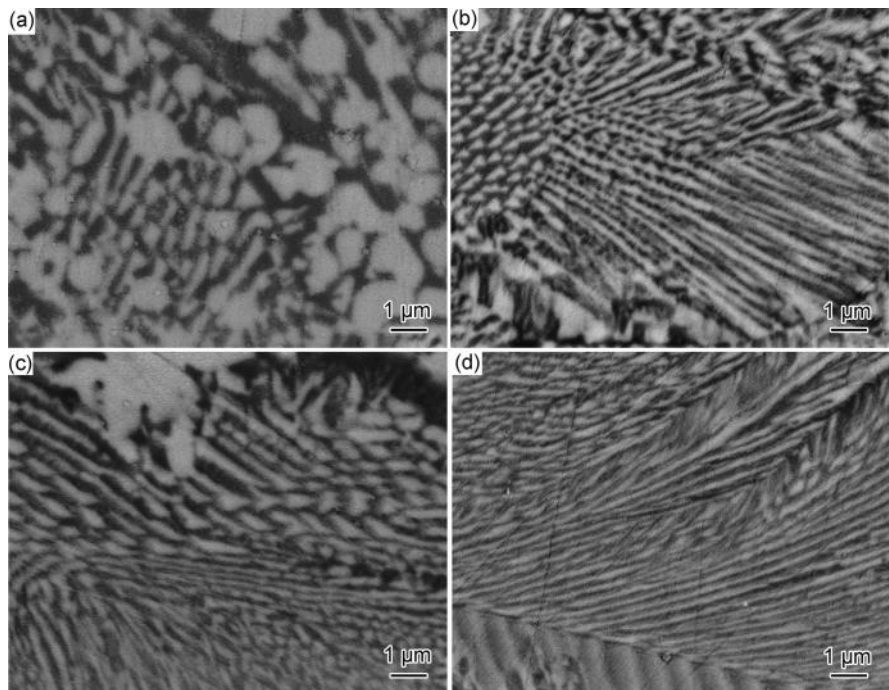


图 10 不同闪烧时间下所得样品背散射电子像
(a)0 s;(b)10 s;(c)50 s;(d)360 s

Fig. 10 BSE-SEM images of samples obtained at different flash sintering time
(a)0 s;(b)10 s;(c)50 s;(d)360 s

外,随着闪烧时间的增加,共晶相间距不断减小。当闪烧时间从 0 s 增加到 360 s 时, Al_2O_3 片层厚度由 320 nm 减小到 125 nm。可知,闪烧时间对共晶组织的形貌有着重要影响,随着闪烧时间的增加,共晶相分布更加均匀,共晶组织更为细小。

2.2 焦耳热效应对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3\text{-ZrO}_2$ 共晶组织形成机理的影响

在闪烧过程中,样品通过电流产生焦耳热,导致样品实际温度高于闪烧发生时的炉温。由于闪烧时间短,难以通过实验测量的手段获得样品的实际温度。本工作中,根据黑体辐射模型^[35],通过理论计算的方式获得样品的实际温度,计算公式如式(1)所示。

$$T=\left[T_0^4+\frac{W}{A\epsilon\sigma}\right]^{1/4}\tag{1}$$

式中: T 为样品实际温度; T_0 为闪烧发生时的炉温; W 为闪烧时样品的电能损耗; A 为样品的表面积($1.66\times 10^{-4}\text{ m}^2$); ϵ 为辐射系数(0.4~1.0); σ 为 Stefan 常数($5.67\times 10^{-8}\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$)。根据式(1),计算电场强度 600~900 V/cm、限制电流 100 mA 下闪烧样品的实际温度,结果如表 1 所示。可以看出,由于焦耳热效应,样品的实际温度要高于闪烧发生时的炉温。在 600 V/cm 电场强度下,样品能达到的最高温度为 1534 ℃,远远高于闪烧炉温 994 ℃。表 2 为电场强度 900 V/cm、

表 1 不同电场强度下闪烧样品的实际温度
Table 1 Real temperature of flash-sintered samples under different electric field strengths

Electrical field strength/ ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Power dissipation/ ($\text{mW}\cdot\text{mm}^{-3}$)	Flash temperature/ ℃	Real temperature/℃	
			$\epsilon=1.0$	$\epsilon=0.4$
600	499	994	1280	1534
700	513	958	1267	1532
800	443	943	1227	1476
900	449	911	1213	1470

表 2 不同限制电流下闪烧样品的实际温度
Table 2 Real temperature of flash-sintered samples at different current limits

Current limit/mA	Power dissipation/ ($\text{mW}\cdot\text{mm}^{-3}$)	Flash temperature/℃	Real temperature/℃	
			$\epsilon=1.0$	$\epsilon=0.4$
50	392	894	1171	1414
80	422	929	1205	1450
100	437	911	1203	1456
120	528	888	1236	1515

限制电流 50~120 mA 下闪烧样品的实际温度。可以看出,随着限制电流的增加,样品的实际温度升高。在闪烧过程中,尽管样品的实际温度高于炉温,但是仍低于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3\text{-ZrO}_2$ 三元共晶的形成温度

(1662 °C)^[36],不足以导致共晶组织形成。Yang等^[37]和Aoki等^[38]认为,闪烧过程中由于电流的局域化导致部分区域的温度远高于熔点,使得样品发生熔化,在随后的凝固过程中生成共晶结构。Liu等^[39-40]认为,闪烧过程中共晶结构的形成和电场效应有关,电场和物质的相互耦合作用导致共晶结构的产生。在本工作中,电流大小和闪烧时间对共晶组织形貌有着重要的影响(图8,10),而电流大小与焦耳热效应密切相关。因此,焦耳热效应对共晶组织的形成起着重要的作用。然而,仅靠焦耳热效应难以完全解释闪烧过程中共晶组织的形成,电场效应也有可能促进共晶结构的生成^[39-40]。

3 结论

(1)在600~900 V/cm电场强度作用下,Al₂O₃-Gd₂O₃-ZrO₂混合粉体在911~994 °C发生闪烧,获得Al₂O₃-GdAlO₃-ZrO₂共晶陶瓷,闪烧过程中Al₂O₃和Gd₂O₃发生反应生成GdAlO₃。

(2)电场强度决定闪烧温度,随着电场强度的增加,闪烧温度降低。电场强度对共晶组织形貌没有明显影响,而限制电流和闪烧时间对共晶组织形貌有着重要影响。随着限制电流和闪烧时间的增加,不规则共晶结构向规则共晶结构转变,且组织细化,共晶相间距变小。

(3)焦耳热效应对共晶组织的形成起着重要的作用,但是仅靠焦耳热效应难以完全解释闪烧过程中共晶组织的形成。闪烧可实现Al₂O₃基共晶陶瓷的低温快速制备,且工艺简单,可通过限制电流和闪烧时间调控共晶组织形貌。

参考文献

- [1] WAKU Y, NAKAGAWA N, WAKAMOTO T, et al. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1873 K[J]. *Nature*, 1997, 389(6646): 49-52.
- [2] 苏海军, 王恩缘, 任群, 等. 超高温氧化物共晶复合陶瓷研究进展[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(6): 438-447.
- [3] LLORCA J, ORERA V M. Directionally solidified eutectic ceramic oxides[J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51(6): 711-809.
- [4] 陈昌明, 周万城, 张立同, 等. 定向凝固陶瓷共晶复合材料[J]. *材料导报*, 1996(4): 74-78.
- [5] LIU H F, SU H J, SHEN Z L, et al. Direct formation of Al₂O₃/GdAlO₃/ZrO₂ ternary eutectic ceramics by selective laser melting: microstructure evolutions[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(15): 5144-5152.
- [6] SU H J, ZHANG J, LIU L, et al. Preparation and microstructure evolution of directionally solidified Al₂O₃/YAG/YSZ ternary eutectic ceramics by a modified electron beam floating zone melting[J]. *Materials Letters*, 2013, 91: 92-95.
- [7] SU H J, LIU Y, REN Q, et al. Distribution control and formation mechanism of gas inclusions in directionally solidified Al₂O₃-Er₃Al₅O₁₂-ZrO₂ ternary eutectic ceramic by laser floating zone melting[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 66: 21-27.
- [8] SHEN Z L, SU H J, LIU Y, et al. Laser additive manufacturing of melt-grown Al₂O₃/GdAlO₃ eutectic ceramic composite: powder designs and crack analysis with thermo-mechanical simulation[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(14): 6583-6598.
- [9] HARADA Y, UEKAWA N, KOJIMA T, et al. Fabrication of Y₃Al₅O₁₂-Al₂O₃ eutectic materials having ultrafine microstructure[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(1): 235-240.
- [10] XIA X J, LI X Q, ZHANG M, et al. Transitional/eutectic microstructure of Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *Materials Letters*, 2016, 175: 212-214.
- [11] ÖZERDEM E, AYAS E. Fabrication and microstructural stability of spark plasma sintered Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂ eutectic[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 12869-12877.
- [12] HARADA Y, UEKAWA N, KOJIMA T, et al. Fabrication of dense material having homogeneous GdAlO₃-Al₂O₃ eutectic-like microstructure with off-eutectic composition by consolidation of the amorphous[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(11): 2419-2422.
- [13] HENNICHE A, OUYANG J, MA Y, et al. Microstructure, mechanical and thermo-physical properties of hot-pressed Al₂O₃-GdAlO₃-ZrO₂ ceramics with eutectic composition[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27(4): 491-497.
- [14] YAO B, SU H J, ZHANG J, et al. Sintering densification and microstructure formation of bulk Al₂O₃/YAG eutectic ceramics by hot pressing based on fine eutectic structure[J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 213-222.
- [15] HENNICHE A, OUYANG J H, LIU Z G, et al. Effect of SiC addition on mechanical properties of hot-pressed Al₂O₃-GdAlO₃ ceramics with eutectic composition[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(8): 9585-9592.
- [16] BIESUZ M, SGLAVO V M. Flash sintering of ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(2/3): 115-143.
- [17] 傅正义, 季伟, 王为民. 陶瓷材料闪烧技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(9): 1211-1219.
- [18] FU Z Y, JI W, WANG W M. Progress of flash-sintering technology for ceramic materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic*

- Society, 2017, 45(9): 1211-1219.
- [18] 苏兴华, 吴亚娟, 安盖, 等. 陶瓷材料闪烧机理研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1872-1879.
SU X H, WU Y J, AN G, et al. Research progress of flash sintering mechanism of ceramic materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(12): 1872-1879.
- [19] 肖巍伟, 余亚丽, 赵晓峰, 等. 利用高频交流电提高闪烧均匀性: 趋肤效应的作用[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(12): 3077-3082.
XIAO W W, YU Y L, ZHAO X F, et al. Improvement of flash sintered uniformity using high-frequency alternating current: the role of the skin effect[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(12): 3077-3082.
- [20] AN G, FU M Y, JIAO Z H, et al. Rapid preparation of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics by reactive flash sintering of Bi_2O_3 - NaCO_3 - TiO_2 mixed powders[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(4): 1407-1413.
- [21] WU Y J, SU X H, AN G, et al. Dense $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics produced by reactive flash sintering of NaNbO_3 - KNbO_3 mixed powders[J]. Scripta Materialia, 2020, 174: 49-52.
- [22] LIU J L, XU X, LIU D G, et al. Ultrafast formation of Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic ceramic by flash sintering[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(8): 4051-4056.
- [23] SUN F, JI P C, TAN L, et al. Formation of eutectic microstructure in Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 ceramics by flash sintering[J]. Ceramics International, 2022, 48(11): 16455-16460.
- [24] FU M Y, YANG J X, LUO W H, et al. Preparation of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanopowders by polyacrylamide gel method and their sintering behaviors[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(4): 1585-1593.
- [25] 刘金铃, 刘佃光, 任科, 等. 氧化物陶瓷闪烧机理及其应用研究进展[J]. 无机材料学报, 2022, 37(5): 473-480.
LIU J L, LIU D G, REN K, et al. Progress in the study of oxide ceramics flash-firing mechanism and its application[J]. Journal of Inorganic Materials, 2022, 37(5): 473-480.
- [26] 赵雅婷, 王振华, 孙克宁. 闪烧技术在固体氧化物燃料电池关键材料制备中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 104-112.
ZHAO Y T, WANG Z H, SUN K N. Application of flash sintering technology in the preparation of key materials for solid oxide fuel cells[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(1): 104-112.
- [27] YANG J X, FU M Y, TIAN Q, et al. Preparation of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoceramics by flash sintering and two-step flash sintering[J]. Ceramics International, 2023, 49(11): 16594-16602.
- [28] YU M, GRASSO S, MCKINNON R, et al. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modeling[J]. Advance in Applied Ceramics, 2017, 116(1): 24-60.
- [29] SU X H, JIAO Z H, AN G, et al. Flash sintering of alumina/reduced graphene oxide composites[J]. Ceramics International, 2021, 47(19): 27267-27273.
- [30] RAJ R. Analysis of the power density at the onset of flash sintering[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(10): 3226-3232.
- [31] MISHRA T P, LENSER C, RAJ R, et al. Development of a processing map for safe flash sintering of gadolinium-doped ceria[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(9): 4316-4328.
- [32] PUTRA R Z, YOSHIDA M, MITANI A, et al. Preliminary investigation of flash sintering of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte[J]. Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy, 2021, 68(11): 494-499.
- [33] 申仲琳, 刘园, 苏海军, 等. 超高温氧化物共晶陶瓷高梯度定向凝固组织与性能调控研究进展[J]. 西北工业大学学报, 2022, 40(2): 229-241.
SHEN Z L, LIU Y, SU H J, et al. Progress in the regulation of organisation and properties of high gradient directional solidification of ultra-high temperature oxide eutectic ceramics[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2022, 40(2): 229-241.
- [34] MA W D, ZHANG J, SU H J, et al. Microstructure transformation from irregular eutectic to complex regular eutectic in directionally solidified Al_2O_3 - GdAlO_3 - ZrO_2 ceramics by laser floating zone melting[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(6): 1447-1454.
- [35] RAJ R. Joule heating during flash-sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(10): 2293-2301.
- [36] LAKIZA S, FABRICHNAYA O, WANG C H, et al. Phase diagram of the ZrO_2 - Gd_2O_3 - Al_2O_3 system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(3): 233-246.
- [37] YANG Y J, MUMM D R, MECARTNEY M L. Flash sintering produces eutectic microstructures in Al_2O_3 - LaPO_4 versus conventional microstructures in 8YSZ- LaPO_4 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(8): 3895-3909.
- [38] AOKI Y, MASUDA H, YOSHIDA H. Formation of Al_2O_3 - GdAlO_3 eutectic ceramics with a fine anisotropic structure in a flash event[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(6): 3336-3342.
- [39] LIU J L, XU X, LIU D G, et al. Ultrafast formation of Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic ceramic by flash sintering[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(8): 4051-4056.
- [40] YAO S, LIU D G, LIU J L, et al. Ultrafast preparation of Al_2O_3 - ZrO_2 multiphase ceramics with eutectic morphology via flash sintering[J]. Ceramics International, 2021, 47(22): 31555-31560.

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2021GY-250)

收稿日期: 2024-04-23; 修订日期: 2024-11-20

通讯作者: 苏兴华(1981—), 男, 教授, 博士, 研究方向为先进陶瓷材料, 联系地址: 陕西省西安市雁塔区长安中路长安大学材料科学与工程学院(710061), E-mail: suxinghua@chd.edu.cn

(本文责编: 王 晶)

引用格式: 梁旭昀, 黄国鹏, 吴晴珊, 等. 基于氮化硼杂化填料的导热阻燃复合材料的制备与性能研究[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 197-204.

LIANG Xuyun, HUANG Guopeng, WU Qingshan, et al. Preparation and properties of thermally conductive flame resistant composites based on boron nitride hybrid filler[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 197-204.

基于氮化硼杂化填料的导热阻燃复合材料的制备与性能研究

Preparation and properties of thermally conductive flame resistant composites based on boron nitride hybrid filler

梁旭昀¹, 黄国鹏¹, 吴晴珊¹, 陈健东¹, 钟荣健¹,
陈 冰¹, 胡德超^{1*}, 林 静^{2*}

(1 佛山大学 材料科学与氢能学院, 广东 佛山 528000;
2 五邑大学 应用物理与材料学院, 广东 江门 529020)

LIANG Xuyun¹, HUANG Guopeng¹, WU Qingshan¹,
CHEN Jiandong¹, ZHONG Rongjian¹, CHEN Bing¹,
HU Dechao^{1*}, LIN Jing^{2*}

(1 School of Materials Science and Hydrogen Energy, Foshan University, Foshan 528000, Guangdong, China; 2 School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, Guangdong, China)

摘要: 导热阻燃复合材料有利于电子设备的高效散热并降低火灾风险, 在电子产品中具有良好的应用前景。首先采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷对 SnO_2 纳米粒子进行表面修饰, 将制得的改性 SnO_2 ($m\text{-SnO}_2$) 与碱处理和超声剥离后的氮化硼纳米片 (BNNS) 通过静电自组装进行结合, 制备了 BNNS@ $m\text{-SnO}_2$ 杂化填料; 随后以环氧树脂为聚合物基体利用刮膜法制备了具有一定取向结构的导热阻燃复合材料。研究表明, SnO_2 纳米粒子改性后, Zeta 电位从 -19.1 mV 变为 28.7 mV , 能够与 Zeta 电位为 -27.8 mV 的 BNNS 通过静电相互作用结合在一起; BNNS@ $m\text{-SnO}_2$ 杂化填料的添加能够有效地改善环氧复合材料的导热性能和阻燃性能, 其中, EP/BNNS@ $m\text{-SnO}_2$ -10% (质量分数) 复合材料的导热率可达 $3.79\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 并且表现出更高的峰值燃烧温度 (410.9°C) 和更低的峰值热释放速率 ($302.2\text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$)。

关键词: 环氧树脂; 氮化硼; 复合材料; 导热; 阻燃

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000065

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0197-08

Abstract: Epoxy composites that possess high thermal conductivity and synergistic flame resistance are anticipated to achieve efficient heat dissipation and minimal fire risk in electronic equipment, thereby exhibiting promising application prospects in electronic products. In this study, SnO_2 nanoparticles are modified using γ -aminopropyltriethoxysilane, and the resultant modified SnO_2 ($m\text{-SnO}_2$) is further integrated with boron nitride nanowires (BNNS) through electrostatic self-assembly to produce BNNS@ $m\text{-SnO}_2$ hybrid fillers. Subsequently, thermally conductive and flame-resistant composites with a specific orientation structure are fabricated using the blade-casting method, with epoxy resin serving as the polymer matrix. The results indicate that the Zeta potential of the modified SnO_2 nanoparticles shift from -19.1 mV to 28.7 mV , enabling their combination with BNNS (Zeta potential of -27.8 mV) through electrostatic interaction. The incorporation of BNNS@ $m\text{-SnO}_2$ hybrid fillers significantly enhances the thermal conductivity and flame resistance of the epoxy composites. Notably, the thermal conductivity of the EP/BNNS@ $m\text{-SnO}_2$ -10% (mass fraction) composites reach $3.79\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, while also demonstrating a higher peak combustion temperature (410.9°C) and a lower peak heat release rate ($302.2\text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$).

Key words: epoxy resin; boron nitride; composites; thermal conductivity; flame resistance

随着电子设备日趋集成化和微型化,电子元器件的工作频率和能量密度不断增加,电子设备在长时间运行过程中,势必会产生大量的热量;若热量不能被及时散去,将不可避免地影响电子元器件的寿命,造成材料的老化降解,甚至引发严重的火灾^[1-3]。因此,为保证电子设备安全、高效、稳定的运行,设计制备兼具高导热和良好阻燃特性的电子封装材料具有重要的研究意义。环氧树脂(EP)是一种质轻、价廉、易加工、机械强度高、化学稳定性好的热固性材料,被广泛应用于电子、建筑、交通、航空航天和国防等众多领域。尤其是优异的电绝缘、耐腐蚀和尺寸稳定等特性使其成为电子封装中不可或缺的重要材料^[4-5]。然而,普通的环氧树脂不仅本征导热率非常低,难以满足电子设备的实际导热需求,而且具有极高的易燃性;而电子设备功耗的增加和热量的累积又会进一步加剧火灾风险^[6-8]。为了提高环氧树脂的导热率和阻燃性,最常用且有效的方法是添加高含量的导热填料(如氧化铝、石墨烯、碳纳米管、氮化硼、氮化铝等)和阻燃剂(如氮磷阻燃剂、金属氧化物、离子液体阻燃剂等),但高含量的导热填料和阻燃剂不仅会显著增加复合材料的密度,而且对复合材料力学性能也会造成严重的影响^[9-10]。更严重的是,大多数导热填料与聚合物基体的界面相容性差,在环氧树脂中容易团聚,难以形成均匀的分散体系和有效的导热通路;而阻燃剂的直接并用将进一步破坏复合材料的导热网络。

近年来,利用不同结构的纳米粒子制成的杂化填料引起了催化、环境、能源和材料等领域研究者的广泛关注^[11]。在导热复合材料领域,研究发现,制备的导热杂化填料能够有效地促进导热填料在聚合物基体中的协同分散以及导热网络的优化,表现出比单一导热填料更优越的导热效率^[12]。西北工业大学顾军渭团队和中国科学院深圳先进技术研究院孙蓉团队在构筑氮化硼杂化填料方面做了很多有意义的研究工作^[13-15]。例如,Han等^[14]采用溶胶-凝胶和原位生长方法制备了碳化硅-氮化硼纳米片(SiC-BNNS)杂化填料,添加20%(质量分数,下同)杂化填料后,EP/SiC-BNNS复合材料的导热率达到了 $0.89\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,是添加等量BNNS的环氧树脂复合材料的1.7倍。Wang等^[15]设计了基于BNNS和银纳米粒子的杂化填料(BNNS/AgNPs),在环氧树脂固化过程中,附着在BNNS表面的AgNPs能将纳米片桥接在一起,形成良好的导热网络。当添加等量的导热填料(体积分数为25.1%)时,BNNS/AgNPs杂化填料可使环氧树脂的导热率提高1123%,而只含BNNS的环氧树脂复合材料仅提高550%。尽管上述杂化填料有

效地提高了复合材料的导热性能,但对复合材料阻燃性能的影响规律的文献报道较少。事实上,六方氮化硼作为一种由硼原子和氮原子交替排列形成的二维片层材料,不仅具有优异的导热绝缘性能,而且其突出的耐高温性和片层阻隔性还有利于改善复合材料的阻燃性能。此外,目前有研究表明,金属氧化物具有优异的催化炭化能力、自由基吸附以及促进CO氧化能力^[16-17],因此,可将其与h-BN结合构筑杂化填料,进而实现聚合物材料导热阻燃性能的协同改善。

基于此,本工作利用二氧化锡纳米粒子(SnO_2)的表面修饰及其与氮化硼纳米片的静电组装,制备了BNNS@m- SnO_2 杂化填料,有效地增强了氮化硼与环氧树脂之间的界面结合;进一步地,以环氧树脂为聚合物基底,在应力作用下实现氮化硼杂化填料在环氧树脂基体中的取向分布,制备出了兼具高导热和良好阻燃特性的环氧复合材料。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与EP基复合材料的制备

丙酮购自广东广试试剂科技有限公司,无水乙醇和氢氧化钠购自天津市大茂化学试剂厂, γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,上述试剂均为分析纯。图1为氮化硼杂化填料及EP复合材料的制备示意图,如图所示,取一定量的六方氮化硼(纯度 $>99\%$,粒径 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$,购自吉安纳朴材料科技有限公司)与 5 mol/L 氢氧化钠溶液混合,在油浴锅中加热搅拌 24 h ,将反应后的分散液放置在高速离心机中进行离心洗涤,随后转移到 300 mL 去离子水中,在 400 W 下超声处理 12 h ,利用高速离心机在 3000 r/min 下离心 15 min 后,上清液干燥即得到氮化硼纳米片(BNNS)。取一定量 SnO_2 (购自博华斯纳米科技有限公司),将其分散到乙醇和水的混合溶液中,添加一定量的硅烷偶联剂(KH-550),在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 12 h ,离心洗涤干燥后,得到改性二氧化锡纳米粒子(m- SnO_2)。将m- SnO_2 分散液按照10%、20%、30%的比例分别加到BNNS分散液中,得到一系列BNNS@m- SnO_2 杂化填料。最后将BNNS@m- SnO_2 杂化填料分散到 50 mL 的丙酮里超声并搅拌使其分散均匀,同时将EP加热并加入固化剂,两者混合后利用刮涂法在油纸上以初始 $5\text{ }\mu\text{m}$ 并且每次增加 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的方式刮膜至 $50\text{ }\mu\text{m}$,然后放入烘箱以 $80\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 、 $120\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 、 $150\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 的形式进行梯度固化,得到具有一定取向度的EP/BNNS@m- SnO_2 复合膜。

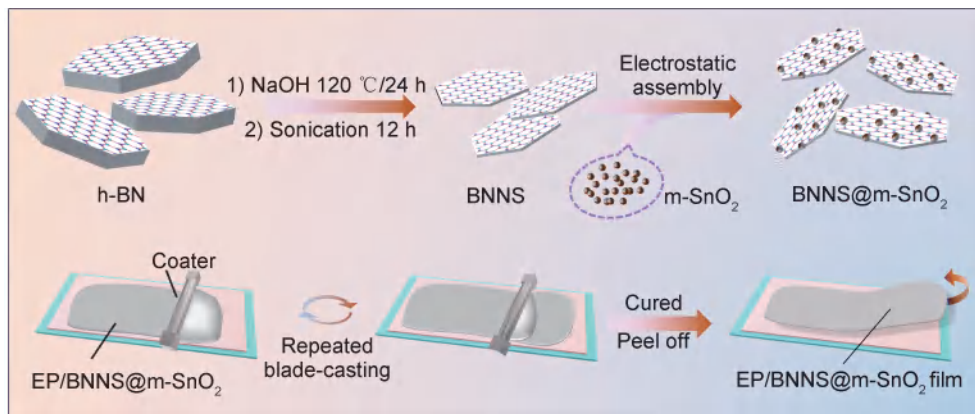


图1 氮化硼杂化填料及环氧复合材料的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation for boron nitride hybrid filler and epoxy composites

1.2 样品表征与测试

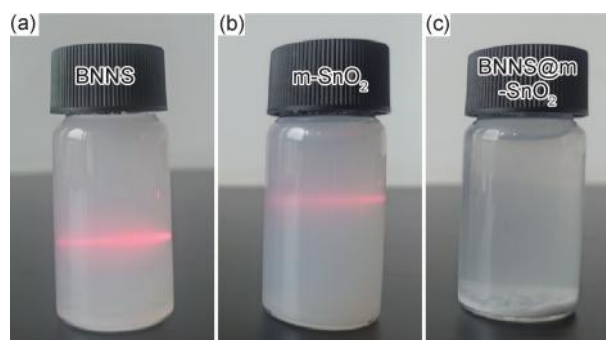
利用 Nano SZ90 Zeta 电位分析仪测定了 SnO₂ 改性前后的 Zeta 电位；通过 VERTEX70 傅里叶红外光谱仪观察改性 SnO₂ 纳米粒子与氮化硼杂化填料的基团变化；通过 SEM 观察氮化硼杂化填料的结构形貌及其 EP 复合材料的断面形貌；采用 X-MaxN20 EDS 能谱仪分析杂化填料及复合材料的元素分布；采用 LFA467 激光导热仪研究复合材料的导热性能；通过 FAA VOUCH 6810 微型量热仪探究氮化硼杂化填料对环氧复合材料阻燃性能的影响；利用 Nexsa X 射线光电子能谱仪研究复合材料燃烧后炭层的组成。

2 结果与分析

2.1 BNNS@m-SnO₂ 杂化填料结构与形貌分析

如图 2(a) 所示，利用碱处理和超声剥离制备的氮化硼纳米片在水中具有优异的分散稳定性，室温下可稳定储存 3 个月以上，将氨基硅烷改性的 SnO₂ (m-SnO₂) 分散液 (图 2(b)) 缓慢滴加到上述 BNNS 分散液中后，迅速出现了明显沉降 (图 2(c))。所得产物干燥后即得到白色粉末状的 BNNS@m-SnO₂ 杂化填料。为了阐明 BNNS 与 m-SnO₂ 的组装原理，采用 Zeta 电位分析仪和傅里叶红外光谱对杂化填料进行了分析。如图 3(a) 所示，经 KH-550 改性后，m-SnO₂ 的 Zeta 电位变为 28.7 mV，进而能够与 Zeta 电位为 -27.8 mV 的 BNNS 通过静电自组装进行结合。图 3(b) 为 m-SnO₂ 和 BNNS@m-SnO₂ 杂化填料的 FTIR 光谱，从图中可以看出，改性后的 SnO₂ 纳米粒子除了在 658 cm⁻¹ 处的 Sn—O 振动峰外，在 2920 cm⁻¹ 和 2847 cm⁻¹ 处可以明显观察到 C—H 振动峰，这表明硅烷偶联剂已结合在 SnO₂ 纳米粒子表面。此外，从 BNNS@m-SnO₂ 杂化填料的谱图中，在 1376 cm⁻¹ 和 816 cm⁻¹ 处还可观察到

B—N 的拉伸振动和弯曲振动峰^[18]，因此，BNNS@m-SnO₂ 杂化填料可同时观察到 B—N 键和 Sn—O 键的振动峰，表明 m-SnO₂ 已结合在 BNNS 表面。

图2 BNNS(a), 改性 SnO₂(b) 和 BNNS@m-SnO₂

(c) 杂化填料在水中的分散图

Fig. 2 Digital images of dispersions for BNNS(a), modified SnO₂(b), and (c) BNNS@m-SnO₂(c)

图 4(a) 为剥离制备的 BNNS 形貌的 SEM 图，由图 4(a) 可看出 h-BN 在剥离后呈现典型的纳米片状结构，表面较为光滑。图 4(b), (c) 为添加不同含量 m-SnO₂ 的 BNNS@m-SnO₂ 杂化填料形貌的 SEM 图，由图可知，改性后的 m-SnO₂ 纳米粒子能够通过静电相互作用结合在 BNNS 的表面，且随着 m-SnO₂ 含量的增加，BNNS@m-SnO₂ 杂化填料表面的 m-SnO₂ 纳米粒子出现部分团聚。进一步利用 TEM Mapping 对 BNNS@m-SnO₂ 进行了分析，由图 4(d) 可以观察到，B 元素和 N 元素分布基本一致，通过 Sn 元素的分布图可知 SnO₂ 结合在 BNNS 的表面，值得注意的是，O 元素的分布比 Sn 元素范围更大，在 B、N 元素分布的区域也有部分 O 元素的分布，这说明除 SnO₂ 中的氧元素外，前期的碱处理和超声剥离，使制备的 BNNS 表面出现了硼羟基 (B—OH)，这进一步解释了 BNNS 在水中具有优异分散稳定性的原因。

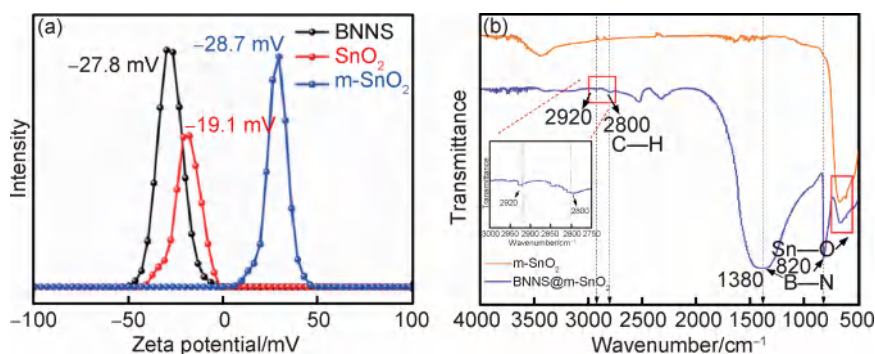


图3 BNNS、 SnO_2 和 m-SnO_2 的Zeta电位分析图(a)及 m-SnO_2 和 BNNS@m-SnO_2 的FTIR谱图(b)

Fig. 3 Zeta potentials of BNNS, SnO_2 , and m-SnO_2 (a) as well as FTIR spectra of m-SnO_2 and BNNS@m-SnO_2 (b)

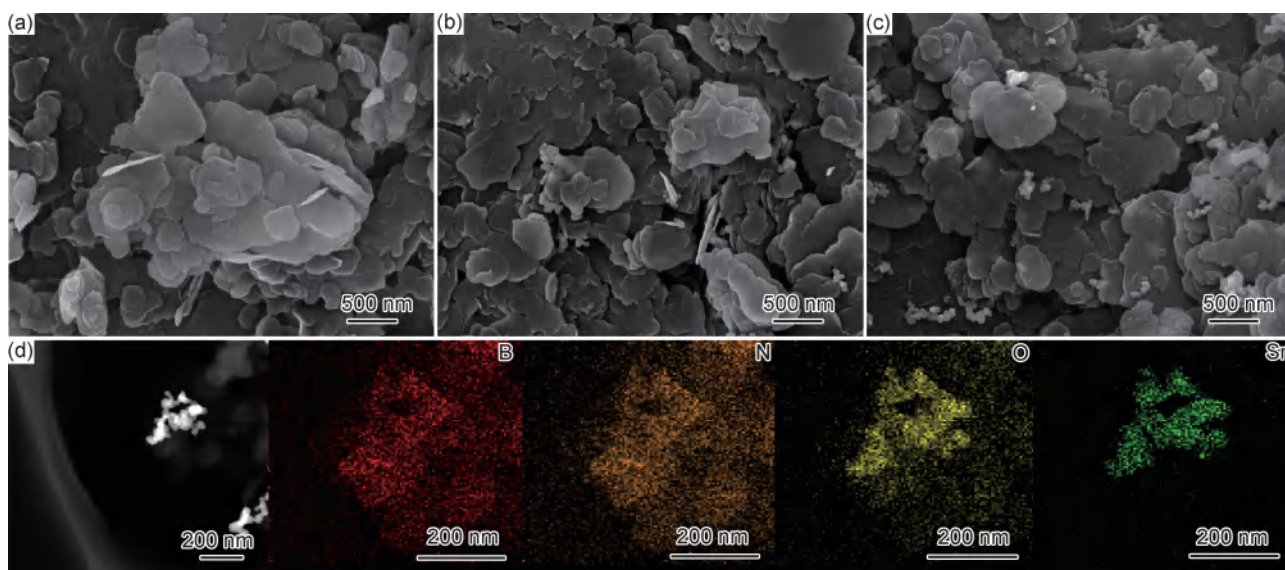


图4 BNNS(a)、 BNNS@m-SnO_2 -10%(b)和 BNNS@m-SnO_2 -30%的SEM图(c)及STEM模式下的 BNNS@m-SnO_2 暗场透射电镜和B、N、O、Sn元素的映射图(d)

Fig. 4 SEM images of BNNS(a), BNNS@m-SnO_2 -10%(b), and BNNS@m-SnO_2 -30%(c) as well as dark-field transmission electron microscopy of BNNS@m-SnO_2 in STEM mode and mapping of B, N, O, Sn elements(d)

为进一步探究 BNNS@m-SnO_2 杂化填料的组成和结构,对BNNS、 m-SnO_2 和 BNNS@m-SnO_2 进行XRD衍射分析。如图5所示,BNNS在 26.7° 、 41.5° 、 43.7° 、 50.1° 和 55.1° 处出现明显的衍射峰,这分别对应于h-BN的(002)、(100)、(101)、(102)及(004)晶

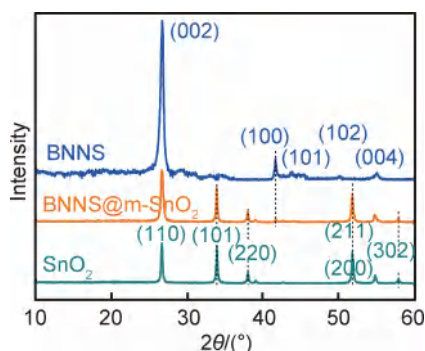


图5 BNNS、 m-SnO_2 和 BNNS@m-SnO_2 的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of BNNS, m-SnO_2 and BNNS@m-SnO_2

面^[19-20]。 m-SnO_2 在 26.5° 、 33.9° 和 51.8° 处出现较明显的衍射特征峰,分别对应的是 SnO_2 的(110)、(101)及(211)晶面^[21]。 m-SnO_2 与 BNNS@m-SnO_2 杂化填料的衍射峰高度对应的现象也表明 m-SnO_2 很好地结合在了BNNS表面上。特别是 BNNS@m-SnO_2 杂化填料中BNNS和 SnO_2 的特征峰没有出现偏移,这表明杂化填料的组装制备没有改变BNNS和 SnO_2 的晶格结构。

2.2 EP基复合材料的结构与形貌分析

图6(a)为制备的EP复合薄膜的数码照片,从图中可清楚地观察到EP复合材料具有良好的平整性和柔性,没有出现严重的翘曲现象。进一步通过SEM观察了EP/ BNNS@m-SnO_2 复合材料的截面形貌(图6(b))。由图可知,制备的EP/ BNNS@m-SnO_2 复合材料厚度约为 $45\text{ }\mu\text{m}$,EP/ BNNS@m-SnO_2 复合材料经涂膜器

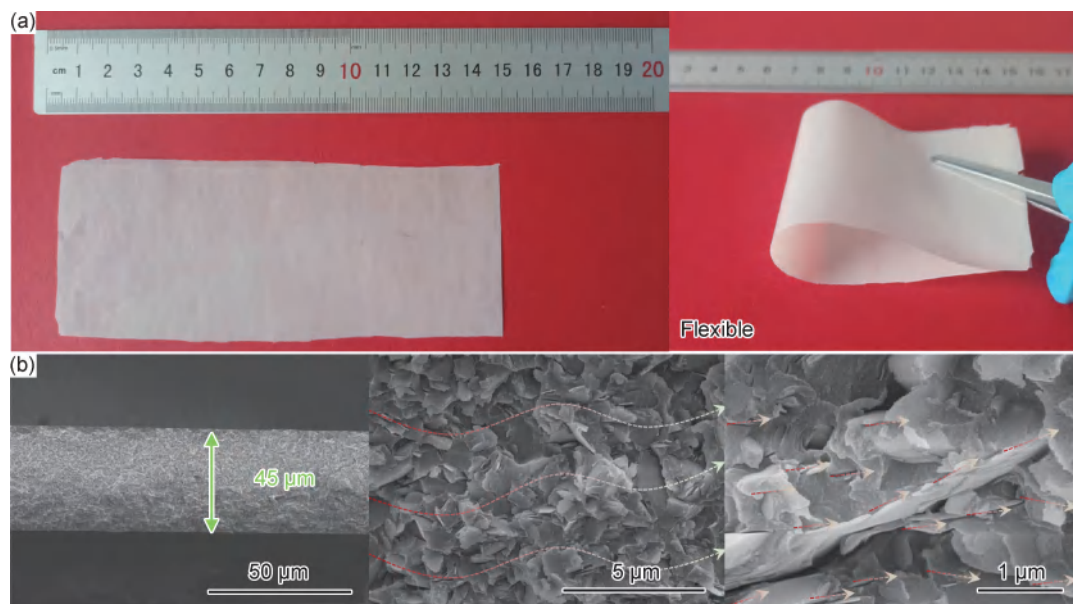


图 6 EP 复合材料薄膜的数字照片(a)和EP/BNNS@m-SnO₂复合材料在不同倍率下的截面SEM图(b)

Fig. 6 Digital images of EP composite films(a) and cross-section SEM images of EP/BNNS@m-SnO₂ composite film at different magnifications(b)

反复刮膜后具有了一定的取向性。二维氮化硼杂化填料在环氧基体中的取向有利于复合材料形成良好的导热通路,同时,燃烧后更易形成阻燃屏障,阻隔外界的氧气进入复合材料内部,从而有利于改善复合材料的导热性能和阻燃性能。

图 7 为 EP/BNNS@m-SnO₂ 复合材料的 SEM 图

及映射谱图,从图中可以明显观察到在 EP/BNNS@m-SnO₂ 复合材料中,Sn 元素均匀地分散在整个 EP 复合材料中,与 C、N、B 元素基本保持一致,这表明在反复刮膜过程中,SnO₂ 纳米粒子没有与氮化硼出现脱落,能够较为均一地分散在 EP 复合材料中。

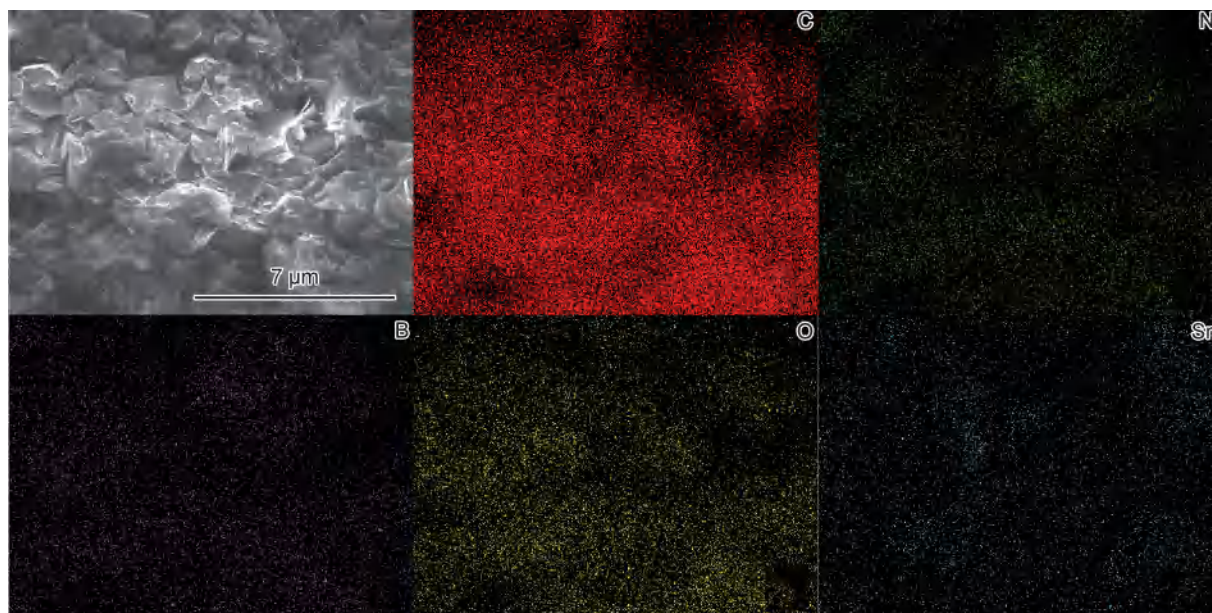


图 7 EP/BNNS@m-SnO₂ 复合材料的 SEM 图和 C、N、B、O、Sn 元素的映射图

Fig. 7 SEM image and mapping of C, N, B, O, Sn elements of EP/BNNS@m-SnO₂ composites

2.3 EP 基复合材料的导热性

利用激光导热仪对添加不同填料的 EP 复合材料进行了导热性能测试。由图 8(a)可知,与纯的环氧树

脂相比,BNNS 及 BNNS@m-SnO₂ 杂化填料的添加能够显著改善 EP 的导热率。此外,相较于 EP/BNNS 复合材料,添加等量 BNNS@m-SnO₂-10% 杂化填料的

EP复合材料导热率提升至 $3.79 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,这主要是因为,适量 m-SnO_2 纳米粒子的引入能够促进相邻BNNS之间的桥连,从而形成更好的导热通路,实现热量的迅速导出(图8(b))。但随着杂化填料中 m-SnO_2 比例的增加,EP/BNNS@ m-SnO_2 复合材料的导热率

出现一定的下降,甚至略低于EP/BNNS复合材料,这主要是因为 SnO_2 的导热率低于BNNS,在总的填料份数不变的时候, SnO_2 比例的进一步升高,会使得复合材料中BNNS的比例明显降低,从而导致复合材料的导热率下降。

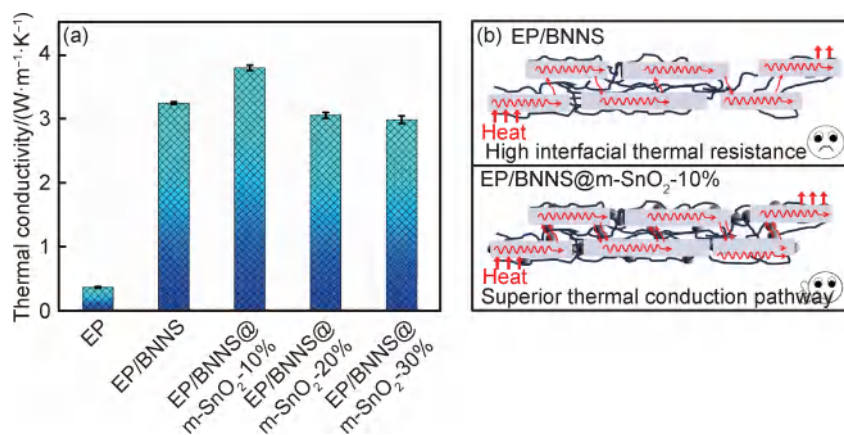


图8 纯EP及添加不同填料的EP复合材料的热导率(a)和EP/BNNS、EP/BNNS@m-SnO₂复合材料的热传导路径示意图(b)

Fig. 8 Thermal conductivity of pure EP and EP composites with different fillers(a) and schematic diagram of the thermal conduction pathways for EP/BNNS and EP/BNNS@m-SnO₂ composites(b)

2.4 EP基复合材料的阻燃性

通过微型量热仪对添加不同导热填料的EP复合材料进行了阻燃性能测试,图9为EP复合材料的热释放速率(HRR)曲线。由图可知,与EP/BNNS复合材料相比,EP/BNNS@m-SnO₂复合材料的峰值燃烧温度得到显著提高,峰值热释放速率也出现明显降低,例如,EP/BNNS@m-SnO₂-10%复合材料的峰值燃烧温度提高到了410.9℃、峰值热释放速率降低至 $302.2 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这主要是因为 SnO_2 纳米粒子具有良好的催化炭化的功能,能够促进EP石墨化,并形成稳定的炭层结构,所以 m-SnO_2 的适量加入能够有效改善EP复合材料的阻燃性能。但值得注意的是,BNNS@m-SnO₂杂化填料中 SnO_2 比例的增加并不会进一步改善阻燃性能,这是因为,二维BNNS在复合

材料中的取向排列能够在燃烧过程中有效地阻隔外界氧气,并阻碍可燃性挥发物的逸出,延缓底部复合材料的燃烧进程;而随着 SnO_2 纳米粒子比例的提高,复合材料中BNNS出现明显降低,破坏了BNNS形成的良好阻隔结构,进而导致阻燃性能出现下降。

进一步采用XPS对EP/BNNS和EP/BNNS@m-SnO₂复合材料燃烧后的灰烬进行了分析,如图10所示。从图中可明显观察到,EP/BNNS@m-SnO₂复合材料出现了Sn3d的特征吸收峰,特别是,在Sn3d的高分辨光谱中(图10(b)),可以在494.7 eV和486.1 eV处观察到Sn3d_{3/2}和Sn3d_{5/2}特征峰,这两个峰表现出在 SnO_2 晶格中 Sn^{4+} 的双重特征,与文献中报道的一致^[22]。图10(c),(d)分别为EP/BNNS和EP/BNNS@m-SnO₂复合材料燃烧后灰烬的C1s光谱,从图中可以看出,复合材料燃烧后的残炭包含三种处于不同化学环境的C原子,结合能分别位于284.6 eV (C—C/C—H)、286.1 eV (C—O)和288.0 eV (C=O),但值得注意的是,在EP/BNNS@m-SnO₂复合材料中, C_a/C_{ox} (C_a 为脂肪族或芳香族碳原子, C_{ox} 为氧化碳原子)之比达到5.01,明显高于EP/BNNS复合材料(C_a/C_{ox} 仅为2.91),说明BNNS@m-SnO₂杂化填料中的 m-SnO_2 有助于促进残炭的石墨化程度,从而在EP/BNNS@m-SnO₂复合材料的热分解过程中形成稳定残炭。因此,环氧树脂基复合材料的阻燃性能得到了有效提升。

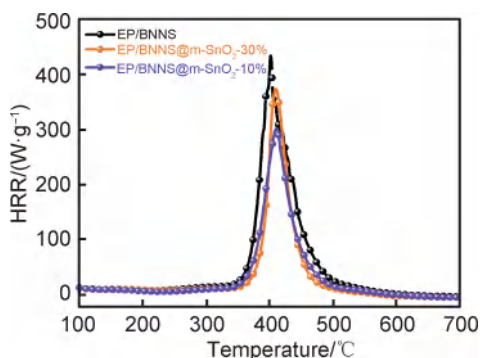


图9 EP复合材料的热释放速率曲线

Fig. 9 Heat release rate curves of EP composites

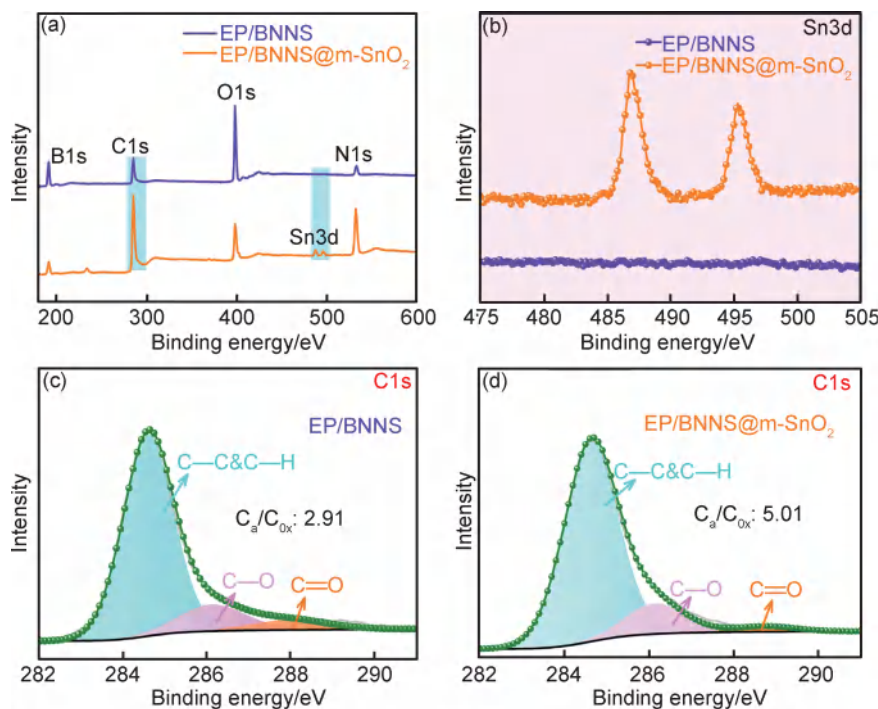


图 10 EP/BNNS 和 EP/BNNS@m-SnO₂ 复合材料燃烧后灰烬的 XPS 光谱(a)、高分辨率 Sn3d 光谱(b)和高分辨率 C1s 光谱(c),(d)

Fig. 10 XPS spectra(a), high-resolution Sn3d spectra(b), high-resolution C1s spectra of carbon residues for EP/BNNS and EP/BNNS@m-SnO₂ composites after combustion(c),(d)

3 结论

(1) 利用 γ -氨基三乙氧基硅烷改性的 SnO₂ 纳米粒子与碱处理和超声剥离制备的 BNNS, 通过静电自组装制备了 BNNS@m-SnO₂ 杂化填料。

(2) 将制备的 BNNS@m-SnO₂ 杂化填料添加到环氧树脂基体中, 利用刮膜法制备了具有一定取向结构的 EP/BNNS@m-SnO₂ 柔性复合材料。

(3) 与纯 EP 和 EP/BNNS 复合材料相比, EP/BNNS@m-SnO₂-10% 复合材料表现出更高的导热率 ($3.79 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、更高的峰值燃烧温度 (410.9°C) 和更低的峰值热释放速率 ($302.2 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$)。

参考文献

- [1] YING J, TAN X, LV L, et al. Tailoring highly ordered graphene framework in epoxy for high-performance polymer-based heat dissipation plates [J]. ACS Nano, 2021, 15(8): 12922-12934.
- [2] TANG L, RUAN K, LIU X, et al. Flexible and robust functionalized boron nitride/poly(p-phenylene benzobisoxazole) nanocomposite paper with high thermal conductivity and outstanding electrical insulation [J]. Nano-Micro Letters, 2023, 16(1): 38.
- [3] CHEN X, WU K, ZHANG Y, et al. Tropocollagen-inspired hierarchical spiral structure of organic fibers in epoxy bulk for 3D high thermal conductivity [J]. Advanced Materials, 2022, 34(40): 2206088.
- [4] 姚海松, 刘伟区, 侯孟华, 等. 改性有机硅/邻甲酚醛环氧树脂复合体系研究[J]. 材料工程, 2005(12): 8-12.
YAO H S, LIU W Q, HOU M H, et al. Properties of modified polysiloxane/o-cresol formaldehyde epoxy resin composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2005(12): 8-12.
- [5] WEN Y, CHEN C, YE Y, et al. Advances on thermally conductive epoxy-based composites as electronic packaging underfill materials—a review [J]. Advanced Materials, 2022, 34(52): 2201023.
- [6] GU J, LIANG C, ZHAO X, et al. Highly thermally conductive flame-retardant epoxy nanocomposites with reduced ignitability and excellent electrical conductivities [J]. Composites Science and Technology, 2017, 139: 83-89.
- [7] QU Z, WU K, MENG W, et al. Surface coordination of black phosphorene for excellent stability, flame retardancy and thermal conductivity in epoxy resin [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125416.
- [8] BAO Q, WANG B, LIU Y, et al. Epoxy resin flame retarded and toughed via flexible siloxane chain containing phosphaphenanthrene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 172: 109055.
- [9] FENG Y, HAN G, WANG B, et al. Multiple synergistic effects of graphene-based hybrid and hexagonal boron nitride in enhancing thermal conductivity and flame retardancy of epoxy [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122402.
- [10] FENG Y, LI X, ZHAO X, et al. Synergetic improvement in thermal conductivity and flame retardancy of epoxy/silver nanowires composites by incorporating “branch-like” flame-retardant functionalized graphene [J]. ACS Applied Materials & Inter-

- faces, 2018, 10(25): 21628-21641.
- [11] HU D, LIU H, MA W. Rational design of nanohybrids for highly thermally conductive polymer composites [J]. Composites Communications, 2020, 21: 100427.
- [12] HU D, LIU H, YANG M, et al. Construction of boron nitride nanosheets-based nanohybrids by electrostatic self-assembly for highly thermally conductive composites [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(4): 3201-3211.
- [13] HAN Y, RUAN K, GU J. Multifunctional thermally conductive composite films based on fungal tree-like heterostructured silver nanowires@boron nitride nanosheets and aramid nanofibers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62 (5) : e202216093.
- [14] HAN Y, SHI X, YANG X, et al. Enhanced thermal conductivities of epoxy nanocomposites *via* incorporating *in-situ* fabricated hetero-structured SiC-BNNS fillers [J]. Composites Science and Technology, 2020, 187: 107944.
- [15] WANG F, ZENG X, YAO Y, et al. Silver nanoparticle-deposited boron nitride nanosheets as fillers for polymeric composites with high thermal conductivity [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 19394.
- [16] WANG X, XING W, FENG X, et al. The effect of metal oxide decorated graphene hybrids on the improved thermal stability and the reduced smoke toxicity in epoxy resins [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250: 214-221.
- [17] CAI W, GUO W, PAN Y, et al. Polydopamine-bridged synthesis of ternary h-BN@PDA@SnO₂ as nanoenhancers for flame retardant and smoke suppression of epoxy composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 111: 94-105.
- [18] HU D, MA W, ZHANG Z, et al. Dual bio-inspired design of highly thermally conductive and superhydrophobic nanocellulose composite films [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(9): 11115-11125.
- [19] ZHU W, GAO X, LI Q, et al. Controlled gas exfoliation of boron nitride into few-layered nanosheets [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(36): 10766-10770.
- [20] LEI W, MOCHALIN V N, LIU D, et al. Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 8849.
- [21] AZIZ M, SABER ABBAS S, WAN BAHAROM W R. Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles by sol-gel method [J]. Materials Letters, 2013, 91: 31-34.
- [22] LIU Y, HUANG J, YANG J, et al. Pt nanoparticles functionalized 3D SnO₂ nanoflowers for gas sensor application [J]. Solid-State Electronics, 2017, 130: 20-27.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(52303074);广东省基础与应用基础研究基金项目(2021A1515110405);广东省科技计划项目资助(2021B1212050004)
- 收稿日期:**2024-01-23;**修订日期:**2024-02-06
- 通讯作者:**胡德超(1991—),男,特聘青年研究员,博士,研究方向为高分子改性 with 功能复合材料,联系地址:广东省佛山市禅城区佛山大学材料科学与氢能学院(528000),E-mail: msdchu@163.com;林静(1991—),女,讲师,博士,研究方向为柔性传感材料与器件,联系地址:广东省江门市蓬江区五邑大学应用物理与材料学院(529020),E-mail: jinglin@wyu.edu.cn
- (本文责编:解 宏)

引用格式:孙优,陈雄,胡家锋,等.热处理工艺对 40Cr3Mn3Ni3Si2Mo 超高强度钢组织和性能的影响[J].材料工程,2025,53(5):205-213.

SUN You, CHEN Xiong, HU Jiafeng, et al. Effect of heat-treatment processing on microstructure and properties of 40Cr3Mn3Ni3Si2Mo ultra-high strength steel[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 205-213.

热处理工艺对 40Cr3Mn3Ni3Si2Mo 超高强度钢组织和性能的影响

Effect of heat-treatment processing on microstructure
and properties of 40Cr3Mn3Ni3Si2Mo
ultra-high strength steel

孙 优,陈 雄,胡家锋,赵 卓,王立军*,刘春明

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室,沈阳 110819)

SUN You, CHEN Xiong, HU Jiafeng, ZHAO Zhuo,

WANG Lijun*, LIU Chunming

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry
of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China)

摘要:本研究设计制备一种中碳合金钢 40Cr3Mn3Ni3Si2Mo,通过对实验钢热轧态直接回火、冷处理后回火及淬火态冷处理后回火试样进行组织表征和性能测试,探索组织演变规律,建立工艺-组织-性能的关系并分析强韧化机理,为高强塑性淬火-配分(Q&P)型超高强度钢的成分设计与工艺优化提供了依据。结果表明:实验钢热轧态回火可以获得回火马氏体+富碳奥氏体的复相组织,但由于残余奥氏体含量较高,钢的强度未达到超高强度钢的要求。将热轧态实验钢冷处理后低温回火,改善了组成相的比例和分布状态,使强塑性明显提高。实验钢进行紧密衔接的油淬、深冷及回火处理可以降低奥氏体稳定化的不利影响,获得更加优异的综合性能,此时钢的屈服强度为 1506 MPa,抗拉强度为 1895 MPa,伸长率为 16.7%。同时提出一种提高 1800~1900 MPa 级超高强度钢强塑性的有效途径:通过成分和工艺优化控制马氏体相变动力学,在马氏体组织中保留 20% 左右的残余奥氏体,利用回火辅助配分处理提高其稳定性,此时钢的屈服强度小幅下降,降至 1400~1600 MPa,但伸长率可以达到 15%~18%。

关键词:超高强度钢;强塑性;残余奥氏体;淬火-配分;回火辅助配分

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.001023

中图分类号: TG156;TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0205-09

Abstract: A medium carbon alloy steel 40Cr3Mn3Ni3Si2Mo is designed and prepared, and tempering is carried out after hot rolling, hot rolling plus refrigerating treatment, as well as quenching plus refrigerating treatment respectively. Microstructural characterization and properties testing are conducted on the heat-treated samples to investigate microstructural evolution. The relationship between processing, microstructures and mechanical properties is established, and the mechanism of strengthening and toughening is illuminated. Consequently, the principles for composition design and process optimization of quenching and partitioning (Q&P) typed ultra-high strength steels with high strength and plasticity are figured out. The results show that multiphase microstructures of tempered martensite and carbon-enriched austenite are achieved through tempering on the hot-rolled testing steel, while its strength fails to reach the level of ultra-high strength steels due to high volume fraction of retained austenite. The match of strength and ductility of the hot-rolled testing steel increases significantly through low temperature tempering after refrigerating treatment because of the improved phase proportion and distribution. When the testing steel is refrigerating treated and tempered instantly after oil quenching to weaken the effect of austenite stabilization, more excellent comprehensive properties are achieved with 1506 MPa in yield strength, 1895 MPa in ultimate tensile strength and 16.7% in elongation. Moreover, a feasible approach to increase

the strength and plasticity of 1800-1900 MPa graded ultra-high strength steels is proposed: through controlling the martensitic phase transformation kinetics by alloying design and process optimization, austenite of about 20% in volume fraction is retained within martensite after incomplete quenching, its stability is reinforced by tempering assistant partitioning. Thus, the elongation increases to 15%-18%, with the yield strength lowered slightly to 1400-1600 MPa.

Key words: ultra-high strength steel; strength and plasticity; retained austenite; quenching and partitioning; tempering assistant partitioning

强度超过 1500 MPa 的超高强度钢在航空航天、兵器、机械工程与汽车等关键部件中获得广泛应用^[1-4]。为了达到预期强度,超高强度钢的组织设计通常为高度固溶强化的中碳马氏体或者以 MC、M₂C、NiAl、 ϵ -Cu 等特殊第二相强化的低碳马氏体。超高强度钢最大限度地利用了固溶、第二相、相变与位错等强化机制,同时也牺牲了材料的变形能力,减损了构件安全性和使用寿命。进一步提高强塑性配合,是超高强度钢向前发展的关键^[5]。

近年来,在汽车钢领域异常活跃的淬火-配分(quenching and partitioning, Q&P)的概念为解决这一问题提供了思路:向马氏体组织中引入弥散的残余奥氏体可以明显提高其塑韧性,其程度随奥氏体含量和稳定性的增加而增加^[6-10]。Q&P 处理是将钢加热奥氏体化以后先淬火到马氏体转变开始点(M_s)和马氏体转变结束点(M_f)之间的某一温度(淬火中止温度,QT),获得马氏体+残余奥氏体的双相组织,再加热到更高的温度(配分温度,PT)保温一段时间(配分时间,Pt)进行配分处理,利用碳在马氏体和奥氏体中的平衡浓度差,使马氏体中的碳扩散到奥氏体中;奥氏体碳含量升高以后, M_s 降低,室温下得以稳定存在。Q&P 钢最终的显微组织是低碳的马氏体+富碳的薄膜状/块状残余奥氏体。为了抑制不完全淬火组织中的马氏体在配分处理时发生碳化物析出的回火反应从而降低碳元素向奥氏体中富集,Q&P 钢中需要添加一定量的非碳化物形成元素 Si、Al 或 P 等^[11]。

当前,大多数超高强度钢构件不具备连续式处理条件,在室温以上温度淬火中止的工业化操作难度很大。另外,由于截面厚度大、形状复杂导致构件不同部位在快速加热、冷却时的温度变化同步性降低,组织性能的调控难度进一步增大。例如,QT 的偏差直接导致不完全淬火组织中的马氏体和残余奥氏体体积分数的改变^[12-13],在淬火后二次加热保温过程中的有效 PT 与 Pt 的波动对于处于亚稳态的各组成相之间的平衡反应和稳定性产生一定的影响^[14-17]。

针对上述问题,通过合金化设计调整钢的相变温度,使 QT 向室温、冰水或者干冰沸点温度靠拢,通过

淬火(或+冷处理)+回火(辅助配分)的离线处理替代在线 Q&P 处理的设计思路。本研究设计制备了一种中碳合金钢(40Cr3Mn3Ni3Si2Mo 钢),Mn 提高淬透性,更易获得马氏体,提高奥氏体稳定性,降低 M_s ;Si 的加入抑制碳化物析出同时使奥氏体获得足够多的碳,保证残余奥氏体的稳定性;Ni 提高钢的淬透性,扩大奥氏体相区,提高奥氏体稳定性,在室温下获得更多的残余奥氏体;Cr 与 Ni 相似,提高淬透性,降低 M_s ,提高奥氏体稳定性。合金化的主要目的是利用多种元素的协同作用增加过冷奥氏体的稳定性,以便在淬火组织中保留相当数量的残余奥氏体,并通过回火(辅助配分)处理提高其稳定性。通过对热处理试样的显微组织表征和力学性能测试,研究热处理工艺对组织和性能的影响,探讨工艺参数对组织演变的影响规律并进行强韧性机理分析,为进一步优化成分和工艺提供依据。

1 实验材料与方法

利用 50 kg 真空感应炉熔炼实验钢,其化学成分(质量分数/%)为: C 0.40, Si 1.6, Mn 3.0, Cr 3.0, Ni 3.0, Mo 0.6, Fe 为余量。铸锭经 1200 °C 加热后热轧成截面尺寸为 160 mm×40 mm 的厚板。从热轧板加工 Φ 3 mm×10 mm 的棒状试样进行热膨胀相变行为研究,利用 L78RITA 全自动相变仪进行热模拟实验,首先将试样以 20 °C/s 的速率升温至 1200 °C 保温 2 min 使其完全奥氏体化,然后以 10 °C/s 的速率降温至 800 °C,再以 5 °C/s 的速率降温至 600 °C,最后分别以 1.0、0.5 °C/s 和 0.2 °C/s 的速率冷却到室温。

从热轧板截取 70 mm×40 mm×25 mm 的块状试样进行热处理、组织表征和性能测试。热处理分为热轧态直接回火、热轧态冷处理后回火和淬火态冷处理后回火 3 种。(1)热轧态直接回火工艺:通过单次回火实验优化回火温度,按照温度升高、时间缩短的原则确定回火温度和时间的组合分别为 330 °C×120 min、380 °C×120 min、400 °C×60 min、425 °C×40 min 和 450 °C×30 min;通过多次回火实验进一步优化低温回

火温度,分别在300、330℃和350℃进行3次120 min回火处理。(2)热轧态冷处理后回火:为了提高组织中马氏体含量,热轧态试样浸泡在乙醇溶液中,用干冰将其降温至-20、-30、-40℃和-60℃后并保温30 min,再进行3次330℃×120 min的回火处理。(3)淬火态冷处理后回火:为了降低奥氏体稳定化现象的不利影响,热轧态试样经过880℃×30 min奥氏体化后油冷到室温,经过-20℃冷处理,再进行3次330℃×120 min的回火处理。

热处理试样经砂纸打磨、机械抛光后用体积分数为4% HNO₃+96% C₂H₅OH溶液腐蚀,使用激光共聚焦显微镜(laser confocal scanning microscope, LCSM)观察其光学组织。将试样加工成4 mm×3 mm×2 mm的EBSD表征样品,经过研磨和机械抛光后,进行氩离子抛光去除试样表面的残余应力,采用ZEISS聚焦离子束扫描电子显微镜Crossbeam550集成的EBSD系统进行表征,工作电压为20 kV,扫描步长为0.0278 μm。透射电子显微镜(TEM)试样经研磨后用体积分数为10% HClO₄+90% C₂H₅OH溶液电解双喷减薄,电压为30 V,温度为-25℃,之后用TECNCI G20型TEM对组织中相的形态、尺寸和分布进行表征。采用BRUKER D8 ADVANCE型X射线衍射(XRD)仪进行物相分析,设定参数为:CuKα射线,管电压40 kV,衍射角40°~110°,步长0.04°,扫描速度5(°)/min。分别计算(200)_{bcc}、(311)_{bcc}、(200)_{fcc}、(220)_{fcc}、(311)_{fcc}峰的衍射强度,采用式(1)计算残余奥氏体的体积分数^[18]。

$$V_{\gamma} = 1.4I_{\gamma} / (I_{\alpha} + 1.4I_{\gamma}) \quad (1)$$

式中: V_{γ} 为残余奥氏体的体积分数; I_{γ} 表示奥氏体峰(200)_γ、(220)_γ和(311)_γ的平均积分强度; I_{α} 表示铁素体峰(200)_α、(211)_α的平均积分强度。奥氏体中的含碳量按式(2)和式(3)计算^[19],首先用式(3)计算XRD实测获得的晶格常数,然后将计算得到的晶格常数以及各种合金元素的含量代入式(2),以此获得奥氏体含碳量。

$$\alpha = 0.35780 + 0.0033X_C + 0.000095X_{Mn} - 0.00002X_{Ni} + 0.00006X_{Cr} + 0.00031X_{Mo} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (3)$$

式中: α 是奥氏体的晶格参数, nm; X_C 、 X_{Mn} 、 X_{Ni} 、 X_{Cr} 和 X_{Mo} 分别是奥氏体中C、Mn、Ni、Cr和Mo元素的质量分数; λ 、 $(h k l)$ 和 θ_{hkl} 分别是衍射波长、3个Miller指数和衍射角。

利用JBW-500型冲击试验机来进行冲击实验,试样尺寸为10 mm×10 mm×55 mm的V型缺口试样。

利用岛津AG-X Plus 100 kN拉伸试验机进行拉伸实验,拉伸试样的长度为25 mm,直径为5 mm,拉伸速率为2 mm/min,采用量程为25 mm的引伸计来测量到达载荷最高点之前的应变。二者均取3次测量平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 热轧态直接回火后的组织和性能

2.1.1 单次回火温度对组织和性能的影响

图1所示为实验钢热轧态及其在380℃和450℃回火后的显微组织。可以看出,实验钢热轧态的组织为黑色的板条及针状的马氏体分布在白色的基体上;经过不同温度回火处理的显微组织差异不大,只是相界面轮廓更加清晰。对热轧态实验钢及其在330~450℃温度区间回火试样进行物相分析得到XRD谱图,如图2所示。可以看出,图中主要有BCC和FCC两种结构的衍射峰,说明实验钢热轧态及回火态均为马氏体+残余奥氏体的复相组织。对XRD数据进行定量分析,获得奥氏体含量和含碳量列于表1中。可以看出,热轧组织中奥氏体体积分数为26.7%,含碳量为0.58%(质量分数,下同),略高于钢中平均含碳量;回火组织中奥氏体含量和含碳量均高于热轧态,说明回火时发生了配分反应,使奥氏体稳定性提高。热轧态奥氏体含量低于回火态是由于奥氏体的含碳量低导致力学稳定性差,制样时部分奥氏体转变为马氏体,导致测试含量低于实际含量。随回火温度升高,残余奥氏体体积分数变化不大,在34.8%~36.0%之间波动;随回火温度升高,奥氏体含碳量呈现先升高后降低的趋势,奥氏体中最高含碳量为1.12%,最低含碳量为0.81%。低温回火时,奥氏体与马氏体平衡的碳含量也较低;随着温度升高,奥氏体含碳量增加;温度继续升高,马氏体内非碳化物形成元素抑制碳化物析出的作用减弱,马氏体内碳化物析出导致奥氏体内平衡含碳量又有所下降。

实验钢热轧态及其不同温度回火后的拉伸应力-应变曲线如图3所示,力学性能指标列于表1中。结果表明,实验钢热轧态相当于淬火态,拉伸时发生脆性断裂,强度和塑韧性都很差。实验钢在330℃回火时获得最佳强塑性配合,此时屈服强度为1118 MPa,抗拉强度为1716 MPa,伸长率为12.4%,冲击吸收功为19.7 J。由于组织中残余奥氏体体积分数较高(约35%左右),钢的屈服强度和抗拉强度均未达到超高强度钢的水平。随回火温度从330℃升高到450℃,钢的屈服强度维持在1100 MPa左右变化不大,抗拉强

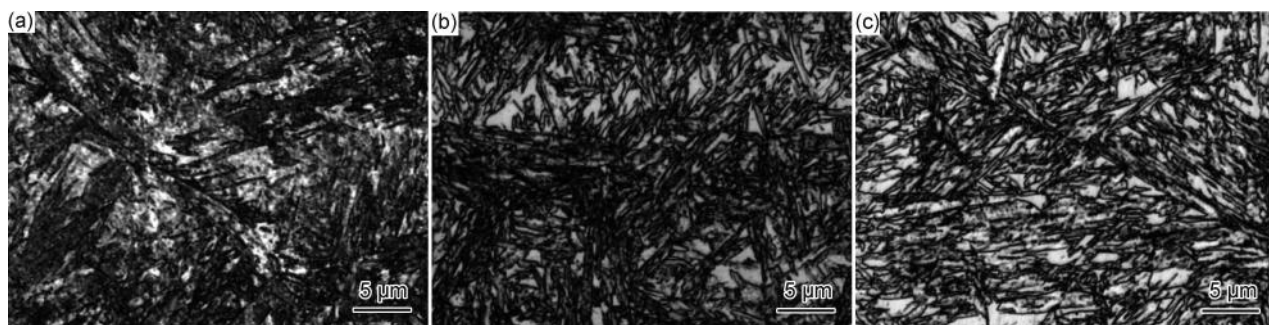


图1 热轧态实验钢经不同温度和时间回火后的显微组织

(a)热轧态;(b)380 °C×120 min;(c)450 °C×30 min

Fig. 1 Microstructures of hot-rolled testing steel tempered at different temperatures for different time

(a)hot-rolled;(b)380 °C×120 min;(c)450 °C×30 min

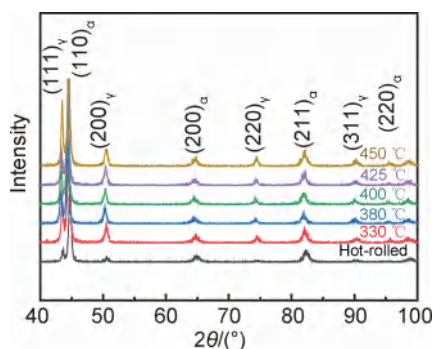


图2 热轧态实验钢经不同温度回火的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of hot-rolled testing steel tempered at different temperatures

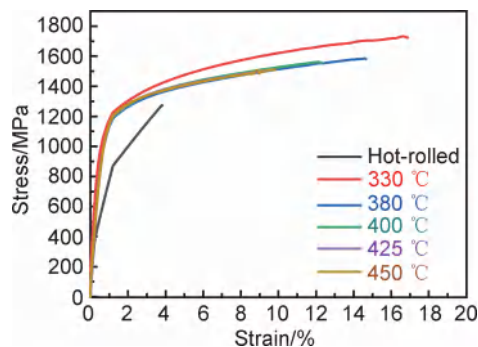


图3 热轧态实验钢经不同温度回火的拉伸应力-应变曲线

Fig. 3 Tensile stress-strain curves of hot-rolled testing steel tempered at different temperatures

度从1716 MPa下降到1497 MPa,伸长率由12.4%降低到仅有4.7%,冲击功由19.7 J降到11.7 J。组织分析结果表明,回火温度升高并未对奥氏体含量造成显著的影响,因此判断塑韧性的降低可能与马氏体内部或马氏体与奥氏体界面处的碳化物析出有关。这是因为随着温度的升高, Si和Al等非碳化物形成元素对碳化物的析出抑制作用减弱,碳化物的非均匀析出降低了材料的均匀变形能力。根据以往经验, Si含量与

之相当的中低碳合金钢在400 °C配分30 min通常不会对塑韧性造成不良影响,而本实验钢的碳含量升高到0.40%的中高碳水平后,升高回火(配分)温度显著降低了钢的塑性变形能力,分析认为除了与碳含量提高促进碳化物析出有关,还可能与孪晶马氏体的回火反应有关。

2.1.2 多次回火温度对组织和性能的影响

借鉴低合金超高强度钢通常采用低温多次回火的经验,对热轧态实验钢分别在300、330、350 °C进行3次时长为2 h的回火处理,然后进行组织分析和力学性能测试,结果如表2所示。组织分析结果显示,残余奥氏体体积分数变化不大,维持在39%左右,略高于单次回火的含量;奥氏体含碳量随温度升高,从0.74%小幅升高至0.81%。力学性能检测结果显示,300 °C回火时的屈服强度和抗拉强度最高,分别为1075 MPa和1826 MPa;随温度升高,屈服强度和抗拉强度略有降低,330 °C回火时屈服强度为993 MPa,抗拉强度为1708 MPa;伸长率和冲击吸收功随温度升高呈现先升高后降低的趋势,330 °C回火时达到最高伸长率14.7%和最大冲击吸收功24.2 J。结果表明,多次回火有利于提高实验钢的变形能力,最佳回火温度为330 °C。

2.2 热轧态冷处理再回火后的组织和性能

上述实验结果表明,由于过量的合金元素添加,实验钢热轧态组织中的残余奥氏体体积分数接近40%,导致钢的屈服强度和抗拉强度都达不到超高强度钢的水平。为了提高组织中马氏体的含量,将热轧态实验钢分别冷却至-20、-30、-40 °C和-60 °C进行冷处理然后在330 °C回火3次,经-20、-30 °C和-60 °C冷处理钢的显微组织如图4所示,可以看出,随着冷处理温度的降低,钢中马氏体含量增加,残余奥氏体的体积分数和尺寸均减小。

表 1 热轧态实验钢经不同温度和时间回火后的力学性能及其奥氏体含量和含碳量

Table 1 Mechanical properties of hot-rolled testing steel tempered at different temperatures for different time, and the volume fraction and carbon content of retained austenite

Heat-treatment	$V_{Ar}/\%$	$C_{\gamma}/\%$	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A/\%$	A_{kv}/J	Product of strength and elongation(PSE)/(GPa·%)
Hot-rolled	26.7	0.58	504	1206	4.0	6.0	4.8
330℃×120 min	35.7	0.81	1118	1716	12.4	19.7	21.9
380℃×120 min	35.8	1.12	1138	1593	8.4	16.8	13.4
400℃×60 min	35.4	1.06	1124	1556	8.1	15.5	12.5
425℃×40 min	34.8	0.87	1157	1491	5.2	13.3	7.8
450℃×30 min	36.0	0.88	1042	1497	4.7	11.7	7.0

表 2 热轧态实验钢经不同温度回火 3 次后的力学性能及其奥氏体含量和含碳量

Table 2 Mechanical properties of hot-rolled testing steel tempered at different temperatures for three times, and the volume fraction and carbon content of retained austenite

Temperature/℃	$V_{Ar}/\%$	$C_{\gamma}/\%$	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A/\%$	A_{kv}/J	PSE/(GPa·%)
300	39.0	0.74	1075	1826	10.5	13.3	19.2
330	39.0	0.81	993	1708	14.7	24.2	25.4
350	37.8	0.81	1012	1678	11.3	17.0	18.9

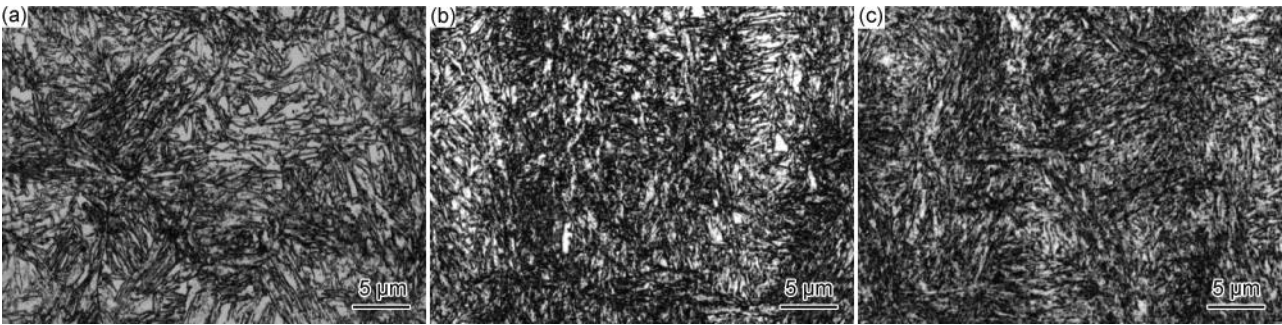


图 4 热轧态实验钢经不同温度冷处理后再经 330℃回火 3 次的显微组织
(a)−20℃;(b)−30℃;(c)−60℃

Fig. 4 Microstructures of hot-rolled testing steel tempered subjected to cold treatment at different temperatures plus tempering at 330℃ for three times
(a)−20℃;(b)−30℃;(c)−60℃

热轧态实验钢经−20℃和−30℃冷处理后回火组织 EBSD 表征结果如图 5 所示,由反极图和取向分布图可以看出,同一马氏体板条中以及附近的奥氏体取向大致相同。马氏体以板条束的形式在奥氏体基体内沿不同取向切变生长,存在相互平行的马氏体板条间的为细的条状奥氏体(厚度较小,难以分辨),而存在不同取向的板条束之间的为块状奥氏体;随着冷处理温度降低,不断形成新的马氏体板条和板条束,导致条状奥氏体厚度减小,块状奥氏体的尺寸缩小。热轧态实验钢冷处理回火组织 TEM 表征结果如图 6 所示,−20℃冷处理的组织中存在许多微米级别的块状残余奥氏体,板条间隙的条状残余奥氏体厚度在 200 nm 左右,且连续性较强,如图 6(a),(b)所示;而在−30℃冷处理的组织中块状残余奥氏体数量及

尺寸减小,条状奥氏体的厚度减小到 100 nm 左右,且连续性降低,如图 6(c),(d)所示;除了板条马氏体,组织中还有大量的孪晶马氏体(图 6(e)),板条马氏体内偶尔有一些 ϵ -碳化物沿特定取向择优析出(图 6(f))。

对上述试样进行物相分析和力学性能测试,获得 XRD 谱图和应力-应变曲线分别如图 7 和图 8 所示。根据上述数据计算出不同热处理状态下的力学性能测试结果及组织中残余奥氏体含量和含碳量列于表 3 中。结果显示:随冷处理温度的降低,残余奥氏体体积分数不断减少,从−20℃时的 29.3% 减少至−60℃时的 11.4%,奥氏体含碳量基本在 0.9% 左右。随冷处理温度降低,马氏体含量升高,钢的屈服强度和抗拉强度提高,伸长率逐渐降低。

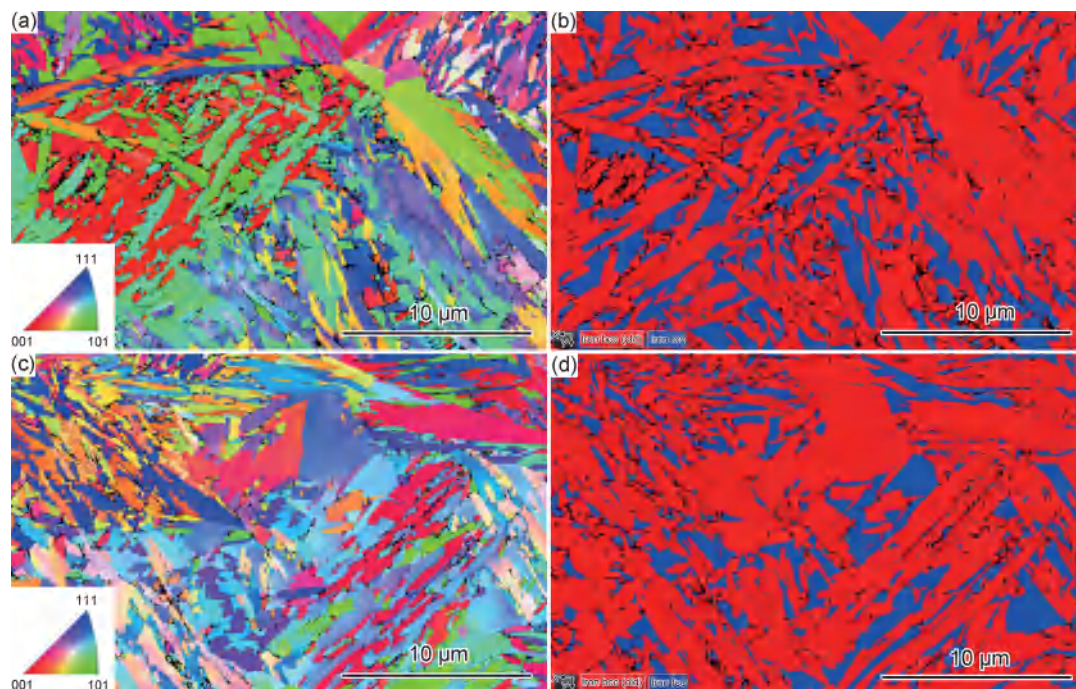


图5 热轧态实验钢经不同温度冷处理后再经 330 °C 回火 3 次后的显微组织 EBSD 表征结果

(a)反极图, -20 °C; (b)相分布图, -20 °C; (c)反极图, -30 °C; (d)相分布图, -30 °C

Fig. 5 Microstructures characterization results by EBSD on hot-rolled testing steel subjected to cold treatment at different temperatures plus tempering at 330 °C for three times

(a)inverse pole figure, -20 °C; (b)phase distribution map, -20 °C; (c)inverse pole figure, -30 °C; (d)phase distribution map, -30 °C

热轧态实验钢经冷处理后组织组成相的比例和分布状态更加合理,从而使强塑性明显改善。热轧态 -20 °C 冷处理回火组织中残余奥氏体体积分数比热轧态直接回火组织降低了 10%, 约 30% 的总含量中包括约 20% 的块状奥氏体和约 10% 的条状奥氏体。马氏体体积分数的增加使钢的屈服强度提高到 1197 MPa, 抗拉强度达到 1812 MPa; 弥散分布的块状奥氏体赋予其最佳延展性能, 伸长率达到 18.0%。-30 °C 冷处理回火组织中残余奥氏体体积分数降低到 21.2%, 马氏体含量的进一步增加使得钢的屈服强度提高到 1398 MPa, 抗拉强度达到 1914 MPa, 含量相当的块状奥氏体和条状奥氏体相间分布使钢的延展性表现良好, 伸长率达到 15.9%。-40 °C 冷处理回火组织中残余奥氏体体积分数降低到 15% 以下, 零星存在的块状奥氏体对变形能力的贡献骤降, 弥散分布的膜状残余奥氏体略微提高延展性, 此时钢的屈服强度提高到 1603 MPa, 抗拉强度达到 1978 MPa, 伸长率降低到 13.5%, 接近但优于全马氏体组织的性能。进一步降低冷处理温度至 -60 °C, 回火组织中残余奥氏体体积分数为 11.4%, 其对力学性能的贡献几乎可以忽略。综上提出一种提高 1800~1900 MPa 级超高强度钢强塑性的新思路: 设计含 0.40% C 左右的中碳合金钢, 控制其马氏体相变动力学, 在其淬火组织中保留

20% 左右的残余奥氏体, 经过回火辅助配分处理, 奥氏体含碳量升高到 0.9%~1.0%, 马氏体含碳量降低至 0.26%~0.30%, 从而使钢的屈服强度达到 1400~1600 MPa, 伸长率达到 15%~18%。

2.3 淬火态冷处理再回火处理后的组织和性能

实验钢热轧态经室温放置后冷却到 -20 °C 时, 马氏体含量增加 10% 左右, 进一步降温至 -30 °C 时, 马氏体含量再增加 10%, 这说明残余奥氏体在室温停留产生了较强的稳定化现象。热膨胀实验结果表明: 连续冷却过程中减缓冷却速度同样会产生奥氏体稳定化现象, 降低马氏体转变动力学(图 9)。图 9(a) 为实验钢奥氏体化后以不同冷却速度冷却到室温的温度-膨胀量曲线, 采用切线法测定其在 0.2、0.5 °C/s 和 1.0 °C/s 冷却速度对应的 M_s 分别为 162、169 °C 和 176 °C, M_s 比 M_{s0} 低 200 °C 左右。这种相变点随着冷却速度增加而提高的现象既不符合贝氏体转变的正常规律, 也不是由实验误差引起, 它是低温低冷速马氏体转变的特有情况, 可以用降低冷却速度促进奥氏体稳定化的理论来解释。从图 9(b)~(d) 可以看出: 冷却速度较低时, 晶粒非常细小, 随着冷却速度提高, 马氏体呈现出平行排列的板条形貌, 与奥氏体基体相间分布形成层片状; 冷却速度进一步提高, 与平行的马氏体板条成一定交角的针状马氏体含量增加, 针状马氏体之间存在大量的块状残余奥氏体。

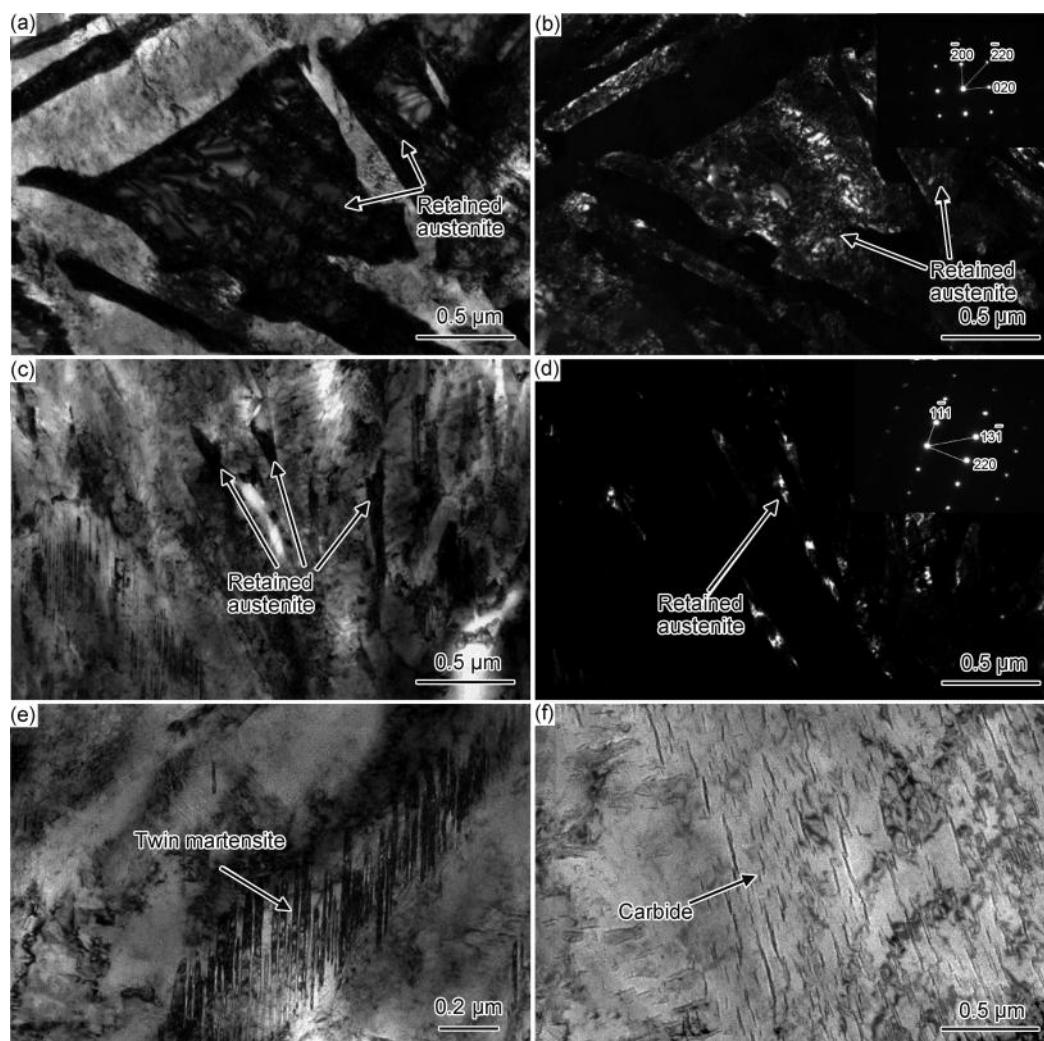


图 6 热轧态实验钢经不同温度冷处理后再经 330 °C 回火 3 次后的显微组织 TEM 表征结果
(a)明场, -20 °C; (b)暗场, -20 °C; (c)明场, -30 °C; (d)暗场, -30 °C; (e)明场, -20 °C, 孪晶马氏体;
(f)明场, -20 °C, 板条马氏体中 ϵ -碳化物

Fig. 6 Microstructures characterization results by TEM on hot-rolled testing steel subjected to cold treatment at different temperatures plus tempering at 330 °C for three times

(a) bright field (BF), -20 °C; (b) dark field (DF), -20 °C; (c) BF, -30 °C; (d) DF, -30 °C; (e) BF, -20 °C, twin martensite;
(f) BF, -20 °C, ϵ -carbide inside lath martensite

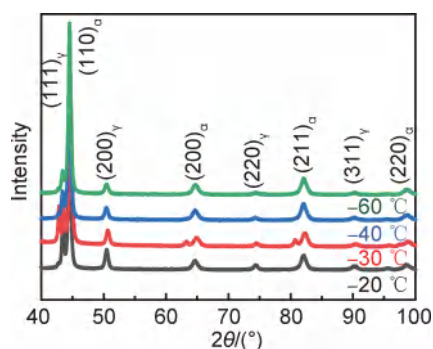


图 7 热轧态实验钢经不同温度冷处理后再经 330 °C 回火处理的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of hot-rolled testing steel subjected to cold treatment at different temperatures plus tempering at 330 °C

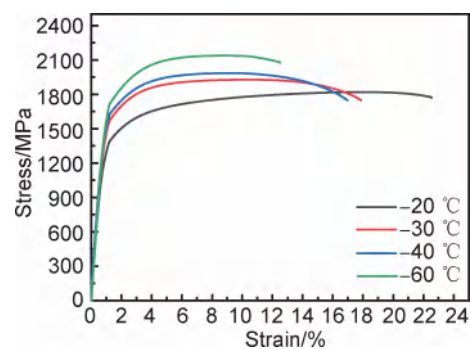


图 8 热轧态实验钢经不同温度冷处理后再经 330 °C 回火处理的拉伸应力-应变曲线

Fig. 8 Tensile stress-strain curves of hot-rolled testing steel subjected to cold treatment at different temperatures plus tempering at 330 °C

表3 热轧态实验钢经不同温度冷处理后再经 330 ℃ 回火后的力学性能及其奥氏体含量和含碳量

Table 3 Mechanical properties of hot-rolled testing steel subjected to cold treatment at different temperatures plus tempering at 330 ℃, and the volume fraction and carbon content of retained austenite

Temperature/℃	$V_{\text{Ar}}/\%$	$C_{\gamma}/\%$	$R_{\text{p}0.2}/\text{MPa}$	R_{m}/MPa	$A/\%$	PSE/(GPa·%)
−20	29.3	0.89	1197	1812	18.0	32.6
−30	21.2	0.88	1398	1914	15.9	30.4
−40	14.1	0.93	1603	1978	13.5	26.7
−60	11.4	0.93	1709	2120	10.0	21.2

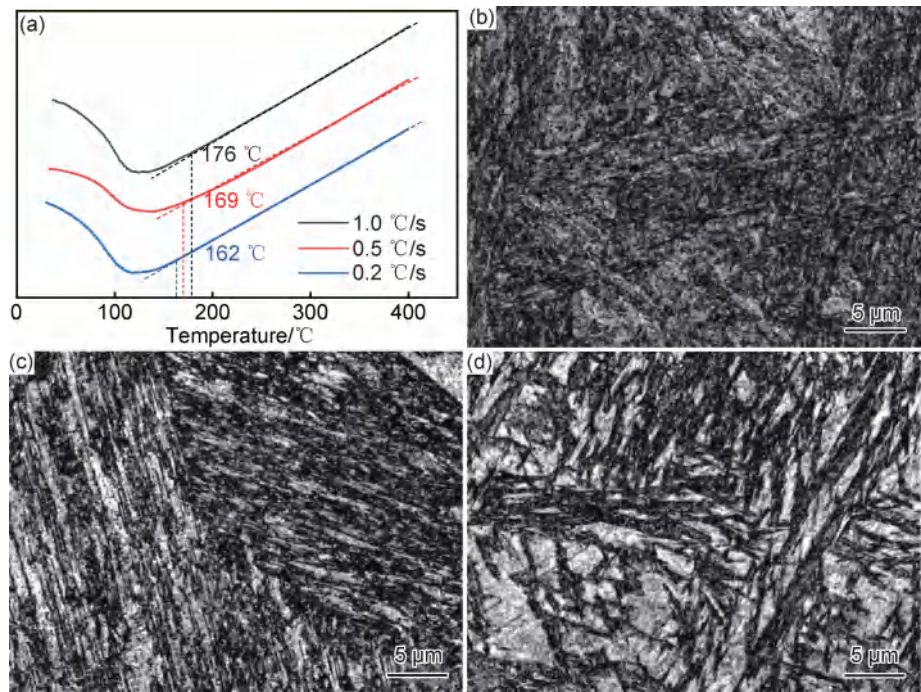


图9 实验钢奥氏体化后以不同冷却速度冷却到室温的热模拟实验结果
(a)温度-膨胀量曲线及其对应的相变温度;(b)冷却速度 0.2 ℃/s 时的显微组织;(c)冷却速度 0.5 ℃/s 时的显微组织;
(d)冷却速度 1.0 ℃/s 时的显微组织

Fig. 9 Experimental results in thermal dilatation of testing steel after austenitization and cooling to room temperature at different cooling rates
(a)temperature-dilatation curves and corresponding phase transformation temperature;(b)microstructure at cooling rate of 0.2 ℃/s;
(c)microstructure at cooling rate of 0.5 ℃/s;(d)microstructure at cooling rate of 1.0 ℃/s

缩短淬火、冷处理及回火工艺的衔接时间以降低奥氏体稳定化的不利影响,可以获得更加优异的综合性能。实验钢在 880 ℃保温 30 min 奥氏体化后油冷到室温,立即进行 −20 ℃冷处理,之后在 330 ℃进行 3 次时长为 2 h 的回火处理。此时组织中奥氏体体积分数为 19.7%,奥氏体含碳量为 0.86%,钢的屈服强度为 1506 MPa,抗拉强度为 1895 MPa,伸长率为 16.7%,冲击吸收功为 12 J。与热轧态 −30 ℃冷处理回火状态相比,淬火 −20 ℃冷处理回火状态表现出更好的强塑性,此时两种处理状态的组织中残余奥氏体体积分数均为 20% 左右,但是由于后者块状奥氏体减少而条状奥氏体增多,增加了奥氏体分布的弥散性,从而获得更好的塑韧性。

3 结论

- (1)实验钢热轧态经回火处理后可以获得马氏体+残余奥氏体的复相组织。随着回火温度从 330 ℃升高到 450 ℃,钢的屈服强度变化不大,而抗拉强度、伸长率、冲击功均下降。实验钢热轧态在低温区多次回火处理,组织中残余奥氏体含量略有升高,导致钢的变形能力提高。实验钢热轧态在 330℃ 3 次回火时获得最佳强塑(韧)性配合,屈服强度 993 MPa,抗拉强度 1708 MPa,伸长率 14.7%,冲击吸收功 24.2 J。由于残余奥氏体含量较高,屈服强度和抗拉强度均未达到超高强度钢的水平。
- (2)将热轧态实验钢冷处理后低温回火,随着冷处理温度降低,钢中马氏体含量增加,残余奥氏体的

体积分数和尺寸均减小,改善了组织组成相的比例和分布状态,从而使强塑性明显提高。 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷处理回火组织中残余奥氏体体积分数降低到21.2%,获得良好的强塑性,此时钢的屈服强度为1398 MPa,抗拉强度为1914 MPa,伸长率达到15.9%。

(3)实验钢在连续冷却过程中降低冷却速度或冷却到室温后停留都会发生奥氏体稳定化现象。缩短淬火、冷处理及回火工艺的衔接时间以降低奥氏体稳定化的不利影响,可以获得更加优异的综合性能。实验钢奥氏体化后油冷至室温,立即进行 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷处理,之后在 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行3次回火处理,获得的综合性能最佳。此时,组织中奥氏体体积分数为19.7%,钢的屈服强度为1506 MPa,抗拉强度为1895 MPa,伸长率为16.7%。

(4)Q&P处理是提高1800~1900 MPa级超高强度钢强塑性的新方法:设计含0.40%C左右的中碳合金钢,控制其马氏体相变动力学,在淬火组织中保留20%左右的残余奥氏体,经过回火辅助配分处理,获得富碳奥氏体+中碳马氏体的复相组织,钢的屈服强度可达到1400~1600 MPa,伸长率可达到15%~18%。

参考文献

- [1] 赵博,许广兴,贺飞,等. 飞机起落架用超高强度钢应用现状及展望[J]. 航空材料学报,2017,37(6):1-6.
ZHAO B, XU G X, HE F, et al. Present status and prospect of ultra high strength steel applied to aircraft landing gear [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(6):1-6.
- [2] 王晓辉,罗海文. 飞机起落架用超高强度不锈钢的研究及应用进展[J]. 材料工程,2019,47(9):1-12.
WANG X H, LUO H W. Research and application progress in ultra-high strength stainless steel for aircraft landing gear [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(9):1-12.
- [3] MAWEJA K, STUMPF W. The design of advanced performance high strength low-carbon martensitic armour steels: microstructural considerations [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 480(1/2):160-166.
- [4] DENG X T, WANG Z D, HAN Y, et al. Microstructure and abrasive wear behavior of medium carbon low alloy martensitic abrasion resistant steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2014, 21(1):98-102.
- [5] MANDAL G, ROY C, GHOSH S K, et al. Structure-property relationship in a 2 GPa grade micro-alloyed ultrahigh strength steel [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 705:817-827.
- [6] SPEER J G, DE MOOR E, FINDLEY K O, et al. Analysis of microstructure evolution in quenching and partitioning automotive sheet steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42:3591-3601.
- [7] SPEER J G, MATLOCK D K, DE COOMAN B C, et al. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation [J]. Acta Materialia, 2003, 51(9):2611-2622.
- [8] EDMONDS D V, HE K, RIZZO F C, et al. Quenching and partitioning martensite—a novel steel heat treatment [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 438/440:25-34.
- [9] SPEER J G, RIZZO F C, MATLOCK D K, et al. The “quenching and partitioning” process: background and recent progress [J]. Materials Research, 2005, 8(4):417-423.
- [10] WANG X D, GUO Z H, RONG Y H. Mechanism exploration of an ultrahigh strength steel by quenching-partitioning-tempering process [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 529:35-40.
- [11] KOZESCHNIK E, BHADESHIA H K D H. Influence of silicon on cementite precipitation in steels [J]. Materials Science and Technology, 2008, 24:343-347.
- [12] JIRKOVÁ H, KUČEROVÁ L, MAŠEK B. Effect of quenching and partitioning temperatures in the Q-P process on the properties of AHSS with various amounts of manganese and silicon [J]. Materials Science Forum, 2012, 706/709:2734-2739.
- [13] WANG Y, XU Y B, ZHANG T Y, et al. Effects of quenching temperature on bainite transformation, retained austenite and mechanical properties of hot-galvanized Q&P steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 822:141643.
- [14] REN K K, KANG Y L, ZHU S. Effect of partitioning time on the microstructure and mechanical properties of Q&P steels [J]. Materials Science Forum, 2013, 749:303-307.
- [15] TOJI Y, MIYAMOTO G, RAABE D. Carbon partitioning during quenching and partitioning heat treatment accompanied by carbide precipitation [J]. Acta Materialia, 2015, 86:137-147.
- [16] PIERCE D T, COUGHLIN D R, WILLIAMSON D L, et al. Quantitative investigation into the influence of temperature on carbide and austenite evolution during partitioning of a quenched and partitioned steel [J]. Scripta Materialia, 2016, 121:5-9.
- [17] DE KNIJF D, DA SILVA E P, FÖJER C, et al. Study of heat treatment parameters and kinetics of quenching and partitioning cycles [J]. Materials Science and Technology, 2015, 31(7):817-828.
- [18] WANG Z C, KIM S J, LEE C G, et al. Bake-hardening behavior of cold-rolled CMnSi and CMnSiCu TRIP-aided steel sheets [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 151:141-145.
- [19] BABU S S, SPECHT E D, DAVID S A, et al. *In-situ* observations of lattice parameter fluctuations in austenite and transformation to bainite [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(12):3281-3289.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51571053)

收稿日期:2022-11-29;修订日期:2023-02-10

通讯作者:王立军(1971—),男,副教授,博士,现从事先进钢铁材料的制备研究,联系地址:辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室(110819),E-mail:lijunwang@mail.neu.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)

引用格式:任杰,张利,刘承志,等. S30815 耐热不锈钢基材和焊接接头的高温氧化行为[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 214-225.
REN Jie, ZHANG Li, LIU Chengzhi, et al. High temperature oxidation behavior of S30815 heat resistant stainless steel substrates and welded joint[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 214-225.

S30815 耐热不锈钢基材和焊接接头的高温氧化行为

High temperature oxidation behavior of
S30815 heat resistant stainless steel
substrates and welded joint

任 杰, 张 利*, 刘承志, 成生伟, 杜晓建, 刘艳莲, 杨 飞
(中北大学 机械工程学院, 太原 030051)

REN Jie, ZHANG Li*, LIU Chengzhi, CHENG Shengwei,
DU Xiaojian, LIU Yanlian, YANG Fei
(School of Mechanical Engineering, North University of China,
Taiyuan 030051, China)

摘要:采用恒温氧化法对 S30815 耐热不锈钢基材和焊接接头在不同服役温度下的高温氧化行为进行氧化动力学及微观组织分析,通过增重法得到高温氧化动力学曲线,利用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)以及 X 射线衍射仪(XRD)对氧化膜的形貌、成分和微观组织进行研究。结果表明:780 °C 恒温氧化条件下, S30815 耐热不锈钢氧化增重少,氧化速率较低,氧化产物主要为 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$,形态表现为片状、长条状以及多面体状;880 °C 时氧化增重明显,氧化速率较高,氧化产物为 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnFe_2O_4 和 $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ 组成的混合氧化物,主要表现为细长条状和片状。S30815 耐热不锈钢的氧化动力学曲线遵循抛物线规律,随着氧化时间的延长氧化速率逐渐减小,最终趋于稳定,表现出良好的抗高温氧化能力。焊接接头表面生成更多 Cr_2O_3 氧化膜,平均氧化速率更小,抗氧化性能优于基材。

关键词:耐热不锈钢;焊接接头;氧化动力学;氧化产物;抗氧化性能

doi: 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2023. 000115

中图分类号: TG142. 73; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0214-12

Abstract: The oxidation kinetics and microstructure of S30815 heat resistant stainless steel, both in its base material and welded joint, are analyzed at different service temperatures by the constant temperature oxidation method. High temperature oxidation kinetic curves are obtained by the mass gain method. The morphology, composition, and microstructure of the oxide films are studied by using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results show that under constant temperature oxidation conditions at 780 °C, there is less mass gain and a relatively lower oxidation rate. The oxidation products are mainly Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , and $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$, exhibit sheet, strip, and polyhedron shapes. At 880 °C, the mass gain and the oxidation rate significantly increase. The oxidation product at this temperature comprises a mixed oxide of Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , and $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$, which is mainly in thin strips and sheets. The oxidation kinetics curves of S30815 follow a parabolic rule. With the increase of oxidation time, the oxidation rate gradually decreases and eventually tends to be stable, showing a good oxidation resistance at high temperature. A larger amount of dense Cr_2O_3 oxide film is generated on the surface of the welded joint, exhibiting a lower average oxidation rate and better oxidation resistance compared to the base material.

Key words: heat resistant stainless steel; welded joint; oxidation kinetics; oxidation product; oxidation resistance property

为实现“碳达峰,碳中和”的双碳目标,可再生能源发电技术日益成熟,但我国能源结构不佳,火力发

电仍为主要的发电方式,煤炭需求量较大^[1]。预计到 2050 年,我国一半以上的能源仍来自于煤,因此,提高

燃煤利用率、降低能源损耗尤为重要。而提高热效率的关键是提高工作环境中的压力和温度等参数,这对于高温条件下服役的耐热钢性能提出了更高要求^[2]。高温氧化是耐热钢最常见的破坏形式^[3-4]。国内外众多学者对不同种类、不同牌号耐热钢的高温抗氧化能力及高温氧化机制进行了研究。一般来说,耐热钢的抗氧化性能取决于其表面形成的氧化膜结构和性质,因此合金元素的含量、化学成分和组织结构等影响氧化膜特性的因素都会对材料的抗氧化性能产生影响^[5-7]。孟重重等^[8]以 309SMOD 为研究对象,对不同温度下氧化膜的表面、截面形貌及物相进行了分析,结果表明,生成了 Cr_2O_3 、 SiO_2 和尖晶石颗粒等氧化物,氧化物分 3 层附着在金属表面,这种结构使得 309SMOD 具有更好的抗高温氧化性能。孟倩等^[9]采用增重法研究了晶粒尺寸对 310S 耐热钢高温氧化行为的影响,对比发现,小的晶粒尺寸更有利于氧化膜均匀生长,进而提高氧化膜的致密度和黏附性,增强 310S 的抗氧化能力。涂有旺等^[10]对比了含 V 和不含 V 两种 S30432 钢的抗氧化性能,发现在无水蒸气环境下,含 V 钢氧化更加严重。张英波等^[11]利用恒温氧化法研究了不同 Al 含量对 X10CrAlSi18 铁素体耐热钢高温氧化行为的影响,结果表明,增加 Al 含量有利于生成更为连续、致密的氧化膜,提高氧化产物与基体之间的附着性。Park 等^[12]研究了合金元素对 Ni-Co-Cr-Mo-W-Al-Ti-Ta 镍基合金高温(1000 °C)抗氧化性能的影响,结果表明,Co 元素能够降低氧化速率,Cr,Mo,Ti,W 和 Ta 元素对氧化速率的影响较小,而 Al 元素与氧气发生反应形成的 Al_2O_3 氧化膜比 Cr_2O_3 更加稳定,在无其他复杂氧化物形成时具有良好的抗氧化性,明显降低钢的氧化速率。

S30815 是 20 世纪 80 年代中后期发展起来的一种新型奥氏体耐热不锈钢,是在传统铬-镍奥氏体不锈钢的基础上通过添加氮和稀土元素微合金化而成。与传统耐热钢相比,S30815 具有更高的性价比和更加优异的综合性能^[13-15],具体表现在:(1)S30815 中 Ni 含量仅为 11% (质量分数,下同),远低于 310S 的 19%~22%,成本优势明显;(2)添加的 N 元素和稀土元素(Ce,La,Nd 等)能够在基体中形成细小、弥散的析出相,显著提高高温蠕变性能;(3)在冶金上控制并保持了较少的 Mo 和 Mn 含量,使其具有更好的抗高温氧化性能。因此,S30815 常被应用于锅炉、压力容器等高温环境和需要较好抗腐蚀性的场合,可作为 309S,310 和 310S 型等传统耐热不锈钢及镍基合金的替代产品。本工作以 S30815 热轧板材及其焊接接头为研究对象,采用恒温氧化实验研究其在 780 °C (实测温度) 和

880 °C (局部温度) 下的氧化行为,并对其氧化动力学和氧化膜结构进行分析,旨在探究二者抗高温氧化性能的差异,为耐热压力容器的系统选型提供数据支撑。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料及试样制备

S30815 耐热不锈钢基材和焊接接头的化学成分如表 1 所示。

表 1 S30815 耐热不锈钢的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of S30815 heat resistant stainless steel(mass fraction/%)

C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	N	Ce	Fe
0.063	0.71	1.75	20.9	10.7	0.005	0.017	0.16	0.043	Bal.

金相试样分别在 S30815 热轧板料和焊接板料上切取,其中焊接试样需横跨焊接区域和基体,具体取样位置见图 1。采用机械抛光的方法依次在 320[#], 1200[#], 3000[#], 5000[#] 水磨砂纸上进行打磨,随后采用粒度为 0.5 μm 的金刚石研磨膏在丝绒抛光布上进行抛光,最后在无水乙醇中超声清洗。采用王水试剂(盐酸与硝酸体积比 3:1)作为金相腐蚀剂,腐蚀时间为 15 s,腐蚀完毕后用酒精反复冲洗试样表面,吹干备用。使用 Leica DM1750M 金相显微镜(OM)、Siron 200 型场发射扫描电镜以及 Inca X-Max80 型 X 射线能谱仪(EDS)对试样的显微组织和表面形貌进行观察及能谱分析。

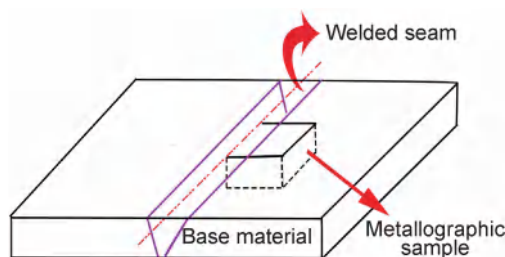


图 1 S30815 焊接接头金相试样取样位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling location of S30815 welded joint metallographic sample

高温氧化试样采用电火花线切割加工,尺寸为 60 mm×30 mm×5 mm,其中焊接接头试样全部选择在焊接区域内切取。将切割完成的试样依次在 320[#], 1200[#], 3000[#], 5000[#] 水磨砂纸上进行打磨,以保证高温氧化时表面完整、光洁。为确保实验的精度,将加工好的试样置于无水乙醇中超声清洗,然后在烘干箱中

进行烘干,最后置于干燥器中备用。坩埚用水洗净,并用无水乙醇洗涤去除油污,烘干备用。

1.2 高温氧化实验

依据 GB/T 13303—1991《钢的抗氧化性能测定方法》进行高温氧化实验,采用恒温氧化法测定 S30815 耐热不锈钢的抗氧化性能。高温氧化实验使用 SXL-1200C 型箱式电炉和电子分析天平(精度为 0.1 mg)。采用游标卡尺测量干燥后的试样尺寸,计算试样表面积;测量完成后再次对试样进行清洗和烘干,并使用电子分析天平进行称重;试样的尺寸和质量均测量 3 次,取其平均值。调节电阻炉至设定温度(780 °C 和 880 °C),将备好的坩埚在炉内焙烧后冷却称重,多次重复直至坩埚保持恒重;将试样放入坩埚内,调整靠立角度保证试样与空气充分接触。在正常大气环境下,对试样在 780 °C 和 880 °C 高温下进行恒温氧化,氧化时间分别为 1, 4, 7, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160 h 和 200 h,每个实验点设置 3 个平行试样。

实验完成后根据两个相邻时间段试样的质量差计算得出氧化增重和氧化速率,绘制出氧化动力学曲线。用 SEM 观察 S30815 耐热不锈钢氧化层的表面形貌,用 EDS 分析氧化产物的成分,并利用 XRD 对氧化

产物进行物相分析。

氧化增重 ΔW 为:

$$\Delta W = \frac{M_i - M_0}{S} \quad (1)$$

式中: M_i 为第 i 次样品的质量, mg; M_0 为初始时刻样品与坩埚的质量, mg; S 为测试样品的表面积, cm^2 。

氧化速率 ΔV 为:

$$\Delta V = \frac{M_i - M_{i-1}}{S \times \Delta t_m} \quad (2)$$

式中: Δt_m 为第 i 次称重和第 $i-1$ 次称重的时间间隔, h。

2 结果与分析

2.1 微观组织分析

图 2 为 S30815 基材的显微组织及 EDS 谱图。由图 2(a)~(c) 可知, S30815 基材中存在一些细小、弥散分布的夹杂物, 形态基本为球形。点 1~3 的 EDS 能谱分析表明, S30815 中的夹杂物主要为 CeO_2 和 LaO_2 , 结合其化学成分最终确定夹杂物为 CeO_2 , 颗粒粒径为 0.65~2.5 μm 。同时, 合金中未发现长条状的硫化锰 (MnS) 夹杂或稀土硫化物 (Re_2S_3)。

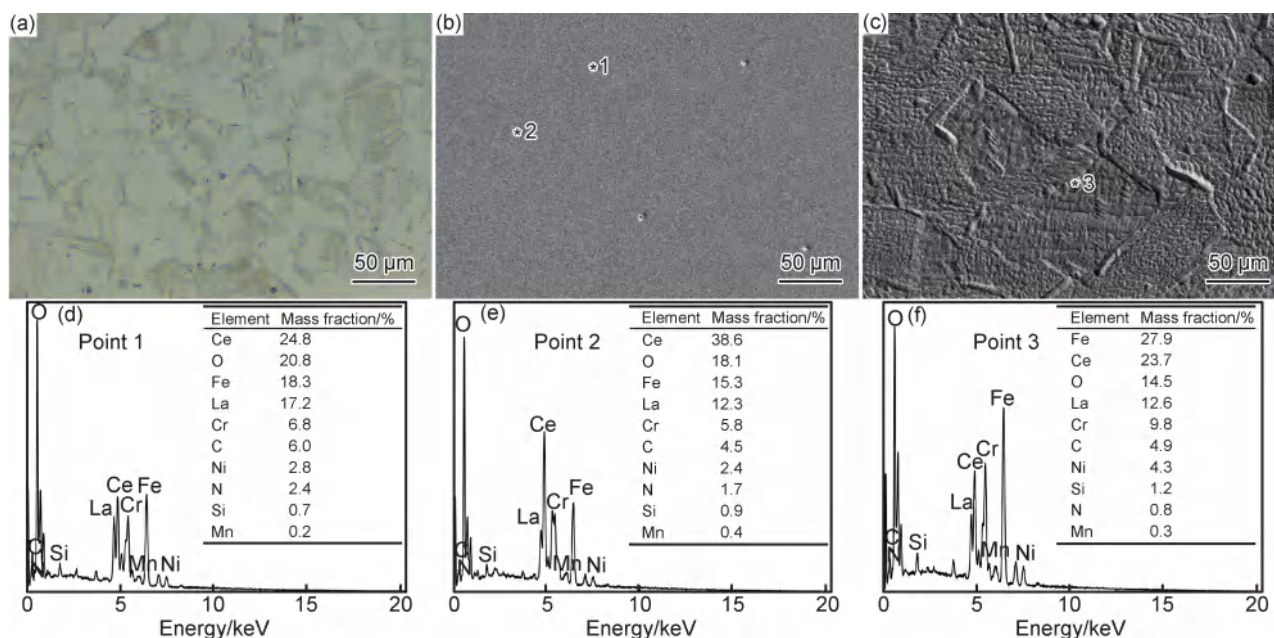


图2 S30815 基材显微组织及 EDS 谱图

(a) 金相显微组织; (b) 未腐蚀 SEM 图; (c) 腐蚀 SEM 图; (d)~(f) 点 1, 2, 3 的 EDS 谱图

Fig. 2 Microstructures and EDS spectra of S30815 base material

(a) metallographic microstructure; (b) SEM image of uncorroded; (c) SEM image of corroded; (d)-(f) EDS spectra of points 1, 2 and 3

图 3 为 S30815 焊接接头的金相显微组织。可以看出, 在焊接接头中基体区域基本为全奥氏体组织, 而焊接区域则出现大量的铁素体。该铁素体是由液

态向固态转变时形成的, 称为 δ 铁素体 (也叫高温铁素体)。 δ 铁素体能够显著提高焊接接头的耐腐蚀性能, 防止热裂纹产生, 在奥氏体不锈钢焊缝中起着极其重

要的作用^[16]。焊接区域出现的铁素体形态存在明显差异,使用黑色虚线将其划分为3个区域:从左到右,第一区域内铁素体表现为树枝状与长条状,长条方向大多垂直于焊缝边界;第二区域内枝状铁素体明显减少,条状铁素体的方向由水平状转变为近似垂直状;第三区域内铁素体呈现长条状+颗粒状。图4为

S30815 焊接接头在扫描电镜下的微观组织以及EDS能谱。在焊接区域同样可观测到长条状、树枝状以及颗粒状的不同形态铁素体。根据EDS分析结果发现,基体区域存在Ce,La等稀土元素化合物,而焊接区域内未检测到稀土元素,推断可能是在焊接过程中稀土元素产生了挥发。

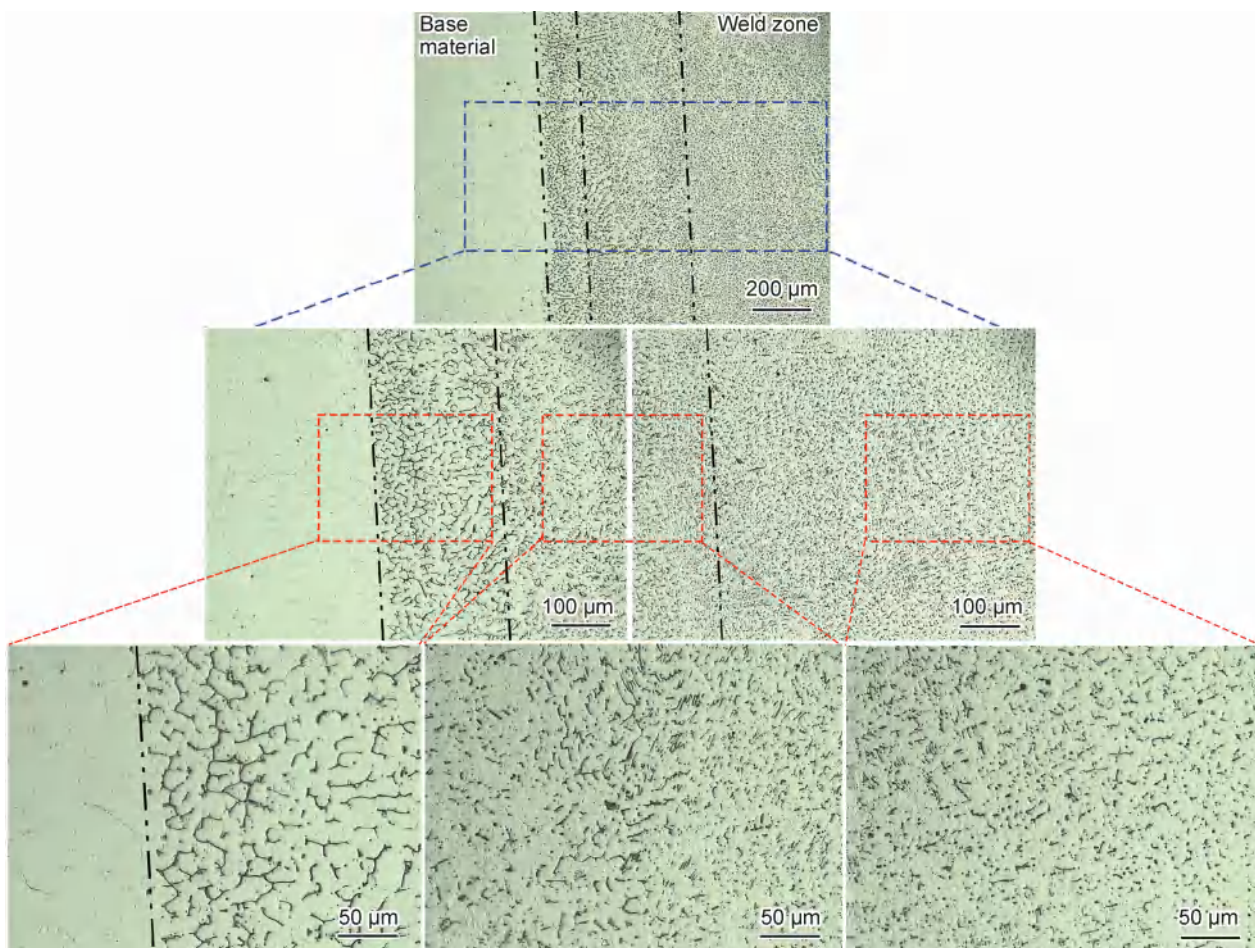


图3 S30815焊接接头的金相显微组织

Fig. 3 Metallographic microstructures of S30815 welded joint

2.2 氧化动力学分析

图5为S30815耐热不锈钢的氧化动力学曲线。图5(a)为S30815耐热不锈钢在780℃和880℃下的氧化增重曲线,可知,在不同温度下,随着氧化时间的延长,S30815耐热钢的氧化增重逐渐增加,且基材和焊接接头的增重曲线均呈现出典型的抛物线变化趋势。氧化初期,氧化过程主要受化学吸附和化学反应控制,氧气与基体充分接触,此时耐热钢处于快速氧化阶段,单位时间内增重较大,曲线迅速上升,之后试样表面逐渐形成完整的氧化膜,阻碍氧化的进行,增重速率逐渐减小,其中基材在120 h后增重速率表现为明显的增加趋势。这是由于,在氧化后期样品表面氧化膜脱落较多,基体与氧气反应生成新的氧化膜。同一氧化温度

下,基材和焊接接头的氧化增重曲线呈相似的变化趋势,而在不同氧化温度下却出现较大差异。当温度为780℃时,基材和焊接接头的氧化增重均保持在0.4 mg/cm²以下,且随着氧化的进行增重曲线逐渐趋于平直;而在880℃下恒温氧化时,氧化增重明显升高,约为780℃时的3倍,单位时间内的质量增长速率也更高。这是因为,在氧化反应过程中,氧气分子吸附在金属基体表面,温度升高增大分子的动能,扩散速率加快,氧化反应速率随之增大,从而产生更多的氧化产物^[17]。

从图5(b)可以看出,稳定氧化条件下,初期氧化速率较大,随着氧化的进行迅速减小,在880℃时曲线几乎呈直线下降,之后随着氧化时间的延长逐渐趋于平缓。其中780℃下耐热钢的氧化速率在100 h后基

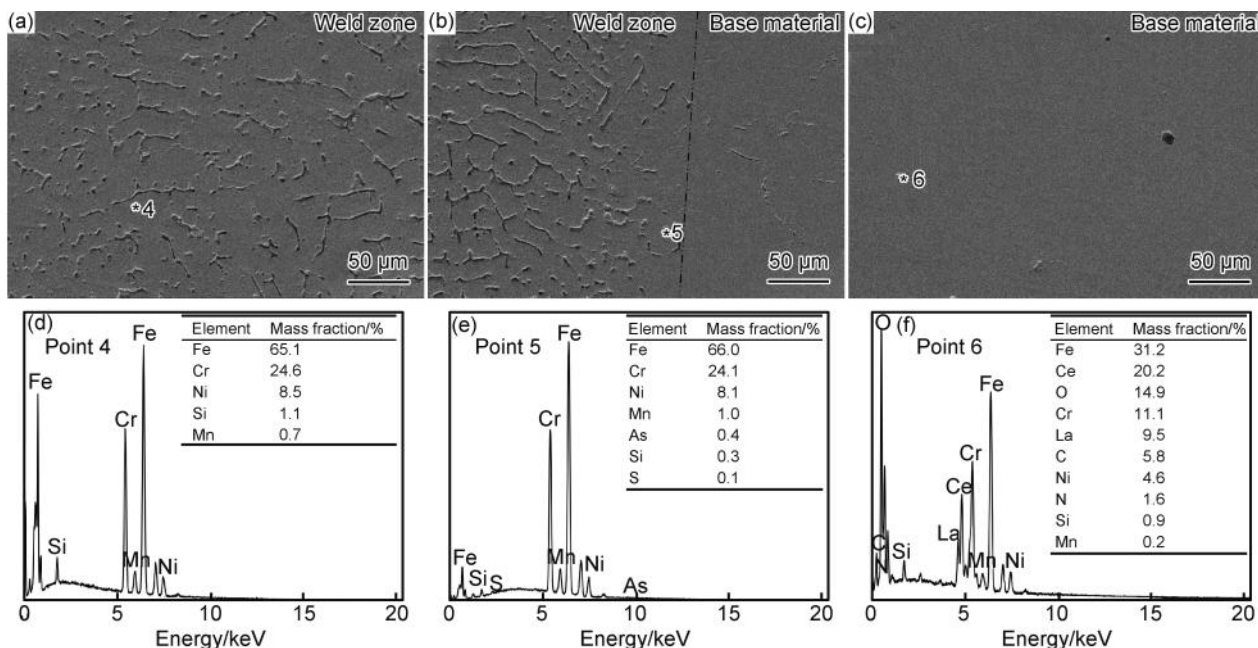


图4 S30815焊接接头的显微组织及EDS谱图

(a)焊接区域;(b)基体及焊接接合区域;(c)基体区域;(d)~(f)点4,5,6的EDS谱图

Fig. 4 Microstructures and EDS spectra of S30815 welded joint

(a)weld zone;(b)joint area of base material and weld zone;(c)base material;(d)-(f)EDS spectra of point 4, 5 and 6

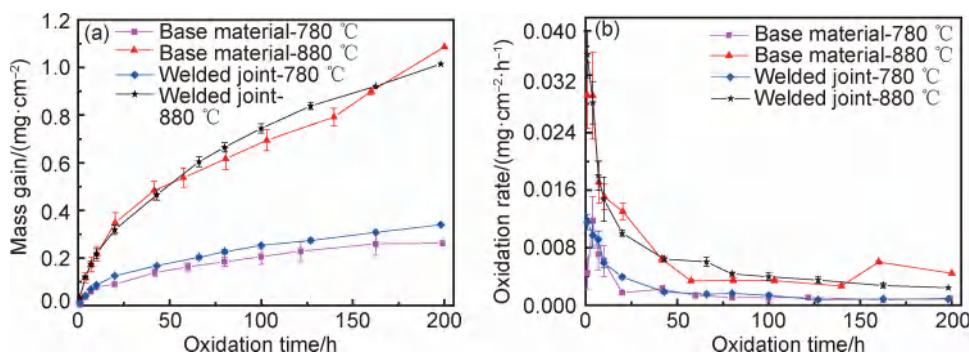


图5 S30815耐热不锈钢的氧化动力学曲线

(a)氧化增重;(b)氧化速率

Fig. 5 Oxidation kinetics curves of S30815 heat resistant stainless steel

(a)oxidation mass gain;(b)oxidation rate

本保持不变,说明试样表面形成的氧化膜对金属起到很好的保护作用。在780 °C氧化时,基材的氧化速率保持在0.001 mg/(cm²·h),而焊接接头的氧化速率保持在0.00085 mg/(cm²·h);当温度提高到880 °C,基材和焊接接头的平均氧化速率分别为0.003 mg/(cm²·h)和0.0024 mg/(cm²·h),平均氧化速率越小则抗氧化性越好,因此焊接接头的抗氧化性能更加优异。

将S30815基材和焊接接头在不同温度下的氧化动力学关系进行拟合,如图6所示。可以看出,拟合度 R^2 均接近于1,氧化曲线的拟合程度较高,可以判断S30815的氧化动力学曲线符合抛物线规律。根据Wagner氧化动力学理论,高温氧化过程是由元素的扩

散所控制^[17],材料的氧化动力学模型服从式(3)^[18]:

$$W^2 = K_p \cdot t \quad (3)$$

式中: W 为单位面积的氧化增重,mg·cm⁻²; t 为氧化时间,s; K_p 为氧化速率常数。元素的扩散为热激活过程,因此S30815的高温氧化行为符合Arrhenius公式, K_p 可表示为:

$$K_p = A \cdot \exp^{-Q/RT} \quad (4)$$

式中: A 为常数; Q 为氧化激活能,kJ·mol⁻¹; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为氧化温度,K。两边以 e 为底取对数可得:

$$\ln K_p = \ln K_0 - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

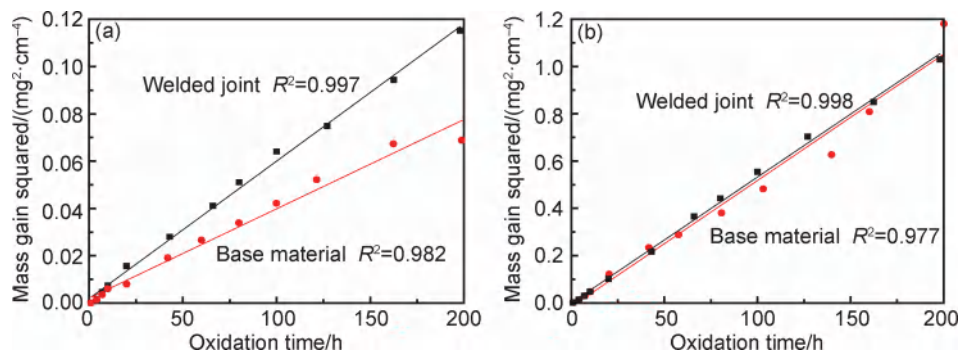


图6 S30815耐热不锈钢的氧化动力学拟合曲线 (a)780 ℃;(b)880 ℃

Fig. 6 Oxidation kinetics fitting curves of S30815 heat resistant stainless steel (a)780 ℃;(b)880 ℃

根据 S30815 耐热钢的氧化动力学曲线,可以计算出基材和焊接接头在不同温度下的 K_p ,其反映了氧化动力学的本质。根据式(5)拟合 $\ln K_p$ 与 $1/T$ 的关系,通过线性回归计算直线的斜率,从而得到基材和焊接接头的 Q 。不同温度下两种材料的 K_p , R^2 , Q 如表 2 所示。

从表 2 可以看出, K_p 对温度变化有着较高的敏感性,无论基材还是焊接接头, K_p 值都随着氧化温度的升高逐渐增大。基材的 Q 值为 $223.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而焊接接头的 Q 值为 $267.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明基材发生氧化反应所需要的能量值更小,氧化反应更容易发生。

2.3 形貌分析

图 7 为 S30815 基材和焊接接头在 780 ℃ 恒温氧化

表 2 S30815 基材和焊接接头在不同温度下连续氧化的 K_p , R^2 及 Q

Table 2 K_p , R^2 and Q of continuous oxidation of S30815 base material and welded joint at different temperatures

Sample	Temperature/ ℃	$K_p/(\text{mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{s}^{-1})$	R^2	$Q/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Base material	780	1.05×10^{-7}	0.982	223.93
	880	1.49×10^{-6}	0.977	
Welded joint	780	1.61×10^{-7}	0.997	267.75
	880	1.48×10^{-6}	0.998	

不同时间的表层形貌。可以看出,无论基材还是焊接接头,恒温氧化 20 h 后试样表面均已形成氧化膜,氧化产物呈片状、长条状以及多面体状,氧化物的形状、大

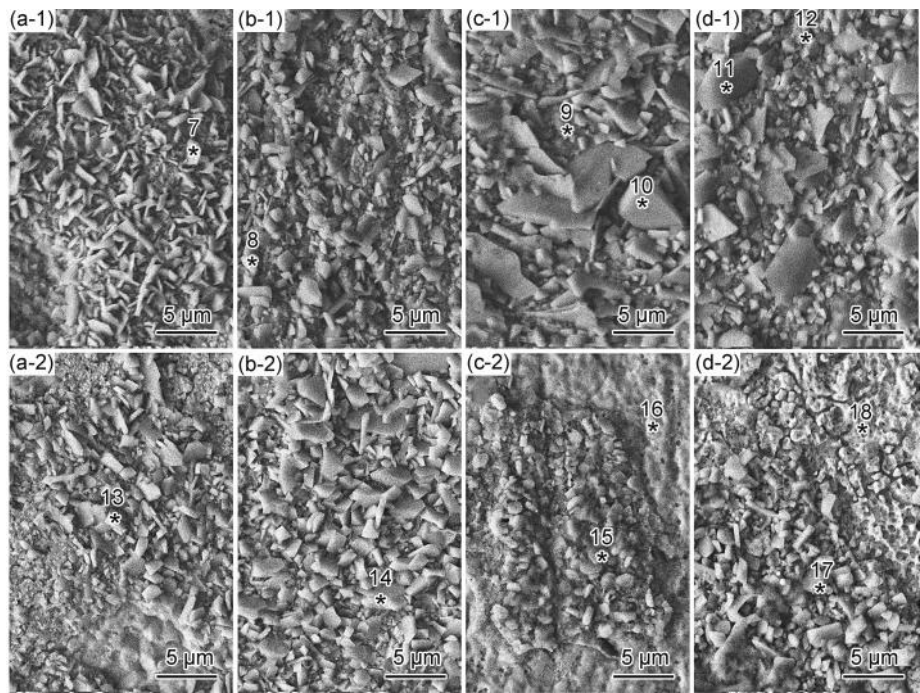


图7 S30815 基材(1)和焊接接头(2)在 780 ℃ 恒温氧化不同时间的表层形貌

(a) 20 h; (b) 60 h; (c) 120 h; (d) 200 h

Fig. 7 Surface morphologies of S30815 base material(1) and welded joints(2) oxidized at 780 ℃ for different time

(a) 20 h; (b) 60 h; (c) 120 h; (d) 200 h

小和分布都比较均匀。与基材相比,焊接接头表面形成的凸起物相互连通,排列更加紧密。表3为780℃恒温氧化后试样表面典型位置(图7中点7~18)的EDS定量测试结果。可知,氧化膜中Cr,Fe元素的含量较高,说明钢材表面生成的产物以铁和铬氧化物为主。氧化前期基材和焊接接头的氧化膜表面均未发生明显脱落现象,氧化120 h后局部位置出现氧化皮的脱落。随着氧化的进行,基材表面片状氧化物的尺寸逐渐增

加,部分多面体状氧化物粗化;而随着氧化时间的增加,焊接接头的氧化物尺寸未发生明显变化,氧化膜脱落的区域表面参差不齐,未脱落区域形貌比较复杂,多面体状氧化物大小不一,还有部分棱角不分明的氧化物分布在基体表面。未脱落区域中Cr,O元素含量较高,可推断氧化物成分为 Cr_2O_3 ,同时检测到微量Mn元素,有可能生成了含Mn氧化物;而脱落区域中Fe元素含量相对较高,说明脱落后试样表面形成的氧化膜较薄。

表3 780℃恒温氧化试样表面典型位置的EDS定量测试结果

Table 3 EDS quantitative test results of typical points on sample surface under constant oxidation temperature of 780℃

Sample	Point	Mass fraction/%						
		Fe	Cr	O	Mn	Ni	C	Si
Base material	7	30.7	30.4	34.8	0.8		3.1	
	8	2.7	40.3	34.1	14.6		6.0	0.3
	9	56.5	7.7	19.5		9.6	5.3	1.5
	10	21.4	50.6	20.6			4.3	
	11	2.9	79.9	11.1	3.1		3.1	
	12	4.0	39.3	33.8	13.7	1.1	7.8	0.3
Welded joint	13	2.5	54.3	35.5	1.8		5.6	0.3
	14	2.9	59.2	34.0	2.1		1.8	
	15	2.2	52.0	37.8	1.8	0.5	5.5	0.2
	16	50.0	8.0	13.8		9.3	9.0	9.9
	17	3.4	53.1	37.2	2.3		3.3	0.8
	18	74.2	1.5			11.8	3.2	0.3

图8为S30815基材和焊接接头在880℃恒温氧化不同时间的表层形貌。与780℃下氧化后的试样表面相比,多面体状氧化物含量较少,主要表现为细长条状和片状,且相同氧化时间下氧化物的尺寸明显增大。恒温氧化20 h后试样表面形成致密的氧化物保护膜,但已开始出现小区域脱落现象,基材较焊材脱落区域的范围更大,随着氧化时间的增加,氧化物尺寸和脱落区域的面积逐渐增大,恒温氧化200 h后,焊接接头试样表面出现明显的宏观裂纹,可能是由于氧化膜表面存在缺陷或内应力分布不均造成的。表4为880℃恒温氧化后试样表面典型位置(图8中点19~30)的EDS定量测试结果,可以看出相较于780℃下Cr元素含量更高,说明试样表面生成更多的含Cr氧化物。

为进一步探究氧化膜的形成机理,利用SEM-EDS对氧化膜的横截面进行表征,如图9所示。图9(a-1),(a-2)分别为S30815基材和焊接接头在780℃连续氧化200 h后的氧化膜截面形貌,可以看出,在该温度下氧化时,基材和焊接接头表面均形成结构完整的氧化膜。基材表面的氧化膜较厚,膜表面粗糙不

平,氧化产物结构疏松,附着性较差。与基材相比,焊接接头表面的氧化膜更加平整,氧化产物致密且均匀地分布在基体上,与金属基体的结合程度较好。另外,氧化膜出现分层现象,基材中在氧化膜外层(区域1)可以观察到体积较大的块状氧化物不连续分布在致密氧化层上方,而在氧化膜内层(区域2)则出现部分细小的孔洞和裂纹;焊接接头中只能观测到氧化膜上表面的小部分区域出现起伏,可能是部分氧化膜脱落造成,并未出现微孔(区域3,4)。图9(b-1),(b-2)分别为S30815基材和焊接接头在880℃氧化200 h后的氧化膜截面形貌,可以看出,氧化膜外层(区域5,7)出现更多体积较大的块状氧化物,结构疏松且分布弥散。在880℃下生成更厚的氧化膜,但氧化膜致密度降低,起伏程度增大,与基体界面的粗糙度也更大。基材中氧化膜内层(区域6)的孔洞和裂纹明显增加且体积增大,同时焊接接头的氧化膜内层(区域8)中也出现孔洞和裂纹等缺陷,但尺寸和数量均小于基材。另外,随着温度的升高,金属基体中发生内氧化,在距氧化膜下表面较深处出现形状不一的腐蚀坑,其中基材的内氧化趋势更加明显。

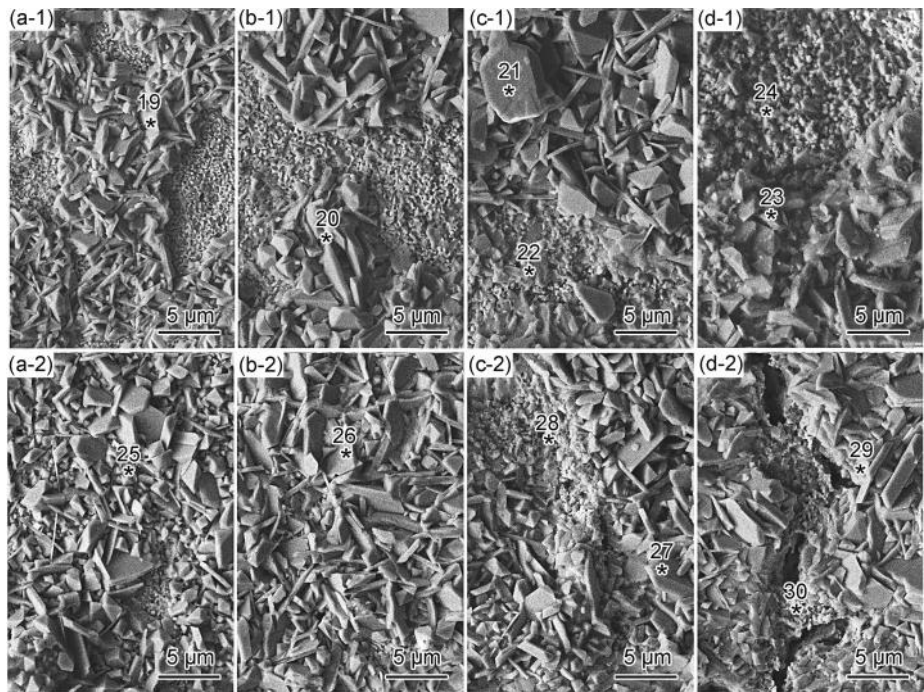


图8 S30815 基材(1)和焊接接头(2)在 880 °C 恒温氧化不同时间的表层形貌
(a) 20 h; (b) 60 h; (c) 120 h; (d) 200 h

Fig. 8 Surface morphologies of S30815 base material(1) and welded joint(2) oxidized at 880 °C for different time
(a) 20 h; (b) 60 h; (c) 120 h; (d) 200 h

表 4 880 °C 恒温氧化试样表面典型位置的 EDS 定量测试结果

Table 4 EDS quantitative test results of typical points on sample surface under constant oxidation temperature of 880 °C

Sample	Point	Mass fraction/%						
		Fe	Cr	O	Mn	Ni	C	Si
Base material	19	15.9	43.1	36.6	1.2		3.3	
	20	18.4	60.5	17.3	1.1			
	21	2.8	63.4	32.2			1.6	
	22	13.3	48.2	34.2	1.2		3.2	
	23	8.6	41.1	37.0	1.0	0.5	10.2	0.3
	24	10.4	35.7	34.4	1.5	2.1	12.9	1.6
Welded joint	25	5.9	65.2	25.3	1.7	0.6	1.3	
	26	55.2	30.2	3.8		10.4		0.4
	27	1.3	56.6	37.8	1.7		2.3	0.2
	28	82.1	3.2	11.7	20.5		0.5	
	29	1.8	56.6	37.9	1.4		2.2	
	30	51.8	25.3	11.5		8.2		3.1

图 10 为基材和焊接接头在不同温度下氧化 200 h 的高温氧化物层截面元素分布图。由图 10(a-1), (a-2) 可知, 在 780 °C 高温氧化物外层区域出现大量的 Cr, O 元素富集和少量 Mn, Fe 元素富集, 可以推断金属的高温氧化物外层主要由 Cr, Mn, Fe 的氧化物组成。其中焊接接头中未检测到明显的 Fe 元素富集, 可能是由于, 氧化过程中高温氧化物的外层发生脱落, 氧化产物的主要结构为致密且稳定性较好的 Cr 氧化物, 其与

基体黏附性好, 具有更强的保护性。二者的高温氧化物内层中存在微量 Si 元素的富集, 说明在氧化产物内层生成微量 Si 氧化物, 连续分布的 SiO₂ 层可以阻碍 Fe 向外离子扩散, 且有助于生成保护性较好的 Cr 氧化物, 从而降低氧化速率^[19-20]。通过各元素的分布位置可知, 氧化产物的结构分为 3 层, 最外层为 Cr, Fe, Mn 的混合氧化物, 中间层为致密的 Cr 氧化物, 内层为 Si 氧化物。图 10(b-1), (b-2) 分别为 S30815 基材和焊接

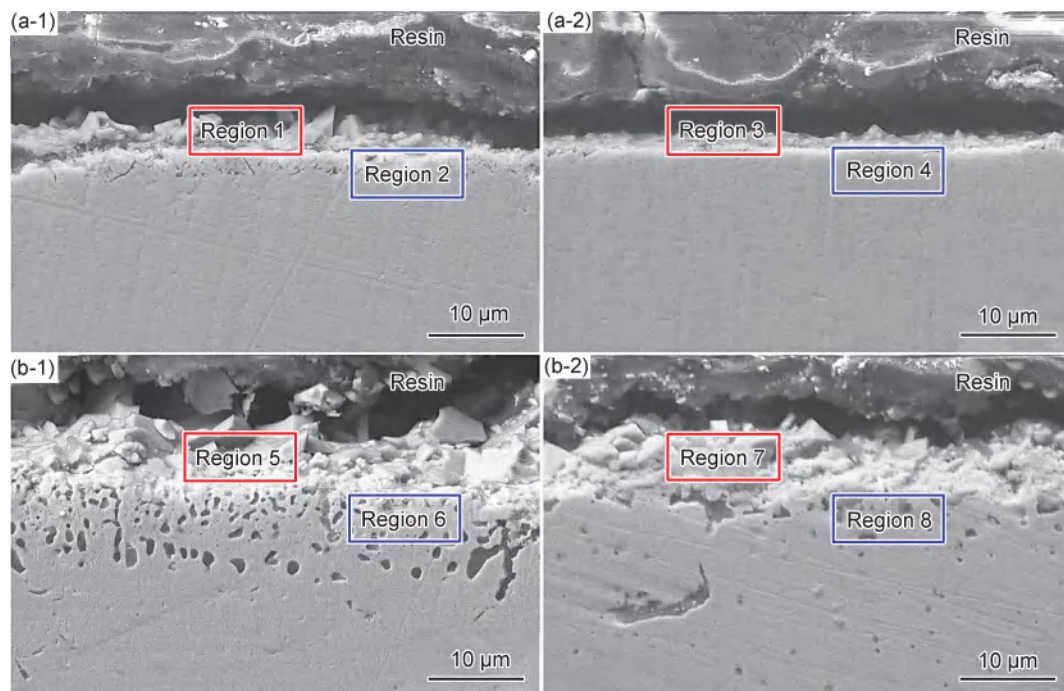


图9 基材(1)和焊接接头(2)在不同温度下氧化 200 h 的氧化膜截面形貌

(a)780 °C;(b)880 °C

Fig. 9 Oxide film cross-section morphologies of base material (1) and welded joint (2) oxidized at different temperatures for 200 h

(a)780 °C;(b)880 °C

接头在 880 °C 下氧化 200 h 后高温氧化物层的截面元素分布,可以看出,各元素的分布区域与 780 °C 时基本一致,但面积明显增大,说明金属表面生成更多的氧化产物,基材中 Fe 元素的富集程度仍大于焊接接头, Cr 元素的富集程度仍小于焊接接头。与 780 °C 下不同的是,在 880 °C 下连续氧化后高温氧化物层中出现少量 Ni 元素的富集,说明温度升高加速元素扩散,在基体表面生成 Ni 氧化物。基材和焊接接头都发生 Si 的内氧化,在氧化层中出现缺陷的区域和基体内部腐蚀坑处均检测到不连续分布的 Si 元素,其中基材的内氧化位置更加深入。整体来看,基材高温氧化产物各层元素的分布位置散乱,致密度低,而焊接接头的元素分布更加均匀且平整,分布区域形态规则,可以直观地观察到分层现象。

2.4 物相分析

为进一步确定 S30815 耐热不锈钢表面氧化产物的结构,对其进行 XRD 物相分析,如图 11 所示。可以看出,780 °C 下氧化相同时间后,基材和焊接接头试样表面的氧化物组成基本一致:氧化 20 h 时,二者表面的氧化膜主要为 Cr_2O_3 ,随着反应的进一步进行,逐渐形成由 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ 组成的混合氧化物,此与形貌分析结果相吻合。当氧化时间从 20 h 增加到 200 h 后,基体衍射峰强度明显减小,而 Cr 氧化物的衍射峰逐渐增强,说明试样表面生成较多的

Cr_2O_3 氧化物,明显减小氧的内扩散,从而使其表现出较好的抗氧化性。880 °C 下基材和焊接接头氧化膜的 XRD 检测结果为 Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 和 Ni (Cr_2O_4),相较 780 °C 下氧化物的衍射峰强度更大,说明在 880 °C 氧化时金属表面生成更多的氧化产物,此与形貌分析结果一致。氧化 200 h 后基体相 (Fe , $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$) 的衍射峰强度减小,且下降幅度较大,而氧化产物的衍射峰强度增加,说明随着时间的延长金属的氧化程度逐渐增大。相同氧化时间下,焊接接头高温氧化产物中 Cr_2O_3 衍射峰强度明显大于基材,说明生成更多致密的 Cr_2O_3 ,其非常稳定,生长速度缓慢且黏附性好,可以对金属基体起到很好的保护作用,因此相同条件下焊接接头具有更好的抗氧化性能。

2.5 讨论

由氧化动力学分析可知,S30815 的氧化过程由元素扩散控制,主要包括氧离子向基体内部扩散和金属离子向基体表面扩散^[21]。根据氧化热力学原理,高温反应生成氧化物的顺序优先级可通过金属氧化物生成的标准吉布斯自由能 ($\Delta G^\ominus$) 来判断, $\Delta G^\ominus$ 越小,金属元素与氧的亲合力越强,即越容易被氧化,故 S30815 中的金属元素可能按照 $\text{Si} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ni}$ 的先后顺序发生氧化^[22]。但该顺序只反映各元素与氧的亲合力,氧化过程还需要考虑各合金元素的含量。由形

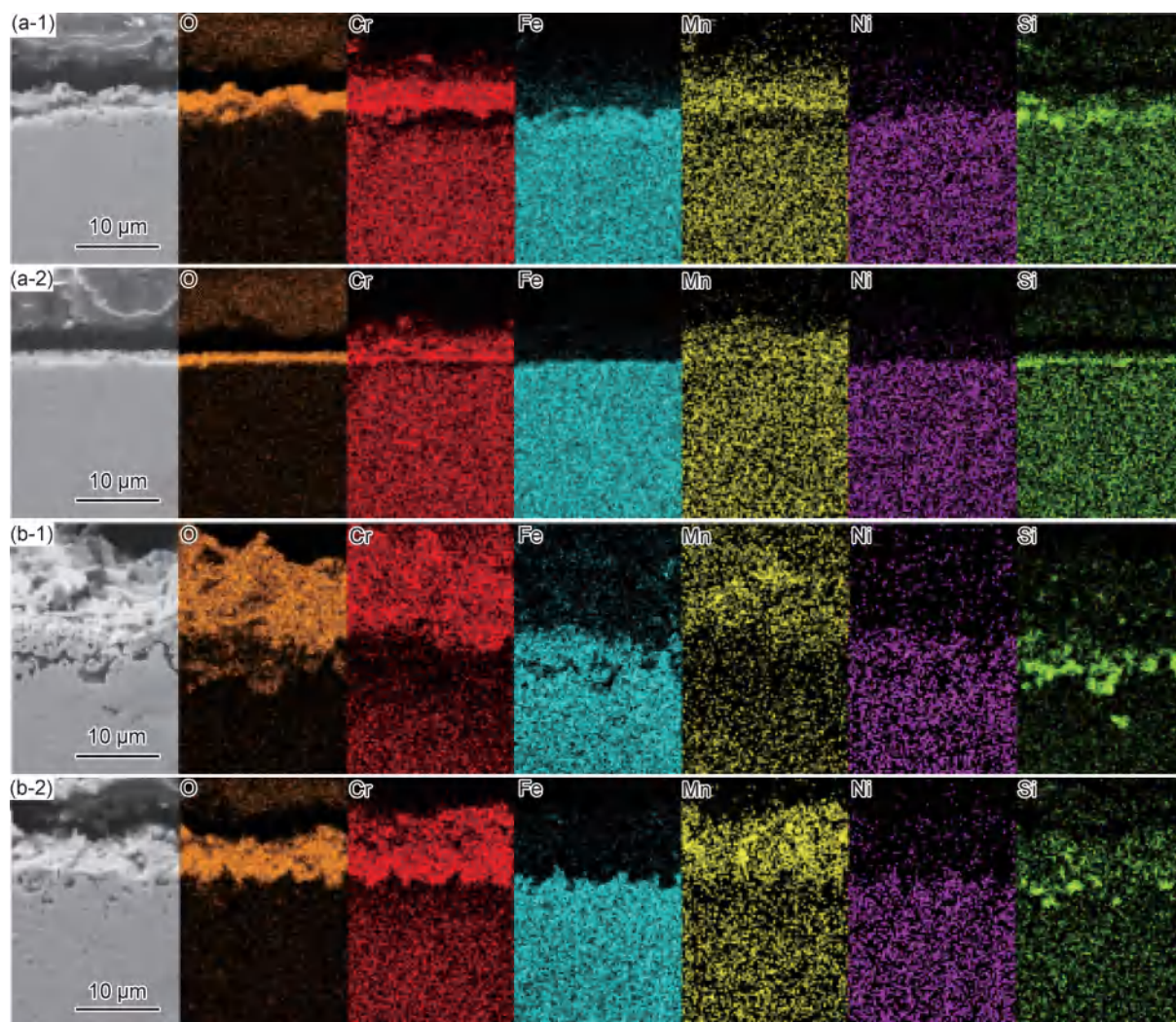


图 10 基材(1)和焊接接头(2)在不同温度下氧化 200 h 的高温氧化物层截面元素分布

(a) 780 °C; (b) 880 °C

Fig. 10 Element distributions in cross-section of high temperature oxide layer of base material(1) and welded joint(2) oxidized at different temperatures for 200 h (a) 780 °C; (b) 880 °C

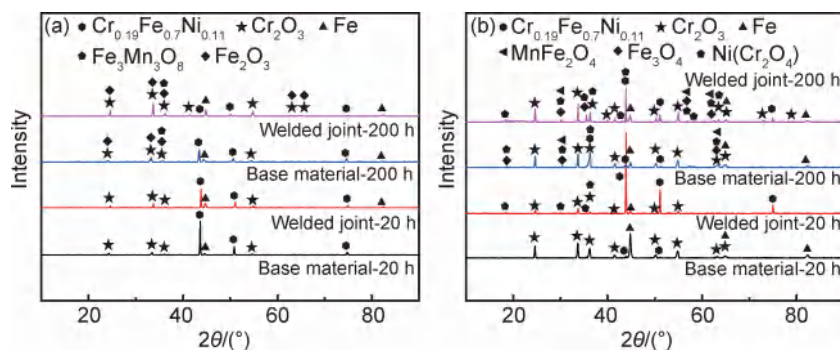


图 11 S30815 在不同温度恒温氧化的 XRD 谱图

(a) 780 °C; (b) 880 °C

Fig. 11 XRD patterns of S30815 under different constant temperature oxidation conditions

(a) 780 °C; (b) 880 °C

貌分析及 XRD 谱图可知, S30815 在 780 °C 下的氧化膜结构可分为 3 层, 最外层为 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ 组成的混合氧化物, 中间层为致密 Cr_2O_3 , 内层为 SiO_2 。

Si 和氧的亲合力最高, 故首先发生反应生成氧化物, 出现在氧化膜内部, 但 Si 的含量较低且扩散速率很低^[23], 再加上 Cr, Mn 等元素的扩散氧化, 最终 Si 氧化

物不连续地分布在氧化膜和基体界面之间,少量富集在发生内氧化的基体内部。Si氧化物未显示在XRD谱图中,可能是由于,Si的氧化物含量较少且富集在最内层,而基体表面氧化膜较厚,信号无法采集到。材料中Cr元素的含量最高,且具有较高的氧化优先级,因此其率先与氧发生反应,在基体表面迅速形成一层 Cr_2O_3 保护膜^[24-25];随着反应的继续进行,Cr不断向外层扩散,导致内层出现贫Cr区;金属离子在氧化过程中会优先通过氧化层中的孔洞、裂纹等缺陷向外扩散,与空气中的氧发生反应使氧化膜增厚,当温度较高时,Mn和Fe离子在氧化膜中的扩散速率更快^[26],通过 Cr_2O_3 层向外扩散至氧化膜表面生成Fe,Mn氧化物。在更高的温度(880℃)下氧化时,Ni开始向外扩散至基体表面,并与氧发生反应生成Ni氧化物,表层 Cr_2O_3 又与Ni的氧化物反应生成复合型化合物 $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$,而 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ 则转变为更加稳定的 MnFe_2O_4 氧化物。根据氧化物标准生成自由能和温度的关系,S30815氧化产物可能出现的顺序为 $\text{SiO}_2 > \text{MnO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{FeO} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ ^[21],生成物 Fe_2O_3 较 Fe_3O_4 更加稳定。当温度升高到880℃后,氧化膜的XRD物相检测为 Fe_3O_4 ,其原因是温度的升高造成氧化皮脱落程度增大,当外层氧化皮脱落后,从氧化膜中扩散出来的Fe离子与氧发生较快反应,先生成非稳定氧化产物 Fe_3O_4 。

综合氧化动力学、氧化膜形貌以及结构分析可知,在不同温度下氧化时,S30815呈现出部分差异,较高温度下金属表面生成更多的氧化产物,氧化膜脱落区域和内氧化程度变大,整体上焊接接头因生成更多致密且完整的 Cr_2O_3 保护膜而表现出更好的抗高温氧化性能。

3 结论

(1)S30815耐热不锈钢的氧化动力学曲线遵循抛物线规律。随着氧化时间的延长,单位时间内的氧化增重和氧化速率都逐渐减小,最终趋于稳定,说明S30815具备良好的抗高温氧化能力。温度越高,氧化增重越大,氧化速率越高;与基材相比,相同条件下焊接接头的平均氧化速率更小,抗氧化性能更好。

(2)不同氧化温度下S30815耐热不锈钢的氧化膜存在明显差异:780℃氧化时,氧化产物呈现片状、长条状以及多面体状;而880℃氧化时,主要表现为细长条状和片状,且氧化产物尺寸更大。随着氧化时间的延长,氧化膜逐渐发生脱落,且温度越高,氧化时间越长,

脱落区域的面积越大;整体上基材脱落区域的范围更大。

(3)780℃下生成的氧化产物主要为 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$,880℃下生成的主要氧化产物为 Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 和 $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ 。与基材相比,焊接接头试样表面生成更多保护性较好的 Cr_2O_3 膜,抗氧化性能明显提高。

参考文献

- [1] 马双忱,杨鹏威,王放放,等.“双碳”目标下传统火电面临的挑战与对策[J]. 华电技术,2021,43(12):36-45.
MA S C, YANG P W, WANG F F, et al. Challenges and countermeasures of traditional thermal power under the goals of carbon neutrality and carbon peaking[J]. Huadian Technology, 2021, 43(12):36-45.
- [2] 陈瀚. 超临界、超超临界锅炉用钢[J]. 中国金属通报,2019(1):226-228.
CHEN H. Steel for supercritical and ultra-supercritical boilers[J]. China Metal Bulletin, 2019(1):226-228.
- [3] WANG H L, YU W S, SHEN S P. Chemo-mechanical coupling effect in the high-temperature oxidation of metal materials: a review[J]. Science China Technological Sciences, 2019, 62(8):1246-1254.
- [4] WEI Y, FU Y, PAN Z M, et al. Influencing factors and mechanism of high-temperature oxidation of high-entropy alloys: a review[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(6):915-930.
- [5] GAO Q Z, LIU Z Y, LI H J, et al. High-temperature oxidation behavior of modified 4Al alumina-forming austenitic steel: effect of cold rolling[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 68(9):91-102.
- [6] XU W, SZPUNAR J A. Effects of grain sizes on the oxidation behavior of Ni-based alloy 230 and N[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 752:40-52.
- [7] CAI X C, DING S J, JIN S B, et al. Superior high-temperature oxidation resistance of nanocrystalline 304 austenitic stainless steel containing a small amount of Si[J]. Scripta Materialia, 2021, 204:114115.
- [8] 孟重重,杨小容,张华煜,等. 309SMOD奥氏体耐热不锈钢的高温氧化行为[J]. 金属热处理,2021,46(11):24-28.
MENG C C, YANG X R, ZHANG H Y, et al. High temperature oxidation behavior of 309SMOD austenitic heat-resistant stainless steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(11):24-28.
- [9] 孟倩,李东阳,杨江仁,等. 310S耐热钢的高温氧化行为[J]. 材料工程,2022,50(9):137-149.
MENG Q, LI D Y, YANG J R, et al. High temperature oxidation behavior of 310S heat-resistant steel[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(9):137-149.
- [10] 涂有旺,朱丽慧. 钒的添加对S30432耐热钢高温抗氧化性能的影响[J]. 材料热处理报,2022,43(12):125-132.
TU Y W, ZHU L H. Effect of V addition on high-temperature oxidation resistance of S30432 heat-resistant steel[J]. Transac-

- tions of Materials and Heat Treatment, 2022, 43(12):125-132.
- [11] 张英波, 邹德宁, 魏统宇, 等. 铝对铁素体耐热不锈钢高温氧化行为的影响[J]. 钢铁, 2021, 56(4):70-75.
ZHANG Y B, ZOU D N, WEI T Y, et al. Effect of Al on high-temperature oxidation behavior of a ferritic heat-resistant stainless steel[J]. Iron and Steel, 2021, 56(4):70-75.
- [12] PARK S J, LEE K H, SEO S M, et al. Statistics of oxidation resistance of Ni-(0-15)Co-(8-15)Cr-(0-5)Mo-(0-10)W-(3-8)Al-(0-5)Ti-(0-10)Ta-0.1C-0.01B superalloys at 1000 °C by compositional variations[J]. Rare Metals, 2018, 39:1-10.
- [13] 杨礼林, 齐建波, 赵莉萍, 等. 稀土Ce对253MA耐热钢凝固组织及夹杂物的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(1):26-30.
YANG L L, QI J B, ZHAO L P, et al. Effect of rare earth Ce on solidification structure and inclusions of 253MA heat-resistant steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(1):26-30.
- [14] 韩肇俊. 3种新型奥氏体耐热不锈钢253MA、153MA和353MA评述介绍[J]. 沈阳工程学院学报(自然科学版), 2009, 5(2):169-174.
HAN Z J. A review on three new austenitic heat resistant stainless steel 253MA, 153MA and 353MA[J]. Journal of Shenyang Institute of Engineering (Natural Science), 2009, 5(2):169-174.
- [15] 陈帅超, 申澎洋, 赵铁鹏, 等. 耐热钢253MA冶炼试验研究[J]. 特钢技术, 2019, 25(2):14-17.
CHEN S C, SHEN P Y, ZHAO Y P, et al. Experimental study on smelting of 253MA heat resistant steel[J]. Special Steel Technology, 2019, 25(2):14-17.
- [16] 李丹, 何琨, 孙丹琦, 等. 奥氏体不锈钢焊缝中 δ 铁素体含量测量方法对比[J]. 理化检验-物理分册, 2022, 58(2):40-44.
LI D, HE K, SUN D Q, et al. Comparison of δ ferrite content measurement methods in austenitic stainless steel weld[J]. Physical Testing and Chemical Analysis, 2022, 58(2):40-44.
- [17] WEI L L, ZHENG J H, CHEN L Q, et al. High temperature oxidation behavior of ferritic stainless steel containing W and Ce[J]. Corrosion Science, 2018, 142:79-92.
- [18] FUJIKAWA H, NEWCOMB S B. High temperature oxidation behaviour of high Al content ferritic and austenitic stainless steels with and without rare-earth element addition[J]. Oxidation of Metals, 2012, 77(1/2):85-92.
- [19] YOO K B, HE Y, LEE H S, et al. Study of the scale formed on super 304H boiler tube steels after long-term steam oxidation at high temperatures[J]. Materials Characterization, 2018, 146:71-80.
- [20] RIFFARD F, BUSCAIL H, CAUDRON E, et al. *In-situ* characterization of the oxide scale formed on yttrium-coated 304 stainless steel at 1000 °C[J]. Materials Characterization, 2002, 49(1):55-65.
- [21] CHEN H S, WANG H B, SUN Q Z, et al. Oxidation behavior of Fe-20Cr-25Ni-Nb austenitic stainless steel in high-temperature environment with small amount of water vapor[J]. Corrosion Science, 2018, 145:90-99.
- [22] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京:冶金工业出版社, 2001.
LI M S. High temperature corrosion of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [23] COX M G C, MCENANEY B, SCOTT V D. A chemical diffusion model for partitioning of transition elements in oxide scales on alloys[J]. Philosophical Magazine, 1972, 26(4):839-851.
- [24] NING L, JI X, PRUD'HOMME N, et al. Residual stresses in oxide scale formed on Fe-17Cr stainless steel[J]. Applied Surface Science, 2014, 316(15):108-113.
- [25] FU G Y, WEI L Q, SHAN Y, et al. Influence of a Cr_2O_3 glass coating on enhancing the oxidation resistance of 20MnSiNb structural steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 294:8-14.
- [26] 滕铝丹, 张拓, 臧其玉, 等. Nb对铸造双相耐热钢高温氧化的影响[J]. 钢铁研究学报, 2019, 31(4):415-423.
TENG L D, ZHANG T, ZANG Q Y, et al. Effect of Nb on high temperature oxidation behavior in cast duplex heat-resistance steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2019, 31(4):415-423.

基金项目:山西省基础研究计划项目(20210302124310);山西省高等学校科技创新项目(2020L0311, 2020L0320)

收稿日期:2023-02-28;修订日期:2024-01-12

通讯作者:张利(1991—),男,讲师,博士,研究方向为金属材料成形,联系地址:山西省太原市尖草坪区学院路3号中北大学机械工程学院(030051),E-mail:zhli2020@nuc.edu.cn

(本文责编:王 晶)

引用格式:贾智,衡亚博,姬金金,等. 激光冲击强化对 Inconel 625 合金表面形貌及微观组织的影响[J]. 材料工程, 2025, 53(5): 226-235.

JIA Zhi, HENG Yabo, JI Jinjin, et al. Effect of laser shock peening on surface morphology and microstructure of Inconel 625 alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(5): 226-235.

激光冲击强化对 Inconel 625 合金 表面形貌及微观组织的影响

Effect of laser shock peening on surface
morphology and microstructure of
Inconel 625 alloy

贾智^{1,2*}, 衡亚博^{1,2}, 姬金金³, 汪彦江^{1,2}, 孙璇⁴, 杨佩瑶^{1,2}

(1 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2 兰州理工大学
省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
3 兰州工业学院 材料工程学院, 兰州 730050; 4 上海大学 省部共建
高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444)

JIA Zhi^{1,2*}, HENG Yabo^{1,2}, JI Jinjin³, WANG Yanjiang^{1,2},
SUN Xuan⁴, YANG Peiyao^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of
Technology, Lanzhou 730050, China; 2 State Key Laboratory of
Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
3 School of Materials Engineering, Lanzhou Institute
of Technology, Lanzhou 730050, China; 4 State Key
Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai
University, Shanghai 200444, China)

摘要:通过激光冲击强化(laser shock peening, LSP)技术调控 Inconel 625 合金表面微观组织, 优化表面形貌。采用激光扫描共聚焦显微镜、电子背散射衍射(EBSD)显微镜以及透射电子显微镜(TEM)等方法表征其微观组织, 并利用维氏显微硬度计分析其硬度变化。结果表明:在适当的LSP技术下能够消除冲击凹坑, 提升表面质量。在LSP作用下, 微观组织呈梯度变化, 表层微观结构转变为超细层、超细晶等结构, 且主要以亚结构与变形晶粒为主, 而过渡层为变形晶粒及再结晶组织。随着深度的加深, 变形晶粒减少, 而再结晶晶粒增多。对5次LSP的合金几何必须位错 ρ_{GND} 进行定量分析发现:表层 ρ_{GND} 为 $2.91 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, 原始层为 $0.61 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, LSP后表层位错密度提升。位错密度的变化导致显微硬度发生转变, 显微硬度随LSP次数增加而增加, 随深度的加深而减小。LSP过程改变了大小角度晶界占比, 对 Inconel 625 合金晶界强化贡献符合 Hall-Petch 关系。

关键词: Inconel 625 合金; 激光冲击强化; 表面形貌; 微观组织

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000121

中图分类号: TG176; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)05-0226-10

Abstract: The surface microstructure of Inconel 625 alloy is refined through the application of laser shock peening (LSP) technology, aiming at optimizing its surface morphology. The microstructural characteristics are examined using laser scanning confocal microscopy, electron backscatter diffraction (EBSD), and transmission electron microscopy (TEM). Vickers microhardness testing is employed to analyze hardness variations. The results show that suitable LSP conditions can eliminate impact pits and enhance surface quality. Furthermore, the microstructure gradually transitions, with the surface layer evolving into ultrafine lamellae and grains under LSP treatment. The surface layer is predominantly

composed of substructures and deformed grains, whereas the transition layer features a mix of deformed grains and recrystallized structures. As the depth increases, the population of deformed grains decreases, and recrystallized grains increases. A quantitative assessment of the geometrically necessary dislocation density (ρ_{GND}) for the alloy after five LSP treatments show that the surface ρ_{GND} reaches $2.91 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, compared to $0.61 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ for the untreated layer, indicating a significant increase post LSP. This alteration in dislocation density results in a shift in microhardness, which escalates with the number of LSP cycles and diminishes with depth. This trend can be attributed to LSP-induced changes in the proportion of large-angle grain boundaries, with the grain boundary strengthening effect in Inconel 625 alloy adhering to the Hall-Petch relationship.

Key words: Inconel 625 alloy; laser shock processing; surface morphology; microstructure

Inconel 625 合金因具有较高的高温强度以及优越耐腐蚀性能,在航空航天、船舶航海、汽车等领域有着广泛的用途^[1-3]。激光冲击强化(laser shock peening, LSP)技术是一种利用脉冲激光能量在金属材料表面引入残余压应力、加工硬化层和细化表层组织以提高耐久性的表面处理工艺^[4]。可以有效地改善表面微观组织结构,提高合金的表面强度及疲劳性能。LSP 技术相对于深冷处理^[5]、固溶处理^[6]和时效处理^[7]等方法具有加工效率高、灵活性和可控性好等优点,在改善微观组织等方面具有更大潜力与优势。

LSP 是通过等离子体吸热而爆炸产生冲击波,作用于材料表面。当达到屈服强度时材料表面引入梯度组织,表面强度得到提升,提高裂纹扩展驱动力,阻碍裂纹的扩展与延伸^[8-9]。研究表明,LSP 技术能够改善疲劳性能,对表面残余应力、粗糙度等有直接影响。陈松玲等^[10]研究发现,LSP 在 In718 合金的表层引入了残余应力,同时晶粒得到细化,使合金的热腐蚀能力得到明显提升。而在高温状态下,LSP 在 In718 合金表面产生析出相以及微孪晶,使得 In718 合金在高温状态下的疲劳性能更为理想^[11]。GH202 合金在不同脉冲能量下表现出不同的显微硬度、残余应力及其热腐蚀性能,当能量为 9 J 时表面最大残余应力为 520 MPa,显微硬度为 270HV^[12],进而提升了 GH2036 合金的热

腐蚀性能。杨颖秋等^[13]研究 LSP 对 Inconel X-750 合金热腐蚀性能影响,同时探究了 LSP 对材料表面三维形貌、粗糙度、残余应力以及微观组织的影响。瞿祥明等^[14]研究发现,FGH95 合金表面的粗糙度、残余应力以及显微硬度与激光入射角、激光能量以及 LSP 次数均相关。由于 LSP 过程使用高能激光束,表面易产生冲击微孔,在微孔周围出现典型的应力环^[15]。因此,合理的 LSP 参数对表面形貌的影响显得极为重要。

综上所述,镍基高温合金的 LSP 研究大多集中热腐蚀能力以及残余应力等方面的研究,而对表面形貌的影响研究较少。LSP 作为表面强化技术,在研究表面形貌的同时,还需探究微观组织转变对表面强化作用的内在联系。因此本工作主要研究不同 LSP 次数对 Inconel 625 合金的表面形貌及其微观组织的影响。对 LSP 处理前后、不同 LSP 次数下的微观组织及表面形貌进行观察与表征。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用的 Inconel 625 合金的元素组成见表 1。取 20 mm×20 mm×4 mm 的方块试样进行 LSP 实验。对其表面进行打磨、抛光,并用酒精清洗。

表 1 Inconel 625 合金化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of experimental Inconel 625 alloy(mass fraction/%)

Mo	Fe	Mn	C	Si	S	P	Al	Ti	Nb	Cr	Ni
9.65	0.12	0.01	0.036	0.02	0.003	0.001	0.13	0.31	3.65	20.54	Bal.

1.2 实验方法

1.2.1 LSP 实验

采用 Q-Switched Nd: YAG 激光器,红外波长 $\lambda=1064 \text{ nm}$,频率为 4 Hz,脉冲宽度为 10 ns。图 1(a)为 LSP 实验示意图,LSP 透明封闭介质厚度为 1~2 mm。吸收层为 0.1 mm 的 3M 铝箔。本实验 LSP 区为

15 mm×15 mm,光斑直径为 3 mm,光斑搭接率为 50%,LSP 路径如图 1(b)所示。激光束能量为 7 J,设置对照组,分别为 LSP 处理 1、3、5、7 次。

1.2.2 表征

采用激光扫描共聚焦显微镜对 LSP 的表面形貌进行分析。结合维氏显微硬度计测量截面显微硬度。

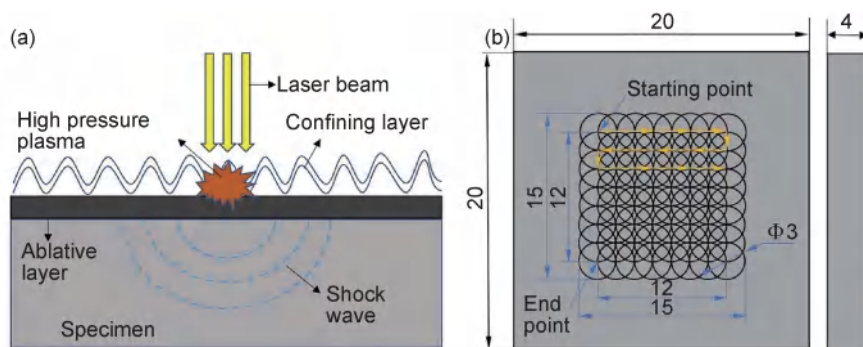


图1 LSP实验(a)及路径(b)示意图

Fig. 1 LSP experiment(a) and path(b) schematics

载荷为0.49 N,持续时间为15 s,测量间距为50 μm 。取三次测量平均值为该点硬度。测试方向如图2黄色箭头所示,垂直于LSP表面向下。

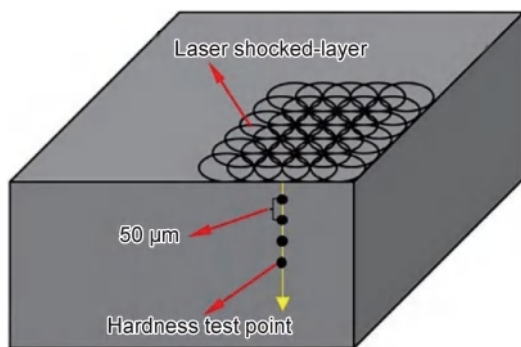


图2 硬度测试示意图

Fig. 2 Schematic diagram of hardness test

利用SEM对LSP层进行观察分析。将Inconel 625合金在质量分数为90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和10% HClO_4 的混合溶液中进行电解抛光和双喷减薄。抛光电压为50 V,温度为 -20°C 。减薄电压为22 V,温度为 0°C 。EBSD数据采集通过QUANTA FEG 450扫描电子显微镜,电压为20 kV,扫描步长为0.6 μm 。利用TEM在200 kV电压下观察不同层微观组织结构。

2 结果与分析

2.1 显微硬度分析

图3为不同LSP次数截面显微硬度,其中黄色区域为原始试样显微硬度(208.7~220.0HV)。经LSP处理后Inconel 625合金显微硬度在深度方向呈递减趋势。值得注意的是,在同一深度、不同LSP次数下,其硬度不同,硬度随着LSP次数的增加而增大。单次LSP表面硬度最小,为305.2HV,与原始硬度相比,提高40.8%~46.2%;7次LSP下表层硬度最高,为373.5HV,提高73.5%~78.9%。不同的LSP次数

产生的硬化层深度不同,硬化层深度分别为1.1、1.2、1.4、1.5 mm。综上所述,随着深度的加深,硬度值逐渐减小;LSP次数越多,硬化程度越高,且硬化层深度随LSP次数的增加而增加。表层硬度的提升,能够提高裂纹扩展的阈值,降低裂纹扩展的概率,抑制材料表面裂纹源的萌生,大幅地提高材料的强度。

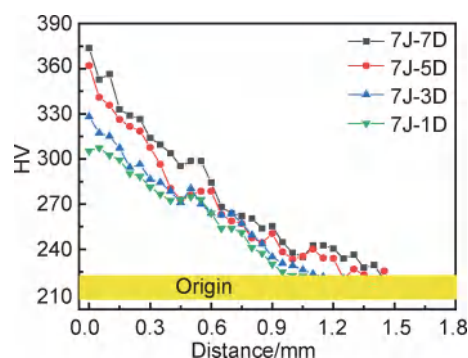


图3 不同LSP次数的截面硬度

Fig. 3 Section hardness of different LSP times

2.2 表面形貌

LSP使得表面发生塑性变形,如图4所示,单次和3次LSP处理后的试样在光斑重叠区域产生凸起,但凸起较为平缓,在LSP的光斑中心区形成凹坑(图4(a),(b))。从图4(c)中可见,LSP凹坑深度加深,且凹坑表面光滑平整。7次LSP后表面凸起最高,但表面粗糙度相对增加(图4(d))。结合图5表面轮廓曲线图可以看出,在不同的LSP次数下,试样的塑性变形状态不同。单次LSP曲线较为平缓,塑性变形小;5次LSP表面轮廓曲线光滑且平整,表面粗糙度低,表面质量好;7次LSP后试样塑性变形最大,曲线变化趋势最大。

不同LSP次数共聚焦形貌如图6所示,从图中可见,单次LSP塑性变形较小,且表层存在微凸起与微凹坑,粗糙度较大(图6(a))。随着LSP次数的增加,材料变形加剧,出现了蠕变金属层(图6(b))。但5次

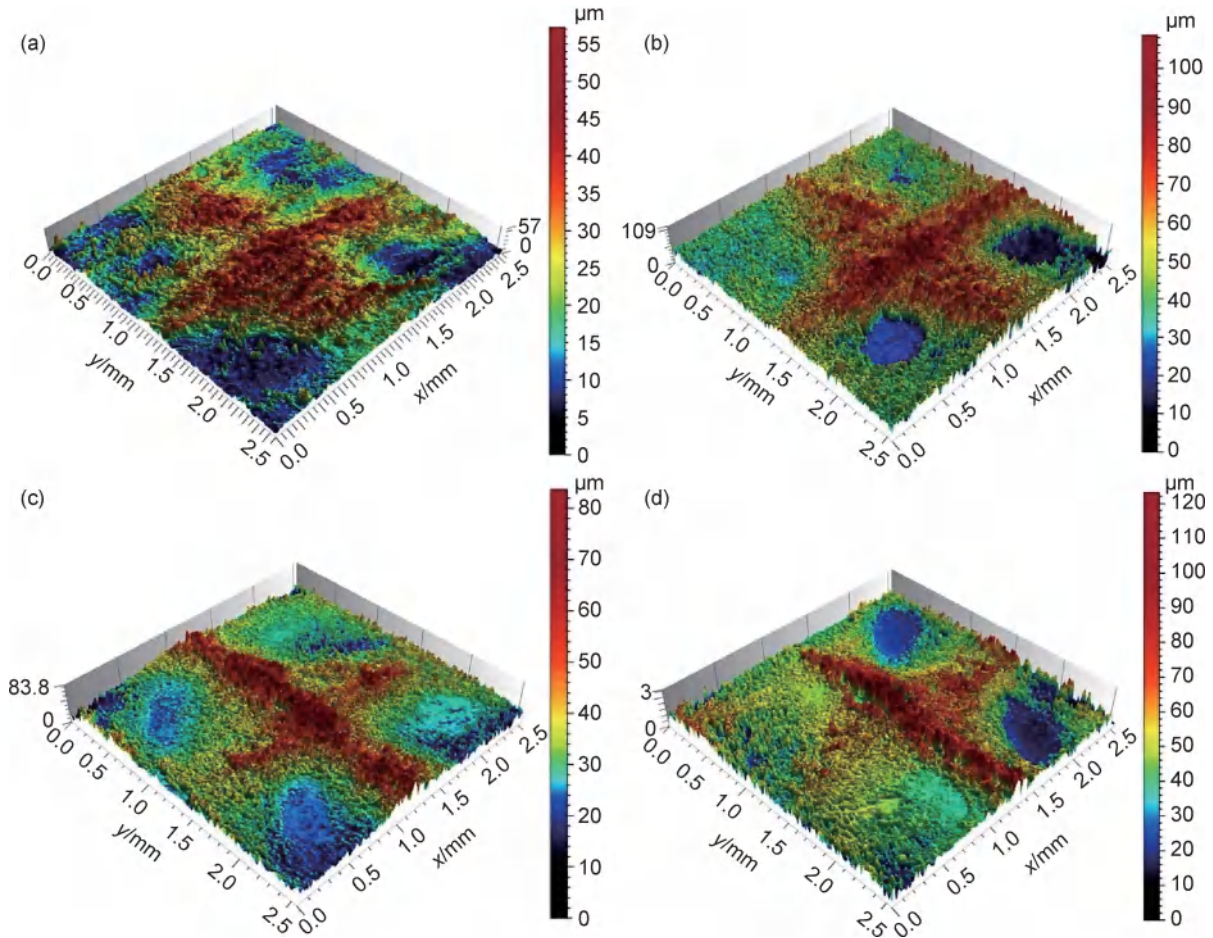


图4 表面三维形貌 (a)7J-1D;(b)7J-3D;(c)7J-5D;(d)7J-7D

Fig. 4 Three-dimensional surface topography (a)7J-1D;(b)7J-3D;(c)7J-5D;(d)7J-7D

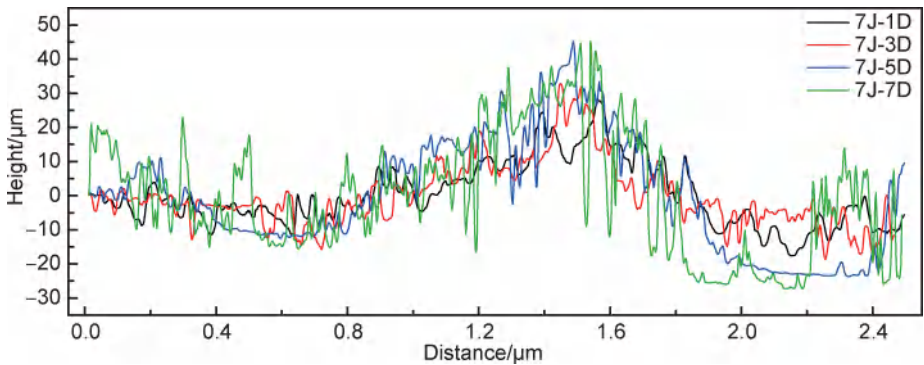


图5 不同LSP处理次数表面轮廓曲线

Fig. 5 Surface profile curves of different LSP treatment times

LSP后表层较为平整光滑,降低了表层粗糙度(图6(c)). 7次LSP后存在较多微小裂纹,试样表面遭到破坏(图6(d)). 因此增加LSP次数,塑性变形增加,降低表面粗糙度。但由于变形抗力的影响,塑性变形会达到一定限度,且过多的LSP次数会使材料表面形貌遭到破坏,表面质量降低。

图7为LSP中心区域SEM图及局部放大图。合金通过吸收大量激光能量,对材料表面产生冲击效

应,表层形成冲击微孔。单次LSP时材料表层形成的微孔尺寸大小均匀,但深度较深(图7(a))。随着LSP次数的增加,局部出现较大尺寸微孔(图7(b))。当LSP次数达到5次时,微孔尺寸持续增大,在微孔边缘出现凸起,相比单次LSP微孔深度减小,材料表面质量得到提升(图7(c))。7次LSP下表面质量明显下降(图7(d))。以上内容能够从微观角度说明适当的LSP次数可以提高表面质量。

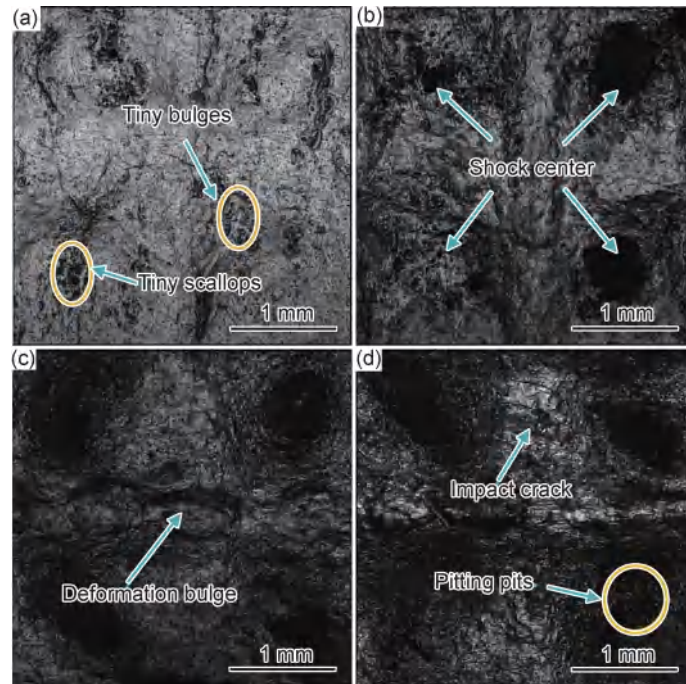


图6 不同LSP次数共聚焦形貌图 (a)7J-1D;(b)7J-3D;(c)7J-5D;(d)7J-7D

Fig. 6 Confocal morphology of different LSP times (a)7J-1D;(b)7J-3D;(c)7J-5D;(d)7J-7D

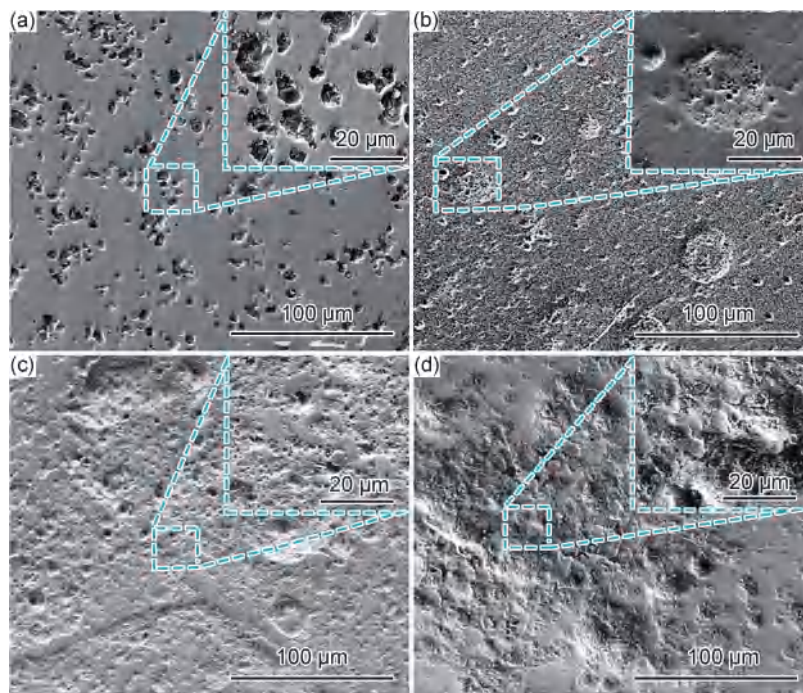


图7 不同LSP次数表面SEM图 (a)7J-1D;(b)7J-3D;(c)7J-5D;(d)7J-7D

Fig. 7 Surface SEM images of different LSP times (a)7J-1D;(b)7J-3D;(c)7J-5D;(d)7J-7D

2.3 微观组织演变

2.3.1 晶粒特征

图8(a-1)~(c-1)为5次LSP后各层IPF图,LSP表层晶粒细小,晶粒取向主要为(111)和(101),且晶界处存在细晶;过渡层晶粒尺寸相对较大,晶粒取向主要为(001)和(111)。LSP使得晶粒发生转动。图8

(a-2)~(c-2)为晶粒类型图,黄色为亚结构,红色为变形晶粒,蓝色为再结晶晶粒。其中表层主要为变形晶粒及亚结构,再结晶晶粒依附于变形晶粒(图8(a-2));过渡层主要为再结晶晶粒和亚结构,与表层相比变形晶粒减少,且具有明显的梯度结构(图8(b-2))。综上,激光等离子体爆炸后作用在材料表面,产生较大的塑

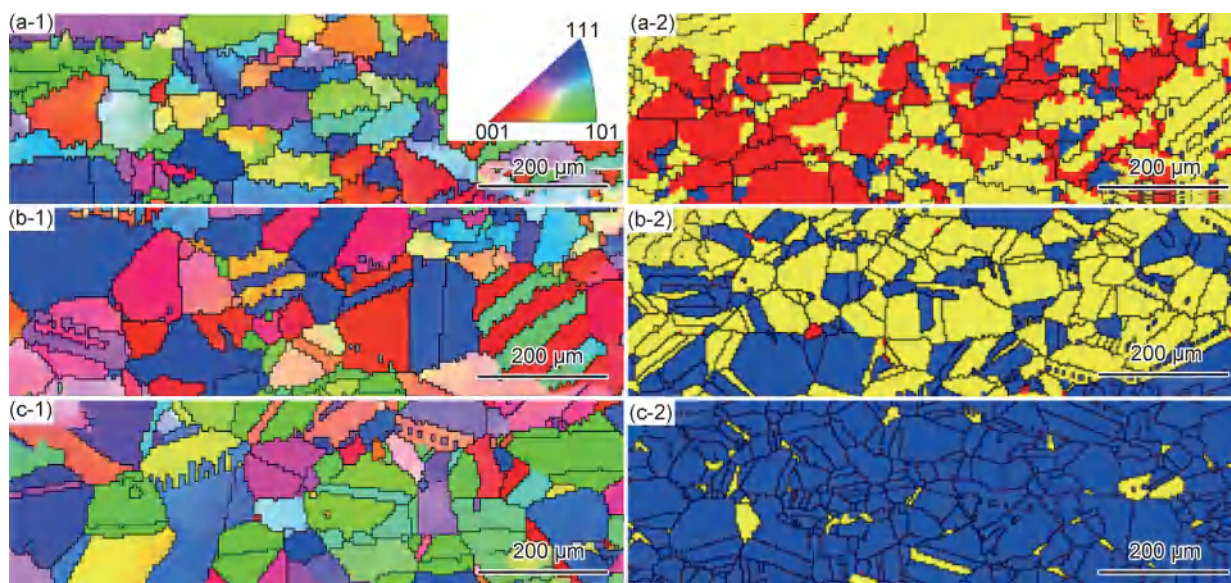


图 8 LSP 层的 IPF 图(1)及晶粒类型图(2) (a)LSP 表层;(b)LSP 过渡层;(c)原始层

Fig. 8 IPF (1) and grain type (2) diagrams of LSP Layer (a)LSP surface layer; (b)LSP transition layer; (c)original layer

性变形,表层晶粒得到细化。表层形成由大量亚结构以及变形晶粒,但随着深度的加深,变形晶粒减少。在深度方向形成梯度组织。

图 9 为取向角及晶界分布图,其中红色为小角度晶界(LAGBs),黑色为大角度晶界(HAGBs)。取向角都呈双峰分布形式,在图 9(a)中 LAGBs 占比大于

HAGBs, LAGBs 占比为 54.31%, θ_{Avg} 为 23.548°, LAGBs 大多分布于 HAGBs 晶界两侧,少量分布于晶内;过渡层 HAGBs 比例上升,而 LAGBs 比例减小,占比为 39.686%, θ_{Avg} 增大,为 31.001°,晶界分布图中 LAGBs 明显分布于 HAGBs 两侧(图 9(b));而原始层主要为 HAGBs, LAGBs 占比仅为 9.27%(图 9(c))。

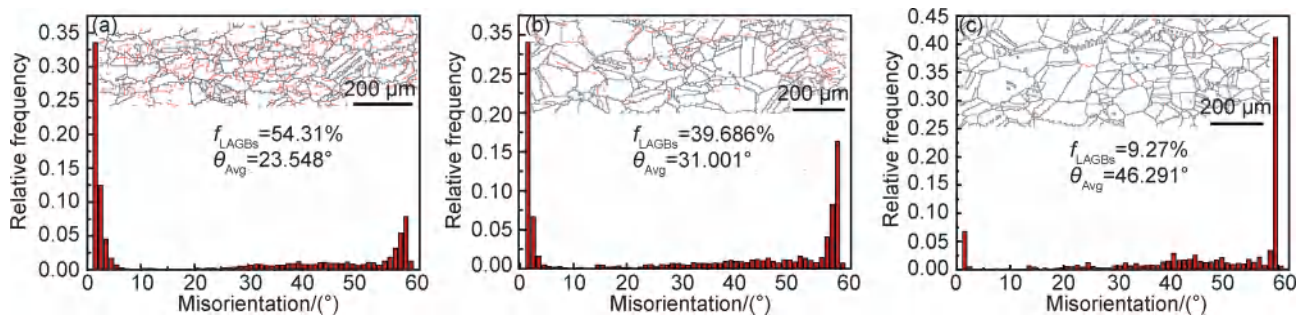


图 9 LSP 层的取向角及晶界图 (a)LSP 表层;(b)LSP 过渡层;(c)原始层

Fig. 9 Orientation angle and grain boundary diagram of LSP layer (a)LSP surface layer; (b)LSP transition layer; (c)original layer

2.3.3 位错演变

图 10 为 5 次 LSP 表层的 TEM 图, LSP 表层产生大量位错,位错不断增殖、堆积形成位错线、位错墙及位错缠结。位错墙通过不断吸收自由位错最终演变为晶界,形成超细层以及超细晶结构,达到细化晶粒的目的。图 10(a)为不同方向的位错阵列,且两个方向的位错阵列均平行分布。随着位错的增殖和迁移,部分高密度位错区形成超细层,超细层之间通过位错壁连接。超细层在形成过程中同样伴随位错缠结和位错胞的产生(图 10(b)),且超细层内部包含高密度位错(图 10(c))。超细层不断演化,逐步断裂;相

互连接的位错壁转变为亚晶界,而后形成晶界,最终超细层转变为等轴超细晶。图 10(d)为层状等轴超细晶,而等轴超细晶内部部分含有高密度位错。一般来说,随着塑性变形的增加,晶粒尺寸变小。超细晶的形成说明 LSP 能够细化晶粒,提高材料的强度。但系统研究表明,塑性应变不能无限细化晶粒^[16-17]。

图 11 为 LSP 过渡层 TEM 图,与表层相比,过渡层应变较小,位错密度明显较低。过渡层虽能形成位错线、位错壁(图 11(d))、位错缠结、位错墙(图 11(a), (c))以及位错阵列(图 11(b)),但并未形成超细晶结构。其中,形成的位错缠结也相对较少,仅存在于部

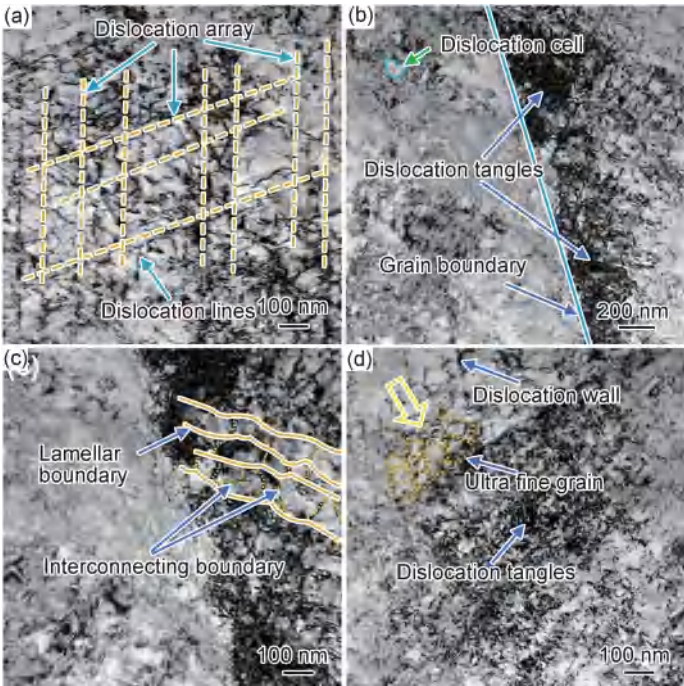


图 10 LSP 表层 TEM 图

(a)位错阵列及位错线;(b)位错胞及位错缠结;(c)超细层组织;(d)超细晶组织

Fig. 10 TEM images of LSP surface

(a)dislocation array and dislocation lines;(b)dislocation cell and dislocation tangles;(c)ultra-fine layer structure;(d)ultra-fine crystal structure

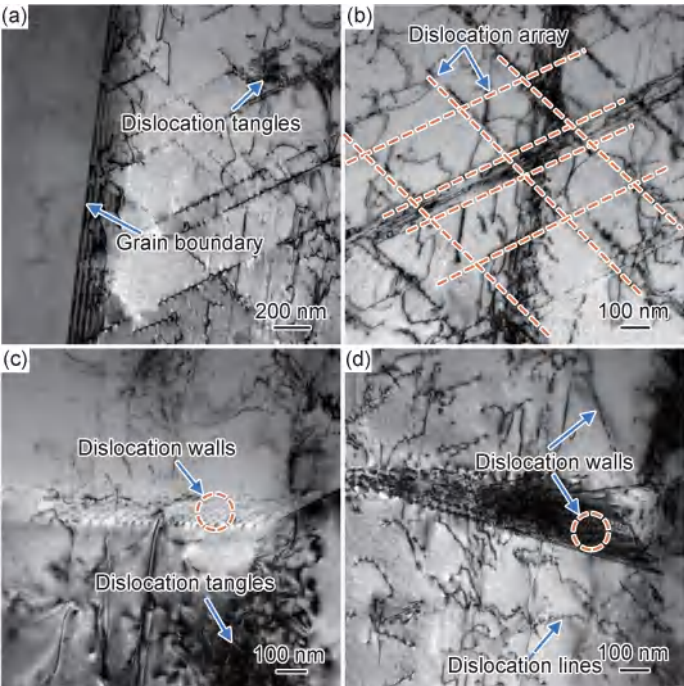


图 11 LSP 过渡层 TEM 图

(a)位错缠结;(b)位错阵列;(c)位错墙及位错缠结;(d)位错壁及位错线

Fig. 11 TEM images of LSP transition layer

(a)dislocation tangles;(b)dislocation array;(c)dislocation walls and dislocation tangles;(d)dislocation walls and dislocation lines

分区域。因此,当深度较大时应变较小,部分组织发生转变,而部分组织依然保留原始状态,组织转变不完全。

图 12 为各层 KAM 值分布图,对各层位错密度进行定量分析。从图中可明显看出,图 12(a)取向差角主要分布在 0.9° , 占比为 9.3%,且最大的取向差度数

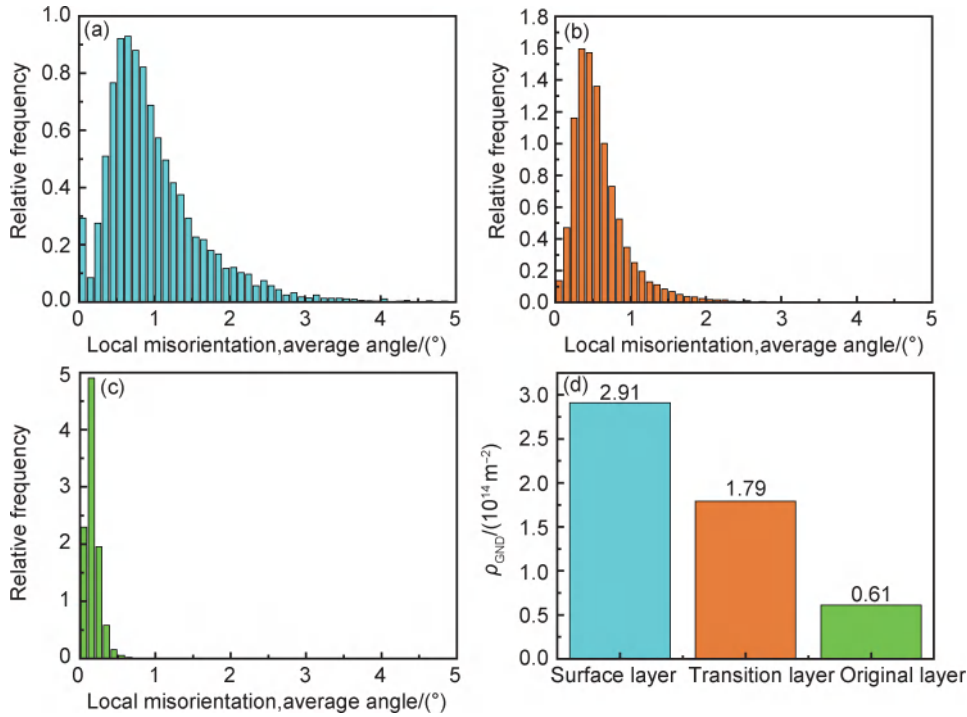


图 12 KAM 值分布

(a)LSP 表层; (b)LSP 过渡层; (c)原始层; (d)几何必须位错密度

Fig. 12 KAM value distribution

(a)LSP surface layer; (b)LSP transition layer; (c)primary layer; (d)geometric necessary dislocation density of different layers

为 5° ; 图 12(b) 的取向差角主要分布在 0.3° , 占比为 16%; 图 12(c) 的取向差角主要分布在 0.15° 左右, 此时占比高达 49%, 最大取向差角小于 1° 。

一般来说, 变形过程中产生的位错可以认为是几何必须位错, 从而适应局部应变^[18]。因此几何必须位错密度 ρ_{GND} 与 θ 直接相关, 其值可以表示为^[19-20]:

$$\rho_{GND} = \frac{2\theta}{ub} \quad (1)$$

式中: θ 为所选区域局部取向差的平均值 KAM_{ave} , 可以由取向差角估算^[21]; u 为扫描步长 ($5 \mu\text{m}$); b 为伯氏矢量 (0.25 nm)。分别对表层、过渡层和原始层试样进行估算。结合 θ 得出 ρ_{GND} 的值, 其中表层为 $2.91 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, 过渡层为 $1.79 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, 原始层为 $0.61 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 。 ρ_{GND} 随深度的变化而变化, 其中表层最大, 形成由大量位错组成的亚结构以及变形晶粒。

2.4 强化机理

图 13 为位错演变过程, 阶段 1: 位错增殖阶段, 因材料不断变形而产生大量位错; 阶段 2: 位错运动阶段, 由于位错堆积和运动, 形成位错缠结、位错壁等; 阶段 3: 形成位错胞等亚结构; 阶段 4: 形成超细层, 位错通过不断地增殖和迁移, 部分形成晶界, 在应变作用下形成层状结构, 之间通过位错连接; 阶段 5: 层状的超细层在演变过程中发生断裂, 形成等轴超细晶,

实现 LSP 处理的晶粒细化。

LSP 的强化过程可以归结为大小角度晶界的强化, HAGBs 强化用 σ_{GB} 表示, LAGBs 强化用 σ_{LAB} 表示, 因此, Inconel 625 合金的强化可表示为^[22]:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{GB} + \sigma_{LAB} \quad (2)$$

式中: σ_0 为摩擦应力。

根据霍尔-佩奇公式 (Hall-Petch) 可得, HAGBs 强化贡献可表示为^[23-24]:

$$\sigma_{GB} = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d_{GB}}} \quad (3)$$

式中: k_{HP} 和 d_{GB} 分别为相关常数和平均晶粒尺寸; S_V 为平均晶粒尺寸, 可用单位体积的晶界面积; f_{LAB} 为小角度晶界分数, $d_{GB} = 2/S_V(1-f_{LAB})$ ^[25], 所有边界的平均距离 $D_{av} = 2/S_V$ 。

因此, 大角度晶界的强化可表示为:

$$\sigma_{GB} = k_{HP} \sqrt{\frac{1-f_{LAB}}{D_{av}}} \quad (4)$$

根据 Taylor 模型可知, 位错对材料强化的贡献可表示为:

$$\sigma_d = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (5)$$

式中: α 为晶格常数 (0.358 nm); M 为泰勒因子 (3.0); G 为剪切模量 (79 GPa); b 为伯氏矢量 (0.25); ρ 为位错密度 (如图 12(d))。因此 LAGBs 的位错密度

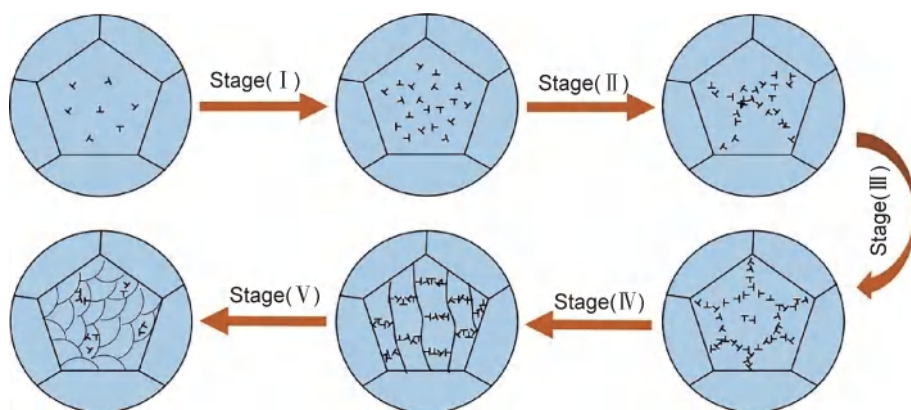


图 13 位错演变示意图

Fig. 13 Schematic diagram of dislocation evolution

可以表示为 $\rho_{LAB} = \rho - \rho_0$, 其中 ρ_{LAB} 为 LAGBs 的位错密度, ρ_0 其值很小, 往往忽略不计。

根据 LAGBs 模型, 位错密度可以表示为^[26-27]:

$$\rho_{LAB} = \frac{1.5\theta S_V^{LAB}}{b} \quad (6)$$

式中: S_V^{LAB} 为 LAGBs 上单位体积的晶界面积, $S_V^{LAB} = f_{LAB} \cdot S_V$ 。

因此 LAGBs 强化贡献可以表示为:

$$\sigma_{LAB} = \alpha MG \sqrt{1.5b\theta S_V^{LAB}} = \alpha MG \sqrt{\frac{3b\theta f_{LAB}}{D_{av}}} \quad (7)$$

所以 Inconel 625 合金总的强化贡献可以表示为:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{1}{\sqrt{D_{av}}} \left[k_{HP} \sqrt{1 - f_{LAB}} + \alpha MG \sqrt{3b\theta f_{LAB}} \right] = \sigma_0 + k' \frac{1}{\sqrt{D_{av}}} \quad (8)$$

式中: k' 为 Hall-Petch 常数, 其值随着组织、晶界的变化而对应相应的数值。

通过图 3 的硬度曲线和图 9 的晶界分数以及晶界分布图可以看出, 材料的强化贡献表现为 Hall-Petch 行为。在 LSP 处理的表层, LAGBs 占比较大, HAGBs 占比较小, 说明强化贡献主要为 LAGBs 的贡献, 印证了硬度随着深度的增加而减小。

3 结论

(1) 适当的 LSP 次数使得合金表面平整光滑, 能够消除单次冲击产生的冲击微孔等缺陷, 降低表面粗糙度, 优化表面形貌, 提升表面质量。

(2) Inconel 625 合金在 LSP 作用下, 形成梯度结构。表层转变为高密度位错组成的亚结构和变形晶粒, 含有大量的位错缠结及位错胞, 产生超细层及超细晶结构, 能够提升材料性能; 过渡层仅有部分组织

发生转变, 并未产生超细层、超细晶结构。且在深度方向晶粒尺寸逐渐变大。

(3) LSP 使得材料发生应变, 位错不断增殖, 形成亚结构以及变形晶粒, 因此, 提升了 Inconel 625 合金的硬度, 但由于在深度方向微观组织的不同以及位错密度大小的不同, 使得硬度呈明显的梯度分布。材料强度的提升可以归结为大小角度晶界的强化, 材料的强化贡献表现为 Hall-Petch 行为。

参考文献

- [1] 高钰璧, 丁雨田, 孟斌, 等. Inconel 625 合金中析出相演变研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(5): 13-22.
GAO Y B, DING Y T, MENG B, et al. Research progress in evolution of precipitated phases in Inconel 625 superalloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(5): 13-22.
- [2] WU L H, JIANG C H. Effect of shot peening on residual stress and microstructure in the deformed layer of Inconel 625[J]. Materials Transactions, 2017, 58: 164-166.
- [3] WU L H, JIANG C H. Effect of thermal relaxation on residual stress and microstructure in the near surface layers of dual shot peened Inconel 625 [J]. Advances in Mechanical Engineering, 2018, 10: 1-6.
- [4] MONTROSS C S, WEI T, LIN Y, et al. Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review [J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24 (10): 1021-1036.
- [5] SONG B, XIAO W, WANG J, et al. Effects of cryogenic treatments on phase transformations, microstructure and mechanical properties of near β Ti alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 879: 160495.
- [6] HU Y L, LI Y L, ZHANG S Y, et al. Effect of solution temperature on static recrystallization and ductility of Inconel 625 superalloy fabricated by directed energy deposition[J]. Materials Science and Engineering, 2020, 772(20): 138711.
- [7] ÖZGÜN ÖZGÜR, YILMAZ R, ÖZKAN GÜLSOY H, et al. The effect of aging treatment on the fracture toughness and impact

- strength of injection molded Ni-625 superalloy parts[J]. *Materials Characterization*, 2015, 108: 8-15.
- [8] CLAUSER A H, HOLBROOK J H, FAIRAND B P. Effects of laser induced shock waves on metals[J]. Springer US, 1981.
- [9] HOFFMAN C G. Laser-target interactions[J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45(5): 2125-2128.
- [10] 陈松玲, 周建忠, 黄舒, 等. 激光喷丸强化In718高温合金抗热腐蚀机理[J]. *排灌机械工程学报*, 2021, 39(10): 1068-1074.
- CHEN S L, ZHOU J Z, HUANG S, et al. Mechanism of hot corrosion resistance of In718 superalloy strengthened by laser peening [J]. *Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering*, 2021, 39(10): 1068-1074.
- [11] LIU Y, WANG L, YANG K, et al. Effects of thermally assisted warm laser shock processing on the microstructure and fatigue property of In718 superalloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 34: 1645-1656.
- [12] CAO J D, ZHANG J S, HUA Y Q, et al. Microstructure and hot corrosion behavior of the Ni-based superalloy GH202 treated by laser shock processing[J]. *Materials Characterization*, 2017, 125: 67-75.
- [13] 杨颖秋, 周建忠, 盛杰, 等. Inconel X-750镍基合金激光喷丸抗热腐蚀性能及机理[J]. *光学学报*, 2017, 37(6): 160-166.
- YANG Y Q, ZHOU J Z, SHENG J, et al. Hot-corrosion-resistance property and mechanism of Inconel X-750 nickel-based alloy processed by laser peening [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(6): 160-166.
- [14] 瞿祥明, 朱海燕, 赵艳云, 等. 激光冲击强化对FGH95粉末合金的表面完整性研究[J]. *电加工与模具*, 2022, 371(6): 41-45.
- QU X M, ZHU H Y, ZHAO Y, et al. Study on surface integrity of FGH95 powder alloy by laser shock processing[J]. *Electromachining & Mould*, 2022, 371(6): 41-45.
- [15] 黄舒, 盛杰, 周建忠, 等. IN718镍基合金激光喷丸微观组织特性及其高温稳定性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(12): 3284-3289.
- HUANG S, SHENG J, ZHOU J Z, et al. Microstructure characteristics and high-temperature performance of laser peened IN718 nickel-based alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(12): 3284-3289.
- [16] PIPPAN R, SCHERIAU S, TAYLOR A, et al. Saturation of fragmentation during severe plastic deformation[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2010, 40: 319-343.
- [17] ZHILYAEV A P, LANGDON T G. Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2008, 53(6): 893-979.
- [18] PAN H, KANG R, LI J, et al. Mechanistic investigation of a low-alloy Mg-Ca-based extrusion alloy with high strength-ductility synergy[J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 278-290.
- [19] GAO H, HUANG Y, NIX W D, et al. Mechanism-based strain gradient crystal plasticity— I theory[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1999, 47(6): 1239-1263.
- [20] KUBIN L P, MORTENSEN A. Geometrically necessary dislocations and strain-gradient plasticity: a few critical issues [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(2): 119-125.
- [21] HE Z F, JIA N, MA D, et al. Joint contribution of transformation and twinning to the high strength-ductility combination of a FeMnCoCr high entropy alloy at cryogenic temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 759: 437-447.
- [22] CHEN L, REN X D. Evolution of microstructure and grain refinement mechanism of pure nickel induced by laser shock peening [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 728: 20-29.
- [23] HALL E O. The deformation and ageing of mild steel: iii discussion of results[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1951, 64(9): 747.
- [24] PETCH N J. The cleavage strength of polycrystals[J]. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1953, 174: 25-28.
- [25] NK A, XH B, NT C, et al. Strengthening mechanisms in nanostructured high-purity aluminium deformed to high strain and annealed[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(14): 4198-4208.
- [26] HUGHES D A, HANSEN N. Microstructure and strength of nickel at large strains[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(11): 2985-3004.
- [27] LUO Z P, ZHANG H W, HANSEN N, et al. Quantification of the microstructures of high purity nickel subjected to dynamic plastic deformation[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(3): 1322-1333.
- 基金项目:**国家自然科学基金(52265049);甘肃省高等学校产业支撑计划项目(2022CYZC-26);兰州理工大学红柳优秀青年支持计划(CGZH001)
- 收稿日期:**2023-02-28;**修订日期:**2025-02-24
- 通讯作者:**贾智(1985—),男,教授,博士,研究方向为高温合金,联系地址:甘肃省兰州市七里河区西湖街道兰工坪路287号(730050),E-mail: jiazhi@lut.edu.cn

(本文责编:张宝玲)

《材料工程》投稿须知

一、征稿范围

本刊主要刊登新材料、新工艺、新技术在工程化过程中的最新研究成果。

二、投稿约定

(1) 本刊只接收网上在线投稿,不再接收纸质投稿或邮箱投稿。网址 <http://jme.biam.ac.cn>,作者通过本网站“作者中心”系统进行网上投稿、查稿。

(2) 本刊接受科研论文、综述性文章及研究简报和快报等方式的论文。

(3) 本刊暂不收取审稿费,对刊登的稿件收取发表费,在邮寄录用通知时,通知作者交付发表费。论文发表后,支付相应稿酬(包括提供给各检索机构的稿酬),并赠送当期杂志。

三、论文书写及相关要求

(1) 摘要为论文精华,它独立于正文而存在,能否准确、具体、完整地概括原文的创新之处,将直接决定论文是否被收录、阅读和引用。中文摘要不少于 300 字,英文摘要内容应较中文摘要翔实。摘要编写应注意以下问题:

——摘要应由研究的问题、过程和方法、结果或结论三部分组成,直接写出研究问题,尽量避免介绍背景信息,过程和方法应尽量详细陈述,结果或结论应明确列出。

——摘要叙述要完整,清楚,简洁明了。英文摘要尽量用短句且句型不单调,用过去时态叙述作者工作,现在时态叙述作者结论。

——摘要中不要出现类似“本研究是对过去工作改进”等词语。同时作者谈及的未来计划不纳入摘要。

(2) 参考文献应是文中直接引用的公开出版物,且在文中引用处应按“[文献序号(右上角标)]”顺序标注。文中参考文献数量应不少于 15 篇,同时参考文献应以近几年出版的文献为主,同时有一定数量的外文文献。参考文献著录格式见本网站服务中心。

(3) 引言(前言)部分以 1000 字为宜,这部分应详细论述国内外研究情况,本研究工作的基础及要解决的问题。本部分一定要有国外研究情况,引用国外参考文献不应少于 5 篇,国内文献不应少于 3 篇。

四、其他约定

(1) 稿件审查结果在 3 个月内通知作者,在此期间,作者不得将稿件投往他处。个别稿件可能送审时间较长,如果作者决定改投他刊或撤回,请通知编辑部后,再自行处理。

(2) 来稿请勿一稿多投。若发现一稿多投的情况,本刊将在两年内不再接收此作者的稿件,并追究所造成的相关损失。

(3) 作者署名及署名顺序在签署《保密审查单及作者声明》后,不得擅自改动。如需改动,需经编辑部同意才可更改。

(4) 来稿文责自负(包括政治、学术、保密等)。

(5) 本刊刊登的稿件均视为同意本刊提供给国内外数据库,检索机构(包括印刷版、光盘版、网络版)。稿酬在论文发表后一并支付。

一代材料 一代装备

北京航空材料研究院股份有限公司

BAIMTEC MATERIAL CO.,LTD.

A 公司简介 bout us



北京航空材料研究院股份有限公司（简称：航材股份；股票代码：688563）由中国航发北京航空材料研究院控股，是中国航空发动机集团有限公司下属航空新材料综合性上市公司。公司位于中关村高新技术园区，是一家主要从事航空、航天用部件及材料研发、生产和销售的高新技术企业，公司首批入选国资委“科改示范行动”，通过AS9100宇航质量体系认证。

公司业务面向钛合金精密铸造、橡胶与密封材料、飞机座舱透明件和高温合金母合金等领域。掌握钛合金薄壁复杂结构件精密铸造技术，承担国际知名民用航空发动机钛合金机匣以及国内大部分航空发动机用钛合金机匣等构件的研制生产；掌握橡胶密封型材、弹性元件核心技术，并进行氟醚橡胶、全氟橡胶、改性聚硫低密度密封剂、防火密封剂、导电密封剂、高强度高硬度密封剂的批生产；掌握大曲率复杂外形有机玻璃透明件的结构、外形、电磁屏蔽等功能的设计制造技术和超轻薄型无机风挡玻璃成型技术，并可批量生产。拥有完整的铸造、粉末高温合金母合金制备技术体系，生产的高温合金母合金产品批量用于在役、在研的航空发动机高/低压工作叶片、导向叶片、结构件、涡轮盘等多种关键件、重要件。

公司始终面向航空航天新材料市场需求，持续推进自主创新，逐年加大研发投入，多年来形成一批高质量成果，在多个领域完成从无到有、从有到优的跨越，有力支撑航空、航天新材料研制。“一代材料、一代装备”，公司紧密聚焦国内飞机、直升机、航空发动机领域，深度融入国际宇航产业链，成为中国航发、航空工业和赛峰、GE航空、罗罗、空客等国际知名民用航空制造企业的重要供应商。

航空飞机领域



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
AERO ENGINE CORPORATION OF CHINA



中国航发商用航空发动机有限责任公司
AEC COMMERCIAL AIRCRAFT ENGINE CO., LTD



SAFRAN



GE Aerospace

Honeywell



航天领域



中国航天科工集团有限公司
CHINA AEROSPACE SCIENCE AND INDUSTRY CORPORATION LIMITED



中国航天

其他领域



中国兵器工业集团有限公司
CHINA NORTH INDUSTRIES GROUP CORPORATION LIMITED



中国兵器装备集团有限公司
CHINA SOUTH INDUSTRIES GROUP CO., LTD

CSCEC
中国船舶集团有限公司



无锡范尼韦尔工程有限公司
WUXI VANE WHEEL ENGINEERING CO., LTD



CASTPRO
卡仕精密科技



中国核工业集团有限公司
China National Nuclear Corporation



中兴通讯集团
ZTE



《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)					
委 员	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
	(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	赵 森	王俊丽				
编 辑 部 成 员	解 宏	寇凤梅	王 晶	齐书涵	高 磊	辛玉婷
	张宝玲	齐 新	张 琴	陈 卉		

材料工程

(月刊) (1956 年创刊)

2025 年5月 第53卷 第5期

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING

(Monthly) (Since 1956)

Vol. 53 No. 5 May 2025

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
地 址	北京 81 信箱 44 分箱(100095)	Editor-in-Chief:	DAI Shenglong
电 话	010 - 62496276	Address:	P. O. Box 81-44, Beijing 100095, China
传 真	010 - 62496289	Tel:	+8610 - 62496276
电子信箱	matereng@biam. ac. cn	Fax:	+8610 - 62496289
网 址	http://jme. biam. ac. cn	E-mail:	matereng@biam. ac. cn
印 刷	北京科信印刷有限公司	Website:	http://jme. biam. ac. cn
		Printery:	Beijing Kexin Printing Co., Ltd.