

引文格式:陈国钦,韩智超,杨文澍.高强韧铍铝合金界面结构调控研究进展[J].航空制造技术,2024,67(22):14-27.

CHEN Guoqin, HAN Zhichao, YANG Wenshu. Research progress on interface structure control of high strength and toughness beryllium-aluminum alloy[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(22): 14-27.

高强韧铍铝合金界面结构调控研究进展*

陈国钦^{1,2},韩智超¹,杨文澍^{1,2}

(1. 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 450000)

[摘要] 铍铝合金因具有轻质、高比刚度、高比强度等优异性能,有望成为我国新一代航空航天装备轻量化的关键材料。但铍与铝室温下相互固溶度低且无金属间化合物生成,界面结合差,制约了铍铝合金强塑性性能的提升。本文综述了铍铝合金界面结构调控的研究现状,包括铍-铝界面结构特性、铍相形貌、BeO 调控及基体合金化,并重点讨论了以基体合金化成分设计来调控铍-铝界面结构的相关研究进展,期望为铍铝合金及相似体系的材料成分设计优化和性能提升研究提供参考与借鉴。

关键词:铍铝合金;铍-铝界面;界面结合强度;BeO;基体合金化

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.22.014



陈国钦

副教授,博士生导师,研究方向为金属基复合材料。

新一代航空航天装备要求其结构材料具有更高的比刚度和比强度性能^[1]。铍铝合金兼具了铍的轻质、

高模量和铝的可加工性、高延展性等优点,可获得优异的比强度、比刚度性能^[2-3]。例如,目前美国 Materion 公司研制的铍铝合金 AlBeMet162 (简称 AM162,铍质量分数 62%)的比刚度达到了 91 GPa/(g·cm⁻³),是传统航空航天结构材料(铝合金、镁合金和钛合金)的 3~4 倍^[4-5]。因此,铍铝合金有望成为我国新一代航空航天装备轻量化的关键材料。

美国从 20 世纪 60 年代开始铍铝合金的研发工作,已形成多系列、多牌号产品,包括 Starmet 公司(原 Nuclear 公司)与 Lockheed 公司合作生产的“Lock-alloy”(Be-38Al),Materion 公司生产的 AlBecast 和 AlBeMet 系列,IBC Advanced Alloys Corp 公司生产的 Beralcast 系列^[6-9],并规模化应用于 F-35 战斗机及至少 150 颗在轨运行卫星的结构件^[10-11]。目前国内仅有西北稀有金属材料研

究院、中国工程物理研究院材料研究所、哈尔滨工业大学等少数单位开展铍铝合金相关的研究工作^[12-14]。材料的强塑性指标及规模化应用水平与美国相比仍有较大差距,不能满足我国航空航天装备的设计需求。

界面在材料中起着传递载荷、调节应力分布、阻碍裂纹扩展等关键作用^[15-16],而制约铍铝合金性能提升的关键难点之一就是铍-铝较低的界面结合强度,易造成界面脱粘,导致材料强度低^[14]。因此提高铍-铝界面结合强度对提升铍铝合金强塑性性能至关重要。

1 国外铍铝合金的发展

根据已公布的信息,目前国外应用广泛的铍铝合金 AM162,性能优异,如图 1 所示^[17],其密度(2.1 g/cm³)小于铝,模量(193 GPa)接近于钢。图 2^[17]为不同温度下挤压态 AM162

* 基金项目:国家重点研发计划(2024YFF0728401);黑龙江头雁团队项目;哈尔滨工业大学青年科学家工作室。

的抗拉强度、延伸率、剪切强度的变化(红线标注为 21 °C),图 2 (a)中在 21~200 °C 阶段纵向的极限抗拉强度(UTS)下降量大于横向 UTS,且在不同温度下,屈服强度与取向变化没有明显关系。从图 2 (b)可见,AM162 在 200 °C 时延伸率达到峰值。图 2 (c)显示在 21~100 °C 阶段纵向剪切强度比横向剪切强度下降明显;在 100~200 °C 阶段,横向剪切强度下降较为明显。图 3^[17]展示了 AM162 的部分力学使用性能,AM162 在 1×10^7 循环下的疲劳极限为 207 MPa(图 3 (a)),其疲劳性能优于 6061-T6 铝合金,并且其阻尼特性也优于钛合金、不锈钢、铝合金,稳定性较好(图 3 (b))。

AM162 由纯铍和纯铝通过惰性气体雾化所得铍铝预合金粉制备,形成典型的铍-铝直接结合型界面,不存在其他界面结构,不涉及铍-铝界面结构的调控。目前,学界对于铍-铝界面结构与合金力学使用性能的关联性研究尚不深入。

2 铍铝合金的典型界面结构

界面与力学性能存在紧密联系,优化界面结构,实现强界面结合,可提高材料的载荷传递能力,进而提升材料的力学性能^[18]。例如, Li 等^[19]分别对强、弱界面结合的 SiC/Si₃N₄ 陶瓷基复合材料疲劳行为进行研究,强界面结合的复材疲劳极限为 517 MPa,大于弱界面结合的复材疲劳极限(371 MPa)。Xing 等^[20]在 W-Zr-Ti 合金研究中发现, Ti 质量分数从 5% 增加到 50% 时, W₂Zr- α 基体界面从非相干界面逐渐转变为半相干界面,进而提高界面结合强度,动态抗压强度从 852 MPa 增加到 2361 MPa。Fan 等^[21]采用浆料分散工艺结合短时高能球磨工艺,使碳纳米管与铝由非结合转变为物理结合/扩散辅助结合和部分反应结合,提高了界面结合强度,相较于未进行高能球磨的材料,抗拉强

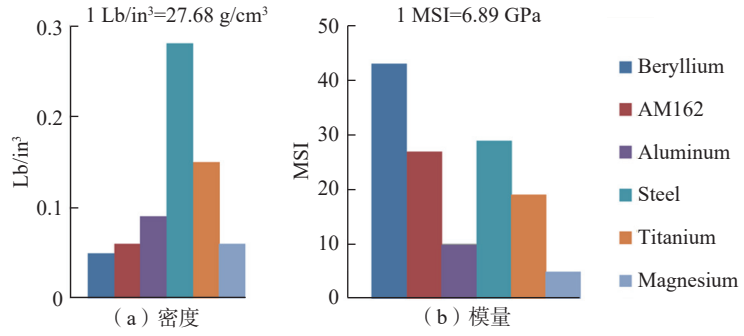


图 1 AM162 合金与其他合金性能对比^[17]
Fig.1 Comparison of properties between AM162 alloy and other alloys^[17]

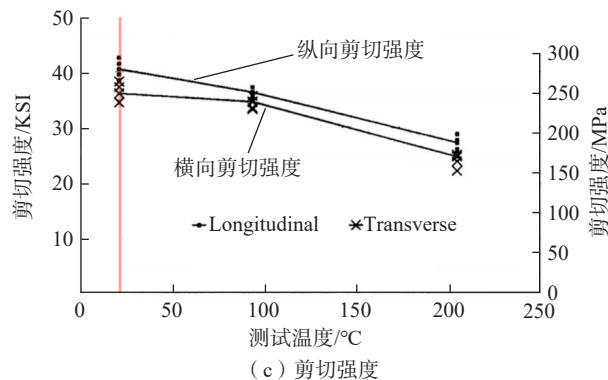
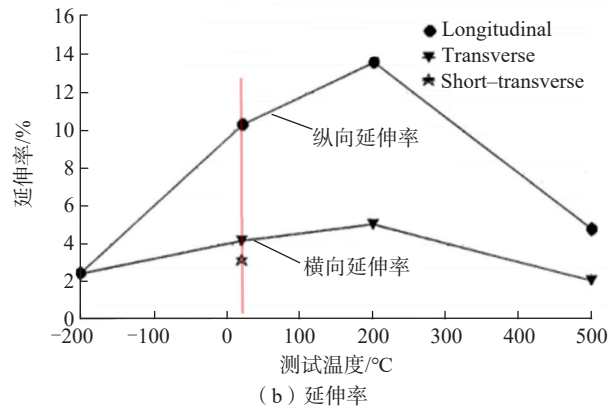
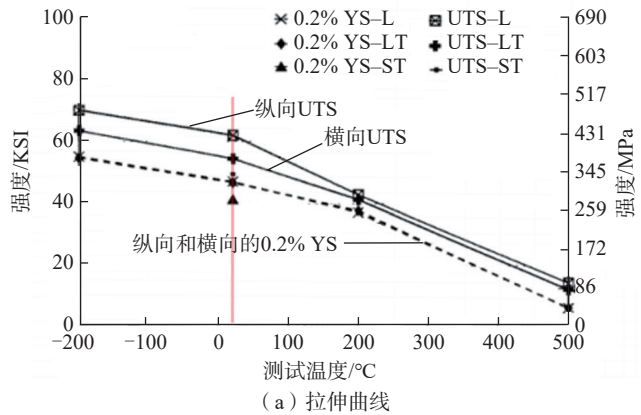
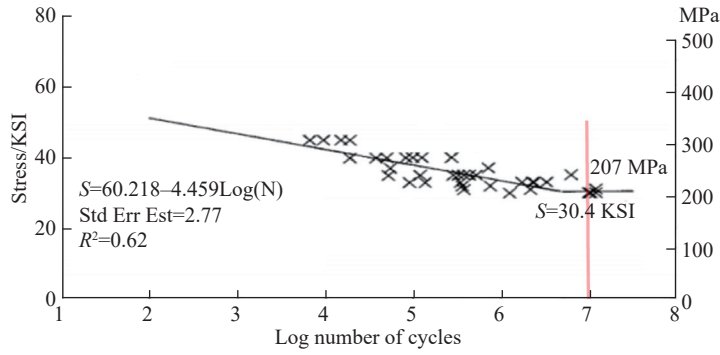
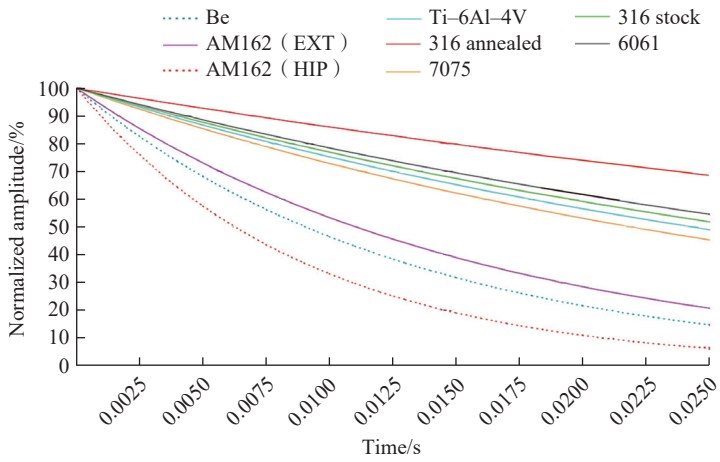


图 2 不同温度下 AM162 力学性能的变化^[17]
Fig.2 Variations of mechanical properties of AM162 at different temperatures^[17]

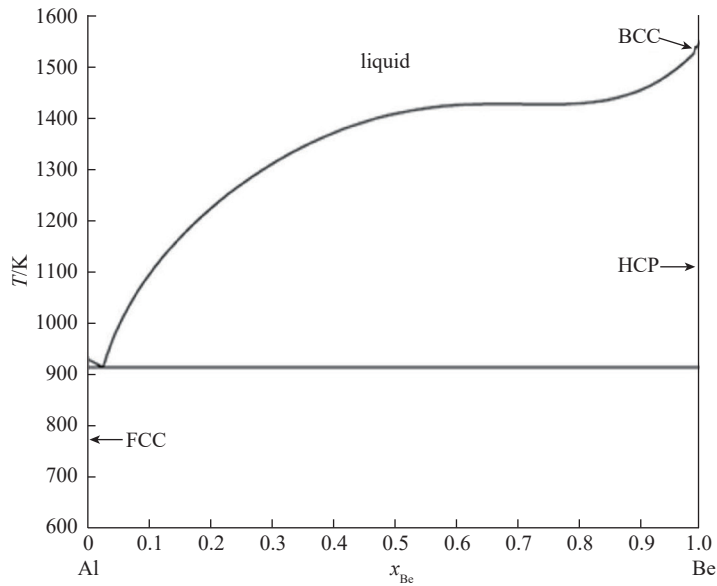


(a) 疲劳强度



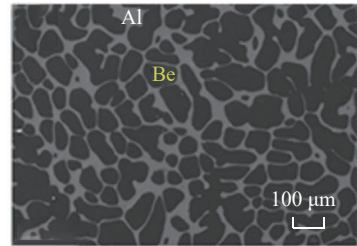
(b) 阻尼

图3 AM162 部分力学性能^[17]
Fig.3 Partial mechanical performance of AM162^[17]

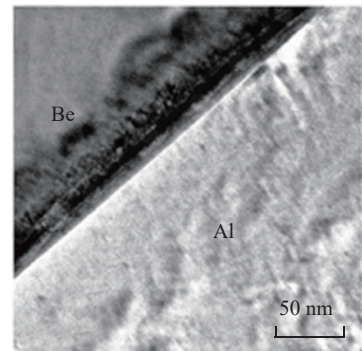


(a) 铍-铝二元合金相图^[22]

注: BCC、FCC、HCP分别为体心立方晶体、面心立方晶体、六方体闭合晶体。



(b) 铍铝合金典型微观组织^[23]



(c) 铍-铝直接结合型界面^[24]

图4 铍铝合金二元相图及典型微观结构
Fig.4 Binary phase diagram and typical microstructure of beryllium-aluminum alloy

度从 298 MPa 提升至 406 MPa, 弹性模量从 74 GPa 提升至 91 GPa, 延伸率从 1.9% 提升至 8.8%。

在上述的不同材料中, 研究人员对材料不同的界面与力学性能进行了相关研究, 通过不同的方法, 将界面结合强度低的非共格界面转变为具有高界面结合强度的半共格界面或共格界面, 以获得高性能材料。铍铝合金中最常见的界面结合是直接结合型界面, 但该界面结合强度低, 因此, 需要研究铍-铝界面结构, 调控铍-铝界面, 进而获得高强韧的铍铝合金。

2.1 铍-铝直接结合型界面结构

铍与铝直接结合是铍铝合金中最主要的结合方式。根据铍-铝的二元相图(图 4 (a))^[22] 可知, 铍铝之间只存在简单的共晶反应, 共晶成分原子分数为 $(2.5\% \pm 0.2\%) \text{Be}^{[7]}$ 。铍铝之间的固溶度低, 且二者之间不存在金属间化合物。从图 4 (b) 所示^[23] 的微观组织上来看, 铍与铝是相互分离的。在图 4 (c)^[24] 中发现, Be-Al 界面处洁净, 界面结合机制为

直接结合；且铍与铝润湿性低^[25]，导致铍-铝界面结合力弱。

目前国内外研究尚未测量获得铍-铝界面结合强度，评价其界面结合强度主要依靠理论计算，其中第一性原理计算是应用最广泛的计算方法。借助第一性原理计算能够获取界面性质的相关数据，进而评判铍-铝界面结合强度的高低^[26-28]。徐海波等^[29]等通过第一性原理计算的方式对铍-铝界面结合机制进行了研究分析；图5^[29]展示了铍-铝界面处的电荷密度差异（颜色深的区域为电荷聚集区域，颜色浅的区域为电荷损失的区域），界面处铍原子与铝原子之间出现一定程度的电荷聚集，但是电荷聚集区域与电荷损失区域的界面明显可见；表1^[29]显示，铍与铝之间的键重叠布居数为铍原子间、铝原子间布居数的50%左右，说明铍铝之间不易成键；该研究未讨论铍-铝界面的黏附功 W_{ad} 。 W_{ad} 是判断界面结合强度的重

要参数，数值越高，意味着单位面积的界面分离时需要越高的能量，界面也就更稳定。夏一骁^[14]和Kuang^[30]等在对铍-铝界面模型的计算中发现，铍-铝界面的 W_{ad} 为1.78 J/m²，低于 W_{ad} (Fe-Fe₃W₃C^[31])的8.72 J/m²、 W_{ad} (Al-B^[32])的2.31 J/m²、 W_{ad} (Al-Al₃BC^[32])的6.82 J/m²。这也说明铍与铝直接结合型界面的界面稳定性较差、界面结合强度低。

2.2 氧化产物型界面结构

铍和铝在高温下均易发生氧化，若不进行特殊处理，在材料制备过程中，就会在界面处形成氧化物，多以BeO为主。Huang等^[33]采用铸造的方式制备了铍质量分数0~0.5%的Al-Mg-Li合金，通过对显微组织与力学性能的分析，发现铍元素主要以BeO形式存在于合金中，且铍质量分数为0.5%时，BeO含量最多。Kuang等^[34]在空气环境下采用压力浸渗法制备铍铝合金，预制体经过了600℃保温2h的预热处理，铍颗粒

发生微量氧化，X射线衍射(XRD)分析表明材料中存在一定量的BeO(图6(a))，且借助高分辨率透射电镜(HRTEM)在界面处观察到少量的BeO(图6(b)~(d))。当采用铸造或者压力浸渗方法制备铍铝合金时，因制备温度高，铍易氧化，须进行特殊处理予以避免。

3 铍相形貌对铍-铝界面结合性能的影响研究

如果将铍铝合金看成高含量铍颗粒增强的铝基复合材料，从复合材料设计原理出发，调控铍-铝界面结合强度可采用增强体表面处理、增强体形貌调控及基体合金化调控处理等方法。由于铍及其化合物有较强的毒性^[35]，因此对铍进行表面改性的研究具有一定危险性。目前国内外围绕铍材的表面处理开展了较深入的研究，包括表面沉积钒镀层^[36]、表面覆盖陶瓷膜^[37]等，但这些研究主要是针对块体铍材，而对毒性更强的铍粉进行表

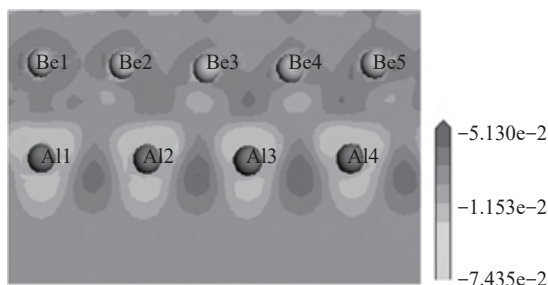


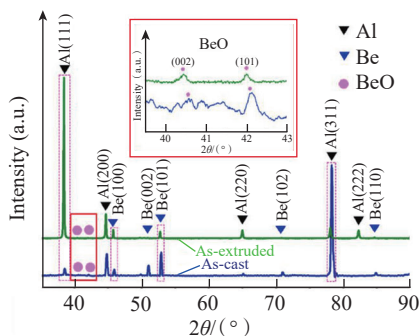
图5 铍-铝界面处差分电荷密度图^[29]

Fig.5 Differential charge density at beryllium-aluminum interface^[29]

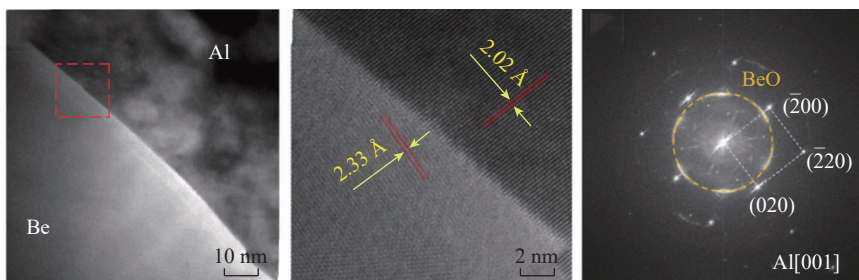
表1 铍-铝界面模型重叠布居数^[29]

Table 1 Overlap population of beryllium-aluminum interface model^[29]

键	重叠布居数
Al-Be	0.18
Al-Al	0.33
Be-Al	0.15
Be-Be	0.31



(a) 铍铝合金的XRD



(b) 铍-铝界面处的HRTEM图 (c) 图6(b)中红色虚线区域 (d) 图6(c)的傅里叶变换

图6 界面产物BeO的定性分析^[34]

Fig.6 Qualitative analysis of interface product BeO^[34]

面处理的研究尚无文献报道。

当前,国内外学者开展了以调控铍颗粒形貌来调节铍-铝界面结合性能及力学性能的研究工作。铍颗粒形貌主要分为不规则的近等轴颗粒状^[38-40]和球状^[41-43]两类,在不改变界面结合方式与界面结合强度的情况下,当粒径相似时,由于近等轴颗粒状铍粉与铝合金基体的界面结合面积大于球状颗粒,因此,近等轴状颗粒铍粉与铝的界面结合效果优于球状颗粒。例如,王晶等^[43]使用热等静压法将雾化法制备的球形铍粉与铝粉进行复合,制备了铍质量分数为50%的铍铝合金,如图7(a)所示;该合金弹性模量达到171 GPa,但其室温下的屈服强度仅为142 MPa、抗拉强度仅为184 MPa;对其断口进行分析,可以看到明显的球状颗粒形貌,即铍与铝基体发生了界面脱粘现象(图7(b)),表明球状

铍颗粒与铝基体的界面结合较差。

Kuang等^[44]对比研究了铍粉形貌对铍铝合金显微组织和力学性能的影响,采用粒径为27.9 μm的近等轴颗粒状铍粉及粒径为17.2 μm的球状铍粉为增强体,采用压力浸渗法制备了2种铍铝合金材料;力学性能测试结果(图8)表明,采用近等轴颗粒状铍粉的铍铝合金的抗拉强度为405 MPa,塑性为1.58%,二者均显著高于采用球状铍粉的铍铝合金(抗拉强度为331 MPa,塑性为0.38%);图9是对近等轴状颗粒、球形铍粉断裂行为的有限元模拟($\epsilon_n=0.018$ 为近等轴状铍粉颗粒断裂时的应变值, $\epsilon_n=0.0078$ 是球形铍粉颗粒断裂时的应变值),结合其断口进行分析,可以看到近等轴颗粒状铍粉的铍铝合金的主要断裂机制是铍颗粒解理断裂(图10(a)和(b)),而球状铍粉的铍铝合金的断裂机制为铍-铝界面脱

粘(图10(c)和(d));并且当模拟应力-应变曲线与实际测量数据吻合时,球状铍粉的铍铝合金的界面结合强度模拟结果仅为330 MPa,而近等轴颗粒状铍粉的铍铝合金的界面结合强度模拟结果高达600 MPa;在该条件下,两种铍铝合金的断裂机制都与实际断口分析观察结果一致,且球状铍粉的铍铝合金断裂形貌与王晶等^[43]的试验结果相同;试验与模拟结果均表明,相较于光滑的球状铍粉,具有粗糙、凹凸不平表面的近等轴状颗粒铍粉能够增加与铝的接触面积,使得近等轴颗粒状铍粉的铍铝合金的界面结合性能更好。

铍车屑作为一种废料,不能通过传统方式直接回收利用。Sun等^[45]探索了采用压力浸渗法将铍车屑直接引入铝合金中作为增强体的方案,

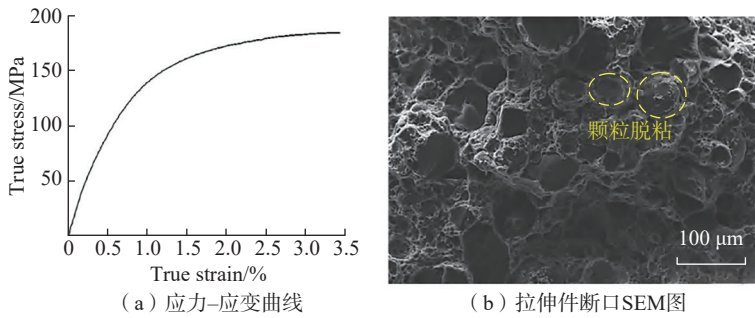


图7 铍铝合金室温拉伸曲线及断口形貌^[43]
Fig.7 Tensile curve and fracture morphology of beryllium-aluminum alloy at room temperature^[43]

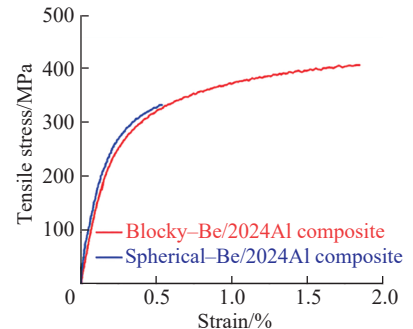


图8 近等轴颗粒状铍粉与球形铍粉的铍铝合金的拉伸曲线^[44]
Fig.8 Tensile curves of beryllium-aluminum alloy of near-equiaxed granular beryllium powder and spherical beryllium powder^[44]

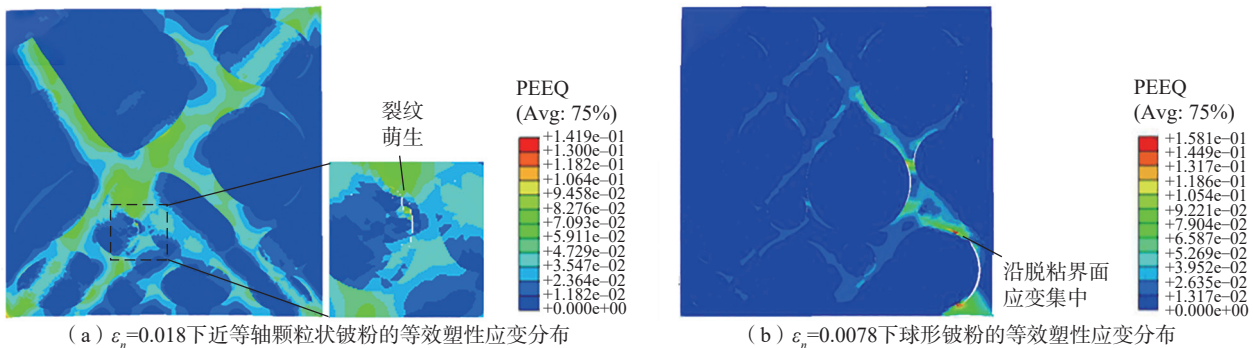


图9 近等轴颗粒状铍粉与球形铍粉的铍铝合金不同应变阶段的等效塑性应变分布^[44]
Fig.9 Equivalent plastic strain distribution of beryllium-aluminum alloy of near-equiaxed granular beryllium powder and spherical beryllium powder at different strain stages^[44]

发现铍车屑在加工过程中形成特殊形貌(图 11 (a)),一侧呈锯齿状,一侧为光滑面,导致两侧的断裂行为显著不同,图 11 (b)为铍车屑断裂示意图;在压力浸渗获得较好复合效果的前提下,研究者发现铍车屑有锯齿的一侧与铝之间接触面多、接触面积大,从而呈现出一种互锁咬合的效果,有利于提高界面结合强度,其光滑的一侧与铝结合强度低,断裂时出现了明显的界面脱粘现象(图 11 (c)和(d));由于发挥了铍车屑锯齿状一侧互锁咬合作用,所研制的铍铝合金力学性能优异,强度可达到高品质铸造铍铝合金的性能水平,尤其是其强化效率显著高于同类产品(图 11 (e)),百分数为体积分数)。铍车屑一侧光滑,一侧高低不平、犬牙交错的不同形貌,形成了不同的断裂方式,并且与文献 [43-44] 的试验结果相符合,具有不规则、参差不齐表面的铍粉所制备的铍铝合金的界面结合性能更好。

4 BeO 调控对铍-铝界面结合性能的影响研究

BeO 作为一种典型的铍-铝界面产物,首先要明确它对提高铍-铝界面结合性能是否有利。徐庆东^[46]计算了非反应型的液态金属与氧化物陶瓷的黏附功,得出 BeO 与液态铝、Al₂O₃ 与液态铍间的黏附功分别为 664 mJ/m² 和 560 mJ/m²,显著低于 Al₂O₃ 与液态铝、BeO 与液态铍的黏附功(1160 mJ/m² 和 1075 mJ/m²),因此认为 BeO 不利于提高铍-铝界面结合性能;并且同一温度下,BeO 的吉布斯生成能低于 Al₂O₃ 的吉布斯生成能,BeO 更易于生成,因此须进行 BeO 调控,降低其含量。Kuang 等^[30]通过第一性原理计算方法,在原子尺度下对比分析了 Be-Al 和 BeO-Al 两类界面的结合效果(图 12 (a)和(b)),发现 BeO 会导致铍-铝界面结合强度显著降低,由图 12 (c)可得, W_{ad} 从 (Be-Al) 1.78 J/m² 降低到 W_{ad} (BeO-

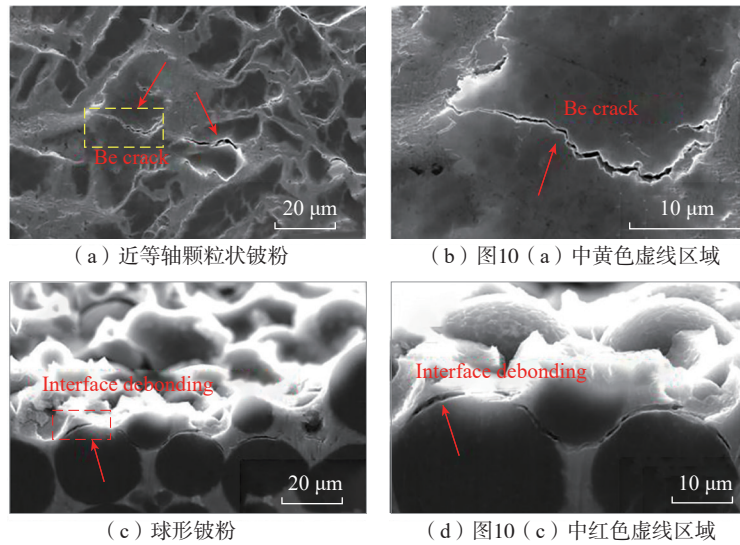


图 10 拉伸断口纵截面微观组织的 SEM 图^[44]

Fig.10 SEM image of longitudinal section microstructure of tensile fracture^[44]

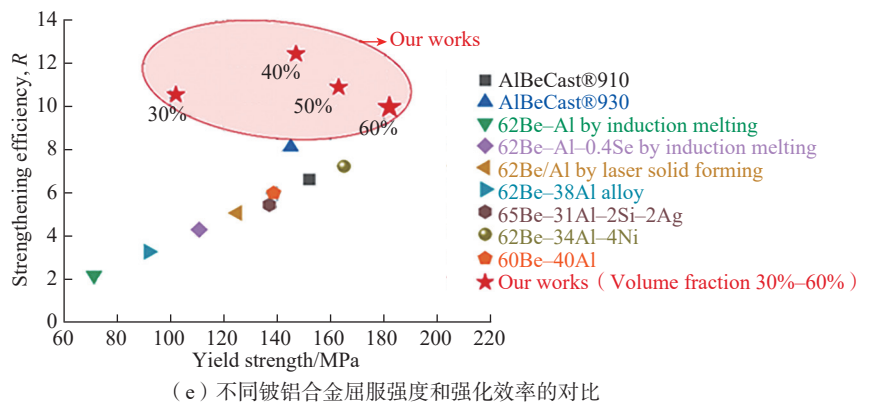
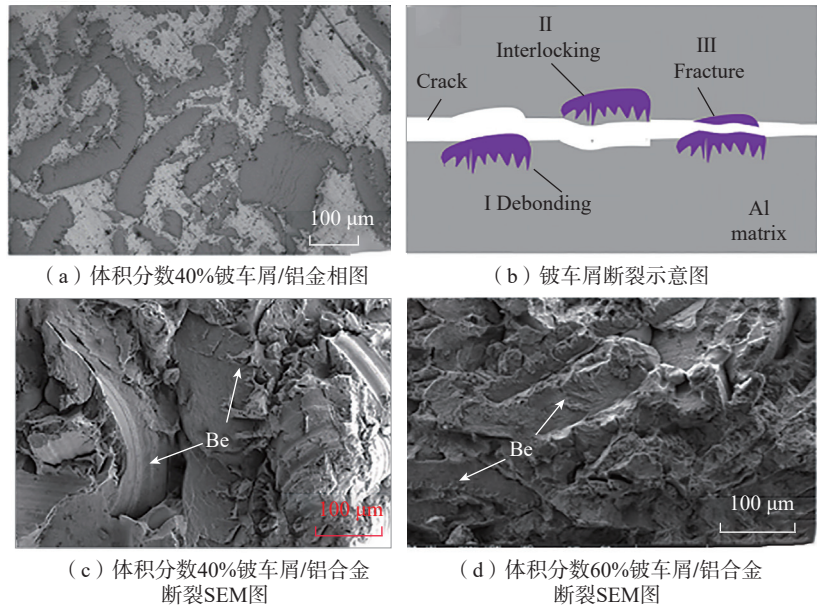


图 11 铍车屑增强铝合金断裂行为及不同铍铝合金力学性能对比^[45]

Fig.11 Fracture behavior of beryllium turnings reinforced aluminum alloy and comparison of mechanical properties of different beryllium-aluminum alloys^[45]

Al) 0.09 J/m²。

Kuang 等^[30]进一步通过试验对上述计算结果进行了验证。在压力浸渗法制备铍铝合金的过程中,通过调节铍颗粒预制体的气氛(由空气气氛调节为氩气气氛),显著减少了界面 BeO 的含量。透射电子显微镜(TEM)观察结果表明,氩气气氛制备的铍铝合金界面(图 13 (a))明显洁净,图 13 (b)中 C 区为铍相区,未出现 BeO (图 13 (c));在 D 区铍/铝重叠区域观察到仅有少量颗粒为 Al₂O₃ (图 13 (d))。而空气气氛制备的铍铝合金界面(图 13 (e))中的 F (傅里叶变换后为图 13 (f))、G (傅里叶变化后为图 13 (g))区域中观察到了大量的 BeO,并在图 13 (e)中可以看到部分颗粒处形成了 100 nm 厚的 BeO 界面层。力学性能的测试结果如图 13 (h)所示,表明在两种不同气氛下合金的弹性模量都约为 175 GPa,但通过减少界面 BeO 的含量可以显著提升铍铝合金的强塑性。空气气氛制备的铍铝合金抗拉强度为 255 MPa,而氩气气氛制备的铍铝合金抗拉强度达到了 326 MPa,即通过减少界面 BeO 的含量,使铍铝合金的抗拉强度提高了 27.8%,延伸率略有提升。第一性理论计算结果和相应的试验研究,均说明界面产物 BeO 对铍铝合金产生不利影响,因此,在铍铝合金的制备过

程中,需要进行特殊处理,例如将制备环境从空气转变为惰性气氛、真空环境等,以降低 BeO 的含量,从而提高铍铝合金的力学性能。

5 基体合金化调控对铍-铝界面结合性能的影响研究

目前美国商用的铍铝合金,按制备方法可分为铸造铍铝和粉末冶金铍铝两类^[47-48]。针对铸造铍铝,学界广泛研究了合金元素对材料显微组织的影响;而粉末冶金铍铝主要采用纯铝为基体,合金元素的影响规律及作用机制未得到深入研究。需要说明的是,合金元素除了可提高铍铝力学性能外,还能影响其他性能。例如,In 元素可提高铍铝合金(Be 质量分数 1%)的耐腐蚀性能^[49];Na 元素质量分数为 0.05%~1.0%时,提高其占比,将降低铍铝合金(Be 质量分数 1%)的焓和熵,并增加其吉布斯能值^[50]。

Schuster 等^[51]对美国 Materion 公司开发的 AlBeCast 系列铸造铍铝合金(含有 Ni 元素的 AlBeCast[®]910、含 Ag、Co、Ge 元素的 AlBeCast[®]920、含 Si、Ag、Sr 元素的 AlBeCast[®]930 合金)进行成分和组织分析,得出 Si、Ge、Ag 和 Sr 倾向于残留在 Al 相中,而 Ni、Co 与 Be、Al 形成固溶体。Xie 等^[52]参照 AlBeCast[®]920 成分研究了 Ag、Co、Ge 元素对铸造铍铝合金显微组织的影响,对图 14 (a)所示的

合金微观组织进行成分分析,发现 Co 元素扩散进入 Be 相中(图 14 (b)),而在图 14 (c)和(d)中可以明显分辨出铍相与铝相,Ge、Ag 元素分布在铝基体中,并未向铍相中扩散;从图 14 (e)中可以看到,加入合金元素后,铍-铝界面处未出现新的界面产物;而通过上述合金元素的添加,也使铍铝合金的强度显著提升,如图 14 (f)所示,其中屈服强度(YS)从 118.1 MPa 提高至 194.0 MPa,UTS 由 183.1 MPa 提高到了 257.9 MPa,说明 Ag、Co、Ge 元素的加入有利于提高合金的力学性能。徐海波等^[29]计算了 Ag、Ni 元素对铍-铝界面结合的影响,如表 2 所示,发现加入 Ag、Ni 两种元素后铍铝模型的体系能量降低,铍-铝界面结构稳定性上升,这有助于提高铍铝合金的性能。其中 Ag 原子掺杂于铝体系的形成能最低,主要通过固溶于 Al 基体来提高材料性能;而 Ni 元素掺杂于铍体系的形成能最低,主要是固溶在 Be 中,改善 Be 本身的脆性,进而改善材料的塑性。但是研究者并未对第一性原理计算所得数据进一步分析处理,即通过体系的能量可以得到铍-铝界面体系的界面黏附功,进一步判断 Ag、Ni 合金原子对铍-铝界面的影响。

Cu、Mg、Si 元素是铝合金中的常用元素。美国学者 Griffiths^[53]申请的一项专利表明,通过向 Al 基体中添

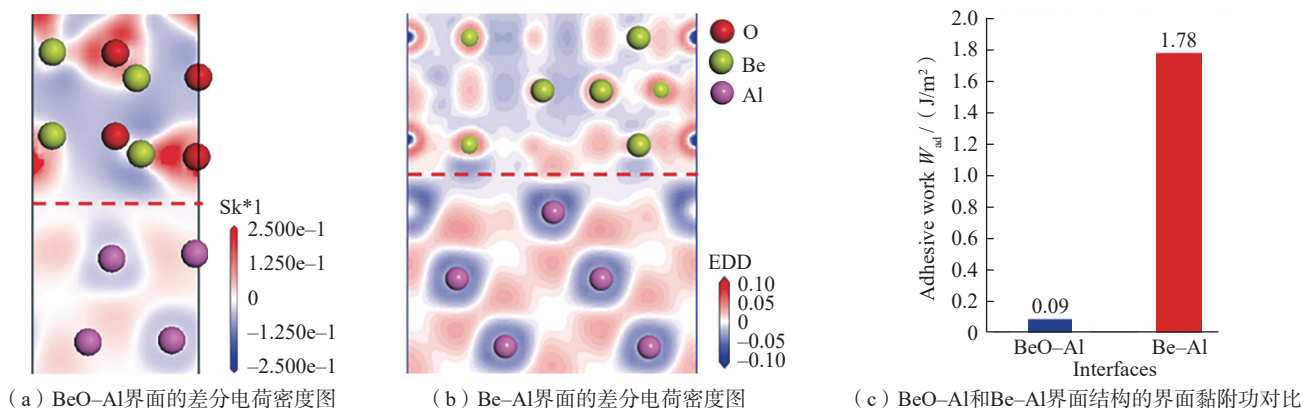


图 12 BeO-Al 和 Be-Al 两种界面模型模拟计算结果^[30]

Fig.12 Calculation results of BeO-Al and Be-Al interface model simulations^[30]

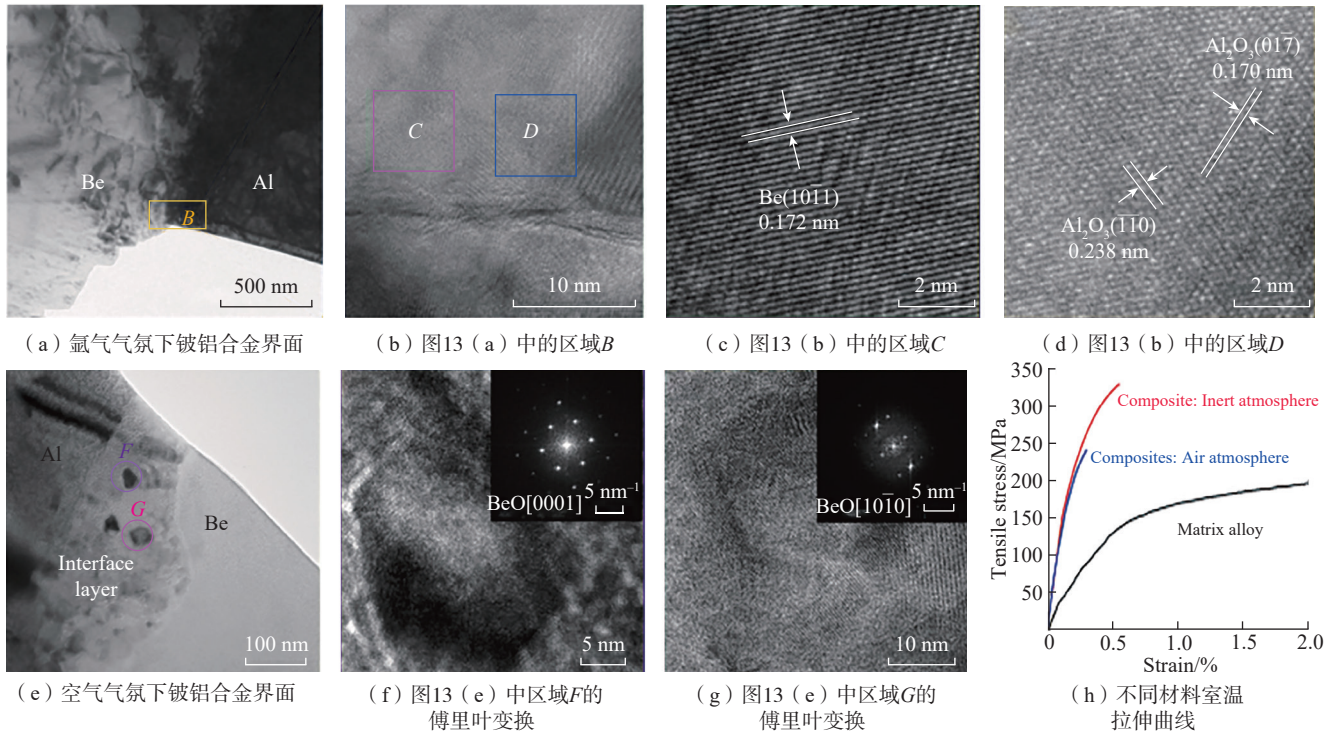


图 13 不同气氛环境对铍铝合金界面产物 BeO 的影响^[30]

Fig.13 Effect of different atmosphere environment on the interface product BeO of beryllium–aluminum alloy^[30]

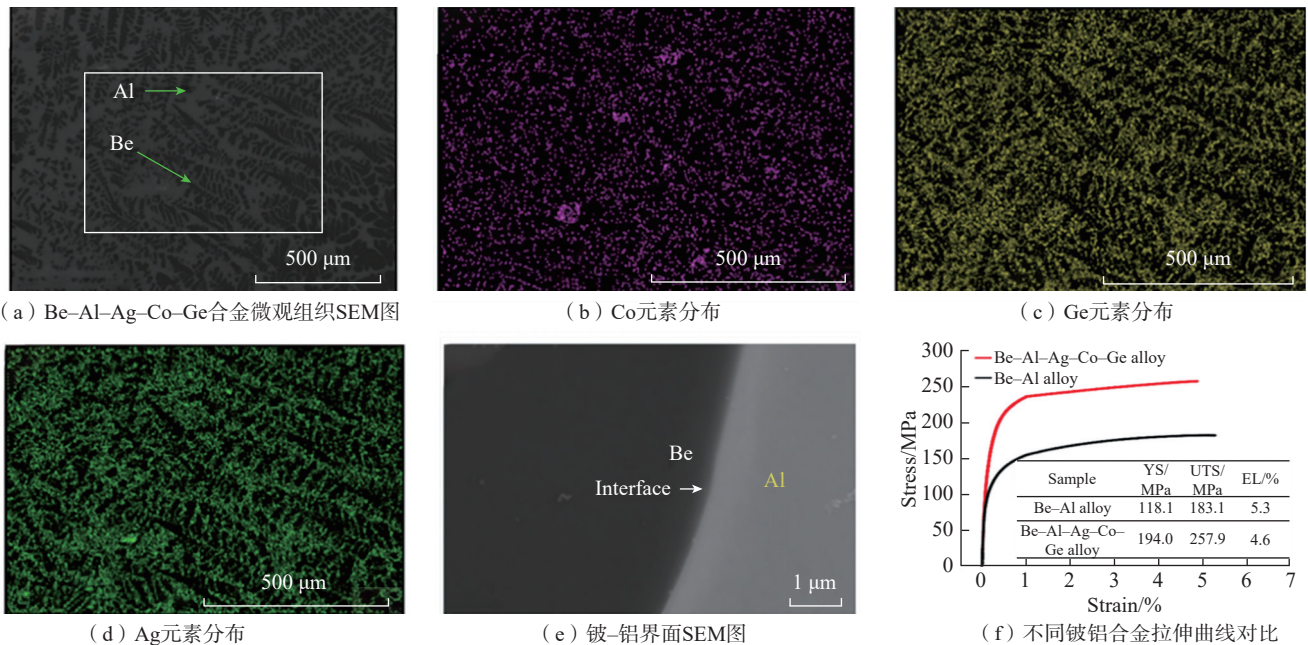


图 14 Co、Ge、Ag 合金元素对铍铝合金微观组织和力学性能的影响^[52]

Fig.14 Effect of Co, Ge, Ag alloying elements on microstructure and mechanical properties of beryllium–aluminum alloy^[52]

加原子比 2 : 1 的 Mg 和 Si 元素,可以在基体中生成弥散细小的 Mg_2Si 相,从而提高铍铝合金的强度,但未提及两种元素对铍–铝界面结构的影响。刘向东^[54]通过热等静压法制备了含

Mg、Si 元素且 Be 质量分数 62% 的铍铝合金,通过对图 15 (a) 所示的微观组织进行面扫描,得到 Al、Mg、Si 元素的分布(图 15 (b)~(d)),发现 Mg、Si 元素只出现在铝相中;结

合 TEM 对铝相中析出相进行分析(图 15 (e) 和(f)),发现 Mg、Si 元素以析出相形式存在于 Al 基体中,所得结论与文献 [53] 的结果相同; Mg 与 Si 元素易结合为 Mg_2Si ,但未观察

到 Mg₂Si 对铍-铝界面的改善作用。Kuang 等^[55]采用第一性原理计算与试验相结合的方式,探究了 Cu、Mg、Si 元素对铍铝合金界面结合的影响,添加不同合金元素铍-铝界面模型的差分电荷密度如图 16 (a)~(d) 所示;图 16 (a)与徐海波等^[29]的差分电荷密度图中界面处 Be 原子与 Al 原子间的电荷聚集/损失情况相似,说明铍-铝界面结合较差;添加 Cu 原子后,图 16 (b)的界面模型中 Be 原子的电荷向 Cu 原子偏移,电荷聚集区域扩大, Cu 原子周围呈电荷损失,且加入 Cu 元素可以使铍-铝界面的黏附功由 1.77 J/m² 提高到 1.99 J/m²;添加 Si 原子的界面模型变化(图 16 (c))与

图 16 (a) 相似,界面黏附功均为 1.77 J/m²;如图 16 (d) 所示,添加 Mg 原子后, Be 原子向 Mg 原子的电荷偏移区域偏移,且界面黏附功下降至 1.66 J/m²;通过对铍铝合金进行扫描(图 16 (e)),得到面扫描结果(图 16 (f)~(h)) 和线扫描结果(图 16 (i) 和(j)),观察到 Cu 元素在界面处偏聚,并有向铍相中扩散的趋势,结合界面黏附功与差分电荷密度图,可知 Cu 元素有助于铍-铝界面结合, Mg、Si 元素研究结果与文献[54]试验结果一致,即 Mg 和 Si 元素对铍-铝界面结合性能无影响,主要分布在铝基体中;而通过加入质量分数 5% Cu 元素、1.5% Mg 元素、0.2%

Si 元素后,可以使铍铝合金的极限抗拉强度由 214 MPa 提高至 363 MPa (图 16 (k)),延伸率由 1.1% 提高至 2.0%,弹性模量为 171 GPa。

Sc 和 Zr 元素对铍铝合金显微组织的影响有少量研究报道。Yu 等^[48]通过真空熔铸制备了 Sc 元素质量分数 0~3% 的铍铝合金,发现 Sc 元素可以显著细化 Al 晶粒,同时 Sc 元素与铍、铝分别形成了金属间化合物,提高了铍铝合金的硬度和弹性模量。Xu 等^[56]通过激光表面重熔方法(LSR)制得含有 Sc 元素与 Zr 元素的铍铝合金,如图 17 (a) 和(b) 所示, Sc、Zr 元素与 Be、Al 均形成金属间化合物,在凝固过程中会优先与 Be 形成金属间化合物,且在重熔材料中多以块状第二相颗粒(SPs) 存在, SPs 均为 Be₁₃(Sc_xZr_{1-x}),在铍铝合金中因第二相强化的效果,材料硬度得以提高(图 17 (c))。

表 3^[29,48,51-56]是对目前基体合金化常用合金元素的统计,其中 Ag、Ge、Mg、Si 元素倾向于铝中分布; Co、Ni、Sc、Zr 元素倾向于铍中分布; Cu 元素

表 2 掺杂 Ag、Ni 原子与未掺杂 Be-Al 体系的形成能(E_f)对比^[29]
Table 2 Comparison of formation energy (E_f) of doped Ag, Ni atoms and undoped Be-Al system^[29]

掺杂类型	E_f (合金原子在 Al 中) /eV	E_f (合金原子在 Be 中) /eV
未掺杂	-3.3751	-3.3751
掺杂 Ag 原子	-3.5608	-3.5592
掺杂 Ni 原子	-3.5412	-3.5492

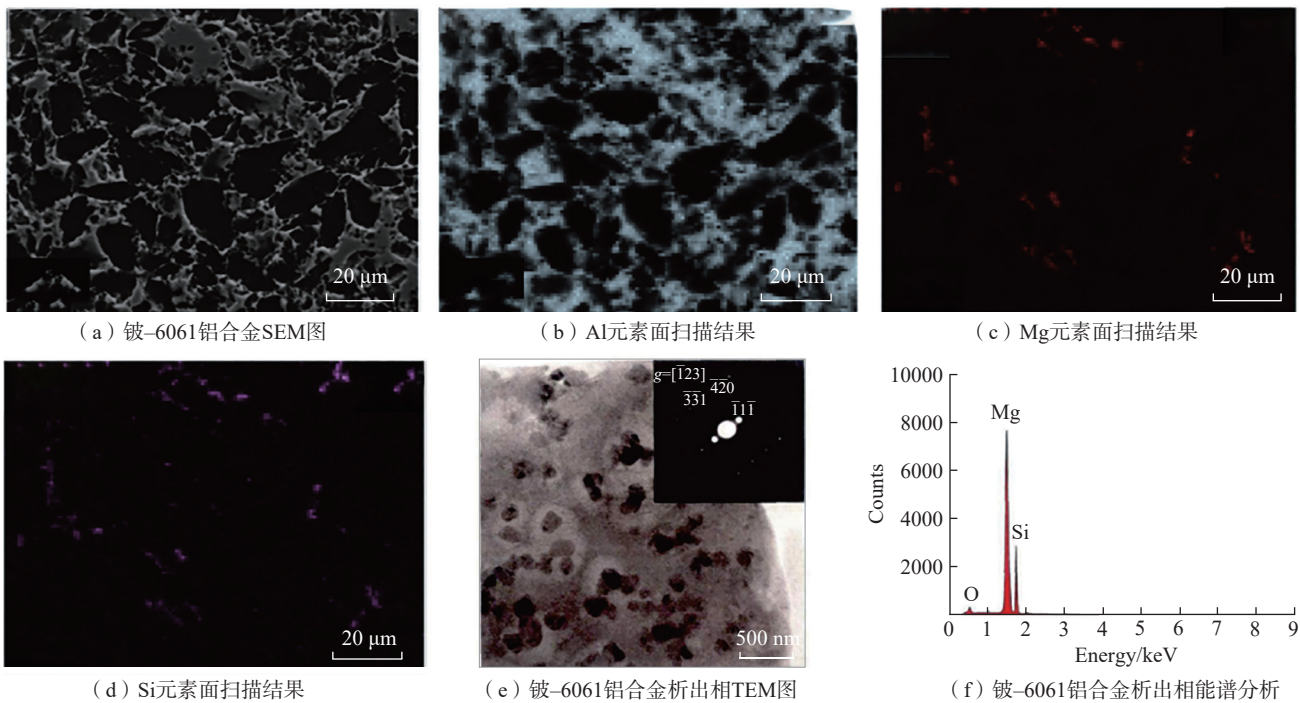


图 15 Mg、Si 合金元素对铍铝合金显微组织的影响^[54]

Fig.15 Effect of Mg and Si alloying elements on microstructure of beryllium-aluminum alloy^[54]

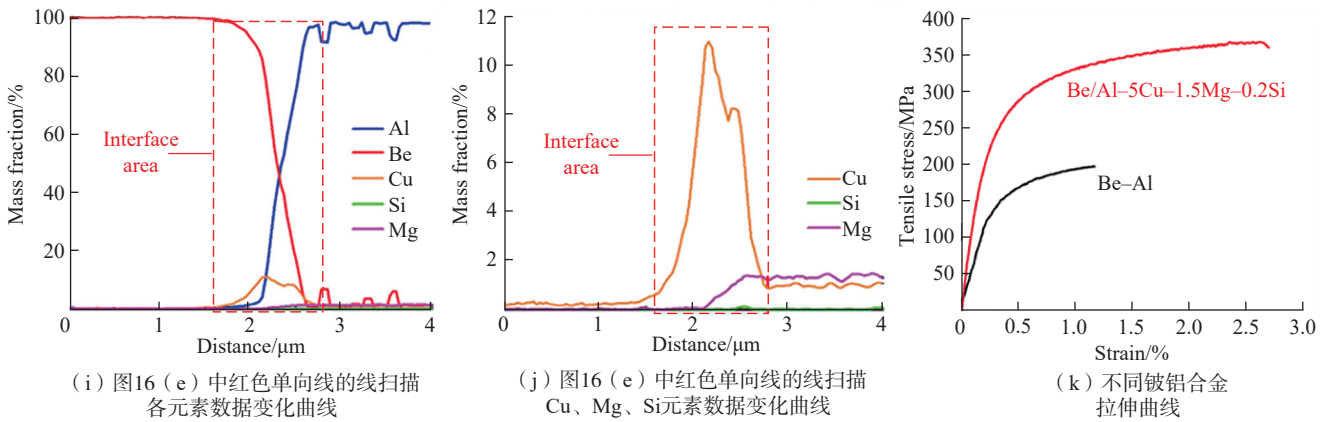
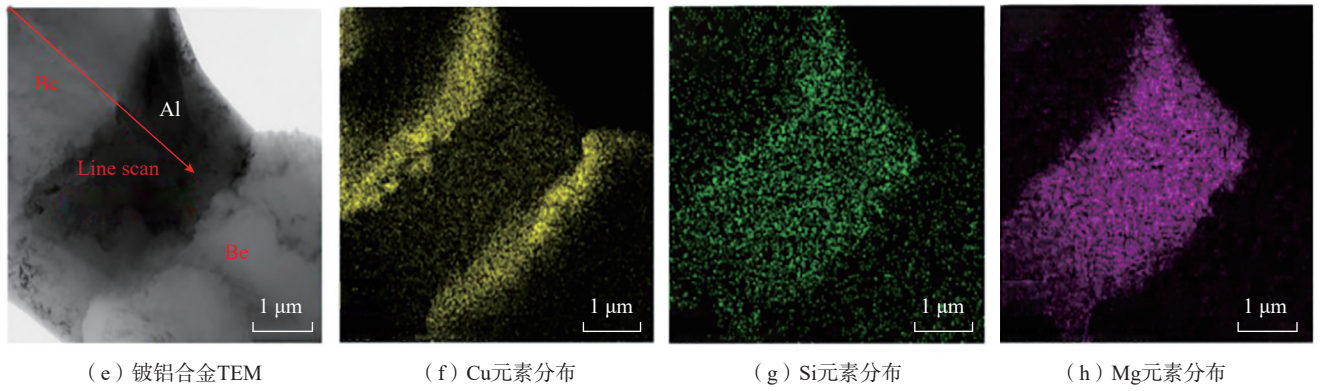
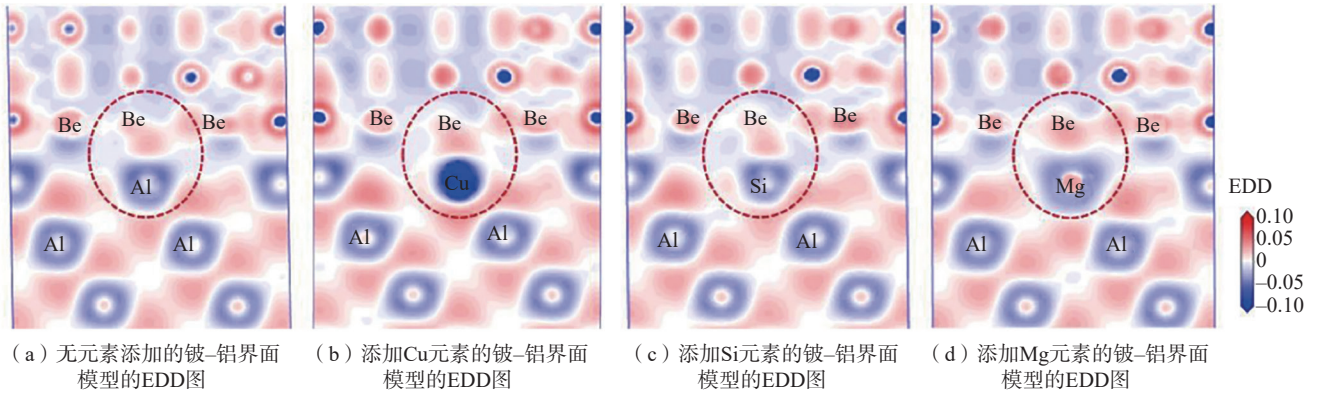


图16 Cu、Mg、Si合金元素对铍-铝界面影响的模拟计算与试验结果^[55]

Fig.16 Simulation and experimental results of the effect of Cu, Mg and Si alloying elements on beryllium-aluminum interface^[55]

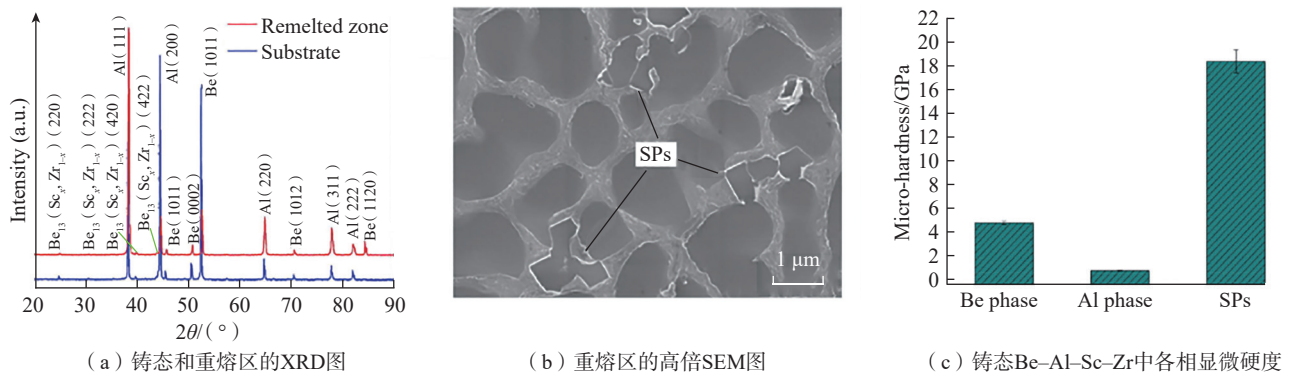


图17 Sc、Zr合金元素对铍铝合金微观组织与硬度的影响^[56]

Fig.17 Effect of Sc and Zr alloying elements on microstructure and hardness of beryllium-aluminum alloy^[56]

在铝相和铍-铝界面均有分布。从图 18^[13,48,51-52,55,57]可见,同时添加多种合金元素的铍铝合金综合性能优于添加单种合金元素的铍铝合金;Ag、Co、Ge 3种元素的配合较好,相较于无添加元素的铍铝合金,屈服强度可从 75 MPa 提升至 200 MPa 左右,升幅约 170%,总体来说延伸率变化幅度小,合金均为脆性材料;添加 Cu、Mg、Si 3种合金元素,可以使合金的屈服强度从 75 MPa 提升至 275 MPa,升幅约

270%,相较于添加 Ag、Co、Ge 铍铝合金的屈服强度提升了 38%,但是延伸率明显降低;而单一合金元素 Ni 的引入使得合金的延伸率大幅度增加,超过 5%,可称为塑性材料,但强度仅为 150 MPa 左右,目前未看到 Ni 元素与其他合金元素组合的报道。目前基体合金化所引入的合金元素参考来源分为两种,一种是借鉴美国已生产的铍铝合金成分,另一种是常用铝合金所含合金元素,大多为

非稀土元素,而稀土元素的引入及非常用合金元素(单一或多种元素组合)的引入则少有报道。

6 结论

现在铍铝合金在航空航天领域的应用仍存在一定的技术问题,如铍-铝界面结合强度低等,是制约铍铝合金进一步发展的重要原因。目前对铍-铝界面的调控主要从 Be 相形貌、BeO、基体合金化 3 个方面展开研

表 3 铍铝合金中常用合金元素
Table 3 Commonly used alloying elements in beryllium-aluminum alloy

合金元素	在铍铝合金中的作用	元素搭配组合	文献
Ag	易固溶进入 Al 相中, 提高 Al 相的强度与硬度	常将 Ag、Co、Ge 3 种元素搭配共同添加	[29, 51-52]
Ge			
Co			
Mg	存在于 Al 相中, 提高 Al 相强度	Mg 与 Al 形成 Al ₃ Mg ₂ , 更易于与 Si 形成 Mg ₂ Si	[53]
Si			
Cu	与 Al 可形成 Al ₂ Cu 析出相, 强化铝相也可向铍-铝界面扩散, 提高界面结合强度	无特定元素搭配组合	[54-55]
Ni			
Sc	细化晶粒, 形成 Be ₁₃ Sc (优先)、Al ₃ Sc	Sc、Zr 或 Si、Ag、Zr 搭配组合	[48, 56]
Zr			

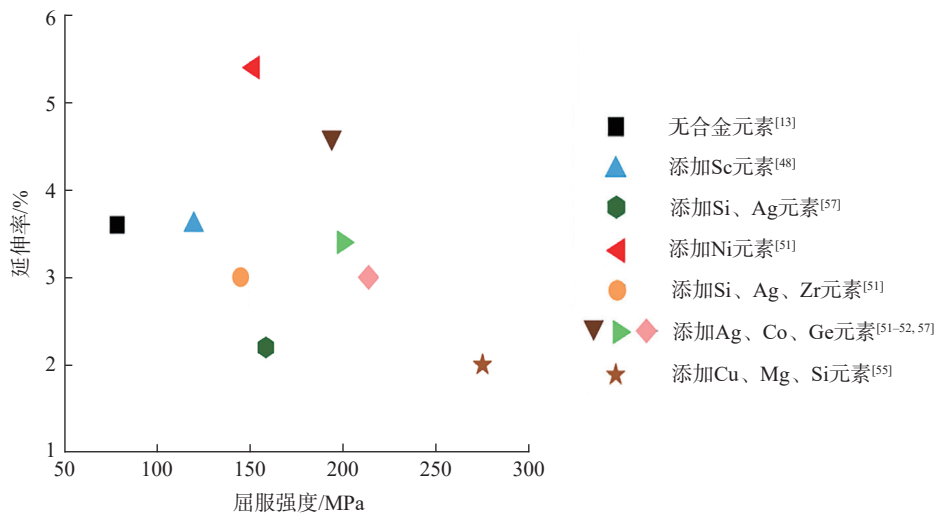


图 18 添加不同合金元素铍铝合金的屈服强度与延伸率的比较

Fig. 18 Comparison of yield strength and elongation of beryllium-aluminum alloys with different alloying elements

究,取得了一定的成果。其中基体合金化成为调控铍-铝界面的主要研究方向,将试验与第一性原理计算方法相结合,可从原子尺度解释合金元素在铍铝合金中的作用。虽然对铍-铝界面的研究已取得诸多进展,但仍需对以下4个方面进行深入研究。

(1)完善合金元素耦合作用对铍-铝界面结构的作用机制。目前国内外仅研究了Cu、Ag、Sc等少数合金元素对铍-铝界面结构的影响机制,其他合金元素的作用及影响规律尚不明确,未实现全周期元素的筛选;同时目前研究结果表明,在铍铝合金中进行多元素同步添加较单元素添加具有更好的强化效果,相关工作处于初级阶段,多种合金元素耦合作用机制尚不清晰,面向高界面结合强度的多组元基体成分研究亟待开展。

(2)揭示铍铝合金界面结构与性质和力学性能的关联性。目前铍铝材料微观界面结构与宏观力学性能之间的关系,主要是以第一性原理计算获得的界面黏附功为桥梁,通过宏观性能的对比,分析界面结构与力学性能的映射关系。未来亟须通过试验方法测量界面结合强度,进而构建界面结构与力学性能的相互关系,阐明界面强度对宏观力学性能的影响规律。

(3)阐明热-力耦合及动态载荷下铍铝合金的界面演化机制。铍铝合金的成形与服役涉及高温、高载荷及振动冲击等复杂条件,而目前对其界面结构的研究主要针对室温无负载环境,而阐明铍铝合金在高低温有负载环境中界面结构的演化规律,进而揭示界面结构演化对合金成形和服役性能的影响,是铍铝合金未来得到更广泛应用的基础。

(4)目前针对铍铝合金的力学性能测试,国外厂商对铍铝合金进行了不同力学使用性能的研究,如疲劳、剪切强度等,而国内对铍铝合金力学性能的研究主要集中于硬度及拉伸测试。未来在铍铝合金的研究

中,须探究合金不同的关键服役力学使用性能及不同服役环境下的合金性能,进而拓宽铍铝合金应用领域。

参考文献

- [1] CHAK V, CHATTOPADHYAY H, DORA T L. A review on fabrication methods, reinforcements and mechanical properties of aluminum matrix composites[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 56: 1059-1074.
- [2] FENN R W JR, GLASS R A, NEEDHAM R A, et al. Beryllium-aluminum alloys[J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1965, 2(1): 87-93.
- [3] YU L B, WANG Z H, WU J, et al. Microstructure and properties of vacuum cast Sc-containing Be-Al alloys[J]. *International Journal of Metalcasting*, 2019, 13(1): 201-212.
- [4] SPEER W, ES-SAID O S. Applications of an aluminum-beryllium composite for structural aerospace components[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2004, 11(6): 895-902.
- [5] PARSONAGE T. Beryllium metal matrix composites for aerospace and commercial applications[J]. *Materials Science and Technology*, 2000, 16(7-8): 732-738.
- [6] CARTER D H, MCGEORGE A C, JACOBSON L A, et al. Age hardening in beryllium-aluminum-silver alloys[J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(11): 4311-4315.
- [7] HASHIGUCHI D, ASHURST A N, GRENSING F C, et al. Aluminum-beryllium alloys for aerospace applications[J/OL]. *Materion Beryllium & Composites*, [2024-06-04]. <https://beryllium.com/-/media/files/beryllium/albemet-materials/maab-015aluminiumberylliumalloysforaerospaceapplications.pdf>.
- [8] 李军义,王东新,刘兆刚,等.铍铝合金的制备工艺与应用进展[J].*稀有金属*, 2017, 41(2): 203-210.
- [9] LI Junyi, WANG Dongxin, LIU Zhaogang, et al. Progress in production method and application of beryllium aluminum alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(2): 203-210.
- [10] 夏一骁,匡泽洋,鞠瀚宇,等.铍/铝复合材料制备技术与性能设计研究进展[J].*铸造技术*, 2023, 44(6): 514-524.
- [11] XIA Yixiao, KUANG Zeyang, JU Boyu, et al. Research progress in manufacture technology and performance design of Be/Al composites[J]. *Foundry Technology*, 2023, 44(6): 514-524.
- [12] 马志阳,高丽敏,徐吉峰.复合材料在大飞机主承力结构上的应用与发展趋势[J].*航空制造技术*, 2021, 64(11): 24-30.
- [13] MA Zhiyang, GAO Limin, XU Jifeng. Application and development for composite primary structure in large aircraft[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2021, 64(11): 24-30.
- [14] WANG Z H, WANG J, YU L B, et al. Numerical simulation and process optimization of vacuum investment casting for Be-Al alloys[J]. *International Journal of Metalcasting*, 2019, 13(1): 74-81.
- [15] 郑莉芳,刘新宇,鲍帅平,等.稀有金属铍的性能研究进展[J].*稀有金属*, 2023, 47(2): 292-302.
- [16] ZHENG Lifang, LIU Xinyu, BAO Shuaiping, et al. Research progress on properties of rare metal beryllium[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2023, 47(2): 292-302.
- [17] 余良波,王晶,王震宏,等.铸造Be-37.6Al-0.4Sc合金的力学性能及断裂行为研究[J].*特种铸造及有色合金*, 2019, 39(2): 117-122.
- [18] YU Liangbo, WANG Jing, WANG Zhenhong, et al. Mechanical properties and fracture behaviors of cast Be-37.6Al-0.4Sc alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2019, 39(2): 117-122.
- [19] 夏一骁.铍铝复合材料界面性质第一性原理计算与热变形行为研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.
- [20] XIA Yixiao. First-principles calculation and thermal deformation behavior of interface properties of beryllium-aluminum composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [21] LAVA KUMAR P, LOMBARDI A, BYCZYNSKI G, et al. Recent advances in aluminium matrix composites reinforced with graphene-based nanomaterial: A critical review[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 128: 100948.
- [22] KIM J K, MAI Y W. Effect of interface strength on MMC properties[M]// *Comprehensive Composite Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2000.
- [23] Materion. AlBeMet and AlBeCast metal matrix composites[EB/OL]. (2020-06-17) [2024-07-19]. <https://www.materion.com/en/products/performance-materials/metal-matrix-composites/albemet-albecast>.

- [18] JU B Y, YANG W S, SHAO P Z, et al. Effect of interfacial microstructure on the mechanical properties of GNPs/Al composites[J]. Carbon, 2020, 162: 346–355.
- [19] LI L B, REYNAUD P, FANTOZZI G. Tension–tension fatigue behavior of unidirectional SiC/Si₃N₄ composite with strong and weak interface bonding at room temperature[J]. Ceramics International, 2017, 43(12): 8769–8777.
- [20] XING L N, LIU X W, CAO Z M, et al. Effect of increasing Ti content on the phase, interface, dynamic mechanical properties and ballistic performance of W–Ti–Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 831: 142196.
- [21] FAN G L, JIANG Y, TAN Z Q, et al. Enhanced interfacial bonding and mechanical properties in CNT/Al composites fabricated by flake powder metallurgy[J]. Carbon, 2018, 130: 333–339.
- [22] OKAMOTO H. Al–Be (aluminum–beryllium)[J]. Journal of Phase Equilibria & Diffusion, 2006, 27(4): 424–425.
- [23] LI J Y, XIE Y, YANG Y Q, et al. Research progress of low density and high stiffness of Be–Al alloy fabricated by investment casting[J]. Metals, 2022, 12(8): 1379.
- [24] 马玲, 冯婷, 焦旗, 等. 粉末冶金铍铝合金的铍铝界面结构[J]. 热加工工艺, 2013, 42(4): 100–102.
- MA Ling, FENG Ting, JIAO Qi, et al. Be/Al interface structure of powder beryllium–aluminum alloy[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(4): 100–102.
- [25] GILLILAND R G. Investigation of the wett-ability of various pure metals and alloys on beryllium[M]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1963.
- [26] LI S S, LI L, HAN J, et al. First-Principles study on the nucleation of precipitates in ternary Al alloys doped with Sc, Li, Zr, and Ti elements[J]. Applied Surface Science, 2020, 526: 146455.
- [27] LV G C, QIAN W J, ZHANG H, et al. Role of –O functional groups at the Ti₃C₂O₂(MXene)/Al interface in enhancing the mechanical properties of aluminum matrix composites: A first-principles study[J]. Applied Surface Science, 2024, 642: 158608.
- [28] LI Z L, LV Q T, WEI H, et al. Effects of RE (Nd, Ce, Y, La) on TiC(100)/Fe(110) interface based on first-principles calculations[J]. Vacuum, 2022, 205: 111449.
- [29] 徐海波, 王锦程, 杨根仓. Be–Al合金中 Ag 和 Ni 合金化效应的第一性原理研究[J]. 铸造技术, 2009, 30(4): 478–481.
- XU Haibo, WANG Jincheng, YANG Gancang. First-principles studies on alloying effect of Ag and Ni in Be–Al alloys[J]. Foundry Technology, 2009, 30(4): 478–481.
- [30] KUANG Z Y, XIA Y X, JU B Y, et al. Effect of interfacial BeO content on microstructure and mechanical properties of beryllium/aluminum composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 893: 146123.
- [31] ZHANG W G, LI Z L, WEI H, et al. Interfacial structure of WC–Fe metal-matrix composite (WC/Fe₃W₃C and Fe/Fe₃W₃C) stability, electronic and mechanical properties from first-principles calculations[J]. Materials Today Communications, 2022, 33: 104470.
- [32] PENG M J, WANG R F, BAO L K, et al. First-principles calculations on the adhesion strength, fracture mechanism, interfacial bonding of the semi-coherent Al(111)/Al₃BC(0001) interfaces[J]. Applied Surface Science, 2021, 569: 150996.
- [33] HUANG Y, LI W W, WU M D, et al. Effects of beryllium addition on microstructure, mechanical and corrosion performance of Al–Mg–Li alloys[J]. Materials, 2023, 16(18): 6308.
- [34] KUANG Z Y, YANG W S, JU B Y, et al. Achieving ultra-high strength in Be/Al composites by self-exhaust pressure infiltration and hot extrusion process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 862: 144473.
- [35] PARVEEN D, YADAV R K, ROY D K. Recent progress in beryllium organometallic chemistry[J]. Chemical Communications, 2024, 60(13): 1663–1673.
- [36] 秦建伟, 帅茂兵, 陈林, 等. 铍表面溅射沉积钒镀层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(S2): 754–756.
- QIN Jianwei, SHUAI Maobing, CHEN Lin, et al. Study on vanadium coating on beryllium substrate prepared by magnetron-sputtering method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(S2): 754–756.
- [37] HE S X, MA Y L, YE H, et al. Ceramic oxide coating formed on beryllium by micro-arc oxidation[J]. Corrosion Science, 2017, 122: 108–117.
- [38] 张友寿, 秦有钧, 吴东周, 等. 铍的粉末冶金工艺及焊接研究进展[J]. 焊接学报, 2001, 22(5): 93–96.
- ZHANG Youshou, QIN Youjun, WU Dongzhou, et al. Powder metallurgy process and weld method of beryllium[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2001, 22(5): 93–96.
- [39] HARDESTY R, PARKER K. Fabrication of stable lightweight Be–38Al optics and optical support structures[C]//SPIE Proceedings of Material Technologies and Applications to Optics, Structures, Components, and Sub-systems II. San Diego: SPIE, 2015.
- [40] NABOYCHENKO S S, MURASHOVA I B, NEIKOV O D. Production of rare metal powders[M]//Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. Amsterdam: Elsevier, 2005: 485–537.
- [41] 李维银. 制粉工艺研究进展及其在提高铍材性能方面的应用与发展[J]. 中国有色金属, 2011(S2): 477–479.
- LI Weiyin. Research progress of milling process and its application and development in improving the properties of beryllium materials[J]. China Nonferrous Metals, 2011(S2): 477–479.
- [42] 王维一, 徐平, 张子富, 等. 制备工艺对铍铌轧制性能及效果的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, 51(2): 85–89.
- WANG Weiyi, XU Ping, ZHANG Zifu, et al. Influence of preparation process on rolling performance and effect of beryllium ingot[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2023, 51(2): 85–89.
- [43] 王晶, 彭仕先, 王旻, 等. 基于球形铍粉制备的 Be–50Al 合金热变形行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(8): 2901–2908.
- WANG Jing, PENG Shixian, WANG Min, et al. Mechanical properties and thermal deformation of Be–Al alloy prepared from spherical beryllium powder[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(8): 2901–2908.
- [44] KUANG Z Y, XIA Y X, CHEN G Q, et al. Effect of interfacial strength on mechanical behavior of Be/2024Al composites by pressure infiltration[J]. Materials, 2023, 16(2): 752.
- [45] SUN Y T, HAN Z C, KUANG Z Y, et al. Recycling of beryllium swarf for the preparation of Be/Al composites with high mechanical properties by pressure infiltration method[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 29: 3967–3975.

[46] 徐庆东. 铍铝合金的激光重熔与增材制造研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2020.

XU Qingdong. Study on laser remelting and additive manufacturing of beryllium aluminum alloy[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2020.

[47] LIU X D, ZHANG P C, HE S X, et al. Effect of beryllium content and heat treatment on microstructure and yield strength in Be/6061Al composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 746–755.

[48] YU L B, WANG J, QU F S, et al. Effects of scandium addition on microstructure, mechanical and thermal properties of cast Be–Al alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 737: 655–664.

[49] ИСМОНОВ Р Д, ГАНИЕВ И Н, ОДИНА О Х, et al. Повышение анодной устойчивости алюминиевого сплава АБ1 (Al+1%Be) легированием индием[J]. Вестник Иркутского Государственного Технического Университета, 2018, 139(8): 123–130.

[50] GANIEV I, NAZAROVA M T,

KURBONOVA M Z, et al. Effects of sodium on a specific heat capacity and change of thermodynamic functions of aluminum alloy AB1[J]. Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 2019, 51: 25–30.

[51] SCHUSTER G, POKROSS C. High-performance Be–Al casting alloys[M]// SADLER B A. Light Metals 2013. Cham: Springer, 2016.

[52] XIE Y, YIN Y J, WANG D X, et al. Effects of Ag, Co, and Ge additions on microstructure and mechanical properties of Be–Al alloy fabricated by investment casting[J]. China Foundry, 2022, 19(5): 435–442.

[53] GRIFFITHS L B. Chill cast particulate composites: US3558305[P]. 1971–01–26.

[54] 刘向东. 铍铝合金设计、粉末冶金制备及力学性能研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2019.

LIU Xiangdong. Design, powder metallurgy preparation and mechanical properties of beryllium aluminum alloy[D].

Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019.

[55] KUANG Z Y, HAN Z C, WANG C J, et al. Effects of Cu, Si and Mg additions on the interfacial properties and mechanical properties of Be/Al composites: First-principles calculations and experimental studies[J]. Surfaces and Interfaces, 2024, 46: 103971.

[56] XU Q D, LUO Y, LIU X D, et al. Microstructural evolution and hardness of as-cast Be–Al–Sc–Zr alloy processed by laser surface remelting[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 34(8): 131–142.

[57] IBC. Beryllium-aluminum castings[EB/OL].(2020–05–28)[2024–06–04]. <https://ibcadvancedalloys.com/products/beryllium-aluminum-castings/>.

通讯作者: 杨文澍, 教授, 博士生导师, 研究方向为金属基复合材料。

Research Progress on Interface Structure Control of High Strength and Toughness Beryllium–Aluminum Alloy

CHEN Guoqin^{1,2}, HAN Zhichao¹, YANG Wenshu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Precision Welding & Joining of Materials and Structures, Harbin 150001, China;

2. Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Zhengzhou 450000, China)

[ABSTRACT] Beryllium–aluminum alloy is expected to become a key material for the lightweight of China’s new generation of aerospace equipment due to its excellent properties such as light weight, high specific stiffness and high specific strength. However, beryllium and aluminum have low solid solubility at room temperature and do not form intermetallic compound, resulting in poor interface bonding, which become the key to restrict improvement of the strength and plasticity of beryllium–aluminum alloy. In this paper, research status of the interface structure regulation of beryllium–aluminum alloys is reviewed, including the structural characteristics of the beryllium–aluminum interface, morphology of the beryllium phase, regulation of BeO, and alloying of the matrix. This paper focuses on the research progress of matrix alloying composition design to regulate the beryllium–aluminum interface structure, expecting to provide reference for the research on material composition design optimization and performance improvement of beryllium–aluminum alloys and other similar systems.

Keywords: Beryllium–aluminum alloy; Beryllium–aluminum interface; Interfacial bonding strength; BeO; Matrix alloying (责编 逸飞)