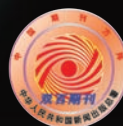


航空制造技术

2024年 第4期

Vol.67 No.4



封面文章

高能束表面改性技术在航空领域的应用

专稿

超声能场在金属增材制造组织性能调控中的应用

论坛

先进陶瓷

www.amte.net.cn

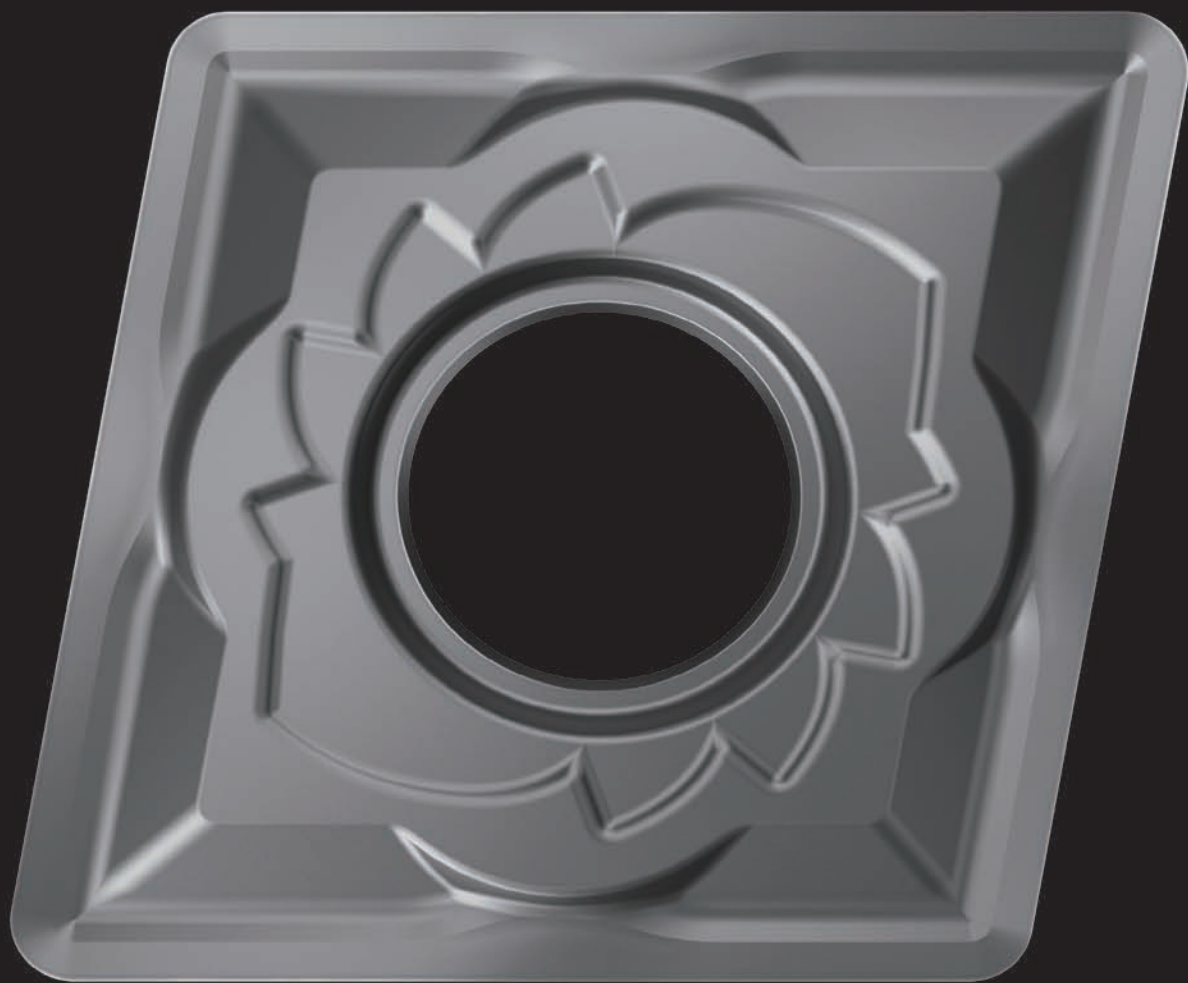
ISSN 1671-833X



ISSN 1671-833X CN 11-4387/V



材质GC1205 和GC1210 高温合金的 可靠车削



SANDVIK
COROMANT

广告索引号24-1064

对于航空发动机零件的车削，表面要求非常高，但是现在凭借新材质GC1205和GC1210，这些要求再也不难达到。

这些材质专为加工经时效处理的镍基高温合金而研制，覆盖包括最后阶段加工(LSM)和中间阶段加工(ISM)的很大应用范围。



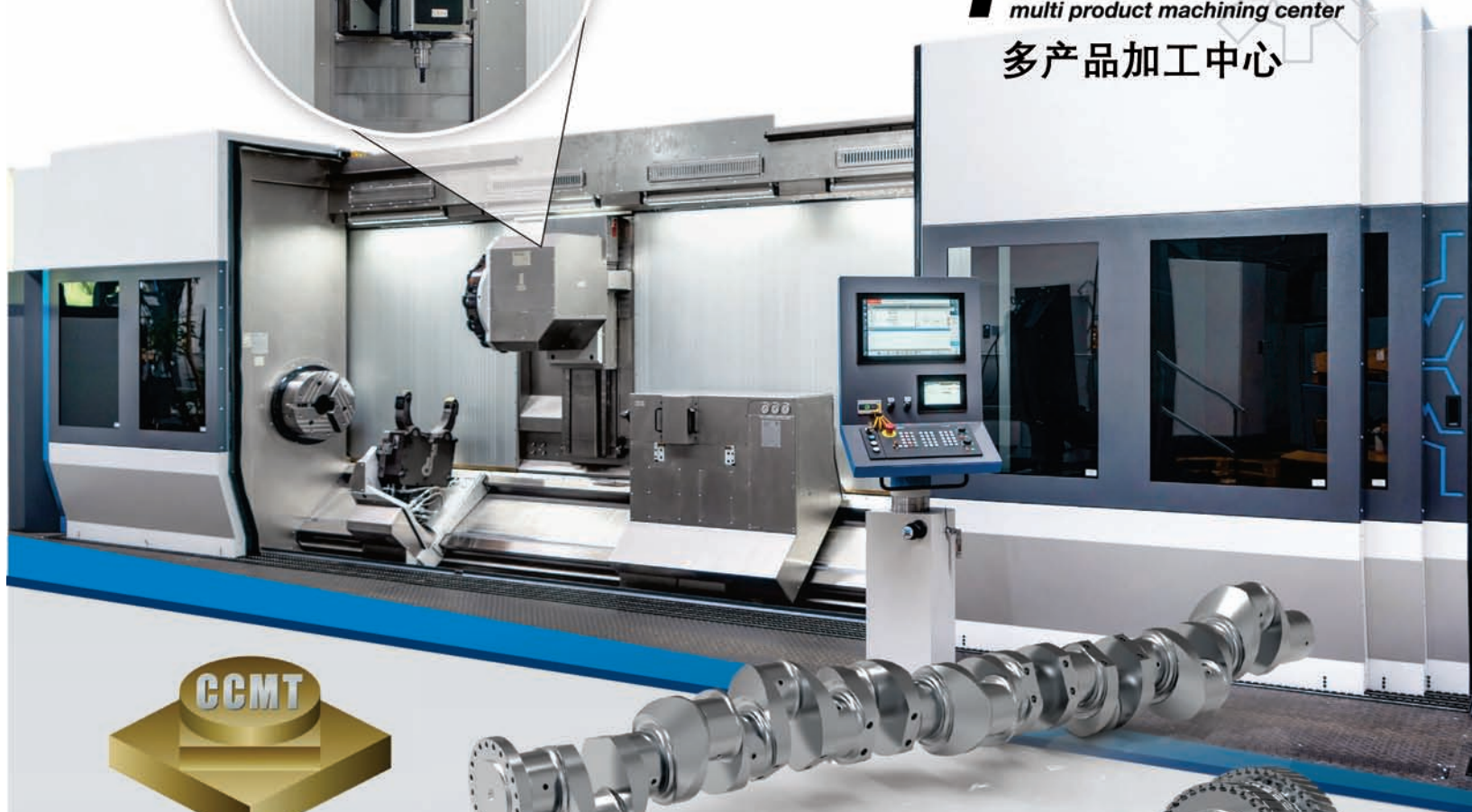
**WEINGÄRTNER
MASCHINENBAU**

定义完整卧式加工方式
车削 // 铣削 // 钻削



mpmc
multi product machining center

多产品加工中心



时间: 2024年4月8 - 12 日
地点: 上海新国际博览中心
欢迎莅临魏因加特纳展位
展台号: W4-A207



魏因加特纳机械制造有限公司

WEINGÄRTNER MASCHINENBAU GMBH

座机Tel: +86 10 8639 3011 市场服务热线: +86 18311248638 邮箱E-Mail: china@weingartner.com

地址Address: 北京市朝阳区建国路118号招商局大厦13E19室, 邮编100020

卓越的性能
搭配经典设计
铸就完美标杆

complete
SOLUTION

广告索引号24-1032

AERONAUTICAL MANUFACTURING TECHNOLOGY

航空制造技术



1958年创刊·中文核心期刊·中国科技核心期刊·中国科学引文数据库(CSCD)核心期刊

编委会

Editorial Board

主任 李志强
Director Li Zhiqiang

常务副主任 王向明
Executive Vice-Director Wang Xiangming

副主任 李涤尘 隋少春
Vice-Director Li Dicheng Sui Shaochun

国内编委

Domestic Members

包建文 毕运波 陈玮
Bao Jianwen Bi Yunbo Chen Wei
程普强 丁国智 董绍明
Cheng Puqiang Ding Guozhi Dong Shaoming

冯晶 高兰宁 郭洪波
Feng Jing Gao Lanning Guo Hongbo

赫晓东 晋严尊 李金山
He Xiaodong Jin Yanzun Li Jinshan

李克明 李黎 李文龙
Li Keming Li Li Li Wenlong

刘黎明 刘雪峰 刘战强
Liu Liming Liu Xuefeng Liu Zhanqiang

卿新林 沈洪才 师俊东
Qing Xinlin Shen Hongcai Shi Jundong

石竖鯤 史玉升 宋晓国
Shi Shukun Shi Yusheng Song Xiaoguo

陶飞 王俊升 王立平
Tao Fei Wang Junsheng Wang Liping

王清江 王先模 夏峥嵘
Wang Qingjiang Wang Xianmo Xia Zhengrong

肖贵坚 肖世宏 邢丽英
Xiao Guijian Xiao Shihong Xing Liying

徐九华 徐正扬 杨辉
Xu Jiuhua Xu Zhengyang Yang Hui

杨树明 姚为 曾元松
Yang Shuming Yao Wei Zeng Yuansong

张博 张文武 张振宇
Zhang Bo Zhang Wenwu Zhang Zhenyu

章顺虎 赵安安 朱继宏
Zhang Shunhu Zhao An'an Zhu Jihong

朱嘉琦 朱利民
Zhu Jiaqi Zhu Limin

国际编委

International Members

Chrsitoph Hartl (Germany) Dae-Cheol Ko (Korea)

Jim Williams (U.S.) John Dear (UK)

Lihui Wang (Sweden) Paulo Martins (Portugal)

主管单位
Competent Authority
中国航空工业集团有限公司
Aviation Industry Corporation of China, Ltd.

主办单位
Sponsor
中国航空制造技术研究院
AVIC Manufacturing Technology Institute

出版人 李志强
Publisher Li Zhiqiang

总编辑 罗京华
Chief Editor Andy Luo
执行主编 孙秀云
Executive Editor-in-Chief Sharon Sun
学术编辑 崔静/王燕萍
Academic Editor Jaime Cui/Emma Wang
文字编辑 李明/郝爽/程学平
Text Editor Winne Li/Seven Hao/Linda Cheng
市场总监 何欣
Marketing Director Xin He
设计/排版 王艳
Art Supervisor/Art Editors Yan Wang
编辑出版 《航空制造技术》编辑部
Edition Aeronautical Manufacturing Technology Magazine
广告总代理 北京贝特里科技发展有限公司
Advertising Agent Beijing BAMTRI Technology and Development Co., Ltd.
通信地址 北京市340信箱(100024)
Address P.O.Box 863, Beijing 100024 China
邮发代号 82-26
Subscription Code 82-26
国外发行 中国国际图书贸易集团有限公司
Distributor Abroad China International Book Trading Corporation
国外代号 BM6680
Code Abroad BM6680
印刷 北京市宣武兴华印刷厂
Printing Beijing Xuanwu Xinghua Printing House
刊号 ISSN 1671-833X CODEN HGJIEO
CN 11-4387/V
电话 (010)85700465
传真 (010)85700466
在线投稿 http://www.amte.net.cn
电子信箱 zscbyjb@amte.net.cn

国内定价: 20.00元 国外定价: 16.00美元

版权声明: 凡投稿本刊或允许本刊登载的作品, 均视为已授权上载于www.amte.net.cn, 以及本刊授权的合作媒体使用。

PO 900 BF型数控多轴整体叶盘精密电解加工设备

✓ 低刀具成本

✓ 无热影响

✓ 高精度

Ra 0,2

粗糙度
(取决于材料)

亮点

- + 机床底座由MINERALIT®高级矿物浇铸而成
- + 配置有无间隙精密驱动的振荡器
- + 十字滑板用于承接叶轮，附带有Z轴, Y轴, B轴及C轴
- + 液压式零点夹紧系统
- + 机床控制系统采用西门子 SINUMERIK 840D sl



埃马克(中国)机械有限公司
地址: 太仓市陈门泾路101号工业园区2号厂房
邮编: 215400 · 电话: 0512-53574098 · 传真: 0512-53575399
网址: www.emag.com · 邮箱: info.china@emag.com



官方微信

广告索引号24-1022



编-读-往-来

READERS & EDITORS



先进陶瓷及陶瓷复合材料是我国七大战略新兴产业和“中国制造2025”重点发展的十大领域之一,支撑着我国空天技术、国防工业、高端装备制造以及国家重大工程的跨越式发展。

本期“先进陶瓷”专题,邀请到西安交通大学、华中科技大学、哈尔滨工业大学、上海海事大学、辽宁科技大学等单位的科研团队就先进陶瓷材料的制备、性能及应用进行讨论;专稿由哈尔滨工程大学姜凤春教授阐述超声能场在增材制造中的作用;封面文章中大连理工大学陈军副教授讲解了高能束表面改性在航空领域的应用。在此,对各位专家学者的支持表示衷心的感谢。

学术编辑 崔静

《航空制造技术》是航空制造领域具有突出影响力的核心期刊,并成为展示中国航空制造技术水平的一个重要窗口,在航空、航天、军工领域及机床、汽车、模具、船舶等机械制造领域享有较高声誉,为相关工作者和科研人员提供了良好的交流平台。

期刊秉承对作者和读者负责的态度,评审效率高且专业。在多次审稿交流过程中,文章质量得到显著提升。衷心希望期刊能继续秉持对文章的高质量要求,为科研工作者提供一个能快速跟踪、了解前沿技术的途径,推动航空制造业持续发展。

桂林电子科技大学 李新凯



《航空制造技术》是一本专业报道航空制造领域研究成果、研究进展、前沿动态的综合性技术刊物,重点关注特种加工技术、焊接 & 连接技术、表面工程技术、塑性加工技术、数字化制造技术等专业方向的新材料、新工艺、新技术进展与突破。期刊办刊历史悠久,编委及审稿专家团队学术水平卓越,审稿及见刊速度快,文章质量高、排版优,内容先进性与实用性兼备,是航空从业技术人员、航空高校师生交流学习的优质平台。

中国航空制造技术研究院 孙汝剑



欢迎参观瀚柏格展台

E2-B301

CCMT2024

第十三届中国数控机床展览会

4月8日-12日

上海新国际博览中心


HAINBUCH
WORKHOLDING TECHNOLOGY

德国夹具王——瀚柏格夹具 车铣磨夹持解决方案专家



瀚柏格夹具系统技术(上海)有限公司
上海市闵行区中春路7755号宝虹中心611-612
邮编:201101
电话:021-20916384
传真:021-20916383
email: sales@hainbuch.cn
www.hainbuch-china.cn

广告索引号24-1033

专稿 Feature

14 超声能场在金属增材制造组织性能调控中的应用

姜凤春 韩筱凡 果春煊 陈祖斌 董涛 张贺新 李海新 杨振林 孙文瑶
Application of Ultrasonic Energy Field in Control of Microstructure and Properties in Metal Additive Manufacturing Technology
JIANG Fengchun HAN Xiaofan GUO Chunhuan CHEN Zubin DONG Tao ZHANG Hexin
LI Haixin YANG Zhenlin SUN Wenyao

封面文章 Cover Story

32 高能束表面改性技术在航空领域的应用

陈军 李伟 郝胜智
Applications of High-Energy Beam Surface Modification Technology in Aviation Filed
CHEN Jun LI Wei HAO Shengzhi

论坛 Forum

先进陶瓷 Advanced Ceramics

46 基于冷烧结技术的陶瓷-聚合物复合材料研究进展

郭靖 邵晓倩 司明明
Research Progress on Ceramic-Polymer Composites Prepared by Cold Sintering Process
GUO Jing TAI Xiaoqian SI Mingming

58 镀铝对CoCrNiAlY-YSZ-LaMgAl₁₁O₁₉双陶瓷热障涂层高温抗氧化行为的影响

解志文 陶浩天 刘天新 陈永君 胡素影 马北一
Effect of Al Plating Layer on High-Temperature Oxidation Resistance Behavior of CoCrNiAlY-YSZ-LaMgAl₁₁O₁₉ Dual Ceramic Thermal Barrier Coating
XIE Zhiwen TAO Haotian LIU Tianxin CHEN Yongjun HU Suying MA Beiyi

64 等离子喷涂与激光重熔复合制备Mo₂NiB₂涂层的组织和性能研究

赵远涛 潘正阳 刘明辉 张士陶 刘沈强 赵冬冬 李文戈 刘彦伯
Study on Microstructure and Properties of Mo₂NiB₂ Coating Prepared by Plasma Spraying and Laser Remelting
ZHAO Yuantao PAN Zhengyang LIU Minghui ZHANG Shitao LIU Shenqiang
ZHAO Dongdong LI Wenge LIU Yanbo

72 先进陶瓷黏结剂喷射增材制造技术发展展望

冯琨皓 赵威 毛貽桅 张正泰 叶春生 蔡道生 蒋文明 魏青松
Advanced Ceramic Binder Jetting Additive Manufacturing Technology: Development and Prospects
FENG Kunhao ZHAO Wei MAO Yiwei ZHANG Zhengtai YE Chunsheng CAI Daosheng
JIANG Wenming WEI Qingsong

HEIDENHAIN



绿色生产之路

更低总体使用成本和更低碳排放的解决方案：
降低成本，实现高资源效率、高过程可靠性和高车间生产力。

欢迎莅临海德汉CCMT展位参观 展位号W4馆A001号



约翰内斯·海德汉博士(中国)有限公司
www.heidenhain.com.cn

广告索引号24-1038

地址：北京市顺义区天竺空港工业区A区天纬三街6号
电话：010-80420000
传真：010-80420010
E-mail: sales@heidenhain.com.cn

89 锆基陶瓷热障涂层的腐蚀研究进展

韩旭 耿洪滨 王铀 李仰 张晓东
Research Progress on Corrosion of Zirconium Based Ceramic Thermal Barrier Coatings
HAN Xu GENG Hongbin WANG You LI Yang ZHANG Xiaodong

研究论文 Research

104 面向全型面精加工的整体叶盘铣磨组合加工技术研究

陈帅 陈志同 刘超 柴晋峰 刘成
Research on Combined Machining Technology of Milling and Grinding of Blisk for Full Profile Finish Machining
CHEN Shuai CHEN Zhitong LIU Chao CHAI Jinfeng LIU Cheng

110 TC17钛合金激光熔覆熔池实时监测算法研究

李子帆 蔡振华 刘琦 牛少鹏 邓春明 于子琳
Research on Real-Time Monitoring Algorithm of TC17 Titanium Alloy Laser Cladding Melting Pool
LI Zifan CAI Zhenhua LIU Qi NIU Shaopeng DENG Chunming YU Zilin

118 缝合复合材料T型加强板强度仿真研究

何周理 黄龙辉
Simulation Study on Strength of Stitched Composite T-Stiffener Panels
HE Zhouli HUANG Longhui

123 基于三维粗糙度的多向CFRP铣削加工刀具切入角度的优化方法研究

刘聪乐 任军学 张雅莉 史恺宁
Research on Optimization Method of Tool Cut-in Angle of Milling Multidirectional CFRP Based on Three-Dimensional Roughness
LIU Congle REN Junxue ZHANG Yali SHI Kaining

SF-4

精密数控电火花成形机床

配置 windows 系统,自动升降油槽、兼容机械手、电极物料架等,可方便的实现自动化及无人加工。兼容柔性线及工厂自动化系统,可配备高精度 C轴、B轴,能进行五轴五联动精密加工,并预留六轴六联动接口。

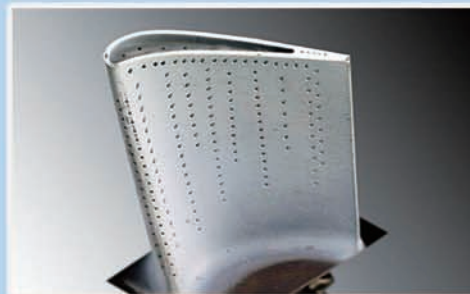
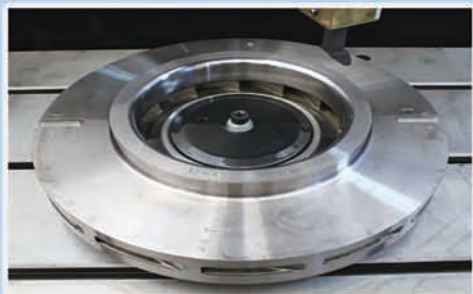
主要用于航空航天发动机整体叶轮、机匣、环件、等封闭扭曲型腔,及各种高温合金、钛合金、导电陶瓷等难加工材料的零件加工。



HS 600

精密数控电火花小孔机床

配置windows系统、自动安全门,具有电容增爆、微精低损加工回路,具备穿透检测、电极自动更换等功能,可方便的实现自动化及无人加工,无缝对接工厂自动化系统。



大连理工大学团队提出一种提高 PPEsk 复合材料耐磨性的界面改性新策略

高速、重载、极端环境等苛刻条件下服役的高端装备传动或转动系统对耐高温、高耐磨、高强度树脂基自润滑复合材料需求迫切。杂萘联苯聚芳醚酮 (PPEsk) 既耐高温又可溶解,是一种非常有潜力的高性能工程塑料,其自润滑复合材料具有较优的摩擦性能。然而,树脂基复合材料为多相体系,存在填料与基体相容性较差的问题。摩擦过程中填料容易从基体相中脱离,导致复合材料磨损量增大,从而限制了其实际应用。因此,迫切需要开发一种优化填料与基体之间界面结合强度的简便策略,以提高复合材料的耐磨性能。

耐磨自润滑树脂基复合材料组分中同时包括多

种硬质增强相和固体润滑相,各组分的表面结构各不相同且界面相互作用复杂,单一偶联剂的使用难以满足界面改性的需求。因此,合适的偶联剂种类、含量及其之间的协同作用对复合材料的界面性能和摩擦性能至关重要。

近日,大连理工大学蹇锡高院士团队以硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂复配对耐磨自润滑填料实现一步法界面改性,并通过模压成型制备出磨损性能优异的 PPEsk 复合材料。利用 RSM 的“Box-Behnken Design”分析偶联剂种类、含量及其相互作用对 PPEsk 复合材料磨损系数的影响,并得出最佳改性策略。通过 XPS、XRD 谱图表征

偶联剂的改性情况,并对复合材料的摩擦性能、热性能和力学性能进行评价。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和三维表面测量系统 (3D) 对磨损表面进行观察,分析复合材料的润滑机理。在此基础上,制备了树脂基复合材料航空发动机燃油泵高速主推轴承,并研究了其在 3 号喷气燃料环境中的摩擦性能和介电耐受性能。该工作以“*A novel interfacial modification strategy to improve the wear resistance of PPEsk composites*”为题发表在 *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*。相关研究工作得到国家自然科学基金 (52203081) 等资助。

(本刊记者 逸飞)

两次凝胶化策略制备构型可编辑的高强度气凝胶

轻质多孔气凝胶作为纳米材料中的明星材料之一,近年来在各种新兴领域受到了广泛关注。但由于其密度低、力学性能弱,其构型编辑能力面临挑战。

中国科学院苏州纳米所张学同团队受民间艺术 (陶艺、折纸、编织) 启发,建立了一种高效的两次凝胶化 (TC) 策略,实现构型可编辑高强度气凝胶的制备。

值得注意的是,气凝胶的比拉伸模量和韧性分

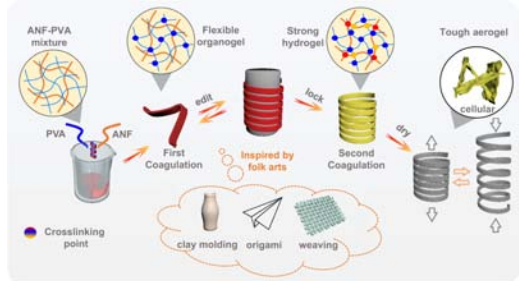
别高达 $666 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2093 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$,具有高比拉伸模量和高韧性的双重性质。结构分析表明有机凝胶、水凝胶,尤其是气凝胶的强度增强主要是由于 TC 过程中交联密度的增加和气凝胶的骨架演化。

溶胶-凝胶过程和凝胶力学性能的有效调节为通过“软变硬”调制机制进行构型编辑、构型锁定和制造复杂构型的高强气凝胶奠定了基础。更具体地说,构型编辑基于有机

凝胶的柔韧性,易于变形和恢复。构型锁定依赖于从有机凝胶到水凝胶的力学增强。最后,通过溶剂交换和超临界干燥,制备出具有复杂构型的高强度气凝胶。通过结构设计和参数调控,具有复杂构型的气凝胶能够突破其力学性能极限。

通过特定的构型设计,气凝胶的隔热性能可进一步提高,同时将气凝胶的应用从传统领域扩展到可调节热管理器件、刺激响应形状记忆器件等新领域。该研究为构型可编辑气凝胶的设计提供了重要见解,有望推动具有特殊构型高强度多孔材料的发展。

该工作以“*Folk arts-inspired twice-coagulated configuration-editable*



中国科学院海洋所超双疏自清洁防腐防冰涂层研究获新进展

近日,中国科学院海洋研究所在有机-无机复合杂化超双疏自清洁防腐防冰涂层研究方面取得新进展,相关成果以“*Hybrid superamphiphobic anti-corrosion coating with integrated functionalities of liquid repellency, self-cleaning, and anti-icing*”为题在国际学术期刊 *Journal of Materials Science & Technology* 发表。

受荷叶效应启示的超疏水材料,因其优异的界面不润湿特性,在自清洁、海洋防腐、低温防覆冰、液体运输、能量收集、织物传感等领域具有广阔应用前景。大量研究证实,表面超疏水化是减缓金属与合金材料腐蚀失效的重要途径。然而,目前超疏水防腐材料仍面临诸多挑战亟待解决,例如机械稳定性不足、低表面张力液体易黏附、空气层耐压性欠佳等。

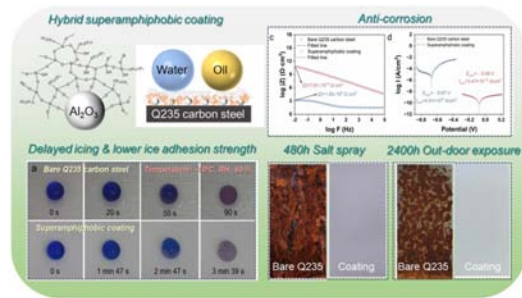
针对低表面张力液体在超疏水表面的润湿黏附和“扎钉”现象导致的空气层屏蔽功能失效问题,海洋所科研人员采用有机-无机复合杂化和表面喷涂技术,设计制造了

一种兼具超疏水和超疏油特性的超双疏防腐防冰涂层。研究结果发现,所制备的超双疏自清洁涂层对不同表面张力的液体均展现出优异的斥液性和液体无损传输功能。电化学测试结果显示,涂层表面电荷转移电阻较空白碳钢基体提升 8 个数量级,腐蚀电位正移 590 mV、腐蚀电流下降 4 个数量级。同时,涂层在经受 480 h 盐雾加速腐蚀和 2400 h 户外大气腐蚀暴露测试后仍维持性能稳定。 $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ 低温环境下的结冰测试也进一步揭示了涂层具有显著的延迟结冰和降低界面冰黏附力特性。以上研究结果充分证实了该涂层具备优异的防腐防冰功能、规模化制备和推广应用潜力,为海洋防腐防污先进材料与技术开发奠定重要基础。

本研究得到了山东省优秀青年科学基金、中国科学院青年创新促进会 and 山东省联合基金重点项目资助。

下图为有机-无机复合杂化超双疏涂层及其长效防腐与延迟结冰功能。

(本刊记者 逸飞)



tough aerogels enabled by transformable gel precursors”为题,发表在期刊 *Nature Communications* 上。文章第一作者是中国科学院苏州纳米所李立山博士,通讯作者为张学同研究员,合作者包括青岛

科技大学的马凤国博士。该工作获得了国家自然科学基金、江苏省自然科学基金等资助。

左图为两次凝胶化策略制备可编辑的高强气凝胶设计方案。

(本刊记者 逸飞)



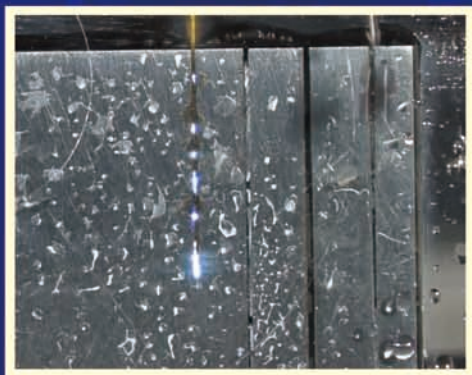
DIC[®]-305

电火花钻孔液

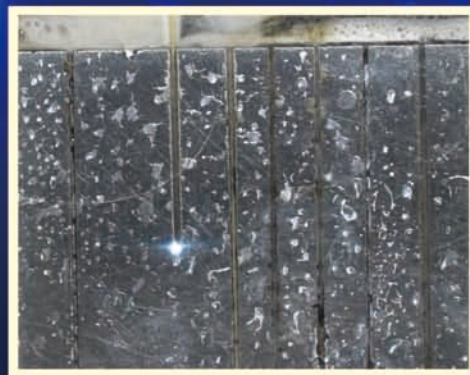
EDM drilling fluid

无锥度 电极损耗小

加工中电极不产生锥度 加工所得孔腔无锥度



采用水穿孔



采用 DIC[®]-305 钻孔液穿孔

钛合金变质层小于0.5 μ m

北京东兴润滑剂有限公司

电话: 010-64368739 13901051209 传真: 010-64343485 邮编: 100102 广告索引号24-1004

地址: 北京市东直门外东辛店 网址: www.dic.cn/www.bjdxr.com E-mail: rh6816@163.com

产品执行标准: Q/CY DSR 0004-2023

环境体系证书编号: 00119E30065R3S/1100
质量体系证书编号: 00119Q30178R4S/1100

上海光机所高重频高功率超快激光器研究取得进展

近期,中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室在高重频高功率超快激光器研究方面取得进展,相关成果以“417 W, 2.38 mJ Innoslab amplifier compressible to a high pulse quality 406 fs”为题发表于 *Optics Letters*。

大功率、大能量、窄脉宽的超快激光器对于科研和工业应用具有重要意义。与掺钕的全固态皮秒激光器相比,掺镱的全固态亚皮秒激光器通常采用啁啾脉冲放大技术在相同的脉冲能量下具有更高的峰值功率,并且通过进一步的非线性压缩可以达到 100 fs 以下甚至少周期量

级的脉冲宽度,极大地扩展了掺镱超快激光器的应用场景。部分端面泵浦的板条(Innoslab)放大器是实现高功率超快激光放大的主要手段之一。

本研究完成了基于平凸柱面镜结构的数百瓦量级 Innoslab 超快激光器的研制。通过采用平凸柱面镜混合腔结构,实现了自激振荡抑制,设计并研制了高增益、高功率的 Innoslab 放大器。其实现了平均功率 417 W,重复频率 175 kHz 的啁啾脉冲放大输出,输出光束在脉冲能量为 1.7 ~ 2.38 mJ 的范围内都表现出了良好的脉冲质量,压缩脉冲宽度为 406 fs,且脉冲形状规

范,无基座或旁瓣,是目前 Innoslab 激光器在毫焦耳能量范围内、数百瓦平均功率下的最短脉冲宽度。试验中对脉冲的演化过程也进行了定性分析,认为来自激光器前端残余的高阶色散、放大器的增益滤波效应、展宽器和压缩器之间三阶色散的轻微失配,以及放大器中累积的非线性相移的综合效应实现了高脉冲质量的输出,为 Innoslab 放大器获得更短脉冲宽度提供了新的思路。该激光器将应用于高次谐波产生和微纳加工等相关应用领域。相关工作得到国家自然科学基金和上海市领军人才项目的支持。

(本刊记者 逸飞)

浙江大学团队面向极端热管理的高导热石墨质膜研究取得新进展

在航空航天、核电站、超频计算和极寒天气等极端复杂应用条件下,内部散热材料、器件和系统面临着极大的考验。高导热石墨质膜(GF)作为一类重要的轻质高性能散热材料已被广泛使用。然而,极端服役条件下高导热石墨质膜的性能可靠性和结构稳定性尚未明确,其在复杂工况下的结构失效机制仍是空白。

浙江大学高超教授团队首次报道了 GF 在循环

液氮冲击过程中出现的异常表面鼓泡新现象,并揭示了其结构破坏机制,即氮气分子在 GF 的内部结构空隙中遵循“渗透-扩散-变形”行为模式。该工作提出了一类通用的无缝异质界面增强的结构设计,有效克服了高导热 GF 在极端液氮冲击下固有的结构失稳并维持了高导热性,为开发应用于极端环境的下一代热管理材料提供了新思路。该工作以“Highly thermally

conductive and structurally ultra-stable graphitic films with seamless heterointerfaces for extreme thermal management”为题发表在 *Nano-Micro Letters* 上。

为探究 GF 在极端温变环境下结构与性能的稳定性的研究,该研究引入了从液氮环境到大气环境的快速循环冲击试验(LNS 试验)。基于对 GF 在 LNS 试验中出现的异常表面鼓泡现象的研究,该文提出了一种 GF 的结构失效机制,即当 GF 浸入液氮中时, N₂ 分子通过其表面缝隙渗透进入,并在其内部空隙中聚积。当将 GF 从极冷液氮环境移至大气环境时,温度的急剧变化触发 GF 中已渗透的 N₂ 分子由液相向气相转变,内部 N₂ 体积急剧膨胀致使石墨层间发生局部大变形,最终导致表面气泡的形成

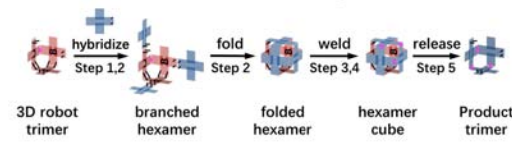
“DNA 工业纳米机器人”为微观结构制备开辟新途径

在现代制造业中,工业机器人因能完成高精度自动化操作而成为关键组成部分。而纳米级的工业机器人,作为创新的制造平台,在处理和生产纳米材料方面展现出巨大的应用潜力。如今, DNA 纳米技术在制造纳米机器人方面也显示出巨大潜力。

近期,中国科学院宁波材料技术与工程研究所周峰副研究员在设计 and 制造能自我复制的三维 DNA 纳米机器人方面取得了重要进展。在这项研究中,团队创新地运用 DNA 纳米技术,结合可折叠的支架结构和多重响应控制方式,成功研发出一种新型的三维 DNA 工业纳米机器人。这些机器人能够在纳米尺度上自动执行重复任务,并可以高精度地制造出具有特定结构的手性纳米材料。该纳米机器人的大小约为 100 nm,它们能够利用温度和

紫外线(UV)来操控和对齐纳米尺寸的零件,然后将纳米零件精准地焊接在一起,制造出所需的纳米结构,并在完成后重置,以进行下一个操作。这种方法使得这些纳米机器人能用普通零件制造出具有光学特性的手性纳米产物。此外,这些纳米机器人还可以通过“可控折叠”技术增加制造过程中的灵活性。这种技术使得机器人能够完成三维结构的多循环自我复制,这对于实现纳米材料的大规模生产至关重要。

这一成果以“*Toward Three-Dimensional DNA Industrial Nanorobot*”为题发表在 *Science Robotics* 学术期刊上,得到了中国科学院相关项目的支持,是宁波材料所与美国纽约大学的重要合作成果。下图为 DNA 工业纳米机器人用于手性纳米材料的组装制备。(本刊记者 逸飞)

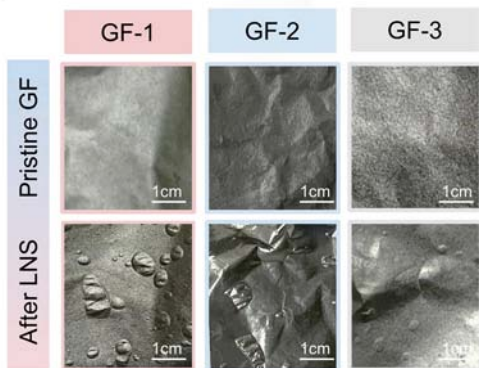


并使 GF 结构破坏。同时,观察到 GF 内部空隙结构及其深度 (~9 μm) 与气泡壁厚度 (~9 μm) 一致性,为该结构破坏机制提供了实证支撑。分子动力学模拟结果表明, GF 的结构失效行为与其表面及内部缺陷密切相关,为下一步提高 GF 在循环 LNS 试验过程中的结构稳定性提供了理论指导。

为了提高 GF 的结构稳定性,该研究提出了一种通用的无缝异质界面策略,利用磁控溅射的技术在 GF 表面构建无缝超薄纳米铜层。给石墨质膜穿上一层纳米金属铠

甲,实现填补界面空隙和抵御外力形变,抑制氮气的气泡成核与生长,从而消除液氮冲击下的石墨质膜表面鼓泡。GF@Cu 与原始 GF 相比,表面缺陷密度从 ~9.6% 下降到 ~0,这使其在 LNS 试验中可以有效地阻止 N₂ 分子通过表面缺陷扩散进入其内部。分子动力学结果也表明,构建的无缝异质界面结构有效地减少了内部 N₂ 的聚积,使气泡成核的概率降低,从而避免了鼓泡的结构破坏。左图为不同石墨质膜(GF)在 LNS 试验前后的表面形貌。

(本刊记者 逸飞)





北京博鲁斯潘精密机床有限公司

五轴联动叶片铣削中心
BM40-5i

-  5i
五轴联动
-  高精度
-  高刚性
-  SPEED
高速度
-  高效率



BM40-5i五轴联动叶片铣削中心，是专为航空发动机叶片精密、高效加工研制的高刚度、高精度高档数控机床。主要用于范围在400mm以内的航空发动机中、小叶片的高速精密铣削加工。

广告索引号24-1044



引文格式:姜风春,韩筱凡,果春焕,等.超声能场在金属增材制造组织性能调控中的应用[J].航空制造技术,2024,67(4):14-31.

JIANG Fengchun, HAN Xiaofan, GUO Chunhuan, et al. Application of ultrasonic energy field in control of microstructure and properties in metal additive manufacturing technology[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 14-31.

超声能场在金属增材制造组织性能 调控中的应用*

姜风春^{1,2}, 韩筱凡¹, 果春焕¹, 陈祖斌², 董涛², 张贺新¹, 李海新², 杨振林², 孙文瑶²

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工程大学烟台研究(生)院, 烟台 264000)

[摘要] 针对金属增材制造构件存在微观组织缺陷、残余应力及各向异性等问题,各种组织性能调控技术应运而生。结合近年来超声能场对增材制造组织性能调控的研究工作,详细分析了超声能场在增材制造过程中的“液-固”双重效应,总结了超声能场对增材制造金属材料的显微组织及其表面粗糙度、显微硬度、残余应力、耐腐蚀等性能的影响。研究表明,超声能场使材料内部组织晶粒显著细化、孔隙率降低、耐腐蚀性能提高;同时使增材制造构件显微硬度升高,应力状态向有利于构件性能的残余压应力转变。

关键词: 超声能场; 增材制造(AM); 超声冲击(UIT); 细化晶粒; 残余应力; 显微硬度

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.014



姜风春

教授, 博士生导师, 研究方向为激光增材复合精密制造技术与装备、高性能金属复合材料成型与制造等。

增材制造(Additive manufacturing, AM)是一种融合了计算机辅助设计、材料成形与加工技术,以数字模型文件为基础,通过软件与数控系统将专用金属材料、非金属材料及医用生物材料,按照挤压、烧结、熔融、光固化、喷射等方式逐层堆积,制造出实体物品的制造技术。与传统的对原材料去除、切削、组装的加工模式不同,增材制造是一种“自下而上”材料累加的制造方法。AM又称为3D打印(3D printing)^[1]、快速原型制造(Rapid prototyping manufacturing)^[2]和分层制造(Layered manufacturing)^[3]等。

AM具有众多优点,在很多领域有着广泛的应用前景。Edwards等^[4]的研究表明,AM零件有着与锻件相

近的静态或准静态服役强度,然而由于其具有表面不光滑、各向异性、气孔夹杂、残余应力及过热变形等问题^[5-10],导致零件疲劳强度低、疲劳寿命离散,这加大了AM零件疲劳性能评估和应用的难度^[11-14]。因此需要采用某些技术来改善现有增材制造构件中存在的问题,目前较为成熟的技术有在线滚压轧制^[7,15-16]、后续热处理^[17-20]和热等静压处理^[21-22]等。滚压轧制技术能够使整个横截面(不仅是表层)产生塑性变形,因此在金属增材制造过程中对沉积层进行滚压处理,对于改善材料内部组织和消除残余应力比较有效。国内学者提出的“微铸锻铸”复合制造技术^[23-24],是采用微型滚轮和微型挤压

* 基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2801904); 国家自然科学基金(52305344); 国防基础科研产品创新项目(KY10100230067); 山东省自然科学基金(ZR2022QE073); 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室开放基金(AMGM2021F01)。

装置来辅助熔积沉积成形制造,其目的是防止熔融材料下落、流淌、坍塌,避免成形件开裂,减轻或消除残余应力、改善组织性能,保证零件成形稳定性,提高成形精度和表面质量。国外学者在这方面也进行了一系列探索,如文献[25]采用了两种滚筒对电弧熔丝增材制造构件进行高压滚动处理,然而滚压轧制技术需要施加较大的压力,难以用于薄壁件和形状复杂构件;当以小载荷作用于大尺寸构件时,作用效果不明显。后续热处理技术较为简单便捷,只需选取适当的加热温度、保温时间和冷却方法即可。但是不恰当的热处理会使零件变形或者晶粒粗化,同时对于某些合金,热处理能起到的作用很小,例如钛合金和不可热处理的强化铝合金等。对于选区激光熔化技术(SLM)和选区电子束熔化技术(SEBM)所制备的小型结构件,采用热处理技术较为方便,能较好地控制温度、时间、压力等来改善材料的组织和性能;对于大型结构件则需要较大的设备,不仅成本较高,而且大型的结构件热处理过程中的温度场、应力场较难控制。同样地,热等静压处理费用昂贵且操作不便,当对大型工件或复杂工件需要进行热等静压处理时,可能会造成工件变形或者微观结构不均匀的问题^[26]。

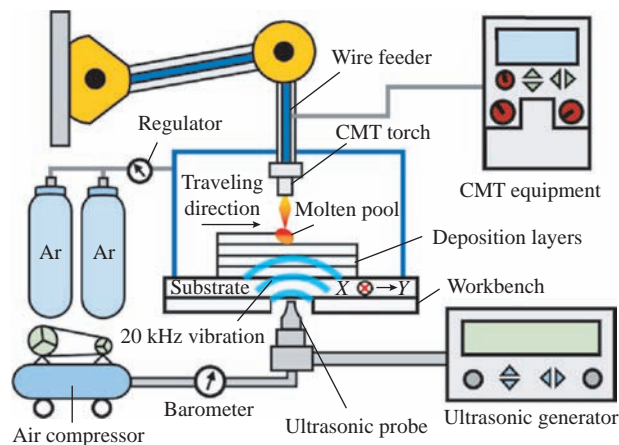
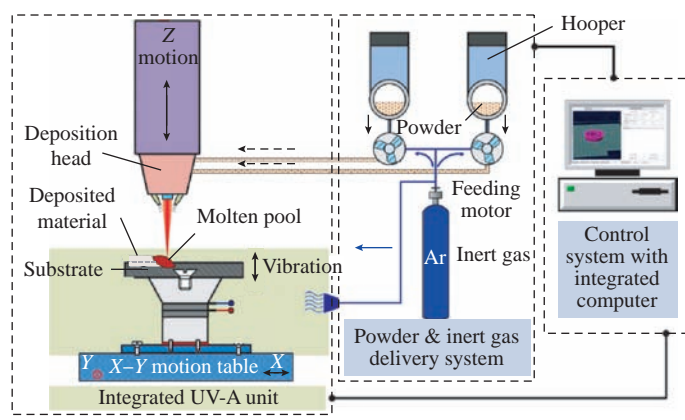
(a) 超声振动基板辅助电弧送丝增材制造^[28](b) 超声振动基板辅助激光粉末熔化增材制造^[29]

图2 超声振动基板辅助增材制造

Fig.2 Ultrasonic vibration substrate assisted additive manufacturing

目前,增材制造技术已经在航空航天、交通运输、生物医疗等领域获得了广泛应用,但是由于本身技术特点导致金属部件的力学性能难以满足设计要求,尤其在大型金属复杂构件增材制造时面临的残余应力和变形控制等问题更是严重阻碍了金属增材制造技术的发展,因此,需要研发一种有效的处理手段来提升增材制造材料的性能。超声能场辅助增材制造技术作为一种在线调控组织和性能的方法,不同于现有的热处理技术、层间轧制技术和热等静压技术,其利用大功率超声波为动力源,驱动设备的冲击头高频冲击沉积件表面,能够有效细化晶粒、改善应力分布、提升构件的力学性能。

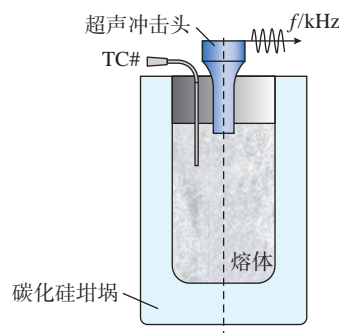
本文总结了超声能场对增材制造金属材料的影响,特别分析了超声能场“液-固”双重作用机理,系统地阐述了超声能场在增材制造过程中双重作用的实现形式和在金属微观结构改善与性能提升中的作用。

1 超声能场辅助增材制造方法

根据超声能场辅助增材制造的作用效果不同,可将其分为3类:超声搅拌技术、超声冲击强化技术和新型超声外能场辅助技术。

1.1 超声搅拌技术

超声搅拌技术是通过多种介质(空气、金属丝、基板等)将声波传递到熔池中,从而在金属凝固过程中改善组织、提高力学性能。该技术主要应用于传统铸造中,其装置主要由超声波振动部件、超声波驱动电源和反应釜3部分构成。其原理如图1所示^[27],将超声冲击头置于熔体中,通过变幅杆将超声波能量振动传递给工具头,再由工具头将超声波能量传递至熔体,并产生“声流”和“空化”的作用,从而增加熔池金属凝固时的形核率,达到细化晶粒、均匀组织成分、减少试件残余应力的目的。近年来,该技术被应用到增材制造当中,发展出超声振动基板辅助电弧送丝增材制造和超声振动基板辅助激光粉末熔化增材制造,如图2所示^[28-29],

图1 超声搅拌装置示意图^[27]Fig.1 Schematic diagram of ultrasonic mixing device^[27]

将超声冲击引入基板或者工作台,利用基板/工作台的振动将超声引入至熔池当中,同样可以实现“空化”与“声流”作用。但由于超声冲击头直接与熔池相接触,极易引入间隙原子(如 O、C 和 W 等),导致构件出现杂质、孔洞等缺陷,进而影响构件的机械性能。

1.2 超声冲击强化技术(UIT)

传统的超声冲击强化技术^[30](又称超声原位冲击技术)属于表面强化技术,如图3所示^[31-32],该装置可以按照冲击针数量的不同分为多束冲击针式与单束冲击针式。传统的超声冲击技术最早是由苏联著名科学家 Statnikov 等^[33]提出并应用于改善钢的强度和寿命,之后乌克兰研究人员将该技术用于强化焊接构件及改善焊接质量。国内外对于超声冲击的研究主要集中于改善缺陷^[34]、细化晶粒^[35]、消除残余应力^[36]等方面。然而传统的超声冲击,实际作用在工件表面上的冲击频率并没有达到超声频率(20 kHz 以上),这是因为传统超声冲击装置的冲击针与变幅杆是分离的,对工件表面实施冲击时,变幅杆在换能器的驱动下以超声频率振动,冲击针在变幅杆的作用下冲击工件表面,反弹后再次受到变幅杆的推动,从而不断冲击,冲击针在工件表面和变幅杆之间一直进行往复运动,而冲击工件的实际频率只有几百 Hz,因此在工件上的冲击根本达不到超声频率,只是一种机械振动冲击。另一方面,传统的超声冲击装置中换能器的功率较低(通常在 1 kW 以下),超声冲击作用层的深度非常小,只有几十 μm。传统超声冲击装置和技术应用于增材制造时,按照规划的路径对固体成形材料进行超声冲击处理,此刻成形层的温度较低,只能对工件浅表层的微观组织和力学性能有一定的加工硬化效果,难以达到改善整体增材制造构件的组织 and 力学性能的目的。

1.3 新型超声外能场辅助技术

为了克服传统超声冲击装置的不足, Yuan 等^[35]通过结构优化设计,把传统的超声冲击装置中的冲击针通过工具头和变幅杆刚性相连(图4),实现了换能器-变幅杆-工具头的冲击频率一致性,保证了作用在工件表面上的频率真正达到超声频率(超声频率临界值 20 kHz);并且在高温时(在沉积层合金的再结晶温度以上)把大功率(2 kW)的超声能量以超声频率直接作用于增材制造过程中沉积的每一层金属,提高了超声能场的作用效果和作用深度,通过逐层改变沉积层组织和性能的方式,实现增材制造整体零部件组织改善和力学性能的提高。由于超声冲击

装置的特殊设计,超声能场除了对固体沉积层的作用效果以外,对于超声能场施加点前端紧邻的熔覆区内的熔池凝固过程也有较好的作用效果。这是因为超声波在金属中具有很高的传播速度,在对固体熔覆层施加超声能场作用的同时,也几乎同步作用在沉积层前端的熔池中,此时超声能场对熔池中液态金属凝固的干扰效果增加了形核率,并且由柱状晶转变成了等轴晶,从而细化了晶粒。

上述多种超声能场辅助增材制造方法,可将其作用机制总结为两点:一是通过介质将超声传递到熔池中实现熔池中的空化与声流作用;二是将超声作用于固态沉积层中以实现动态再结晶的效果。当采用创

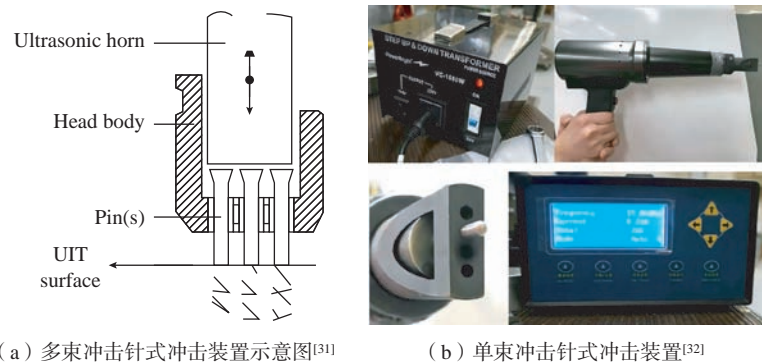


图3 传统超声冲击强化设备
Fig.3 Conventional ultrasonic impact equipment

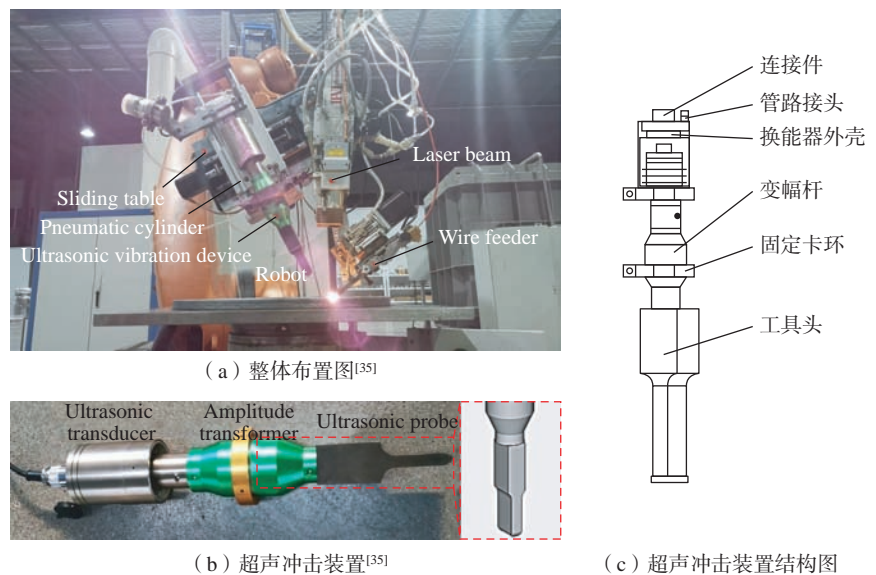


图4 超声外能场辅助增材制造
Fig.4 Ultrasonic external energy field assisted additive manufacturing

新结构设计的大功率新型超声冲击装置作用于沉积层时,不仅能够通过固态沉积层将超声传递到熔池中实现熔池中的空化与声流作用,而且在沉积层中能够实现动态再结晶效果,这种对金属增材制造过程中的熔池“液体”和沉积层“固体”的超声冲击作用效果,本文称其为超声能场的“液-固”双重效应。

2 超声能场的双重作用效应

2.1 超声能场对沉积过程熔池作用效果的验证

超声能场在熔池中会实现两种作用效果,分别为空化与声流。空化指的是在液体中由于受到了外力的影响产生气泡或者由原来的微小气泡核长大随后急剧内爆并伴有高温、高压和冲击波的现象。如图5所示^[37],将超声振动施加在熔池中,当超声频率达到一定值的时候,熔池的内部会出现局部的拉应力而形成负压,使得一些微小气泡核长大聚集,随后形成空化泡,空化泡继续长大随后内爆,会释放巨大的压力并伴有瞬时的温度变化。当超声作用于液体中时,不但会有空化现象产生,还会在溶液产生一种非周期运动,这种非周期运动叫做超声波的声流效应。由于声波在传递的过程中能量会逐渐降低,溶液通过声吸收吸取了部分超声波的能量从而形成了声流。文献[38-42]中通过超高速X射线原位观测的方式发现,在熔池凝固过程中加入超声波能够实现大范围的枝晶破碎,破碎的枝晶伴随声流分布在熔池各处,随后发生重熔,对此归纳为3种超声辅助细化晶粒机理:(1)空化气泡的混沌脉冲不断压迫枝晶,导致枝晶出现疲劳断裂;(2)空化气泡云突然坍塌所释放的强大冲击破坏了枝晶;(3)坍塌压力作用于枝晶薄弱处并发生单调弯曲脆性断裂,随后又证明声流引起的枝晶破碎重熔是诱导晶粒细化的主要机制,其中声流将

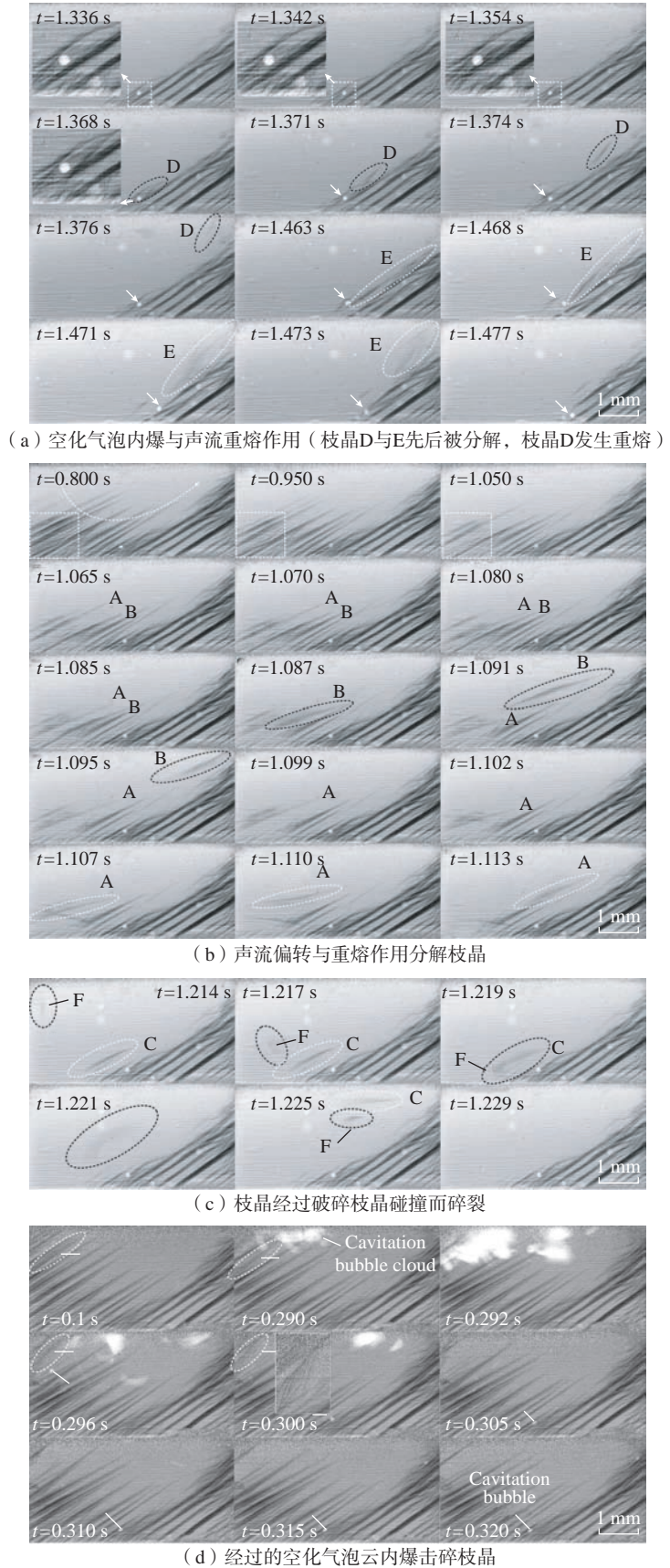


图5 超声在熔池中的作用^[37]
Fig.5 Role of ultrasonic in the molten pool^[37]

较热的熔体不断输送至枝晶底部,间接引发枝晶底部重熔。由于声流对枝晶的偏转作用,枝晶底部出现微裂纹,进一步引起了枝晶的疲劳断裂。如图6所示^[37],枝晶由于空化和声流的综合作用而碎裂,随着声流不断将碎片循环回空化区,并使细小枝晶碎片进一步碎裂;在超声作用停止后,未被熔化的枝晶碎片重新生长为树枝晶,随着枝晶的生长,枝晶间相互碰撞并进一步细化。

2.2 超声能场对固态沉积层作用效果的验证

超声能场作用于沉积层表面以引起表面效应和体积效应,达到超声微锻造的目的。Blaha等^[43]在锌单晶拉伸试验中发现了超声波对于金属有显著的非线性作用,分别是超声软化和超声硬化,当超声振动作用于金属时,超声软化效应立即显露,在振动结束后才逐渐出现超声硬化现象。在高功率超声振动下金属会明显表现出应力降低的特点,这是因为高功率超声引起位错吸收了足够的声能并将它们从固定的平衡位置中释放,而大幅度的位错运动早已超出平衡位置。当超声应力与晶格缺陷产生的内应力叠加时,可以有效降低位错的活化能,这也会使金属内部出现永久性的变化,与此同时声能所造成的局部加热同样可以刺激位错的进一步运动。学者们早期认为在发生超声软化时,将不再产生位错,随着研究深入,发现超声波诱导了动态恢复促进了位错的湮灭,这也可以从低角度晶界分布更加随机来印证这一观点。后来有学者发现超声软化作用时,为摆脱钉扎效应会产生更多更大面积的位错,进而促进晶粒细化。Sun等^[44]的工作对此做出了解释,间隙性的冲击所产生的局部剪切应力足以使局部位错突破钉扎效应的约束,由于表面产生的塑性变形可以进一步促进位错的产生,超声所产生的冲击载荷和超声振荡可以使位

错在一定时间内不断运动,随即发生合并与湮灭,在距离超声处一定距离的位置形成位错壁或者位错胞,位错壁和位错胞在后续过程中进一步发生改变,以亚晶粒的形式出现在晶粒内部,随后会因热效应而转化成新的细小晶粒,实现超声动态再结晶效果。Hu等^[45]对比了有无超声辅助下的EBSD结果,如图7所示,经计算顶部区域和中心区域超声振动对位错密度的降低率分别为41.4%和9.5%,可以得出结论,超声波振动导致位错密度显著降低并伴有等轴晶粒,这与超声波振动引起的动态恢复效果相似。上述EBSD结果表明,声学软化减少了内部的位错,从而降低了宏观水平上的实际流动应力。低位错密度的原始晶粒通过加工硬化变形,从而激活位错的产生,导致流动应力增加,使位错密度更高,细长

晶粒内部堆积子晶粒。当发生声学软化时,通过超声波诱导的动态恢复促进位错湮灭,因此随着位错密度的降低和晶粒中亚晶粒的减少,实际流动应力显著降低。Yang等^[46]研究指出,高温下获得的热能较高,局部存储能较大,有利于晶界的迁移和位错运动,提高了晶界的流动性,使动态再结晶更容易发生,如图8所示。

2.3 增材制造过程中超声能场

“液-固”双重作用效果理论

超声外能场辅助技术作为一种同步处理技术,在铸造、焊接等领域应用广泛,在液态金属中引入超声振动对材料凝固和结晶过程中组织和性能的影响已得到深入研究。在材料凝固过程中,超声振动产生的超声空化、枝晶破碎和声流作用可以增加材料的形核,减少成分偏析,从而获得细小的等轴晶。超声外能场辅助增材制造的作

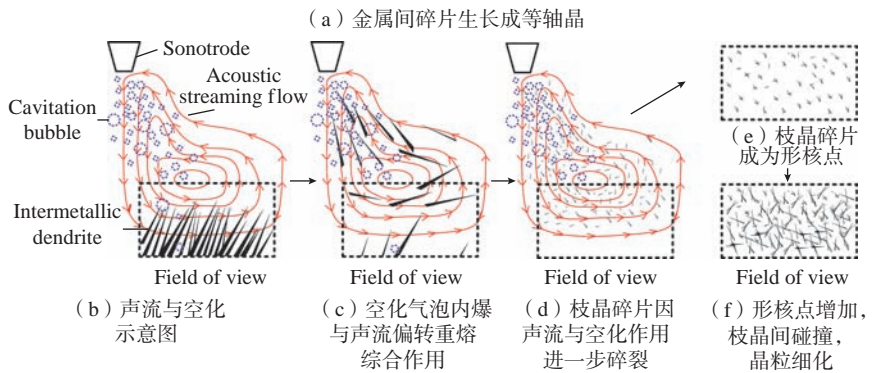
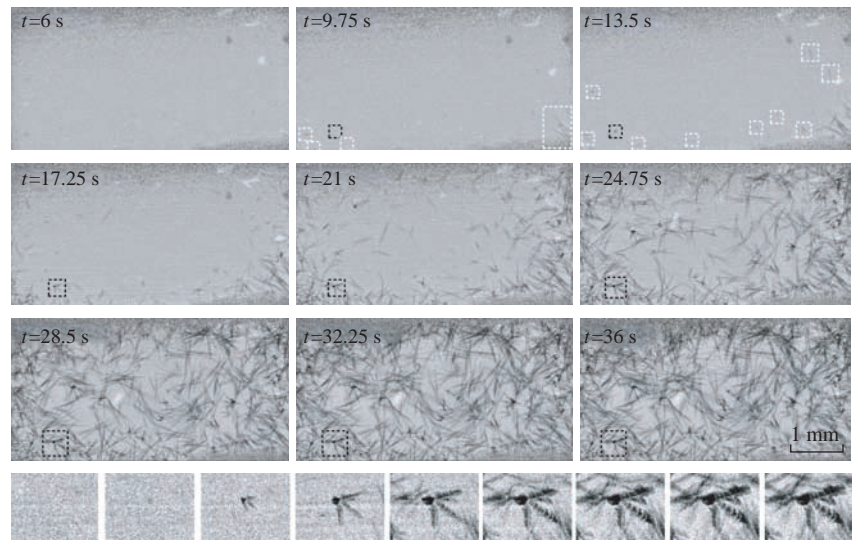


图6 金属间碎片生长成等轴晶的微观图和示意图^[37]

Fig.6 Microscopic and schematic diagrams of growth of intermetallic fragments into equiaxed crystals^[37]

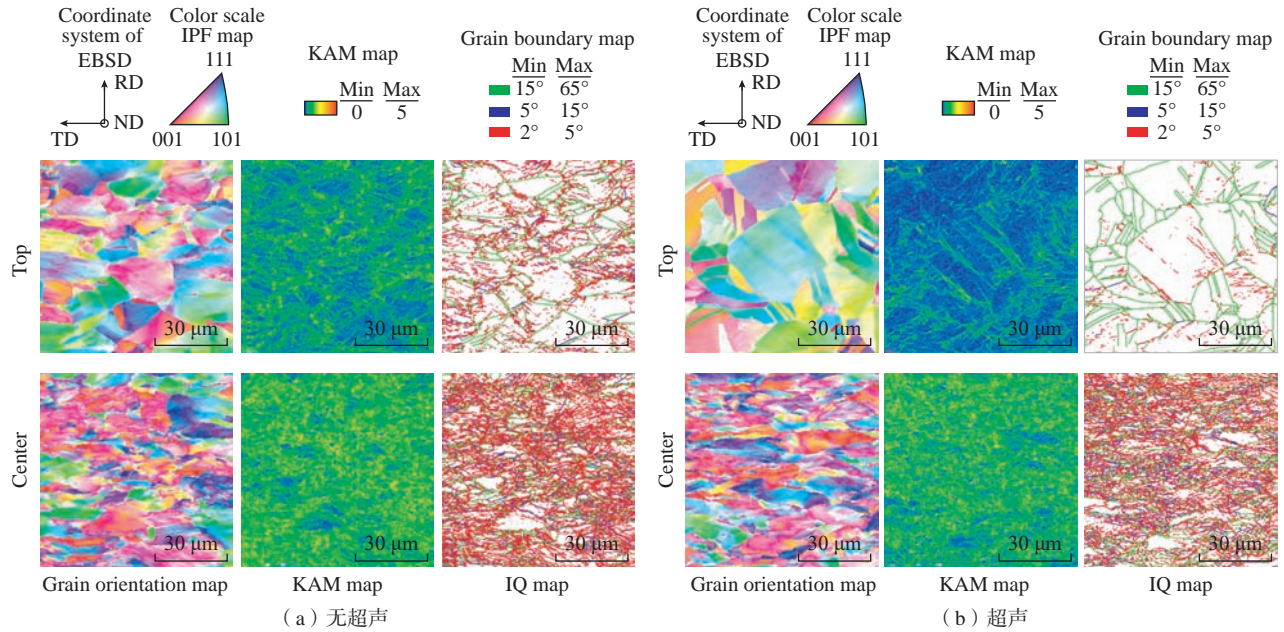


图7 有无超声辅助下的晶粒取向图、KAM图和IQ图^[45]
 Fig.7 Grain orientation map, KAM map and IQ map with and without ultrasonic assistance^[45]

用效果不仅限于熔池当中的声流与空化效应,同时对于固体沉积层也具有充分的超声动态再结晶效果。

基于超声在熔池中与沉积层的作用效果, Yuan 等^[35] 总结并且提出了超声外能场辅助增材制造的“液-固”双重作用,并基于此机理开发出新型超声能场辅助成形制造技术^[47]。由于超声冲击头直接和变幅杆刚性连接,冲击头的频率和超声波频率相同,使得超声波的冲击作用深度大幅增加,同时超声能场和压力场的耦合作用加大了沉积层的变形,促进动态再结晶发生。关于超声诱导的沉积层动态再结晶发生的临界条件是否与传统的再结晶理论相符,还有待深入研究。这种基于“液-固”双重作用所设计的超声辅助技术,一方面将超声波引入熔池,有效改善了材料内部的组织,超声振动通过已凝固沉积层传导至熔池内部,对熔池凝固过程的干扰使得熔池内部产生充分的超声空化作用,熔池内部的微小气泡将经历膨胀、压缩、振荡,最后高速坍塌;另一方面,超声振动加剧熔池内部的流动,均匀了温度场,降低了凝固过程的温度梯度,使得熔池内部的

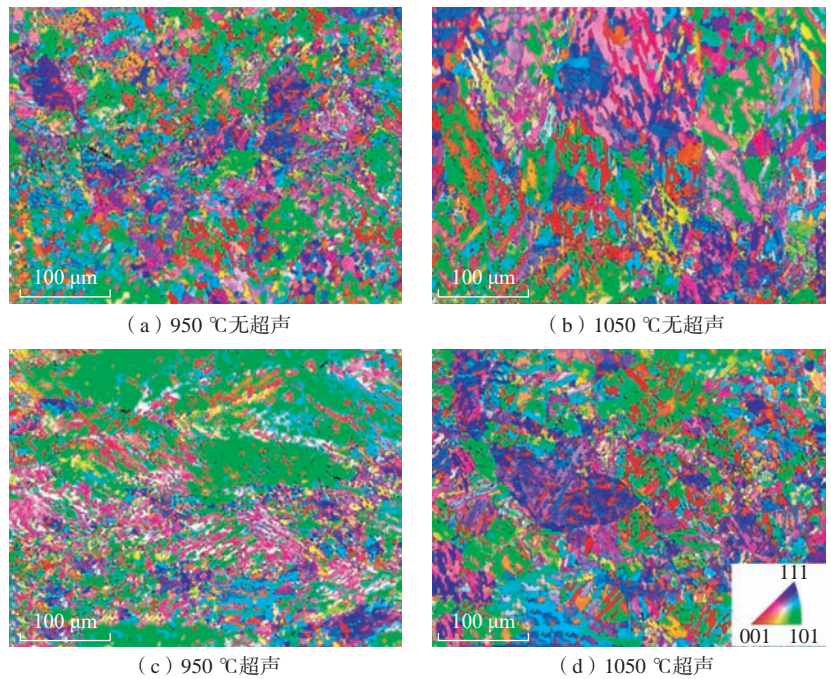


图8 不同温度下有无超声辅助的IPF图对比^[46]

Fig.8 Comparison of IPF maps with and without ultrasonic assistance at different temperatures^[46]

凝固条件从柱状晶区向等轴晶区转变;二者的共同作用细化了晶粒。同时,超声振动会促使已凝固沉积层的层间区域再结晶,从而阻断柱状晶的外生长;超声振动会加剧已凝固沉积层顶部的塑性变形,在沉积层内引入大量的小角度晶界和亚晶,在后续沉积过程中顶部的塑性变形区发生重

熔消失,但次表面存在的小角晶界和亚晶会在后续的沉积过程中发生再结晶现象,从而细化层间区域的晶粒。

3 超声辅助增材制造组织性能调控研究

金属构件增材制造过程是复杂的物理冶金过程,在极短时间内材料

经历了熔化、冷却和凝固过程,导致构件的组织特征在高的温度梯度和凝固速率下多为粗大的柱状晶或树枝晶,还存在较高的残余应力和孔洞等缺陷。增材制造技术表现出控形易、控性难的特点,当前对增材构件的组织性和性能调控是增材制造研究热点,尤其是构件微观组织和机械性能在线控制。在增材制造过程中,零件内积累的残余应力会导致疲劳性能下降从而发生变形。由于疲劳裂纹通常始于应力集中,如孔隙和夹杂物,因此这些缺陷对工件的疲劳寿命有重要影响。采用超声能场辅助增材制造不仅能够细化晶粒,同时能够缓解甚至消除构件内部缺陷,改变或消除构件残余应力状态,增强构件的可靠性与安全性。

3.1 超声能场对沉积层显微组织的影响

Fan 等^[48]的研究表明,经过超声冲击后,35# 碳钢板表层晶粒得到细化,并且获得了纳米结构表面层,通过 XRD 图谱可知,使用 UIT 处理 35# 碳钢之后,衍射峰宽化,验证了晶粒得到细化,同时细晶样品衍射峰相对于粗晶样品略有偏移,这是由于晶格的变形,通过布拉格方程对满足条件的变化分析, X 射线的衍射峰会发生偏移^[49-50]。晶粒的大小与冲击时间同样存在联系^[51],随着冲击时间从 15 min、30 min 增加到 60 min,平均晶粒尺寸从 (23.1 ± 4) nm、 (19.3 ± 2) nm 减小到 (16.2 ± 4) nm,分析认为冲击时间增加,表面获得更多能量,变形程度增加,晶粒进一步细化。

在超声能场辅助增材制造中,原始粗晶中生成许多位错,位错不断重复增殖、滑移、重排、湮灭这个过程,最终缠结成“位错胞”,位错胞通过继续吸收位错转变为小角度晶界,原始粗晶被位错胞分割,随着冲击进行,位错继续重复上述过程,大量位错堆积在小角度晶界,加上相邻晶粒间的滑动

或转动现象,小角度晶界转变为大角度晶界,原始粗晶被划分成多个细小的亚晶。继续冲击对材料施加变形,在亚晶内会出现许多新的位错,形成新的位错网络,使材料的晶粒进一步细化,最终可以细化到纳米晶尺寸^[33]。

Yuan 等^[35]在激光熔丝增材制造(LWAM)中采用刚性连接式的新型冲击装置,提出了超声能场辅助增材制造“四区域”理论,如图 9 所示,超声振动作用起始点为 B,而 AB 点之间区域 R 是参考区域,该区域仅为激光增材制造过程;当超声作用于 B 点时,增材制造过程已至 C 点,因此 BC 间 S 区是超声波振动仅作用于沉积层(固体)的区域;对于 CD

之间区域 L+S 包括超声波振动对熔池(液体)和沉积区域(固体)的影响;当超声装置行至 D 点时,增材制造过程已完成,超声装置结束工作,因此对 DE 之间 L 区仅存在超声装置作用于 CD 阶段通过沉积层传播至熔池中的振动作用。该研究表明,在未施加超声能场时, Ti-6Al-4V 合金的显微组织中出现了平行于试样构建方向的粗大柱状 β 晶粒,如图 10 所示^[35],这是由增材制造过程中的热量积累造成的,是普通增材过程中难以避免的问题。在循环沉积时,第一层沉积层由于沉积在基板上,热量能够从基板和空气中通过传导、对流和辐射散

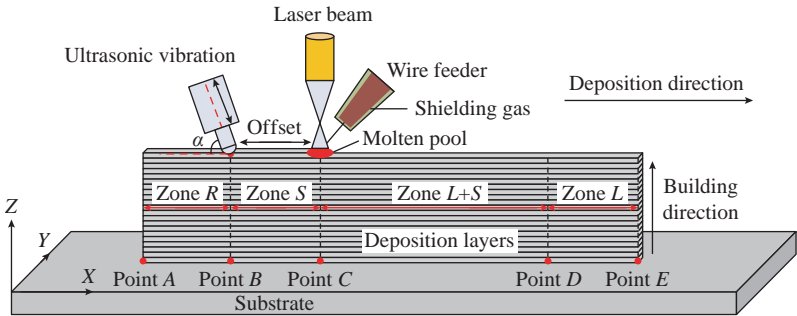
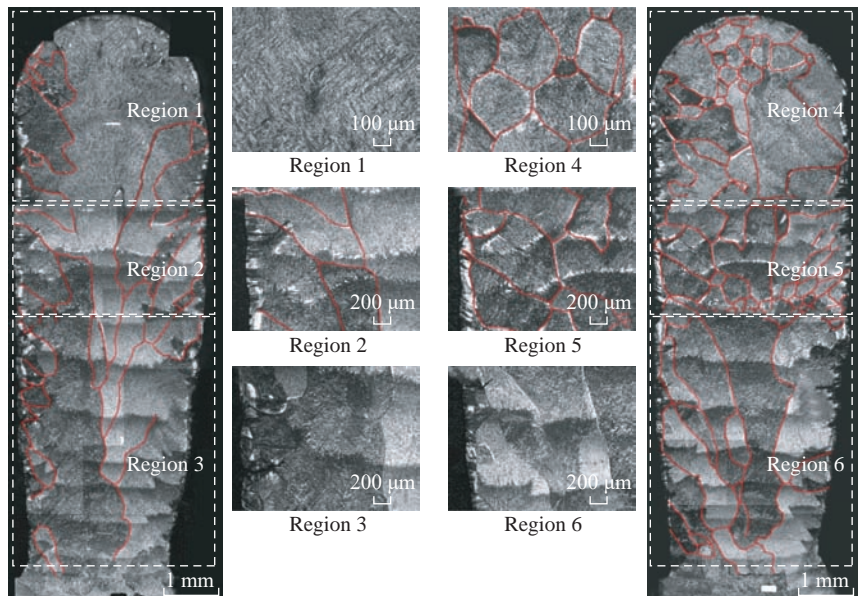


图 9 LWAM 过程辅助超声波振动原理图^[35]

Fig.9 Schematic diagram of LWAM process assisted ultrasonic vibration^[35]



(a) S区 Y-Z 平面的微观结构

(b) L+S区 Y-Z 平面的微观结构

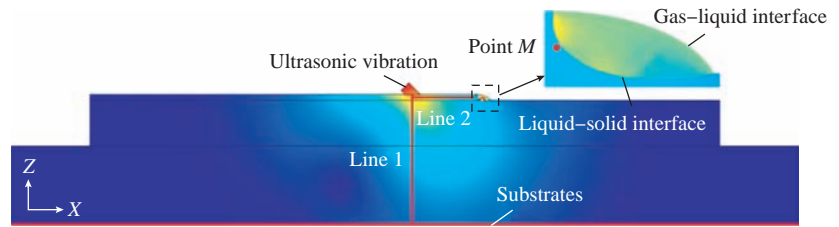
图 10 利用超声波振动辅助 LWAM 制造的 Ti-6Al-4V 合金的微观形貌和微观结构^[35]

Fig.10 Micromorphology and microstructures of Ti-6Al-4V alloy fabricated by LWAM assisted with ultrasonic vibration^[35]

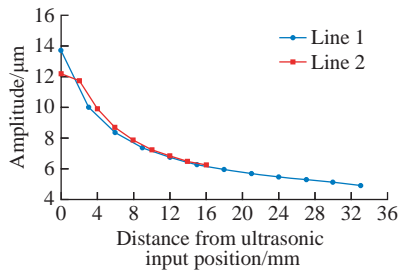
失,从而形成非常细小的等轴晶,继续沉积时,随着沉积层数的增高,熔池的热量主要从熔池上方的空气中散失,由于温度梯度较大,因此容易形成柱状晶,每次沉积新一层时,沉积件表面被重新加热,温度升高到 β 转变温度以上,转变结构中保留的 β 以相同的方向重新生长,柱状晶在沉积层中延伸。一旦发生上述重构, β 晶粒变粗,并在新层凝固期间作为外延柱状生长的基底。因此,在没有经过后处理的增材制造 Ti-6Al-4V 零件中,随着每个新层的添加,在固态和凝固过程中柱状 β 晶粒逐渐生长粗化,由于 $\langle 001 \rangle$ 结晶方向平行于凝固前沿的最大热梯度方向,该取向为择优取向,最终导致在沉积件中形成了强 $\langle 001 \rangle$ 织构^[52]。经过超声能场处理后,试样显微组织中的晶粒得到

细化,原有的从沉积件底部到顶部的粗大柱状晶破碎,形成平均晶粒尺寸约为 $(152 \pm 93) \mu\text{m}$ 的细晶,原来强

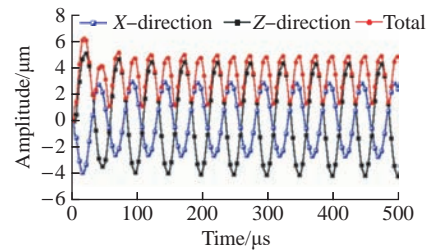
烈的织构在超声能场的作用下也被消除,取向趋于随机。通过图 11 和 12^[35]可以明显发现熔池中出现空化



(a) 沉积层振幅场分布



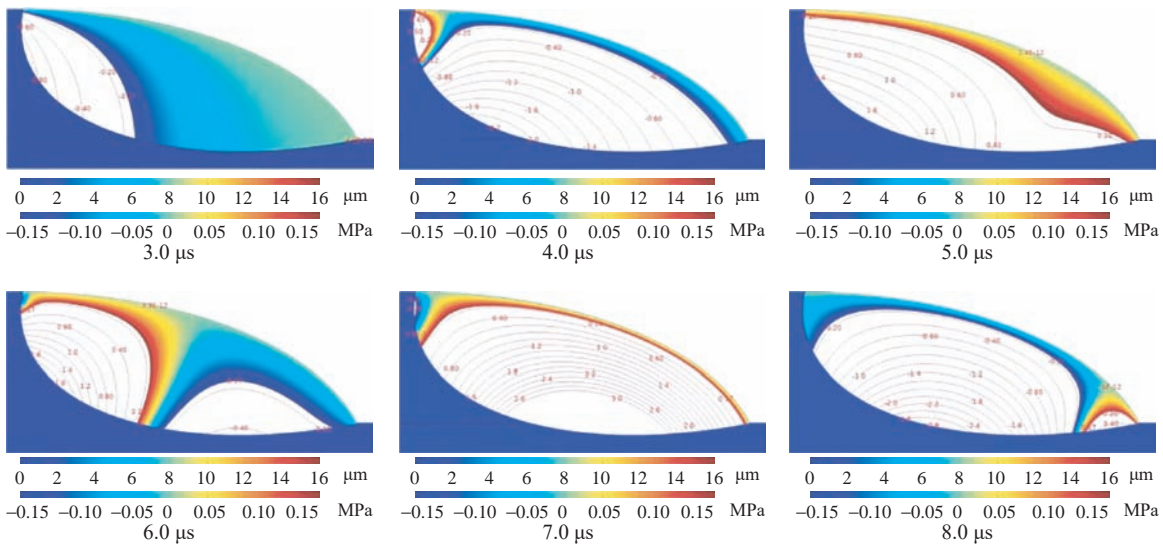
(b) 沿Line 1和Line 2的振幅分布



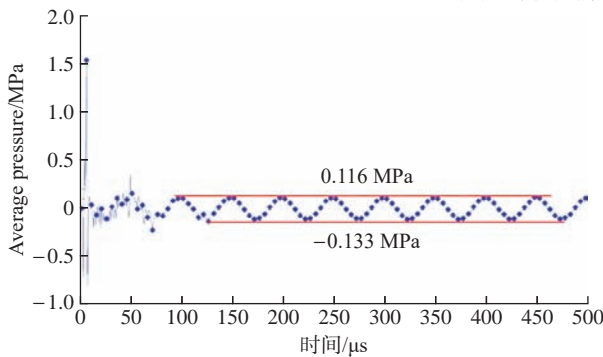
(c) 点M处振幅随时间变化曲线

图 11 超声在沉积层上的传播和分布规律^[35]

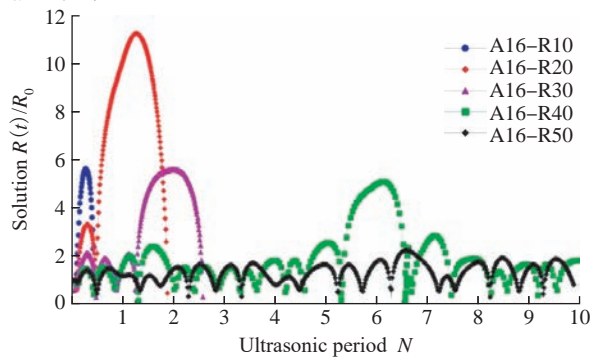
Fig.11 Propagation and distribution of ultrasonic waves in sedimentary layer^[35]



(a) 不同时间熔池内声压分布



(b) 熔池内平均声压



(c) 不同初始半径气泡半径变化

图 12 熔池内部声压的分布情况^[35]

Fig.12 Distribution of sound pressure in molten pool^[35]

与声流现象,微气泡芯经历膨胀、压缩、振荡的过程,最后高速坍塌。而在空化气泡破裂的过程中,会在非常小的体积内产生较大的温度梯度和压力梯度。一方面,较大的局部温度梯度会导致凝固过程中过冷的增加;另一方面,瞬时高强度冲击波和强对流会在熔池中引起射流,从而加速熔体的流动,并使熔池中溶质发生完全对流。以上两个因素的结合将提高熔池中的形核速率,从而细化晶粒。

此外,空化还可以诱发枝晶碎裂。因此在所设计试验中不仅有超声振荡促进位错运动进而引发组织内部动态再结晶,同时还发现采用刚性连接超声装置可以有效将超声传递至熔池当中,并且实现空化与声流。与此同时还发现熔池“液-固”界面处的温度梯度 G 和凝固速度 R 是影响熔池内部等轴晶形成的重要因素。施加超声振动后的熔池开始时先生成柱状晶,但是随着超声作用时间延

长,熔池顶部更大范围内的凝固条件都落入到等轴晶区域。这也证明超声振动在熔池凝固过程中所产生的声流效应能够有效降低熔池内部温度梯度,均匀化熔池内部温度场,从而进一步促进熔池内部柱状晶向等轴晶的转变,扩大凝固过程中熔池顶部的等轴晶区域。Wang 等^[53]对于超声外能场辅助增材制造中的动态再结晶过程做出了更为详尽的解释,如图 13 所示,超声外能场所引入

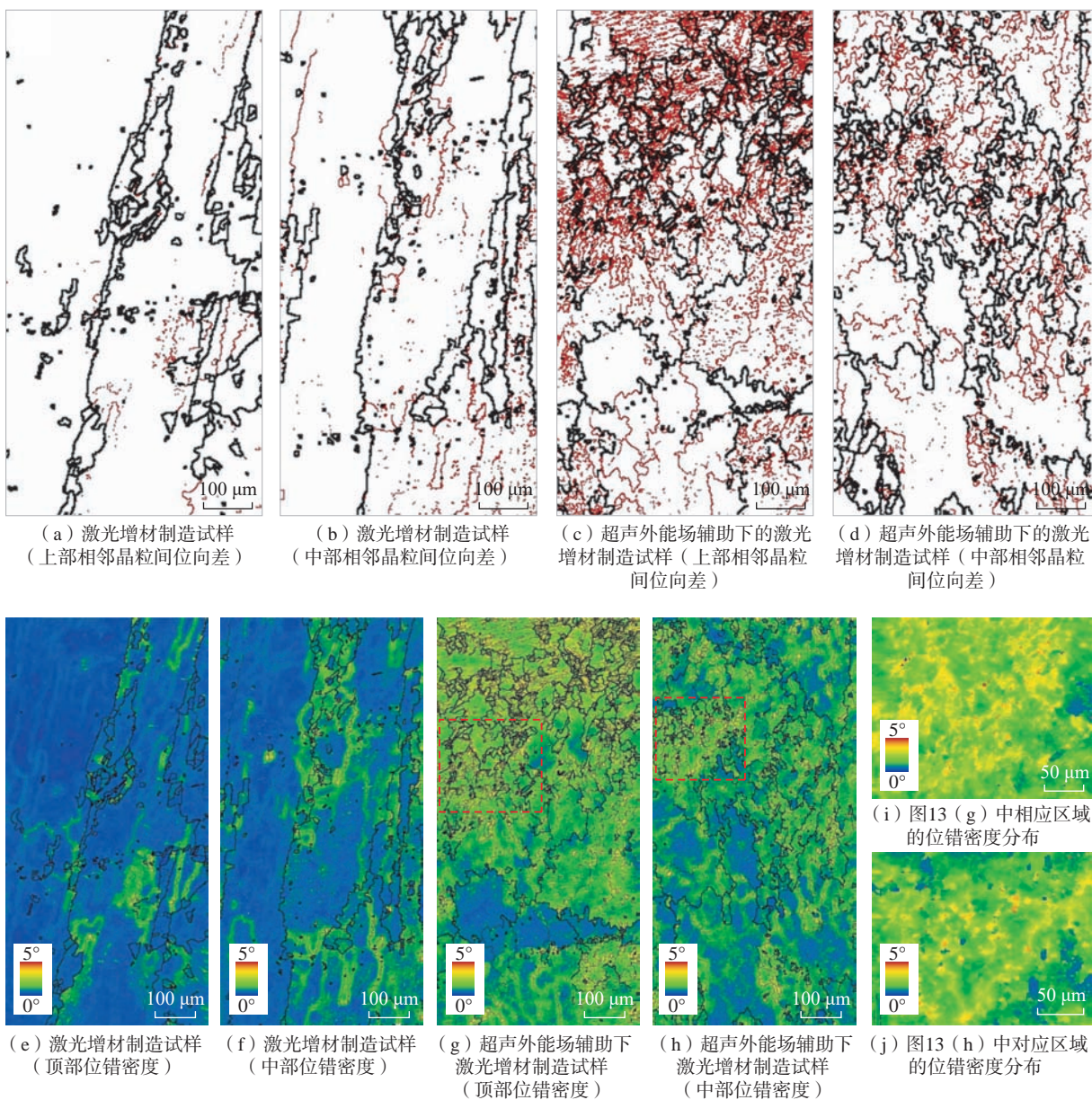


图 13 超声对于沉积层中位错密度的影响^[53]

Fig.13 Effect of ultrasonic on dislocation density in sedimentary layers^[53]

的位错为重结晶提供了更高的存储能量,因此重结晶速率更快;通过超声外能场产生的应变和后续沉积的热作用共同作用对位错进行重排,在此过程中可能发生位错的湮灭,在热作用下,位错倾向于聚集到晶界;此外,晶粒中的位错也可以聚集并形成位错壁,位错壁可以防止位错向晶界移动;随着位错的进一步聚集,这些位错壁逐渐形成小角度晶界(LAGB),相邻亚晶之间的取向差增大。在后续沉积过程的热效应下,LAGB容易迁移并逐渐转变为大角度晶界(HAGB),并形成新的晶粒。

Yuan 等^[54]还尝试将超声能场引入 LWAM 过程,认为超声冲击可以细化 ER321 不锈钢的显微组织,如图 14 所示(不同层间的界面用黑色虚线标记);未施加超声冲击时,在两个连续沉积层的显微组织中显示出典型的柱状晶组织(图 14(a)),并且沿着试样沉积方向外延生长,同时每层顶部存在少量细等轴晶组织,这可能是因为在 LWAM 的条件下,沉积下一层时,快速加热导致熔池下方热处理区的晶粒发生再结晶,因此形成了一小部分细等轴晶组织^[12];相比而言,超声冲击的沉积层的显微组织更加均匀,等轴晶组织几乎完全取代柱状晶组织(图 14(b))。

Zhou 等^[55-56]以空气为介质将超声传至熔池当中,将其应用于 24CrNiMoY 合金钢,研究了合金钢的组织演变、性能及其动态再结晶机制。试验装置示意图见图 15 上部^[55-56],和常见的超声冲击装备相比,该装置中的超声发生器不接触熔池或者沉积零件,因此超声冲击头不会对沉积件表面形成机械压力,仅通过产生的超声作用于熔池,利用超声波对沉积过程中熔池内的液态金属在凝固过程中产生的声空化、声流和共振效应,以达到细化晶粒、减少孔隙缺陷、改善材料机械性能的作用。研究表明,

通过施加超声,材料的孔隙率显著降低,而且超声发生器与基板的角度对沉积结果也有一定影响,当超声波作

用的角度为 60° 时,板条状贝氏体的平均条带宽度减少 60% (从 34.9 μm 至 14 μm),晶粒尺寸减小 46% (从

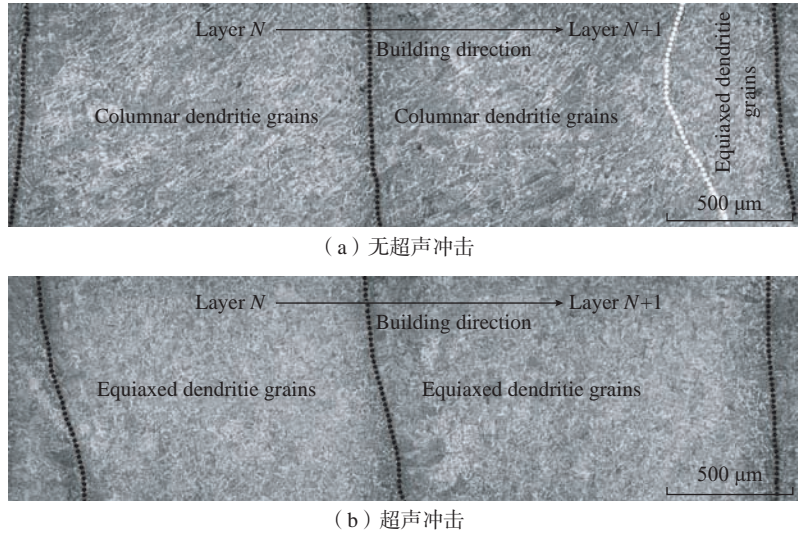


图 14 LWAM 的 ER321 不锈钢多道多层样品的微观结构^[54]

Fig.14 Microstructure of multi-pass multilayer sample of ER321 stainless steel by LWAM^[54]

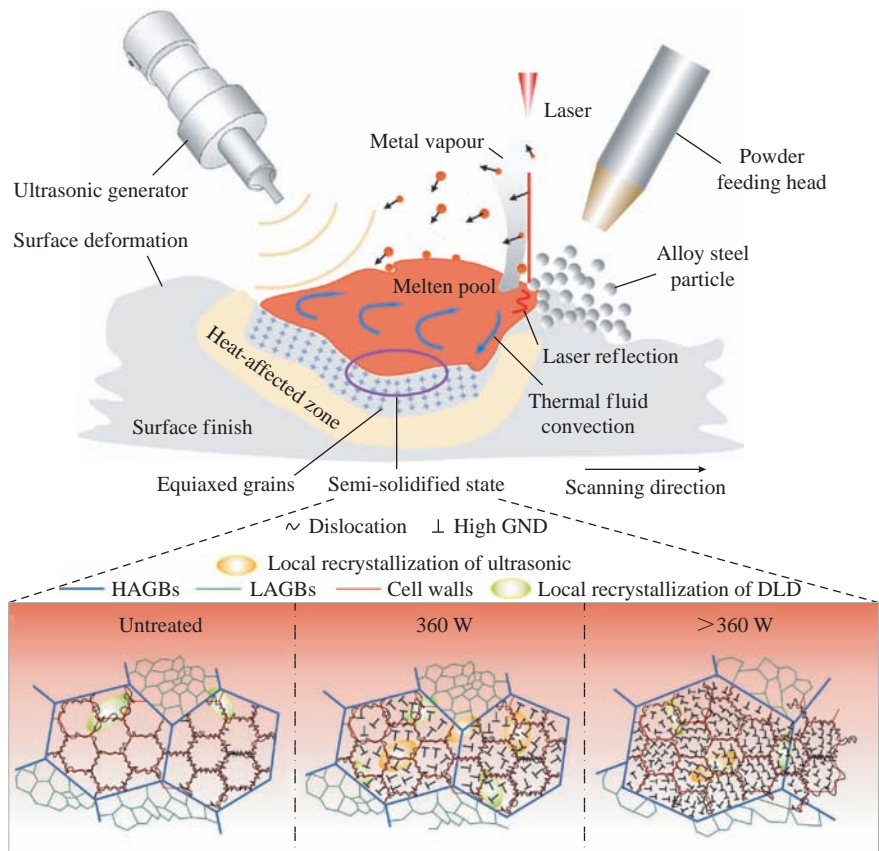


图 15 非接触式超声辅助直接激光沉积复合工艺作用时熔池中半固态位置处再结晶程度示意图^[55-56]

Fig.15 Schematic representation of the degree of recrystallization at position of semi-solidified state in molten pool during action of non-contact ultrasonic assisted direct laser deposition composite process^[55-56]

0.87 μm 至 0.47 μm), 材料的组织和晶粒都得到了细化, 并且后续试验证明相较于未施加超声的样品, 以 60° 施加超声的材料力学性能大幅提高。图 15 下部显示了在直接激光沉积和非接触超声辅助复合工艺作用时, 合金钢熔池中的半固化态处的结晶过程; 未经超声波处理的合金钢在半固化态下的动态再结晶行为主要由直接激光沉积期间的热循环和热应变激发, 动态再结晶所需的应变能由位错储存能提供。施加 360 W 的非接触超声波处理时, 由于超声波能量的作用, 半凝固区的晶粒内开始出现高密度的位错, 为动态再结晶提供更多的能量, 刺激了动态再结晶行为, 并使动态再结晶持续发生。最终, 在超声作用下, 再结晶分数从 9.7% 增加到 21.8%。如图 16 所示, 当超声波功率超过 360 W, 晶粒内的位错密度显著增加, 在加热和超声波的塑性变形作用下, 少数晶粒开始快速异常生长, 并在生长的过程中吞并相邻的细的再结晶晶粒, 使样品的再结晶分数降低到 11.8%, 但仍高于未加超声处理的数值。

3.2 超声能场对构件缺陷的作用效果

构件缺陷是制约增材制造发展最大的问题, 其中包括较高的孔隙率和高热输入量导致的微裂纹等。例如, 铝合金自身易吸附氢元素, 所以孔隙率更高, 需要加以控制。利用超声波振动和空化效应进行金属熔体脱气是解决增材制造孔隙率高的有效手段, 在加入超声之后孔隙明显减少, 并且随着超声振幅增大, 孔隙率逐渐降低。Xu^[57-59] 等深入研究了熔体的超声波脱气, 发现超声振动可以在几 min 内获得稳定的氢浓度, 与熔体初始氢浓度无关; 熔体体积越小, 熔体温度越高, 脱气效果越好; 超声脱气机理总结为超声空化效应, 超声振动可以有效地降低铝合金孔隙率。Li 等^[51, 60] 研究了超声的功率和作用时间对铸锭气孔率和晶粒细化的影响, 结果表明, 在超声功率高于空化阈值时脱气效果明显, 超声搅拌作用有利于熔体温度均匀化, 随着作用时间的增加, 晶粒先细化后粗化。

为了解决增材制造零件孔隙率

高和组织不均匀的问题, Zhu 等^[61] 研究了超声辅助电弧焊接技术, 探讨了超声对 MGH956 合金焊接接头孔隙和性能的影响, 结果表明, 引入超声后接头孔隙急剧减少, 抗拉强度显著提高; 随着超声频率的降低, 气泡尺寸增加, 更利于气泡上浮。Xu 等^[62] 发现增材制造过程中前一沉积层表面形貌对于孔隙率具有较大影响, 并认为表面黏附的金属球包含未熔化的粉末, 外熔池的液滴飞溅所导致的不平整沉积层是孔隙形成的主要原因; 在新层沉积过程中, 粗糙的表面会导致气体滞留, 金属球间隙处的过热气体迅速膨胀使孔隙形成, 而高频超声冲击使沉积层更加平整, 可去除黏附的金属球, 有助于消除孔隙形成点。Chen 等^[63] 使用超声辅助 TIG 焊接技术进行了 2195 铝锂合金薄板的焊接, 研究了焊接速度和超声功率对孔隙率和气孔尺寸的影响, 如图 17 所示, 结果表明, 随着焊接速度降低, 孔隙率降低, 气孔尺寸增大; 随着超声功率的增大, 孔隙率和孔径先减小后增大; 瞬态空化较弱时, 微气泡容易逸散, 孔隙率降低, 而瞬态

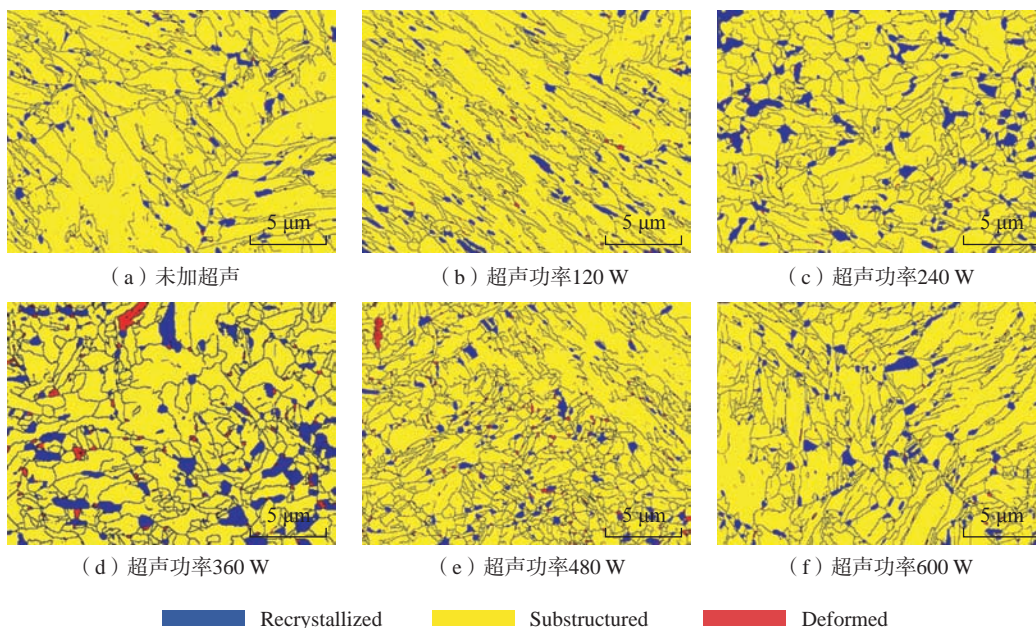


图 16 非接触式超声辅助直接激光沉积复合工艺作用于合金钢的再结晶分数图^[55-56]

Fig.16 Non-contact ultrasonic-assisted direct laser deposition composite process action and recrystallization fractions of alloy steels plotted^[55-56]

空化强度进一步增大,会导致孔隙率和孔径增大。Todaro 等^[64]研究发现,在采用振幅 30 μm+ 超声频率 20 kHz 的超声冲击辅助下,获得近乎完全致密(孔隙率接近 0.01%)的增材制造构件,如图 18 所示。

桶形抛光^[65]、喷丸^[66]、超声喷丸^[67]、超声冲击^[68]等都会对增材制造构件的性能产生正面影响。Lesyk 等^[69]比较了上述 4 种后处理技术对选区激光熔化 Inconel 718 合金零件表面形貌、孔隙率、显微硬度和残余应力的影响(表 1),可以看出经过超声冲击处理后的试样的综合性能更为优秀。

3.3 超声能场对构件残余应力的作用效果

超声在沉积层中的振荡效应与熔池中的声流搅拌效果,可以有效改变金属应力场。在超声的高频作用下,残余应力可转变为有益且较大的残余压应力。通过粉末冶金制造的 Ti-6Al-4V 合金表面的残余应力为 -35 MPa (负号代表残余应力为压应力),经 UIT 后,残余应力增加到 -570 MPa^[70]。激光冲击喷丸、水射流空化喷丸(WjCP)、水射流喷丸(WjSP)和多针超声冲击处理 AISI 304 不锈钢后,可分别获得 -470 MPa、-377 MPa、-519 MPa、-693 MPa 的残余压应力^[71]。这些处理都能产生残余压应力,有利于增强材料防腐性、耐磨性和延长疲劳寿命,其中 UIT 能够产生最大的残余压应力。焊接接头常因不均匀受热使各个区域的显微组织存在较大差异,形成热应力和组织应力,导致焊接接头力学性能较差。采用 UIT 后,在细化组织的同时,还能够将焊接接头的残余拉应力转变为残余压应力,有效提高焊接接头的力学性能^[72]。Zhou 等^[73]采用有限元与试验结合的方式对超声能场如何改变残余应力形式进行了预测,结果如图 19 所示,构件塑性变形区存在一定程度的残余压应力,其

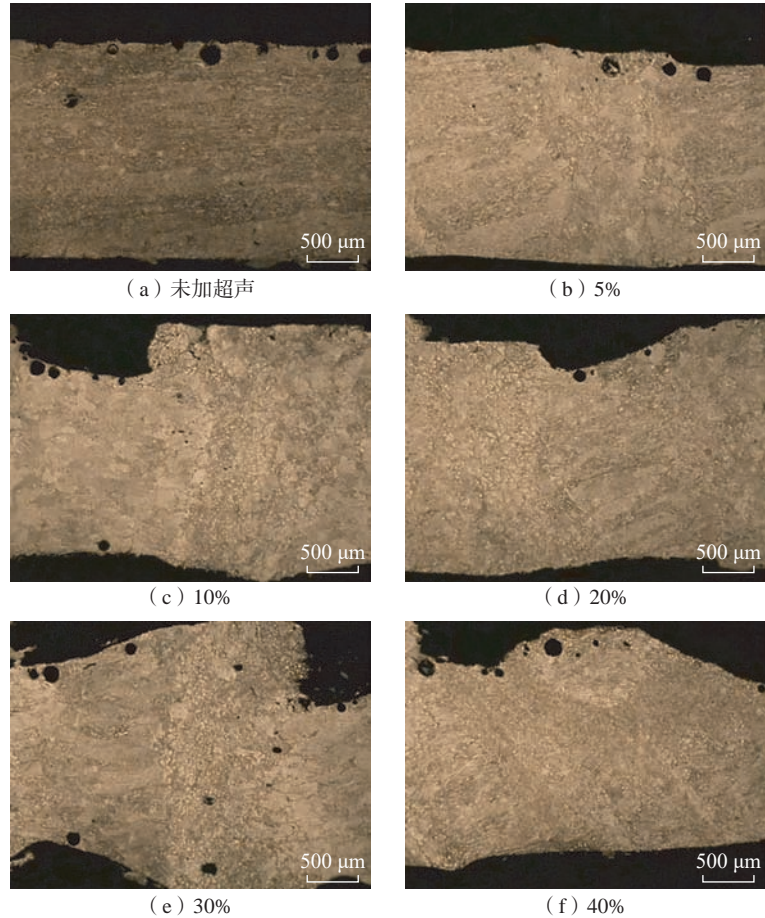


图 17 不同超声波功率下纵向截面的孔隙分布^[63]

Fig.17 Pore distribution in the longitudinal section at different ultrasonic powers^[63]

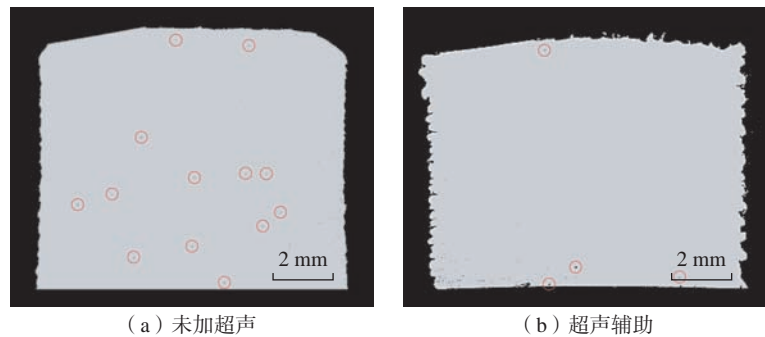


图 18 增材制造的 316L 不锈钢在有无超声辅助下的缺陷对比^[64]

Fig.18 Comparison of defects in additively manufactured 316L stainless steel with and without ultrasonic assistance^[64]

表 1 4 种后处理对 SLM Inconel 718 合金的影响^[69]

Table 1 Impact of four post-processing technologies on SLM Inconel 718^[69]

性能参数	打印件原件	桶形抛光	喷丸	超声喷丸	超声冲击
表面粗糙度 /%	100	79.4	126.2	73.8	42.6
残余孔隙度 /%	100	76.9	59.4	45	16
显微硬度 /%	100	114.2	166.5	123.8	150
残余应力 /MPa	120	-201.4	-510.7	-313.8	-428.7
硬化层 /μm	0	80	180	140	180

中在 2.2 mm 的塑性变形区内, σ_x 和 σ_z 均超过 -150 MPa, 这也证实了超声引发的塑性变形可以将应力状态从拉应力变为压应力, 从而提高材料的疲劳强度。Xing 等^[74]研究了 UIT 对 SLM 制造的铝合金试样残余应力

力的影响, 测量了试样各不同顶面沿厚度方向的残余应力变化, 发现残余拉应力转化为压应力, 最大转换差为 170 MPa; 然而随着深度的增加, 作用效果降低, 有效深度为 1.5~2 mm; 从残余应力变化的角度来看, UIT 对提高 SLM 制造的试样的抗应力腐蚀性具有积极作用。

能也因此受到不同程度的影响。研究表明, 超声冲击作用不仅能够改善沉积层内部的组织结构与应力状态, 同时还可显著提高沉积层的机械性能^[75-76]。Wang 等^[77]研究了超声能场对激光沉积 Inconel 718 合金机械性能的影响, 发现超声处理使沉积层的屈服强度和抗拉强度分别提高了 34% 和 12%, 而塑性始终保持在 17% 左右。Wang 等^[78]对超声冲击强化的 316L 不锈钢的组织 and 机械性能研究发现, 超声冲击处理后试样的屈服强度提高 65.4%。Diao 等^[79]对电弧增材制造 (WAAM) 的 ER321 不锈钢试件的力学性能进行了测试(图 20), 经 UIT, 试件的屈服强度 (YS) 显著提高至 425.5 MPa, 同时总伸长率 (TE) 略有增加; 应力-应变曲线和应变硬化曲线如图 20 (b) 所示,

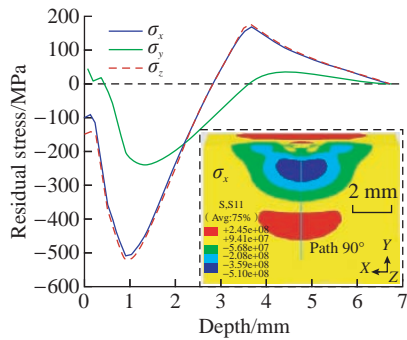


图 19 沉积层在 σ_x 、 σ_y 、 σ_z 3 个方向上的残余应力^[73]

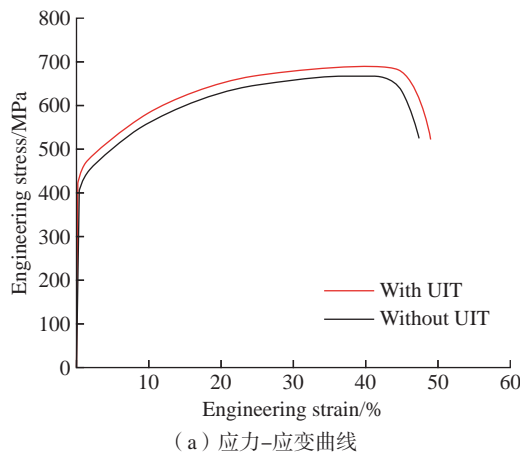
Fig.19 Residual stress of the sedimentary sample in three directions: σ_x , σ_y , σ_z ^[73]

4 超声能场对增材制造构件机械性能的影响

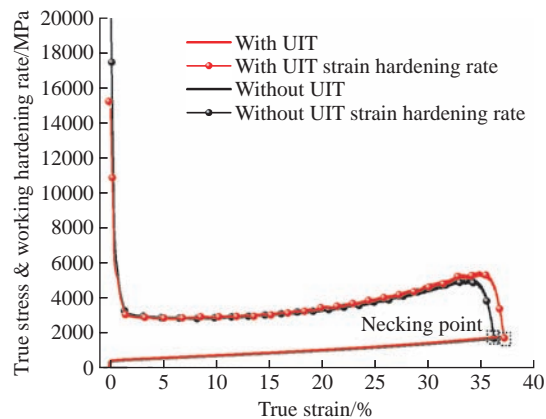
超声能场作用于材料的增材制造过程, 通过对材料的内部组织进行调控, 从而可以大幅提升构件的机械性能。

4.1 力学性能

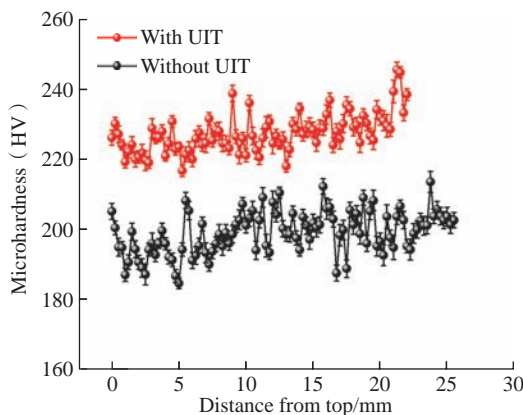
增材制造过程的特殊性使增材制造构件的组织不均匀, 在顶部、沉积层与底部呈现不同形貌, 力学性



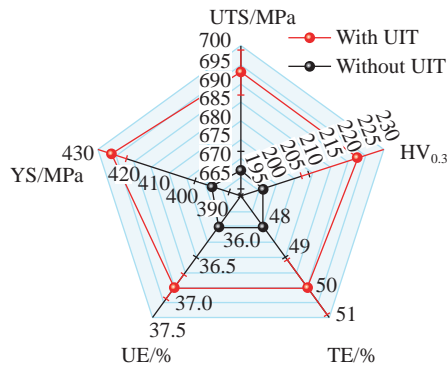
(a) 应力-应变曲线



(b) 真实应力-应变曲线和应变硬化曲线



(c) 显微硬度分布



(d) 代表性性能的雷达图比较

图 20 WAAM 制造的 ER321 不锈钢的力学性能比较^[79]

Fig.20 Comparison of mechanical properties of ER321 stainless steel by WAAM^[79]

两条曲线的交点是缩颈点,有无超声辅助下的试样的伸长率(UE)分别为50%和48%。Wang等^[53]对超声冲击强化的304不锈钢的机械性能研究发现,平均屈服强度从368.9 MPa增加到401.8 MPa,平均极限拉伸强度(UTS)从589.7 MPa增加到622.9 MPa,平均伸长率从40.7%增加到46.9%;其中拉伸性能的改善归因于晶粒细化和位错强化,在引入超声冲击处理后,微观结构为细等轴晶粒,可以有效提高综合力学性能;此外,梯度晶粒结构还可以有效增强晶粒之间的配位变形,改善材料的塑性性能。Wang等^[80]研究了不同超声功率对于马氏体不锈钢延伸率的影响,发现随着超声功率不断增加,增材制造试样的极限抗拉强度并没有发生明显变化,而延伸率却从5.5%提升至8%,强度和伸长率的乘积(PSE)提高了52.9%,这意味着超声处理是提高激光增材制造的1Cr12Ni3MoVN合金韧性的有效途径。

4.2 显微硬度与耐磨性

对高强钢而言,超声能场的压应力使局部区域的位错密度增加,引起组织快速硬化^[81]。与此同时,沉积层表面因塑性变形使粗大柱状晶发生碎化,引起沉积层晶粒细化,并促进其组织均匀化^[82-84]。原始 $Al_xCoCrFeMnNi$ ($x=0, 0.5, 1.0$)样品的显微硬度分别是 $165HV_{0.1}$ ($CoCrFeMnNi$)、 $175HV_{0.1}$ ($Al_{0.5}CoCrFeMnNi$)、 $405HV_{0.1}$ ($Al_{1.0}CoCrFeMnNi$),经过UIT后,材料表面硬化,显微硬度分别是 $308.5HV_{0.1}$ 、 $314HV_{0.1}$ 、 $450.8HV_{0.1}$,且前两者都能形成约 $400\mu m$ 的硬化层,而当 $x=1.0$ 时,仅形成约 $40\mu m$ 的硬化层,可见材料成分对超声冲击处理后的硬度值和硬化层厚度有较大影响。相比于常温条件,在低温条件下UIT所获得的显微硬度值更高。在液氮处理的低温UIT条件下,一方面UIT

能够细化晶粒,产生晶界强化,另外一方面低温下更容易发生孪晶孪生和 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 和 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 马氏体相变,发生相变强化。材料的硬度依赖于微观结构,而应变温度决定微观结构。冲击头对金属表面的冲击载荷越大,硬化层厚度越大,显微硬度值也就更大。超声冲击诱导的纳米组织也有利于沉积层硬度的提高。Li等^[75]对超声冲击辅助增材制造的GH3090高温合金构件进行了性能测试与分析,如图21所示,由测试结果发现显微硬度在熔覆层的顶部呈现与其深度相关的梯度规律,而在核心和底部呈均匀分布,这是由于熔覆层表面布满细小的等轴晶,随着深度增加晶粒逐渐长大,在中部与底部以粗大的柱状晶为主;超声处理后的显微硬度随着超声功率的增大而增加;超声冲击导致沉积层顶部表面产生微小的塑

性变形,从而产生残余压应力,提高了显微硬度;与未处理构件相比,超声功率为150 W、300 W和450 W时,显微硬度分别提高了7%、20%和46%。Ye等^[85]认为超声冲击是一种提高合金显微硬度和硬化层深度的可行方法,但也有研究表明超声冲击产生的塑性变形对微观组织细化的作用有限^[7,15]。Yuan等^[35]以试验与模拟结合的方法研究了超声微锻造对钛合金的作用效果,发现超声能场对熔池的干扰作用是合金组织细化的主要原因,超声能量有效阻断了枝晶的外延生长趋势,细化了钛合金的微观组织,并产生了等轴晶,因此显著提高了钛合金构件的显微硬度。超声外能场辅助增材制造还可以增强材料的耐磨性能, Li等^[86]在低碳钢基体上通过氩弧堆焊沉积耐磨铁基合金涂层,利用超声冲击诱导涂层

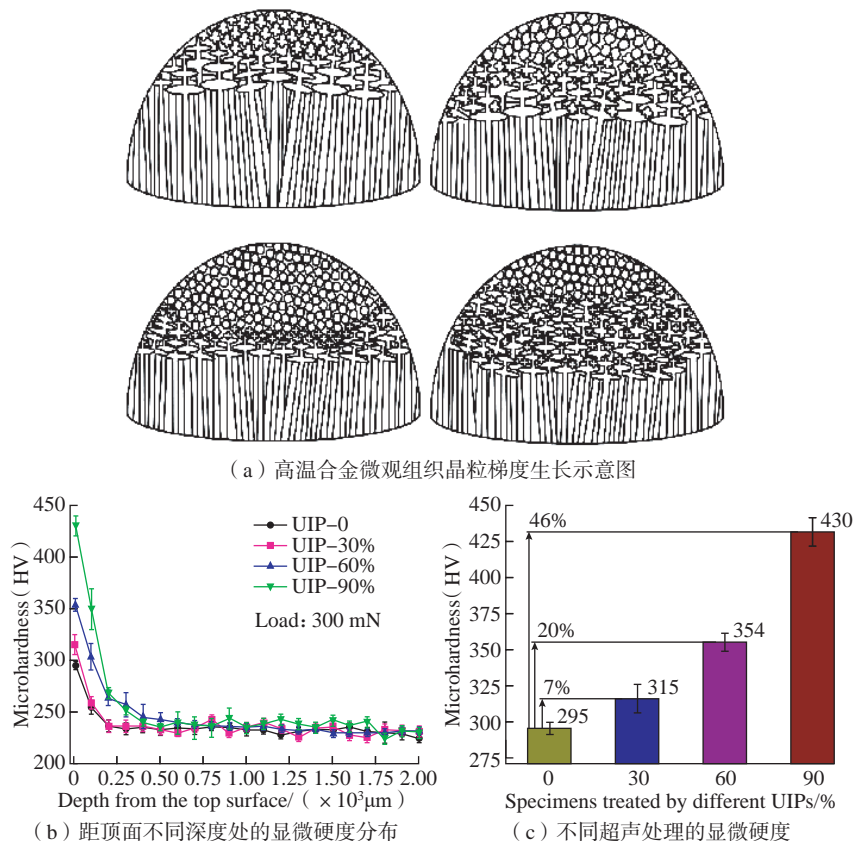


图21 超声冲击辅助增材制造GH3090高温合金构件的微观组织与显微硬度^[75]
 Fig.21 Microstructure and microhardness of GH3090 high-temperature alloy components by UIT assisted additive manufacturing^[75]

纳米化;对有无经过超声处理的涂层进行比较,经超声处理后涂层横截面呈现出明显的梯度微观结构,而且涂层显现出更高的硬度弹性模量比、更低的摩擦系数和磨损损失;纳米晶结构的引入,使磨损机理也从沉积态涂层的黏着磨损转变为UIT处理涂层的研磨型磨损。

5 结论与展望

超声外能场辅助技术在细化增材制造构件组织和晶粒、改变应力状态的同时,可大幅消除缺陷、提升综合力学性能,广泛适用于金属增材制造的在线组织性能调控。然而随着研究的逐渐深入,以下6点问题亟待解决。

(1) 超声冲击装置功率较低是当前主要问题,单个超声冲击装置功率受到了换能器材料种类的限制,难以获得大的超声功率,并且设备的输出功率不稳定。所以,采用新的换能器材料提升超声冲击装置的功率是需要解决的首要问题。

(2) 虽然目前适用于大多数沉积式增材制造方式,但受SLM与SEBM特殊的铺粉方式和成形舱的限制,超声外能场辅助会导致粉床上的粉末振动、形状损坏、精度不高、粉末积聚和损失等问题,迄今还无法应用到选区熔化成形制造中,这也是一个需要解决的重要技术问题。

(3) 目前超声外能场辅助增材制造技术研究涉及的金属类型较少,只对不锈钢、钛合金、铝合金和高熵合金等有初步探索,缺少系统化研究,因此需要建立超声外能场辅助下的多金属体系化研究,揭示不同金属种类、不同增材制造类型与超声外能场技术之间的耦合关系。

(4) 目前对于超声外能场对熔池凝固过程中形核、结晶等行为的研究较多,并形成了经典的“声流”和“空化”理论,但是对超声外能场辅助增材制造沉积层引发的动态回复

与再结晶现象未引起足够重视。

(5) 超声外能场辅助增材制造过程是一个复杂的多物理场耦合作用过程,影响和控制着超声能场作用下宏观尺度熔池传热-流动行为及微观尺度枝晶形核-生长行为。采用数值分析方法模拟如此复杂的过程,面临着宏微观模型关系复杂、宏微观特征时间和空间尺度差异大和大量数据同步求解困难等问题。

(6) 在应用方面,应研发大尺寸金属复杂构件组织增材制造在线调控技术,并在各种增材制造工艺中推广;开发超声能场辅助增材制造技术与装备,不仅能解决增材制造构件的缺陷问题,还可极大程度减少零件生产的损耗、提高零件质量、加快生产效率,促进金属增材制造技术的发展和推广应用。

参考文献

- [1] GAO W, ZHANG Y B, RAMANUJAN D, et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering[J]. *Computer-Aided Design*, 2015, 69: 65-89.
- [2] LIU D, LEE B, BABKIN A, et al. Research progress of arc additive manufacture technology[J]. *Materials*, 2021, 14(6): 1415.
- [3] LIN F, YAN Y N, SUN W. A decomposition-accumulation model for layered manufacturing fabrication[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2001, 7(1): 24-31.
- [4] EDWARDS P, RAMULU M. Fatigue performance evaluation of selective laser melted Ti-6Al-4V[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 598: 327-337.
- [5] 何智, 胡洋, 曲宏韬, 等. 超声冲击电弧增材制造钛合金零件的各向异性研究[J]. *航天制造技术*, 2016(6): 11-16.
- [6] HE Zhi, HU Yang, QU Hongtao, et al. Research on anisotropy of titanium alloy manufactured by ultrasonic impact treatment and wire and arc additive manufacture[J]. *Aerospace Manufacturing Technology*, 2016(6): 11-16.
- [7] 李明祥, 张涛, 于飞, 等. 金属电弧熔丝增材制造及其复合制造技术研究进展[J]. *航空制造技术*, 2019, 62(17): 14-21.
- [8] LI Mingxiang, ZHANG Tao, YU Fei, et al. Research progress of wire and arc additive manufacturing and hybrid manufacturing technology for metal components[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2019, 62(17): 14-21.
- [9] DONOGHUE J, ANTONYSAMY A A, MARTINA F, et al. The effectiveness of combining rolling deformation with wire-arc additive manufacture on β -grain refinement and texture modification in Ti-6Al-4V[J]. *Materials Characterization*, 2016, 114: 103-114.
- [10] DING J, COLEGROVE P, MEHNEN J, et al. Thermo-mechanical analysis of wire and arc additive layer manufacturing process on large multi-layer parts[J]. *Computational Materials Science*, 2011, 50(12): 3315-3322.
- [11] GU J L, DING J L, WILLIAMS S W, et al. The effect of inter-layer cold working and post-deposition heat treatment on porosity in additively manufactured aluminum alloys[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 230: 26-34.
- [12] MARTINA F, ROY M J, SZOST B A, et al. Residual stress of as-deposited and rolled wire+arc additive manufacturing Ti-6Al-4V components[J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(14): 1439-1448.
- [13] BERETTA S, ROMANO S. A comparison of fatigue strength sensitivity to defects for materials manufactured by AM or traditional processes[J]. *International Journal of Fatigue*, 2017, 94: 178-191.
- [14] GONG H J, RAFI K, GU H F, et al. Influence of defects on mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by selective laser melting and electron beam melting[J]. *Materials & Design*, 2015, 86: 545-554.
- [15] HU Y N, WU S C, WITHERS P J, et al. The effect of manufacturing defects on the fatigue life of selective laser melted Ti-6Al-4V structures[J]. *Materials & Design*, 2020, 192: 108708.
- [16] HU Y N, WU S C, WU Z K, et al. A new approach to correlate the defect population with the fatigue life of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2020, 136: 105584.
- [17] MCANDREW A R, ALVAREZ ROSALES M, COLEGROVE P A, et al. Interpass rolling of Ti-6Al-4V wire+arc additively manufactured features for microstructural refinement[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 21: 340-349.

- [16] MARTINA F, COLEGROVE P A, WILLIAMS S W, et al. Microstructure of interpass rolled wire+arc additive manufacturing Ti-6Al-4V components[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(12): 6103-6118.
- [17] ZHAN Y, XU H X, DU W Q, et al. Research on the influence of heat treatment on residual stress of TC4 alloy produced by laser additive manufacturing based on laser ultrasonic technique[J]. *Ultrasonics*, 2021, 115: 106466.
- [18] ZHAO Z Y, LI L, BAI P K, et al. The heat treatment influence on the microstructure and hardness of TC4 titanium alloy manufactured via selective laser melting[J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1318.
- [19] TSAI M T, CHEN Y W, CHAO C Y, et al. Heat-treatment effects on mechanical properties and microstructure evolution of Ti-6Al-4V alloy fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 816: 152615.
- [20] KHORASANI A, GIBSON I, GOLDBERG M, et al. On the role of different annealing heat treatments on mechanical properties and microstructure of selective laser melted and conventional wrought Ti-6Al-4V[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, 23(2): 295-304.
- [21] QIU C L, ADKINS N J E, ATTALLAH M M. Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of HIPed laser-melted Ti-6Al-4V[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 578: 230-239.
- [22] LEUDERS S, THÖNE M, RIEMER A, et al. On the mechanical behaviour of titanium alloy TiAl6V4 manufactured by selective laser melting: Fatigue resistance and crack growth performance[J]. *International Journal of Fatigue*, 2013, 48: 300-307.
- [23] 张海鸥, 王凯, 戴福生, 等. 一种电弧增材制造-旋压复合加工装置及方法: CN113664536B[P]. 2022-08-09.
- ZHANG Haiou, WANG Kai, DAI Fusheng, et al. An arc additive manufacturing spinning composite processing device and method: CN113664536B[P]. 2022-08-09.
- [24] ZHANG H O, WANG X P, WANG G L, et al. Hybrid direct manufacturing method of metallic parts using deposition and micro continuous rolling[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2013, 19: 387-394.
- [25] ELOISE E. Integration of substrate in aluminium wire and arc additive manufacturing[D]. Cranfield: Cranfield University, 2019.
- [26] LIU S Y, SHIN Y C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review[J]. *Materials & Design*, 2019, 164: 107552.
- [27] TUAN N Q, PUGA H, BARBOSA J, et al. Grain refinement of Al-Mg-Sc alloy by ultrasonic treatment[J]. *Metals and Materials International*, 2015, 21(1): 72-78.
- [28] 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.
- [29] CONG W L, NING F D. A fundamental investigation on ultrasonic vibration-assisted laser engineered net shaping of stainless steel[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2017, 121: 61-69.
- [30] 袁丁, 高华兵, 孙小婧, 等. 改善金属增材制造材料组织与力学性能的方法与技术[J]. *航空制造技术*, 2018, 61(10): 40-48.
- YUAN Ding, GAO Huabing, SUN Xiaojing, et al. Methods and techniques for improving microstructure and performance of metal additively manufactured materials[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2018, 61(10): 40-48.
- [31] YANG Y C, JIN X, LIU C M, 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.
- [32] WALKER, MALZ, TRUDEL, et al. Effects of ultrasonic impact treatment on the stress-controlled fatigue performance of additively manufactured DMLS Ti-6Al-4V alloy[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(22): 4787.
- [33] STATNIKOV E S, TRUFYAKOV V I, MIKHEEV P P, et al. Specification for weld toe improvement by ultrasonic impact treatment[J]. *Welding in the World*, 2000, 44(1): 5-7.
- [34] YANG X J, ZHOU J X, LING X. Study on plastic damage of AISI 304 stainless steel induced by ultrasonic impact treatment[J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2012, 36: 477-481.
- [35] YUAN D, SHAO S Q, GUO C H, et al. Grain refining of Ti-6Al-4V alloy fabricated by laser and wire additive manufacturing assisted with ultrasonic vibration[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 73: 105472.
- [36] SIU K W, NGAN A H W, JONES I P. New insight on acoustoplasticity-ultrasonic irradiation enhances subgrain formation during deformation[J]. *International Journal of Plasticity*, 2011, 27(5): 788-800.
- [37] WANG F, ESKIN D, MI J W, et al. A synchrotron X-radiography study of the fragmentation and refinement of primary intermetallic particles in an Al-35 Cu alloy induced by ultrasonic melt processing[J]. *Acta Materialia*, 2017, 141: 142-153.
- [38] ZHANG Y, LIU N, LI Z, et al. Gleeble experiments concerning dendrite remelting and its role in microstructural evolution in spray formed high-alloy metals[J]. *Rare Metals*, 2011, 30(1): 401-404.
- [39] SHU D, SUN B D, MI J W, et al. A high-speed imaging and modeling study of dendrite fragmentation caused by ultrasonic cavitation[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43(10): 3755-3766.
- [40] TAN D Y, MI J W. High speed imaging study of the dynamics of ultrasonic bubbles at a liquid-solid interface[J]. *Materials Science Forum*, 2013, 765: 230-234.
- [41] TAN D Y, LEE T L, KHONG J C, et al. High-speed synchrotron X-ray imaging studies of the ultrasound shockwave and enhanced flow during metal solidification processes[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(7): 2851-2861.
- [42] MI J W, ESKIN D. Foreword: Advances in solidification of metallic alloys under external fields[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(7): 2850.
- [43] BLAHA F, LANGENCKER B. Dehnung von zink-kristallen unter ultraschalleinwirkung[J/OL]. *Naturwissenschaften*, 1955. <https://doi.org/10.1007/BF00623773>.
- [44] SUN L B, GUO C H, HUANG L J, et al. Effect and mechanism of inter-layer ultrasonic impact strengthening on the anisotropy of low carbon steel components fabricated by wire and arc additive manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 848: 143382.
- [45] HU J, SHIMIZU T, YOSHINO T, et al. Evolution of acoustic softening effect on ultrasonic-assisted micro/meso-compression behavior and microstructure[J]. *Ultrasonics*,

2020, 107: 106107.

[46] YANG Q M, ZHOU Y J, ZHANG W, et al. Effect of ultrasonic-assisted casting on hot deformation mechanism and microstructure of 35CrMo steel ingot[J]. *Materials*, 2021, 15(1): 146.

[47] JIANG F C, CHEN Y P, YUAN D, et al. A combined ultrasonic micro-forging device for improving microstructure and mechanical properties of additive manufactured metal parts, and a related additive manufacturing method: OP2010039US[P]. 2021-09-07.

[48] FAN Z, XU H, LI D, et al. Surface nanocrystallization of 35# type carbon steel induced by ultrasonic impact treatment (UIT)[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 27: 1718-1722.

[49] LU K, LU J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375-377: 38-45.

[50] MORDYUK B N, PROKOPENKO G I. Ultrasonic impact treatment—An effective method for nanostructuring the surface layers in metallic materials[M]//ALIOFKHAZRAEI M. *Handbook of Mechanical Nanostructuring*. Hoboken: Wiley, 2015.

[51] LI J W, MOMONO T, FU Y, et al. Effect of ultrasonic stirring on temperature distribution and grain refinement in Al-1.65%Si alloy melt[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(4): 691-697.

[52] ATTARAN M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing[J]. *Business Horizons*, 2017, 60(5): 677-688.

[53] WANG J D, XUE Y, XU D, et al. Effects of layer-by-layer ultrasonic impact treatment on microstructure and mechanical properties of 304 stainless steel manufactured by directed energy deposition[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 68: 103523.

[54] YUAN D, SUN X J, SUN L B, 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.

[55] ZHOU L, CHEN S Y, ZHANG C Y, et al. Microstructure evolution and properties of direct laser deposited 24CrNiMoY alloy steel assisted by non-contact ultrasonic treatment[J].

Materials Science and Engineering: A, 2021, 811: 141088.

[56] ZHOU L, CHEN S Y, MA M Z, et al. The dynamic recrystallization mechanism of ultrasonic power on non-contact ultrasonic-assisted direct laser deposited alloy steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 840: 142971.

[57] XU H B, MEEK T T, HAN Q Y. Effects of ultrasonic field and vacuum on degassing of molten aluminum alloy[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(4-5): 1246-1250.

[58] XU H B, HAN Q Y, MEEK T T. Effects of ultrasonic vibration on degassing of aluminum alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 473(1-2): 96-104.

[59] XU H B, JIAN X G, MEEK T T, et al. Degassing of molten aluminum A356 alloy using ultrasonic vibration[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(29): 3669-3673.

[60] LI J W, MOMONO T, TAYU Y, et al. Application of ultrasonic treating to degassing of metal ingots[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(25): 4152-4154.

[61] ZHU Q, LEI Y C, WANG Y L, et al. Effects of arc-ultrasonic on pores distribution and tensile property in TIG welding joints of MGH956 alloy[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2014, 89(12): 2964-2970.

[62] XU D, WANG J D, WANG Z, et al. Elimination of defects in laser metal deposited TiC_p/Ti6Al4V composite by synchronous ultrasonic impact treatment[J]. *Materials Letters*, 2023, 347: 134635.

[63] CHEN Q H, GE H L, YANG C L, et al. Study on pores in ultrasonic-assisted TIG weld of aluminum alloy[J]. *Metals*, 2017, 7(2): 53.

[64] TODARO C J, EASTON M A, QIU D, et al. Grain refinement of stainless steel in ultrasound-assisted additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101632.

[65] BOSCHETTO A, BOTTINI L. Surface improvement of fused deposition modeling parts by barrel finishing[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2015, 21(6): 686-696.

[66] LESYK D A, DZHEMELINSKYI V V, MARTINEZ S, et al. Surface shot peening post-processing of Inconel 718 alloy parts printed by laser powder bed fusion additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30(9): 6982-6995.

[67] ZALESKI K, SKOCZYLAS A, BRZOZOWSKA M. The effect of the conditions of shot peening the Inconel 718 nickel alloy on the geometrical structure of the surface[J]. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 2017, 11(2): 205-211.

[68] CHAN H L, RUAN H H, CHEN A Y, et al. Optimization of the strain rate to achieve exceptional mechanical properties of 304 stainless steel using high speed ultrasonic surface mechanical attrition treatment[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(15): 5086-5096.

[69] LESYK D A, MARTINEZ S, MORDYUK B N, et al. Post-processing of the Inconel 718 alloy parts fabricated by selective laser melting: Effects of mechanical surface treatments on surface topography, porosity, hardness and residual stress[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 381: 125136.

[70] CHEREPANOV P V, ASHOKKUMAR M, ANDREEVA D V. Ultrasound assisted formation of Al-Ni electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 23: 142-147.

[71] DEKHTYAR A I, MORDYUK B N, SAVVAKIN D G, et al. Enhanced fatigue behavior of powder metallurgy Ti-6Al-4V alloy by applying ultrasonic impact treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 641: 348-359.

[72] LESYK D A, SOYAMA H, MORDYUK B N, et al. Mechanical surface treatments of AISI 304 stainless steel: Effects on surface microrelief, residual stress, and microstructure[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(9): 5307-5322.

[73] ZHOU C P, WANG J D, GUO C H, et al. Numerical study of the ultrasonic impact on additive manufactured parts[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2021, 197: 106334.

[74] XING X D, DUAN X M, JIANG T T, et al. Ultrasonic peening treatment used to improve stress corrosion resistance of AISi10Mg components fabricated using selective laser melting[J]. *Metals*, 2019, 9(1): 103.

[75] LI Q Q, ZHANG Y, CHEN J, et al. Effect of ultrasonic micro-forging treatment on microstructure and mechanical properties of GH3039 superalloy processed by directed energy deposition[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 70: 185-196.

- [76] LI N, SUN J E, ZHANG G A, et al. Effect of ultrasonic impact peening on Ti-6Al-4V laser deposition shaping[J]. *Journal of Laser Applications*, 2017, 29(2): 022505.
- [77] WANG Y C, SHI J. Recrystallization behavior and tensile properties of laser metal deposited Inconel 718 upon in-situ ultrasonic impact peening and heat treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 786: 139434.
- [78] WANG Z D, SUN G F, LU Y, et al. Microstructural characterization and mechanical behavior of ultrasonic impact peened and laser shock peened AISI 316L stainless steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 385: 125403.
- [79] DIAO M X, GUO C H, SUN Q F, et al. Improving mechanical properties of austenitic stainless steel by the grain refinement in wire and arc additive manufacturing assisted with ultrasonic impact treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 857: 144044.
- [80] WANG Z, JIANG F C, GUO C H, et al. Effects of ultrasonic vibration on microstructure and mechanical properties of 1Cr12Ni3MoVN alloy fabricated by directed energy deposition[J]. *Ultrasonics*, 2023, 132: 106989.
- [81] XU L Y, GAO Y L, ZHAO L, et al. Ultrasonic micro-forging post-treatment assisted laser directed energy deposition approach to manufacture high-strength Hastelloy X superalloy[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2022, 299: 117324.
- [82] LIU C, WANG J F, TIAN L H, et al. Properties and formation mechanism of cladding layer on high-strength low-alloy steel subjected to ultrasonic impact treatment with titanium alloy pin[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 418: 127256.
- [83] MALAKI M, DING H T. A review of ultrasonic peening treatment[J]. *Materials & Design*, 2015, 87: 1072-1086.
- [84] KEIST J S, PALMER T A. Development of strength-hardness relationships in additively manufactured titanium alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 693: 214-224.
- [85] YE H, YE K, GUO B G, et al. Effects of combining ultrasonic micro-forging treatment with laser metal wire deposition on microstructural and mechanical properties in Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials Characterization*, 2020, 162: 110187.
- [86] LI L, ZHAO S Y, ZHANG N N, et al. Enhanced wear resistance of iron-based alloy coating induced by ultrasonic impact[J]. *Coatings*, 2019, 9(12): 804.

Application of Ultrasonic Energy Field in Control of Microstructure and Properties in Metal Additive Manufacturing Technology

JIANG Fengchun^{1,2}, HAN Xiaofan¹, GUO Chunhuan¹, CHEN Zubin², DONG Tao², ZHANG Hexin¹,
LI Haixin², YANG Zhenlin², SUN Wenyao²

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;
2. Yantai Graduate School, Harbin Engineering University, Yantai 264000, China)

[ABSTRACT] Various techniques to control microstructures and performances have been developed to address the problems of microstructure defects, residual stress, and anisotropy in metal additive manufacturing components. Based on the recent work performed in associated with additive manufacturing assisted by ultrasonic energy field, this paper analyzes the “liquid-solid” dual effect of ultrasonic impact, and summarizes the influence of ultrasonic impact treatment on the microstructure, surface roughness, microhardness, residual stress, corrosion resistance and other properties of additive metal materials. The results show that ultrasonic energy field ensures that the internal microstructure and grain size are significantly refined, the porosity is reduced, and the corrosion resistance is improved. At the same time, the microhardness of the additive component increases, and the residual tensile stress is transformed into residual compressive stress that is beneficial to the mechanical properties of the parts.

Keywords: Ultrasonic energy field; Additive manufacturing (AM); Ultrasonic impact treatment (UIT); Refining grain; Residual stress; Microhardness

(责编 逸飞)

引文格式: 陈军, 李伟, 郝胜智. 高能束表面改性技术在航空领域的应用[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 32–43.

CHEN Jun, LI Wei, HAO Shengzhi. Applications of high-energy beam surface modification technology in aviation field[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 32–43.

高能束表面改性技术在航空领域的应用

陈军¹, 李伟², 郝胜智¹

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024;

2. 大连理工大学(鞍山)研究院, 鞍山 114051)

[摘要] 高能束表面改性适用于各种金属和合金,能够显著提升材料表面硬度、耐磨、耐蚀等性能指标,是航空部件实现性能提升的有效手段之一。本文总结了6种高能束表面改性技术的基本原理、设备构成和改性应用,其中激光相变硬化通过马氏体相变强化金属材料表面;激光熔覆通过选择不同粉末实现表面修复和表面性能提升,重点在于控制裂纹缺陷;激光冲击强化可有效解决航空发动机部件高周疲劳断裂问题;强流脉冲电子束和强流脉冲离子束一方面需要提高设备的性能和运行稳定性,另一方面要针对航空部件应用开展深入研究;而离子束辅助沉积则可以通过制备固体润滑涂层实现对微动磨损的有效防护。最后,提出对高能束表面改性机理深入研究、发展专业化智能化装备和实现多种束源复合与集成的发展方向。

关键词: 表面改性; 激光相变硬化; 激光熔覆; 激光冲击强化; 强流脉冲电子束; 强流脉冲离子束; 离子束辅助沉积

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.032



陈军

副教授, 博士, 研究方向为强流脉冲电子束表面改性、材料无损检测与评价、高温部件损伤评价及寿命预测等。

高能束表面改性技术是利用高能量密度束流(激光束、电子束和离子束)作为改性源,辐照材料或工件

表面,改变其组织结构或化学成分,进而实现材料或工件表面性能的提升和使用寿命的增加。传统表面改性技术(喷砂、渗碳、渗氮、表面涂层等)虽然工艺成熟、应用广泛,但各自存在缺点,如喷砂有严重的噪声和环境污染,渗碳、渗氮处理工期长,表面涂层与基体的结合强度低,阳极氧化适用范围有限,无法满足节能环保及日益增长的材料表面性能要求。而高能束表面改性技术具有非接触、无污染、材料适用性广、便于精确控制等优点,能显著提升材料表面硬度、耐磨、耐蚀、抗氧化等性能指标,是航空领域实现材料性能提升的有效手段之一^[1]。

1 激光表面改性技术

高能量密度激光照射在材料表面,逆向韧致辐射被材料表层吸收转变为热能,材料表面温度快速升高,

发生相变、熔化甚至气化,随后热量向材料深处快速传导,表面温度又快速降低,经此“骤热极冷”过程,实现材料表面的强化处理。激光表面改性在工艺上主要包括激光相变硬化、激光熔覆和激光冲击强化等方式,另外还有激光退火、激光合金化、激光熔凝等。

1.1 激光相变硬化

激光相变硬化(Laser transformation hardening, LTH)又称激光淬火,是通过激光扫描使材料表面温度达到相变温度以上、熔点以下,再以高于临界冷却速率冷却,从而实现自淬火的一种方式^[2],其原理如图1所示。

LTH是最早获得应用的激光表面改性技术,得益于高功率密度激光器的发展,在表面硬化加工领域现已争得一席之地。LTH最先广泛使用的是Nd:YAG激光器,后来半导体激光器和光纤激光器因结构紧凑、性

能稳定、电光转换效率高、价格较低等优势更受青睐^[3]。LTH具有变形小、表面硬度高的特点,技术已较为成熟,适用于铸铁、碳钢、低合金高强度钢、工具钢、模具钢、高合金钢等,尤其适合钢制高精度零件及局部区域的处理。LTH装备已有批量成品出售,以半导体激光器为束源的设备结构如图2所示^[4]。

国内外学者对LTH开展了广泛的试验研究和应用尝试。刘江龙等^[5]使用CO₂激光器对GCr15钢进行LTH处理,SEM、TEM、XRD等的分析结果表明,GCr15钢中马氏体的质量分数为0.90%,比正常淬火高0.40%,说明LTH改性的主要机制为马氏体相变;Carrera-Espinoza等^[6]对1538MV钢进行LTH处理,结果表明材料中的铁素体与珠光体转变为马氏体,且相比于常规淬火,马氏体分布更加均匀;Rana等^[7]对不同碳含量的碳素钢进行LTH处理,结果显示30钢表层组织为板条马氏体,45钢表层的马氏体组织更加细密。虽然学界对LTH改性技术的应用进行了广泛研究,但对于LTH机

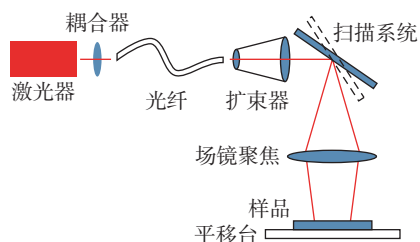


图1 LTH原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of LTH principle

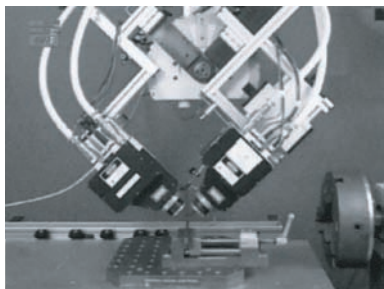


图2 半导体束源LTH设备^[4]

Fig.2 LTH device with semiconductor laser^[4]

理的理解尚未完全达成一致。

美国通用汽车公司是首个将LTH用于工业生产的企业,于20世纪70年代就建立了汽车换向器壳体内壁、柴油机缸套等部件的LTH处理生产线,取得了良好效果。国外应用高功率激光器对潜艇、飞机等的重载大齿轮进行LTH处理,解决了常规热处理引发的大变形、高噪声等问题^[8]。我国LTH技术起步于20世纪80年代,先是在汽车发动机缸体、缸套等方面开展应用研究,后逐渐拓展到航空航天、冶金等领域,通过对轴体、套筒、齿轮、叶片、模具部件的改性使其获得了良好的强化效果^[9]。

1.2 激光熔覆

激光熔覆(Laser cladding, LC)是使用激光作为热源,加热、熔化合金粉末或复合粉末,使之与基体材料形成一层冶金结合的表面涂层,从而显著改善基体表面特性的强化方式。根据粉末添加方式的不同,LC分为预置涂层法和同步送料法^[10-11],其原理如图3所示。

LC工艺主要包括熔覆粉末的制备、熔覆对象的适用性验证和熔覆缺陷控制3个方面。熔覆粉末主要包括自熔性合金粉末和复合粉末两大类,其中自熔性合金粉末又可分为镍基、钴基、铁基3个系列。经验证,LC广泛适用于各种金属材料及其工件,既可针对表面磨损、腐蚀、划伤、缺损等进行修复,又可提高其表面耐

磨、耐蚀、抗氧化等使役性能^[12]。LC具有结合强度高、粉末选择范围广等特点,既解决了电弧焊、氩弧焊等传统热加工方式无法避免的变形、疲劳损伤问题,又化解了电镀、喷涂等传统冷加工方式涂覆层与基体结合强度低的矛盾^[13]。熔覆缺陷的控制是LC技术的难点,随着熔覆层厚度的增加,表面缺陷逐渐增多,而最为棘手的裂纹缺陷限制了LC向工业应用转化的速度。裂纹主要出现在表面与界面搭接处,由残余应力(包括热应力、组织应力和约束应力)引发,控制涂层的裂纹缺陷可采用多种策略,包括合理选择涂层材料、优化工艺参数、采取预热和后热处理、应用辅助场、使用数值模拟预测裂纹产生及扩展等^[14]。

LC制备高硬耐磨涂层涵盖材料设计、工艺优化、统计计算、仿真模拟、辅助技术研究等多个方面,其中工艺优化涉及激光功率、扫描速度、送粉速率、载粉气流量、搭接率、熔覆路径、熔覆层数等多项参数。Guo等^[15]在激光能量密度72 J/mm²时制备多层24CrNiMoY涂层,发现其润湿性良好,未出现裂纹和未熔区等缺陷,而且选择合适的能量密度可有效减少夹杂物的析出,降低涂层的热应力。许妮君等^[16]使用LC制备DL2501和DL155梯度涂层,表面硬度达到763HV,分析结果表明涂层硬度随扫描速度的增加而下降,是因

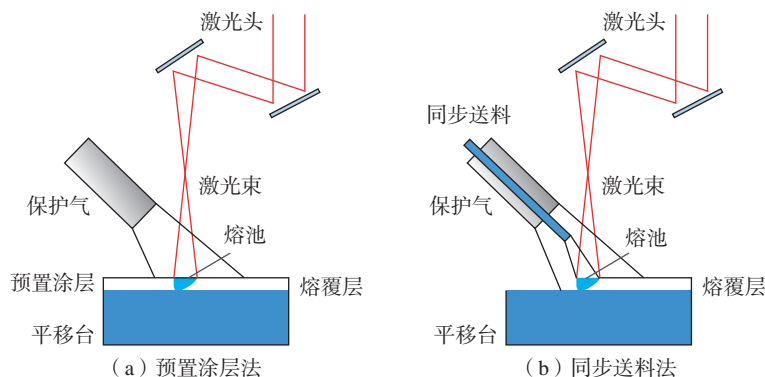


图3 LC原理示意图

Fig.3 Schematic diagram of LC principle

输入能量不足、强化相形成量少而导致。龚玉玲等^[17]使用 LC 在 TC4 表面制备 Ni60A 涂层,发现搭接率过高易导致涂层中强化相稀释、涂层硬度降低,而搭接率过低不利于热量的积累和强化相的析出。

LC 技术在航空领域应用研究的重点是航空发动机的修复和航空材料的强化机制。整体叶盘是航空发动机提高性能、简化结构、降低重量、提高耐久性的重要部件,在其使用过程中若遇到外物打伤或振动导致转子叶片出现裂纹,会使叶盘整体报废。美国 H&R 公司、Optomec 公司使用 LC 技术相继完成了 GE-T700 整体叶盘的修复,并通过了疲劳性能试验;德国弗劳恩霍夫协会对 Ti6246 整体叶盘修复开展研究,使用合金粉末按照修复路径程序进行多层激光沉积,从而完成叶片几何尺寸的恢复;美国通用电气公司申请了 LC 修复整体叶盘的专利,并致力于推动该项技术的工程应用^[18]。

LC 在我国航空修理领域的应用始于 20 世纪 90 年代,首先用于航空发动机的修理^[19],主要解决发动机涡轮转子叶片叶尖磨短的接长、叶身损伤的修复和发动机风扇机匣静子叶片的修复^[20-22],而后针对铝合金、钛合金、镁合金等金属材料制造的飞机构件,如摇臂、支架、起落架活塞杆的法兰盘等承力构件的裂纹、腐蚀等进行 LC 修复^[23],如图 4 所示。

从 21 世纪初,北京航空航天大学大型金属构件增材制造技术国家工程中心王华明院士团队就对航空材料表面 LC 强化开展了大量研究,分析了颗粒增强涂层、金属间化合物复合涂层、陶瓷基复合涂层等对航空零部件表面性能的影响,相关研究成果大幅提高了材料表面的耐磨、耐蚀、抗氧化和阻燃等性能^[24-27]。

1.3 激光冲击强化

激光冲击强化(Laser shock peening, LSP)技术是指利用高功率

密度(1 GW/cm² 以上)的短脉冲(ns 级)激光穿过透明约束层作用于金属表面的吸收层(厚度约 0.1 mm),吸收层迅速受热气化,产生的蒸气急剧吸收后续激光能量并形成高压等离子体(1 GPa 以上)^[28],如图 5 所示;等离子体迅速膨胀、爆炸,产生强烈的冲击波^[29],作用于金属表面并向其内部传播。当冲击波的峰值压力超过金属动态屈服强度时,金属表面发生塑性变形,形成孪晶和细小的位错亚结构,同时在金属的表层形成较大的残余压应力,从而大幅提高表面强度、硬度和抗疲劳性能^[30]。

LSP 技术由美国俄亥俄州巴特勒-哥伦布斯实验室在 1972 年发明^[31],后经 GEAE、LSPT 等多家公司发展而逐渐走向成熟。1992—1994 年美国 GEAE 公司对航空发动机叶片进行

了 LSP 系列试验,2000 年 GEAE 公司采用脉冲能量 5 J 的 Nd:YAG 激光器进行 LSP 处理,使 LSP 走向了工业化。2002 年 LLNL 公司在板条结构的基础上,开发出了结构更为紧凑的激光器,并采用机器人夹持待处理叶片,极大提高了 LSP 的处理效率和准确性^[32]。20 世纪 90 年代中期到 21 世纪初,美国企业成功将 LSP 应用于 F101、F110、F119 等发动机风扇、压气机、整体叶盘的叶片的改性与修复,将叶片前缘损伤容限提高了 15 倍以上^[33]。2008 年 MIC 公司建立了 LSP 生产线,主要用于罗罗公司 Trent500、800、1000 型发动机风扇、压气机叶片的强化处理^[34]。LSPT 公司开发的快速涂覆系统极大提高了 LSP 处理的效率,将叶盘整体处理时间从 40~44 h 缩短到 8 h 以下,运行

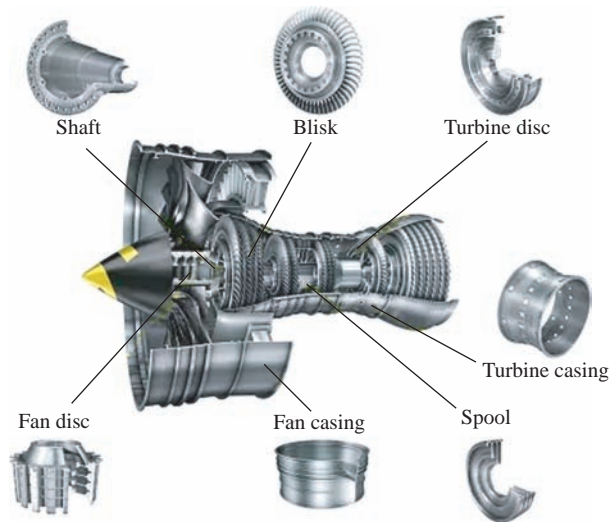


图 4 LC 技术可用于修理的航空发动机结构
Fig.4 Applications of LC in aero-engine components

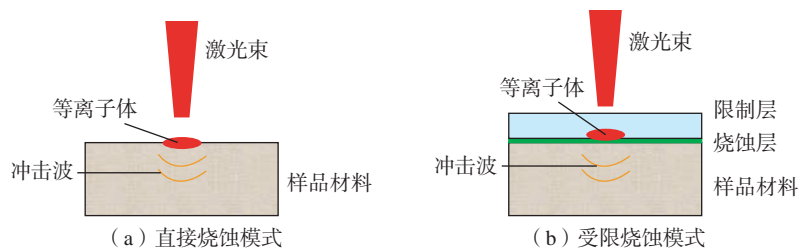


图 5 激光致等离子体的形成
Fig.5 Formation of laser induced plasma

成本降低了 50%~75%^[35-36],所开发的 Procudo200 型 LSP 系统如图 6 所示^[37],快速涂覆系统如图 7 所示^[37]。

在国内,空军工程大学、中国航空制造技术研究院、中国科学院沈阳自动化所先后完成整体叶盘 LSP 设备的试制,填补了我国工业应用激光冲击强化设备的空白。经 LSP 处理后,叶片的疲劳强度提升 20%,寿命提高 4~6 倍^[38-39]。

LSP 具有高能、高压、超快、高应变、非接触等特点,在诸多重大装备部件上实现了工程应用,其中航空发动机部件高周疲劳断裂问题的有效处理是推动该项技术快速发展的关键。航空发动机风扇叶片因高周疲劳和外来物吸入打伤会发生损坏,严重威胁飞行安全,通过 LSP 技术进行表面处理,可提高航空发动机叶片性能,延长其使用寿命。第二代和第三代航空发动机涡轮叶片材料是多晶系(变形、铸造)和定向凝固镍基高温合金,第四代涡轮叶片材料则以



图 6 LSPT 公司开发的 Procudo200 型 LSP 系统^[37]

Fig.6 Procudo200 LSP system developed by LSPT^[37]



图 7 LSPT 公司开发的快速涂覆系统^[37]

Fig.7 Rapid coater system developed by LSPT^[37]

单晶高温合金为主。周留成等^[40-41]对镍基高温合金涡轮叶片经 LSP 处理后的抗疲劳性能进行了测试,结果表明 530 ℃下涡轮叶片高低周复合疲劳的安全寿命在振幅 1.5 mm 时提高了 1.63 倍,在振幅 1.7 mm 时提高了 1.32 倍。Lu 等^[42-44]研究了 LSP 对单晶高温合金微观组织和基本力学性能的影响,观察到在合金表面形成了厚度约 0.3~0.6 mm 的表面硬化层(图 8),不仅显著提升了材料表面的纳米硬度,还限制了表层材料的滑移,使其具有更高的拉伸塑性。

目前对航空发动机部件 LSP 工艺关注的共性问题是在激光诱导冲击波作用下的残余应力分布规律、组织结构特征和演化机制、抗疲劳强化机理,以及合金钢、钛合金、镍基高温合金等典型材料在不同冲击强化工艺参数下的力学性能表现^[45]。

2 电子束表面改性技术

电子束分为连续型与脉冲型两

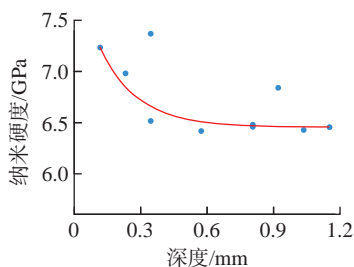


图 8 LSP 处理后材料表面形成硬化层^[42]

Fig.8 Material surface forms a hardened layer after LSP treatment^[42]

种,其中连续型电子束主要用于打孔、焊接和切割,脉冲型电子束主要用于金属材料的表面改性。脉冲型电子束又细分为低能量密度长脉冲电子束和高能量密度窄脉冲电子束,其中低能量密度长脉冲电子束改性效果不显著,实际应用中更多使用高能量密度窄脉冲电子束,即强流脉冲电子束(HCPEB)。

HCPEB 通过使用等离子体填充系统来提高电子束的持续时间和改善束流密度的均匀性,其基本原理如图 9 所示。供电系统输出的加速电压首先加载在电子枪阴极,电场被限制在靠近阴极的狭窄空间,引起电子爆发性激发,形成密集的阴极等离子体,与阳极等离子体构成双层夹板结构(称作“阴阳等离子体鞘层”),阴极加速电压再转加在鞘层两侧,就产生了强流脉冲电子束^[46]。当电子枪和电子束漂移空间充满阳极等离子体时,阴极电场强度和电子束导流系数都会得到较大程度的提高。

中国、俄罗斯、英国、韩国、乌克兰等都开展了 HCPEB 方面的研究工作,主要包括两个方面:一是 HCPEB 装备的开发;二是 HCPEB 辐照改性的机理和效果研究。俄罗斯是以 HCPEB 装置的研发和性能优化为主,英国、韩国、乌克兰则以 HCPEB 对各种材料表面组织和性能的影响为主^[47-51]。国内,大连理工大

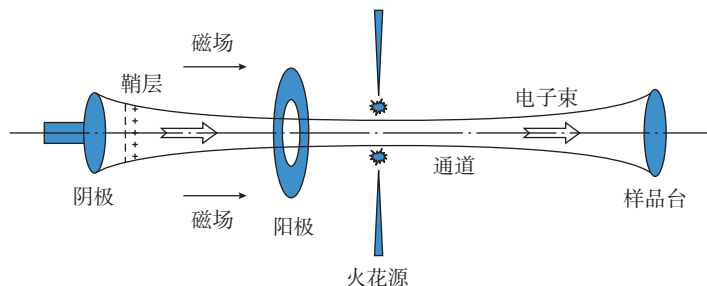


图 9 HCPEB 原理示意图

Fig.9 Schematic diagram of HCPEB principle

学郝胜智教授团队在俄制 HCPEB 装置的基础上,自主开发研制了 HOPE 系列 HCPEB 装备,如图 10 所示,填补了国内在这一领域的空白,具有完整的知识产权体系^[52-54];大连理工大学团队^[55-58]、江苏大学团队^[59-60]、东北大学团队^[61-63]、重庆理工大学团队^[64]、大连理工大学(鞍山)研究院团队^[65-66]等以 HOPE 系列 HCPEB 装置为基础,针对不同金属材质在电子束作用下硬度、耐磨性、耐蚀性等的强化机制进行深入研究,取得了一批研究成果。

HCPEB 表面改性工艺与激光表面改性机制相近、工艺相似,按作用效果也可分为表面淬火、表面合金化、表面熔覆、表面非晶化、表面冲击强化、表面薄层退火等。但相比激光表面改性,HCPEB 改性技术具有 3 个突出特点:一是能量转换率高(约 90%),改性区域精准;二是能量主要在材料的次表层吸收,部件变形小,改性效果更好;三是真空气氛下改性表面质量高、二次污染小。目前 HCPEB 针对航空部件的改性应用还较少,主要研究方向是分析 HCPEB 辐照各种金属及合金所产生的改性效果。

俄罗斯 TOMSK 强电流研究所的 Markov 等^[67]率先开展脉冲电子束系统电物理特性的原理研究、技术改造及 HCPEB 与各种材料相互作用的特性研究;SKF 工业公司与美国空军空气动力航空实验室合作,采

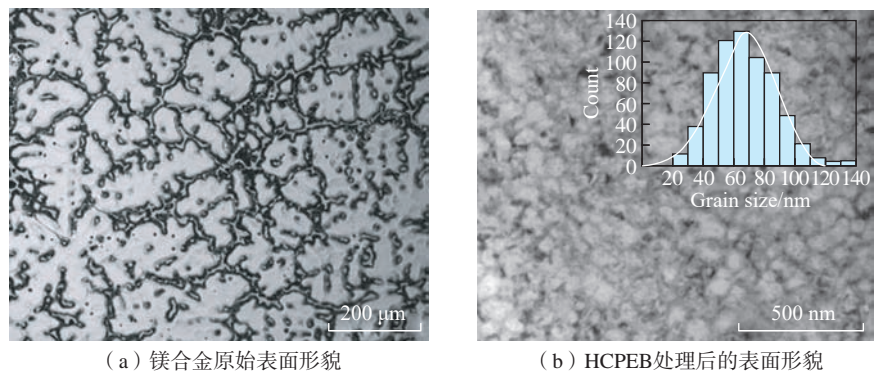


图 10 HOPE-I 型 HCPEB 装备
Fig.10 HOPE-I HCPEB system

用电子束表面淬火处理飞机发动机主轴轴承套圈,结果表明处理后的轴承滚动接触表面硬化层深度达到 0.76 mm,可有效抑制轴承套圈轴向疲劳裂纹的产生与扩展^[68]。李旻才^[55]使用 HCPEB 辐照 AZ91 镁合金,通过选择性蒸发提升表面 Al 元素含量,发现镁合金表层晶粒显著细化, α -Mg 树枝晶转变为 $Mg_{3.1}Al_{0.9}$ 亚稳相,大块 $Mg_{17}Al_{12}$ 颗粒转变为细小的网状物,形成非平衡表面复合纳米结构,表面磨损速率降至改性前的 47% 以上,耐腐蚀性能提高 1 个数量级,如图 11 所示。

彭文海^[57]使用 HCPEB 辐照 WC-10%Co 硬质合金,发现硬质合

金表面生成厚度约为 1 μm 的致密改性层,微米尺寸的碳化钨晶粒转变为大量纳米尺寸的细小晶粒,其间还弥散分布着球状纳米石墨颗粒,HCPEB 处理后硬质合金的表面硬度提高 60% 以上,耐磨性提高了 3 倍以上。陈军等^[66]使用 HCPEB 辐照 M2 高速钢,发现高速钢表层发生重熔,重熔层组织细化致密,碳化物类型改变,碳化物颗粒尺寸减小,残余奥氏体数量增加,如图 12 所示;经 15 个 HCPEB 脉冲处理后,表面硬度提高 53.5%,磨损体积减小 16.5%,红硬性提高 19.2%,如图 13 所示。高波等^[61]使用 HCPEB 处理纯钛,发现处理后材料的 X 射线衍射峰出现



(a) 镁合金原始表面形貌

(b) HCPEB 处理后的表面形貌

图 11 镁合金经 HCPEB 处理后表层晶粒显著细化^[55]

Fig.11 Crystalline grains in the magnesium alloy surface become distinctly finer after HCPEB treatment^[55]

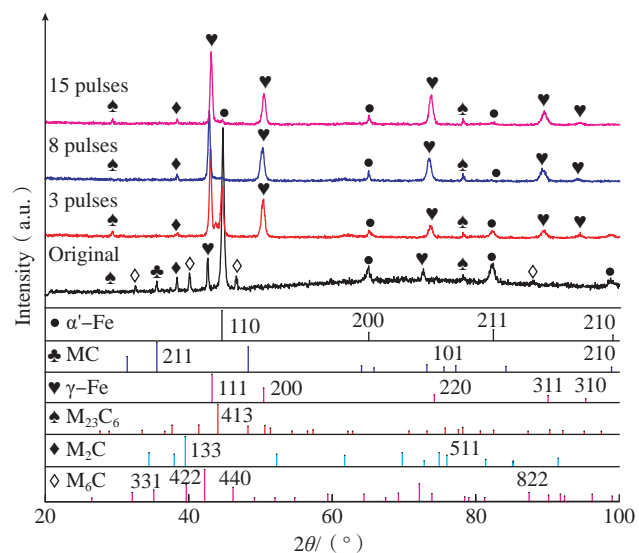


图 12 不同脉冲次数 HCPEB 处理前后 M2 高速钢 XRD 图谱^[66]

Fig.12 XRD patterns of M2 HSS irradiated with different HCPEB pulses^[66]

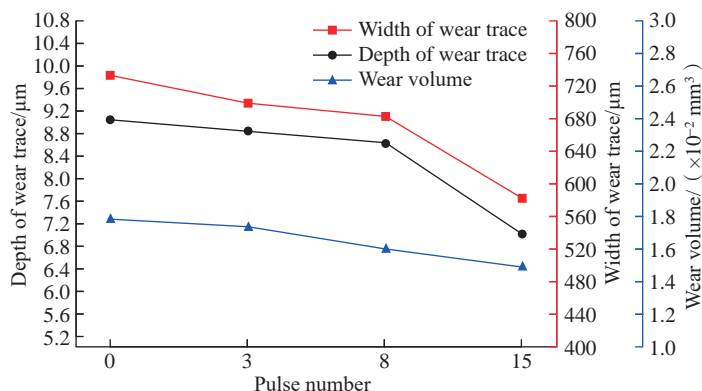


图 13 不同脉冲次数 HCPEB 处理前后 M2 高速钢表面耐磨性能变化^[66]

Fig.13 Wear resistance of M2 HSS irradiated with different HCPEB pulses^[66]

宽化和向高角度偏移的现象,说明材料表面晶粒细化,表面应力降低,晶格常数减小,同时由于电子束的净化作用,降低了表面杂质和结构缺陷,使自腐蚀电流密度降低为处理前的25%以下。蔡杰等^[59]使用 HCPEB 辐照 NiCoCrAlYSiHf 涂层,发现原始涂层的制备缺陷消失,涂层表面变得平整致密(图 14),形成了丰富的变形结构和均匀的活性元素析出相(图 15),改性后的涂层热生长氧化物稳定性更高,还具有更高的抗热循环性能。关庆丰等^[69]利用 HCPEB 对 TC4 钛合金表面进行 Cr 合金化处理,发现表层不仅形成了数微米的 Cr 合金层,同时还发生了马氏体相变,形成大量板条马氏体组织,表面显微硬度与耐蚀性能均得到显著提高(图 16)。

3 离子束表面改性技术

离子束表面改性是指在真空环境中利用离子束改变材料表面的形态、化学成分、组织结构和改善应力状况,赋予材料表面特定性能,使其表面与心部获得最优的性能组合,从而有效提高产品质量和使用寿命^[70]。离子束表面改性主要包括强流脉冲离子束技术和离子束辅助沉积技术。

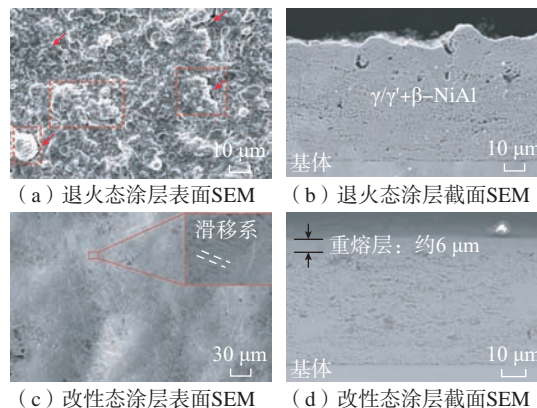


图 14 HCPEB 处理后 NiCoCrAlYSiHf 涂层表面变得平整致密,形成重熔层^[59]

Fig.14 NiCoCrAlYSiHf coatings become flat, compact, and form a remelted layer after HCPEB treatment^[59]

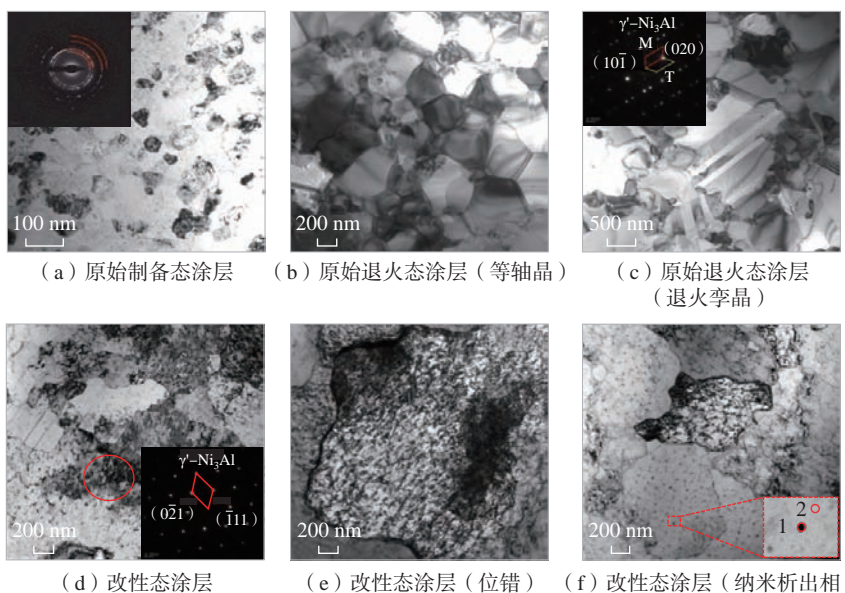


图 15 HCPEB 处理后 NiCoCrAlYSiHf 涂层形成丰富的变形结构和纳米析出相^[59]

Fig.15 NiCoCrAlYSiHf coatings form various structural deformations and nano-sized precipitated phases after HCPEB treatment^[59]

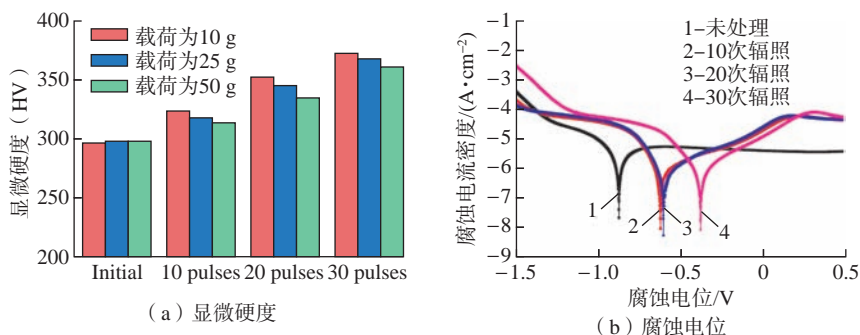


图 16 HCPEB 处理后 TC4 钛合金表面显微硬度提高、腐蚀电位提高^[69]

Fig.16 Surface microhardness and corrosion resistance of TC4 titanium alloy are obviously improved after HCPEB treatment^[69]

3.1 强流脉冲离子束技术

20世纪70年代中期,在惯性约束核聚变和高能物理研究的基础上发展出了强流脉冲离子束(High current pulsed ion beam, HCPIB)技术,高能密度离子束辐照使材料表面快速升温,发生熔化、气化,随后又快速降温,同时烧蚀等离子体蒸气膨胀产生冲击波,热力共同作用下材料表面形貌、组织结构和化学成分变化,进而使表面性能发生改变^[71]。HCPIB装备主要由高压直流电源、初级能源Max发生器、脉冲形成线、真空离子二极管等构成,基本原理如图17所示,利用高压直流电源给初级能源系统充电,当达到设定充电电压时,触发器控制点火,使电容器串联向脉冲形成线放电,脉冲形成线将初级能源输出的微秒级高压脉冲转化为纳秒级高压脉冲,传输到真空离子二极管,加速和引出离子束^[72]。

中国、美国、俄罗斯、日本、德国在HCPIB技术领域的研究走在世界前列,但目前HCPIB针对航空部件的改性应用还较少,研究工作更多地集中在金属材料表面强化方面。王旭^[73]使用HCPIB辐照316L不锈钢,发现随辐照强度的增大和辐照次数的增加,不锈钢表面均呈现光滑化趋势,材料表面形成非晶和纳米晶结构,近表层产生大量位错、孪晶等亚结构,显微硬度提高;在表面光滑化、非晶化、晶粒细化、杂质选择性烧蚀等作用下,不锈钢表面摩擦系数降低(图18),磨损量减少,耐电化学腐蚀性能显著提高。李朋^[74]使用HCPIB辐照AZ31镁合金,发现镁合金表面形成了以局部烧蚀坑和熔融扰动为主要特征的烧蚀形貌,随着离子束流密度和辐照次数的增加,熔化层和热影响区的显微组织发生明显细化;经HCPIB辐照,镁合金表面发生快速熔化和凝固,表面化学成分趋于均匀化,第二相 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 分布均

匀,5次辐照试样具有优异的抗蚀性能,腐蚀电位和孔蚀击穿电位分别提高约560 mV和630 mV,10次辐照试样具有优异的耐磨减磨性能,载荷0.5 N时摩擦系数降低了13.3%,如图19所示。颜莎等^[75]发现45号钢和纯铝使用HCPIB辐照后,束流密度足够的情况下能在约160 μm 的深度范围内提高材料表面的显微硬度,如图20所示,并使用应力波的形成和传播对显微硬度双峰现象进行了解释。

HCPIB的改性机理、技术特点与强流脉冲电子束相似,适用范围广泛,金属(钛合金、镁合金、硬质合金、高温合金、不锈钢、高速钢和轴承钢等)、涂层(热障涂层、复合氮化物涂层和陶瓷涂层等)均可得到有效处理^[76]。

3.2 离子束辅助沉积技术

离子束辅助沉积(Ion beam assisted deposition, IBAD)是在工件表面先镀一层纳米薄膜,然后使用高

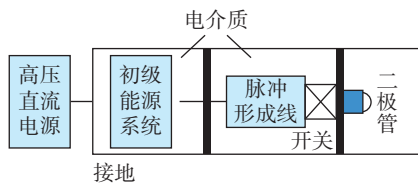


图17 HCPIB原理示意图

Fig.17 Schematic diagram of HCPIB principle

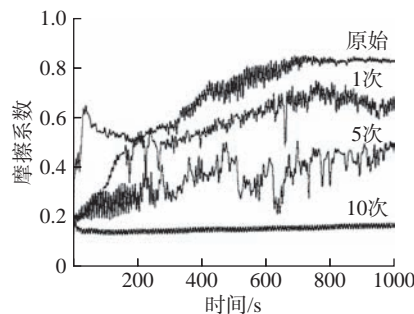
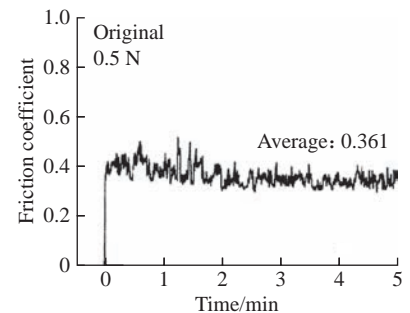


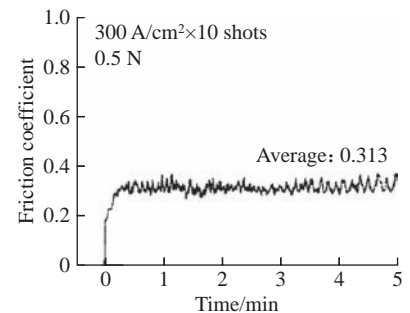
图18 不同脉冲次数HCPIB处理后316L不锈钢的摩擦系数变化^[73]

Fig.18 Changes in friction coefficient of 316L stainless steel treated with different HCPIB pulses^[73]

能离子脉冲对薄膜进行冲击,一方面加速薄膜沉积速率,另一方面改善薄膜与基体之间的结合效果^[77]。IBAD是蒸发镀膜与离子注入两种工艺的有机结合,蒸发镀膜设备简单,适用材料广泛,但镀出的膜结构松弛、性能不稳定;离子束辅助沉积使注入离子与蒸发原子发生动态混合,形成新的合金和化合物,膜层变得致密均匀,膜基结合力、稳定性和力学



(a) 辐照前



(b) 辐照后

图19 HCPIB辐照前后AZ31镁合金摩擦系数的变化^[74]

Fig.19 Changes in friction coefficient of AZ31 magnesium alloy before and after HCPIB irradiation^[74]

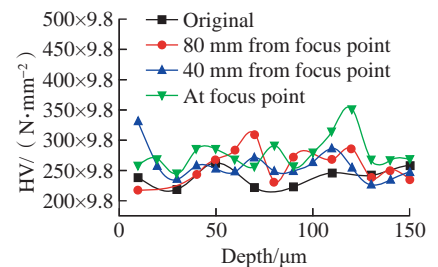


图20 HPCIB处理后45#钢显微硬度的深度分布^[75]

Fig.20 Microhardness of 45# steel at different depths after HCPIB treatment^[75]

性能均得到显著提高。IBAD 装备是在蒸发镀膜装备的基础上附加离子源得到的^[78],基本原理如图 21 所示。

IBAD 将离子注入与薄膜沉积相结合,可在高真空下成膜,得到的薄膜杂质少、纯度高,还可对成膜条件独立控制,具有较高的重复性。杨鹏云等^[79]使用 IBAD 在 Si 片上沉积 Ta/Zr 薄膜,发现薄膜的沉积速率随辅源能量的增加而减小,而表面粗糙度随辅源能量的增加先减小后增加。陈丹丹^[80]使用 IBAD 制备 Ag-Ti-Cu/MoS₂ 复合薄膜,发现掺杂金属元素与 MoS₂ 的润湿性越好,越容易实现层状生长; Cu、Ag 属于韧性相,掺杂使薄膜增韧效果显著, Ti 属于硬质相,掺杂使增硬效果显著。李绵^[81]采用常规技术制备激光薄膜,发现薄膜折射率、激光损伤阈值在高真空条件下普遍较低,使用 IBAD 高能离子轰击后,薄膜表面粗糙度明显降低,最低为 1.12 nm,损伤阈值提高 15.44%。

航空航天领域关键零部件多发微动磨损,其主要防护措施是制备固体润滑涂层,包括 MoS₂ 薄膜涂层、WS₂ 薄膜涂层和类金刚石碳膜涂层等,在这方面 IBAD 因具有不改变固有尺寸、可制备多种涂层、工艺灵活

的特点而成为主体技术^[76]。

4 高能束表面改性技术对比

高能束表面改性技术适用于各种金属与合金,既能有效修复表面损伤,又能显著提升表面性能,其中 LTH、LC、LSP、IBAD 在航空制造、航空修理领域已占有一席之地, HCPEB、HCPIB 虽对航空部件的改性应用较少,但对金属材料的改性研究已相当广泛而深入,这 6 种高能束表面改性技术的综合比较如表 1 所示。

5 结论

本文对 6 种高能束表面改性技术(LTH、LC、LSP、HCPEB、HCPIB、IBAD)的基本原理、设备构成和改性应用进行了综述,其中 LTH 与 LC 已较为成熟,进一步研究重点在于就 LTH 机理达成一致和控制 LC 裂纹缺陷; LSP 可有效解决航空发动机部件高周疲劳断裂问题,是航空领域最受关注的高能束表面改性技

术; HCPEB、HCPIB 一方面需要提高设备的性能和运行稳定性,另一方面要针对航空部件应用开展深入研究; IBAD 则通过制备固体润滑涂层实现了对微动磨损的有效防护和修复。

鉴于高能束表面改性的发展现状和存在问题,未来有 3 个研究方向值得重视:一是激光束、电子束、离子束辐照不同材料进行表面改性的机理研究仍需深入开展;二是提高高能束表面改性装备的稳定化、专业化、自动化和智能化,进一步满足现代工业的发展要求;三是发展激光束、电子束、离子束等技术的组合使用,以实现束源的复合与集成,进而推进材料表面改性的高品质、高效率、多功能及一体化发展。

参考文献

[1] 刘永,张凡云,施国梅,等.高能束表面改性技术在航空制造中的应用[J].航空制造技术,2014,57(1/2):41-43,52.

LIU Yong, ZHANG Fanyun, SHI Guomei,

表 1 高能束表面改性技术对比

Table 1 Comparison of high energy beam surface modification technologies

技术种类	核心特征	改性效果	航空应用
LTH	马氏体相变 ^[5-7] ,技术成熟 ^[4]	表面硬度提高 ^[2]	飞机重载大齿轮 ^[8] 及其他航空零部件强化 ^[9]
LC	粉末选择范围广 ^[13] ,与基体为冶金结合,裂纹缺陷控制 ^[14]	表面修复、表面使役性能提高 ^[12]	航空发动机修复 ^[18] 、航空材料强化 ^[24-27]
LSP	等离子体冲击波的形成 ^[28-29] ,适用范围广、设备商品化 ^[37]	大幅提高表面硬度和抗疲劳性能 ^[30,42-44]	解决航空发动机部件高周疲劳断裂问题 ^[40-41]
HCPEB	能量转换率高、真空气氛下改性表面质量高、大束斑处理均匀性好 ^[52-54]	提高表面硬度、耐磨性、耐蚀性 ^[55-66]	—
HCPIB	热力协同作用 ^[71] ,适用金属和涂层 ^[76]	硬化、耐磨、抗蚀 ^[73-75]	—
IBAD	离子注入与薄膜沉积结合 ^[77] ,薄膜纯度高、重复性好 ^[76]	膜层致密均匀、稳定性和力学性能提高 ^[79-81]	制备固体润滑涂层,防护微动磨损 ^[76]

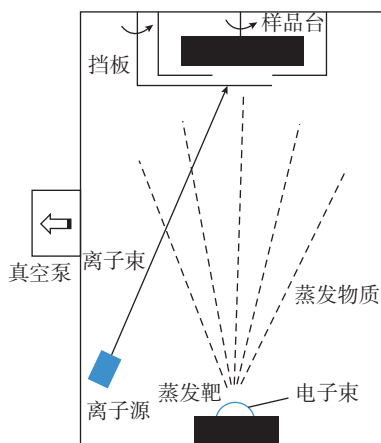


图 21 IBAD 原理示意图^[78]

Fig.21 Schematic diagram of IBAD principle^[78]

- et al. Application of power beam surface modification for aeronautical manufacturing[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 57(1/2): 41–43, 52.
- [2] MUTHUKUMARAN G, BABU P D. Laser transformation hardening of various steel grades using different laser types[J]. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2021, 43(2): 103.
- [3] BABU P D. Status of laser transformation hardening of steels and its alloys: A review[J]. Emerging Materials Research, 2019, 8(2): 1–18.
- [4] ION J C. Laser transformation hardening[J]. Surface Engineering, 2002, 18(1): 14–31.
- [5] 刘江龙, 邹至荣. 激光相变硬化机理[J]. 金属热处理学报, 1988, 9(1): 64–70.
- LIU Jianglong, ZOU Zhirong. The mechanism of laser transformation hardening of steel[J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 1988, 9(1): 64–70.
- [6] CARRERA-ESPINOZA R, ROJO VALERIO A, DEL PRADO VILLASANA J, et al. Surface laser quenching as an alternative method for conventional quenching and tempering treatment of 1538 MV steel[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2020, 2020: 1–9.
- [7] RANA J, GOSWAMI G L, JHA S K, et al. Experimental studies on the microstructure and hardness of laser-treated steel specimens[J]. Optics & Laser Technology, 2007, 39(2): 385–393.
- [8] 陈小明, 王海金, 周夏凉, 等. 激光表面改性技术及其研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 341–344.
- CHEN Xiaoming, WANG Haijin, ZHOU Xialiang, et al. Laser surface modification technology and research progress[J]. Materials Review, 2018, 32(S1): 341–344.
- [9] 张群莉, 王梁, 梅雪松, 等. 激光表面改性技术发展研究[J]. 中国工程科学, 2020, 22(3): 71–77.
- ZHANG Qunli, WANG Liang, MEI Xuesong, et al. Development of laser surface modification technology[J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(3): 71–77.
- [10] 汪定江, 夏成宝. 航空维修表面工程学[M]. 北京: 航空工业出版社, 2006.
- WANG Dingjiang, XIA Chengbao. Aviation maintenance surface engineering[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2006.
- [11] SIDDIQUI A A, DUBEY A K. Recent trends in laser cladding and surface alloying[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 134: 106619.
- [12] SANTO L. Laser cladding of metals: A review[J]. International Journal of Surface Science and Engineering, 2008, 2(5): 327–336.
- [13] 李嘉宁, 陈传忠. 激光熔覆技术在航空领域中的研究现状[J]. 航空制造技术, 2010, 53(5): 51–54.
- LI Jianing, CHEN Chuazhong. Research situation of laser cladding technology in aviation manufacturing[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2010, 53(5): 51–54.
- [14] LI M K, HUANG K P, YI X M. Crack formation mechanisms and control methods of laser cladding coatings: A review[J]. Coatings, 2023, 13(6): 1117.
- [15] GUO Q, CHEN S Y, WEI M W, et al. Formation and elimination mechanism of lack of fusion and cracks in direct laser deposition 24CrNiMoY alloy steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(10): 6439–6454.
- [16] 许妮君, 刘常升, 冯欣侯, 等. 激光工艺对45钢表面梯度熔覆层组织性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 495–499.
- XU Nijun, LIU Changsheng, FENG Xinyu, et al. Effects of laser cladding parameters on microstructure and properties of gradient clad coating on 45# steel[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2019, 40(4): 495–499.
- [17] 龚玉玲, 武美萍, 崔宸, 等. 搭接率对TC4表面Ni60A熔覆层组织性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(9): 229–233.
- GONG Yuling, WU Meiping, CUI Chen, et al. Effect of overlap rate on microstructure and properties of Ni60A clad coating on TC4 titanium alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(9): 229–233.
- [18] 杨徽. 现代航空发动机整体叶盘的先进修复技术[J]. 应用激光, 2011, 31(4): 299–302.
- YANG Wei. Advanced repair technologies of modern aero engine blisks[J]. Applied Laser, 2011, 31(4): 299–302.
- [19] 李兴, 管迎春. 浅述几种典型激光加工技术在航空制造领域的应用现状[J]. 航空制造技术, 2019, 62(23/24): 38–45, 65.
- LI Xing, GUAN Yingchun. Study on typical laser processing technologies and applications in aeronautical manufacturing[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(23/24): 38–45, 65.
- [20] 程改青, 穆亚辉, 李宝增. 激光熔覆修复技术研究进展[J]. 热加工工艺, 2010, 39(18): 129–133.
- CHENG Gaiqing, MU Yahui, LI Baozeng. Research progress of laser cladding repairing technology[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(18): 129–133.
- [21] 姜伟, 胡芳友, 韩莉. 激光熔覆技术在飞机叶片修复中的应用研究[J]. 新技术新工艺, 2007(12): 57–59.
- JIANG Wei, HU Fangyou, HAN Li. The applied research on the repair of airplane leaf blade by laser cladding[J]. New Technology & New Process, 2007(12): 57–59.
- [22] 罗奎林, 郭双全, 何勇, 等. 激光熔覆修复航空发动机风扇机匣TC4钛合金静子叶片[J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 141–146.
- LUO Kuilin, GUO Shuangquan, HE Yong, et al. Repairing TC4 titanium stator blade of aero-engine fan casing by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 141–146.
- [23] 曹强, 程宗辉, 张志强. 激光熔覆技术在飞机修理中的应用[J]. 长沙航空职业技术学院学报, 2015, 15(1): 39–42.
- CAO Qiang, CHENG Zonghui, ZHANG Zhiqiang. The application of laser cladding on aircraft repair[J]. Journal of Changsha Aeronautical Vocational and Technical College, 2015, 15(1): 39–42.
- [24] 刘建弟, 张述泉, 王华明. 激光熔覆WC颗粒增强复合涂层的组织及耐磨性[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2600–2607.
- LIU Jiandi, ZHANG Shuquan, WANG Huaming. Microstructure and wear resistance of laser cladding WC particles reinforced composite coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2600–2607.
- [25] 刘秀波, 王华明. TiAl合金激光熔覆金属硅化物复合材料涂层耐磨性和高温氧化性能研究[J]. 中国激光, 2005, 32(8): 1143–1149.
- LIU Xiubo, WANG Huaming. Study on wear and high-temperature oxidation properties of laser clad metallic silicide composite coatings on TiAl intermetallic alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2005, 32(8): 1143–1149.
- [26] 王华明, 于荣莉, 李锁岐. 激光熔覆Al₂O₃/CaF₂陶瓷基高温自润滑耐磨复合

材料涂层组织与耐磨性研究[J]. 应用激光, 2002, 22(2): 86–88, 168.

WANG Huaming, YU Rongli, LI Suoqi. Microstructure and tribological properties of laser clad $\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ self-lubrication wear-resistant ceramic matrix composite coatings[J]. Applied Laser, 2002, 22(2): 86–88, 168.

[27] 陈瑶, 王华明. 激光熔覆 TiC/FeAl 复合材料涂层显微组织及初生 TiC 生长机制研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(7): 569–572.

CHEN Yao, WANG Huaming. Microstructure of laser clad TiC/FeAl composite coating and growth mechanism of primary TiC carbide[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(7): 569–572.

[28] ZHANG Z, QIU W Z, ZHANG G J, et al. Progress in applications of shockwave induced by short pulsed laser on surface processing[J]. Optics & Laser Technology, 2023, 157: 108760.

[29] WU J J, ZHAO J B, QIAO H C, et al. The new technologies developed from laser shock processing[J]. Materials, 2020, 13(6): 1453.

[30] 邵丹, 胡兵, 郑启光. 激光先进制造技术与设备集成[M]. 北京: 科学出版社, 2009.

SHAO Dan, HU Bing, ZHENG Qiguang. Laser advanced manufacturing technology and equipment integration[M]. Beijing: Science Press, 2009.

[31] CHU J P. Microstructure and mechanical properties of laser shocked iron-based alloys[D]. Champaign-Urbana: University of Illinois at Urbana-Champaign, 1992.

[32] 周磊, 李应红, 汪诚, 等. 航空发动机叶片激光冲击强化技术的研究[J]. 控制工程, 2007, 14(S2): 174–175, 178.

ZHOU Lei, LI Yinghong, WANG Cheng, et al. Research of aero-engine fan blades by laser shock processing[J]. Control Engineering of China, 2007, 14(S2): 174–175, 178.

[33] BARTSCH T M. High cycle fatigue (HCF) science and technology program 2002 annual report[R]. Dayton: Air Force Research Laboratory, 2003.

[34] COWLES B, MORRIS B, NAIK R, et al. Applications, benefits and challenges of advanced surface treatments—An industry perspective[C]//Proceeding of the First International Conference on Laser Peening. Houston: ASME Press, 2008.

[35] 张兴权, 周建忠, 杨泽腾, 等. 改

善零件疲劳寿命的激光冲击强化技术[J]. 汽轮机技术, 2005, 47(3): 238–240.

ZHANG Xingquan, ZHOU Jianzhong, YANG Zeteng, et al. A technology of laser shot processing strengthening to improve fatigue life of components[J]. Turbine Technology, 2005, 47(3): 238–240.

[36] 李启鹏, 何卫锋, 仝崇楼, 等. 航空发动机叶片的激光冲击强化研究[J]. 航空精密制造技术, 2008, 44(4): 37–39.

LI Qipeng, HE Weifeng, TONG Chonglou, et al. Study of laser shock processing used in aeroengine blades[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2008, 44(4): 37–39.

[37] YE Y X, ZHANG Y, HUANG T, et al. A critical review of laser shock peening of aircraft engine components[J]. Advanced Engineering Materials, 2023, 25(16): 2201451.

[38] 乔红超, 高宇, 赵吉宾, 等. 激光冲击强化技术的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 1744–1755.

QIAO Hongchao, GAO Yu, ZHAO Jibin, et al. Research process of laser peening technology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1744–1755.

[39] 邹世坤, 巩水利, 郭恩明, 等. 发动机整体叶盘的激光冲击强化技术[J]. 中国激光, 2011, 38(6): 76–82.

ZOU Shikun, GONG Shuili, GUO Enming, et al. Laser peening of turbine engine integrally blade rotor[J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(6): 76–82.

[40] 周留成. 激光冲击复合强化机理及在航空发动机涡轮叶片上的应用研究[D]. 西安: 空军工程大学, 2014.

ZHOU Liucheng. Research on the mechanism of laser shock compound strengthening and its application on aeroengine turbine blades[D]. Xi'an: Air Force Engineering University, 2014.

[41] CHEN C, ZHANG X Y, YAN X J, et al. Effect of laser shock peening on combined low- and high-cycle fatigue life of casting and forging turbine blades[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2018, 25(1): 108–119.

[42] LU G X, LIU J D, QIAO H C, et al. Effect of laser shock on tensile deformation behavior of a single crystal nickel-base superalloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 686: 46–53.

[43] LU G X, LIU J D, QIAO H C, et al. Surface topography evolution of Ni-based single

crystal superalloy under laser shock: Formation of the nano-scale surface reliefs[J]. Applied Physics A, 2017, 123(3): 213.

[44] GENG Y X, DONG X, WANG K D, et al. Evolutions of microstructure, phase, microhardness, and residual stress of multiple laser shock peened Ni-based single crystal superalloy after short-term thermal exposure[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 123: 105917.

[45] 李应红, 何卫锋, 周留成. 激光冲击复合强化机理及在航空发动机部件上的应用研究[J]. 中国科学: 技术科学, 2015, 45(1): 1–8.

LI Yinghong, HE Weifeng, ZHOU Liucheng. The strengthening mechanism of laser shock processing and its application on the aero-engine components[J]. Scientia Sinica Technologica, 2015, 45(1): 1–8.

[46] 郝胜智. 纯 Al 材强流脉冲电子束表面改性的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2000.

HAO Shengzhi. Surface modification of pure aluminum by high current pulsed electron beam[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2000.

[47] OZUR G E, PROSKUROVSKY D I, ROTSHTEIN V P, et al. Production and application of low-energy, high-current electron beams[J]. Laser and Particle Beams, 2003, 21(2): 157–174.

[48] PROSKUROVSKY D I, ROTSHTEIN V P, OZUR G E, et al. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1–3): 49–56.

[49] PROSKUROVSKY D I, ROTSHTEIN V P, OZUR G E, et al. Pulsed electron-beam technology for surface modification of metallic materials[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1998, 16(4): 2480–2488.

[50] POGREBNJAK A D, BAKHAREV O G, SUSHKO V V, et al. Mixing of Ta–Fe and Mo–Fe systems using a low-energy, high-current electron beam[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 99(1–2): 98–110.

[51] MURRAY J W, KINNELL P K, CANNON A H, et al. Surface finishing of intricate metal mould structures by large-area electron beam irradiation[J]. Precision Engineering, 2013, 37(2): 443–450.

[52] 郝胜智, 董闯. 一种脉冲型大束斑电子束发生装置: CN101582367A[P]. 2011–

02-02.

HAO Shengzhi, DONG Chuang. A pulsed large spot electron beam generator: CN101582367A[P]. 2011-02-02.

[53] 郝胜智, 卢健, 胡方亭, 等. 一种脉冲潘宁放电等离子体发生装置: CN108878249B[P]. 2020-01-17.

HAO Shengzhi, LU Jian, HU Fangting, et al. A pulse penning discharge plasma generator: CN108878249B[P]. 2020-01-17.

[54] 郝胜智, 卢健. 一种用于电子束发射的碳纤维阴极的制备方法: CN108878233A[P]. 2019-06-07.

HAO Shengzhi, LU Jian. A preparation method of carbon fiber cathode for electron beam emission: CN108878233A[P]. 2019-06-07.

[55] 李旻才. 强流脉冲电子束 AZ91 镁合金表面改性组织及性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.

LI Mincai. Surface microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy after high current pulsed electron beam surface modification[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.

[56] 王慧慧. 潘宁型 HCPEB 束源及风机用钢表面改性研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.

WANG Huihui. Penning discharge plasma anode for high current pulsed electron beam source and surface modification research of turbines steel[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.

[57] 彭文海. 强流脉冲电子束辐照 WC-10%Co 硬质合金改性组织性能及热稳定性研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2021.

PENG Wenhai. Modified microstructure, property and thermal stability of WC-10%Co cemented carbide irradiated by high current pulsed electron beam[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.

[58] 卢健. 强流脉冲电子束辐照改性石墨显微结构及其储锂性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2022.

LU Jian. Microstructure and lithium storage properties of graphite modified by high current pulsed electron beam[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022.

[59] 蔡杰, 姚逸铭, 高杰, 等. 强流脉冲电子束作用下多弧离子镀 NiCoCrAlYSiHf 涂层改性机理及循环氧化行为研究 [J]. 航空制造技术, 2022, 65(17): 117-126.

CAI Jie, YAO Yiming, GAO Jie, et

al. Modification mechanism and thermal cycling oxidation behavior of arc ion plated NiCoCrAlYSiHf coating irradiated via high-current pulsed electron beam[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(17): 117-126.

[60] 李向成. 强流脉冲电子束作用下激光熔覆 NiCoCrAlYSi 涂层微观结构及热腐蚀性能研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2022.

LI Xiangcheng. Microstructure and hot corrosion performance of laser cladding NiCoCrAlYSi coating modified via high current pulsed electron beam[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022.

[61] 高波, 高超, 何吉东, 等. 强流脉冲电子束作用下纯钛的微观组织结构变化及其性能研究 [J]. 表面技术, 2017, 46(7): 156-160.

GAO Bo, GAO Chao, HE Jidong, et al. Microstructure variation and properties of pure titanium induced by high-current pulsed electron beam[J]. Surface Technology, 2017, 46(7): 156-160.

[62] 孙悦, 高波, 张莹, 等. 强流脉冲电子束对铝基复合材料的改性研究 [J]. 当代化工研究, 2022(6): 27-29.

SUN Yue, GAO Bo, ZHANG Ying, et al. Study on modification of aluminum matrix composites by high current pulsed electron beam[J]. Modern Chemical Research, 2022(6): 27-29.

[63] 胡亮. 过共晶铝硅合金的 (电子束 + 稀土 Nd) 复合表面改性研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2016.

HU Liang. Study on compound surface modification of hypereutectic Al-Si alloy by (adding neodymium and high current pulsed electron beam treatment)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.

[64] 王静. 304 奥氏体不锈钢电子束表面改性组织与性能研究 [D]. 重庆: 重庆理工大学, 2019.

WANG Jing. Study on microstructure and properties of 304 austenitic stainless steel surface modified by electron beam[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2019.

[65] 陈军, 李伟, 贺冬云, 等. 强流脉冲电子束表面改性 FeCrAl 涂层的显微组织及耐高温腐蚀性能研究 [J]. 表面技术, 2020, 49(5): 200-206.

CHEN Jun, LI Wei, HE Dongyun, et al. Surface microstructure and high-temperature erosion resistance of FeCrAl coating after high

current pulsed electron beam treatment[J]. Surface Technology, 2020, 49(5): 200-206.

[66] 陈军, 王帅夫, 李伟, 等. 强流脉冲电子束 M2 高速钢表面改性组织和耐磨性能 [J]. 表面技术, 2023, 52(4): 147-154.

CHEN Jun, WANG Shuaifu, LI Wei, et al. Microstructure and wear resistance of M2 high speed steel after high current pulsed electron beam surface modification[J]. Surface Technology, 2023, 52(4): 147-154.

[67] MARKOV A B, ROTSHTEIN V P. Calculation and experimental determination of dimensions of hardening and tempering zones in quenched U7A steel irradiated with a pulsed electron beam[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 1997, 132(1): 79-86.

[68] 徐佐仁. 国外热处理技术的新进展 [J]. 国外金属热处理, 1987, 8(1): 57-63.

XU Zuoren. New progress of heat treatment technology abroad[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 1987, 8(1): 57-63.

[69] 关庆丰, 姚欣雯, 杨洋, 等. 强流脉冲电子束作用下 TC4 钛合金表面 Cr 合金层制备及性能 [J]. 吉林大学学报 (工学版), 2019, 49(6): 2002-2009.

GUAN Qingfeng, YAO Xinwen, YANG Yang, et al. Preparation and property of Cr alloying layer on TC4 after surface alloying induced by high current pulsed electron beam[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2019, 49(6): 2002-2009.

[70] 徐滨士, 朱绍华, 等. 表面工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.

XU Binshi, ZHU Shaohua, et al. Theories and technologies on surface engineering[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999.

[71] DAVIS H A, REMNEV G E, STINNETT R W, et al. Intense ion-beam treatment of materials[J]. MRS Bulletin, 1996, 21: 58-62.

[72] 张勤. 强流脉冲离子束辐照金属钨热-力耦合效应及残余应力形成机制研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2020.

ZHANG Qin. Thermal-mechanical coupled effects and formation mechanism of residual stress of high-intensity pulsed ion beam irradiation of metal tungsten[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.

[73] 王旭. 强流脉冲离子束辐照 316L 不锈钢结构及性能研究 [D]. 大连: 大连理工

大学, 2007.

WANG Xu. Study on the structure and properties of 316L stainless steel irradiated by high-intensity pulsed ion beam[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.

[74] 李朋. 离子束改性 AZ31 镁合金耐磨抗蚀复合性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.

LI Peng. Wear and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy modified by ion beams[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.

[75] 颜莎, 乐小云, 赵渭江, 等. 强脉冲离子束在金属中引起的应力波效应 [J]. 核技术, 2003, 26(3): 217-220.

YAN Sha, LE Xiaoyun, ZHAO Weijiang, et al. Effects of stress wave in metal induced by intense pulsed ion beam[J]. Nuclear Techniques, 2003, 26(3): 217-220.

[76] 谭俊, 杜军. 离子束表面工程技术的进展 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 6-14.

TAN Jun, DU Jun. Progress of ion beam surface engineering technology[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(5): 6-14.

[77] 韩孝强, 秦文峰. 航空铝合金表面防腐: 从化学氧化到等离子技术 [J]. 中国科技信息, 2018(10): 37-39.

HAN Xiaoqiang, QIN Wenfeng. Anti-corrosion of aviation aluminum alloy surface: From chemical oxidation to plasma technology[J]. China Science and Technology Information, 2018(10): 37-39.

[78] ENSINGER W. Ion sources for ion beam assisted thin-film deposition[J]. Review of Scientific Instruments, 1992, 63(11): 5217-5233.

[79] 杨鹏云, 张宏志, 李文旭, 等. 离子束辅助沉积 Ta/Zr 薄膜及栅网应用研究 [J].

真空电子技术, 2022(3): 69-74, 91.

YANG Pengyun, ZHANG Hongzhi, LI Wenxu, et al. Research on ion beam assisted deposition of Ta/Zr film and grid application[J]. Vacuum Electronics, 2022(3): 69-74, 91.

[80] 陈丹丹. 离子束辅助沉积 Ag-Ti-Cu/MoS₂ 复合薄膜组织及性能研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2021.

CHEN Dandan. Research on microstructure and properties of Ag-Ti-Cu/MoS₂ films fabricated by ion beam assisted deposition[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2021.

[81] 李绵. 激光薄膜的离子束辅助沉积及后处理技术研究 [D]. 西安: 西安工业大学, 2020.

LI Mian. Research on ion beam assisted deposition and post-processing technology of laser thin film[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2020.

Applications of High-Energy Beam Surface Modification Technology in Aviation Field

CHEN Jun¹, LI Wei², HAO Shengzhi¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Anshan Institute of Dalian University of Technology, Anshan 114051, China)

[ABSTRACT] As an effective means of performance enhancement for aviation components, high-energy beam surface modification is applicable for all kinds of metals and alloys, which can significantly increase the surface hardness, wear resistance, corrosion resistance and et al. This paper summarizes the basic principles, equipment structures and modification applications of six different high-energy beam surface modification techniques. Laser transformation hardening can strengthen the steel surface via martensitic phase change; laser cladding achieves surface repair and surface performance improvement by choosing diverse powders, which focuses on how to control the crack defects; laser shock peening can efficiently solve the problem of high-cycle fatigue fracture of aircraft engine components; high current pulsed electron beam and high current pulsed ion beam should improve equipment performance and operation stability on one hand, and positively carry out modification attempts for aviation component on the other hand; and ion beam assisted deposition can effectively repair fretting wear by preparing solid lubrication coatings. Finally, the development of further research on surface modification mechanism of high-energy beam, development of specialized intelligent equipment, realization of multi-beam source composite and integration are proposed.

Keywords: Surface modification; Laser transformation hardening; Laser cladding; Laser shock peening; High current pulsed electron beam; High current pulsed ion beam; Ion beam assisted deposition

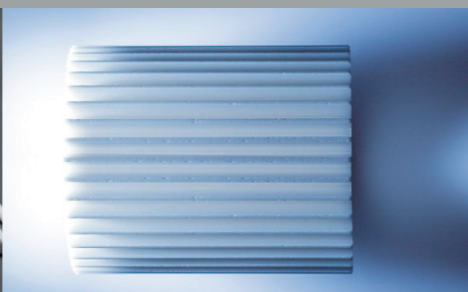
(责编 逸飞)



先进陶瓷

Advanced Ceramics

先进结构陶瓷具有耐高温、高强度、高硬度、高耐磨、耐腐蚀和抗氧化等一系列优异的性能,可以承受金属材料和高分子材料难以胜任的严酷工作环境,已成为新兴科学技术得以实现的关键,在航空航天、机械、能源、交通、冶金、化工、电子和生物医学等方面有着广泛的应用前景。



引文格式: 郭靖, 邵晓倩, 司明明. 基于冷烧结技术的陶瓷-聚合物复合材料研究进展[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 46-57.

GUO Jing, TAI Xiaoqian, SI Mingming. Research progress on ceramic-polymer composites prepared by cold sintering process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 46-57.

基于冷烧结技术的陶瓷-聚合物复合材料研究进展*

郭靖, 邵晓倩, 司明明

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

[摘要] 传统的陶瓷烧结一般需要 1000 °C 以上的高温, 烧结周期长、能耗高。高温会对界面控制、物相稳定、材料共烧等产生不利影响, 因此, 很难以聚合物为填料实现陶瓷-聚合物复合材料的共烧。冷烧结技术通过引入中间液相溶解-沉淀过程, 实现了在 ≤ 300 °C 时陶瓷的快速致密化, 有效解决了陶瓷与聚合物的共烧问题。从冷烧结技术的发展概况出发, 介绍了冷烧结工艺及致密化机制, 详细阐述了冷烧结技术在陶瓷-聚合物复合材料中的应用及发展情况, 包括微波介质材料、铁电材料、锂离子电池、压敏材料、半导体材料和热电材料, 并分析了冷烧结技术目前待解决的问题, 对冷烧结技术的未来发展做出展望。

关键词: 冷烧结; 陶瓷; 聚合物; 复合材料; 共烧

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.046



郭靖

特聘研究员, 博士生导师, 主要研究方向为电介质陶瓷、低温烧结陶瓷、冷烧结、陶瓷基复合材料。

* 基金项目: 国家自然科学基金(51902245); 陕西省自然科学基金(2024JC-YBMS-349); 广东省重点实验室开放课题(2021B1212040001)。

陶瓷材料按使用性能可分为结构陶瓷和功能陶瓷。结构陶瓷具有高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀等特性; 功能陶瓷具有一种或多种功能, 如电、磁、光、热、化学、生物等。陶瓷材料的这些优良特性使其广泛应用于航空航天、国防军工、医疗卫生、电力电子、能源交通等领域^[1-3]。单一的陶瓷材料脆性大、剪切和抗拉强度差、功能单一, 限制了其在高精尖领域的应用。陶瓷基复合材料具有高强度、高模量、低密度、耐磨耐蚀、良好的韧性、介电性能和透波性能等^[4-6], 广泛应用在结构和功能材料中, 如航空发动机热端部件和液体火箭发动机喷嘴^[7-8]。此外, 陶瓷-聚合物复合材料可以兼容陶瓷与聚合物的优点, 具有独特的物理和化学性能, 在压敏电阻、电容器、传感器、射频器件、基板等领域具有巨大的应

用潜力^[9]。

陶瓷材料具有较高的熔点, 因此, 在传统烧结技术中陶瓷的烧结温度高, 一般在 1000 °C 以上。传统高温烧结技术存在一些弊端, 例如高的烧结温度会使不稳定的添加物(如 Bi、Pb、Na、K 等元素)挥发, 造成化学计量比失衡, 导致晶体结构改变并影响性能^[10-12]。不同材料共烧时, 高温还会导致材料产生化学反应、分层、开裂等问题, 限制了多种材料复合共烧的发展^[13-16]。为了降低烧结温度、缩短烧结时间、减少能耗, 在过去的几十年里, 研究人员开发出多种烧结技术, 主要有液相烧结^[17-18]、高压烧结^[19]、微波烧结^[20-21]、两步烧结^[22]、放电等离子烧结^[23-24]、闪烧^[25-27]、多技术复合烧结^[28-30]等。由于固态扩散过程缓慢, 并且形成液相需要高温, 因此陶瓷烧结过程仍然局限于高温,

而聚合物在高温下不稳定,难以与陶瓷共烧。传统陶瓷-聚合物复合材料的研究主要集中在聚合物基复合材料,在制备时将陶瓷颗粒均匀分散在聚合物基体中,从而改善聚合物的结构及其性能^[31-35]。对于聚合物基复合材料,常规的制备工艺是先在高温下将陶瓷颗粒烧结成陶瓷骨架,然后热塑性聚合物通过熔融、原位聚合或热固性聚合物通过交联渗透到陶瓷间隙中形成复合材料^[36-37]。在陶瓷颗粒的填充和分散过程中颗粒间的接触是非常有限的,这严重地损害了复合材料的性能^[38-41]。上述烧结工艺仅适用于低陶瓷填充量复合材料制备,限制了陶瓷-聚合物复合材料多种设计的发展^[9]。Guo等^[9,42]指出,利用冷烧结技术可以获得致密的陶瓷-聚合物复合材料。在超低温烧结条件下,陶瓷和聚合物均可视为基体,陶瓷-聚合物复合材料的性能取决于组分材料的性质、体积分数、相连通性、粒径大小、孔隙率等。因此,可以通过改变聚合物的量来设计陶瓷-聚合物复合材料的电学、机械性能等,如图1所示^[9,43]。

冷烧结^[44-45]是一种全新的超低温烧结方法,能在低温下实现快速致密化,使得陶瓷-聚合物复合材料制备窗口得以拓展,同时保持了材料各自的特点。冷烧结技术不仅可以有效解决传统高温烧结带来的问题,还有望在低温共烧陶瓷(LTCC)、电容器、压电传感器、柔性陶瓷-聚合物

材料、锂电池、热电等领域带来革命性的应用^[43,46]。冷烧结技术提供了一种低能耗和快速致密化的制造途径,具有操作方便、设备简单、烧结温度低等优势。值得关注的是,冷烧结技术在节能环保方面具有一定优势,冷烧结消耗的能量仅为传统高温烧结的1/10~1/100^[47],在碳达峰、碳中和的整体框架下,推广和应用冷烧结技术可以帮助各行业减少能源消耗和碳排放。特别是对于高能耗的陶瓷制备行业,采用冷烧结技术有助于降低碳足迹,实现碳中和目标。

本文介绍了冷烧结的发展历程,阐述了冷烧结工艺及致密化机制,列举了冷烧结技术在陶瓷材料制备中的主要研究情况,着重叙述了冷烧结技术在制备陶瓷-聚合物复合材料中的应用进展,并对冷烧结技术目前面临的挑战进行了分析和展望。

1 冷烧结技术及原理

1.1 冷烧结的发展历程

1982年,Toraya等^[48]在1000℃左右的温度下,通过水热反应实现了HfO₂的致密化。1986年,Yamasaki等^[49]发明了一种“热液热压”装置,提出水热热压烧结技术(Hydrothermal hot-pressing, HHP),在低温烧结陶瓷。但是这种烧结设备复杂,样品形状难控制且样品相对密度较低,其后续研究受到限制。研究者们在此基础上一直致力于研究设备简单、操作

简便、快速高效的高致密烧结方法。2014年,Jantunen等^[50]用去离子水润湿Li₂MoO₄粉末,在130MPa的压力下制得Li₂MoO₄陶瓷,在120℃、4h的条件下,干燥后可获得较高的相对密度和良好的微波介电性能。2016年,美国宾夕法尼亚州立大学Randall课题组^[44-45,51-52]受自然界(水溶液中珍珠的形成)和日常生活中(潮湿环境下食盐或糖颗粒的结晶)结晶致密现象启发,在陶瓷粉末中加入合适的中间液相,充分研磨后在单轴压力辅助下加热,陶瓷粉末在300℃以下即可快速致密,该团队将这种烧结技术命名为冷烧结技术(Cold sintering process, CSP)。冷烧结技术可以在低温环境(室温~300℃)实现快速(10min~3h)致密化,缩短了烧结时间,提高了烧结效率,降低了能耗。

1.2 冷烧结工艺及烧结装置

冷烧结的工艺简单、操作便捷,在陶瓷粉体中加入一定量的酸性、碱性溶液或水等中间液相并充分混合,将湿润的粉体倒入模具中,施加一定的单轴压力,升温后保温一段时间,即可实现陶瓷材料的快速致密化。

冷烧结的设备结构相对简单。图2(a)所示^[46]为手动平板热压机,加热模块集成在上下加载板中;图2(b)所示^[46]为无加热系统的手动压机,需要配合加热模块来实现冷烧结过程,加热模块一般采用加热套进行加热和保温;此外,Floyd等^[53]设计了一种如图2(c)所示的集成位移传感器的自动热压机,可实时测量冷烧结过程中样品的收缩状况。

1.3 冷烧结的致密化机制

由于冷烧结技术提出时间较短,对致密化机制的研究尚未成熟。目前,研究者们普遍认为冷烧结的致密化机制主要有两种:一种是中间液相导致的非平衡溶解-沉淀过程;另一

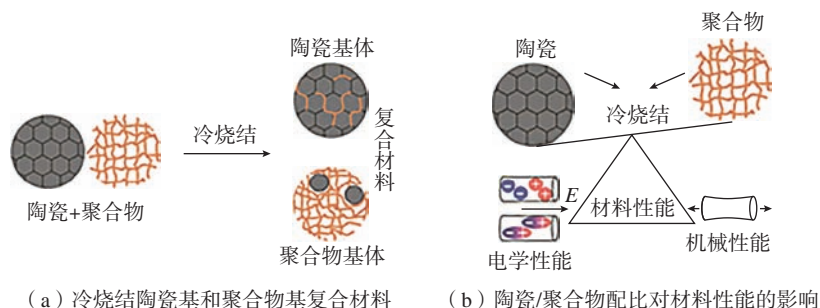
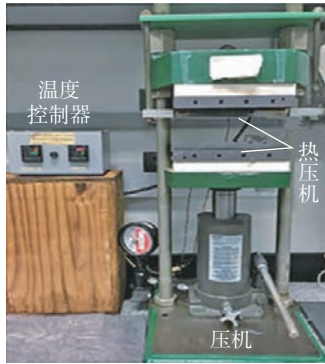
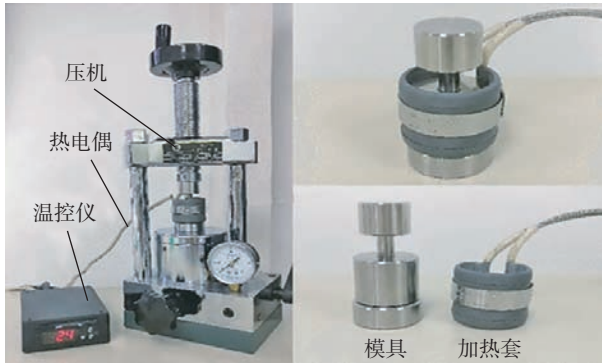


图1 冷烧结复合材料性能调控示意图^[9,43]

Fig.1 Schematic illustration of performance manipulation by cold sintering process^[9,43]



(a) 手动平板热压机^[46]



(b) 手动压机及加热套^[46]



(c) 自动热压机^[53]

图 2 冷烧结试验装置

Fig.2 Equipment of cold sintering process

种是压力导致的塑性变形过程^[16]。图 3^[44]是溶解-沉淀过程的 3 个阶段。第 1 个阶段是溶解-重排过程,中间液相均匀润湿陶瓷粉末,在陶瓷颗粒表面形成一层液膜,增加陶瓷颗粒之间的滑动性,在中间液相的作用下,陶瓷颗粒尖锐边缘溶解,适当的压力和温度使液相重新分布并促进颗粒的重排;第 2 个阶段是溶解-沉淀过程,在一定的温度和压力作用下,中间液相蒸发,溶液达到过饱和状态,在毛细力和外部压力的作用下,原子团簇或离子远离高化学势的颗粒接触区,迁移至化学势较低的孔隙处沉淀,这一过程通过降低材料的表面自由能,从而消除孔隙实现陶瓷的致密化;第 3 个阶段是晶粒长大阶段,在最后的烧结过程中,会形成晶相或非晶相。如果形成晶相,陶瓷颗粒会有明显生长;如果有非晶相存在,非晶相会限制晶界扩散和迁移,从而抑制陶瓷颗粒的进一步生长。除了溶解-沉淀机制,通过黏性流动或位错运动的塑性变形也被认为是冷烧结的致密化机制之一,有助于在高压下实现致密化^[54-58]。Hong 等^[55]通过比较不同压力下冷烧结的含水和无水 NaCl 陶瓷致密化行为,证实了塑性变形机制在冷烧结过程的重要作用。Haug 等^[56]系统研究了水的 pH 值、温度和压力对纳米球霰石陶瓷的影响,研究结果表明,压力对

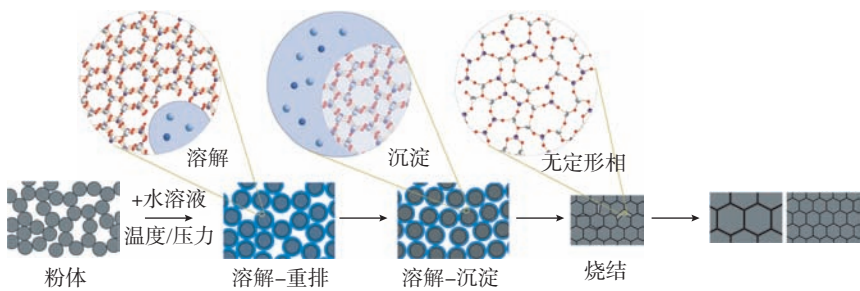


图 3 冷烧结溶解-沉淀机制示意图^[44]

Fig.3 Schematic diagram of cold sintering process dissolution-precipitation mechanism^[44]

冷烧结纳米球霰石陶瓷致密性影响最显著。在 10 MPa 的外部压力下,样品的相对密度仅为 46%,而在 800 MPa 的压力下,样品的相对密度达到了 94%。蠕变速率对应力的强烈依赖性表明,位错运动或黏性流动可能是纳米球霰石陶瓷致密化的机制之一。

陶瓷材料体系庞大,不同材料体系致密化的影响因素不同,一般受颗粒大小、颗粒在中间液相中的溶解度、中间液相种类、温度、压力等因素影响,图 4^[59-60]为冷烧结制备不同材料体系的关键烧结参数和不同路径的流程图。

冷烧结过程可以考虑许多不同的途径。最简单的情况是一致溶解过程,即以适量水为中间液相,表面原子能够以均匀的化学计量溶解到溶剂中,并实现致密化。如钼酸盐 (Li_2MoO_4 、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$)、 V_2O_5 、 NaNO_2 、 KH_2PO_4 、 NaCl 等材料,

以适量去离子水为中间液相冷烧结,其相对密度可达 90% 以上。这种溶解的动力学取决于溶剂特定的化学性质、颗粒的表面积和温度。ZnO 等材料在水中的溶解度比较低,冷烧结后难以实现致密化,调节中间液相的 pH 值可以改善 ZnO 粉末的溶解度,促进物质传输,乙酸/乙酸盐在 ZnO 陶瓷冷烧结中是常见的中间液相。不同溶解材料的离子溶解动力学不一致,液-固界面处的残余非晶态表面会限制原子析出,形成钝化表面,阻碍致密化。用于解决不一致溶解的策略之一是引入包含目标化合物相应化学成分的饱和溶液,减轻表面钝化过程,允许冷烧结过程继续进行。BaTiO₃ 陶瓷是典型的不一致溶解材料, Ba²⁺ 和 Ti⁴⁺ 的溶解速率不一致,会发生表面钝化。加入 Ba(OH)₂ 和 TiO₂ 的悬浊液可以防止 BaTiO₃ 颗粒的不一致溶解,减轻表面钝化,但是会存在杂相,需进行高温退火;使

用熔融 Na/K 混合碱作为中间液相可以避免杂相产生,但是聚合物在 300 °C 强碱条件下容易受到破坏,影响复合材料的性能;添加 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 并对 BaTiO_3 进行表面酸化处理可以有效解决这一问题,在烧结温度比 Na/K 混合碱低 50% 的情况下,仍能获得电学性能优良的 BaTiO_3 -聚合物纳米复合材料。

1.4 冷烧结技术在陶瓷材料制备中的研究现状

冷烧结技术已广泛应用于多种陶瓷及陶瓷基复合材料烧结制备,如陶瓷-无机填料复合、陶瓷-金属复合和陶瓷-聚合物复合。在陶瓷材料中,2016 年,Guo 等^[44]采用冷烧结技术制备了致密的 NaCl 、 Li_2MoO_4 、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 和 V_2O_5 陶瓷材料。冷烧结 Li_2MoO_4 、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 陶瓷的介电常数与传统高温烧结样品相似,品质因子 $Q \times$ 谐振频率 f 值也没有发生恶化。冷烧结 V_2O_5 陶瓷的直流电导率与传统高温烧结和热压烧结样品相当。此后, LiFePO_4 、 CaCO_3 、 BaTiO_3 、 Na_2WO_4 等上百种陶瓷采用冷烧结技术实现了致密化。在陶瓷-无机填料共烧结中,无机材料常作为添加剂改善陶瓷在力、电、光、声、热方面的性能^[59]。Coutinho 等^[61]将 BaTiO_3 加入到 ZnO 中,250 °C 下冷烧结 1 h 后得到相对密度超过 95% 的 ZnO - BaTiO_3 复合材料,复合材料的介电损耗和介电常数均下降,电阻率提高。Guo 等^[62-63]以乙酸溶液为中间液相,分别在 ZnO 中加入二维 MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 和 C_{60} ,采用冷烧结技术制备出相对密度超过 90% 的 ZnO 基复合材料。MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 的加入提高了 ZnO 陶瓷的硬度和弹性模量,并大幅改善了电导率和热电功率因子。 C_{60} 的加入改善了 ZnO - C_{60} 压敏复合材料的电学性能,非线性系数和电击穿场强都得到提升。冷烧结技术也成功应用于 Li_2MoO_4 -

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4$ ^[64]、 LiFePO_4 -CNF^[65] 等复合材料的制备。冷烧结技术不仅可以实现陶瓷-无机填料的复合共烧,还为陶瓷-金属共烧材料的合成与加工提供了思路。DeBeauvoir 等^[66]采用冷烧结技术将 Cu、Fe、Al 集成到 ZnO 陶瓷中制备了多层陶瓷, ZnO 和金属电极之间不存在孔隙和互扩散问题,制备出的电极具有高的导电性。Wang 等^[67]基于冷烧结技术,在金属 (Ni, Ag 和 Cu) 衬底上制备了锆钛酸铅 (PZT) 双晶型厚膜,对其进行退火处理后研究了 PZT 厚膜的电学性能,研究发现,冷烧结可以有效避免金属表面 PZT 的开裂和分层。在 100 Hz 时, Cu 箔上 PZT 膜的相对介电常数为 550,损耗约 0.12,这是由于 PZT 和 Cu 之间可能在冷烧结过程中形成 Cu_2O ,而且,共烧 PZT/Cu 具有较低的矫顽力和较大的有效横向压电常数 $e_{31,f}$ (-4.7 C/m^2),成为压电能量收集应用的潜在材料。

除了以上陶瓷体系,冷烧结技术的低温烧结特性为陶瓷-聚合物共

烧结提供了可能。目前鲜有报道详细总结冷烧结技术在陶瓷-聚合物复合材料中的应用,本文将系统介绍冷烧结技术在制备陶瓷-聚合物复合材料中的研究进展。

2 冷烧结技术制备陶瓷-聚合物复合材料研究进展

2.1 微波介质材料

2016 年,Guo 等^[9,68]将冷烧结技术用于钼基陶瓷-聚合物复合材料的共烧中,制备了 Li_2MoO_4 -PTFE 和 $(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4$ -PTFE 复合材料。将 Li_2MoO_4 和 $(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4$ 粉末与 PTFE 分别按以下体积分数混合: $(1-x)\text{Li}_2\text{MoO}_4-x\text{PTFE}$ ($x=0\sim 70\%$), $(1-x)(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4-x\text{PTFE}$ ($x=0\sim 50\%$); 在混合粉末中加入去离子水作为中间液相,120 °C、250~350 MPa 保温 15~20 min 得到致密的复合材料;最后,所有的冷烧结样品在 120 °C 烘箱中退火 6 h。 Li_2MoO_4 -PTFE 和 $(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4$ -PTFE 复合材料的 XRD 结果均显示无杂相,证明

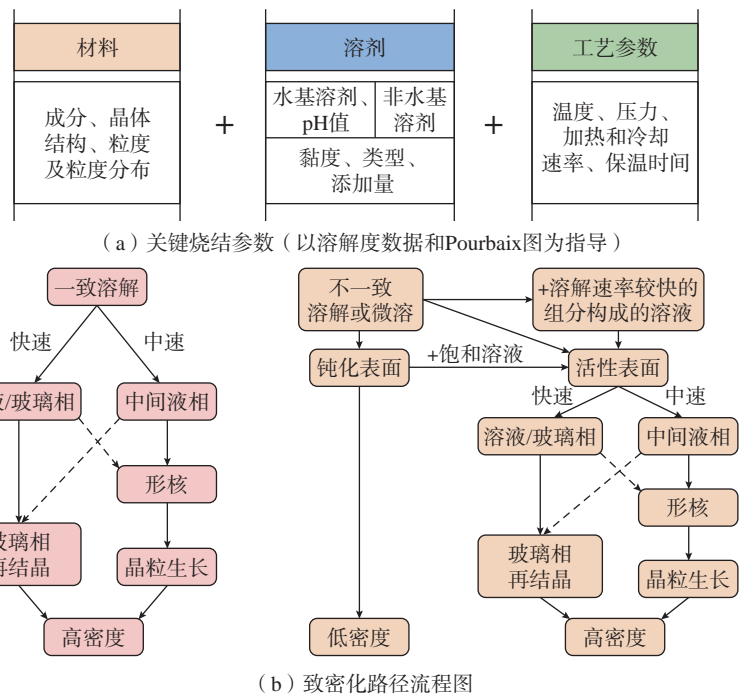


图 4 冷烧结制备不同材料体系的关键烧结参数和致密化路径的流程图^[59-60]

Fig.4 Flowchart of key parameters and different pathways that cold sintering process can take for different materials^[59-60]

两相共存,可以通过冷烧结技术实现共烧。 Li_2MoO_4 -PTFE 复合材料的相对密度均超过 90%,由于 PTFE 的介电常数小于 Li_2MoO_4 ,所以 PTFE 的加入使复合材料的介电常数从 5.8 下降至 2.9,下降趋势符合对数混合定律。当 x 从 0 增加到 70% 时,谐振频率温度系数(TCF)从 $-170 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 升至 $-7.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,PTFE 的加入提高了 Li_2MoO_4 谐振频率温度系数的稳定性, $Q \times f$ 值在 17700~25200 GHz 范围内无恶化,弹性模量和剪切模量随 PTFE 含量的增加而减小,与介电常数预测模型相似。 $(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4$ -PTFE 复合材料的介电常数随 PTFE 含量的增加而有规律的减小, $Q \times f$ 值在 2000~3000 GHz 之间,不随 PTFE 量的变化而恶化,TCF 值呈下降趋势,冷烧结 $(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4$ -PTFE 复合材料具有良好的微波介电性能。

Guo 等^[69]利用冷烧结技术在 350 MPa 单轴压力和 120 °C 保温 20 min 的条件下制备了 $(1-x)\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-x\text{PEI}$ 复合材料,其中 x 为 PEI 的体积分数,分别为 0、10%、20%、30%、40% 和 50%,样品的相对密度均大于 90%。研究表明,压力对冷烧结 $(1-x)\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-x\text{PEI}$ 复合材料的密度有重要影响,在压力为 77 MPa (120 °C、20 min) 时,复合材料相对密度低于 90%;而在压力为 175~350 MPa (120 °C、20 min) 时,复合材料相对密度高于 90%。从冷烧结复合材料的 TEM 图像(图 5^[69])可以看到在 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的晶界上存在纳米尺寸的 PEI 薄层,在晶界处的 PEI 薄层会对 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 陶瓷电学性能产生影响,尤其是对电击穿性能的提高具有重要作用。当 PEI 的体积分数从 0 增加到 50% 时,复合材料的介电常数从 13.4 降低到 7.1, $Q \times f$ 值在 10000~15000 GHz 范围内波动。从其电击穿强度 Weibull 分布图可知,随着 PEI 的加入,电击穿强度呈增加

趋势。当 PEI 体积分数为 10%~20% 时, $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -PEI 复合材料的电击穿场强显著增加,从最初的 55.1 MV/m 跃升至 107.5 MV/m。

2021 年, Vilesh 等^[70]制备了 BaBiLiTeO_6 -PTFE 复合材料,并对其微波介电性能进行了研究。首先将 BaBiLiTeO_6 粉末与 PTFE 粉末直接混合,用去离子水润湿混合物,然后加 400 MPa 压力,在 120~250 °C 下热压 10~90 min 制得不同体积分数的 $(1-V_f)\text{BaBiLiTeO}_6-V_f\text{PTFE}$ ($V_f=10\% \sim 50\%$) 复合材料。XRD 和拉曼光谱表明两相之间无反应性和无吸水性,可以实现共烧。在 250 °C 下烧结 10 min, BaBiLiTeO_6 -PTFE 复合材料的最佳相对密度为 98%。在 900 MHz 时,PTFE 的体积分数从 20% 增加到 50%, BaBiLiTeO_6 -PTFE 复合材料的相对介电常数从 15.2 降低为 9.0,介电损耗从 0.12 降低为 0.02。 BaBiLiTeO_6 -PTFE 复合材料适用于微波基板,因此这一材料可用于设计和制备微带天线。

Li 等^[71]以 Li_2MoO_4 溶液作为中间液相,在 150 °C、300 MPa 压力下冷烧结 60 min,制得了不同质量

分数的致密层状共烧材料(2-2 型) $(\text{Ca}, \text{Bi})(\text{Mo}, \text{V})\text{O}_4-y\text{PTFE}$ (质量分数 $y=0 \sim 20\%$)。通过扫描电镜(SEM)观察,陶瓷层和聚合物层紧密相连,界面清晰可见,EDS 结果显示聚合物层与陶瓷层之间没有明显的相互扩散现象。陶瓷层与聚合物层之间良好的界面结合证实了冷烧结可以制备致密的 $(\text{Ca}, \text{Bi})(\text{Mo}, \text{V})\text{O}_4$ -PTFE 复合材料。当 PTFE 的质量分数从 0 增加到 20% 时,复合材料的介电常数从 11.4 降低到 8.4。由于 PTFE 的 TCF 为正值,复合材料的 TCF 从 $-7.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 变化到 $10.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。随着 PTFE 的加入, $Q \times f$ 值略有下降,这与相对密度的降低有关。上述结果表明,冷烧结是实现微波介质陶瓷与聚合物共烧的有效方法,为陶瓷与聚合物的直接集成提供了重要的基础。

2.2 铁电材料

Gyan 等^[72]以去离子水为介质,将质量分数 80% 的 NaNbO_3 (NN) 粉末和 NaNbO_3 纳米线(NW)与质量分数 20% 的 PVDF 混合。在 180 °C、550 MPa 的条件下冷烧 10 min,制备了 $80\text{NaNbO}_3-20\text{PVDF}$ 复合材料。

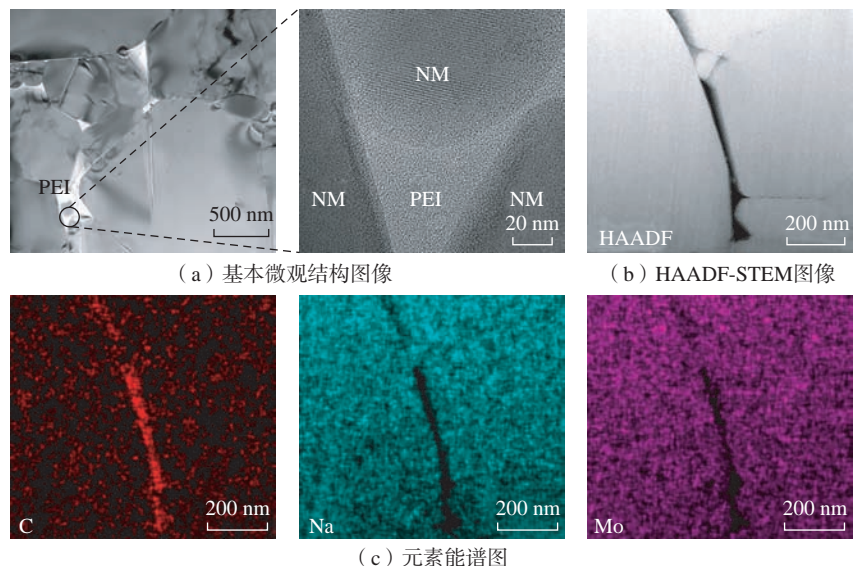


图 5 120 °C 冷烧结的 $(1-x)\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-x\text{PEI}$ 复合材料 TEM 图像和能谱图^[69]
Fig.5 TEM images and EDS maps of $(1-x)\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-x\text{PEI}$ composites cold sintered at 120 °C^[69]

NW/PVDF 复合材料的介电常数和损耗正切值高于 NN/PVDF 复合材料,这是因为 NW/PVDF 复合材料的晶粒尺寸相对较小,复合材料由更多的晶界区域组成,聚合物相的存在产生空间电荷效应,导致低频范围内介电常数和损耗正切值更高。如图 6 所示^[72],在 NaNbO_3 基体中加入 PVDF 填料后,复合材料的电滞回线具有低的损耗和残余极化,且电击穿强度大大提高,是纯 NaNbO_3 陶瓷的 4 倍。

由于 BaTiO_3 粉末难溶于水,且 Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 的溶解速率不一致,先形成的 TiO_2 层会阻碍溶解-沉淀过程, Sada 等^[73] 以 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为中间液相在 350 MPa、225 °C 成功制备出相对密度超过 90% 的冷烧结 BaTiO_3 -PTFE 复合材料。聚合物的加入使 BaTiO_3 陶瓷的性能有了显著的改善,聚合物体积分数为 5% 时,复合材料的电阻率大于 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,比 BaTiO_3 陶瓷的电阻率高出 4 个数量级。1 MHz 时 BaTiO_3 -PTFE 复合材料介电常数高达 790,介质损耗低至 0.014。该工作展现了冷烧结路线在设计新型铁电纳米复合材料方面的潜力。此外, Sada 等^[74] 还以 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为中间液相,将经过表面改性的 BaTiO_3 与 PPO 混合,在 225 °C、350 MPa 条件下冷烧 1.5 h,获得了致密的 BaTiO_3 -PPO 纳米

复合材料。不同于其他易偏析或聚集的热塑性聚合物, PPO 与 BaTiO_3 具有良好的相容性, BaTiO_3 -PPO 纳米复合材料的相对密度不会随着聚合物用量的增加而减小,在 PPO 体积分分数高达 15% 时仍能保持 95% 以上的相对密度。 BaTiO_3 -PPO 纳米复合材料在室温具有高的介电常数(高达 1000~2000),介电损耗可低至 0.05,室温电阻率约为 $10^{13} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此工作是将表面改性的 BaTiO_3 与 PPO 混合,增加了 PPO 与 BaTiO_3 的相容性,为获得性能可靠的复合材料提供了新思路。

近期, Vinoth 等^[75] 在 190 °C、350 MPa 下采用冷烧结技术制得了相对密度高达 94.8% 的 BaTiO_3 -PVDF 纳米复合材料,发现该纳米复合材料在 1 GHz 的频率范围内具有良好的介电性能,相对介电常数为 71.1,介电损耗低至 0.04。同时,该纳米复合材料具有良好的绝缘性能,其室温电阻率为 $4.97 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。因此,低温烧结的 BaTiO_3 -PVDF 复合材料是高频电容应用的极具潜力的候选材料。

2.3 锂电池体系

2016 年, Guo 等^[9] 将 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 粉末与 PVDF-HFP 在液氮中混合,以去离子水为中间液相在 120 °C、400 MPa 冷烧结 1 h,得到相对密度在 80%~88% 之间的

样品,远高于热压烧结的相对密度。从 LAGP/PVDF-HFP 复合材料的背散射图像可以看出, PVDF-HFP 在 LAGP 中的分散性较好。将 LAGP/PVDF-HFP 冷烧结试样浸泡吸收 $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}$ 电解液后,室温离子电导率最高可达 $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。冷烧结技术实现了 LAGP 与聚合物的共烧,与热压技术相比具有一定的优势,减少了因物理接触不良、聚合物分解等原因对复合材料性能产生的不利影响。

LiFePO_4 正极的低容量一直被认为是商业化的最大缺点之一,陶瓷和聚合物材料之间存在的烧结温度差阻碍了 LiFePO_4 正极密度的提高, Seo 等^[76] 将质量分数 80% 的 LiFePO_4 与质量分数 10% 的导电碳和质量分数 10% 的 PVDF 混合,然后以 LiOH 溶液为中间液相在 240 °C 冷烧结,制备了 LiFePO_4 -PTFE 正极复合材料,相对密度可达 89%。在 0.03C~0.1C (C 为电池充放电倍率) 观察到正极复合材料的体积容量为 340 mAh/cm^3 ,这要比其他文献中报道的高性能 LiFePO_4 正极高得多。同时,复合材料在 0.2C 的循环试验中经过 40 次循环后仍能保留 87% 的初始容量,具有良好的容量保持性能。

He 等^[77] 以去离子水为中间液相,在 300 MPa、120~270 °C 冷烧结 1 h 后制备出具有高离子电导率的 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)/PEO-LiTFSI 复合固态电解质。如图 7(a) 所示^[77], PEO-LiTFSI 的加入提高了 LLZTO 的离子电导率,150 °C 冷烧结的 LLZTO/PEO-LiTFSI 样品具有最佳的离子电导率,室温电导率高于 10^{-4} S/cm 。 Li^+ 输运机理示意图如图 7(b) 所示^[77], Li^+ 在复合电解质中有两种可能的传输途径:(1) Li^+ 通过无机 LLZTO 电解质的传输通道进行传输;(2) Li^+ 沿着 LLZTO 晶粒之间的非晶聚合物晶界传输。LLZTO/

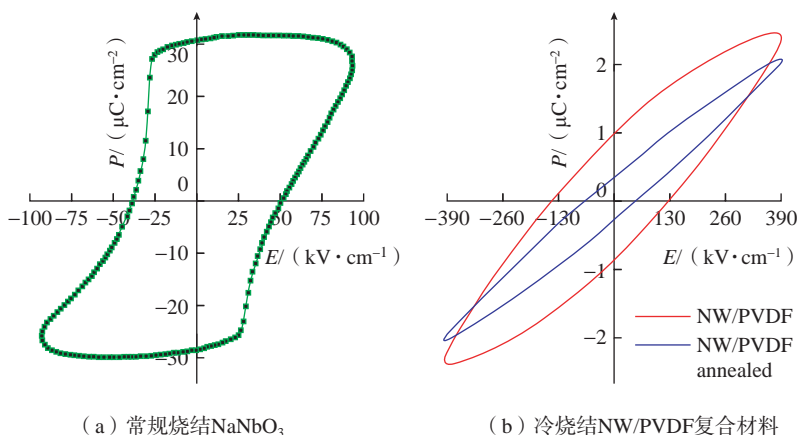
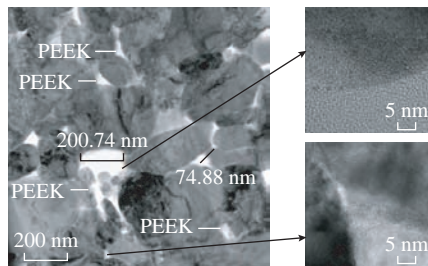


图 6 NaNbO_3 和 NW/PVDF 的 $P-E$ 曲线^[72]
Fig.6 $P-E$ curves of NaNbO_3 and NW/PVDF^[72]

PEO-LiTFSI 复合电解质中离子电导率的增强可归因于两种途径的协同作用。这种工艺简便、成本低的冷烧结方法为陶瓷-聚合物复合电解质的研发提供了一条新的途径。

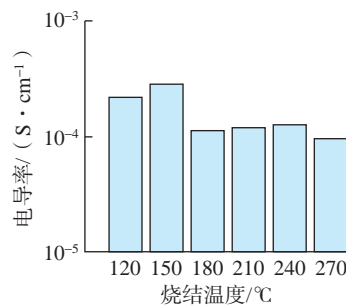
2.4 压敏材料

2018 年, Zhao 等^[78] 采用冷烧结技术将 PTFE 共烧到 ZnO 陶瓷中, 在 285 °C、300 MPa 下制得了不同体积分数且相对密度较高的(1-x) ZnO-xPTFE (x=0~40%) 复合材料。PTFE 沿晶界分布, 在晶界处形成 1~10 nm 薄层, 对非线性系数和电击穿场强有很大的影响。ZnO-PTFE 复合材料(PTFE 体积分数 5%) 具有最高的非线性系数, 约为 7, 电击穿场强为 2304.6 V/mm。PTFE 体积分数 10% 的 ZnO-PTFE 复合材料的电击穿场强最高, 为 3225.4 V/mm, 比 ZnO-Bi₂O₃、SrTiO₃ 等材料高 1~2 个数量级。此研究利用冷烧结技术弥补了陶瓷与聚合物的烧结温度差, 聚合物在晶界处形成肖特基势垒, 实现了晶界结构的可控设计, 从而改善了复合材料的电学性能。随后, De Beauvoir 等^[79] 发现冷烧结 ZnO-PTFE 复合材料晶粒生长具有各向异性, PTFE 的引入对液体流动方向产生了影响, 从而导致 ZnO 晶体垂直于压力方向生长, 电性能也出现各向异性。此研究表明, 陶瓷-聚合物复合材料在冷烧结后具有各向异性生长的可能性, 为机械、电学或热学性能的设计开辟了新的道路。

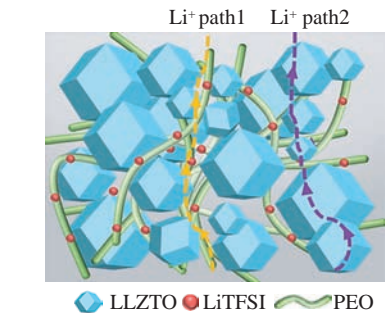


(a) TEM 图像

2021 年, Si 等^[80] 采用冷烧结技术将 PEEK 与 ZnO 陶瓷复合, 如图 8 所示。采用两种不同的方法(直接混合法和溶解法)将 PEEK 加入 ZnO 中, 在 330 °C、300 MPa 条件下保温 120 min 冷烧结, 制得 ZnO-PEEK 复合压敏材料。



(a) 不同冷烧结温度 LLZTO/PEO-LiTFSI 复合电解质电导率



(b) 冷烧结 LLZTO/PEO-LiTFSI 复合电解质中 Li⁺ 运输机理示意图

图 7 电导率随不同烧结温度变化图和离子运输机理示意图^[77]

Fig.7 Variations of conductivities with different sintering temperatures and schematic diagram of ion transport mechanism^[77]

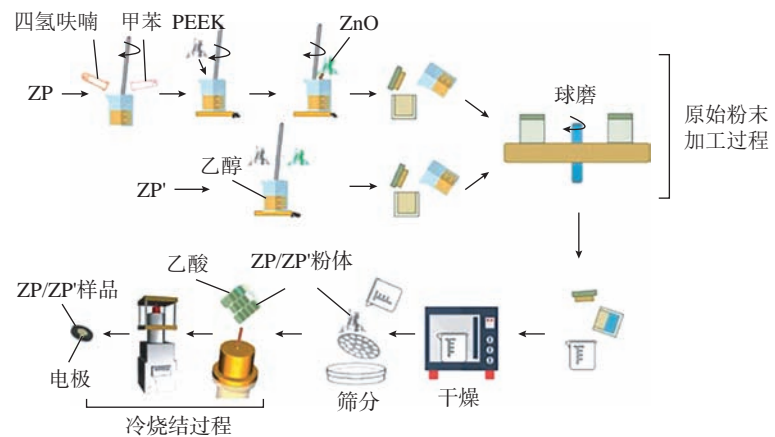
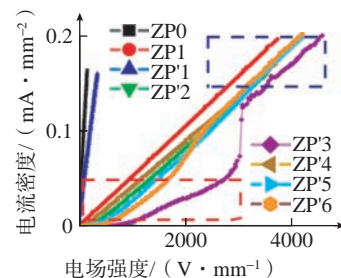
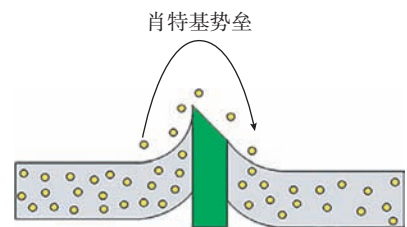


图 8 ZnO-PEEK 粉末的混合路线和复合材料的冷烧结示意图^[80]

Fig.8 Schematic diagram of mixing routes for ZnO-PEEK powders and cold sintering process of the composites^[80]



(b) 室温电流密度-电场强度曲线



(c) 肖特基势垒

图 9 冷烧结 ZnO-PEEK 复合材料的微观形貌、室温伏-安曲线和晶界处肖特基势垒结构示意图^[80]

Fig.9 Microscopic morphology, room temperature current density-electric field curve, and schematic diagram of Schottky barrier structure at grain boundaries of cold sintered ZnO-PEEK composites^[80]

ZnO 与 PEEK 的界面处,且应力随着 PEEK 颗粒尺寸的增大而增大,从几百 MPa 并增加到超过 GPa。ZnO 与 PEEK 界面之间会形成肖特基势垒,使得 ZnO-PEEK 复合材料呈现明显的非线性特性。PEEK 质量分数为 5% 时,非线性系数最大(约为 5),电击穿场强显著提升,为 3070 V/mm,几乎是纯 ZnO 的 27 倍。此外,溶解法制得的 ZnO-PEEK 复合压敏材料的电击穿场强远高于直接混合法制得的样品强度。

在冷烧结 ZnO-PEEK 复合材料基础上, Si 等^[81]将 PEEK 和金属氧化物(Bi_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3)添加至 ZnO 陶瓷来设计晶界结构,显著提高了 ZnO 基压敏陶瓷的电击穿场强和非线性系数。复合压敏材料的电击穿场强可达 13 kV/mm,最大非线性系数超过 300。此工作集成多种有机和无机材料并使用溶解混合方法和冷烧结技术改变界面结构,为开发具有高性能复合材料提供了新的思路。

Dursun 等^[82]采用流延法制备了 ZnO-PEI 厚膜,然后通过丝网印刷引入 Cu 电极,通过冷烧结(低于 150 °C)制备出了 MLV(多层片式压敏电阻),产生明显的非线性电流-电压响应,为低温制造多层电子元件提供了思路。

Mena-Garcia 等^[83]将铁电聚合物 PVDF-TrFE 引入到 ZnO 陶瓷中,以乙酸溶液为中间液相,在 300 MPa、140 °C 保温 4 h 冷烧结出相对密度大于 95% 的 ZnO/PVDF-TrFE 复合材料。分散在晶界处的 PVDF-TrFE 聚合物保留了铁电特性,复合材料的非线性欧姆特性响应随聚合物含量的增加而增加,120 °C 时, PVDF-TrFE 体积分数从 0 增加到 10%,复合材料的非线性系数从 1.3 增加到 4.0 左右。低电压下,电子传导机制符合肖特基发射机制,肖特基势垒高度为 1.1 eV;较高电压下,

电子传导机制符合 Fowler-Nordheim 隧穿机制,势垒高度降低至 0.1 eV。此研究表明冷烧结技术可以将功能聚合物引入陶瓷晶界,并保留聚合物的铁电特性。

Ndayishimiye 等^[84]以乙酸溶液为中间液相,在 250 °C、320 MPa 条件下,对不同体积分数的 ZnO-PDMS 进行冷烧结,制备出相对密度大于 90% 的 $(1-x)\text{ZnO}-x\text{PDMS}$ ($x=0\sim 5\%$) 复合材料,其致密化遵循压力溶解蠕变机制。在 10^5 Hz 时,纯 ZnO ($x=0$) 介电常数(约为 140)大于传统 ZnO 晶粒介电常数(约为 8.5),而含有 PDMS 的样品没有表现出高介电常数,其介电常数饱和值($x=1\%$ 、3% 和 5% 时介电常数分别为 16.7、27.6 和 32.7)更接近 ZnO 的真实介电常数。这是因为与冷烧结制备的纯 ZnO 陶瓷相比,复合材料中 ZnO/ZnO 界面处缺乏空间电荷积累。由于聚合物的影响,ZnO-PDMS 复合材料的导电性比冷烧结 ZnO 陶瓷低。当 $x=1\%$ 时,ZnO-PDMS 复合材料

的阻抗响应比 ZnO 陶瓷大 3 个数量级,但在 $x=3\%$ 和 $x=5\%$ 时仅大 1 个数量级,这种情况与 ZnO-PDMS 复合材料的界面特性有关。

2.5 其他材料

除了以上几种材料体系,冷烧结技术还可应用于半导体和其他电介质材料。

Guo 等^[9,85]在 120 °C 制备了 $(1-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{PEDOT:PSS}$ (x 为体积分数)复合材料。以去离子水为中间液相,在 120 °C 冷烧结可以获得相对密度大于 90% 的复合材料。从 V_2O_5 陶瓷的 TEM 图像(图 10^[85])可以看出,大多数 V_2O_5 晶界没有非晶相,表明冷烧结 V_2O_5 陶瓷高度结晶。此外,少量晶界之间存在非晶相,并在非晶相中可以观察到纳米尺寸的晶体,表明冷烧结机制是由溶解-沉淀过程主导。高电导的 PEDOT:PSS 有效改善了 V_2O_5 陶瓷的直流电导率,仅加入体积分数 1%~2% 的 PEDOT:PSS 就可以将复合材料的室温电导率提高 1~2 个数量级,这表明冷烧

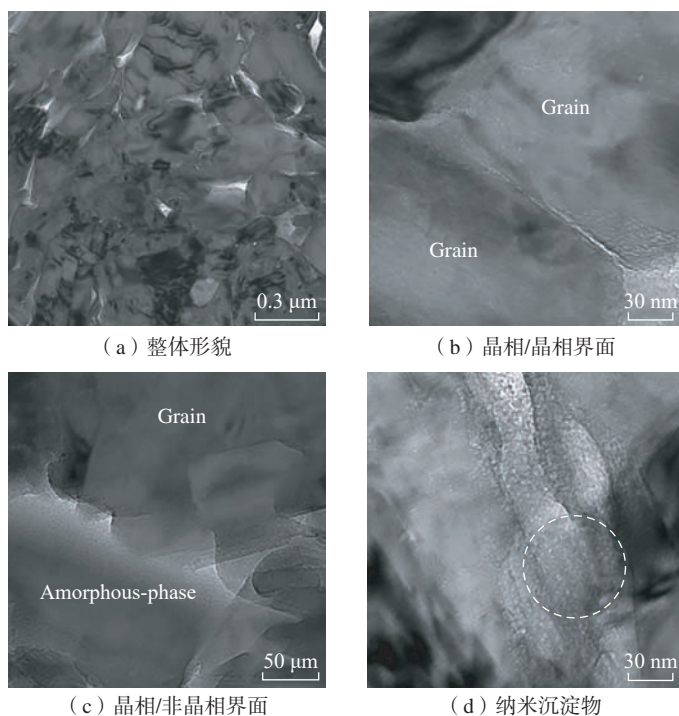


图 10 120 °C 冷烧结的 V_2O_5 陶瓷 TEM 图像^[85]
Fig.10 TEM images of V_2O_5 ceramic cold sintered at 120 °C^[85]

结技术可以为半导体材料的开发提供一种新的方法。基于上述研究,采用冷烧结技术将 V_2O_5 -PEDOT:PSS 流延膜带制备成致密的厚膜^[86],验证了冷烧结制备电子元器件的可行性。电性能温谱结果表明, V_2O_5 -PEDOT:PSS 厚膜的电阻率随温度升高而降低,表现出典型的负温度系数(NTC)特征,25℃时的电阻率、温度系数 α 分别为 $6.34 \Omega \cdot m$ 和 $-2.4\%/K$,与高温烧结的传统 NTC 陶瓷传感器相当。

Ndayishimiye 等^[87] 分别以 TEOS 和 NaOH 溶液为中间液相,在 270℃、430 MPa 保温 60 min 后制备出 SiO_2 -PTFE 复合材料。TEOS 作为中间液相时复合材料的相对密度 (<84%) 低于 NaOH 溶液作为中间液相时的相对密度 (>90%)。TEOS 为中间液相时,致密化过程发生在很短的时间内(约为 15 min),遵循压力溶解蠕变机制;而 NaOH 溶液作为中间液相时,烧结分多步完成。TEOS 冷烧结的 SiO_2 -PTFE 复合材料介电常数和介电损耗随频率的减小而增大。这些特性源于样品中的自由电荷传导或界面处的空间电荷效应。NaOH 冷烧结的 SiO_2 -PTFE 复合材料的介电损耗在低频时较高,这是因为空间电荷在电极面积累。PTFE 的加入有效地提高了绝缘电阻, SiO_2 -PTFE 复合材料的电阻比纯 SiO_2 陶瓷几乎高 1 个数量级。

Ashutosh 等^[88] 以乙酸溶液和乙醇为中间液相,在 80~120℃、500 MPa 冷烧结 120 min,制备了 $80Al_2O_3$ -20HDPE、 $70Al_2O_3$ -30HDPE 复合材料(Al_2O_3 的质量分数分别为 80%、70%,HDPE 的质量分数分别为 20%、30%)。1 MHz 时,冷烧结 $80Al_2O_3$ -20HDPE 的介电常数为 11.73,介电损耗为 0.0076; $70Al_2O_3$ -30HDPE 复合材料的介电常数为 9.13,介电损耗为 0.0066。频率从 100 Hz 增加到 2 MHz, $80Al_2O_3$ -20HDPE 和 $70Al_2O_3$ -

30HDPE 复合材料的介电常数分别下降了 7.5% 和 7%,二者的介电损耗显著降低,均降低了 80% 多。 $80Al_2O_3$ -20HDPE 复合材料的介电常数随温度升高而增大,在 1 MHz 时的介电常数温度系数为 $186.94 \times 10^{-6}/^\circ C$ 。 $80Al_2O_3$ -20HDPE 和 $70Al_2O_3$ -30HDPE 复合材料的热膨胀系数(CTE)分别为 $87.25 \times 10^{-6}/^\circ C$ 和 $109.3 \times 10^{-6}/^\circ C$ 。此研究采用冷烧结技术制备了 Al_2O_3 -HDPE 复合材料,介电性能与传统高温烧结 Al_2O_3 基复合材料相当或更好,为降低 Al_2O_3 的制备温度提供了思路。

2.6 冷烧结技术面临的挑战与机遇

在科学研究领域,冷烧结技术提出时间较短、致密化机制较为复杂,无法为一些材料体系的烧结过程提供合适的解释,烧结热力学和动力学机理有待完善。由于陶瓷体系庞大,为不一致溶解或微溶材料寻找合适的中间液相是一个难题,仍需进一步研究和探索。从工业实践的角度来看,目前利用冷烧结技术制备的材料尺寸较小、形状简单,不利于工业化大规模生产多样性产品。为了使这一技术在工业层面得到广泛应用,还必须克服制备上的限制,并解决相关的技术难题。

冷烧结是一种在超低温下实现陶瓷或者陶瓷基复合材料快速致密的加工制备新方法,能大幅降低烧结温度、缩短烧结时间、降低能源消耗。由于具有较低的烧结温度,冷烧结技术对多种材料体系具有良好的适用性,除了陶瓷材料,在陶瓷-金属、陶瓷-聚合物等复合材料集成共烧方面也展现出了巨大的潜力,解决了陶瓷与高温条件下易氧化、分解、反应的材料之间共烧困难的问题,为复合材料加工制备及集成共烧提供了新的机会。此外,冷烧结技术可与其他烧结技术相结合,对加速材料致密化、提高烧结效率和降低能耗具有重要意义。

3 结论

冷烧结技术在低温下的快速致密化为陶瓷与聚合物的复合开辟了一条简单有效的途径,解决了陶瓷与聚合物在高温下无法共烧的问题,为新型陶瓷基复合材料的设计提供了可能性。目前,冷烧结技术已应用在微波介电、铁电、锂电池、压敏、半导体等领域。但是冷烧结技术因提出时间较短、陶瓷体系庞大等因素,致密化机制尚未成熟。中间液相的选择对致密化过程至关重要,对于一些难溶和不溶的材料还需要进一步探索合适的中间液相作为烧结助剂。致密化机制的深入研究和烧结条件的进一步优化对未来更多陶瓷基聚合物复合材料的制备和工业化生产将具有深远意义。

参考文献

- [1] BELMONTE M. Advanced ceramic materials for high temperature applications[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2006, 8(8): 693-703.
- [2] 刘岩, 张珂颖, 李天宇, 等. 陶瓷材料电场辅助连接技术研究现状及发展趋势[J]. *无机材料学报*, 2023, 38(2): 113-124.
- [3] LIU Yan, ZHANG Keying, LI Tianyu, et al. Electric-field assisted joining technology for the ceramics materials: Current status and development trend[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(2): 113-124.
- [4] 李龙土. 功能陶瓷材料及其应用研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2005, 24(5): 107-110.
- [5] LI Longtu. Development in functional ceramic materials and their applications[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 24(5): 107-110.
- [6] MAO F Z, YIN R M, LI P F, et al. A novel synthesis approach of Si_3N_4 based wave-transparent ceramics combined with a gel-casting process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2023, 107(3): 733-741.
- [7] SUN J X, YE D R, ZOU J, et al. A review on additive manufacturing of ceramic matrix composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 138: 1-16.
- [8] DU J G, ZHANG H Z, GENG Y M, et al. A review on machining of carbon

- fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 18155–18166.
- [7] 杜昆, 陈麒好, 孟宪龙, 等. 陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件应用及热分析研究进展[J]. *推进技术*, 2022, 43(2): 113–131.
- DU Kun, CHEN Qihao, MENG Xianlong, et al. Advancement in application and thermal analysis of ceramic matrix composites in aeroengine hot components[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2022, 43(2): 113–131.
- [8] BACH C, WEHNER F, SIEDER-KATZMANN J. Investigations on an all-oxide ceramic composites based on Al_2O_3 fibres and alumina-zirconia matrix for application in liquid rocket engines[J]. *Aerospace*, 2022, 9(11): 684.
- [9] GUO J, BERBANO S S, GUO H Z, et al. Cold sintering process of composites: Bridging the processing temperature gap of ceramic and polymer materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(39): 7115–7121.
- [10] PEITEADO M, DE LA RUBIA M A, VELASCO M J, et al. Bi_2O_3 vaporization from ZnO-based varistors[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(9): 1675–1680.
- [11] NOI K, SUZUKI K, TANIBATA N, et al. Liquid-phase sintering of highly Na^+ ion conducting $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ ceramics using Na_3BO_3 additive[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(3): 1255–1265.
- [12] SIDDIQUI M, MOHAMED J J, AHMAD Z A. Structural, piezoelectric, and dielectric properties of PZT-based ceramics without excess lead oxide[J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2020, 56(2): 371–377.
- [13] SMITH B L, SCHÄFFER T E, VIANI M, et al. Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites[J]. *Nature*, 1999, 399(6738): 761–763.
- [14] RENARD F, BERNARD D, THIBAUT X, et al. Synchrotron 3D microtomography of halite aggregates during experimental pressure solution creep and evolution of the permeability[J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(7): L07607.
- [15] SADL M, TOMC U, URSIC H. Investigating the feasibility of preparing metal-ceramic multi-layered composites using only the aerosol-deposition technique[J]. *Materials*, 2021, 14(16): 4548.
- [16] 付长利, 李晓萌, 郭靖. 基于冷烧结技术的电介质材料研究进展[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 49(4): 30–42.
- FU Changli, LI Xiaomeng, GUO Jing. Recent progress of dielectric materials prepared via cold sintering process[J]. *Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2021, 49(4): 30–42.
- [17] MARION J E, HSUEH C H, EVANS A G. Liquid-phase sintering of ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(10): 708–713.
- [18] KIM Y W, KIM Y H, KIM K J. Electrical properties of liquid-phase sintered silicon carbide ceramics: A review[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2020, 45(1): 66–84.
- [19] LI X L, MA H A, ZHENG Y J, et al. AlN ceramics prepared by high-pressure sintering with La_2O_3 as a sintering aid[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 463(1–2): 412–416.
- [20] ROY R, AGRAWAL D, CHENG J P, et al. Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field[J]. *Nature*, 1999, 399(6737): 668–670.
- [21] RYBAKOV K I, OLEVSKY E A, KRIKUN E V. Microwave sintering: Fundamentals and modeling[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(4): 1003–1020.
- [22] FANG J A, WANG X H, TIAN Z B, et al. Two-step sintering: An approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(11): 3552–3555.
- [23] ZHAO Z, BUSCAGLIA V, BOWEN P, et al. Spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics[J]. *Key Engineering Materials*, 2004, 264–268: 2297–2300.
- [24] LI J F, WANG K, ZHANG B P, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(2): 706–709.
- [25] COLOGNA M, RASHKOVA B, RAJ R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850 °C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(11): 3556–3559.
- [26] DANCER C E J. Flash sintering of ceramic materials[J]. *Materials Research Express*, 2016, 3(10): 102001.
- [27] CHO J, LI Q A, WANG H, et al. High temperature deformability of ductile flash-sintered ceramics via in situ compression[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2063.
- [28] POLOTAI A, BREECE K, DICKEY E, et al. A novel approach to sintering nanocrystalline Barium titanate ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(11): 3008–3012.
- [29] GUILLON O, GONZALEZ-JULIAN J, DARGATZ B, et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2014, 16(7): 830–849.
- [30] GORYNSKI C, ANSELMITAMBURINI U, WINTERER M. Controlling Current flow in sintering: A facile method coupling flash with spark plasma sintering[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2020, 91(1): 015112.
- [31] WONG C P, BOLLAMPALLY R S. Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(14): 3396–3403.
- [32] ARBATTI M, SHAN X B, CHENG Z Y. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(10): 1369–1372.
- [33] CHAO F, LIANG G Z, KONG W F, et al. Dielectric properties of polymer/ceramic composites based on thermosetting polymers[J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 60(1): 129–136.
- [34] LUO B C, WANG X H, WANG Y P, et al. Fabrication, characterization, properties and theoretical analysis of ceramic/PVDF composite flexible films with high dielectric constant and low dielectric loss[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(2): 510–519.
- [35] ZHANG L, ZHANG J, YUE Z X, et al. Thermally stable polymer-ceramic composites for microwave antenna applications[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2016, 5(4): 269–276.
- [36] NAN C W, SHEN Y, MA J. Physical properties of composites near percolation[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2010, 40: 131–151.
- [37] YUAN S Q, SHEN F, CHUA C K, et al. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 91: 141–168.
- [38] WATTANAKUL K, MANUSPIYA H, YANUMET N. Thermal conductivity and mechanical properties of BN-filled epoxy composite: Effects of filler content, mixing conditions, and BN agglomerate size[J]. *Journal of Composite Materials*, 2011, 45(19): 1967–

1980.

[39] YANG Y, ZHU B P, LU Z H, et al. Polyimide/nanosized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ functional hybrid films with high dielectric permittivity[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(4): 042904.

[40] AGRAWAL A, SATAPATHY A. Thermal and dielectric behavior of epoxy composites filled with ceramic micro particulates[J]. Journal of Composite Materials, 2014, 48(30): 3755–3769.

[41] NILAGIRI BALASUBRAMANIAN K B, RAMESH T. Role, effect, and influences of micro and nano-fillers on various properties of polymer matrix composites for microelectronics: A review[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(6): 1568–1585.

[42] GUO J, ZHAO X T, HERISSON DE BEAUVOIR T, et al. Recent progress in applications of the cold sintering process for ceramic-polymer composites[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(39): 1801724.

[43] 李晓萌, 薛仙, 汪宏, 等. 超低温烧结微波介质陶瓷制备工艺的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(4): 907–920.

LI Xiaomeng, XUE Xian, WANG Hong, et al. Recent development on ultra-low firing technologies of microwave dielectric ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(4): 907–920.

[44] GUO J, GUO H Z, BAKER A L, et al. Cold sintering: A paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2016, 55(38): 11457–11461.

[45] GUO H Z, BAKER A, GUO J, et al. Cold sintering process: A novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(11): 3489–3507.

[46] 康晟淋, 赵学童, 张洁心, 等. 冷烧结技术的研究进展及其在电工领域的潜在应用[J]. 电工技术学报, 2022, 37(5): 1098–1114.

KANG Shenglin, ZHAO Xuotong, ZHANG Jiexin, et al. Recent research progress of cold sintering process and its potential application in electrotechnical fields[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2022, 37(5): 1098–1114.

[47] HEIDARY D S B, LANAGAN M, RANDALL C A. Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(4): 1018–1029.

[48] TORAYA H, YOSHIMURA M,

SŌMIYA S. Hydrothermal reaction-sintering of monoclinic HfO_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1982, 65(9): c159–c160.

[49] YAMASAKI N, YANAGISAWA K, NISHIOKA M, et al. A hydrothermal hot-pressing method: Apparatus and application[J]. Journal of Materials Science Letters, 1986, 5(3): 355–356.

[50] KÄHÄRI H, TEIRIKANGAS M, JUUTI J, et al. Dielectric properties of lithium molybdate ceramic fabricated at room temperature[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(11): 3378–3379.

[51] GUO H Z, GUO J, BAKER A, et al. Hydrothermal-assisted cold sintering process: A new guidance for low-temperature ceramic sintering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(32): 20909–20915.

[52] GUO H Z, BAKER A, GUO J, et al. Protocol for ultralow-temperature ceramic sintering: An integration of nanotechnology and the cold sintering process[J]. ACS Nano, 2016, 10(11): 10606–10614.

[53] FLOYD R, LOWUM S, MARIA J P. Instrumentation for automated and quantitative low temperature compaction and sintering[J]. Review of Scientific Instruments, 2019, 90(5): 055104.

[54] BOUVILLE F, STUDART A R. Geologically-inspired strong bulk ceramics made with water at room temperature[J]. Nature Communications, 2017, 8: 14655.

[55] HONG W B, LI L, CAO M, et al. Plastic deformation and effects of water in room-temperature cold sintering of NaCl microwave dielectric ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(9): 4038–4043.

[56] HAUG M, BOUVILLE F, RUIZ-AGUDO C, et al. Cold densification and sintering of nanoverite by pressing with water[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(3): 893–900.

[57] KANG S L, GUO H X, WANG J B, et al. Influence of surface coating on the microstructures and dielectric properties of BaTiO_3 ceramic via a cold sintering process[J]. RSC Advances, 2020, 10(51): 30870–30879.

[58] 冯静静, 章游然, 马名生, 等. 冷烧结技术的研究现状及发展趋势[J]. 无机材料学报, 2023, 38(2): 125–136.

FENG Jingjing, ZHANG Youan, MA Mingsheng, et al. Current status and development trend of cold sintering process[J]. Journal of Inorganic Materials, 2023, 38(2): 125–136.

[59] GUO J, FLOYD R, LOWUM S, et al. Cold sintering: Progress, challenges, and future opportunities[J]. Annual Review of Materials Research, 2019, 49: 275–295.

[60] NDAYISHIMIYE A, SENGUL M Y, SADA T K, et al. Roadmap for densification in cold sintering: Chemical pathways[J]. Open Ceramics, 2020, 2: 100019.

[61] COUTINHO L, AREDES R G, ANTONELLI E. Cold sintering and electric characterization of ZnO– BaTiO_3 composites[J]. Ceramica, 2021, 67(381): 105–110.

[62] GUO J, LEGUM B, ANASORI B, et al. Cold sintered ceramic nanocomposites of 2D MXene and zinc oxide[J]. Advanced Materials, 2018, 30(32): 1801846.

[63] GUO J, SI M M, ZHAO X T, et al. Altering interfacial properties through the integration of C_{60} into ZnO ceramic via cold sintering process[J]. Carbon, 2022, 190: 255–261.

[64] WANG D W, ZHOU D, ZHANG S Y, et al. Cold-sintered temperature stable $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4\text{–Li}_2\text{MoO}_4$ microwave composite ceramics[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 2438–2444.

[65] SEO J H, VERLINDE K, GUO J, et al. Cold sintering approach to fabrication of high rate performance binderless LiFePO_4 cathode with high volumetric capacity[J]. Scripta Materialia, 2018, 146: 267–271.

[66] DE BEAUVOIR T H, DURSUN S, GAO L S, et al. New opportunities in metallization integration in cofired electroceramic multilayers by the cold sintering process[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2019, 1(7): 1198–1207.

[67] WANG D X, DURSUN S, GAO L S, et al. Fabrication of bimorph lead zirconate titanate thick films on metal substrates via the cold sintering-assisted process[J]. Acta Materialia, 2020, 195: 482–490.

[68] GUO J, BAKER A L, GUO H Z, et al. Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(2): 669–677.

[69] GUO J, PFEIFFENBERGER N, BEESE A, et al. Cold sintering $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ceramic with poly(ether imide) (PEI) polymer to realize high-performance composites and integrated multilayer circuits[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(8): 3837–3844.

[70] VILESH V L, SANTHAN, SUBODH G. Influence of Li_2MoO_4 and polytetrafluoroethylene addition on the cold sintering process and

- dielectric properties of BaBiLiTeO₆ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(21): 30756–30763.
- [71] LI Y Q, ZHENG M P, ZANG M Y, et al. Cold sintering co-firing of (Ca, Bi)(Mo, V)O₄-PTFE composites in a single step[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(10): 6262–6270.
- [72] GYAN D S, DWIVEDI A. Structural and electrical characterization of NaNbO₃-PVDF nanocomposites fabricated using cold sintering synthesis route[J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(2): 24103.
- [73] SADAT K, TSUJI K, NDAYISHIMIYE A, et al. High permittivity BaTiO₃ and BaTiO₃-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)₂ · 8H₂O[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1): 409–417.
- [74] SADAT K, TSUJI K, NDAYISHIMIYE A, et al. Highly reliable BaTiO₃-polyphenylene oxide nanocomposite dielectrics via cold sintering[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(18): 2100963.
- [75] VINOTH S, WANG S F. Cold sintering process for a BaTiO₃/poly(vinylidene difluoride) ceramic-polymer composite: Evaluation of the structural and microwave dielectric properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(21): 8326–8333.
- [76] SEO J H, GUO J, GUO H Z, et al. Cold sintering of a Li-ion cathode: LiFePO₄-composite with high volumetric capacity[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 15370–15374.
- [77] HE B L, KANG S L, ZHAO X T, et al. Cold sintering of Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂/PEO composite solid electrolytes[J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6756.
- [78] ZHAO X T, GUO J, WANG K, et al. Introducing a ZnO-PTFE (polymer) nanocomposite varistor via the cold sintering process[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(7): 1700902.
- [79] DE BEAUVOIR T H, TSUJI K, ZHAO X T, et al. Cold sintering of ZnO-PTFE: Utilizing polymer phase to promote ceramic anisotropic grain growth[J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 511–516.
- [80] SI M M, HAO J Y, ZHAO E D, et al. Preparation of zinc oxide/poly-ether-ether-ketone (PEEK) composites via the cold sintering process[J]. *Acta Materialia*, 2021, 215: 117036.
- [81] SI M M, GUO J, HAO J Y, et al. Cold sintered composites consisting of PEEK and metal oxides with improved electrical properties via the hybrid interfaces[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 226: 109349.
- [82] DURSUN S, TSUJI K, BANG S H, et al. A route towards fabrication of functional ceramic/polymer nanocomposite devices using the cold sintering process[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(7): 1917–1924.
- [83] MENA-GARCIA J, DURSUN S, TSUJI K, et al. Integration and characterization of a ferroelectric polymer PVDF-TrFE into the grain boundary structure of ZnO via cold sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(6): 2789–2797.
- [84] NDAYISHIMIYE A, GRADY Z A, TSUJI K, et al. Thermosetting polymers in cold sintering: The fabrication of ZnO-polydimethylsiloxane composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(5): 3039–3050.
- [85] GUO J, GUO H Z, HEIDARY D S B, et al. Semiconducting properties of cold sintered V₂O₅ ceramics and co-sintered V₂O₅-PEDOT: PSS composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(4): 1529–1534.
- [86] ZHAO Y Y, BERBANO S S, GAO L S, et al. Cold-sintered V₂O₅-PEDOT: PSS nanocomposites for negative temperature coefficient materials[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 1257–1262.
- [87] NDAYISHIMIYE A, TSUJI K, WANG K, et al. Sintering mechanisms and dielectric properties of cold sintered (1-x) SiO₂-xPTFE composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(15): 4743–4751.
- [88] ASHUTOSH K, GOLLA B R. High dielectric Al₂O₃-(20–30wt%) HDPE composites processed via cold sintering[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(19): 31405–31411.

Research Progress on Ceramic-Polymer Composites Prepared by Cold Sintering Process

GUO Jing, TAI Xiaoqian, SI Mingming

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

[ABSTRACT] Typically, ceramics are sintered at temperatures of above 1000 °C by traditional sintering route, resulting in long sintering time and high energy consumptions. The high sintering temperatures adversely affect the interface control, phase stability, and material co-sintering, and thus, it is challenging to co-sinter ceramics and polymers with polymers as the fillers. Cold sintering process, employing an intermediate liquid phase and dissolution-precipitation process, enables rapid densification of ceramics at temperatures ≤ 300 °C, which effectively addresses the co-sintering issue of ceramics and polymers. This review introduces the development of cold sintering process, sintering parameters and cold sintering mechanisms. The application and current status of cold sintering process in ceramic-polymer composites, such as microwave dielectrics, ferroelectrics, lithium-ion batteries, varistors, semiconductors and thermoelectric materials, are discussed in detail. Finally, the challenges and future prospects of cold sintering process are analyzed.

Keywords: Cold sintering process; Ceramics; Polymers; Composites; Co-sintering

(责编 晓月)

引文格式: 解志文, 陶浩天, 刘天新, 等. 镀铝对 CoCrNiAlY-YSZ-LaMgAl₁₁O₁₉ 双陶瓷热障涂层高温抗氧化行为的影响[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 58-63.

XIE Zhiwen, TAO Haotian, LIU Tianxin, et al. Effect of Al plating layer on high-temperature oxidation resistance behavior of CoCrNiAlY-YSZ-LaMgAl₁₁O₁₉ dual ceramic thermal barrier coating[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 58-63.

镀铝对 CoCrNiAlY-YSZ-LaMgAl₁₁O₁₉ 双陶瓷热障涂层高温抗氧化行为的影响*

解志文, 陶浩天, 刘天新, 陈永君, 胡素影, 马北一

(辽宁科技大学, 鞍山 114051)

[摘要] 采用电弧离子镀(AIP)技术在 CoCrNiAlY-YSZ-LaMA 双陶瓷涂层表面沉积一层 Al 镀层, 利用 XRD、SEM 和 EDS 等微尺度分析表征方法, 全面解析涂层在大气暴露过程中的高温氧化行为。研究表明, 未镀铝 LaMA 层在氧化过程中发生严重体积收缩, 导致纵向微裂纹萌生和扩展。这些微裂纹成为氧气向内部扩散的通道, 导致涂层呈现持续氧化增重趋势、TGO 快速生长和严重的元素扩散, 并最终加剧涂层断裂失效。但镀铝涂层样品表现出更好的高温抗氧化性能与结构稳定性, 高温氧化过程中, 表面 Al 镀层与氧气发生原位反应生成致密 Al₂O₃ 屏障层, 有效阻止或延迟氧气内部渗透, 使 TGO 缓慢生长, 其氧化增重从 20 h 时的 8.59 mg/cm² 略微上升到 80 h 时的 9.46 mg/cm²。本研究结果为双陶瓷热障涂层的延寿设计与界面热生长应力调控开辟出全新技术途径和理论视野。

关键词: 双陶瓷热障涂层; Al 镀层; 高温抗氧化性能; 热生长氧化物(TGO); 结构稳定性

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.058



解志文

教授, 博士生导师, 研究方向为摩擦学与润滑设计、高温腐蚀与防护、先进表面工程技术。

为满足航空发动机热端部件服役温度更高的要求, 在高温合金基体表面制备热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs)^[1]。质量分数 6%~8% 的氧化钇稳定氧化锆(Yttria-stabilized zirconia, YSZ) 由于其低导热系数和高热膨胀系数^[2-3] 成为早期选用的顶层陶瓷材料之一, 但随着服役环境温度的升高, 容易发生烧结和相变, 并伴随 4%~6% 的体积膨胀, 最终导致涂层过早失效, 难以满足服役需求^[4-6]。

为解决上述问题, 研究人员从涂层结构和材料一体化综合设计入手。将高熔点、高稳定性和低热导率的陶瓷材料与 YSZ 结合, 复合设计形成的双层 TBCs 已成为一种新的发展趋势。据报道, 双陶瓷热障涂层的热循环寿命大大提高^[7]。同

时, 具有磁铅矿结构的镁基六铝酸镧(LaMgAl₁₁O₁₉, LaMA) 由于具有高熔点、高应力耐受性、高热膨胀系数、低烧结率和低热导率, 成为目前新型 TBCs 材料之一^[8-11]。然而, 在利用大气等离子喷涂(Atmospheric plasma spraying, APS) 技术制备涂层时, 存在大量孔隙、裂纹和层状间隙^[12]。此外, LaMA 涂层在制备过程中存在大量的非晶相, 严重影响涂层在使用过程中的可靠性。Huang 等^[13] 发现, 在从室温加热到 1200 °C 过程中, 非晶相 LaMA 在 900 °C 和 1174.9 °C 时发生两次显著的再结晶和体积收缩, 促进裂纹的形成, 加速 O₂ 快速内扩散, 触发热生长氧化物(Thermally grown oxide, TGO) 的形成和局部残余应力的集中, 导致 LaMA 层组织不稳定和断裂失效^[14-15], 显著

* 基金项目: 辽宁省教育厅基础科研项目 (JYTMS20230941)。

降低涂层的抗氧化性能。

为抑制 LaMA 涂层体积收缩带来的不良影响, Sun 等^[16]通过掺杂 Gd_2O_3 降低 LaMA 涂层中的非晶相含量。然而,该方法并不能消除 LaMA 涂层体积收缩的影响,并未使其热循环寿命得到显著改善。此外,顶部密封层被认为是延长 TBCs 服役寿命的可行方案。Soleimanipour 等^[17]利用激光覆层技术在 YSZ 涂层表面形成致密氧化铝层,可消除涂层中孔隙和裂纹等典型缺陷,延长 TBCs 的使用寿命。

本文为进一步提高涂层的高温抗氧化性,避免在制备过程中 Al 层氧化,采用电弧离子镀(Arc ion plating, AIP)技术在 CoCrNiAlY-YSZ-LaMA 双陶瓷涂层表面沉积一层 Al 层,使 Al 在高温氧化过程中与 O_2 原位反应生成致密 Al_2O_3 屏障层。系统地开展涂层高温抗氧化性能研究,全面解析 1000 °C 下致密 Al_2O_3 屏障层对涂层微观结构和氧化行为的影响。

1 试验及方法

1.1 原材料

以镍基高温合金 GH199 作为基体材料,尺寸为 15 mm × 15 mm × 5 mm。首先用刚玉颗粒(240 目)对样品的表面进行喷砂处理,以去除表面氧化物;喷砂后的样品放入酒精溶液中进行超声波清洗(5 min),吹干待用。

1.2 涂层制备

1.2.1 双陶瓷层制备

使用大气等离子喷涂设备(MultiCoat, Oerlikon Metco),采用 APS 技术,在基体表面制备 CoCrNiAlY-YSZ-LaMA 双陶瓷涂层,将其命名为 M1,涂层化学成分如表 1 所示。CoCrNiAlY、YSZ 和 LaMA 的粉末粒径分别为 30~74 μm 、30~64 μm 和 32~125 μm ;工作气体采用高纯度氩气(原子数分数 99.9%)和氢气(原子

数分数 99.9%), APS 工艺参数如表 2 所示。

1.2.2 Al 镀层制备

使用 PVD7590 型电弧离子镀机(沈阳威利德真空技术有限公司),采用 AIP 技术在 LaMA 层表面沉积一层厚度为 20 μm 的 Al 层,将其命名为 M2。以高纯度 Al(原子数分数 99.9%)为靶材,氩气压力为 1.0 Pa,电流为 80 A,偏置电压为 -80 V,沉积时间为 60 min。

1.3 性能测试方法

利用高温马弗炉,系统研究所有样品暴露在空气中的氧化行为。加热速率为 10 °C/min,停留时间为 80 h,工作温度为 1000 °C。采用精度为

10^{-4} g 的电子天平,测量每个样品高温氧化后的质量变化,并分析氧化增重与时间的动力学曲线。

1.4 表征方法

用 X 射线衍射(XRD)系统研究氧化试验后涂层的相结构变化;利用扫描电子显微镜(SEM)对涂层的表面和横截面微观结构进行表征;采用能量分散光谱(EDS)对涂层表/截面元素分布进行综合观察和分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层制备态组织结构

图 1 为样品 M1 和 M2 沉积态涂层的 XRD 图谱。如图 1(a)所示,

表 1 CoCrNiAlY-YSZ-LaMA 双陶瓷涂层化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of CoCrNiAlY-YSZ-LaMA double ceramic coating (mass fraction) %

材料	Co	Cr	Ni	Al	Y	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	La ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃
CoCrNiAlY	余量	24.5~26.5	31.0~34.0	5.0~6.5	0.4~0.8	—	—	—	—	—
YSZ	—	—	—	—	—	7.0~7.5	余量	—	—	—
LaMA	—	—	—	—	—	—	—	15.0~24.0	4.0~7.0	余量

表 2 APS 制备 CoCrNiAlY-YSZ-LaMA 双陶瓷涂层沉积工艺参数

Table 2 Deposition process parameters of CoCrNiAlY-YSZ-LaMA dual ceramic coating by APS

涂层类别	厚度/ μm	电流/A	距离/mm	线路速度/($mm \cdot min^{-1}$)
CoCrNiAlY	100~120	500	120	800
YSZ	180~200	600	120	800
LaMA	100	600	120	800

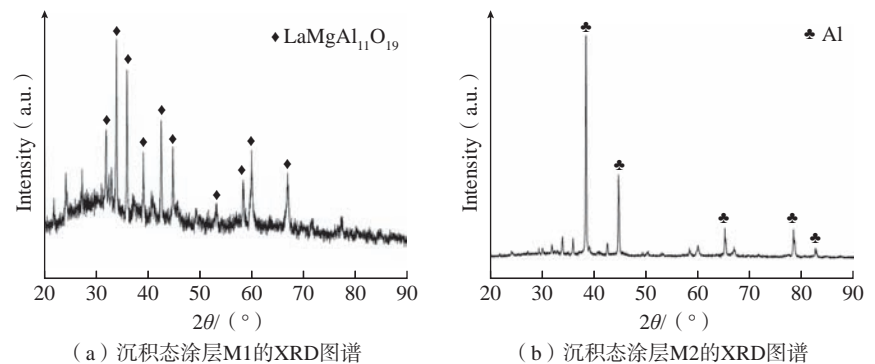


图 1 沉积态涂层样品 M1 和 M2 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the as-deposited coating samples M1 and M2

根据标准卡号 #26-0873, 确定沉积态样品 M1 主要由 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 相组成。相比之下, 如图 1 (b) 所示, 参照标准卡号 #85-1327, 在沉积态样品 M2 中检测出一些强 Al 衍射峰, 表明在 LaMA 表面成功制备出 Al 镀层。

图 2 为样品 M1 和 M2 沉积态涂层的表面和截面 SEM 图像与表面 EDS 区域分析。图 2 (a) 为样品 M1 表面形貌, 可以观察到其表面伴有大量未熔或半熔粉末颗粒, 明显可见一些孔洞和微裂纹缺陷, 这与 APS 涂层的结构特征相一致。图 2 (b) 为样品 M1 截面形貌, CoCrNiAlY、YSZ 和 LaMA 3 层结构清晰可见, 且各层之间结合良好。如图 2 (d) 所示, 样品 M2 表面呈现出致密的椰菜状形貌, Al 镀层有效地填充表面微裂纹缺陷。样品 M2 截面形貌如图 2 (e) 所示, 表面 Al 镀层清晰可见, 而且与顶部 LaMA 层结合良好。如图 2 (c) 所示, 样品 M1 表面区域 a 中 La、Mg、Al、O 质量分数分别为 36.68%, 1.59%, 29.12% 和 32.62%; 如图 2 (f) 所示, 样品 M2 区域 b 中 Al、O 质量分数分别为 94.16% 和 5.84%, 进一步证实表面 LaMA 层和 Al 层的存在。

2.2 高温抗氧化性能测试

图 3 为样品 M1 和 M2 在 1000 °C 氧化 80 h 后的增重曲线。可以看出, 随着氧化时间的增加, 样品 M1 呈连续的增重趋势。样品 M1 在初始 20 h 时的质量增益值约为 7.15 mg/cm^2 , 在 80 h 时迅速达到 12.38 mg/cm^2 ; 与样品 M1 相比, 样品 M2 在初始 20 h 时的质量增益值较大, 为 8.59 mg/cm^2 , 这与 Al 镀层迅速氧化生成 Al_2O_3 有关, 然而, 在 20~80 h 的氧化期间, 样品 M2 呈现出缓慢的质量增重趋势, 在 60~80h 氧化期间增重值略有升高, 说明表层氧化铝屏障效应逐渐削弱, 在氧化试验结束时, 其质量增益值仅为 9.46 mg/cm^2 。显然, 样品 M2 的增重速率远低于样品 M1, 说明镀铝层极大地提高了涂层抗氧化性能。

图 4 为样品 M1 和 M2 经过 1000 °C 氧化 80 h 试验后的 XRD 谱图。如图 4 (a) 所示, 根据标准卡号 #26-0873 和 #43-0923 确认, 样品 M1 主要由 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 相组成, 且随着氧化时间的增加, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 相的强度逐渐增加, 表明 LaMA 发生显著的结晶反应^[18]。同时, 由于 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 相的高温分解^[19], XRD 图谱中出现少量的 LaAlO_3 相。如图 4 (b) 所示, 在样品 M2 中同样发现 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 LaAlO_3 相, 但

在该 XRD 模式中检测到大量 Al_2O_3 相(标准卡号 #46-1212), 进一步证实 LaMA 层顶部的 Al 镀层与 O_2 原位反应形成 Al_2O_3 膜。

图 5 为样品 M1 和 M2 经过 1000 °C 氧化 20 h 试验后的表面和截面 SEM 图像。如图 5 (a) 所示, 在样品 M1 的表面上出现网络状微裂纹, 裂纹宽度约为 4.50 μm ; 图 5 (b) 为截面 SEM 图像, 可以看到 LaMA 层的纵向微裂纹逐渐延伸至 YSZ 层, 而且在 YSZ 层与 CoCrNiAlY 交界处出现横向微裂纹。相比之下, 样品 M2 的表面相对致密, 片层状 Al_2O_3 均匀覆盖涂层表面(图 5 (c)); 其截面损伤明显减少(图 5 (d)), 表明 Al 层的渗透行为改变了 LaMA 组织的断裂模式和应力分布, 有效减弱了双陶瓷层的损伤。

图 6 为样品 M1 和 M2 经过 1000 °C 氧化 40 h 试验后的表面和截面 SEM 图像。如图 6 (a) 和 (b) 所示, 微裂纹明显分布在样品 M1 的表面, 微裂纹宽度增加到 8.50 μm , YSZ 层的横向裂纹尺度进一步增大。相比之下, 样品 M2 仍然保持着致密的表面形貌(图 6 (c)), 其横截面的 YSZ 层出现微裂纹(图 6 (d)), 但涂层仍然保持良好的结构稳定性。

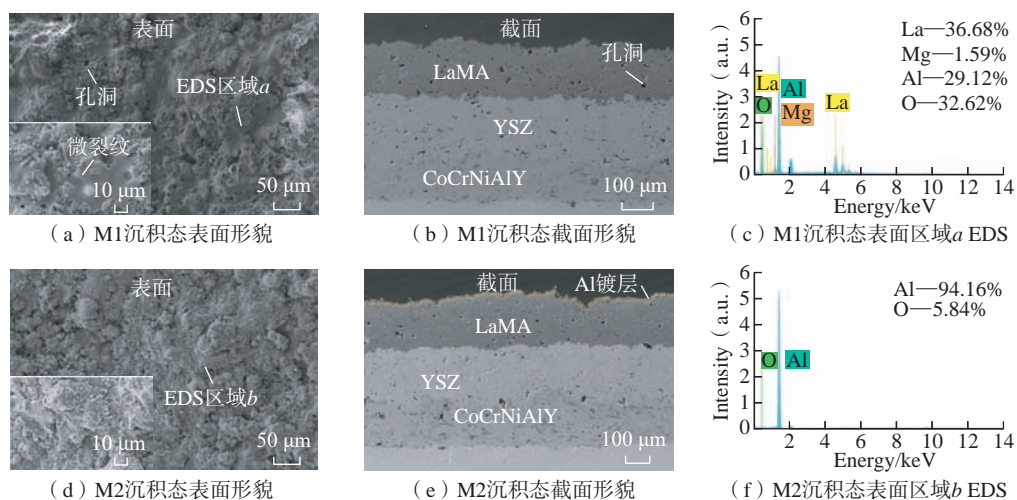


图 2 沉积态涂层样品 M1 和 M2 表面和截面 SEM 图像与 EDS 区域分析

Fig.2 SEM surface and cross-sectional images with EDS regional analysis of the as-deposited coating samples M1 and M2

图7为样品M1和M2经过1000℃氧化80h试验后的表面和截面SEM图像。如图7(a)所示,样品M1表面组织损伤进一步加剧,局部微裂纹宽度高达14.95μm;如图7(b)所示,样品M1 LaMA层纵向裂纹的进一步延伸扩展,导致YSZ层出现局部组织断裂,而且在YSZ与CoCrNiAlY交界处出现横向贯穿裂纹,说明样品M1在经过80h氧化试验后失效。相比之下,如图7(c)和(d)所示,经过氧化试验80h后,样品M2表面块状、鳞片状Al₂O₃仍然相对致密,只存在少量微裂纹;横截面的YSZ层出现少量横向微裂纹,结构相对稳定,界面黏合良好,进一步证实Al镀层显著提高双陶瓷热障涂层在大气暴露环境下的高温抗氧化性能。

图8为样品M1和M2经过1000℃氧化试验后的TGO层形貌和EDS表征结果。如图8(a)所示,经过20h氧化试验后,在样品M1的YSZ-CoCrNiAlY界面形成一个黑色的TGO层;如图8(b)所示,经过40h氧化试验后,黑色层上方出现少量灰色扩散区域,说明元素扩散加速;经过80h的氧化试验后,黑色TGO层极薄且不连续,灰色的TGO层在氧化试验过程中出现明显的向上扩散现象,且扩散不均匀(图8(c))。相比之下,在氧化试验中,样

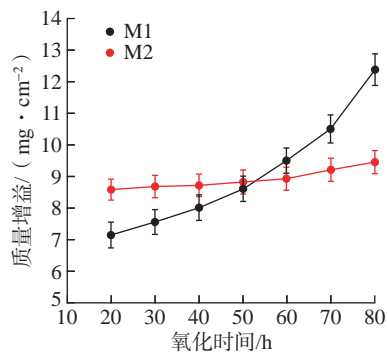
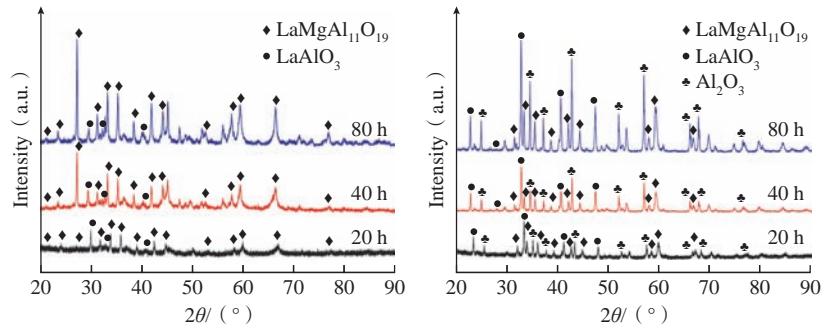


图3 样品M1和M2在1000℃氧化80h增重曲线

Fig.3 Weight gain curve of samples M1 and M2 after oxidized at 1000 °C for 80 h

品M2的元素扩散和TGO生成速率相对较慢,如图8(e)所示,经过氧化试验20h后,在YSZ-CoCrNiAlY

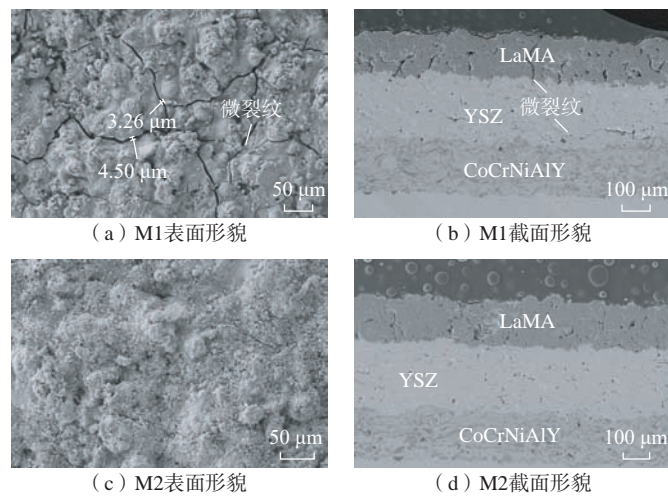
界面形成较薄的黑色TGO层;而且,如图8(f)所示,经过氧化试验40h后,该TGO层的厚度未发生明显



(a) M1样品1000℃氧化80h的XRD谱图 (b) M2样品1000℃氧化80h的XRD谱图

图4 1000℃氧化80h后样品M1和M2的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of samples M1 and M2 after oxidation at 1000 °C for 80 h



(a) M1表面形貌

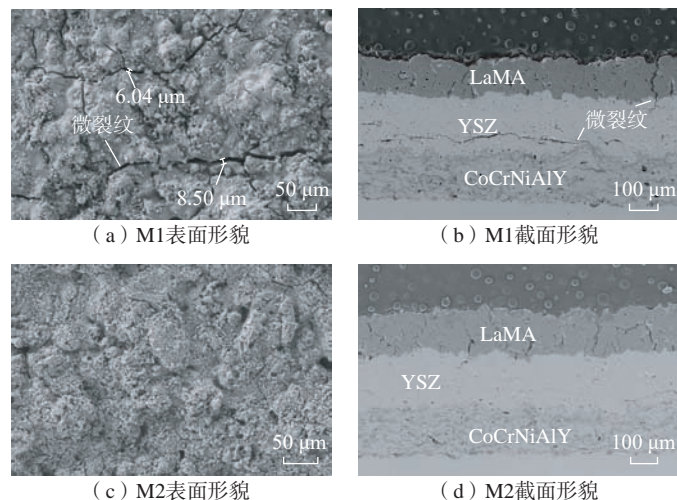
(b) M1截面形貌

(c) M2表面形貌

(d) M2截面形貌

图5 1000℃氧化20h后样品M1和M2表面和截面SEM图像

Fig.5 SEM surface and cross-sectional images of samples M1 and M2 after oxidation at 1000 °C for 20 h



(a) M1表面形貌

(b) M1截面形貌

(c) M2表面形貌

(d) M2截面形貌

图6 样品M1和M2经过1000℃氧化40h试验后的表面和截面SEM图像

Fig.6 SEM surface and cross-sectional images of samples M1 and M2 after oxidation at 1000 °C for 40 h

变化,依然保持为连续黑色TGO层,未出现灰色扩散层;此外,经过80 h的氧化试验后,黑色TGO层保持相对连续,但随着氧化时间的增加,出现了较薄的灰色TGO层(图8(g))。根据赵远涛等^[20]的研究,Al₂O₃构成底部的黑色氧化物层,(Ni, Co)Cr₂O₄主要构成顶部的灰色氧化物层。如图8(d)和(h)所示,EDS表征数据清楚地表明,样品M1的灰色层中富集大量Ni, Co, Cr元素;相比之下,样品M2黑色层部分含有高份额Al和O元素,但其Ni、Co和Cr元素并未发生明显扩散。

3 结论

本文利用高温氧化试验和先进微尺度分析表征,系统研究了镀铝CoCrNiAlY-YSZ-LaMA双陶瓷涂层高温抗氧化行为,主要研究结论如下。

(1)未镀Al涂层的高温抗氧化性能和界面结构稳定性较差,而APS固有技术局限导致涂层形成大量微孔洞缺陷,且高温氧化过程中LaMA发生晶化反应,导致体积收缩以及纵向裂纹萌生,这些固有孔洞或微裂纹为O₂内扩散提供了通道,加剧YSZ与CoCrNiAlY交界处TGO层快速生

长及脆性(Ni, Co)Cr₂O₄相形成,诱发高界面热生长应力并最终导致涂层界面结构失稳与断裂失效。

(2)镀Al涂层表现出十分突出的高温抗氧化性能和结构稳定性。镀Al层具有明显的止裂和自愈合作用,有效地抑制LaMA层组织大尺寸纵向微裂纹萌生。此外,Al镀层与O₂原位反应生成致密Al₂O₃障层,有效延缓O₂向内扩散,抑制了TGO层快速生长和较高界面热生长应力,赋予涂层更低的质量增益、稳定界面结构及优异的抗氧化性能。

参考文献

[1] 方向,袁珂,曾佳敏,等. 稀土氧化物改性氧化锆/铂铝热障涂层的制备及其高温性能[J]. 航空制造技术, 2023, 66(8): 100-109.

FANG Xiang, YUAN Ke, ZENG Jiamin, et al. Preparation and high temperature performance of rare earth oxide modified zirconia/PtAl thermal barrier coatings[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(8): 100-109.

[2] LI Y J, XIE Y T, HUANG L P, et al. Effect of physical vapor deposited Al₂O₃ film on TGO growth in YSZ/CoNiCrAlY coatings[J]. Ceramics International, 2012, 38(6): 5113-5121.

[3] SONG X M, LIU Z W, KONG M G, et al. Thermal stability of yttria-stabilized zirconia (YSZ) and YSZ-Al₂O₃ coatings[J]. Ceramics International, 2017, 43(16): 14321-14325.

[4] AHMADI M S, SHOJA-RAZAVI R, VALEFI Z, et al. Evaluation of hot corrosion

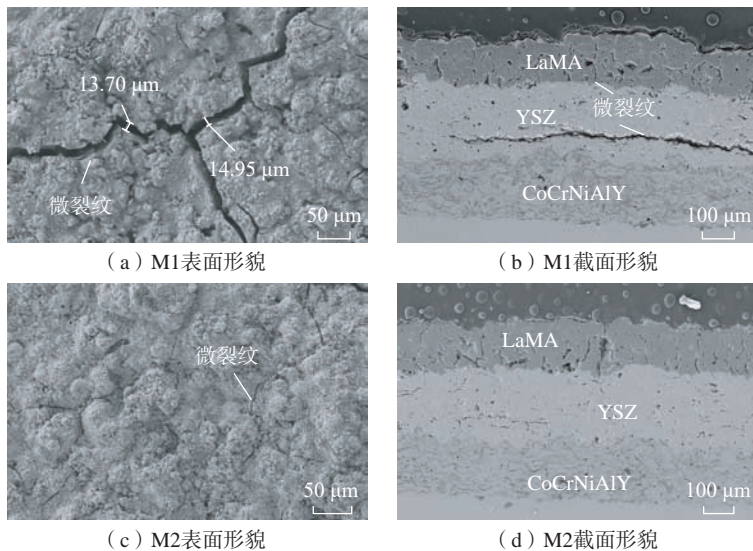


图7 1000 °C氧化80h后样品M1和M2的表面和截面SEM图像

Fig.7 SEM surface and cross-sectional images of samples M1 and M2 after oxidation at 1000 °C for 80 h

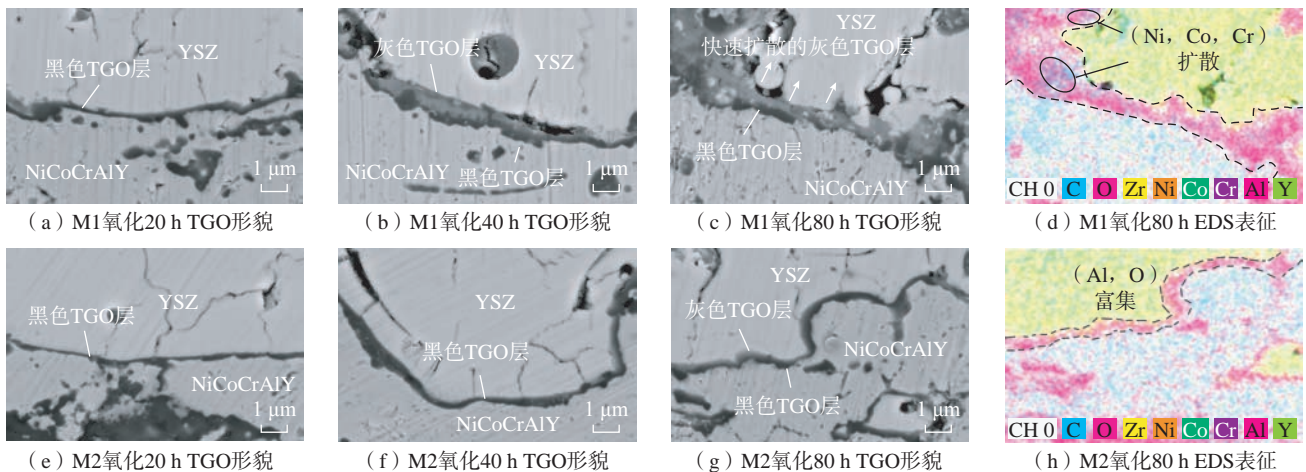


图8 1000 °C氧化试验后样品M1和M2的TGO层形貌和EDS表征结果

Fig.8 TGO layer morphology and EDS characterization results of samples M1 and M2 after 1000 °C oxidation test

behavior of plasma sprayed and laser glazed YSZ-Al₂O₃ thermal barrier composite[J]. Optics & Laser Technology, 2019, 111: 687–695.

[5] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1–10.

[6] CIPITRIA A, GOLOSNOY I O, CLYNE T W. A sintering model for plasma-sprayed zirconia TBCs. Part I: Free-standing coatings[J]. Acta Materialia, 2009, 57(4): 980–992.

[7] DAI H, ZHONG X H, LI J Y, et al. Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 433(1–2): 1–7.

[8] 张彦飞, 李芹, 曹学强. 一种长寿命热障涂层——LaMgAl₁₁O₁₉/YSZ 双陶瓷层介绍 [J]. 中国新技术新产品, 2012(13): 10–11.

ZHANG Yanfei, LI Qin, CAO Xueqiang. Introduction of a long-life thermal barrier coating—LaMgAl₁₁O₁₉/YSZ double ceramic layer[J]. China New Technologies and Products, 2012(13): 10–11.

[9] CHEN X L, ZHAO Y, FAN X Z, et al. Thermal cycling failure of new LaMgAl₁₁O₁₉/YSZ double ceramic top coat thermal barrier coating systems[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(10): 3293–3300.

[10] CHEN X L, SUN Y W, HU J K,

et al. Thermal cycling failure of the multilayer thermal barrier coatings based on LaMgAl₁₁O₁₉/YSZ[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(4): 1424–1432.

[11] HU Q, ZHOU X, TU Y W, et al. High-temperature mechanical properties and oxidation resistance of SiC_x/SiC ceramic matrix composites with multi-layer environmental barrier coatings for turbine applications[J]. Ceramics International, 2021, 47(21): 30012–30019.

[12] VARGHESE P, VETRIVENDAN E, VAISHNAVI KRUPA B R, et al. Degradation of thermally sprayed Al₂O₃ coatings in reactor-grade liquid-sodium and its mitigation by laser treatment[J]. Ceramics International, 2022, 48(10): 13914–13926.

[13] HUANG L L, MENG H M, TANG J. Crystallization behavior of plasma-sprayed lanthanide magnesium hexaaluminate coatings[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2014, 21(12): 1247–1253.

[14] GUO H B, VABEN R, STÖVER D. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 186(3): 353–363.

[15] KARGER M, VABEN R, STÖVER D. Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal

cycling behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(1): 16–23.

[16] SUN J B, WANG J S, HUI Y, et al. Preparation and properties of LaMgAl₁₁O₁₉ thermal barrier coatings doped with Gd₂O₃[J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4174–4179.

[17] SOLEIMANIPOUR Z, BAGHSHAHI S, SHOJA-RAZAVI R, et al. Hot corrosion behavior of Al₂O₃ laser clad plasma sprayed YSZ thermal barrier coatings[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 17698–17705.

[18] XUE G M, SUN Y, XIANG L, et al. Effect of vacuum annealing on microstructure and hot-salt corrosion behavior of CoNiCrAlY/YSZ/LaMgAl₁₁O₁₉ double-ceramic coating[J]. Coatings, 2021, 11(8): 951.

[19] CHEN X L, ZHANG Y F, ZHONG X H, et al. Thermal cycling behaviors of the plasma sprayed thermal barrier coatings of hexaaluminates with magnetoplumbite structure[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(7): 1649–1657.

[20] 赵远涛, 张士陶, 姜涛, 等. 大气等离子喷涂 YSZ 热障涂层内应力研究现状 [J]. 航空制造技术, 2022, 65(15): 24–32.

ZHAO Yuantao, ZHANG Shitao, JIANG Tao, et al. Research status of atmospheric plasma spraying YSZ thermal barrier coating internal stress[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(15): 24–32.

Effect of Al Plating Layer on High-Temperature Oxidation Resistance Behavior of CoCrNiAlY–YSZ–LaMgAl₁₁O₁₉ Dual Ceramic Thermal Barrier Coating

XIE Zhiwen, TAO Haotian, LIU Tianxin, CHEN Yongjun, HU Suying, MA Beiyi

(University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

[ABSTRACT] An Al plating layer was deposited on the surface of CoCrNiAlY–YSZ–LaMA dual ceramic coating by arc ion plating (AIP). The high temperature oxidation behaviors of these coatings during the air exposure were comprehensively characterized by using XRD, SEM and EDS. Results showed that LaMA coating without Al plating layer underwent severe volume shrinkage during the oxidation test, which triggered the initiation and propagation of longitudinal micro-cracks. These micro-cracks acted as the internal diffusion channels for O₂, triggering a sustained mass increase tendency, rapid TGO growth and severe elemental diffusion, and consequently resulted in a serious coating fracture. However, the coating with Al plating layer showed better high-temperature oxidation resistance and structural stability. The surface Al layer reacted with O₂ to generate an in situ dense Al₂O₃ barrier layer during the oxidation process, which prevented or delayed the internal penetration of O₂, and thus resulted in a very slow growth rate of TGO layer. The weight gain of this sample increased slightly from 8.59 mg/cm² at 20 h to 9.46 mg/cm² at 80 h. These current experimental results provided a new technical way and theoretical vision for the life-extension design of dual-ceramic thermal barrier coatings and the regulation of interfacial thermal growth stress.

Keywords: Double ceramic thermal barrier coating; Al plating; High-temperature oxidation resistance; Thermally grown oxide (TGO); Structural stability

(责编 晓月)

引文格式: 赵远涛, 潘正阳, 刘明辉, 等. 等离子喷涂与激光重熔复合制备 Mo_2NiB_2 涂层的组织和性能研究[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 64-71, 103.
ZHAO Yuantao, PAN Zhengyang, LIU Minghui, et al. Study on microstructure and properties of Mo_2NiB_2 coating prepared by plasma spraying and laser remelting[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 64-71, 103.

等离子喷涂与激光重熔复合制备 Mo_2NiB_2 涂层的组织和性能研究*

赵远涛^{1,2}, 潘正阳¹, 刘明辉³, 张士陶¹, 刘沈强¹, 赵冬冬¹, 李文戈¹, 刘彦伯²

(1. 上海海事大学, 上海 201306;

2. 上海市纳米科技与产业促进发展中心, 上海 200237;

3. 上海市松江区绿化和市容管理局, 上海 201699)

[摘要] 采用大气等离子喷涂方法在 Q235 低碳钢表面制备 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷涂层, 选取 300 W 和 500 W 功率对其进行激光重熔。结果表明, 激光重熔可以显著减少涂层的缺陷, 使组织结构变得更加致密, 界面处的弱机械结合转变为良好的冶金结合。随着激光功率的提高, 涂层的结合强度和耐腐蚀性能提高, 最大结合强度为 38.08 MPa, 最小腐蚀电流为 $0.033 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 但硬度和耐磨性降低, 最小硬度为 178HV_{0.2}, 最大体积摩擦率为 $6.25 \times 10^{-5} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。上述等离子喷涂及 2 种激光重熔的 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷涂层的硬度、结合强度、耐磨性和耐腐蚀性都明显高于 Q235 低碳钢基体。

关键词: 激光重熔; 等离子喷涂; Mo_2NiB_2 涂层; 结合强度; 耐腐蚀性能

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.064



赵远涛

副教授, 博士, 研究方向为船舶与海洋工程结构物腐蚀、污损与防护、增材制造与再制造、涂层技术、涂层开发与应用。

金属陶瓷材料兼具金属材料的韧性、塑性, 以及陶瓷材料的高强度和化学稳定性等优异性能, 已在航空航天、矿山机械、轨道交通、注塑模具等领域中被广泛应用^[1-2]。按照陶瓷相的种类, 可将金属陶瓷大致分为氧化物基、碳化物基、氮化物基、硼化物基 4 种类型。硼化物基金属陶瓷具有较高的硬度、耐磨性、抗氧化性、催化性等优良特性, 但同样也存在常温脆性较高, 以及较差的烧结性和抗热冲击性等缺点, 限制了其发展, 所以三元硼化物引起国内外广泛关注^[3]。常见的三元硼化物性能如表 1 所示^[4]。三元硼化物 Mo_2NiB_2 基金属陶瓷材料由 Mo_2NiB_2 硬质相和 Ni 基黏结相组成, 具有良好的综合性能和突出

的耐磨耐蚀性能, 已被广泛应用于表面工程领域^[4-5]。

大气等离子喷涂工艺通过高温焰流将材料粉末加热到熔化或半熔融状态, 后将其喷射到基体表面, 粒子在高速冲击下到达基体, 铺展形成扁平的涂层^[6-9]。但是对于形成的涂层, 其本身的层状结构、孔隙和微裂纹, 以及与基体间的弱机械结合都会限制其应用和发展。夏雨^[10]采用等离子喷涂制备 Mo_2FeB_2 三元硼化物金属陶瓷涂层, 发现喷涂过程中形成的孔隙会影响涂层的致密性, 降低涂层的结合强度。Qiao 等^[11]发现等离子喷涂 8YSZ 热障涂层孔隙率高, 并且其内部复杂的孔隙结构会产生较大的应力集中, 影响涂层的力学性

* 基金项目: 国家自然科学基金(52072236); 国家自然科学基金青年项目(52002242); 国家自然科学基金面上项目(52371069); 上海高水平地方高校创新团队(海事安全与保障)。

能。激光重熔是一种常用于喷涂涂层的后处理技术,可以有效降低涂层的孔隙率,减少裂纹的产生,实现基体间由机械结合向冶金结合的转变,同时可以将部分未熔化的颗粒和层状结构转变为整体结晶组织,消除涂层微观结构的不均匀现象,使涂层性能得到改善^[12-13]。Xu等^[14]研究发现,激光重熔NiAl涂层可以消除涂层中存在的单质Ni和Al,生成晶粒结构分布均匀的AlNi₃相。高度合金化的NiAl涂层硬度可以达到(492.4±16.2)HV_{0.2},是重熔处理前的3倍。Manjunatha等^[15]对APS Mo涂层进行激光重熔,发现Mo涂层孔隙率由10.83%降至1.34%,显微硬度从630HV_{0.1}提高到750HV_{0.1},其原因为激光重熔可以使Mo涂层与基体间的弱机械结合向冶金结合转变。Yu等^[16]在进行激光重熔APS Al₂O₃-20% ZrO₂(质量分数)涂层后发现,重熔后涂层平均显微硬度得到了显著性的提升,从约1000HV_{0.3}增加到1600HV_{0.3},其原因为激光重熔可以消除涂层中孔隙、空隙和层状结构等微观结构不均匀性。Feng等^[17]对经激光重熔的APS ZrO₂-Y₂O₃(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)和La₂Zr₂O₇涂层进行1100℃高温氧化试验,发现激光重熔能够有效降低氧化增重率,这是因为外部氧原子难以通过致密的重熔涂层进入内部的黏结涂层,从而提高了热障涂层的耐高温氧化性能。因此,对APS Mo₂NiB₂基金属陶瓷涂层进行激光重熔处理,探索激光重熔方法对涂层组织结构与性能的影响规律,对Mo₂NiB₂基金属

陶瓷涂层的推广与应用至关重要。

本文采用大气等离子喷涂方法在Q235低碳钢表面制备Mo₂NiB₂基金属陶瓷涂层,之后在不同功率下对其进行激光重熔。对等离子喷涂涂层和激光重熔后涂层的物相构成和微观结构进行分析,最后对涂层的力学性能、腐蚀性能等进行性能分析,揭示激光重熔对APS Mo₂NiB₂基金属陶瓷涂层组织性能的影响规律。

1 试验及方法

试验采用的基体材料为Q235低碳钢,尺寸为30 mm×30 mm×5 mm,试验前对其表面喷砂并用无水乙醇超声30 min,以保证基体表面的清洁度和粗糙度。选用粉末为Mo₂NiB₂金属陶瓷粉末(JN58,广东博杰特新材料科技有限公司),粉末直径在50~100 μm之间,粉末图像如图1所示。试验前将Mo₂NiB₂粉末放入电热鼓风干燥箱静置烘干,干燥时间为2 h,干燥温度设置为80℃以去除粉末中包含的水分。Mo₂NiB₂金属陶瓷粉末化学成分如表2所示,Q235低碳钢化学成分如表3所示。

采用Oerlikon Metco公司生产的大气等离子喷涂设备制备Mo₂NiB₂基金属陶瓷涂层,喷涂过程中使用F4MB喷枪,送粉率30 g/min、氩气流量10 L/min、载气流量5 L/min、喷枪步距2 mm、喷涂速度500 mm/s、喷涂电流550 A、氩气流量45 L/min、喷涂距离80 mm,喷涂过程中以氩气作为主气,氢气作为辅气。使用确定喷涂工艺制备涂层,将涂层命名为

M1。在使用M1涂层制备工艺重新制备涂层后使用上海嘉强公司生产的激光熔覆设备进行300 W、500 W功率激光重熔,300 W重熔后涂层命名为M2;500 W重熔后涂层命名为M3。然后对3种涂层使用Ultima IV型X射线衍射仪分析其物相结构,电压50 kV、电流40 mA,扫描范围20°~100°、扫描速度5°/min、步长0.02°。通过Hitachi TM3030扫描电子显微镜观察其微观结构,利用附带的Oxford Swift 3000能谱仪测定元素成分分布并进行含量分析。采用上海泰明光学仪器公司所生产的HXD-1000TMC/LCD型维氏显微硬度计测量涂层硬度,在涂层表面选取5个位置进行测量后取平均值,载荷为200 gf,保荷时间为10 s,物镜倍率为40倍。使用UMT-TriboLab摩擦磨损试验机在室温条件下对涂层进行干摩擦试验,摩擦副为WC球(直径为6 mm),外加载荷为40 N,频率5 Hz,摩擦时间设定为10 min,摩擦行程为30 m。使用BGD 500数显拉开法附着力测试仪对涂层结合强度进行测定,对3种涂层试样分别进行3次测定并取平均值。使用瑞士Metrohm Autolab电化学工作站对基体和涂层进行耐腐蚀性能测试,在质量分数为3.5%的NaCl溶液中采用三电极测试,参比电极为Ag/AgCl,对电极为铂电极,工作电极为所需测试样品,样品表面积为1 cm²。

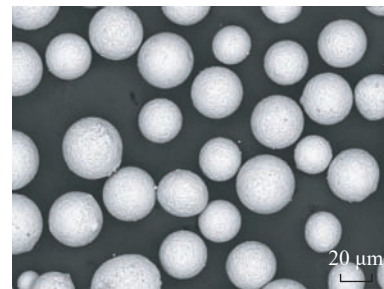


图1 Mo₂NiB₂金属陶瓷粉末显微图像
Fig.1 Microscopic image of Mo₂NiB₂ cermet powders

表1 三元硼化物基金属陶瓷特性^[4]

Table 1 Characteristic of ternary boride based cermets^[4]

类型	密度 $\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	硬度(HRA)	抗弯强度/GPa	特性
Mo ₂ FeB ₂ -Fe	8.1~8.3	80~92	1.00~2.50	抗磨损
Mo ₂ NiB ₂ -Ni	8.5	81~82	2.40~2.60	抗侵蚀
WCoB-Co	8.3	79~80	2.50~2.80	耐热

2 结果与讨论

2.1 激光重熔对涂层物相的影响

图2为 Mo_2NiB_2 粉末和3种 Mo_2NiB_2 涂层的XRD图谱。可知,原始粉末主要由 Mo_2NiB_2 陶瓷相、中间相 MoB_2 和 MoB 组成;与 Mo_2NiB_2 粉末的图谱相比,M1涂层的XRD图谱中各衍射峰出现的 2θ 角度没有发生变化,即没有新的物相生成,仅在峰值强度上出现变化,说明等离子喷涂过程中粉末熔化后 Mo_2NiB_2 相仍得以保存,但 Mo_2NiB_2 相的相对衍射强度有所下降,而 MoB_2 和 MoB 相的相对衍射强度有所增加,说明 Mo_2NiB_2 相发生了部分分解,这可能是由于等离子喷涂的快速熔化与凝固行为引起成分分布不均导致的;从图2(c)中可以看出,M2涂层衍射峰的位置也与M1相同,只在峰值强度上出现变化, Mo_2NiB_2 相的衍射强度增加,而 MoB_2 和 MoB 相的衍射强度下降,说明激光重熔使得涂层中的中间相与Ni元素发生熔合反应形成了 Mo_2NiB_2 相;从图2(d)可以看出,M3涂层衍射峰位置与M1衍射峰位置有所不同,在形成原先物相的基础上,又生成了 Fe_3B 和 Mo_2FeB_2 等新物相,且 MoB_2 和 MoB 相的衍射强度进一步下降,而 Mo_2NiB_2 相的衍射强度进一步增加,这是由于更高的激光能量促使涂层成分均匀性增加,使得 Mo_2NiB_2 相生成量增加,而Q235基材在激光高能熔化的熔融与熔池搅拌作用下,使得Fe元素与涂层元素发生固溶,进而生成其他物相。

2.2 激光重熔对涂层微观形貌的影响

图3为3种 Mo_2NiB_2 涂层的表面显微形貌图。由图3(a)可知,M1涂层表面存在较多未熔融的颗粒,这是由于等离子喷涂过程中,部分 Mo_2NiB_2 粉末颗粒未完全熔融或在飞行过程中快速凝固导致,另外在M1涂层表面也存在熔融颗粒铺

展较好的形貌;由图3(b)与(c)可知,经激光重熔后的M2、M3涂层表面未呈现出等离子喷涂后的形貌,其片层状结构和未熔融颗粒堆积结构消失,形成光滑的平面,同时产生了大量类圆形析出相。为分析该类圆形物相成分,采用EDS对M3涂层

表面的元素分布进行分析,如图4所示。激光重熔涂层表面的黑色类圆形相中富集了Mn元素,且存在部分Cr、Fe、V、B等元素,说明该相为Mn的合金相或其硼化物相。另外从图4中还可以看出,Mo、Ni与Mn3种元素的分布出现较为明显的分离现

表2 Mo_2NiB_2 金属陶瓷粉末化学成分(质量分数)

Table 2 Chemical composition of Mo_2NiB_2 cermet powder (mass fraction) %

Mo	Ni	B	V	Cr	Mn
42.42	42.16	2.89	3.61	6.38	2.54

表3 Q235低碳钢化学成分(质量分数)

Table 3 Chemical composition of Q235 carbon structural steel (mass fraction) %

Mn	C	Si	S	P	Fe
0.30~0.67	0.12~0.20	≤0.30	≤0.045	≤0.045	余量

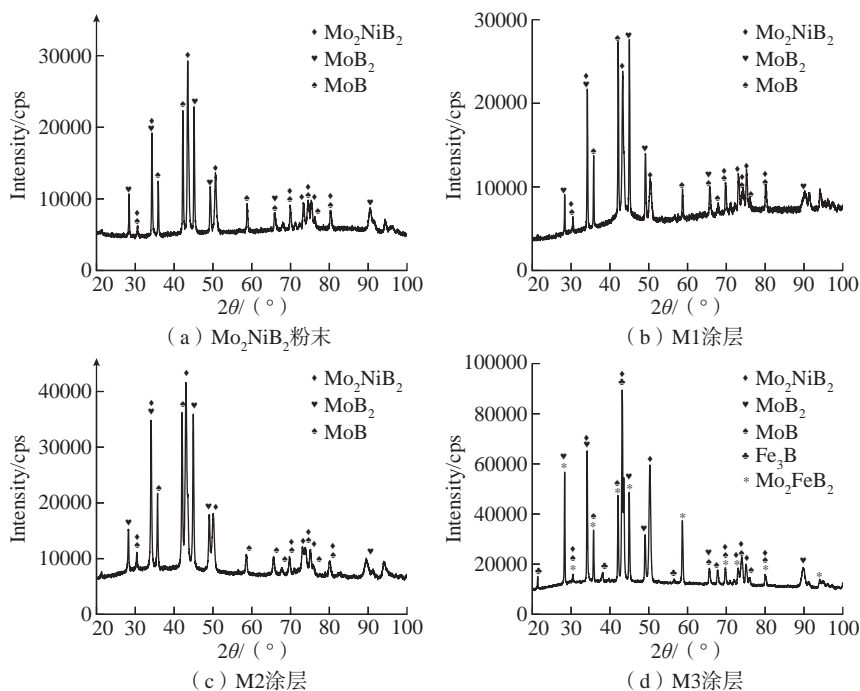


图2 Mo_2NiB_2 粉末和 Mo_2NiB_2 涂层XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of Mo_2NiB_2 powder and Mo_2NiB_2 coatings

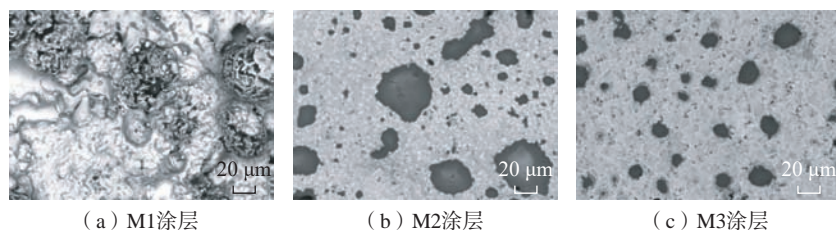


图3 Mo_2NiB_2 涂层表面显微形貌

Fig.3 Surface microstructure of Mo_2NiB_2 coating

象,原因为 Mn 原子半径较大,自身在 Mo_2NiB_2 相中的溶解度较小导致的,而 Cr、Fe、V 等原子在涂层中的分布较为均匀,对 Mo_2NiB_2 相有较好的固溶强化作用。同时,从图 3 (b) 和 (c) 还可知, M3 涂层中的富 Mn 相尺寸减小,且分布比 M2 涂层更均匀,这是因为激光功率的升高使熔池的扰动范围更广,使得 Mn 元素分布更加均匀。

图 5 为 3 种 Mo_2NiB_2 涂层的截面微观形貌图。M1 涂层表现出典型的等离子喷涂产生的层状结构,同时其内部含有大量的孔洞和裂纹,主要是由于等离子喷涂过程中熔融粒子的快冷特性使得气体来不及完全逸出而形成^[18-19]。经过激光重熔后, M2 和 M3 涂层层状结构和未熔颗粒等缺陷基本消失,但由于较低的激光功率(300 W)不足以影响整个涂层厚度,使得 M2 涂层与基体界面处仍存在少量裂纹。而较高的激光功率(500 W)使得 M3 涂层与基体界面之间结合良好。另外,3 种涂层都明显地分为灰色相和块状的白色相, M1 涂层中的白色相块在涂层中分布不规则;而经过激光重熔后的 M2 和 M3 涂层中的白色相块明显与灰色相块产生分层现象,采用 EDS 对 M3 涂层截面元素分布进行分析,结果如图 6 所示。可知, Mo 元素主要分布在白色相中,灰色相则以 Ni 元素为主,少量 Cr、V、Fe 元素则均匀分布在涂层中,而经过激光重熔后, Mn 出现团聚现象。表 4 给出了图中不同元素的含量,与图 6 对比可知, Mo、Ni 元素的含量和占比都是最多的。根据胡肇炜^[4]的研究可知,涂层中的白色相块由 Mo_2NiB_2 强化相和 MoB、 MoB_2 、 Mo_2B 中间相等组成。Ni 元素则作为主要的黏结相均匀分布在灰色相中。因此在图 5 中出现分层现象的主要原因为激光熔池的扰动及基材对涂层的稀释。激

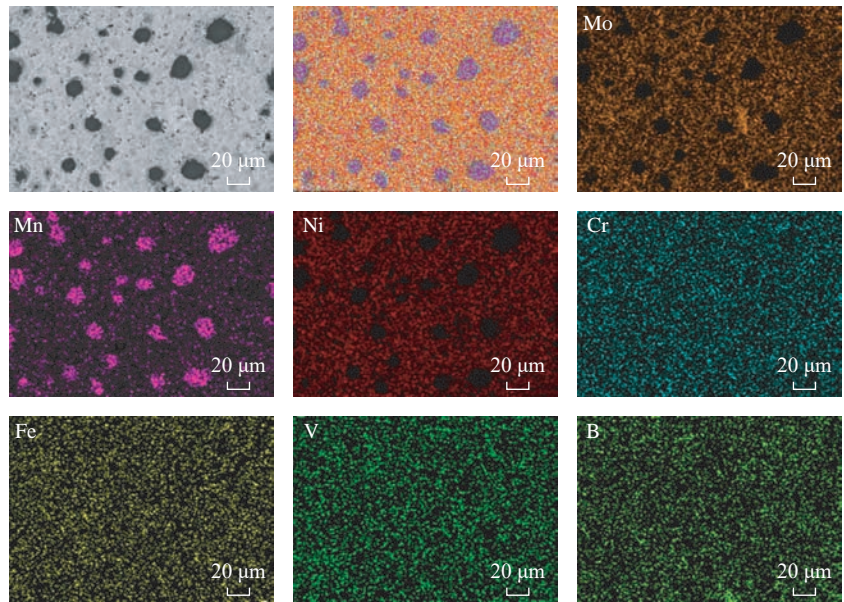


图 4 M3 涂层表面元素分布

Fig.4 Element distribution on the surface of M3 coating

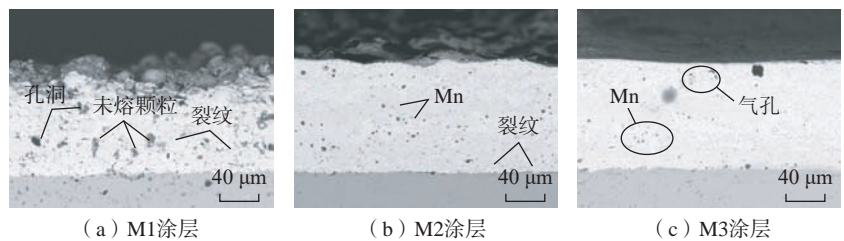


图 5 Mo_2NiB_2 涂层截面显微形貌

Fig.5 Cross-sectional microstructure of Mo_2NiB_2 coating

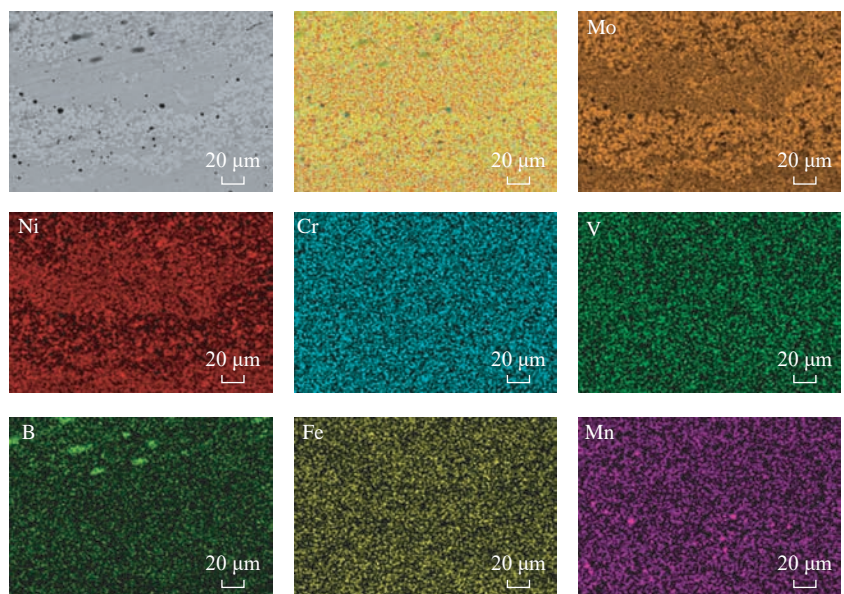


图 6 M3 涂层截面元素分布

Fig.6 Element distribution of M3 coating cross-section

表 4 M3 涂层截面各元素含量

Table 4 Element content of M3 coating cross-section %

元素	Mo	Ni	Cr	V	Mn	Fe	B
质量占比	51.04	34.52	5.11	2.41	2.38	2.85	1.68
原子占比	35.23	38.77	6.51	3.13	2.87	3.37	10.12

光熔池的扰动使得基材对涂层的稀释率增加,进而形成了表层 Mo_2NiB_2 强化相多,而靠近底部 Mo_2NiB_2 强化相含量少的状况,中间层出现明显分层的情况可能是激光熔池扰动的结果。另外,从图 5 (a) 与 (b) 中可以看到白色相块随激光功率的提高而分布更加细密、均匀,这主要是因为高功率下涂层熔化程度更高,使得白色 Mo_2NiB_2 颗粒进一步熔融并分布均匀,增加了其形核点的数量,致使 Mo_2NiB_2 强化相颗粒的细化与均匀分布。

通过 ImageJ 软件分析测量得到 M1、M2 和 M3 涂层的孔隙率,如表 5 所示。可知, M1 涂层的孔隙率最大,为 7.65%; M2、M3 涂层的孔隙率分别为 3.10% 和 2.45%。结果表明,经激光重熔后涂层孔隙率明显减小,涂层变得更加致密,但是仍有少量孔洞存在,这可能因为激光重熔过程中熔池中的气体未能及时排除导致。

对 M3 涂层与基体结合处元素分布进行分析,结果如图 7 所示。由图 5 可知, M1、M2 涂层与基体结合处有明显边界,涂层与基体间为弱机械结合,而经过 500 W 激光重熔后的 M3 涂层与基体结合处出现了热影响区域,形成灰色条带,结合图 7 可以看出,灰色条带处各元素扩散

现象明显,说明高功率激光输入使界面处大量 Fe 元素进入到 Mo_2NiB_2 涂层中,涂层与基体间形成冶金结合,同时使 Mn 元素出现了偏聚现象。

2.3 激光重熔对涂层硬度和结合强度的影响

图 8 是基体和 Mo_2NiB_2 涂层表面显微硬度图。Q235 基材与 M1、M2、M3 涂层硬度分别为 182.2HV_{0.2}、2213.6HV_{0.2}、1863.3HV_{0.2}、1781HV_{0.2},说明涂层硬度随着激光重熔功率的提高而降低,但硬度最低的 M3 涂层仍约为基材的 10 倍。基于复合材料的强化机制可知,在 Mo_2NiB_2 金属陶瓷复合材料中第二相强化机制起着重要的作用,即 Mo_2NiB_2 含量的增加有助于复合材料硬度的提高。随着激光功率的提高,由于基材对涂层的稀释率增加,导致 Mo_2NiB_2 等

强化相的含量降低,从而引起涂层硬度的降低。从图 4 中可以看出, Mn 等大尺寸原子元素出现了偏聚现象,其与 Ni、Mo 元素的分布出现分离,使得涂层中 Ni 合金基材与 Mo_2NiB_2 相的固溶强化效果降低,进而在一定程度上使涂层硬度减小。

表 6 为 3 种 Mo_2NiB_2 涂层的结合强度。M1、M2、M3 涂层的平均结合强度分别为 28.66 MPa、32.30 MPa、38.08 MPa,在测试 M3 涂层结合强度的过程中,由于黏结剂出现内部开裂且断裂部位全部发生在黏结剂内部,故 M3 涂层的真实结合强度要大于 38.08 MPa。以上结果说明随着激光重熔功率的提高,涂层的结合强度逐渐增大,表明激光重熔可以使 M1 涂层的一些缺陷消失,结构变得致密,提升了涂层内聚力。对于 M3 涂层的高结合力,除了消除缺陷外,高功率的激光也使部分基体被熔化,由于“对流传质”的作用^[20],涂层和基体界面处元素相互扩散,二者间由弱机械结合转变为牢固的冶金结合。高结合力可以确保涂层紧密地附着在基材上,使涂层具备更长的使用寿命。

表 5 Mo_2NiB_2 涂层孔隙率

Table 5 Porosity of Mo_2NiB_2 coating %

试样	孔隙率			孔隙率平均值
M1	7.15	8.34	7.47	7.65
M2	3.10	3.25	2.94	3.10
M3	2.13	2.84	2.37	2.45

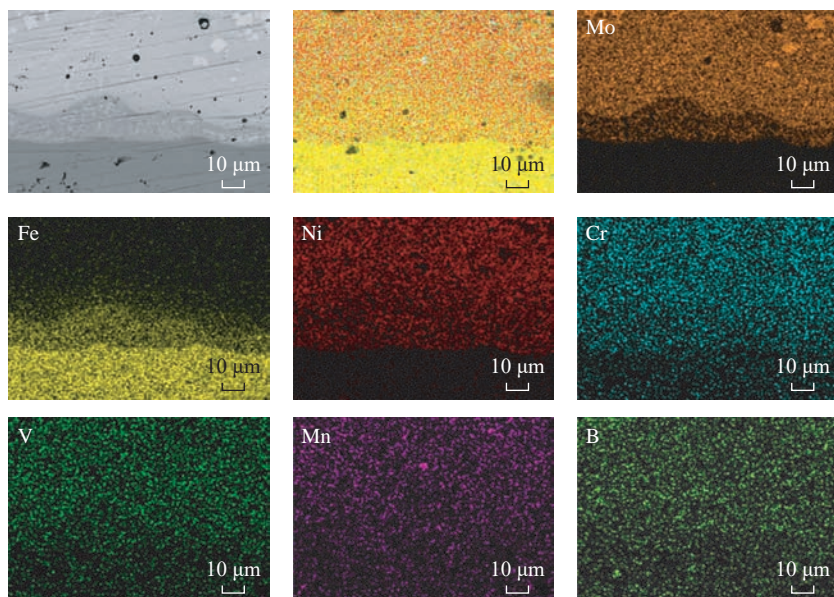


图 7 M3 涂层与基体结合处元素分布

Fig.7 Element distribution at the junction of M3 coating and substrate

2.4 激光重熔对涂层摩擦磨损性能的影响

对 Q235 基材和 3 种 Mo₂NiB₂ 涂层进行干滑动摩擦磨损试验,测得摩擦系数(COF)曲线和典型磨损轮廓如图 9 所示。由图 9 (a)可知,基

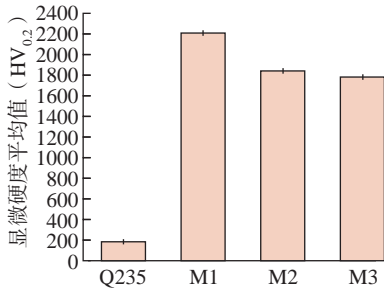
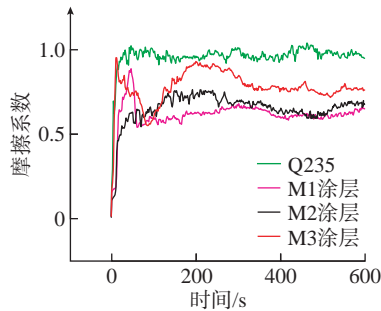


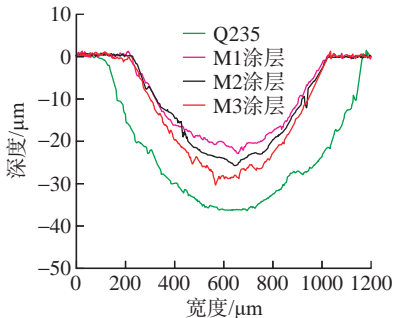
图 8 基体和 Mo₂NiB₂ 涂层表面显微硬度
Fig.8 Surface microhardness of substrate and Mo₂NiB₂ coating

表 6 Mo₂NiB₂ 涂层结合强度
Table 6 Bonding strength of Mo₂NiB₂ coating

试样	结合强度			结合强度平均值
	MPa			
M1	27.14	30.31	28.52	28.66
M2	32.41	33.17	31.32	32.30
M3	>37.62	>38.19	>38.43	>38.08



(a) 摩擦系数曲线



(b) 典型磨损轨迹

图 9 摩擦系数曲线 / 典型磨损轨迹线形图
Fig.9 Friction coefficient curve / typical wear trajectory line chart

材和涂层在磨损初期都与摩擦副进行了快速磨合,使得摩擦系数快速增加之后趋于稳定。这是由于在磨损初期,WC 摩擦副球与试样表面接触面积小,涂层表面粗糙度较大,导致了摩擦系数曲线波动剧烈。随着摩擦时间的延长,基体和涂层表面粗糙度降低,摩擦副之间的接触面积增大,摩擦系数曲线趋于稳定。另外,获得的 4 组试样平均摩擦系数分别为 0.96、0.62、0.66、0.78。这是因为涂层的硬度随着激光重熔功率的增大而降低,使得磨损过程中产生较多的磨屑,导致摩擦系数增加。由图 9 (b)可知, Q235 基材有最大的磨损轮廓,而随着激光重熔功率的增加,其磨损轮廓出现了逐渐增大的规律,等离子喷涂涂层具有最小的磨损轮廓,基材、M1、M2 和 M3 涂层的体积磨损率分别为 $1.12 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 、 $4.81 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 、 $5.29 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 、 $6.25 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。3 种涂层的磨损率明显低于基体,表明在基体表面制备 Mo₂NiB₂ 涂层可以显著提高耐磨性能。

图 10 为涂层摩擦磨损后的表面白光干涉形貌图。Q235 基材出现了大而深的磨痕形貌,而 M1 涂层表面的磨损形貌最小,其与图 9 (b)数据一致。图 11 为涂层磨损后的表面形貌图。M1 磨损后表面出现部分裂纹和小面积剥落现象,其原因为 M1 涂层的硬度大、脆性较高,并且具有气孔等缺陷,这些有利于裂纹的生长和扩展,最终导致涂层部分剥落,但其表面并未出现脱落颗粒导致的犁沟;相比 M1 涂层, M2 涂层磨损表面也存在较多的裂纹与剥落现象,且表面出现了较为明显的犁沟,这是由于激光熔覆促使涂层中的合金相含量升高,脱落的磨粒在其表面刻划形成,从而导致涂层的磨损率升高;由图 11 (c)可知, M3 涂层表面也出现了少量裂纹与剥落现象,磨损表面整体

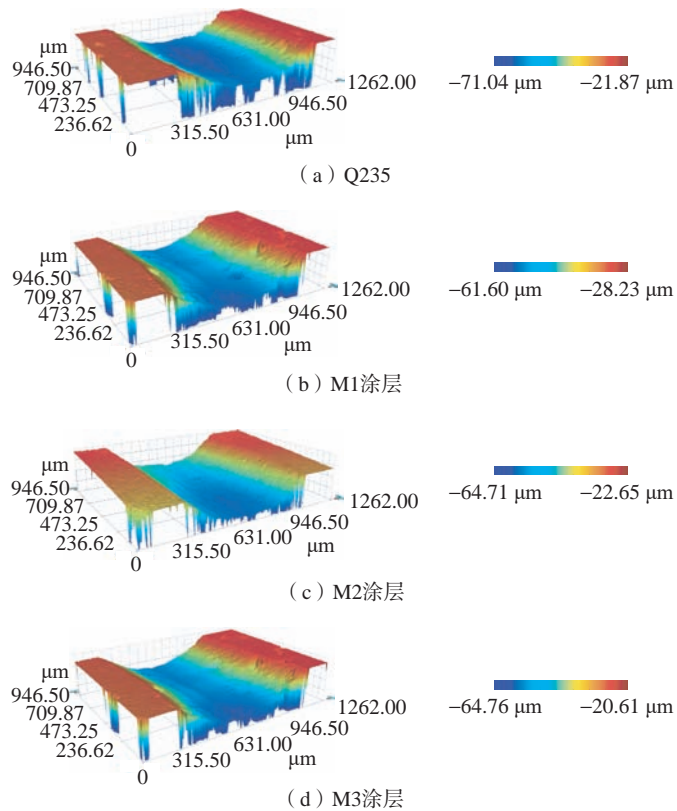


图 10 白光干涉形貌图

Fig.10 White light interference topography

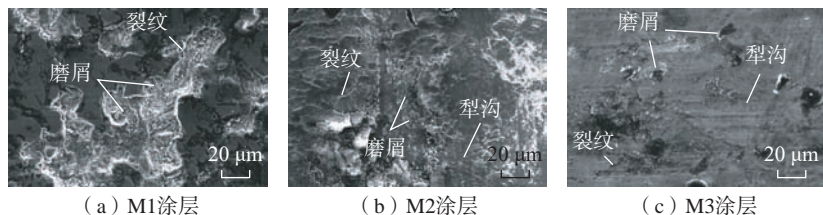


图 11 涂层磨损显微形貌图
Fig.11 Diagram of friction and wear microstructure

光滑,但其出现了较多的犁沟,使其磨损量增加。由图 11 可知,3 种涂层的主要磨损机制为磨粒磨损。结合上述硬度分析结果可知,Mo₂NiB₂涂层的耐磨性能与硬度存在一定程度上的正相关趋势,硬度较高的涂层具有较好的耐磨性能。

2.5 激光重熔对涂层耐腐蚀性能的影响

图 12 为 Q235 基材和 3 种涂层的动态极化曲线。可知,相对于 M1 涂层,经激光重熔后的 M2、M3 涂层具有更高的自腐蚀电位,且随着激光功率的升高,自腐蚀电位逐渐提高。采用 Tafel 外推法对极化曲线进行计算,可以得到涂层自腐蚀电流与电位(表 7)。可知, M1 涂层的自腐蚀电位(E_{corr})较低,为 -776 mV,同时腐蚀电流密度(I_{corr})较大,为 0.152 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。经激光重熔后,随着激光功率的升高,涂层 E_{corr} 逐渐增大, I_{corr} 逐渐减小。原因是激光重熔能减少未熔融颗粒、孔隙和裂纹等缺陷,增强了涂层的致密性,有效提高了涂层耐腐蚀性能。

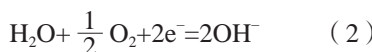
对动态极化试验后的样品进行 SEM 分析,结果如图 13 所示。M1 涂层表面发生了一定的腐蚀状况,产生了腐蚀裂纹与腐蚀凹坑,这是由于等离子喷涂涂层表面缺陷较多且孔隙率较大,为腐蚀介质在涂层中扩散提供通道,加速了腐蚀行为。而 M2 涂层经腐蚀后呈现了较多的腐蚀小坑,这些小坑呈现出较为规整的多边形结构,这是由于腐蚀过程中腐蚀产物脱落造成的。在复合材料发生腐蚀时,由于 Mo₂NiB₂ 的腐蚀电位较高可

作为腐蚀阴极,而 Ni 基合金相的腐蚀电位较低则作为腐蚀阳极,使得溶液发生腐蚀电化学行为。

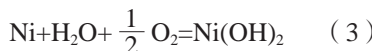
阳极反应:



阴极反应:



总反应:



在 M2 涂层发生腐蚀时,Mo₂NiB₂ 与周围的 Ni 基合金相的界面将被优先腐蚀,这是由于强化相与基体相热物理性能的差异,易导致两者界面产生较多的位错堆积,使腐蚀加速。两相界面的腐蚀导致了强化相颗粒的脱落。从图 13 中也可以看出, M3 涂层表面也有许多腐蚀凹坑,但其腐蚀凹坑的尺寸比 M2 中的凹坑尺寸小,这是由于激光重熔后 Mo₂NiB₂ 被进一步均匀化与细化,分布更加均匀,从而使得其发生局部腐蚀的概率相对 M2 进一步减小,而其易产生更均匀的腐蚀原电池,避免了严重点蚀的产生,且较多的腐蚀原电池可以促进 M3 涂层的阳极极化,降低腐蚀电流。

3 结论

本文采用等离子喷涂与激光重熔复合方法在碳钢表面制备了 Mo₂NiB₂ 基金属陶瓷涂层,并研究了激光重熔功率对其组织与力学、腐蚀等性能的影响,得出以下主要结论。

(1) 等离子喷涂并未明显改变涂层的物相构成,而随着激光功率的增加,涂层中 Mo₂NiB₂ 含量有所增

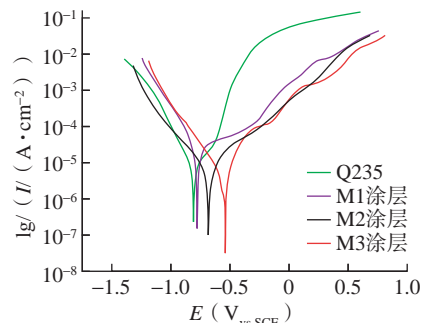
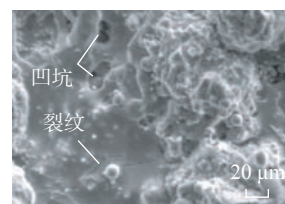


图 12 基体和 Mo₂NiB₂ 涂层动态极化曲线
Fig.12 Dynamic polarization curves of substrate and Mo₂NiB₂ coating

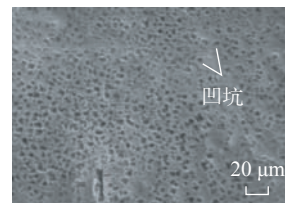
表 7 基体和 Mo₂NiB₂ 涂层的自腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 7 Self-corrosion potential and corrosion current density of substrate and Mo₂NiB₂ coating

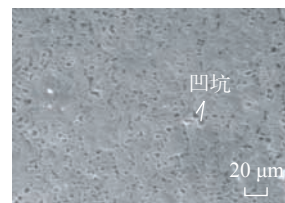
试样	E_{corr}/mV	$I_{corr}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Q235	-804	0.244
M1	-776	0.152
M2	-679	0.103
M3	-539	0.033



(a) M1涂层



(b) M2涂层



(c) M3涂层

图 13 腐蚀后涂层表面形貌
Fig.13 Surface morphology of the coating after corrosion

加,但由于基体稀释作用的增加,也导致涂层出现较多的含 Fe 物相。

(2) 等离子喷涂涂层存在较多缺陷,经激光重熔后涂层内部缺陷及层状结构消失,当激光功率为 500 W 时,涂层与基材出现了明显的冶金结合。但激光功率的增加导致涂层中 Mn 元素出现了偏聚现象。

(3) 等离子喷涂(M1)涂层具有最高的硬度,为 2213.6HV_{0.2}。而随着激光功率增大,重熔后涂层硬度与耐摩擦磨损性能逐渐减小,但其与基材的结合强度和耐腐蚀性能逐渐提高,最大结合强度为 38.08 MPa,最小腐蚀电流为 0.033 μA/cm²。这主要归因于基材对涂层的稀释、涂层内部缺陷数量的减小、Mn 等元素的分布及 Mo₂NiB₂ 强化相的含量变化等组织因素。

参考文献

- [1] 张铭华,李同舟,周媛.可加工陶瓷材料的发展现状研究[J].四川有色金属,2019(4):50-51,64.
- [2] 蓝天旺,黄南兴.高性能新型陶瓷材料的介绍与研究现状[J].佛山陶瓷,2019,29(3):1-5.
- [3] 贾成科,张鑫,彭浩然,等.硼化物陶瓷及其复合材料的研究进展[J].热喷涂技术,2011,3(1):1-7,21.
- [4] 胡肇炜.激光反应熔覆 Mo₂NiB₂ 金属陶瓷涂层组织结构及性能研究[D].上海:上海海事大学,2021.
- [5] 李强,李文戈,赵远涛,等. Mo₂NiB₂ 基金属陶瓷制备技术及应用的研究进展[J].机械工程材料,2020,44(10):12-16.
- [6] LI Qiang, LI Wenge, ZHAO Yuantao, et al. Research progress on preparation technique and application of Mo₂NiB₂-based cermet[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2020, 44(10): 12-16.
- [7] 张宝鹏,朱申,王宇,等.热障涂层典型制备技术研究进展[J].航空制造技术,2021,64(13):36-44.
- [8] ZHANG Baopeng, ZHU Shen, WANG Yu, et al. Research progress on typical preparation technology of thermal barrier coatings[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(13): 36-44.
- [9] 韩冰源,杜伟,朱胜,等.等离子喷涂典型耐磨涂层材料体系与性能现状研究[J].表面技术,2021,50(4):159-171.
- [10] HAN Bingyuan, DU Wei, ZHU Sheng, et al. Study on system and properties of typical wear-resisting coating materials by plasma spraying[J]. Surface Technology, 2021, 50(4): 159-171.
- [11] 史昆,刘天翼,刘时兵,等.等离子喷涂制备典型涂层研究进展[J].铸造,2023,72(3):225-234.
- [12] SHI Kun, LIU Tianyi, LIU Shibing, et al. Research progress of typical coatings prepared by plasma spraying[J]. Foundry, 2023, 72(3): 225-234.
- [13] 付朗,毛杰,邓子谦,等.锆酸钆热障涂层陶瓷面层研究进展[J].航空制造技术,2021,64(13):77-87.
- [14] FU Lang, MAO Jie, DENG Ziqian, et al. Research progress on gadolinium zirconate ceramics as thermal barrier coatings[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(13): 77-87.
- [15] 夏雨.等离子喷涂 Mo₂FeB₂ 三元硼化物陶瓷涂层及其性能研究[D].上海:上海海事大学,2019.
- [16] XIA Yu. Preparation and performance study of plasma sprayed Mo₂FeB₂ ternary boride ceramic coatings[D]. Shanghai: Shanghai Maritime University, 2019.
- [17] 赵东生,田宗军.激光重熔等离子喷涂双层结构热障涂层制备工艺研究现状及其发展[J].应用激光,2019,39(3):416-422.
- [18] WANG Dongsheng, TIAN Zongjun. Research status and development in processing methods of plasma-sprayed double-layer structure thermal barrier coatings by laser remelting[J]. Applied Laser, 2019, 39(3): 416-422.
- [19] 刘立群,周泽华,王泽华,等.激光重熔处理等离子喷涂陶瓷涂层的研究现状及展望[J].陶瓷学报,2012,33(2):235-240.
- [20] LIU Liqun, ZHOU Zehua, WANG Zehua, et al. Present situation and prospects of laser remelted plasma sprayed coatings[J]. Journal of Ceramics, 2012, 33(2): 235-240.
- [21] XU L, JIA Y D, ZHANG L B, et al. Fabrication of NiAl intermetallic alloy integrated materials chips with continuous one-dimensional composition gradients by plasma spray deposition and laser remelting[J]. Materials Letters, 2021, 284: 128944.
- [22] MANJUNATHA S S, MANJIAH M, BASAVARAJAPPA S. Characterization of laser remelted plasma-sprayed Mo coating on AISI 1020 steel[J]. Silicon, 2017, 9(5): 741-751.
- [23] YU J B, WANG Y, ZHOU F F, et al. Laser remelting of plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃-20 wt.% ZrO₂ coatings onto 316L stainless steel[J]. Applied Surface Science, 2018, 431: 112-121.
- [24] FENG Y, DONG T S, LI G L, et al. High temperature oxidation resistance and TGO growth mechanism of laser remelted thermal barrier coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154266.
- [25] 孟令娟,肖巍,闵捷,等.陶瓷涂层 SiO₂-Al₂O₃ 溶胶封孔剂的制备及封孔性能[J].材料保护,2010,43(11):20-22,79.
- [26] MENG Lingjuan, XIAO Wei, MIN Jie, et al. Preparation of SiO₂-Al₂O₃ Sol sealing reagent for ceramic coatings and its sealing performance[J]. Materials Protection, 2010, 43(11): 20-22, 79.
- [27] 王东生. TiAl 合金表面等离子喷涂 MCrAlY 及陶瓷涂层的激光重熔研究[D].南京:南京航空航天大学,2009.
- [28] WANG Dongsheng. Research on laser remelting of MCrAlY and ceramic coatings fabricated by plasma spraying on TiAl alloy surface[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2009.
- [29] 杜辉辉,赵运才.激光重熔喷涂涂层研究进展[J].激光与红外,2018,48(11):1330-1336.
- [30] DU Huihui, ZHAO Yuncai. Research progress of laser remelting coating[J]. Laser & Infrared, 2018, 48(11): 1330-1336.

(下转第 103 页)

引文格式: 冯琨皓, 赵威, 毛贻梳, 等. 先进陶瓷黏结剂喷射增材制造技术发展及展望[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 72-88.

FENG Kunhao, ZHAO Wei, MAO Yiwei, et al. Advanced ceramic binder jetting additive manufacturing technology: Development and prospects[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 72-88.

先进陶瓷黏结剂喷射增材制造技术发展及展望*

冯琨皓¹, 赵威¹, 毛贻梳¹, 张正泰¹, 叶春生¹, 蔡道生^{1,2}, 蒋文明¹, 魏青松¹

(1. 华中科技大学, 武汉 430074;
2. 武汉易制科技有限公司, 武汉 430000)

[摘要] 在过去的 20 年中, 陶瓷黏结剂喷射增材制造技术已经成为制造复杂陶瓷构件的一种革命性方法, 特别是在航空航天、生物医疗、电子信息等多个关键领域展现出显著的应用潜力与价值。本文全面回顾了此技术的基础原理、材料选择、工艺流程、性能特征及制造缺陷, 并针对未来的挑战和目标进行了深入展望。文中首先详细概述了该技术的成型原理, 对其与其他增材制造工艺的优势和局限进行了对比分析; 然后综合总结了国际研究进展, 重点包括陶瓷粉末的性能与处理、黏结剂的配置与其在粉床中的动力学行为、工艺参数的调整与后续致密化工艺, 并讨论了这些因素如何影响坯体和最终制件的密度、孔隙结构、组织特性及性能; 最后, 基于现有研究成果和应用局限, 本文对粉末原材料、黏结剂的设计、工艺参数优化等方面提出了前瞻性的发展建议。本篇综述旨在为理解和应用陶瓷黏结剂喷射增材制造提供全面的科学研究和工程实践指导。

关键词: 增材制造; 黏结剂喷射; 陶瓷; 粉末; 黏结剂; 工艺参数

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.072



冯琨皓

博士研究生, 主要从事黏结剂喷射碳化硅陶瓷研究。

陶瓷材料以其卓越的硬度、强度、耐高温、抗腐蚀和抗氧化性能, 以及优异的生物相容性, 在众多行业中展现出了广泛的应用前景。随着这些行业的迅猛发展, 对陶瓷材料的定制化、轻量化和可靠性提出了新的挑战。传统的陶瓷成型技术(如压制成型、凝胶注模、注浆成型和流延成型)^[1-3] 通常依赖于模具, 不仅限制了设计的灵活性, 而且导致新产品开发周期延长、成本增加、成型精度降低。相比之下, 增材制造技术能够制造任意复杂形状的部件, 无需模具, 大大加快了产品的开发周期, 使复杂的个性化陶瓷组件能够迅速实现应用。此外, 陶瓷增材制造减少了传统机加工后处理的需求, 进一步降低了生产成本, 同时提高了成品率。

增材制造(Additive manufacturing, AM), 又称 3D 打印, 通过计算机辅助设计和分层堆积原材料来构建三维实体。这种方法的优势在于设计自由度高、材料选择广泛、原料浪费少、加工成型高效, 并能成型复杂几何结构^[4]。随着增材制造设备、材料、打印工艺和计算机辅助技术的发展, 增材制造已广泛应用于航空航天、生物医疗、能源机械和电子信息等领域^[5-7]。依据美国测试与材料学会标准^[8], 增材制造技术目前主要分为七大类, 即黏结剂喷射成型(Binder jetting, BJ)、立体光聚合(Vat photopolymerization, VPP)、粉末床熔融(Powder bed fusion, PBF)、定向能量沉积(Directed energy deposition, DED)、材料挤出(Material extrusion, MEX)、材料喷射(Material jetting,

* 基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(YCJJ20230353); 国家自然科学基金(52275333, 52201040)。

MJ)和片材层压(Sheet lamination, SL)。这些技术原则上可成形材料包括金属^[9]、陶瓷^[10-11]、聚合物^[12]以及复合材料^[13-14]。除了直接熔融材料的PBF和DED外,其余技术均适用于陶瓷3D打印。其中,VPP精度最高但对某些陶瓷材料成型性差;MEX工艺简单、成本低,但打印零件精度较低,某些复杂结构需额外支撑;MJ制得零件精度和表面质量好,但对原料要求高且工艺复杂;SL可获高力学性能但零件存在明显各向异性,材料制备复杂;BJ则因其成本低廉、原料要求低、成型效率高,成为最具潜力的陶瓷成型技术之一。

黏结剂喷射技术,作为一种独特的粉末和黏结剂组合堆积成型工艺,因其高效率、低成本和环保性而受到关注。近几年,国内外商业公司和研究机构广泛关注此技术。砂型黏结剂喷射技术首先得到发展^[15],随后设备升级使 μm 级粉末均匀铺展和高分辨率打印成为可能,进而使金属、陶瓷及复合材料的打印成形得以实现^[16-17]。本文着重研究陶瓷材料的黏结剂喷射成型,详细介绍了其原理、特点,以及陶瓷原材料选择与处理,黏结剂分类配置与动力学行为,工艺参数和后处理,最后探讨了当前挑战与未来发展方向。

1 陶瓷黏结剂喷射技术工艺原理及特点

1.1 陶瓷黏结剂喷射技术原理及工艺流程

黏结剂喷射技术最初是由麻省理工学院的Emanuel Sachs等于1987年提出并于1993年申请的发明专利^[18]。该技术是通过逐层堆叠粉末材料,并选择性地喷射液体黏结剂以实现粉末颗粒之间的黏合,构建出三维实体。如图1所示,该技术根据粉末供应方式的差异,划分为上落

粉(图1(a))与下送粉(图1(b))两大模式。上落粉模式因不需供粉缸而提升了可成型区域面积,已成为当下主流配置,这一点从ExOne、惠普及国内武汉易制等公司的设备应用情况便可见一斑;相对而言,下送粉模式通过控制供粉缸的升高,能精确调控每层粉末的体积,以优化打印参数。

在工艺流程上,如图2所示,首先铺设一定层厚的粉末,喷头在控制系统的指导下,按照零件模型的切片轮廓喷射黏结剂。用选择性的辐照加热加快溶剂蒸发,并固化每层轮廓,进而堆叠形成陶瓷初坯^[19]。初坯通常孔隙率较高、机械强度不足,需经过后处理工艺(如固化、脱脂和致密化等步骤)以满足使用标准。固化过程主要通过加热、紫外光照射或加压等手段进行,其中加热固化最为常

见,温度一般控制在 $120\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,用来加速溶剂蒸发和黏结剂交联^[20]。此外,固化可与打印过程同步,俗称原位固化,用来提升打印精度并避免黏结剂扩散,尽管这可能增加打印时长^[21]。脱脂步骤旨在通过加热分解黏结剂,以减少坯体内的残留有机物,此过程要求严格控制温度和时间以防初坯损坏,通常脱脂温度为 $600\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[22]。烧结、溶胶/浆料浸渍^[23-24]、化学气相沉积^[25]、前驱体浸渍热解^[26]、反应烧结^[27]、等静压烧结^[28]等致密化工艺被广泛应用于黏结剂喷射陶瓷的后处理过程。

1.2 陶瓷黏结剂喷射技术特点

相较于其他增材制造工艺,陶瓷黏结剂喷射技术存在以下特点:(1)黏结剂喷射技术原则上可成形任意粉末材料^[29],可直接成形陶瓷、金属、高分子及复合材料,是增材制

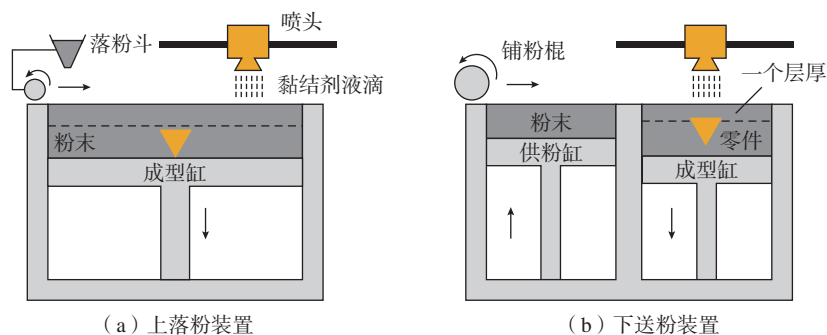


图1 黏结剂喷射技术工艺原理

Fig.1 Schematic diagram of binder jetting system

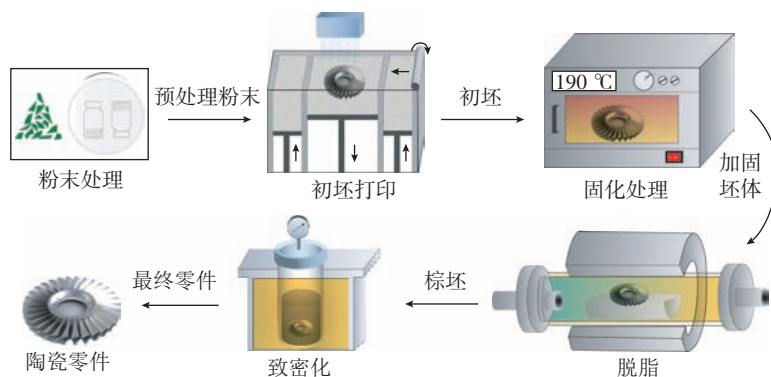


图2 陶瓷黏结剂喷射成型工艺流程

Fig.2 Steps of binder jetting printing ceramics

造中材料选择最广泛的工艺之一^[30],且黏结剂喷射易实现梯度材料成型;(2)成型过程无热源或极小热源,有效避免了如高能束成型过程中应力集中造成的变形、翘曲和开裂等问题;(3)成型过程在室温和空气环境下进行,节省了真空或气氛环境带来的设备成本,同时避免了粉末在成型过程中出现氧化、元素偏析等问题,提高了粉末的回收率;(4)黏结剂喷射技术将材料的成型和致密化过程分离,可通过调节后处理工艺及参数来实现零件密度和孔隙率的柔性控制;(5)成型复杂悬臂结构时无须支撑,且黏结剂占零件总体积很小,避免其在成型复杂构件脱脂时产生大量气体破坏零件的形状;(6)相较于大多数“点-线-面”成型的增材制造工艺,黏结剂喷射技术可采用阵列式喷头由“线-面”进行成型,且在室温大气下成型的特点使其成型台面可轻松达到m级甚至更大,有望实现大尺寸零件的快速一体化成型。目前砂型黏结剂喷射商用设备成型尺寸已达到4000 mm×2000 mm×1000 mm且已有较为成熟的应用案例^[31],陶瓷/金属商用设备有效成型区域最高达800 mm×500 mm×400 mm^[32],但还未报道相关的大尺寸应用案例。

尽管黏结剂喷射技术具有极大的优势和应用潜力,但是目前仍存在一些不足之处亟待解决:(1)黏结剂喷射技术是一个多步骤工艺,工艺参数众多,各步骤参数对最终零件的性能影响尚未完全清晰;(2)相较于粉末床熔融成型,黏结剂喷射成型的陶瓷坯致密度较低(约50%),且陶瓷材料熔点较高,通常直接烧结难以完全致密且容易出现大体积的收缩;(3)由于对黏结剂液滴的扩散行为无法完全调控,成型零件的精度相对较低、表面粗糙度较高;(4)对于不同的材料体系,通常需要研发不同的黏结剂和开发相应的后处理策略。

2 陶瓷材料选择和处理

2.1 黏结剂喷射成型陶瓷材料

目前,已有数十种陶瓷材料成功用于黏结剂喷射成型,包括氧化物陶瓷^[33]、氮化物陶瓷^[34]和碳化物陶瓷^[35],分别应用在结构陶瓷、功能器件、生物医疗等方面。表1^[25,35-73]归纳总结了现有黏结剂喷射成型的陶瓷材料、应用领域以及相应的参考文献。

在结构陶瓷应用中,氧化铝和氧化锆^[40]因其优异的机械强度和耐磨性,经常被用于制造工业轴承和密封环等。相比之下,黏结剂喷射技术则能够在不需要传统的模具和浆料的情况下,实现复杂形状氧化物陶瓷的快速成型。这种方式在中小批量生产和新产品开发中尤为有用,可以节省大量的时间和经济成本。然而,这种技术制备出的陶瓷致密度和力学性能仍有待提升,以达到传统制造方法的水平^[74]。

在高级制造领域,碳化硅^[47]和氮化硅^[48]因其卓越的耐高温特性,被广泛认为是涡轮叶片、高精度反射镜及高温加热元件和动力机械构件的理想材料。传统的碳化硅反射镜生产流程依赖于模具成型和后续的机械加工来实现质量轻和精度高的要求,特别是对于那些需合并多个坯体以形成特定结构的情形^[75],这一方法不仅成本高昂,而且由于陶瓷本质的脆性,其加工难度大,导致成品率较低。相对而言,黏结剂喷射技术提供了一种高效的替代方案,该技术能够一步成型出复杂且轻量化的碳化硅反射镜坯体^[71,76],从而避免了额外的机械加工,并显著减少了生产成本。碳化硅还因其出色的高温稳定性和抗辐射能力,被推崇为下一代核能领域的关键保护材料。美国橡树岭国家实验室已经基于黏结剂喷射技术开展相关的研究并制备出用于核反应堆保护材料

的复杂碳化硅结构^[72-73]。

在功能陶瓷领域,如电子陶瓷的制备,氧化铝^[77]和二氧化钛^[78]等材料因其卓越的电绝缘性能而被用作电子基板和滤波器,钛酸钡^[58]用于制造铁电解电容器。传统电子陶瓷的制备多用压制、浆料等方法成型,已具备较为成熟的批量制造技术,但随着电子信息技术和芯片行业的不断发展,市场对电功能陶瓷的结构和功能特性要求越来越高。黏结剂喷射技术在此领域能快速从设计转到生产,促进了新产品的应用推广,但在成型精细结构方面还有改进空间。

在生物医疗应用方面,黏结剂喷射技术的引入已经使得根据不同个体的需求定制医疗植入物成为可能。氧化锆和羟基磷灰石等^[61]是具有良

表1 陶瓷黏结剂喷射技术已有材料及应用领域

Table 1 Printable materials and applications of ceramics BJAM

应用领域	材料类别参考文献
机械部件	Al ₂ O ₃ ^[36-39]
	ZrO ₂ ^[40-41]
	SiC ^[42-43]
	Si ₃ N ₄ ^[44]
热机部件	AlN ^[45-46]
	SiC ^[47]
	Si ₃ N ₄ ^[48]
功能器件	堇青石 ^[49]
	Al ₂ O ₃ ^[50-52]
	TiC/TiO ₂ ^[53-55]
	BN ^[56]
生物医疗	BaTiO ₃ ^[57-60]
	HA ^[61-64]
	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ^[65-66]
	Si/SiC ^[67]
航空航天	Dental porcelain ^[68-70]
	SiC ^[25,35,71]
核领域	SiC ^[72-73]

好生物相容性的陶瓷材料,可以用于牙科植入物和骨组织替代品等,减少了成本并促进了医疗领域的发展。总而言之,黏结剂喷射技术在制备先进陶瓷方面的优势明显,尽管在力学性能和精细结构成型方面还存在一些局限性,但随着技术的进步,这些问题有望得到解决。随着更多的陶瓷材料和精细化的加工方法的发展,黏结剂喷射技术有潜力在制造业中发挥更大的作用。

2.2 陶瓷材料选择及其特征影响

在黏结剂喷射技术中,精选优质的陶瓷粉末材料是实现工艺优化和提升制品品质的核心要素之一。恰当的材料选择不仅显著决定了成品的功能性与适用范围,亦在降本增效方面发挥着关键作用。陶瓷粉末材料的选定,需基于目标应用场景深思熟虑,确立相应的材料体系,同时必须审慎考量包括粉末的形态、粒径及分布在内的关键物理参数。这些属性不仅直接影响了粉末的流动特性与堆积密度,也是工艺参数配置与最终产品性能优化不可或缺的参考指标。

2.2.1 粉末形态

球形与不规则形态的粉末是该技术中常用的两种基本粉末类型,而棒状粉末(如陶瓷晶须)也作为一种新的潜在形态被提出^[79]。粉末的形态直接影响其流动性,进而影响到粉末的振实密度、堆积密度以及最初成型产品中的孔隙分布。球形粉末因其较好的流动性,更有助于铺展和成功打印,而这种流动性可以通过流动因子、豪斯纳比、卡尔指数和流动速率等参数进行量化^[20]。如图3所示^[80],流动性好的粉末能够形成平整、密集的粉层,从而提高成型后产品的密度和表面品质;相反,流动性较差的粉末可能导致粉层不均匀,引发成型坯体出现褶皱或偏移等问题,有时甚至无法成型。球形粉末由于较小的内摩擦力而具有较高的振实密度^[22],

但实际中,不规则粉末在轻微的铺粉压力下可能更易于紧密压实^[79]。例如 Suwanprateeb 等^[81]发现了羟基磷灰石的不规则粉末具有比球形粉末更高的铺粉密度。

粉末密度包括堆积密度和振实密度,是预测和影响粉床密度和坯体密度的关键因素。Li 等^[82]经过试验和线性回归分析证实了粉末密度与粉床密度的相关性,并指出堆积密度的相关程度更高。另外, Suwanprateeb 等^[81]还发现,与球形粉末相比,使用不规则粉末制备的坯体在 1300 °C 烧结后密度增加了 32%,孔隙率减少了 20%,其弯曲强度和模量等也更优。综上所述,球形粉末可以提供最佳的流动性,而不规则粉末则具有较高的堆积密度,两者对于获得高质量的坯体和最终产品至关重要。对多数陶瓷材料而言,不规则粉体的生产成本较低,工艺也相对简单。如果在相同粒径下,不规则粉末能够满足铺粉要求,那么选择它可以减少成本,同时提高最终产品的性能。然而,通常不规则粉末形成的坯体孔隙分布和大

小不够均匀,若需获得结构均匀的陶瓷部件,球形粉末将是更合适的选择。

2.2.2 粉末粒径和分布

陶瓷粉末的粒径和分布对于黏结剂喷射增材制造工艺的成功至关重要,直接影响着工艺参数的选取、打印质量和最终零件的使用性能。典型的黏结剂喷射采用的粉末粒度范围通常介于 0.3~200 μm 之间^[83-84],但也有文献报道所用粒径高达 355 μm^[85]。适当的粉末粒径对于实现预期的堆积密度、流动性以及烧结属性至关重要,是工艺成败的关键因素之一。较粗粒径的粉末通常流动性更佳^[86],易得到平滑无缺陷的粉层,然而这也意味着必须采用更大的层厚,这可能对打印分辨率和零件的表面粗糙度产生负面影响;反之,细粉更易得到平滑均匀的打印层,有助于提高零件的精度和表面质量。并且细粉通常还具有更好的烧结活性,从而降低陶瓷烧结所需要的温度和时间^[87]。但需要注意的是,细粉末的高比表面积使其对环境的敏感性

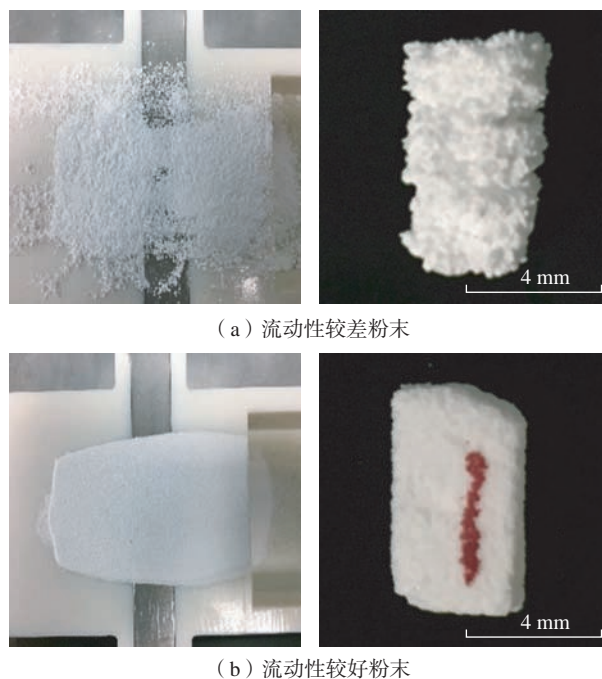


图3 不同流动性粉末的粉床及打印零件^[80]

Fig.3 Powder bed and printed parts of powders with different flowability^[80]

增强^[88],因此放大了颗粒间的相互作用。当粒径小于一定程度,细粉在范德瓦尔斯力和氢键的作用下容易吸水团聚,极大地降低了粉末的流动性,导致其铺粉困难且颗粒非均匀堆积,这都会对零件质量产生负面影响。因此,在选取粉末粒径时,应平衡铺粉的便利性与烧结性能及表面品质的最优化。

粒径分布的均一性对于实现一致的粉床质量和初坯结构同样不可或缺。如图4^[89]中的颗粒分布,狭窄而均匀的粒径分布有利于在每一打印层中实现均匀的粉末填充,保证层与层之间的厚度和黏附性的一致性,从而提高陶瓷零件的结构和性能的均质性。而广泛的粒径分布以及多峰分布则能够通过细小粉末颗粒填充在粗粒间隙中,从而实现更高的堆积密度^[90]。应当注意,较窄的粒径分布可能会导致烧结过程中粉末间隙难以消除。

2.3 陶瓷粉体处理先进性策略

粉末特性的优化是实现高品质初坯和最终零件的基石。除选择合适的粉末特性以外,粉末工艺处理也是提升粉末成型性的关键手段。黏结剂喷射工艺中,通过粒度配比优化,即混合不同粒径粉末以实现更高的堆积密度,是一种普遍采用的策略。这一方法依赖于细粉填充至粗粉间隙的原理,从而提高整体粉末堆积密度,同时增强细粉的流动性。最佳粒径配比的获取,是目前研究中的一个重要议题。Du等^[91]通过离散元模型模拟了不同比例下碳化硅粉末的振实密度,并发现振实密度随粗粉比例的提升而先增加后减少,这一结果与试验数据相吻合(图5(a))。基于模拟得到的最佳配比来成型初坯时,相比单粒径粉末,其致密度提升了5%。在后续的工作中,他们进一步验证了随着粗粉比例增加,粉末的堆积密度呈现先升高后降低的趋势(图5(b))^[92]。上海硅酸盐研究

所的顾薛苏等^[93]对3种不同比例的5级粒度SiC粉末进行打印和后续处理,发现粒度分级的试样比单粒径粉末的初坯密度提高了2.5%,而最终制件的弯曲强度增强了16.3%。对于不同形态与粒径的陶瓷粉末的理想配比,仍然需要深入研究以确定。采用模拟与试验相结合的方法,可以高效地实现这一目标。

喷雾造粒是提升粉末流动性和打印性能的有效方法。尽管纳米颗粒具有出色的烧结性能,但其流动性差,且易于团聚,这限制了纳米颗粒在黏结剂喷射中的应用。Miao等^[80]通过将纳米氧化铝粉末喷雾造粒成 μm 级球形粉末,显著降低了46.2%的休止角,提高了142.6%堆积密

度,并且打印烧结后的密度提升了58.4%。通过将超细粉末转化为较粗的团粒,不仅实现了超细粉末的均匀分散,同时保持了优良的烧结性能,然而,该过程面临的主要挑战之一是确保通过黏结剂液滴介导的颗粒间的有效黏接,这对于维持重构颗粒的结构完整性至关重要。

此外,将粉末床沉积转变为浆料层沉积是提高细粉末打印性的另一个策略。在浆料中分散超细粉末不仅能满足铺粉的需求,还能极大提升粉床密度。德国材料研究与发展中心的Zocca等^[94-96]在这方面已经取得了一系列的研究成果,目前已成功应用于 Al_2O_3 和SiC粉末的浆料沉积。将粉末制成浆料虽然是打印细

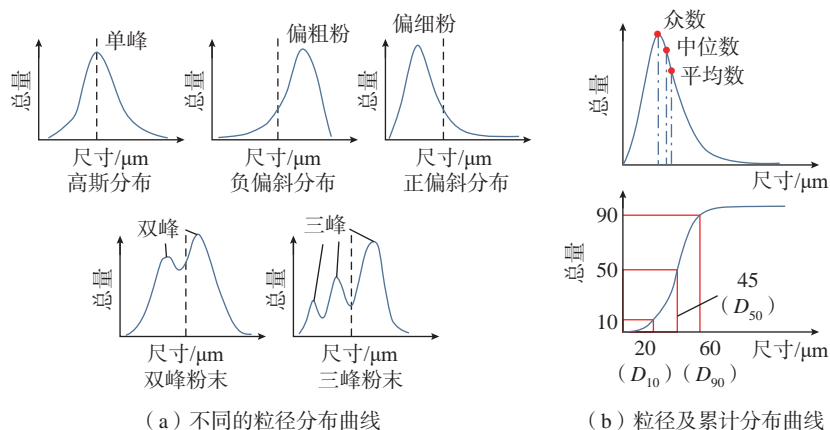


图4 不同的粉末粒径分布及累计分布曲线^[89]

Fig.4 Different powder particle size distribution and cumulative distribution curves^[89]

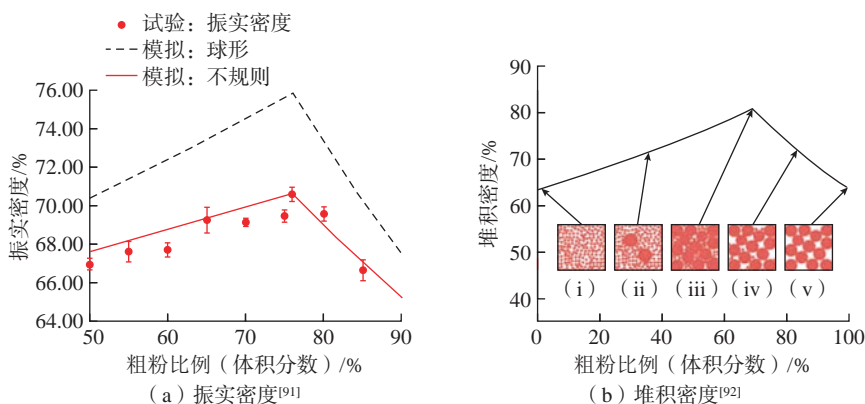


图5 不同粗粉比例对双峰粉末振实密度和堆积密度的影响

Fig.5 Influence of different coarse powder fractions on the bimodal powder tapping density and packing density

粉的有效方式,但这也使得工艺变得更加复杂,且粉末的回收利用变得更加困难(图 6^[95-96])。

3 黏结剂配置过程及作用机理

黏结剂不仅涉及到液滴的稳定喷射,还涉及粉液之间的复杂相互作用,这些相互作用共同决定了黏结剂喷射的效果。一个理想的黏结剂应该具备以下 4 点特性:(1)稳定性,能够稳定地生成连续的液滴,避免喷头堵塞;(2)流动性,在陶瓷粉末床中均匀扩散,确保形成的初坯结构均匀;(3)粘接强度,提供足够的粘合力,保证坯体在后处理中的完整性;(4)残留少,在烧结后应尽可能完全去除,避免影响成品的性能。

本章通过对现有黏结剂体系的研究和总结,详细介绍了黏结剂的配置流程,并探讨了各种参数对于液滴成型机理以及黏结剂在粉床上渗透动力学的影响。通过这些分析,能够对黏结剂的设计和配置提供有价值的技术指导,从而在新型陶瓷制造中达到更好的黏结效果,制备出质量更高的陶瓷零件。

3.1 黏结剂的种类与应用前景

黏结剂的选择对于高质量陶瓷初坯和最终产品的制造至关重要。多样化的黏结剂类型目前正成为技术创新的热点。从有机到无机,再到水性和特殊黏结剂,各类黏结剂不仅对应不同的材料体系,也在技术进步中扮演着关键角色。

有机黏结剂的早期采用及广泛应用,体现了其在粉末颗粒黏结方面的卓越性能。以石蜡、聚乙烯醋酸酯等为主的有机黏结剂,在陶瓷颗粒间提供强大的黏结力,是黏结剂喷射技术的先驱^[79,97]。然而,有机物的高黏度和存储难题,以及在喷射过程中的堵塞风险^[98],要求研究者不断创新其保存和应用工艺。无机黏结剂

主要由胶体硅等组成,通过酸处理或 CO₂ 气体作用,使黏结剂与粉末颗粒反应,表现出其在陶瓷制造中的独特价值^[99-100]。尤其是在砂型材料的应用中,其牢固的黏结能力显得尤为重要。近年来,水性黏结剂则因其环保特性和易处理性而备受关注。美国的 Desktop Metal 公司和国内的武汉易制科技有限公司等都已将此类黏结剂作为主流,主要成分包括去离子水、添加剂(分散剂、流平剂等)及黏结剂(聚乙烯醇 PVA、聚乙烯亚胺 PEI、聚乙烯吡咯烷酮 PVP 等)^[96,101-102]。这一类型的黏结剂兼具材料适配性宽泛和残留物少的优点,但仍需面对初坯强度较低的挑战。

在特殊成分黏结剂研究领域,实验室层面的探索正引领行业前沿。从水热辅助无黏结剂打印技术到特殊金属盐^[103]、纳米陶瓷颗粒^[104]的应用,创新方案不断涌现。例如,爱

德华大学的 Fei 等^[105]提出水热辅助技术,美麻省理工学院 Cordero 等关于纳米 TiO₂ 黏结剂的突破^[106],以及华东交通大学的 Zhao 等^[107]在降低表面粗糙度、提高弯曲强度的显著成果,都表明了特殊黏结剂在材料特定需求下的巨大潜力和应用前景。

3.2 黏结剂配置过程及其关键影响因素

在黏结剂喷射技术中,黏结剂墨水的配制是一个精细化且复杂的过程,直接关系到最终产品的质量和性能。黏结剂墨水的构成复杂,通常包括液态溶剂、黏结剂主体以及多种添加剂(如助溶剂、保湿剂和表面活性剂等)。图 7 展示了黏结剂配制的整体流程,包括以下关键阶段:黏结剂成分的选择与测试、黏结剂墨水的精确配制、液滴形成与粉床兼容性调控,以及最终的打印测试。

在黏结剂材料选择及测试阶段,首要任务是基于目标陶瓷粉末的特

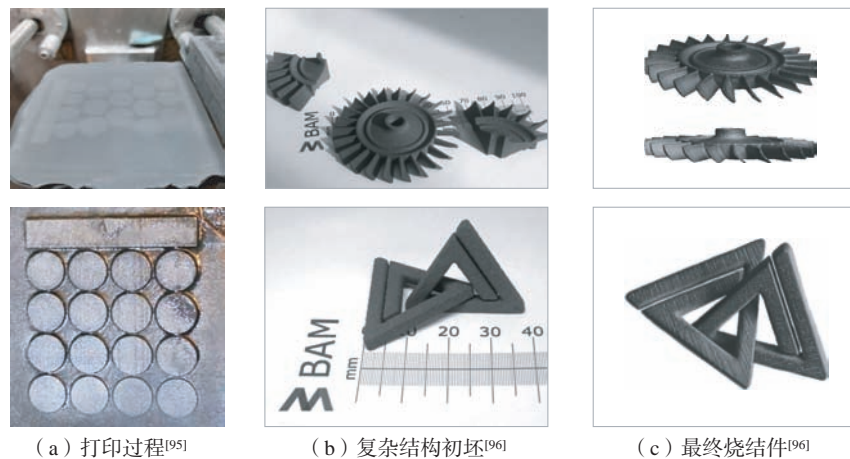


图 6 碳化硅陶瓷浆料层黏结剂喷射

Fig.6 Slurry-based binder jetting of SiC ceramics

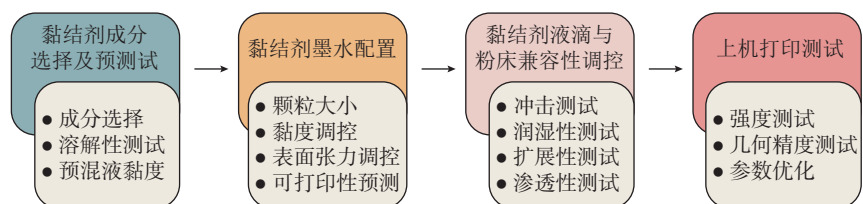


图 7 黏结剂配置流程

Fig.7 Binder configuration process

性及预期的后处理工艺来确定黏结剂的化学组成。这一过程涉及对粉末种类(如氧化物陶瓷采用特定金属盐,碳化物陶瓷则倾向于选择聚合物或有机化合物为基的黏结剂)的考虑,并进一步通过将黏结剂与选定的液体溶剂进行预混合来评估其配制的可行性。这一阶段的决策通常依据现有文献[19,29-30,79]及试验数据,着重在溶剂的选择和黏度分析上为黏结剂的最终配制提供指导方案。

黏结剂墨水配置阶段着眼于现有的黏结剂和溶剂组合基础上,通过精准加入特定添加剂,来调整墨水的密度和流变特性,以满足喷头要求的黏度范围。黏结剂墨水的流变性,包括其黏度和表面张力的调控,是实现优化喷射性能的关键。这些参数直接影响液滴在打印过程中的形成及渗透行为^[108],Derby^[109]对此进行了精确描述,提出3个核心参数:雷诺数(Re)、韦伯数(We)和奥内佐格数(Oh)来分别表示墨水的黏度、表面张力和液滴形成的综合特征。

$$Re = \frac{v\rho a}{\eta} \quad (1)$$

$$We = \frac{v^2\rho a}{\gamma} \quad (2)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\gamma\rho a)^{1/2}} \quad (3)$$

式中, ρ 、 η 、 γ 分别为密度、黏度和表面张力; v 为速度; a 为特征长度。

目前,多数喷头采用按需喷射技术,即通过电信号或热膨胀来压缩喷头内的气体,从而产生黏结剂液滴。这种液滴的生成机制对整个打印过程至关重要。Fromm^[110]首次提出用参数 $Z=1/Oh$ 来描述液滴的生成行为。如图8所示^[111-112],普遍看法是,当 Z 值过低($Z<1$),液体黏度和表面张力会太高,阻碍喷嘴的喷射;反之,当 Z 值过高($Z>10$),液体“过稀”导致产生大量的卫星液滴,影响精准

打印;只有当 Z 值处于特定区间(通常是 $1<Z<10$)时,才能保证液滴顺利生成并被喷射。在调节这些参数以适应理想范围后,为确保优质的打印效果,通常还需要对喷头的输入电压等因素进行细致调整。

在黏结剂墨水的配置完成之后,其与粉床的相容性测试成为重要环节,即需对黏结剂液滴与粉床接触的行为以及其在粉床上的扩散和渗透动态进行细致分析。黏结剂液滴与粉床的相互作用直接决定了打印初坯的结构强度和表面质量^[113-114]。当黏结剂液滴从喷嘴喷出后,液滴会与粉末床发生一系列渗透动力学反应,包括冲击、润湿、扩散和渗透等多个阶段。液滴的冲击行为受到其体积、初始速度、黏度以及粉床表面特性的影响,通过调整雷诺数和韦伯数可以有效控制冲击过程中的飞溅现象^[115]。液滴的润湿和扩散行为主要取决于初始速度和黏度^[116],而液滴的垂直渗透深度则与液滴自身速度及粉床的孔隙率、孔隙形状和堆积密度等因素紧密相关^[117]。因此,在配制黏结剂墨水时,观察这些行为并通过墨水中的添加剂调整液滴与粉床的相容性至关重要,以实现最佳的打印参数。

黏结剂墨水的配制经过成分选择、流变性调控和粉床相容性调整等多个阶段的理论和实践验证后,最终需在实际设备上打印测试。这

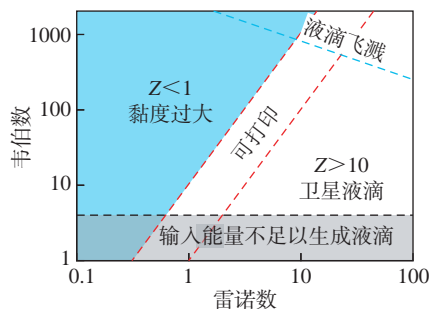
一阶段包含了测试打印出的结构性能,如初坯的强度,以及打印复杂几何形状的准确性和表面粗糙度的评估。综上所述,这些步骤共同构成了黏结剂墨水开发的完整流程,其影响因素多样且复杂,如液滴与粉床的多元渗透机制,这些仍需进一步的深入研究与探索。

4 陶瓷黏结剂喷射的工艺参数与后处理

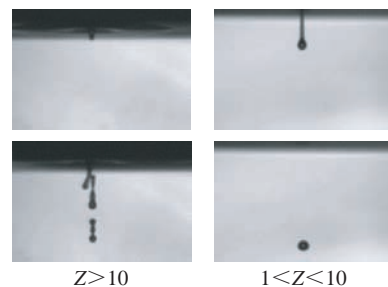
在陶瓷黏结剂喷射技术中,关键步骤是运用适宜比例的黏结剂来黏合陶瓷粉末,构建特定结构的陶瓷坯体。实现高精度初坯的基础在于精确控制工艺参数。众多研究已表明,层厚、黏结剂饱和度、铺粉速度、打印方向以及打印策略等因素,会对初坯以及最终产品的精度、表面品质和性能产生显著影响。进一步地,陶瓷初坯通常需经历一系列后处理工艺,以实现致密化并满足最终产品的性能要求。

4.1 层厚的调整与影响

层厚定义为单层打印时粉末床在 Z 方向的高度,这一参数通常也决定了成型台面的下降幅度,其值通常介于 $15\sim 300\ \mu\text{m}$ 之间^[30]。层厚的选择会对初坯的打印时长及成型质量产生显著影响:较小的层厚有利于形成平滑粉床表面,提高初坯质量,但相应地会延长打印时间^[118]。在选择层厚时,应权衡分辨率要求与打印



(a) 基于雷诺数和韦伯数的稳定液滴打印区域^[111]



(b) 不同 Z 值下的液滴喷射情况^[112]

图8 Z 值对黏结剂液滴产生的影响

Fig.8 Effect of Z -value on binder droplet generation

效率,同时考虑到粉末颗粒的尺寸,一般认为层厚应大于粉末颗粒的最大直径^[119-120],部分研究建议采用2倍^[121]甚至3倍粉末的粒径^[35,122-123]。Feng等^[35]研究发现,随着层厚增加,初坯的密度降低,其压缩强度呈先增后减的趋势,这可能是由于层厚增加导致粉床密度下降^[124]。另一方面,过小的层厚可能会引起下层已打印区域在铺粉过程中的位移,从而导致初坯出现裂纹、褶皱等缺陷,影响初坯性能^[125]。Meier等^[126]通过离散元模拟考察了粉末颗粒间的墙壁效应,发现层厚增加反而使粉床密度升高。因此,层厚的选择需根据具体应用场景,平衡打印速度与零件质量(如表面粗糙度和机械强度)之间的关系。

4.2 黏结剂饱和度及其影响分析

黏结剂饱和度的定义为粉床中黏结剂体积与孔隙体积的比例,是影响打印初坯结构完整性和最终性能的关键指标。计算公式如下^[30,79]。

$$S = \frac{V_{\text{binder}}}{V_{\text{pore}}} = \frac{1000 \times V_{\text{drop}}}{\left(1 - \left(\frac{\text{PR}}{100}\right)\right) \times X \times Y \times L} \quad (4)$$

式中, S 为黏结剂饱和度; V_{binder} 为每层喷射黏结剂的总体积; V_{pore} 为每层粉床中孔隙的体积; V_{drop} 为单个黏结剂液滴的体积; PR 为粉床的堆积比率; X 、 Y 分别为水平方向的液滴间距; L 为打印层厚。

黏结剂饱和度对于颗粒间的有效黏合至关重要,直接影响初坯的结构强度和精度。如图9(a)和(b)所示^[98],不适宜的黏结剂饱和度会导致表面缺陷,而图9(c)^[127]展示了不同饱和度下初坯的试验状况。黏结剂饱和度过低可能导致颗粒间黏附不足,引发层间剥离、强度降低,乃至形状溃散^[128];反之,过高的饱和度会导致粉末团聚和黏结剂积聚,影响打印层及最终零件的均匀性^[129]。确定黏结剂饱和度需根据材料特性进行细致优化,Miyanaaji等^[130]提出的

物理模型,基于对黏结剂-粉床间毛细作用的估算,能较准确地预测最佳饱和度,且与试验结果高度吻合。因此,黏结剂饱和度作为黏结剂喷射的核心工艺参数之一,对零件的精度、机械强度和孔隙率有着显著影响,其最优化需依靠综合试验和模拟方法实现。

4.3 铺粉与打印速度优化策略

铺粉速度和打印速度是黏结剂喷射过程中的关键因素,它们不仅影响最终零件的质量,还决定成型的效率。铺粉速度包括铺粉辊的转速和移动速度。随着黏结剂喷射技术的发展,出现了如振荡落粉和多级铺粉的新型铺粉机构,引入了振荡速度、重涂速度等新参数。与传统的激光粉床双缸下送粉方式不同,现代黏结剂喷射设备通常采用单缸上落粉方式以提升效率和降低运动距离^[131]。Barthel等^[132]的研究揭示了不同辊子移速(5 mm/s、20 mm/s)和铺粉辊转速(175 mm/s、350 mm/s)对初坯和烧结件密度的影响,指出较高的移速配合较低的转速有助于获得更高密度。Shrestha^[128]发现较低的辊子移速有利于提升精度。Miao等^[133]的研究则表明低移速下铺粉质量更优、初坯精度更高,并指出过快的移

速会导致密度降低。因此,合适的辊子转速和移速对提高粉床及初坯的密度和表面质量至关重要。此外,为深入理解铺粉过程中粉末的相互作用,学者们开发了一系列物理模型^[134-137]。

Miyanaaji等^[138]的研究表明,打印速度涉及黏结剂液滴的水平垂直移动速度^[138],即喷头移动速度和液滴释放速度。如图10(a)所示,喷头移速增加会导致液滴倾斜,影响零件的精度,尤其是在 X 、 Y 方向的不对称扩散现象,使两个方向的精度存在差异。此外,喷头移动过快时,虽然液滴撞击粉床会产生飞溅,但对精度的影响微小。如图10(b)所示^[139],黏结剂释放速度的增加可能导致液滴在粉床上反弹或飞溅,降低零件精度;而较低的速度会导致扩散现象,影响液滴渗透和扩散。因此,铺粉和打印速度的平衡对于优化生产效率 and 零件质量极为关键,而这些尚需要大量的工艺优化和参数共享来实现。

4.4 打印方向的影响及其优化

打印方向在黏结剂喷射过程中扮演着至关重要的角色,不仅决定了零件的机械性能和表面粗糙度,还直接影响整体质量。Salehi等^[140]将打

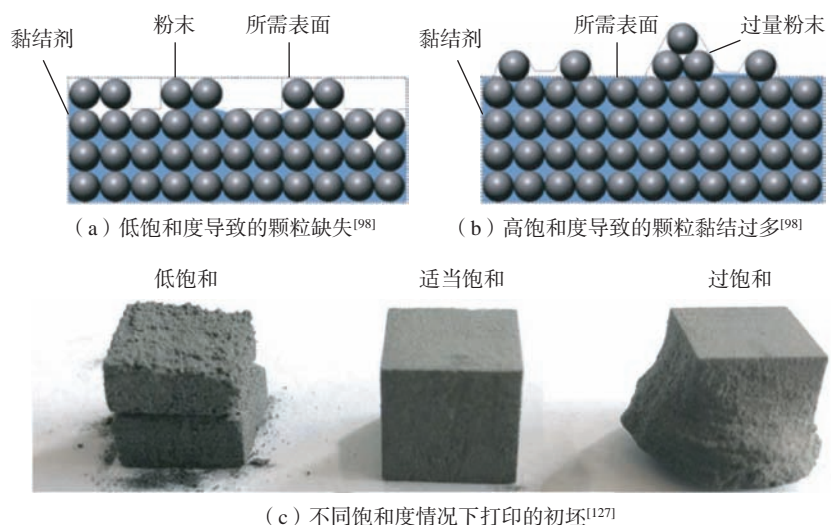


图9 黏结剂饱和度对初坯影响机理和相应的初坯图

Fig.9 Mechanism of the effect of binder saturation on green parts and corresponding images

印方向分为层堆叠方向和零件摆放方向。如图 11 (a) 所示,层堆叠方向,即相对于 Z 轴的打印方向,对零件的孔隙率、表面质量和机械强度有显著影响^[141]。Shanjani 等^[142]的研究显示,沿机械载荷方向堆叠的零件在烧结强度上比垂直方向高出 48%,展现了增材制造中常见的各向异性。此现象在黏结剂喷射中更为明显,尤其是层间结合强度较低时。但在使用

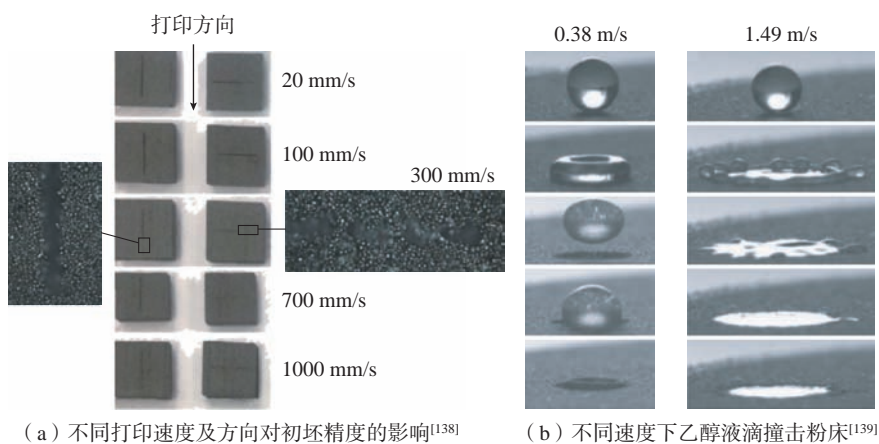
球形粉末时,这种层间方向性对孔隙率和强度的影响相对减弱^[30]。

如图 11 (b) 所示^[143],零件方向则关系到其在成型台面内的相对位置。多项研究表明,不同的摆放方向会对零件性能产生不同影响^[90,124,144-149]。例如,Castilho 等^[145]研究发现,将圆柱形零件沿不同方向摆放后,其压缩强度有显著差异,其中沿喷头移动方向(Y 轴)的强度最

高。这些研究揭示了摆放方向对零件机械性能的重要性,但对成型精度的影响相对较小。Oh 等^[143]发现,试样弯曲强度随摆放角度的变化而减弱,且沿 Y 轴(喷头移动方向)的强度明显高于 X 轴。Asadi-Eydivand 等^[89]通过多孔圆柱模型分析了这一现象(图 11 (c)),指出在黏结剂喷射中,Z 方向的层接触面积小于 X 和 Y 方向,导致其机械强度较低。此外,零件方向对表面粗糙度也产生影响,Gardan^[150]的研究显示,XY 平面的表面质量更佳,而 Li 等^[146]也发现 XY 方向的粗糙度较低。因此,打印方向不仅影响零件的性能和表面质量,还影响打印时间。依据零件的结构和用途,选择恰当的打印方向是至关重要的战略决策。

4.5 创新策略及其应用

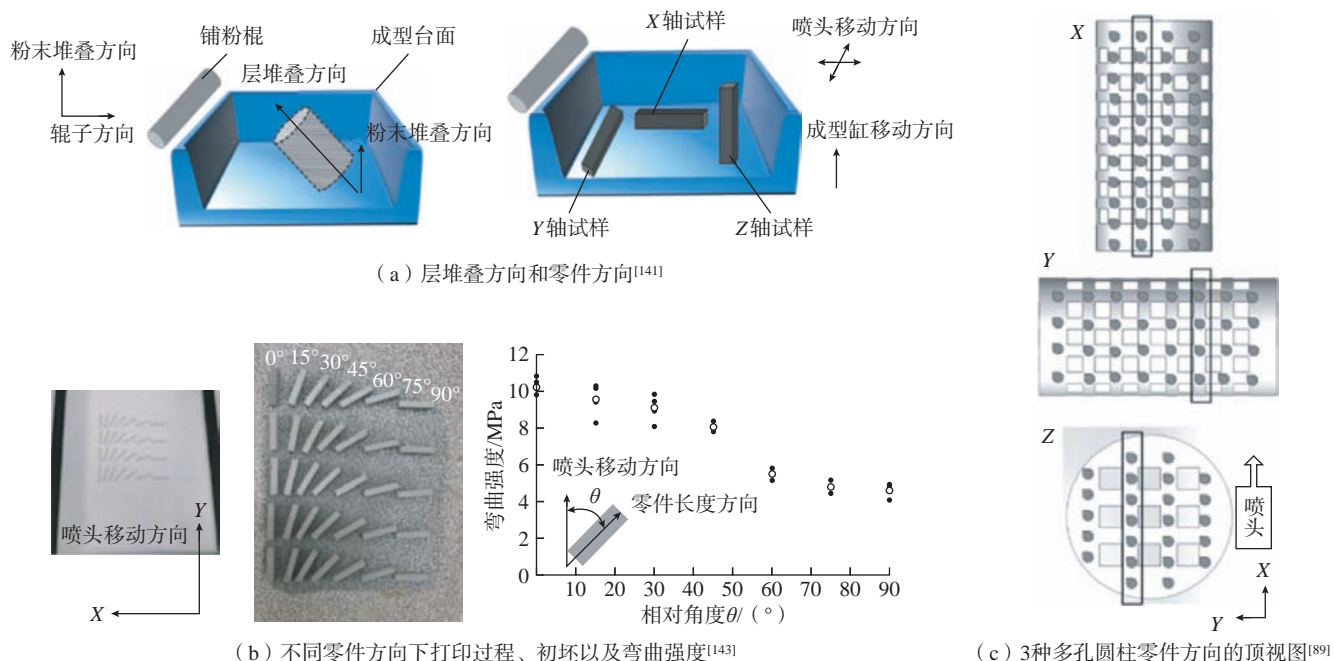
打印策略,最初聚焦于扫描方式,如矢量扫描、光栅扫描和光栅矢量扫描^[19]。矢量扫描虽精度高,但耗时较长;光栅扫描则时间短但精度较低。目前,黏结剂喷射设备普遍采用综合两者优点的光栅矢量扫



(a) 不同打印速度及方向对初坯精度的影响^[138] (b) 不同速度下乙醇液滴撞击粉末^[139]

图 10 不同打印速度对初坯的影响和高速相机观察的液滴状态

Fig.10 Effects of different printing speeds on the green parts and the droplet state observed by high-speed camera



(a) 层堆叠方向和零件方向^[141]

(b) 不同零件方向下打印过程、初坯以及弯曲强度^[143]

(c) 3种多孔圆柱零件方向的顶视图^[89]

图 11 打印方向对初坯的影响

Fig.11 Effect of print orientation on the green parts

描策略。随技术发展,出现了多种创新打印策略。国立台湾科技大学的 Cheng 等^[151]进行了一系列试验,发现灰度打印能有效提升零件的尺寸精度,如图 12(a)所示,灰度打印通过调节每个喷孔的黏结剂喷射量来实现不同灰度级别。这种策略通过细化控制喷墨量为方式,不仅提升了坯体精度,还减轻了液滴在边缘的扩散。德国夫琅禾费铸造学院的 Hartmann 等^[152]采用灰度打印和二分法策略,提升了铸型的表面质量并减少阶梯效应,如图 12(b)~(d)所示。二分法通过控制特定区域的黏结剂饱和度,优化局部液滴分布,提高表面质量。如图 12(e)所示, Rahman 等^[153]提出的“外壳”打印策略则专注于打印外轮廓部分,形成一种外壳包裹松散粉末的结构。通过试验比较,研究者发现这种策略降低了坯体中的黏结剂含量,提升了零件的纯度和机械强度。这些创新策略展现了黏结剂喷射技术在精细度和效率上的新可能,为解决特定问题提供了关键途径。

近年来,除了扫描和打印策略外,切片软件和打印过程的创新方法也受到了各界的关注。考虑到层厚对成型质量和效率的影响,如图 13(a)和(b)所示,土耳其马伊斯大学的 Bas 等^[154]开发了一种自适应切片方法和可控黏结剂含量算法。该方法针对复杂零件设计,使复杂区域采用较小层厚以保证质量,而简单区域则使用较大层厚以提高效率。与传统均匀切片相比,此法可减少 38% 的层数,同时维持相似表面质量。这为复杂零件的高效制造提供了新思路,尽管目前还在试验阶段,需针对不同材料和设备进一步优化。如图 13(c)和(d)所示, Inkley 等^[155]则提出了一种预润湿工艺,以减轻液滴撞击粉床的影响并增强黏结剂在粉床的润湿性。这种工艺通过在每层打印前向粉床喷洒雾化流体混合物

的方式,提高了坯体前几层的表面质量,并缓解了多层部件的起球现象,这为液滴和粉床之间表面张力差异较大的情况提供了有效的解决方案。综上所述,随着对工艺参数及机理的深入了解,更多创新的打印策略和方法将不断出现,推动打印设备和技术的发展。

4.6 后处理工艺进展与应用

在陶瓷黏结剂喷射技术中,后处

理工艺是至关重要的步骤,分为固化和脱脂等常规工艺和致密化处理两大类。常用的致密化工艺包括固相烧结、先驱体浸渗热解、化学气相沉积、反应烧结和等静压处理。固相烧结通过加热和保温来降低晶粒间表面能,促进原子扩散。烧结温度和时间^[76,156]、孔隙率^[157]、粒径^[119]和形状^[80]等都是关键参数。但黏结剂喷射陶瓷坯体的孔隙率较高(质量分

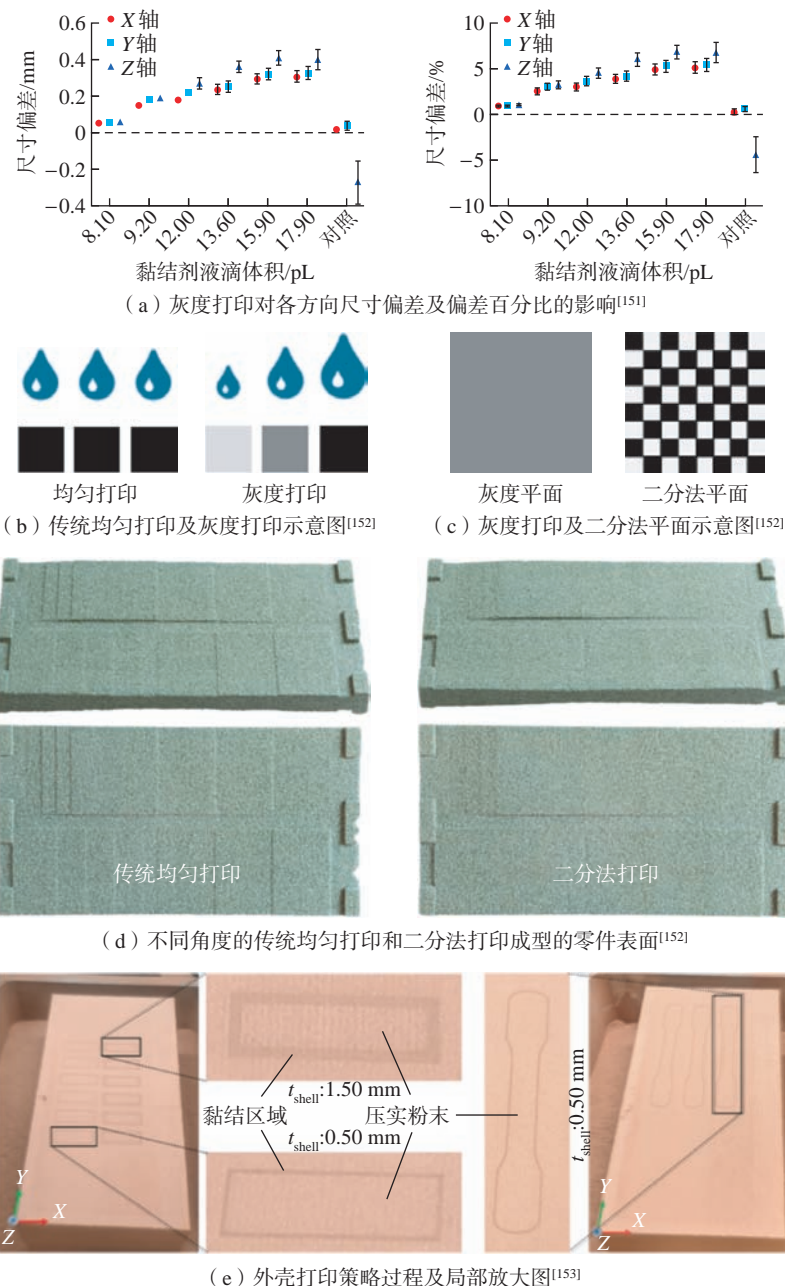


图 12 不同打印策略及其对坯体的影响

Fig.12 Different printing strategies and their effects on green parts

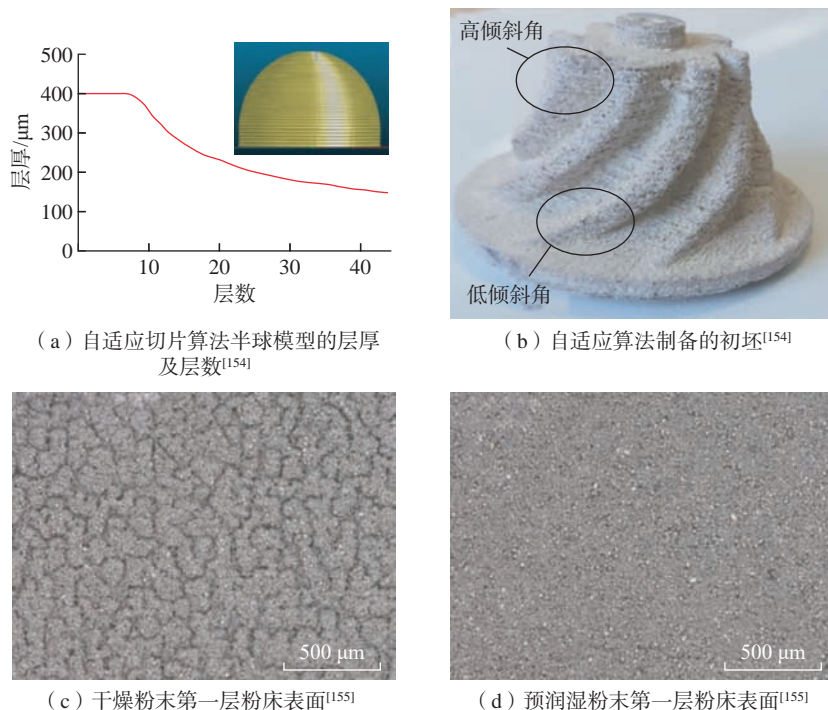


图 13 不同打印方法对坯体及打印层质量的影响

Fig.13 Effect of different printing methods on the quality of green parts and printed layers

数 40% 以上), 固相烧结效果有限。前驱体浸渗热解利用坯体的高孔隙率, 通过负压将前驱体溶液浸入坯体中, 经热作用裂解得到陶瓷产物, 已应用于碳化硅^[158]、氮化硅^[159] 以及氧化钛^[160] 等。该工艺能在较低温度下实现致密化, 但成本高且应用范围有限。浸渗纳米陶瓷浆料是另一有效手段, Zhao 等^[107] 通过此法得到的 ZrO₂ 坯体在 1400 °C 烧结后, 收缩率和表面粗糙度降低, 弯曲强度提高 145%, 化学气相沉积与前驱体浸渗热解类似, 但价格高且致密化程度有限, 适用于高纯陶瓷^[58]。反应烧结通过引入特定元素与坯体中的元素反应实现致密化。Cramer 等^[43] 用此法得到的 SiC 零件孔隙率低于 2%, 力学性能良好。反应烧结虽可降低烧结温度, 但难以控制反应过程。等静压处理能提高坯体密度, 但需要额外措施避免坯体破裂^[45,161]。总体来看, 黏结剂喷射陶瓷的致密化工艺既包括传统陶瓷工艺, 也有针对其高孔隙率特性的创新工艺。根据材料特

性和最终使用需求, 选择合适的工艺至关重要。

5 未来展望

5.1 粉末原材料的创新与标准化

虽然部分陶瓷材料已成功应用黏结剂喷射成型, 但对于航空航天等特殊领域, 更多高性能陶瓷材料的开发仍迫在眉睫。未来的研究可以集中在开发满足高温稳定性、抗热振性和轻量化需求的新型陶瓷材料上。目前由于不同研究机构使用的材料差异较大, 迫切需要通过大数据平台建立一套粉末选择和处理的标准化数据库。此外, 要解决微细粉末的铺展和成型问题, 如改性粉末、二次造粒、颗粒级配等, 离散元仿真技术等将在新型粉末材料的铺展和调控中发挥关键作用。

5.2 黏结剂的研发与应用

黏结剂与不同粉床的相互作用机制尚未完全清晰。今后应开发与各类陶瓷粉床相互作用的黏结剂模型, 以深入理解黏结剂在粉床表面及

内部的动力学行为。现有的通用黏结剂在适应性和强度方面存在局限, 特别是缺乏专门针对高强度陶瓷材料的黏结剂。因此, 未来的工作应包括针对不同陶瓷材料的专用黏结剂研发, 并建立成熟的黏结剂设计和配置标准。

5.3 工艺参数优化与后处理技术创新

工艺参数在影响陶瓷坯体和最终零件质量方面发挥着关键作用。未来的工作需要在现有知识的基础上, 为不同类型的设备构建参数模型, 并通过仿真手段预测各参数的协同效应。在后处理方面, 应进一步探索适用于不同陶瓷材料的技术, 尤其是在烧结致密化方面。此外, 如反应烧结、渗透等近净成型工艺应进一步拓展应用范围。最终目标是开发一体化设备, 实现陶瓷材料的成型与后处理的智能化和高效化。

5.4 复杂结构打印优化与梯度材料的开发

航空航天等领域常需复杂结构零部件以实现高性能和功能性。黏结剂喷射技术在实现复杂几何结构方面具有优势。未来的发展将专注于打印过程的优化, 实现更高精度的复杂结构打印, 并确保打印件具有均匀的微观结构和优良的力学性能。多材料组合或功能梯度材料(FGM) 的开发也将成为重点, 以满足在单一组件内部具有逐渐变化的性能需求。

5.5 增强人工智能与机器学习在黏结剂喷射技术中的应用

随着人工智能和机器学习技术的进步, 未来可能看到这些技术在陶瓷黏结剂喷射技术研究和优化中得到更广泛的应用。通过机器学习分析大量试验数据, 可以更准确地预测材料行为、优化工艺参数, 并自动调节设备设置, 从而提高产品质量和生产效率。此外, 这些技术的应用还能实现智能故障诊断和设备维护, 降低运营成本, 提高生产的可靠性。

6 结论

本文归纳了陶瓷黏结剂喷射技术的基本原理、关键参数,以及国内外发展趋势。特别关注了流动性和堆积密度等粉末特性,以及黏度和表面张力等黏结剂特性对打印质量的影响。指出了打印过程中层厚度和黏结剂饱和度的重要性,并强调了持续开发新型打印策略和针对不同材料采用特定后处理工艺的必要性。针对未来发展,文章提出开发高性能陶瓷材料以满足特定领域需求;研发与陶瓷粉体高度匹配的黏结剂,提升成型件强度和韧性;利用人工智能和机器学习建立工艺参数数据库,实现智能化调控;创新后处理技术,提高制件致密度和力学性能;探索复杂结构和多材料组合打印技术及增强智能化应用以提升打印效率和降低成本。这些展望旨在引导陶瓷喷射技术向更高性能、更广应用领域发展。

参考文献

- [1] HURST J B, DUTTA S. Simple processing method for high-strength silicon carbide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(11): C303-C308.
- [2] 王晓波, 贺智勇, 王峰, 等. 复杂结构碳化硅陶瓷制备工艺的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2021, 45(7): 1-6, 34.
WANG Xiaobo, HE Zhiyong, WANG Feng, et al. Research progress on preparation technology of silicon carbide ceramics with complex structure[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2021, 45(7): 1-6, 34.
- [3] MONTANARO L, COPPOLA B, PALMERO P, et al. A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(7): 9653-9673.
- [4] TRAVITZKY N, BONET A, DERMEIK B, et al. Additive manufacturing of ceramic-based materials[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2014, 16(6): 729-754.
- [5] ZHAO D L, YU K D, SUN T F, et al. Material-structure-function integrated additive manufacturing of degradable metallic bone implants for load-bearing applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(16): 2213128.
- [6] LI J K, CHENG T, LIU Y B, et al. Simultaneously enhanced strength and ductility of Cu-15Ni-8Sn alloy with periodic heterogeneous microstructures fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 54: 102726.
- [7] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, et al. 3D printing of ceramics: A review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 661-687.
- [8] ISO, ASTM INTERNATIONAL. Additive manufacturing-general principles-terminology: ISO/ASTM 52900: 2015[S]. ASTM: 2015.
- [9] FRAZIER W E. Metal additive manufacturing: A review[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(6): 1917-1928.
- [10] DECKERS J, VLEUGELS J, KRUTH J. Additive manufacturing of ceramics: A review[J]. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2014, 5: 245-260.
- [11] ZHAO H P, YE C S, XIONG S H, et al. Fabricating an effective calcium zirconate layer over the calcia grains via binder-jet 3D-printing for improving the properties of calcia ceramic cores[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 101025.
- [12] TAN L J, ZHU W, ZHOU K. Recent progress on polymer materials for additive manufacturing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(43): 2003062.
- [13] NGOTD, KASHANIA, IMBALZANO G, et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143: 172-196.
- [14] ZHAO W, LIU W L, WU J M, et al. 316L-toughened porous Al₂O₃-based ceramic functionally graded materials using binder jetting[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(24): 39760-39770.
- [15] SIVARUPAN T, BALASUBRAMANI N, SAXENA P, et al. A review on the progress and challenges of binder jet 3D printing of sand moulds for advanced casting[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 40: 101889.
- [16] LORES A, AZURMENDI N, AGOTE I, et al. A review on recent developments in binder jetting metal additive manufacturing: Materials and process characteristics[J]. *Powder Metallurgy*, 2019, 62(5): 267-296.
- [17] 李婷. 基于粘结剂喷射的陶瓷 3D 打印技术国内研究进展[J]. *锻压装备与制造技术*, 2023, 58(1): 87-93.
LI Ting. Domestic research progress of ceramic 3D printing technology based on adhesive injection[J]. *China Metalforming Equipment & Manufacturing Technology*, 2023, 58(1): 87-93.
- [18] SACHS E M, HAGGERTY J S, CIMA M J, et al. Three-dimensional printing techniques: EP1990313220[P]. 1991-11-13.
- [19] ZIAEE M, CRANE N B. Binder jetting: A review of process, materials, and methods[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 28: 781-801.
- [20] DU W C, REN X R, PEI Z J, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: A literature review on density[J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2020, 142(4): 040801.
- [21] SU Z H, ZHAO K L, YE Z J, et al. Overcoming the penetration-saturation trade-off in binder jet additive manufacturing via rapid in situ curing[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 59: 103157.
- [22] DU W C, REN X R, MA C, et al. Binder jetting additive manufacturing of ceramics: A literature review[C]//Proceedings of ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Tampa, 2018.
- [23] NIU Y Q, JIANG W M, YANG L, et al. Preparation of low-cost high strength soluble ceramic cores using heavy calcium carbonate by binder jetting and vacuum impregnation[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(16): 7714-7720.
- [24] PENG L, JIANG W M, YANG L, et al. Effect of silica sol on performance and surface precision of alumina ceramic shell prepared by binder jetting[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(17): 24372-24382.
- [25] LV X Y, YE F, CHENG L F, et al. Fabrication of SiC whisker-reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing and chemical vapor infiltration technology[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(11): 3380-3386.
- [26] XU T T, CHENG S, JIN L Z, et al. High-temperature flexural strength of SiC ceramics prepared by additive manufacturing[J]. *International Journal of Applied Ceramic*

Technology, 2020, 17(2): 438–448.

[27] OH J W, PARK J, NAHM S, et al. SiC–Si composite part fabrication via SiC powder binder jetting additive manufacturing and molten-Si infiltration[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, 101: 105686.

[28] MAO Y W, YUAN J M, HENG Y H, et al. Effect of hot isostatic pressing treatment on porosity reduction and mechanical properties enhancement of 316L stainless steel fabricated by binder jetting[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2023, 18(1): e2174703.

[29] UTELA B, STORTI D, ANDERSON R, et al. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP)[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2008, 10(2): 96–104.

[30] MOSTAFAEI A, ELLIOTT A M, BARNES J E, et al. Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 119: 100707.

[31] 维捷. 砂型铸造—砂型 3d 打印—铸造砂型 3d 打印的砂模和型芯 [EB/OL]. [2023–10–23]. <https://www.voxeljet.cn>.

Voxeljet. Sand casting-sand 3d printing-sand mold and core for sand casting 3d printing[EB/OL]. [2023–10–23]. <https://www.voxeljet.cn>.

[32] Anonymous. ExOne’s family of metal 3d printers[EB/OL]. [2023–10–23]. <https://www.exone.com/zh-CN/3D-printing-systems/metal-3d-printers>.

[33] HUANG S J, YE C S, ZHAO H P, et al. Additive manufacturing of thin alumina ceramic cores using binder-jetting[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 29: 100802.

[34] DUAN W Y, YIN X W, CAO F X, et al. Absorption properties of twinned SiC nanowires reinforced Si₃N₄ composites fabricated by 3d-printing[J]. *Materials Letters*, 2015, 159: 257–260.

[35] FENG K, HU S, LI L, et al. Preparation of low residual silicon content Si–SiC ceramics by binder jetting additive manufacturing and liquid silicon infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(13): 5446–5457.

[36] MELCHER R, MARTINS S, TRAVITZKY N, et al. Fabrication of Al₂O₃-based composites by indirect 3D-printing[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(4): 572–575.

[37] GONZALEZ J A, MIRELES J,

LIN Y, et al. Characterization of ceramic components fabricated using binder jetting additive manufacturing technology[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(9): 10559–10564.

[38] YU T, ZHAO Z, LI J. Effect of sintering temperature and sintering additives on the properties of alumina ceramics fabricated by binder jetting[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(6): 9948–9955.

[39] VOGT J, FRIEDRICH H, STEPANYAN M, et al. Improved green and sintered density of alumina parts fabricated by binder jetting and subsequent slurry infiltration[J]. *Progress in Additive Manufacturing*, 2022, 7(2): 161–171.

[40] HUANG S, YE C, ZHAO H, et al. Binder jetting yttria stabilised zirconia ceramic with inorganic colloid as a binder[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2019, 118(8): 458–465.

[41] HUANG S, YE C, WU C. Fabrication and properties of a stable and porous YSZ/nano-HA structure by binder jetting processes[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2023, 38(8): 989–998.

[42] TRAVITZKY N, ZIMMERMANN K, MELCHER R, et al. From polysaccharides to SiSiC composites by 3D printing[C]. *Maryland: Advances in Ceramic Matrix Composites XI*, 2006: 37–45.

[43] CRAMER C L, ELLIOTT A M, LARA-CURZIO E, et al. Properties of SiC–Si made via binder jet 3D printing of SiC powder, carbon addition, and silicon melt infiltration[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(11): 5467–5478.

[44] RABINSKIY L N, SITNIKOV S A, POGODIN V A, et al. Binder jetting of Si₃N₄ ceramics with different porosity[J]. *Solid State Phenomena*, 2017, 269: 37–50.

[45] DÍAZ-MORENO C A, LIN Y, HURTADO-MACÍAS A, et al. Binder jetting additive manufacturing of aluminum nitride components[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(11): 13620–13627.

[46] DIAZ-MORENO C A, RODARTE C, AMBRIZ S, et al. Binder jetting of high temperature and thermally conductive (aluminum nitride) ceramic[C]. *University of Texas at Austin*, 2018.

[47] TERRANI K, JOLLY B, TRAMMELL M. 3D printing of high-purity silicon carbide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(3): 1575–1581.

[48] RABINSKIY L, RIPETSKY A, SITNIKOV S, et al. Fabrication of porous

silicon nitride ceramics using binder jetting technology[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, 140: 012023.

[49] SNELLING D, WILLIAMS C, SUCHICITAL C, et al. Fabrication of Cellular Cordierite Performs via Binder Jetting[C]//2015 International Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin: University of Texas at Austin, 2015.

[50] BUI H M, FISCHER R, SZESNI N, et al. Development of a manufacturing process for binder jet 3D printed porous Al₂O₃ supports used in heterogeneous catalysis[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 50: 102498.

[51] HUANG S J, YE C S. Preparation and performance of binder jetting porous alumina ceramic[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 770(1): 012057.

[52] WANG H R, CIMA M J, KERNAN B D, et al. Alumina-doped silica gradient-index (GRIN) lenses by slurry-based three-dimensional printing (S-3DPTM)[J]. *Journal of non-crystalline solids*, 2004, 349: 360–367.

[53] MA Y, YIN X, FAN X, et al. Near-Net-Shape Fabrication of Ti₃SiC₂-based Ceramics by Three-Dimensional Printing[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(1): 71–80.

[54] YIN X, TRAVITZKY N, GREIL P. Three-dimensional printing of Ti–Al–O–C composites[J]. *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics II: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2006, 27: 473–482.

[55] YIN X, TRAVITZKY N, GREIL P. Three-dimensional printing of nanolaminated Ti₃AlC₂ toughened TiAl₃–Al₂O₃ composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(7): 2128–2134.

[56] WAHL L, SCHMIEDEKE S, KNORR M, et al. Fabrication of reaction-bonded boron carbide-based composites by binder jetting 3D printing[J]. *Ceramics*, 2022, 5(4): 1167–1173.

[57] SUFIAROV V, KANTYUKOV A, POPOVICH A, et al. Structure and properties of barium titanate lead-free piezoceramic manufactured by binder jetting process[J]. *Materials*, 2021, 14(16): 4419.

[58] SCHIPF D, YESNER G, GUILD M D. Binder jet printing barium titanate piezoelectric ceramic discs[J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 2021, 150(4):

A308–A308.

[59] GAYTAN S M, CADENA M, ALDAZ M, et al. Analysis of ferroelectric ceramic fabricated by binder jetting technology[C]. Austin: University of Texas at Austin, 2013.

[60] GAYTAN S M, CADENA M A, KARIM H, et al. Fabrication of barium titanate by binder jetting additive manufacturing technology[J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 6610–6619.

[61] DINI F, GHAFARISA, JAVADPOUR J, et al. Binder jetting of hydroxyapatite/carboxymethyl chitosan/polyvinylpyrrolidone/dextrin composite: The role of polymeric adhesive and particle size distribution on printability of powders[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2022, 31(7): 5801–5811.

[62] ZHOU Z, LENNON A, BUCHANAN F, et al. Binder jetting additive manufacturing of hydroxyapatite powders: Effects of adhesives on geometrical accuracy and green compressive strength[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101645.

[63] CHAI W, WEI Q, YANG M, et al. The printability of three water based polymeric binders and their effects on the properties of 3D printed hydroxyapatite bone scaffold[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 6663–6671.

[64] SUWANPRATEEB J, THAMMARAKCHAROEN F, HOBANG N. Enhancement of mechanical properties of 3D printed hydroxyapatite by combined low and high molecular weight polycaprolactone sequential infiltration[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2016, 27(11): 171.

[65] BIRKHOLZ M N, AGRAWAL G, BERGMANN C, et al. Calcium phosphate/microgel composites for 3D powderbed printing of ceramic materials[J]. *Biomedical Engineering/Biomedizinische Technik*, 2016, 61(3): 267–279.

[66] ZHOU Z, BUCHANAN F, MITCHELL C, et al. Printability of calcium phosphate: Calcium sulfate powders for the application of tissue engineered bone scaffolds using the 3D printing technique[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 38: 1–10.

[67] FU Z, SCHLIER L, TRAVITZKY N, et al. Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 560: 851–856.

[68] MIYANAJI H, ZHANG S, LASSELL A, et al. Process development of porcelain ceramic material with binder jetting process for dental applications[J]. *JOM*, 2016, 68(3): 831–841.

[69] MIYANAJI H, YANG L, ZHANG S, et al. A preliminary study of the graded dental porcelain ceramic structures fabricated via binder jetting 3D printing[C]//2014 International Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin: University of Texas at Austin, 2014.

[70] MIYANAJI H, ZHANG S, LASSELL A, et al. Optimal process parameters for 3D printing of porcelain structures[J]. *Procedia Manufacturing*, 2016, 5: 870–887.

[71] FLEISHER A, ZOLOTARYOV D, KOVALEVSKY A, et al. Reaction bonding of silicon carbides by binder jet 3D-Printing, phenolic resin binder impregnation and capillary liquid silicon infiltration[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(14): 18023–18029.

[72] LACH T G, LE COQ A G, LINTON K D, et al. Characterization of radiation damage in 3D printed SiC[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 559: 153459.

[73] KOYANAGI T, TERRANI K, HARRISON S, et al. Additive manufacturing of silicon carbide for nuclear applications[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, 543: 152577.

[74] MANOTHAM S, CHANNASANON S, NANTHANANON P, et al. Photosensitive binder jetting technique for the fabrication of alumina ceramic[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 62: 313–322.

[75] 刘荣军. 碳化硅复合材料反射镜及支撑结构材料[M]. 北京: 科学出版社, 2019.

LIU Rongjun. Silicon carbide composite mirrors and supporting structure materials[M]. Beijing: Science Press, 2019.

[76] METAL D. TECNALIA Research & Innovation: Silicon carbide satellite optical mirror supports printed on the X-series[EB/OL]//[2023–10–23]. <https://www.desktopmetal.com/resources/tecnalia-x-series-2>.

[77] UHLAND S A, HOLMAN R K, CIMA M J, et al. New process and materials developments in 3-dimensional printing, 3DPTM[J]. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1998, 542: 153.

[78] YIN X, TRAVITZKY N, GREIL P. Near-net-shape fabrication of Ti₃AlC₂-based composites[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, 4(2): 184–190.

[79] LÜ X Y, YE F, CHENG L F, et al. Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(10): 12609–12624.

[80] MIAO G X, DU W C, MOGHADASI M, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: Effects of granulation on properties of feedstock powder and printed and sintered parts[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101542.

[81] SUWANPRATEEB J, SANNGAM R, PANYATHANMAPORN T. Influence of raw powder preparation routes on properties of hydroxyapatite fabricated by 3D printing technique[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2010, 30(4): 610–617.

[82] LI M, MIAO G X, MOGHADASI M, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: Relationships among powder properties, feed region density, and powder bed density[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(17): 25147–25151.

[83] WILLIAMS C B, COCHRAN J K, ROSEN D W. Additive manufacturing of metallic cellular materials via three-dimensional printing[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2011, 53(1): 231–239.

[84] YEONG W Y, CHUA C K, LEONG K F, et al. Rapid prototyping in tissue engineering: Challenges and potential[J]. *Trends in Biotechnology*, 2004, 22(12): 643–652.

[85] MEININGER S, MANDAL S, KUMAR A, et al. Strength reliability and in vitro degradation of three-dimensional powder printed strontium-substituted magnesium phosphate scaffolds[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 31: 401–411.

[86] BUTSCHER A, BOHNER M, ROTH C, et al. Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(1): 373–385.

[87] MOGHADASI M, DU W C, LI M, et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: Effects of particle size on feedstock powder and final part properties[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16966–16972.

[88] WANG S, LUO L M, SHI J, et al. Effect of mechanical alloying on the microstructure and properties of W–Ti alloys fabricated by spark plasma sintering[J]. *Powder*

Technology, 2016, 302: 1–7.

[89] ASADI-EYDIVAND M, SOLATI-HASHJIN M, FARZAD A, et al. Effect of technical parameters on porous structure and strength of 3D printed calcium sulfate prototypes[J]. Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, 2016, 37: 57–67.

[90] DO T, KWON P, SHIN C S. Process development toward full-density stainless steel parts with binder jetting printing[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2017, 121: 50–60.

[91] DU W C, SINGH M, SINGH D. Binder jetting additive manufacturing of silicon carbide ceramics: Development of bimodal powder feedstocks by modeling and experimental methods[J]. Ceramics International, 2020, 46(12): 19701–19707.

[92] DU W C, ROA J, HONG J, et al. Binder jetting additive manufacturing: Effect of particle size distribution on density[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2021, 143(9): 091002.

[93] 顾薛苏, 殷杰, 王康龙, 等. 颗粒级配对黏结剂喷射打印碳化硅陶瓷性能的影响[J]. 无机材料学报, 2023, 38(12): 1373–1378.

GU Xuesu, YIN Jie, WANG Kanglong, et al. Effect of particle grading on properties of silicon carbide ceramics by binder jetting, Journal of Inorganic Materials, 2023, 38(12): 1373–1378.

[94] ZOCCA A. LSD-based 3D printing of alumina ceramics[J]. Journal of ceramic science and technology, 2017, 8(1): 141–148.

[95] ZOCCA A, LIMA P, DIENER S, et al. Additive manufacturing of SiSiC by layerwise slurry deposition and binder jetting (LSD-print)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(13): 3527–3533.

[96] DIENER S, SCHUBERT H, GÜNSTER J, et al. Ink development for the additive manufacturing of strong green parts by layerwise slurry deposition (LSD-print)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(5): 2752–2763.

[97] 赵琛, 蔡嘉伟, 张百成, 等. 黏结剂喷射 3D 打印关键技术[J]. 材料工程, 2023, 51(5): 14–26.

ZHAO Chen, CAI Jiawei, ZHANG Baicheng, et al. Key technology of binder jet 3D printing[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(5): 14–26.

[98] 魏青松, 衡玉花, 毛贻桅, 等. 金

属粘剂喷射增材制造技术发展展望[J]. 包装工程, 2021, 42(18): 103–119, 12.

WEI Qingsong, HENG Yuhua, MAO Yiwei, et al. Development and prospect of metal binder jetting additive manufacturing technology[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(18): 103–119, 12.

[99] 黄双君. 微喷射 3D 打印多孔陶瓷及其复合材料性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.

HUANG Shuangjun. Research on the properties of porous ceramics and their composites fabricated by binder-jet 3D printing[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.

[100] 赵火平. 微喷射粘剂快速成形铸造型芯关键技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.

ZHAO Huoping. Study on the key technology of rapid forming casting molds and cores by micro-jetting and bonding[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.

[101] CAI J W, ZHANG B C, QU X H. Microstructure evolution and mechanical behavior of SS316L alloy fabricated by a non-toxic and low residue binder jetting process[J]. Applied Surface Science, 2023, 616: 156589.

[102] LV X Y, YE F, CHENG L F, et al. A versatile thermally initiated crosslinking binder for additive manufacturing of strong structures[J]. Additive Manufacturing, 2022, 56: 102893.

[103] OROPEZA D, HART A J. Reactive binder jet additive manufacturing for microstructural control and dimensional stability of ceramic materials[J]. Additive Manufacturing, 2021, 48: 102448.

[104] ZHAO H P, YE C S, FAN Z T, et al. 3D printing of CaO-based ceramic core using nanozirconia suspension as a binder[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(15): 5119–5125.

[105] FEI F, KIRBY L, GRALCZYK A, et al. Binder-free additive manufacturing of ceramics using hydrothermal-assisted jet fusion[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(14): 6308–6320.

[106] GRANT L O, HIGGS C F, CORDERO Z C. Sintering mechanics of binder jet 3D printed ceramics treated with a reactive binder[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(6): 2601–2613.

[107] ZHAO H P, WANG A J, LI G H,

et al. Improving the properties of binder jetted ceramics via nanoparticle dispersion infiltration[J]. Ceramics International, 2022, 48(22): 33580–33587.

[108] DINI F, GHAFFARI S A, JAFAR J, et al. A review of binder jet process parameters: Powder, binder, printing and sintering condition[J]. Metal Powder Report, 2020, 75(2): 95–100.

[109] DERBY B. Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution[J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40: 395–414.

[110] FROMM J E. Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets[J]. IBM Journal of Research and Development, 1984, 28(3): 322–333.

[111] DERBY B, REIS N. Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions[J]. MRS Bulletin, 2003, 28(11): 815–818.

[112] NOGUERA R, LEJEUNE M, CHARTIER T. 3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(12): 2055–2059.

[113] BAI Y, WALL C, PHAM H, et al. Characterizing binder-powder interaction in binder jetting additive manufacturing via sessile drop goniometry[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2019, 141(1): 011005.

[114] 李敬文. 三维喷印打印铸造用砂型(芯)的工艺优化与性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.

LI Jingwen. Research on process optimization and performance of forming sand mold (core) by three dimensional printing[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.

[115] STOW C D, HADFIELD M G. An investigation of the condition for splashing of water drops on solid, dry surfaces[J]. Journal of the Meteorological Society of Japan Ser II, 1980, 58(1): 59–68.

[116] MAO T, KUHN D C S, TRAN H. Spread and rebound of liquid droplets upon impact on flat surfaces[J]. AIChE Journal, 1997, 43(9): 2169–2179.

[117] FAN T. Droplet-powder impact interaction in three dimensional printing[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1996.

[118] BERGMANN C, LINDNER M, ZHANG W, et al. 3D printing of bone substitute

implants using calcium phosphate and bioactive glasses[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(12): 2563–2567.

[119] NANDWANA P, ELLIOTT A M, SIDDEL D, et al. Powder bed binder jet 3D printing of Inconel 718: Densification, microstructural evolution and challenges[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2017, 21(4): 207–218.

[120] ZHOU Z X, MITCHELL C A, BUCHANAN F J, et al. Effects of heat treatment on the mechanical and degradation properties of 3D-printed calcium-sulphate-based scaffolds[J]. *ISRN Biomaterials*, 2013, 2013: 1–10.

[121] LU K, REYNOLDS W T. 3DP process for fine mesh structure printing[J]. *Powder Technology*, 2008, 187(1): 11–18.

[122] BUTSCHER A, BOHNER M, DOEBELIN N, et al. Moisture based three-dimensional printing of calcium phosphate structures for scaffold engineering[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(2): 5369–5378.

[123] UTELABR, STORTI D, ANDERSON R L, et al. Development process for custom three-dimensional printing (3DP) material systems[J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2010, 132(1): 1.

[124] ZHANG W, MELCHER R, TRAVITZKY N, et al. Three-dimensional printing of complex-shaped alumina/glass composites[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2009, 11(12): 1039–1043.

[125] 李辽毅. 碳化硅陶瓷三维喷印成形与性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.

LI Liaoyi. Research on three-dimensional jet printing formation and properties of silicon carbide ceramics[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021.

[126] MEIER C, WEISSBACH R, WEINBERG J, et al. Critical influences of particle size and adhesion on the powder layer uniformity in metal additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, 266: 484–501.

[127] JIANG R B, MONTEIL L, KIMES K, et al. Influence of powder type and binder saturation on binder jet 3D-printed and sintered Inconel 625 samples[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, 116(11): 3827–3838.

[128] SHRESTHA S, MANOGHARAN G. Optimization of binder jetting using taguchi method[J]. *JOM*, 2017, 69(3): 491–497.

[129] CHEN H, ZHAO Y. Process

parameters optimization for improving surface quality and manufacturing accuracy of binder jetting additive manufacturing process[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2016, 22: 527–538.

[130] MIYANAJI H, ZHANG S S, YANG L. A new physics-based model for equilibrium saturation determination in binder jetting additive manufacturing process[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2018, 124: 1–11.

[131] PRUITT B. The design of an automated powder deposition system for a three-dimensional printing machine[D]. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 1991.

[132] BARTHEL B, JANAS F, WIELAND S. Powder condition and spreading parameter impact on green and sintered density in metal binder jetting[J]. *Powder Metallurgy*, 2021, 64(5): 378–386.

[133] MIAO G X, MOGHADASI M, DU W C, et al. Experimental investigation on the effect of roller traverse and rotation speeds on ceramic binder jetting additive manufacturing[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 79: 887–894.

[134] PARTELI E J R, PÖSCHEL T. Particle-based simulation of powder application in additive manufacturing[J]. *Powder Technology*, 2016, 288: 96–102.

[135] XU R, NAN W G. Analysis of the metrics and mechanism of powder spreadability in powder-based additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 71: 103596.

[136] WU S B, YANG Y Q, HUANG Y L, et al. Study on powder particle behavior in powder spreading with discrete element method and its critical implications for binder jetting additive manufacturing processes[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2023, 18(1): e2158877.

[137] CHEN H, WEI Q S, ZHANG Y J, et al. Powder-spreading mechanisms in powder-bed-based additive manufacturing: Experiments and computational modeling[J]. *Acta Materialia*, 2019, 179: 158–171.

[138] MIYANAJI H, MOMENZADEH N, YANG L. Effect of printing speed on quality of printed parts in binder jetting process[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 20: 1–10.

[139] MARSTON J O, THORODDSEN S T, NG W K, et al. Experimental study of liquid drop impact onto a powder surface[J]. *Powder Technology*, 2010, 203(2): 223–236.

[140] SALEHI M, GUPTA M, MALEKSAEEDI S, et al. Inkjet based 3D

additive manufacturing of metals[M]. Miusersville: Materials Research Forum LLC, 2018.

[141] VLASEA M, PILLIAR R, TOYSERKANI E. Control of structural and mechanical properties in bioceramic bone substitutes via additive manufacturing layer stacking orientation[J]. *Additive Manufacturing*, 2015, 6: 30–38.

[142] SHANJANI Y, HU Y X, PILLIAR R M, et al. Mechanical characteristics of solid-freeform-fabricated porous calcium polyphosphate structures with oriented stacked layers[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(4): 1788–1796.

[143] OH J W, NAHM S, KIM B, et al. Anisotropy in green body bending strength due to additive direction in the binder-jetting additive manufacturing process[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2019, 57(4): 227–235.

[144] FARZADI A, SOLATI-HASHJIN M, ASADI-EYDIVAND M, et al. Effect of layer thickness and printing orientation on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous samples for bone tissue engineering[J]. *PLoS One*, 2014, 9(9): e108252.

[145] CASTILHO M, DIAS M, GBURECK U, et al. Fabrication of computationally designed scaffolds by low temperature 3D printing[J]. *Biofabrication*, 2013, 5(3): 035012.

[146] LI S J, CAO S. Print parameters influence on parts' quality and calibration with 3DP—part I: Print parameters influence on parts' surface topography[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 399–401: 1639–1645.

[147] ARUMAIAKKANNU G, KUMAR N, SARAVANAN R. Study on the influence of rapid prototyping parameters on product quality in 3d printing[C]//2008 International Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin: SFF Symposium Proceedings Archive, 2008.

[148] ASADI-EYDIVAND M, SOLATI-HASHJIN M, ABU OSMAN N A. Mechanical behavior of calcium sulfate scaffold prototypes built by solid free-form fabrication[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2018, 24(8): 1392–1400.

[149] YAO A W L, TSENG Y C. A robust process optimization for a powder type rapid prototyper[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2002, 8(3): 180–189.

[150] GARDAN J. Method for characterization and enhancement of 3D printing by binder jetting applied to the textures quality[J]. *Assembly Automation*, 2017, 37(2): 162–169.

[151] CHENG Y L, LI Y T, YANG Y T, et al. Greyscale printing and characterization of the binder migration pattern during 3D sand mold printing[J]. Additive Manufacturing, 2022, 56: 102929.

[152] HARTMANN C, VAN DEN BOSCH L, SPIEGEL J, et al. Removal of stair-step effects in binder jetting additive manufacturing using grayscale and dithering-based droplet distribution[J]. Materials, 2022, 15(11): 3798.

[153] RAHMAN K M, WEI A, MIYANAJI H, et al. Impact of binder on part densification: Enhancing binder jetting part properties through the fabrication of shelled geometries[J]. Additive Manufacturing, 2023, 62: 103377.

[154] BAŞ H, YAPICI F, İNANC İ. Using adaptive slicing method and variable binder amount algorithm in binder jetting[J]. Rapid Prototyping Journal, 2023, 29(8): 1730–1741.

[155] INKLEY C G, LAWRENCE J E, CRANE N B. Impact of controlled prewetting

on part formation in binder jet additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2023, 72: 103619.

[156] YAO D X, GOMES C M, ZENG Y P, et al. Near zero shrinkage porous Al₂O₃ prepared via 3D-printing and reaction bonding[J]. Materials Letters, 2015, 147: 116–118.

[157] YOO J, CIMA M, KHANUJA S, et al. Structural ceramic components by 3D printing[C]//1993 International Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin: SFF Symposium Preceedings Archive, 1993.

[158] ZHENG C Y, LEE J K, NETTLESHIP I. Three-dimensional characterization of the pore structures in SiC formed by binder jet 3D printing, polymer infiltration and pyrolysis (PIP) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(10): 4255–4262.

[159] DUAN W Y, FAN Z, WANG H, et al. Electromagnetic interference shielding and mechanical properties of Si₃N₄-SiOC composites

fabricated by 3D-printing combined with polymer infiltration and pyrolysis[J]. Journal of Materials Research, 2017, 32(17): 3394–3401.

[160] GRANT L O, ALAMEEN M B, CARAZZONE J R, et al. Mitigating distortion during sintering of binder jet printed ceramics[C]// Solid Freeform Fabrication Symposium 2018. Austin: University of Texas at Austin, 2018.

[161] SUN W, DCOSTA D J, LIN F, et al. Freeform fabrication of Ti₃SiC₂ powder-based structures[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 127(3): 343–351.

通讯作者: 魏青松, 教授, 博士生导师, 主要从事增材制造的教学和研究工作, 包括激光选区熔融、黏结剂喷射成形等工艺。

蒋文明, 教授, 博士生导师, 主要从事轻合金精密铸造成形技术、3D打印快速铸造技术等教学和研究工作。

Advanced Ceramic Binder Jetting Additive Manufacturing Technology: Development and Prospects

FENG Kunhao¹, ZHAO Wei¹, MAO Yiwei¹, ZHANG Zhengtai¹, YE Chunsheng¹, CAI Daosheng^{1,2}, JIANG Wenming¹, WEI Qingsong¹

(1. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. Wuhan Easy Manufacturing Technology Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

[ABSTRACT] Over the last two decades, ceramic binder jetting additive manufacturing (BJAM) has emerged as a revolutionary technique for fabricating complex ceramic components, demonstrating significant potential and value in critical domains such as aerospace, biomedicine, and electronic information. This article comprehensively reviews the fundamental principles, material selection, process methodologies, performance characteristics, and manufacturing defects of this technology, along with an in-depth outlook on future challenges and objectives. Initially, the article elucidates the forming principles of this technology, juxtaposing its advantages and limitations against other additive manufacturing processes. It then synthesizes global research advancements, focusing on ceramic powder treatment and its properties, binder configuration and its dynamical behavior in powder beds, process parameter adjustments, and subsequent densification post-processing, discussing how these factors impact the density, porosity, microstructure, and performance of both green bodies and final components. Lastly, based on existing research outcomes and application limitations, the paper proposes forward-looking recommendations for the development of powder materials, binder design, and process parameter optimization. This review aims to provide comprehensive guidance for understanding and applying ceramic binder jetting additive manufacturing in scientific research and engineering practices.

Keywords: Additive manufacturing; Binder jetting; Ceramics; Powder; Binder; Parameters

(责编 晓月)

引文格式: 韩旭, 耿洪滨, 王铀, 等. 锆基陶瓷热障涂层的腐蚀研究进展[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 89-103.

HAN Xu, GENG Hongbin, WANG You, et al. Research progress on corrosion of zirconium based ceramic thermal barrier coatings[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 89-103.

锆基陶瓷热障涂层的腐蚀研究进展*

韩旭¹, 耿洪滨¹, 王铀¹, 李仰², 张晓东¹

(1. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150000;
2. 滨州绿丰热电有限公司, 滨州 251905)

[摘要] 近年来随着航空与航海工业的迅速发展, 具有耐高温、长寿命、耐腐蚀等优势的内燃机叶片成为开发新一代航空发动机和涡轮发动机的重要一环。热障涂层(TBCs)作为常用的热防护技术, 一方面可为发动机叶片部分金属基底提供隔热保护, 使其免受高温气体的影响; 但另一方面, 更高的发动机工作温度使得叶片及其表面TBCs遭受严重的环境沉积物腐蚀, 造成过早失效, 腐蚀类型主要有热腐蚀、CMAS腐蚀、熔盐腐蚀等。腐蚀已成为限制TBCs工作温度和服役寿命的难题, 抗腐蚀防护是目前TBCs领域研究的重点。本文首先简述了以氧化钇稳定氧化锆陶瓷(YSZ)为主的热障涂层材料的主要特性, 再简述了TBCs的不同腐蚀的反应机理, 重点从涂层的微观结构设计、梯度涂层的设计、涂层成分改性及掺杂改性等方面与涂层腐蚀过程之间的影响关系出发, 阐述了TBCs改性方法与涂层腐蚀的特点。提出未来涂层改进与防护的几种方法, 最后对TBCs的腐蚀防护发展方向进行了展望。

关键词: 热障涂层(TBCs); 氧化钇稳定氧化锆陶瓷(YSZ); 腐蚀失效; 热生长氧化物(TGO); 改性

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.089



韩旭

博士研究生, 主要研究方向为纳米结构热障涂层。

涡轮叶片是发动机工作中负载最大的部件之一, 工作过程中面临载荷压力大、使用温度高等问题。因此, 涡轮叶片基体从铸造合金到定向凝固合金、单晶合金, 耐用温度不断提高。热障涂层(TBCs)制备技术也从大气等离子喷涂(APS)发展到电子束物理气相沉积(EB-PVD)和等离子喷涂物理气相沉积(PS-PVD)。随着基体与涂层制备技术的不断发展, TBCs结构设计同样发生多次迭代。图1^[1]总结了TBCs的进展, 在过去的几十年里, 技术的进步使工程涂层具有优异的抗侵蚀性、损伤容限、热稳定性和低导热性。TBCs优异的抗侵蚀性能在很大程度上减轻了由异物损伤和磨蚀性环境颗粒造成的损伤。然而, 在较高的工作温度下, 工作环境介质导

致涂层有了新的降解机制, 细微的环境颗粒开始融化、分解并附着在涡轮机械部件上, 降低了气动性能, 并开始破坏TBCs的结构和化学完整性。TBCs技术的进步使发动机的工作温度高于热段结构合金的熔点。因此, 环境颗粒引起的TBCs故障会导致整个发动机的灾难性故障。本文旨在总结目前腐蚀介质对TBCs浸入机制的最新认识, 以及TBCs改性后对腐蚀过程的影响, 对TBCs的研究和开发工作做出一定指导。综述了以氧化钇稳定氧化锆陶瓷(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)基为主的TBCs, 讨论了腐蚀介质渗透机制, 包括热腐蚀、CMAS腐蚀、熔盐腐蚀。综合讨论了TBCs改性后对腐蚀过程造成的影响, 对TBCs腐蚀现状进行总结, 对未来发展做出展望。

* 基金项目: 国家科技重大专项(2017-VI-0020-0093); 国家重点研发计划(2020YFB2007900)。

1 热障涂层简介

TBCs 作为常用的热防护技术,为金属基底提供隔热保护,使其免受高温气体的影响,具体结构如图 2 所示^[2]。TBCs 主要通过 APS、EB-PVD 等方法,将陶瓷粉体沉积在合金基体表面(主要为高温合金),不同的沉积方法则会产生不同结构的 TBCs,进而影响其性能。为增大基体与陶瓷面层之间的匹配度,减小使用过程中的热膨胀,通常需加入一层金属黏结层材料。用于形成 TBCs 的材料包括作为黏结层材料的 NiCoCrAlY、NiCrAlY、NiAl 等,以及作为面层材料的 YSZ、氧化铝和其他高级陶瓷原料^[3]。涂层制备按照材料状态的不同,可以分为气态过程、溶液状态过程、熔融或半熔融状态过程以及固态过程。气态过程对应的工艺主要有物理气相沉积(Physical vapor deposition, PVD)、化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)。最为常见的热喷涂工艺是将材料变为熔融或半熔融状态进行,制备流程如图 3 所示^[4]。

TBCs 系统中的顶层为发动机部

件增强耐高温性能,YSZ 作为 TBCs 的主导材料在全球范围内被广泛使用。低热导率、较好的韧性和高的热膨胀系数(CTE)是 YSZ 的突出性能。YSZ 的材料性能如表 1 所示。对于 YSZ 基 TBCs,在 $\geq 1200^\circ\text{C}$ 的工作温度下,YSZ 涂层中不可转化的 t' 相在加热或冷却过程中开始不稳定地转变为四方相(t 相),后续转变为单斜相(m 相)和立方相(c 相),相变带来 3%~5% 的体积膨胀,会降低 TBCs 的耐久性。除此之外,快速的烧结速率、热生长氧化物(Thermally grown oxide, TGO)的长大和熔融钙镁铝硅酸盐(CMAS)等沉积物会加速 TBCs 降解。在氧化锆基体系中使用掺杂剂,如 CaO、MgO、Ta₂O₅、HfO₂、Sc₂O₃ 和 CeO₂ 可以增强 YSZ 相的稳定性,提高 YSZ 的使用寿命。TBCs 在高温及腐蚀的双重作用下,会形成 TGO 层而导致涂层面层的剥落。面层下方黏结层中 Al 元素的渗出以及 O 元素的渗入,会在面层与黏结层之间形成氧化铝,随之会发生镍/钴基氧化物和尖晶石的生长,从而降低涂层的结合强度,严重则会发生涂层的剥落^[4-6],具体失效过程

如图 4 所示^[6]。理论上说,在面层与黏结层之间产生的 TGO 层对涂层的影响是一把双刃剑,在高温氧化的初期,TGO 层会对氧的渗入产生一定的延缓作用,降低热氧化过程。在 TGO 生长后期,由于层厚的增加,导致面层-TGO 层-黏结层三者之间的结合强度急剧降低,进而发生涂层剥落,这就要求研发人员需要对 TGO 层的生长规律及失效机理进行系统研究。

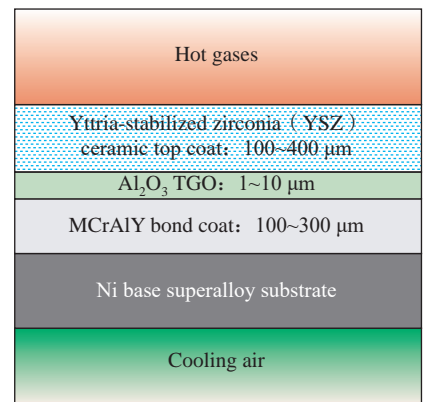


图 2 热障涂层及相关层结构(给出相关层厚度)^[2]

Fig.2 Thermal barrier coating structure and associated layers (the typical thickness of each layer is also given)^[2]

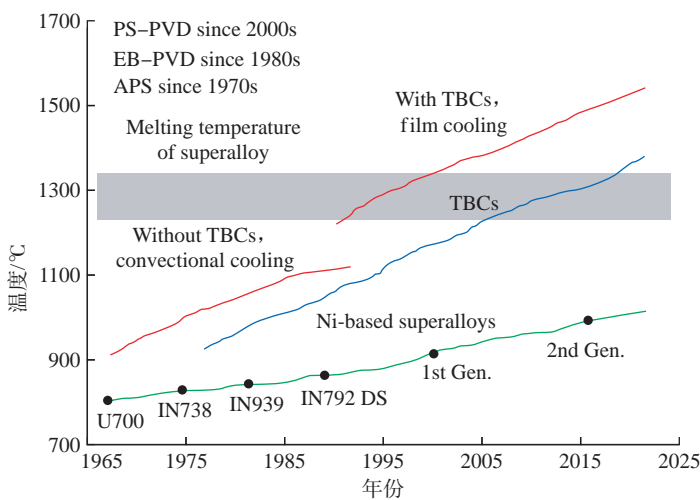


图 1 燃气涡轮发动机 TBCs 发展进展:包括镍基高温合金、热障涂层和制备方法(APS, EB-PVD, PS-PVD)^[1]

Fig.1 TBCs progress for gas-turbine engine. It includes Ni-based superalloys, thermal barrier coatings, and preparation methods (APS, EB-PVD, PS-PVD)^[1]

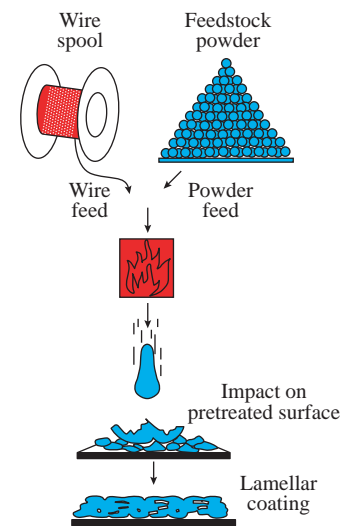


图 3 热喷涂工艺流程^[4]

Fig.3 Schematic for thermal spray coating process^[4]

2 热障涂层耐腐蚀机理研究

2.1 热腐蚀机理及其防护

TBCs 在热腐蚀的侵袭下产生的 TGO 层会对其造成一定的影响。Chen 等^[7]对 YSZ 基 TBCs 进行高温处理发现,涂层界面会形成 α - Al_2O_3 或多层氧化物,随着时间的增加黏结层和基体中的元素由界面向外扩散,形成脆性氧化物,从而使 TGO 结构转变为双层或三层,降低了 TBCs 的稳定性。如图 5 所示^[7],在高达 1200 °C 的使用环境中,氧气通过裂纹从表面迅速迁移到面层/黏结层界面位置,甚至到达黏结层/基体界面。伴随着 Al 元素的快速扩散, α - Al_2O_3 层可在较短的时间内形成。在向外扩散的过程中, α - Al_2O_3 层中 Cr 与 O 反应生成 Cr_2O_3 ,随着反应的进行,更多的 Cr 元素和 Ni 元素扩散到 TGO/黏结层界面处,生成由 α - Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 组成的混合氧化物外层^[7]。TGO 的抗氧化性主要取决于 α - Al_2O_3 层,而混合氧化物层的产生减小了 α - Al_2O_3 层的厚度,从而加速了 Ni 和 Cr 等元素从黏结层向外扩散,进而导致涂层剥落。对于面层与黏结层在使用过程中的失效,不仅需要了解其基本的反应机理,更重要的是希望可以从不同的试验过程中总结热生长氧化层的生长情况,运用数学模型等工具进行整理分析,进而使 TBCs 的工程应用

表 1 YSZ 材料特性^[5]

Table 1 Material properties of YSZ^[5]

材料特性	数值
熔点 / °C	2680
最高工作温度 / °C	1200
导热系数(1000 °C) / ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	2.2~2.9 (质量分数 6%~8%)
热膨胀系数 CTE/K^{-1}	9.5×10^{-6}
断裂韧性 / ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)	5.3
密度 / ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	6.1
硬度 / GPa	~13

更加成熟。Zhang 等^[8]在 TBCs 中热生长氧化层的研究中发现,尖晶石的产生会导致热生长氧化层的波动,

降低 TBCs 的使用寿命。通过模型来预测分析尖晶石生长对 TBCs 分层的影响,研究发现尖晶石的生长会

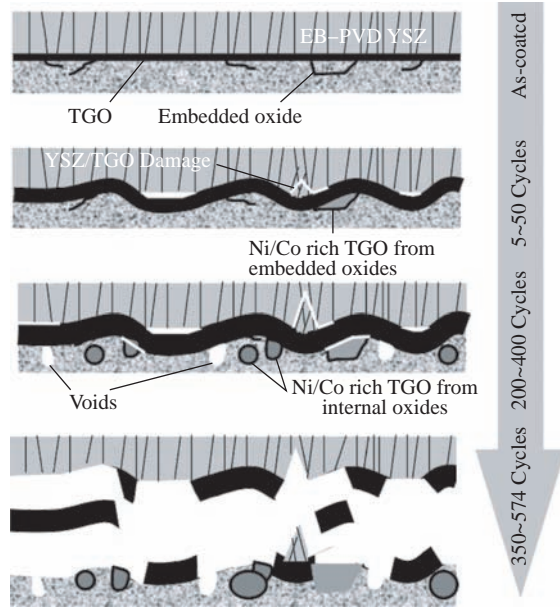
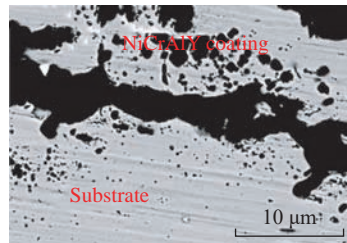
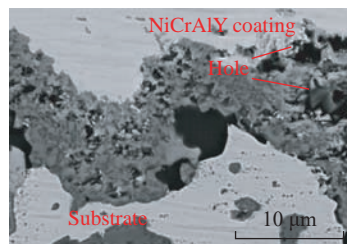
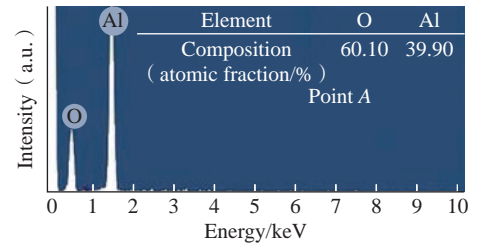


图 4 热障涂层失效形式示意图^[6]

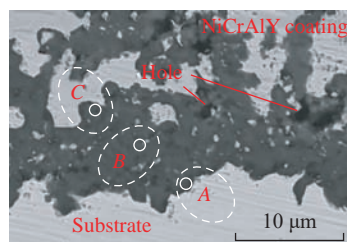
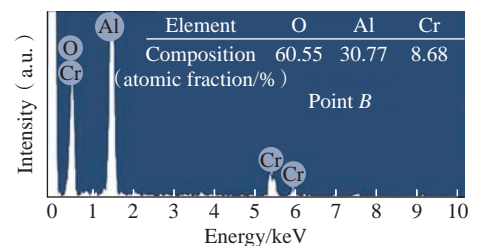
Fig.4 Schematic diagram of failure mode of thermal barrier coatings^[6]



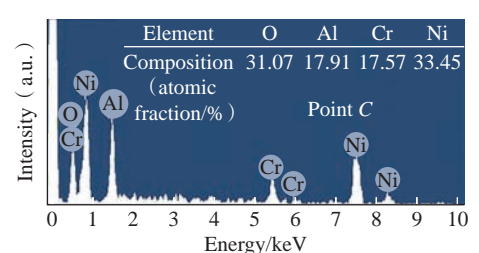
(a) 48 h 背散射电子图像



(b) 72 h 背散射电子图像



(c) 96 h 背散射电子图像



(d) 图 5 (c) 图中 A、B、C 点的 EDS 图像

图 5 不同热循环期间 YSZ/NiCrAlY 涂层中 TGO 微观结构的背散射电子图像^[7]

Fig.5 Backscattered electron images of TGO microstructure in YSZ / NiCrAlY coatings during different thermal cycles^[7]

给陶瓷面层带来较多的微小裂纹,明显降低 TBCs 的界面强度及使用寿命,如图 6 所示。因此,采取一定措施降低尖晶石的生长对减少 TBCs 分层,提高涂层寿命具有重要意义。Fry 等^[9]将 TBCs 在高温下进行处理,发现面层与黏结层之间发生了氧化反应生成氧化层,而氧化层主要成分为氧化铝;随着高温处理时间的增加,氧化层的厚度逐渐增加,直至涂层开裂;利用 FIB 切片和 VIEW 成像生成的 BC/TGO/TC 界面内损伤程度的定量信息进行建模,可分析 TGO 层的形态以及面层的界面开裂比例,更加准确地对 TBCs 进行寿命预测并将涂层的性能充分发挥,如图 7 所示。

目前在工程应用过程中,传统 YSZ 涂层的使用最为广泛,这取决于涂层结构简单、成分稳定、研究更为深入,对出现的问题有着较为系统的解决手段。但是 TBCs 无论在何种环境下进行服役,都会面临着 TGO 的长大,而在腐蚀环境下更应该去着重注意,以防 TGO 的长大与腐蚀介质之间的耦合作用对涂层造成的致命性损害。由于高温腐蚀引起涂层降解的因素大致可分为两种:一种是含 V、Na、S 杂质的低质量燃料熔盐对涡轮发动机的腐蚀^[10];另一种是气流携带的航空发动机内的环境沉积物,如粉尘、沙子、灰分或其他含

硅物质,其主要成分为 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS)^[11]。

高温服役过程中,熔盐或 CMAS 沿开放通道渗透到 YSZ 涂层中,这与 TGO 的生长过程有着相似之处,最终会导致涂层应变容限丧失,使 TBCs 在热循环过程中极易剥落^[12]。美国海军研究办公室 (Office of Naval Research) 和美国海军航空系统司令部报告的舰载燃气轮机部件的检查结果显示,CMAS 腐蚀问题同样会发生在船舶发动机部件中,但是船舶发动机部件工作温度通常低于 CMAS 的熔化温度。这也引出一系列的问题:是什么原因导致的 CMAS 低于熔化温度下依旧会对船舶发动机造成腐蚀;热腐蚀是否在其中起到促进作用;熔盐腐蚀介质是否降低了 CMAS 的熔化温度。因此在腐蚀环境下涂层的失效机理将会是一个重要的研究课题。

2.2 熔盐腐蚀机理及其防护

涂层用于海洋装备过程中,由于其工作环境的高温、高湿、高盐雾等多因素作用,工作环境极其恶劣,因此其损伤失效行为是海洋装备耐腐蚀研究中的重要议题^[13]。熔盐腐蚀试验可以追溯到 20 世纪 40 年代在美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 开始的飞机熔盐堆系统试验^[14]。随着 TBCs 在燃机叶片上的广泛应用,以熔盐腐蚀为代表的涂层腐蚀失效问题成为了涂层研究中的重要问题之一。

沉积在涂层中的熔盐腐蚀介质

主要来源于两个方面,一是来自海洋环境中;另外是涡轮机运行中使用含有较高杂质(包括 Na、V 和 S)的低质量燃料,不充分燃烧的情况下会形成具有强酸碱性质的盐,如硫酸钠(Na₂SO₄)和五氧化二钒(V₂O₅),Na₂SO₄和V₂O₅反应则会生成钒酸钠(NaVO₃),降低涂层使用寿命。

关于熔盐腐蚀机理研究,主要集中在工作温度及涂层结构两大方面,研究者们通常通过这两大方面以确定合适的防护方法,降低涂层失效的可能性。Roche 等^[15]研究了 YSZ 粉体在 Na₂SO₄+V₂O₅ 高温熔盐混合物中的腐蚀作用,系统说明了熔盐在 TBCs 中的腐蚀机理,发现熔盐浓度的升高会导致 YSZ 涂层中 t' 相的高度失稳,并且温度的变化会产生不同的腐蚀效果,如图 8 所示,在 1100 °C 熔盐腐蚀作用下,腐蚀产物 YVO₄ 的含量最多。Vaßen 等^[16]制作了双层涂层系统,第 1 层为 YSZ 材料,顶层为焦绿石材料,在更高的温度下,双层涂层显示出优异的热循环行为。此外,双层系统由于其裂纹的不连续性,使熔融腐蚀物难以穿过整个涂层系统,降低了腐蚀发生的可能性。然而附加层的引入将增加涂层剥落的风险,涂层中的成分变化也会降低其他性能,如导热性和应变调节能力。值得注意的是,熔融腐蚀物进入双层涂层结合处冷却或与涂层发生反应后,会造成体积膨胀,使顶层涂层更易剥落,如图 9 所示^[17]。Song 等^[17]

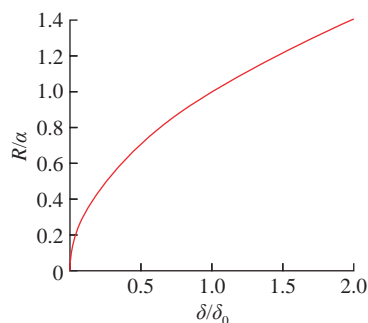


图 6 尖晶石尺寸对分层的影响(尖晶石高度 δ 使用参考尺寸 δ_0 进行标准化)^[8]

Fig.6 Effect of spinel size on delamination (the height of spinel δ has been normalized by a reference dimension δ_0)^[8]

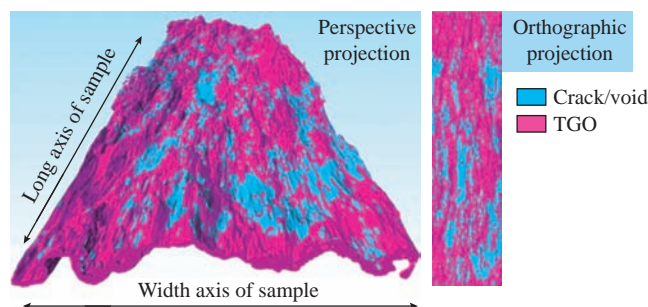
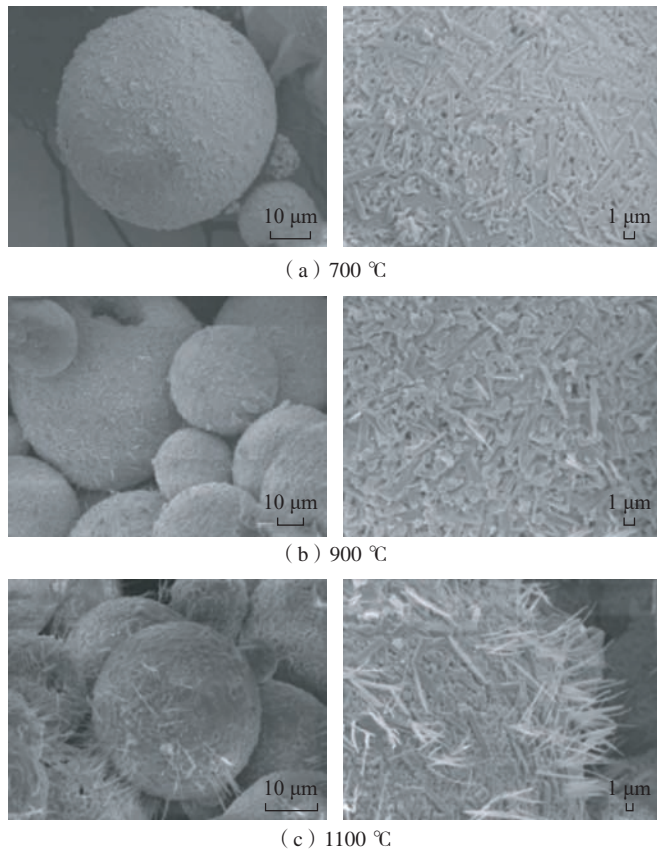
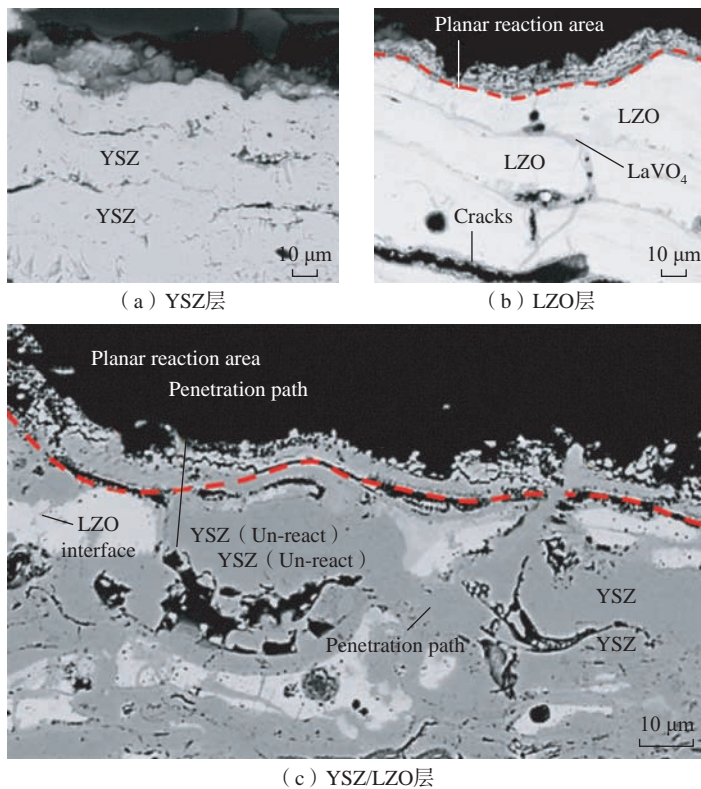
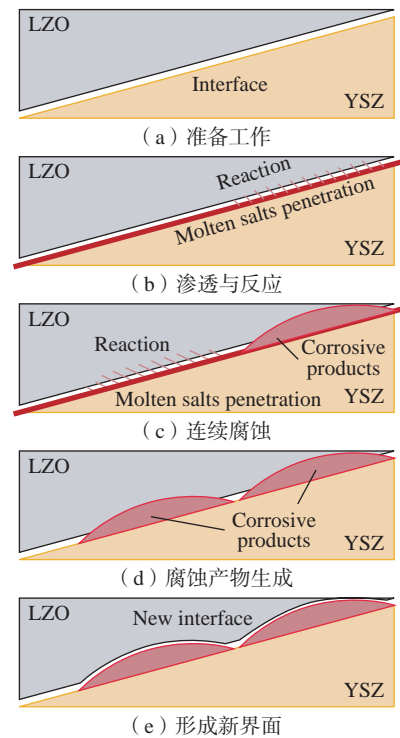


图 7 图像热生长氧化物的形态以及与面层的界面开裂比例(利用 FIB 数据重建)^[9]
Fig.7 Reconstructed image from plasma FIB data showing the morphology of the thermally grown oxide and proportion of cracking along the interface with the top coat^[9]

图8 不同温度下热腐蚀试验后粉体 SEM 图像^[15]Fig.8 SEM images of powder morphology after hot corrosion test at different temperatures^[15]图9 热腐蚀试验后的高度放大的横截面微观结构^[17]Fig.9 Highly enlarged cross-sectional microstructure after hot corrosion test^[17]

通过构建 YSZ/LZO 双层陶瓷涂层系统,研究了熔盐腐蚀物在涂层界面处的腐蚀机理,证实了多层 TBCs 系统熔盐腐蚀反应过程与单层系统类似,在界面处更容易发生腐蚀作用,并在此数据基础上提出了腐蚀反应机理的示意图,说明了 YSZ 和 LZO 之间非均相界面的详细腐蚀过程,如图 10 所示^[17]。双层结构不仅可以降低腐蚀造成的破坏,还会使热防护功效以及力学性能明显高于单层涂层结构。

因此,通过对熔盐腐蚀机理分析,研究者希望通过相应的表面改性或掺杂等技术,在不降低涂层自身性能的同时,提高其耐腐蚀性能。可以通过减少涂层内部孔隙,使熔融腐蚀介质的扩散变得缓慢, Karaoglanli^[18] 和 Keyvani^[19] 等表明,在 YSZ 中添加氧化铝颗粒可使 TBCs 结构中的孔隙率降低约 10%~15%。此外,

图10 材料非均相界面处腐蚀过程示意图^[17]Fig.10 Schematic diagram of the corrosion process at the interface between heterogeneous materials in the blended layer^[17]

YSZ中的氧化铝颗粒会造成局部压应力,阻碍氧化锆的相变,并减缓TGO的生长^[18-19]。Karabaş等^[20]用3种不同量的Al₂O₃-YSZ颗粒复合材料制成的涂层进行热腐蚀,研究了热腐蚀试验后涂层表面和横截面的损伤,发现添加Al₂O₃后的TBCs热腐蚀性能提高。因此,可以通过去除涂层内部微裂纹及孔隙提高涂层耐腐蚀能力。利用激光熔覆提高涂层表面质量是提高耐腐蚀性的方法之一,激光重熔引起的涂层表面再熔解和微观结构的致密化阻碍了V₂O₅熔体的渗透,显著提高了耐热腐蚀性^[21]。然而长脉冲激光(即毫秒激光)在快速熔融氧化锆期间的不均匀冷却会引起残余应力松弛,产生一定的网状裂纹,裂纹在一定程度上增加了熔盐的渗透路径,腐蚀物沿裂缝渗透到面层底部,并沿该区域快速消耗Y₂O₃^[22]。因此,Fan等^[23]提出利用高频飞秒激光对TBCs进行后处理的新型方法,图11为涂层激光处理试验装置示意图,该方法利用多孔结构的多次激光反射来增强其与涂层的结合,从而在进行逐层激光处理时获得理想的空洞愈合效果,结果表明,激光处理后的涂层表面光滑、空洞愈合,显著减轻元素的扩散,具有优异的抗熔盐腐蚀性能。

2.3 CMAS 腐蚀机理及其防护

TBCs在高温环境下长时间工作,不仅需要具备优良的高温性能,还需要优异的耐腐蚀性^[24]。CMAS腐蚀在一定程度上取决于工作温度,只有工作温度高于沉积的CMAS熔点温度时才可发生熔体的渗透。CMAS渗透后与YSZ涂层的相互作用,可能会造成Y元素的损耗,进而引起t'相失稳。冷却过程中会进一步诱发t'-ZrO₂到m-ZrO₂的转变,引发体积膨胀,造成涂层失效^[25],相转变过程如图12所示。

CMAS腐蚀物主要是来自空气中的杂质,因此TBCs随着工作

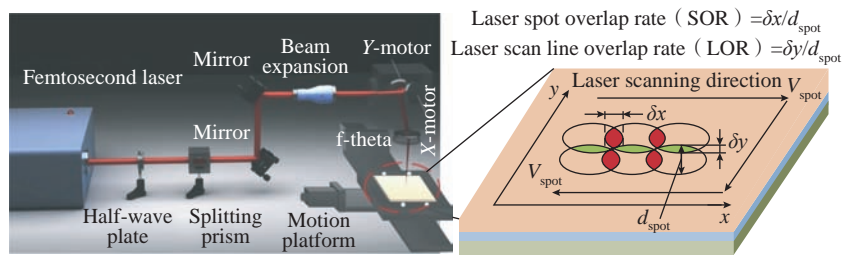


图 11 涂层激光处理试验装置示意图^[23]

Fig.11 Schematic diagram of experimental setup for coating laser polishing^[23]

温度的升高,CMAS腐蚀则会变得更加严重。当发动机运行温度达到1200~1250℃时,沉积在发动机涂层表面的杂质会以熔体的形式进行渗透。缺少合适的腐蚀环境模拟以及无损检测技术是限制CMAS腐蚀机理研究的因素之一。Zhu等^[26]开发了一种结合红外热成像技术的实时声发射方法来研究CMAS腐蚀对TBCs的破坏机理,系统示意图如图13所示。研究表明,CMAS腐蚀失效形式有表面垂直裂纹、滑动界面裂纹、开放界面裂纹、基体变形等。受到CMAS腐蚀的TBCs热冲击寿命明显降低,失效机制表现为涂层的层间开裂分层以及TGO层附近的界面分层。

根据红外热成像的热图像序列研究结果得出,存在于涂层中的微小裂纹及孔隙是加快CMAS腐蚀的重要因素,当熔融CMAS腐蚀介质接触到TBCs表层,并且逐渐渗入涂层内部时,会由于基体与腐蚀介质的不相容性造成涂层剥落。Shan等^[27]通过制备不同大小球形孔隙的多孔YSZ颗粒以模拟TBCs,探究CMAS渗透过程中TBCs的孔隙填充行为,研究表明,不同大小的孔隙TBCs对CMAS渗透抵抗能力不同,试验现象的不同可能与孔径有关,如图14所示。Liu等^[28]通过调整微观结构,在多孔TBCs表面涂覆一层致密的陶瓷层,改善界面结合的同时可以有效抑制CMAS的渗透。Lokachari等^[29]证明了向YSZ涂层中添加六角氮化

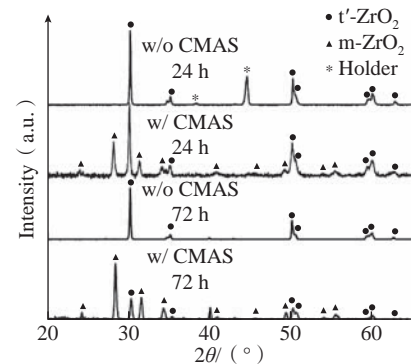
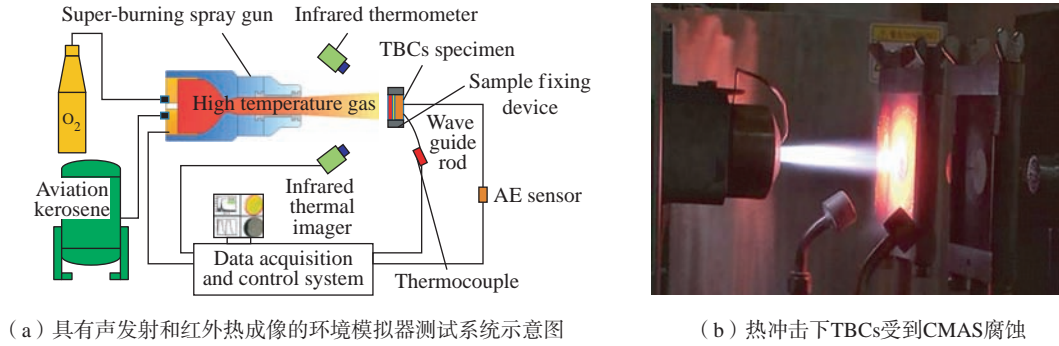


图 12 APS 7YSZ TBCs 1340 °C下热处理后的XRD图谱(包括有无CMAS侵蚀)^[25]

Fig.12 XRD patterns collected from the surface of APS 7YSZ TBCs after heat-treatment at 1340 °C (both with and without CMAS attack)^[25]

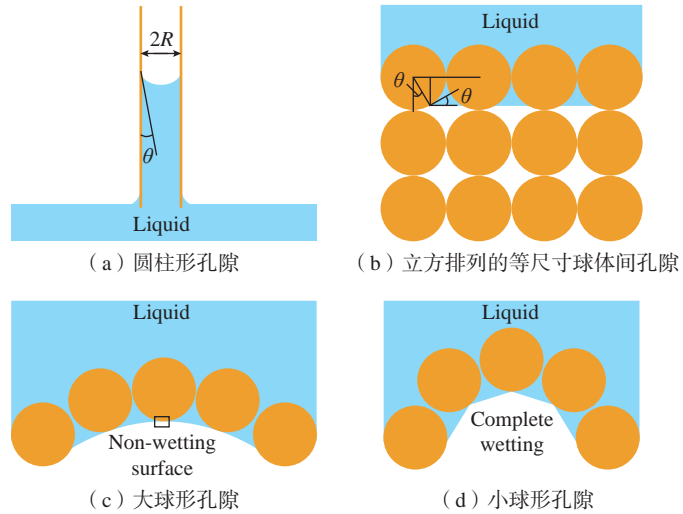
硼(h-BN)后,涂层在1250℃下表现出抗CMAS腐蚀的能力。与传统涂层相比,h-BN YSZ具有更强的润湿性和耐化学性。因此,加入相应添加剂可以使YSZ材料具有抗熔融腐蚀物润湿的能力。

降低CMAS腐蚀的方法大致分为反应性和非反应性两种。反应性涂层是指涂层中含有与熔融CMAS反应并加速熔解过程,减缓渗透作用的成分,该涂层通常通过加入稀土氧化物或富铝和富钛相形成磷灰石或其他氧化物;非反应性方法主要集中在铂基涂层上,该涂层与CMAS形成的润湿角角度较小,从而具备抗CMAS腐蚀的能力。CMAS在由多级涂层组成的涂层系统中的渗透和扩散速率需要进一步研究,CMAS渗透动力学研究依然很少,尤其是多层系统的层组成、顺序和厚度对

图 13 红外热成像实时声发射技术^[26]Fig.13 Infrared thermal imaging real-time acoustic emission technology^[26]

CMAS 渗透和反应的影响。因此,在抗 CMAS 腐蚀研究领域,研究热点逐渐转为以多层涂层为代表的 T/EBC 的研究。

本节主要将熔盐腐蚀机理及 CMAS 引起的热腐蚀机理及常见的防护措施进行归纳。然而 TBCs 在使用过程中常常面临着较为复杂的腐蚀,通常是 CMAS 和熔盐混合物耦合作用下的腐蚀。Guo 等^[30]研究并比较了 CMAS 和 CMAS+NaVO₃ (CN)对 YSZ 热障涂层的腐蚀效果,研究发现 NaVO₃ 的加入使 CMAS 的熔化温度降低了 ~50 °C,并且黏度进一步降低。黏度的降低使 CN 腐蚀介质进入涂层更深位置,虽然对涂层表面损伤相对较少,但是内部损伤更为严重,对涂层破坏程度更大。CMAS 对 YSZ 涂层的腐蚀情况与 CN 相比,CN 在涂层中的渗透性更大,主要是由于其熔点较低和较低的黏度。硅酸盐玻璃熔体的基本结构为不同大小的复杂多面体基团和修饰体离子构成。官能团的移动取决于自身大小和体系结构空隙,这表现在熔体的黏度特性上。熔体的化学成分对黏度的影响非常复杂,熔体中金属离子的结合强度、配位数、离子极化等因素都可能导致黏度的变化。CN 熔体黏度较低的原因可能是 NaVO₃ 的引入使 CMAS 熔体的网络结构发生一定程度的变化,从而降低了其聚合度。

图 14 液体渗入不同孔隙的示意图^[27]Fig.14 Schematic representations showing liquid infiltration into different pores^[27]

3 热障涂层腐蚀影响因素

高温应用的 TBCs 材料的持续发展需要对其机械和微观结构特性有深入的了解,特别是与高温下的行为有关的问题。虽然已有一些关于镍合金表面沉积 TBCs 的综述,但对涂层本身高温力学响应和耐蚀性的影响的讨论还不够。经过第 1 节对热障涂层 TGO 层生长模式,以及第 2 节对腐蚀进行讨论,发现热障涂层在高温条件下长期工作时会发生 TGO 层的长大,并且由此会带来裂纹萌生、涂层剥落等问题。YSZ 涂层因其低导热系数、高断裂韧性、高 CTE 而成为最先进的 TBCs 材料。然而 YSZ 涂层在 1200 °C 下工作时,

会发生相变和烧结,从而降低应变容限和韧性^[31-32]。因此,需要去寻找一些新的方法来解决上述问题,目前对于 TBCs 的改性主要有调整微观结构、制备多层梯度涂层、添加稀土元素、加入纤维晶须等形成复合材料涂层。这些方法在解决相关问题的同时会对原有腐蚀过程造成一定的影响。本节旨在通过对涂层改性与涂层腐蚀问题相结合进行分析,进一步揭示涂层改性与腐蚀之间的关系。

3.1 涂层微结构对腐蚀过程的影响

随着发动机推重比的不断提高,发动机进气口的温度也在升高,叶片部分不仅需要优异的耐高温性能,更需要具备较高的热冲击性能以及耐

高温腐蚀特性。TBCs 服役过程中的失效机制主要分为内部失效和外部失效,内部失效机制包括陶瓷面层的烧结、热生长氧化层的变形和弯曲等。在上文对于黏结层和面层之间的 TGO 层进行讨论的基础上可见,涂层内部微裂纹及孔隙同样占据重要位置,调整 TBCs 的微观结构来改善整体的性能就显得尤其重要^[33]。利用 APS 或 EB-PVD 等工艺制备的 TBCs 具有不同微观结构特征的裂纹、孔隙以及截面,裂纹及孔隙在涂层中占据 10%~30% 不等,利用表面处理、制备多层梯度涂层、热处理等方法可以有效地降低涂层中微观结构带来的危害。涂层内部较高的应力容易导致裂纹萌生及裂纹扩展,严重时则会导致涂层剥落。然而一定数量的微裂纹可以有效地提高涂层的应变容限,降低裂纹扩展应力,提高涂层耐久性^[34]。TBCs 中存在着封闭孔隙,里面是真空或者充满静止的空气,可以视为热传递的不良导体,可以起到隔热的作用。在传热过程中,主要是通过对流方式进行传递,因此封闭孔比裂纹要具有更好的隔热效果^[13,35]。Ahrens 等^[36]通过高温下测定 TBCs 的机械性能,发现在高温烧结过程中杨氏模量的增加以及应变容限的降低会显著影响其性能。采用 APS 工艺进行喷涂的涂层本身具有较多的微裂纹及孔隙结构,这种结构使得涂层在加载后产生一定的“塑性”应变,这种现象是由于在加载过程中,涂层内部的微观结构产生“压紧”效应造成的,对涂层进行热处理会相对提高涂层的杨氏模量。如图 15 所示^[36],在 1200 °C 下退火 100 h 后,观察到其杨氏模量增加了两倍以上,这也说明热处理可以一定程度上提高涂层性能。

悬浮等离子喷涂 (SPS) 是制备 TBCs 的较为先进的技术,可以通过改变工艺参数,提供与 EB-PVD 一样的垂直柱状结构,以及紧凑的水平

结构,保证在热循环期间具有更好的应变耐受性。锆酸镧和锆酸钪材料由于其低导热性和优异的高温相稳定性,被认为是涂层面层的潜在替代品。稀土锆酸盐在导热性和高温相稳定性方面优于 YSZ,但在腐蚀过程中有限的性能数据限制了其应用。锆酸镧涂层在 V_2O_5 的环境下表现出轻微的破坏,而在钠和镁的硫酸盐存在时则严重降解^[37]。SPS 沉积的锆酸钪在暴露于 V_2O_5 和 Na_2SO_4 的盐类混合物中时更容易受到腐蚀而引起损伤^[38]。Habibi 等^[39]研究比较了 YSZ-Ta₂O₅ 复合材料 (TaYSZ) 在 1100 °C $Na_2SO_4+V_2O_5$ 熔融混合物存在下的热腐蚀性能,研究发现 50TaYSZ 复合材料在 1100 °C 的 $Na_2SO_4+V_2O_5$ 介质中表现出较好的热稳定性和化学稳定性,以及良好的耐热腐蚀性能。锆酸钪材料的腐蚀主要来自 V 元素,Jonnalagadda 等^[40]也报道了锆酸钪与硫酸钠之间没有直接的化学反应,这使得锆酸钪能更好地抵抗硫酸盐环境。Jonnalagadda 等^[40]采用 SPS 技术制备了双层 $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ 涂层及三层致密 $Gd_2Zr_2O_7/Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ 涂层并研究其耐腐蚀性能,所有涂层均形成柱状结构。采用浓度为 4 mg/cm² 的 V_2O_5 和 Na_2SO_4 作为腐蚀盐,在 900 °C 下进行 8 h 的腐蚀试验,研究发现 $Gd_2Zr_2O_7$ 涂层的耐

蚀性低于基准材料 YSZ。腐蚀盐与 $Gd_2Zr_2O_7$ 反应,沿顶表面和柱间形成钒酸钪 ($GdVO_4$); 研究认为柱间形成的 $GdVO_4$ 以及 $Gd_2Zr_2O_7$ 较低的断裂韧性导致了耐腐蚀性降低,柱状结构的间隙可能为熔盐渗透提供了有效的通道,熔盐可以很容易地到达结合层。已知盐类会降解黏结层材料,NaCl 渗透形成挥发性 MCl_x 物质,在涂层中形成熔融空洞或在熔解/氧化皮的界面处形成额外氧化,加速腐蚀过程^[41]。锆酸钪的另一个限制是它与热生长的氧化物的热化学不相容性,这也促进了多层涂层的发展,多层涂层被证明在热循环中比单层涂层具有更久的寿命^[42]。

YSZ 涂层作为最为常见的 TBCs,热处理虽然会提高其耐久性,但是对其烧结后的系统数据的分析研究依旧有限。目前对涂层的孔隙率、热导率和热障效应的数据还不够详细,如果可以将烧结过程中涂层的数据进行系统归纳,将会扩大 YSZ 涂层的实际应用。Wang 等^[3]研究了烧结对于传统等离子喷涂涂层和纳米结构 YSZ 热障涂层热导率和热障效应。研究发现,随着退火时间的延长,纳米结构涂层晶粒尺寸急剧长大,说明纳米结构对温度的敏感系数较高。由于高比表面积,纳米结构具有优异的物理与机械性能,也会显著

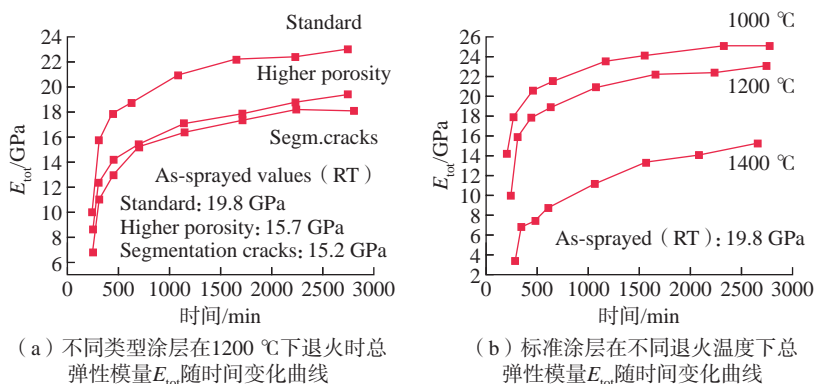


图 15 涂层在不同退火温度下总弹性模量 E_{tot} 随时间变化曲线^[36]
 Fig.15 Change curve of the total elastic modulus E_{tot} of the coating with time at different annealing temperatures^[36]

提高其隔热效果,但是在恶劣热环境下,可能会面临晶粒异常长大粗化的问题,因此在机械性能与热性能之间要通过大量数据支撑,便于进行性能的取舍。Kim 等^[43]研究了在不同的热处理制度下 YSZ 涂层的热导率变化,研究发现,随着温度的升高,涂层的导热系数变大。相变对涂层导热系数的影响不大,主要取决于孔隙结构,即涂层的热处理温度越高,其热导率就会更高,其原因是热处理过程中,涂层中的层状间隙结构容易转变成圆形孔隙结构,层状间隙尺寸的进一步减小将导致更高的热导率,试验现象如图 16 所示^[43]。

3.2 多层结构对腐蚀过程的影响

稀土硅酸盐 CTE 较 YSZ 低,在涂层中表现出较差的耐久性。因此通过结构优化,设计双陶瓷层(DCL)是如今较为先进的 TBCs 系统之一。Dong 等^[44]采用常压等离子喷涂法制备了单层 YSZ 和双层 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ)/YSZ, 试图揭示 La 提高双层热障涂层高温抗氧化性的机理。结果表明,因 La^{3+} 阻碍了阳离子在黏结涂层中的扩散,抑制了尖晶石相的形成,从而使 LZ 层阻止了黏结层的快速氧化和 TGO 的快速生长。因此 LZ 陶瓷涂层的存在,使得双层 LZ/YSZ 热障涂层比单层 YSZ 热障涂层具有更好的高温抗氧化性。Ma 等^[45]通过 APS 制备的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ 双层陶瓷热障涂层系统比单层 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 系统具有更长的使用寿命。如表 2 所示^[45],双层陶瓷涂层结构设计可有效缓解 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 涂层与黏结层之间的热膨胀失配,提高了涂层的热循环寿命。通过自制可喷涂的纳米结构锆酸盐粉体喂料,Zhou 等^[46]研究了热喷涂纳米结构的 LZ/8YSZ 双陶瓷型热障涂层和 LCZ/8YSZ 双陶瓷型热障涂层,指出在 TBCs 表面测试温度为 1473 K 时,纳米 LCZ/8YSZ TBCs 的隔热温度为 145 K; 纳米 8YSZ TBCs 的隔热温度

为 120 K; 而传统 8YSZ TBCs 的隔热温度为 90 K。

Batista 等^[47]曾尝试用激光熔覆处理 APS 加工的 TBCs,以密封涂层。激光处理后可以降低表面粗糙度、消除表面开放孔隙度和产生可控的分段裂纹网络,降低了熔融腐蚀介质浸入涂层系统内部的风险,显示出改善等离子喷涂 TBCs 性能的巨大潜力。然而,这种额外的 TBCs 后处理步骤增加了加工成本,不能完全密封裂缝。Mahade 等^[40]采用轴向悬浮等离子体喷雾技术沉积了两种不同的 TBCs 结构。第 1 种是三层 TBCs,由较薄的 YSZ 底层、相对多孔的 GZ 中间层和致密的 GZ 顶层组成; 第 2 种是 GZ 和 YSZ 的复合 TBCs 架构,由较薄的 YSZ 底层和 GZ ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)+

YSZ 顶层组成。将喷涂后的 TBCs 在由 V_2O_5 和 NaSO_4 的混合物组成的腐蚀性盐环境中处理。结果表明,熔盐通过柱状间隙渗透,复合 TBCs 表现出比分层 TBCs 较低的热腐蚀损伤,分层 TBCs 存在相当大的剥落。由锆酸钪和 YSZ 组成的复合涂层被认为具有更好的抗断裂性,涂层损伤程度较低。然而,由于复合结构中含有 YSZ,预计在高温下使用锆酸钪的能力有限。未来工作的重点将是寻找其他方法来阻止腐蚀性盐渗入 TBCs 结构。

3.3 稀土改性对腐蚀过程的影响

TBCs 在使用过程中容易受到 CMAS 腐蚀,采用一些常规方法虽然可以抵抗 CMAS 的渗透,但效果有限。可以作为 TBCs 的预选材料

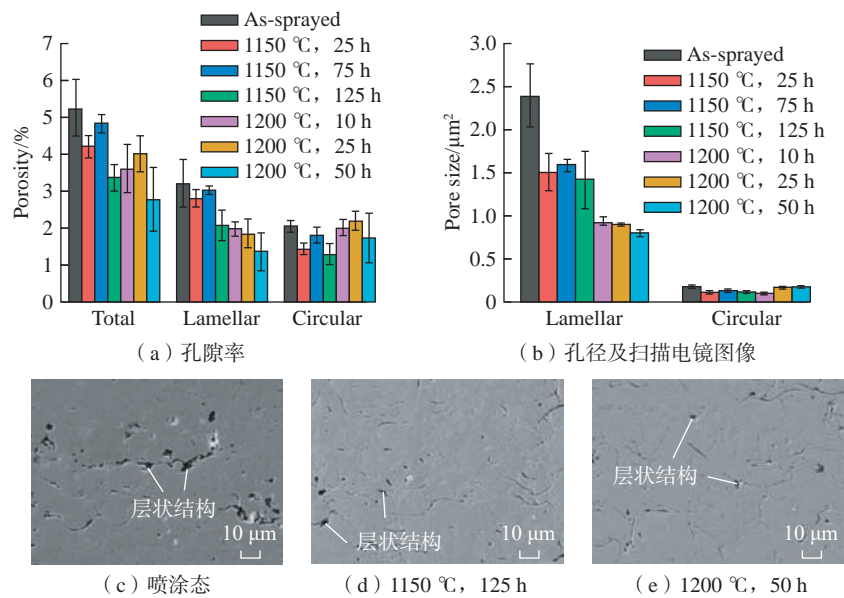


图 16 不同热处理制度下涂层圆形孔隙结构与层状结构^[43]

Fig.16 Circular pore structure and layered structure of the coating under different heat treatment systems^[43]

表 2 8YSZ、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ 涂层的热循环试验结果^[45]

Table 2 Results of thermal cycling tests of the 8YSZ, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, and $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ coatings^[45]

样品编号	TBCs 体系	厚度 / μm	热循环温度 / $^\circ\text{C}$	循环次数
WDS 835	8YSZ	~150	1093	1191
WDS 836	$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	~350	1044	61
WDS 837	$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ	~300	1022	5386

Gd₂Zr₂O₇ (GZO) 的耐 CMAS 腐蚀性能比 YSZ 更好。Krämer 等^[48]研究了 TBCs 与 CMAS 熔体之间的热化学相互作用,发现 GZO 与 CMAS 的界面处可以形成致密的反应层,这在很大程度上阻止了 CMAS 熔体渗透到下层涂层中。Drexler 等^[49]比较了等离子喷涂 7YSZ 和 GZO 涂层在火山灰存在下的腐蚀行为。发现在相同的条件下,火山灰熔化、渗透并贯穿到整个 7YSZ 涂层中;而在 GZO 涂层中的渗透深度仅为 10 μm 左右。虽然 GZO 在抗 CMAS 方面表现出一定的优势,但由于其较低的韧性限制了应用,可以通过相变增韧、铁弹性增韧、微裂纹和第二相增韧来提高 GZO 的韧性。与 GZO TBCs 相比,稀土元素 Sc 掺杂的 GZO TBCs 具有更强的热循环性能。Wang 等^[50]采用化学共沉淀法和煅烧法合成了 (Gd_{1-x}Sc_x)₂Zr₂O₇ 陶瓷,并对其相结构、热膨胀行为和力学性能进行了研究。(Gd_{1-x}Sc_x)₂Zr₂O₇ 呈现焦绿石结构,随着 Sc₂O₃ 含量的增加,晶粒的有序度降低、晶格参数增大,但 Sc₂O₃ 的高掺杂导致焦绿石-萤石相变,晶格参数减小。结构失序和晶格膨胀可引起 CTE 升高,晶格参数的减小可能导致 CTE 降低。在 (Gd_{1-x}Sc_x)₂Zr₂O₇ 陶瓷中,(Gd_{0.925}Sc_{0.075})₂Zr₂O₇ 的 CTE 最大。Sc₂O₃ 含量的增加有利于 (Gd_{1-x}Sc_x)₂Zr₂O₇ 断裂韧性的提升,这可能是由于晶格畸变和结构无序引起内聚能增加。Li 等^[51]研究了 Sc 掺杂 Gd₂Zr₂O₇/YSZ 的抗 CMAS 热障涂层。在 1250 °C 时,腐蚀产物在 CMAS/ 涂层界面处形成反应层,在很大程度上抑制了 CMAS 的进一步渗透。与 Gd₂Zr₂O₇ 相比,Sc 掺杂的 Gd₂Zr₂O₇ 在 CMAS 存在下具有更高的保持其晶格结构的能力,有利于 CMAS 条件下涂层微观结构的维持,减轻了涂层的降解。

利用稀土锆酸盐 (RE₂Zr₂O₇) 为原料制备的涂层还具备优异的高温

稳定性和较低的热导率,但 RE₂Zr₂O₇ 型 TBCs 应变容限以及断裂韧性不及 YSZ 型涂层^[52-53]。因此,通过向 YSZ 材料中掺杂稀土离子(例如 Yb³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺ 等)可以改善涂层性能^[54]。Luo 等^[55]设计并合成了两种体系的高熵稀土锆酸盐((La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})₂Zr₂O₇ (LaHZ)和 (Yb_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})₂Zr₂O₇ (YbHZ)),用作 TBCs 的潜在材料。通过将阳离子半径比 RE/Zr 保持在 1.46~1.78 范围内,以获得单一焦绿石结构,并且在 RE₂Zr₂O₇ 中加入小尺寸 Yb³⁺ 离子以提高断裂韧性。研究发现,不同稀土离子的掺杂则会有利于不同的性能。例如,在严重的晶格畸变和缓慢的扩散效应下,使得 HECs 体系的抗烧蚀性能优于 LZ 体系。YbHZ 体系的 CTE 要高于常规 LZ 体系,但其导热系数要远低于 LZ 体系。

因此,如果将稀土高熵陶瓷作为未来涂层的主要材料,需要对掺杂体系进行优化,进而提高 TBCs 的综合性能。稀土锆酸盐 (A₂B₂O₇) 材料具有有序的缺陷萤石结构,如果利用稀土原子来取代该材料中的 A 位或 B 位,则会表现出低导热性^[56]。这为稀土锆酸盐材料替代 YSZ 材料在 TBCs 中进行广泛应用提供了新的思路。Liu 等^[57]通过电子束物理气相沉积法制备了掺杂 Sm 元素的 Gd₂Zr₂O₇ 涂层。研究发现 Sm 元素掺杂后的稳定效应、高 CTE 以及涂层中羽毛状纳米结构都会提高涂层的热冲击寿命。因此,Sm 掺杂后的 Gd₂Zr₂O₇ 涂层在 1100 °C 工作时具有较高的 CTE 和热冲击寿命,如图 17 所示^[57]。Zhou 等^[58]采用常压等离子喷涂技术以高熵稀土锆酸盐 (HE-REZ)

为顶层,元素组成如表 3 所示,以钇稳定氧化锆 (YSZ) 为内层设计制备了双陶瓷层 (DCL) 热障涂层,选择常规 La₂Zr₂O₇ (LZ) 作为参考。结果表明,HE-REZ/YSZ DCL 涂层具有明显的热稳定性,热冲击抗力显著提高,涂层之间也具备更好的热匹配,如图 18 所示^[58]。这也说明将稀土锆酸盐材料高熵化是 TBCs 进一步提高综合性能的有效手段。

3.4 掺杂改性对腐蚀过程的影响

涂层失效剥落源于裂纹的扩展,材料的断裂韧性代表着裂纹扩展的抗力,加入晶须后的裂纹扩展明显减缓,这也是延长 TBCs 寿命的重要方法。基于此,Liu 等^[59]提出涂层加入晶须改性来提高其断裂韧性。Ma 等^[60]使用常压等离子喷涂 APS 技

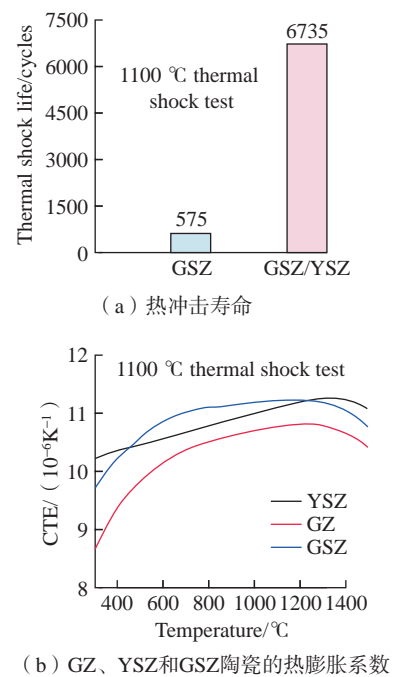


图 17 热冲击寿命和 3 种陶瓷的热膨胀系数^[57]
Fig17 Thermal shocklife and thermal expansion coefficient of three ceramics^[57]

表 3 HE-REZ 的元素组成(原子数分数)^[58]
Table 3 Elemental composition of HE-REZ (atomic fraction)^[58] %

La	Nd	Sm	Eu	Gd	Zr	O
3.96	3.92	3.99	3.24	4.83	21.06	59.27

术制备了 SiC/YSZ 复合涂层。该研究中 SiC 纤维可以显著降低涂层中的残余应力。复合涂层的热导率 (TC) 与典型的 APS-YSZ 热障涂层相比降低了约 50%。与 YSZ 热障涂层相比,复合涂层具有更高的断裂韧性和更好的抗热震性,如表 4 所示^[60]。由于热应力下裂纹的萌生和扩展是限制 TBCs 热循环寿命的关键因素,为提高热循环寿命, Fang 等^[61]采用大气等离子喷涂 (APS) 技术在 YSZ 涂层中引入 SiC 纤维,结果表明, SiC_w/YSZ 涂层的热循环寿命和断裂韧性是常规 TBCs 的 1.6 倍和 1.3 倍,如图 19 和 20 所示。原因是在热循环过程中,纤维增韧分为两个阶段,第一阶段是促使裂纹偏转和终止;第二阶段是纤维脱黏、拉拔、断裂和桥接,如图 21^[62]和 22^[60]所示。值得注意的是, SiC 纤维在涂层中可以通过降低晶格中的应力来阻止应力激活的 ZrO₂ 马氏体相变,这一发现也充分证明了 SiC 纤维增韧的可能性。

晶须是高纯度的单晶短纤维,具有较高的机械强度,是理想的陶瓷增韧材料。因此除 SiC 材料之外,其他的晶须/纤维添加到涂层中也会有理想的增韧效果。Wang 等^[63]采用等离子喷涂技术制备了 YSZ、AlBO_w/YSZ 和 BN_w/YSZ 3 种 TBCs。如图 23 所示^[63],研究了纤维增韧下涂层在多次 1000 °C /5 min 的

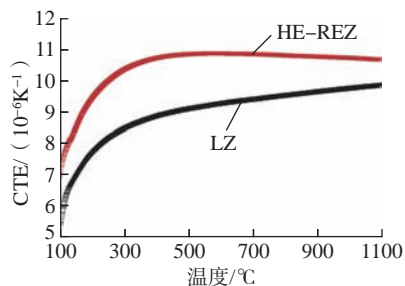


图 18 HE-REZ 和 LZ 陶瓷涂层的热膨胀系数^[58]

Fig.18 Coefficient of thermal expansion of the HE-REZ and LZ ceramics^[58]

表 4 两种涂层试样的断裂韧性值 $K_{IC}^{[60]}$
Table 4 Fracture toughness values of the two types of coatings specimens $K_{IC}^{[60]}$ $MPa \cdot m^{1/2}$

涂层	编号					平均值
	A	B	C	D	E	
YSZ 涂层	1.11	1.17	1.11	1.13	1.12	1.13
SiC/YSZ 涂层	1.53	1.74	1.89	1.82	1.37	1.67

热循环后的失效行为。结果表明, AlBO_w/YSZ 涂层的抗热振性略低于 YSZ 涂层。BN_w/YSZ 涂层的抗热振性比 YSZ 涂层高 62.2%。因此采用不同纤维/晶须增韧,因其增强相自身性质的不同,且与基体相界面之间匹配关系的改变, TBCs 的各项性能会发生不同的改变。总体来说,加入增强相对 TBCs 进行增韧是提高

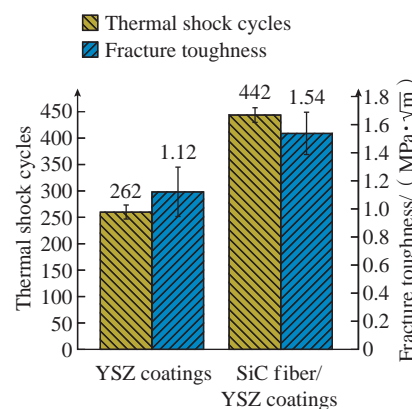


图 19 YSZ 和 SiC 纤维 /YSZ 的热循环寿命和断裂韧性^[61]

Fig.19 Thermal cycling lifetime and fracture toughness of YSZ and SiC fiber/YSZ coatings^[61]

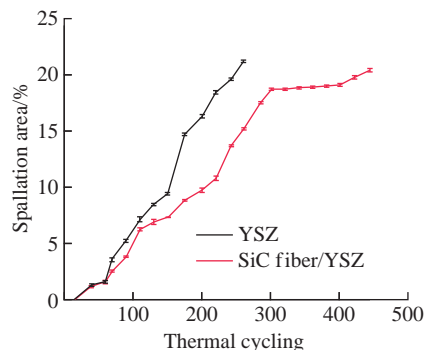


图 20 1000 °C 温度热循环下 YSZ 和 SiC 纤维 /YSZ 涂层的剥落面积^[61]

Fig.20 Spallation area of YSZ and SiC fiber/YSZ coatings at temperature of 1000 °C^[61]

其性能的有效方法,但不同增强相下的增韧机理还需要进一步研究。

加入晶须等增强相后,会进一步

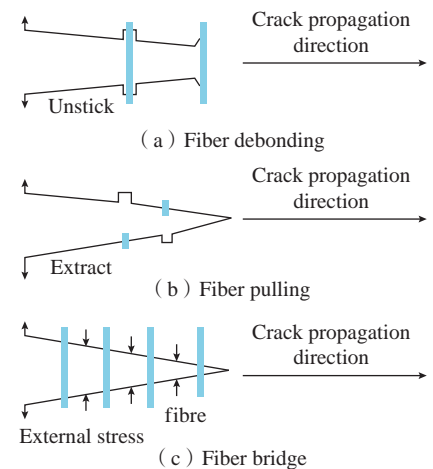
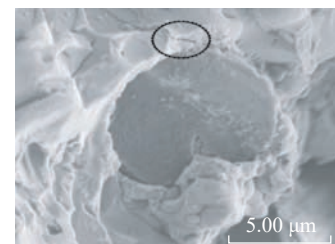
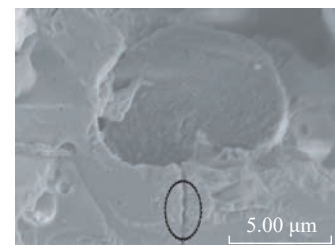


图 21 晶须增韧原理示意图^[62]

Fig.21 Schematic diagram of whisker toughening principle^[62]



(a) 裂纹偏转



(b) 裂纹终止

图 22 SiC 纤维 /YSZ 复合材料热障涂层中的增韧机制^[60]

Fig.22 Toughening mechanisms of fiber in the SiC fiber/YSZ composite TBCs^[60]

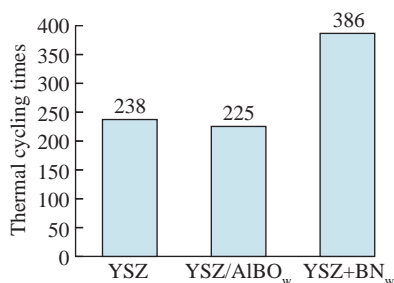


图 23 涂层热循环寿命比较^[63]

Fig.23 Thermal cycle life comparison of the coatings^[63]

的对涂层力学性能加以改善,但是增强相本身是否会与腐蚀介质发生反应,或者随着增强相的加入是否会加速涂层腐蚀失效,以上问题都需要系统分析。Yang 等^[64]表明,加入 SiC 增强相后,涂层的耐蚀性会相对降低,而随着 SiC 含量的不断提高,耐蚀性会进一步降低。Chen 等^[65]采用不同的 YSZ/LaMgAl₁₁O₁₉ (LaMA) 复合涂层,在质量分数 50% Na₂SO₄+50% V₂O₅ 熔盐中,对 TBCs 进行了热腐蚀研究。结果表明,复合涂层 TBCs 的抗氧化和抗热腐蚀性性能优于传统 YSZ 涂层 TBCs,尤其是 LaMA 涂层 TBCs。LaMA 的存在可以有效地抑制 YSZ 的失稳,但代价是牺牲 YSZ 自身的部分功能。Ejaz 等^[66]研制了一种新型热障涂层体系,以抵抗热腐蚀环境。在该涂层体系中,将 5% 的 CaZrO₃ 添加到传统 YSZ 中,以抵抗腐蚀环境,将新型 TBCs 在 50% Na₂SO₄ 和 50% V₂O₅ 的腐蚀混合物中腐蚀,将上述复合涂层体系与标准 YSZ 体系进行比较。结果表明,添加 CaZrO₃ 的复合体系在高恶劣环境下比传统 YSZ 涂层的寿命更长。因此,在面对腐蚀环境时,不同增强相的加入会对涂层体系产生效果不同的影响,有的会加速涂层腐蚀过程,而有的会进一步提高涂层的耐腐蚀能力。

4 结论

TBCs 有着保护热端部件的重

要作用,可以有效降低热端部件的损伤,提高燃气轮机的性能。研究 TBCs 在热腐蚀、CMAS 腐蚀以及熔盐腐蚀中的组织结构演化,提高耐腐蚀性能及力学性能是延长 TBCs 寿命的关键。本文以 TBCs 为重点,综述了近年来 TBCs 的腐蚀反应机理,讨论了对 TBCs 进行改性后的腐蚀过程特点,将熔盐以及 CMAS 引起的热腐蚀机理以及常见的防护措施进行归纳。TBCs 在使用过程中常常面临着较为复杂的腐蚀,通常是 CMAS 和熔盐混合物耦合作用下的腐蚀。发现 NaVO₃ 的加入使 CMAS 的熔化温度降低了 ~50 °C,并且黏度进一步降低。黏度的降低使 CN 腐蚀介质进入涂层更深位置,虽然对涂层表面损伤相对较少,但是内部损伤更为严重,对涂层破坏程度更大。TBCs 的失效本质是热机械性的,腐蚀物质渗透并硬化了具有韧性的涂层微观结构,导致冷却时的热应力升高。腐蚀过程中的化学反应降低了涂层的热循环耐久性。涂层中不同成分的变化会使腐蚀过程产生一系列变化,突出说明了对不同成分涂层腐蚀行为进行适当评估的重要性。

综合证据表明,目前工业应用的 TBCs 体系难以很好地解决腐蚀物质引起的失效,并同时满足所有其他性能和耐久性。熔盐等腐蚀介质通过柱状间隙渗透,复合 TBCs 表现出比分层 TBCs 较低的热腐蚀损伤,分层 TBCs 存在相当大的剥落。由锆酸钪和 YSZ 组成的复合涂层被认为具有更好的抗断裂性,涂层损伤程度较低。然而复合结构中含有 YSZ,导致锆酸钪在高温下使用能力有限。未来工作的重点将是寻找其他方法来阻止腐蚀性盐渗入 TBCs 结构。基于 YSZ 的涂层具有足够的韧性,但无法有效地限制腐蚀介质的侵入。加入晶须等增强相后,会进一步对涂层力学性能加以改善,但是增强

相本身会与腐蚀介质发生反应,加入 SiC 增强相后,涂层的耐蚀性会相对降低,而随着 SiC 含量的不断提高,耐蚀性会进一步降低。稀土硅酸盐涂层在某些硅酸盐沉积物的反应下性能衰减较快,不利于长期耐久性。面对未来涡轮发动机提出较高的部件表面温度,最有希望的发展方向是设计多相系统,以平衡各种性能的设计要求。可以将高活性的第二相作为隔离层或作为两相混合物掺入 YSZ 基涂层中,或者对锆酸盐的微观结构进行调整以提高循环耐久性。

参考文献

- [1] ZHANG X F, DENG Z Q, LI H, et al. Al₂O₃-modified PS-PVD 7YSZ thermal barrier coatings for advanced gas-turbine engines[J]. *npj Materials Degradation*, 2020, 4: 31.
- [2] YANG X, ZHANG J A, LU Z, et al. Removal and repair techniques for thermal barrier coatings: A review[J]. *Transactions of the IMF*, 2020, 98(3): 121-128.
- [3] WANG K, PENG H, GUO H B, et al. Effect of sintering on thermal conductivity and thermal barrier effects of thermal barrier coatings[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2012, 25(5): 811-816.
- [4] THAKARE J G, PANDEY C, MAHAPATRA M M, et al. Thermal barrier coatings—A state of the art review[J]. *Metals and Materials International*, 2021, 27(7): 1947-1968.
- [5] GELL M, WANG J W, KUMAR R, et al. Higher temperature thermal barrier coatings with the combined use of yttrium aluminum garnet and the solution precursor plasma spray process[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27(4): 543-555.
- [6] SOHN Y H, KIM J H, JORDAN E H, et al. Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. Microstructural development and spallation mechanisms[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 146: 70-78.
- [7] CHEN H F, ZHANG C, XUAN J H, et al. Effect of TGO evolution and element diffusion on the life span of YSZ/Pt-Al and YSZ/NiCrAlY coatings at high temperature[J].

- Ceramics International, 2020, 46(1): 813–823.
- [8] ZHANG W X, SUN Y L, WANG T J. Effect of spinel growth on the delamination of thermal barrier coatings[J]. Key Engineering Materials, 2011, 462–463: 389–394.
- [9] FRY A T, PATEL M, GORMAN D, et al. The effect of cracking of thermally grown oxide layers in thermal barrier coatings examined using FIB tomography and inverse modelling[J]. Oxidation of Metals, 2021, 96(1–2): 157–168.
- [10] LAI X, YIN H Q, LI P, et al. The corrosion behavior of 304 stainless steel in $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-NaF}$ molten salt and vapor[J]. RSC Advances, 2022, 12(12): 7157–7163.
- [11] ROSE A, GOMEZ CHAVEZ J J, MECHNICH P, et al. Novel magnetron sputtered yttrium-silicon-iron oxide as CMAS resistant top coat material for environmental barrier coatings[J]. Corrosion Science, 2023, 215: 111053.
- [12] LV B W, JIN X C, CAO J, et al. Advances in numerical modeling of environmental barrier coating systems for gas turbines[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(9): 3363–3379.
- [13] 丰雷, 丁星星, 宋凯强, 等. 冷喷涂 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层在海洋大气环境下的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(3): 87–93.
- FENG Lei, DING Xingxing, SONG Kaiqiang, et al. Corrosion behavior of cold sprayed $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ coating in marine atmosphere environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(3): 87–93.
- [14] BETTIS E S, COTTRELL W B, MANN E R, et al. The aircraft reactor experiment—Operation[J]. Nuclear Science and Engineering, 1957, 2(6): 841–853.
- [15] DE LA ROCHE J, ALVARADO-OROZCO J M, TORO A. Hot corrosion mechanism of yttria-stabilized zirconia powder in the presence of molten $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ salts[J]. Rare Metals, 2021, 40(5): 1307–1316.
- [16] VABEN R, TRAEGER F, STÖVER D. New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double-layer systems[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, 1(4): 351–361.
- [17] SONG D, SONG T, PAIK U, et al. Hot corrosion behavior in thermal barrier coatings with heterogeneous splat boundary[J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108225.
- [18] KARAOGLANLI A C, ALTUNCU E, OZDEMIR I, et al. Structure and durability evaluation of YSZ+ Al_2O_3 composite TBCs with APS and HVOF bond Coats under thermal cycling conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: S369–S373.
- [19] KEYVANI A, SAREMI M, SOHI M H. Oxidation resistance of YSZ–alumina composites compared to normal YSZ TBC coatings at 1100 °C [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(33): 8370–8377.
- [20] KARABAŞ M, BAL E, TAPTIK Y. Hot corrosion behaviour of plasma sprayed alumina+YSZ particle composite coating[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, 53(5): 859–863.
- [21] YI P, MOSTAGHIMI J, PERSHIN L, et al. Effects of laser surface remelting on the molten salt corrosion resistance of yttria-stabilized zirconia coatings[J]. Ceramics International, 2018, 44(18): 22645–22655.
- [22] TSAI P C, HSU C S. High temperature corrosion resistance and microstructural evaluation of laser-glazed plasma-sprayed zirconia/MCrAlY thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 183(1): 29–34.
- [23] FAN Z J, SUN X M, ZHUO X S, et al. Femtosecond laser polishing yttria-stabilized zirconia coatings for improving molten salts corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2021, 184: 109367.
- [24] 陈卓, 金国, 崔秀芳, 等. 耐海洋环境腐蚀燃机热障涂层材料研究进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64(13): 45–58.
- CHEN Zhuo, JIN Guo, CUI Xiufang, et al. Research progress on marine adaptability of ceramic based materials for thermal barrier coating of marine gas turbine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(13): 45–58.
- [25] KRAUSE A R, GARCES H F, DWIVEDI G, et al. Calcia-magnesia-alumino-silicate (CMAS)-induced degradation and failure of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2016, 105: 355–366.
- [26] ZHU W, LI Z Y, YANG L, et al. Real-time detection of CMAS corrosion failure in APS thermal barrier coatings under thermal shock[J]. Experimental Mechanics, 2020, 60(6): 775–785.
- [27] SHAN X, LUO L R, CHEN W F, et al. Pore filling behavior of YSZ under CMAS attack: Implications for designing corrosion-resistant thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(12): 5756–5770.
- [28] LIU T, YAO S W, WANG L S, et al. Plasma-sprayed thermal barrier coatings with enhanced splat bonding for CMAS and corrosion protection[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(1): 213–221.
- [29] LOKACHARI S, SONG W J, FUKUMOTO M, et al. Novel thermal barrier coatings with hexagonal boron nitride additives resistant to molten volcanic ash wetting[J]. Corrosion Science, 2020, 168: 108587.
- [30] GUO L, XIN H, HU C W. Comparison of $\text{NaVO}_3\text{-CMAS}$ mixture and CMAS corrosion to thermal barrier coatings[J]. Corrosion Science, 2020, 177: 108968.
- [31] CLARKE D S. Communicative intent and conventionality[M]. Berlin: Springer, 2003: 67–93.
- [32] CAO X Q, VASSEN R, STOEVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1–10.
- [33] VAKILIFARD H, GHASEMI R, RAHIMIPOUR M. Hot corrosion behaviour of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings in the presence of $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ molten salt[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 326: 238–246.
- [34] GUO H B, VABEN R, STÖVER D. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 186(3): 353–363.
- [35] CERNUSCHI F, GOLOSNOY I O, BISON P, et al. Microstructural characterization of porous thermal barrier coatings by IR gas porosimetry and sintering forecasts[J]. Acta Materialia, 2013, 61(1): 248–262.
- [36] AHRENS M, VABEN R, STÖVER D, et al. Sintering and creep processes in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2004, 13(3): 432–442.
- [37] MARPLE B R, VOYER J, THIBODEAU M, et al. Hot corrosion of lanthanum zirconate and partially stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2006, 128(1):

144–152.

[38] JONNALAGADDA K P, MAHADE S, CURRY N, et al. Hot corrosion mechanism in multi-layer suspension plasma sprayed $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings in the presence of $V_2O_5+Na_2SO_4$ [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(1): 140–149.

[39] HABIBI H, GUO S M. Evolution of hot corrosion behavior of $YSZ-Ta_2O_5$ composites with different $YSZ-Ta_2O_5$ ratios[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(3): 542–550.

[40] MAHADE S, JONNALAGADDA K P, CURRY N, et al. Engineered architectures of gadolinium zirconate based thermal barrier coatings subjected to hot corrosion test[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 328: 361–370.

[41] MA J, JIANG S M, GONG J, et al. Hot corrosion properties of composite coatings in the presence of NaCl at 700 and 900 °C [J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 29–36.

[42] CHENG B, YANG G J, ZHANG Q, et al. Gradient thermal cyclic behaviour of $La_2Zr_2O_7/YSZ$ DCL–TBCs with equivalent thermal insulation performance[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(4): 1888–1896.

[43] KIM K, KIM W. Effect of heat treatment on microstructure and thermal conductivity of thermal barrier coating[J]. *Materials*, 2021, 14(24): 7801.

[44] DONG T S, WANG R, DI Y L, et al. Mechanism of high temperature oxidation resistance improvement of double-layer thermal barrier coatings (TBCs) by La[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(7): 9126–9135.

[45] MA W, DONG H Y, GUO H B, et al. Thermal cycling behavior of $La_2Ce_2O_7/8YSZ$ double-ceramic-layer thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(21–22): 3366–3370.

[46] ZHOU F F, WANG Y, LIU M, et al. Bonding strength and thermal conductivity of novel nanostructured $La_2(Zr_{0.75}Ce_{0.25})_2O_7/8YSZ$ coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 460–465.

[47] BATISTA C, PORTINHA A, RIBEIRO R M, et al. Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. *Surface and*

Coatings Technology, 2006, 200(9): 2929–2937.

[48] KRÄMER S, YANG J, LEVI C G. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(2): 576–583.

[49] DREXLER J M, GLEDHILL A D, SHINODA K, et al. Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(21): 2419–2424.

[50] WANG C M, GUO L, ZHANG Y, et al. Enhanced thermal expansion and fracture toughness of Sc_2O_3 -doped $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 10730–10735.

[51] LI B W, SUN J Y, GUO L. CMAS corrosion behavior of Sc doped $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings and their corrosion resistance mechanisms[J]. *Corrosion Science*, 2021, 193: 109899.

[52] LEHMANN H, PITZER D, PRACHT G, et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8): 1338–1344.

[53] KARABAŞ M. Production and characterization of Nd and Dy doped lanthanum zirconate-based thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 394: 125864.

[54] WANG Y F, YANG F, XIAO P. Role and determining factor of substitutional defects on thermal conductivity: A study of $La_2(Zr_{1-x}B_x)_2O_7$ ($B=Hf, Ce, 0 \leq x \leq 0.5$) pyrochlore solid solutions[J]. *Acta Materialia*, 2014, 68: 106–115.

[55] LUO X W, LUO L R, ZHAO X F, et al. Single-phase rare-earth high-entropy zirconates with superior thermal and mechanical properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(5): 2391–2399.

[56] SHEN Z Y, LIU Z, MU R D, et al. $LaGdZrO/YSZ$ thermal barrier coatings by EB–PVD: Microstructure, thermal properties and failure mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2021, 5: 100073.

[57] LIU Z, SHEN Z Y, LIU G X, et al. Sm-doped $Gd_2Zr_2O_7$ thermal barrier coatings: Thermal expansion coefficient, structure and failure[J]. *Vacuum*, 2021, 190: 110314.

[58] ZHOU L, LI F, LIU J X, et al. High-

entropy thermal barrier coating of rare-earth zirconate: A case study on $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$ prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5731–5739.

[59] LIU M J, ZHANG K J, ZHANG Q, et al. Thermodynamic conditions for cluster formation in supersaturated boundary layer during plasma spray-physical vapor deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 950–959.

[60] MA R B, CHENG X D, YE W P. SiC fiber and yttria-stabilized zirconia composite thick thermal barrier coatings fabricated by plasma spray[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 407–412.

[61] FANG Y C, CUI X F, JIN G, et al. Influence of SiC fiber on thermal cycling lifetime of SiC fibers/YSZ thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(15): 18285–18293.

[62] CHEN Y H, ZHANG R L, ZHANG G S, et al. Toughening mechanism of thermal barrier coatings[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2021, 42(5): 1–16.

[63] WANG C L, TIAN H L, GUO M Q, et al. Microstructure and thermal shock resistance of $AlBO_w$ - and BN_w -whisker-modified thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16372–16379.

[64] YANG G R, SONG W M, SUN X M, et al. The corrosion behavior of Ni–P/SiC composite coating[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 291–294: 215–218.

[65] CHEN X L, ZHAO Y, GU L J, et al. Hot corrosion behaviour of plasma sprayed $YSZ/LaMgAl_{11}O_{19}$ composite coatings in molten sulfate-vanadate salt[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2335–2343.

[66] EJAZ N, ALI L, AHMED F, et al. Hot corrosion behavior of YSZ and $CaZrO_3/YSZ$ composite thermal barrier coatings in contact with $50V_2O_5+50Na_2SO_4$ salts[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(5): 913–928.

通讯作者: 张晓东, 副教授, 博士研究生导师, 博士, 主要研究方向为面向极端服役环境的纳米结构陶瓷涂层材料与技术。

Research Progress on Corrosion of Zirconium Based Ceramic Thermal Barrier Coatings

HAN Xu¹, GENG Hongbin¹, WANG You¹, LI Yang², ZHANG Xiaodong¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China;

2. Binzhou Lüfeng Thermoelectric Co., Ltd., Binzhou 251905, China)

[ABSTRACT] In recent years, with the rapid development of aviation and marine industry, engine blades with the advantages of high temperature resistance, long life and corrosion resistance have become important parts of the development of a new generation of aero engines and turbine engines. Thermal barrier coating (TBCs) is a commonly used thermal protection technology to provide thermal insulation for the metal substrate of the engine blade part, protecting it from hot gases and corrosive media. But on the other hand, the higher operating temperature of the engine makes the blades and their surface TBCs suffer from serious environmental sediment corrosion, resulting in premature failure, and the corrosion types mainly include thermal corrosion, CMAS corrosion, molten salt corrosion, etc. Corrosion has become a problem that limits the operating temperature and service life of TBCs, and anti-corrosion protection is the focus of research in the field of TBCs. In this paper, the main characteristics of TBCs dominated by Yttria-stabilized zirconia (YSZ) are briefly described, and then the reaction mechanism of different corrosion of TBCs is briefly described, focusing on the influence relationship between coating microstructure design, gradient coating design, coating component modification and doping modification and coating corrosion, and the characteristics between TBCs modification method and coating corrosion are expounded. Several methods for future coating improvement and protection are proposed, and finally the application of TBCs in ultra-high temperature environment and the development direction of corrosion protection are prospected.

Keywords: Thermal barrier coating (TBCs); Yttria-stabilized zirconia (YSZ); Corrosion failure; Thermally grown oxide (TGO); Modification (责编 晓月)

(上接第 71 页)

Study on Microstructure and Properties of Mo₂NiB₂ Coating Prepared by Plasma Spraying and Laser Remelting

ZHAO Yuantao^{1,2}, PAN Zhengyang¹, LIU Minghui³, ZHANG Shitao¹, LIU Shenqiang¹,

ZHAO Dongdong¹, LI Wenge¹, LIU Yanbo²

(1. Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Nanotechnology Promotion Center, Shanghai 200237, China;

3. Shanghai Songjiang District Landscaping and City Appearance Administrative Bureau, Shanghai 201699, China)

[ABSTRACT] Mo₂NiB₂ based cermet coating was prepared on the surface of Q235 low carbon steel by atmospheric plasma spraying, and laser remelting was carried out at 300 W and 500 W power. The results show that the laser remelting method can significantly reduce the defects of the coating, make the microstructure more dense, and the weak mechanical bonding at the interface is transformed into a good metallurgical bonding. With the increase of laser power, the bonding strength and corrosion resistance of the coating are improved, the maximum bonding strength is 38.08 MPa, and the minimum corrosion current is 0.033 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; But the hardness and wear resistance are reduced, the minimum hardness is 1781HV_{0.2}, and the maximum volume friction rate is $6.25 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The hardness, bonding strength, wear resistance and corrosion resistance of the above plasma sprayed and two kinds of laser remelted Mo₂NiB₂ based cermet coatings were significantly higher than those of Q235 low carbon steel substrate.

Keywords: Laser remelting; Plasma spraying; Mo₂NiB₂ coating; Bond strength; Decay resistance (责编 晓月)

引文格式: 陈帅, 陈志同, 刘超, 等. 面向全型面精加工的整体叶盘铣磨组合加工技术研究[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 104-109, 117.

CHEN Shuai, CHEN Zhitong, LIU Chao, et al. Research on combined machining technology of milling and grinding of blisk for full profile finish machining[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 104-109, 117.

面向全型面精加工的整体叶盘铣磨组合加工技术研究

陈 帅¹, 陈志同¹, 刘 超², 柴晋峰², 刘 成²

(1. 北京航空航天大学, 北京 100191;

2. 中国航发南方工业有限公司, 株洲 412002)

[摘要] 整体叶盘由多个叶片呈圆周阵列布置在轮毂上, 由于叶身型面为弱刚性零件, 精加工时刀具磨损、颤振及让刀变形较为严重, 影响了加工质量的进一步提高。提出一种面向全型面精加工的整体叶盘铣磨组合加工工艺, 叶片型面采用磨削加工工艺, 叶根、流道区域采用铣削加工工艺, 通过控制磨削与铣削刀轨重叠区域的接刀误差实现叶盘全型面加工。试验结果表明, 铣磨组合加工工艺表现出较好的加工质量, 接刀误差控制在 0.01 mm 以内, 轮廓误差小于 0.04 mm, 并通过加工试验验证了多主轴阵列加工的可行性, 在保证加工质量的同时可大幅度提升加工效率。

关键词: 整体叶盘; 全型面加工; 磨削加工; 铣削加工; 多主轴

Research on Combined Machining Technology of Milling and Grinding of Blisk for Full Profile Finish Machining

CHEN Shuai¹, CHEN Zhitong¹, LIU Chao², CHAI Jinfeng², LIU Cheng²

(1. Beihang University, Beijing 100191, China;

2. AECC South Industry Co., Ltd., Zhuzhou 412002, China)

[ABSTRACT] The blisk consists of a number of blades arranged in a circular array on the hub. Because the blade is a weakly rigid part, tool wear, chatter and tool deformation are serious during finishing, which affect the further improvement of machining quality. A new combine machining technology of milling and grinding for full surface finishing was proposed. The blade is processed by grinding, while the blade root and flow path are processed by milling. The full surface machining was realized by controlling the joint error in the overlap area of grinding and milling tool rails. The experimental results show that the combined machining technology shows good machining quality, the tool connecting error is controlled within 0.01 mm, and the overall blade profile error is less than 0.04 mm. The feasibility of the multi-spindle array machining of the blisk is verified by the double spindle machining experiment, which can greatly improve the machining efficiency while ensuring the machining quality.

Keywords: Blisk; Full profile machining; Grinding; Milling; Multi-spindle

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.104

整体叶盘是航空制造业领域难加工零件的典型代表, 其制造工艺也面临严峻挑战^[1]。在结构特征方面, 叶身型面存在叶片薄、弯扭大、叶片间距小、进排气边曲率半径小、余量分布不均的问题, 叶根流道区域存在空间狭窄、刀具可达性差的问题^[2]。在制造材料方面, 整体叶盘为适应高温、高压、高转速、氧化腐蚀等恶劣

环境, 广泛使用钛合金、镍基高温合金等难加工材料^[3]。随着发动机涵道比、推重比及服役寿命的不断提高, 叶片结构更趋复杂(薄壁、宽弦、弯掠), 对加工精度的要求也逐渐提高^[4-5]。

目前国内外整体叶盘精加工工艺主要采用球头刀顺序铣削加工轮盘的多个叶片, 但由于加工过程中出现

刀具磨损、颤振及让刀变形等现象影响了加工质量的进一步提高,且一个叶片的精度超差可能导致整个叶盘零件的报废。通过使用高性能五轴机床、刀具及夹具可在一定程度上提高加工质量,但由此带来了较复杂的加工工艺与较高的加工成本。近些年来,随着高速电主轴制造技术的日益成熟和磨料工具成本的大幅度下降,高速磨削技术由于具有切削力小、加工精度高的特点,在解决难加工材料的精加工难题上优势逐渐显现^[6-8],为整体叶盘精加工提供重要参考。

在整体叶盘磨抛加工技术方面,陈志同等^[9]利用鼓形砂轮插磨和宽行周磨方法实现了整体叶盘叶片的磨削加工,面轮廓度达到0.02 mm。徐汝峰等^[10]利用对称插磨工艺实现整体叶盘精密磨削加工,叶片型面轮廓误差小于0.04 mm。Huang等^[11]建立了整体叶盘开式砂带磨削的振动模型,依据振动模型调整磨削参数有效提高了叶片加工轮廓精度以及降低了表面粗糙度。肖贵坚等^[12]提出一种面向型面精度一致性的砂带磨削新方法,磨削后型线精度小于0.05 mm。Huai等^[13]研究了弹性磨具的整体叶盘抛光路径规划方法,提出了弹性磨具进给方式和叶片轮廓参数化方法,可使叶片表面粗糙度降低至 R_a 0.4 mm以内。Chen等^[14]提出了一种用于机器人整体叶盘磨削的两自由度接触力控制方法,磨削接触力波动控制在1 N以内,使叶型表面粗糙度明显降低。以上研究表明,磨削加工工艺应用于整体叶盘叶片型面精加工中可表现出较好的效果,有效提高了叶片型面加工质量。但对于叶根、流道等可达性较差的区域,磨削加工优势并不明显。

对此本文提出一种面向全型面精加工的整体叶盘铣磨组合加工技术,一方面利用磨削加工在薄壁类零件加工方面的优势,实现叶身型面的精加工;另一方面利用球头铣削加工在刀具可达性及加工效率等方面的优势,实现叶根、流道区域的精加工,通过控制磨削与铣削加工刀轨重叠区域的接刀误差实现整体叶盘全型面精加工,并开展加工试验验证工艺方案的可行性。研究成果和试验数据为整体叶盘全型面的高效、低成本加工提供参考。

1 整体叶盘铣磨组合加工工艺方案

整体叶盘结构如图1所示,主要包括叶片型面、叶根、流道3部分,其中叶片型面包括叶盆叶背、进排气边、叶尖等。从加工特性上分析,叶片型面为典型弱刚性零件,具有叶片薄、叶展长、相邻叶片间距小的特征,铣削加工所需的刀具长径较大,加工时由于接触压力较大极易引起让刀变形及颤振现象,影响加工质量;叶根圆角、流道区域刚性较好,但曲率半径较小,加工过程中刀具与工件极易产生干涉,刀具可达性较差。

根据整体叶盘的结构特征,将磨削加工与铣削加工的优势相结合,利用铣磨组合加工工艺实现整体叶盘全型面高效高精加工,主要工艺方案如图2所示。针对叶片型面的弱刚性零件特征,利用高速磨削加工切削力小、加工精度高、对颤振敏感性较弱的优势,采用磨削加工工艺,针对叶根、流道区域刀具可达性差但刚性较好的特征,利用球头铣削加工灵活性较好的优势,采用铣削加工工艺。通过控制磨削加工与铣削加工刀轨重合部位的接刀误差,实现整体叶盘全型面精加工。

2 叶片型面磨削加工

整体叶盘叶身型面是一种典型的薄壁类弱刚性零件,其加工精度与质量对发动机的性能与寿命具有重要影响^[15],故首先以叶身型面的砂轮磨削加工工艺开展研究。数控高速磨削加工中,为保证叶片型面加工质量,选用圆环面砂轮开展叶身型面磨削加工,砂轮结构如图3所示。

图3中, d 为刀杆直径; h 为刀杆长度; R 为刀具最大回转半径; l 为砂轮长度; r 为砂轮鼓形半径; φ 和 θ 为圆弧母线转角范围和回转角度。

叶片型面磨削加工中,圆环面砂轮尺寸参数优化选择是减少刀轨行数、提高加工效率的有效手段。为分析砂轮与设计曲面间的切触关系,建立圆弧母线回转表面数学模型。

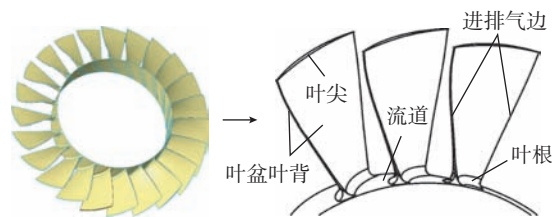


图1 整体叶盘结构
Fig.1 Structure of blisk

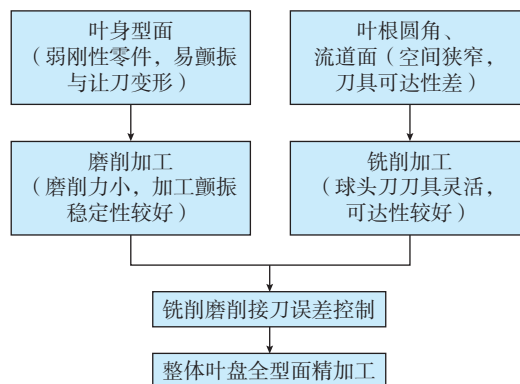


图2 整体叶盘铣磨组合加工工艺方案
Fig.2 Process program of combined machining of blisk with milling and grinding

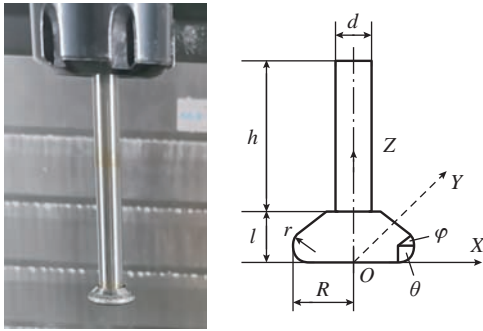


图3 圆环面砂轮结构

Fig.3 Structure of toroidal grinding wheels

$$\psi(\theta, \varphi) = \begin{cases} [R - r(1 - \cos\varphi)] \cdot \cos\theta \\ [R - r(1 - \cos\varphi)] \cdot \sin\theta \\ r(1 + \sin\varphi) \end{cases} \quad (1)$$

式(1)表示磨头上某点在刀具坐标系中的坐标值。若以指向砂轮内部的法向矢量为正,则磨头上某点处最大主曲率 k_{\max} 和最小主曲率 k_{\min} 可表示为

$$\begin{cases} k_{\max} = \frac{1}{r} \\ k_{\min} = \frac{\cos\varphi}{R - r(1 - \cos\varphi)} \end{cases} \quad (2)$$

式中,最大主曲率 k_{\max} 在砂轮鼓形半径 r 的切线方向,最小主曲率 k_{\min} 在刀具最大回转半径 R 的切线方向。砂轮磨头表面曲率 k_{\max} 和 k_{\min} 应大于设计曲面的主曲率 K_{\max} ,依据设计曲面的曲率 K_{\max} 可确定砂轮的鼓形半径、圆角半径和最大回转半径,为圆环面砂轮尺寸参数选用提供理论依据。

电镀 CBN 砂轮制造工艺简单、周期短,且几何精度、线速度与寿命等方面均可满足需求^[16],故叶身型面磨削选用电镀 CBN 圆环面砂轮。

圆环面砂轮可行加工姿态有周磨和插磨两种加工方式,其中周磨又分自下而上反向周磨和自上而下周磨两种方式,如图4所示。为优选出叶身磨削加工合适的走刀方式,将薄板试件(材料为 GH4169,宽度 $W=28$ mm,加工前厚度 $T=2.5$ mm)在夹具上单端悬臂装夹,其悬伸长度 $L=48$ mm。以鼓形砂轮(电镀 CBN 磨料,粒度 200#,砂轮直径 12 mm、砂轮鼓形半径 1.5 mm、砂轮杆长度 75 mm)采用上述 3 种方式进行磨削试验,加工毛坯与磨削完试件如图5所示。粗磨阶段选用加工参数组合: $a_p=0.1$ mm, $w=0.3$ mm, $F=1000$ mm/min, $S=20000$ r/min; 精磨阶段选用加工参数组合: $a_p=0.02$ mm, $w=0.15$ mm, $F=1000$ mm/min, $S=20000$ r/min。其中, a_p 为切削深度; w 为加工行宽; F 为进给速度; S 为主轴转速。

为提升工艺参数对比结果的准确性,每种走刀方式

依次磨削 3 个试件。试件磨削完成后,采用千分表测量试件磨削区域底部与顶部的厚度偏差,平行测量 3 个点的厚度偏差取平均值作为试件上下厚度偏差 Δt ,并采用粗糙度仪测量表面粗糙度 R_a ,测量结果如表 1 所示。

由表 1 可知,在粗磨与精磨加工阶段,反向周磨(自下而上)加工表现出较好的加工精度,适用于整体叶盘叶片型面的磨削加工,分析原因为加工过程中残余应力得到有效释放,工件变形得到有效控制。同时,插磨加工表现出较好的表面粗糙度指标,分析原因为砂轮接触面较宽,其加工行宽更窄,但考虑到后续抛光去除刀纹的工序,表面粗糙度仅作为一个辅助评价指标,在精加工阶段更加关注型面精度。综合以上分析,选用反向周磨(自下而上)加工作为叶片型面磨削加工的走刀路径。

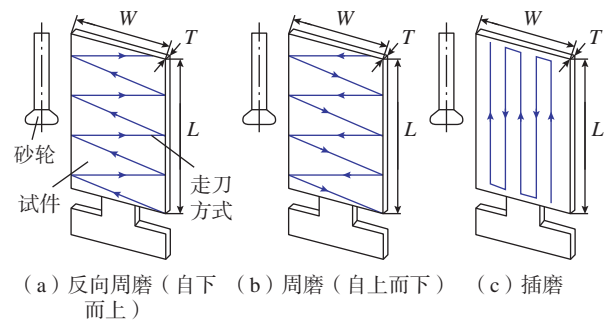


图4 磨削加工走刀方式

Fig.4 Tool path of grinding



图5 加工试件及夹具

Fig.5 Machining test piece and fixture

表 1 3 种走刀方式测量结果

Table 1 Measurement results of three kinds of tool paths

走刀方式	加工阶段	厚度偏差 / μm	表面粗糙度 $R_a/\mu\text{m}$
周磨 (自上而下)	粗磨	65/59/66	—
	精磨	23/22/25	1.62/1.55/1.59
反向周磨 (自下而上)	粗磨	43/45/42	—
	精磨	12/11/15	0.91/0.85/0.99
插磨	粗磨	42/48/46	—
	精磨	21/23/27	0.46/0.44/0.51

3 铣磨组合加工工艺试验

为验证铣磨组合加工工艺的可行性,采用薄板试件(材料 GH4169,宽度 $W=28$ mm,磨削区域长度 $L_1=42$ mm,铣削区域长度 $L_2=5$ mm)单端悬臂装夹,开展铣磨组合加工试验,如图 6 所示。

采用圆环面砂轮反向周磨加工方式加工试件上部区域 L_1 ,使用球头铣刀(球头直径 6 mm、刀杆长度 75 mm,刀具材料为硬质合金,刀刃数为 2,螺旋角度为 35°)反向周铣(自下而上)的方式铣削下部区域 L_2 ,加工后的理论厚度 $T_2=2.0$ mm。其中磨削加工参数与图 5 中磨削加工选用相同。铣削加工参数组合: $a_{p1}=0.2$ mm(半精铣)、 $a_{p2}=0.2$ mm(精铣)、 $w_1=0.2$ mm(半精铣)、 $w_2=0.05$ mm(精铣)、 $F=1000$ mm/min、 $S=5000$ r/min。其中, a_{p1} 和 a_{p2} 为半精铣和精铣选用的切削深度; w_1 和 w_2 为选用的加工行宽。

试件加工过程中,环境因素与加工参数等对误差的影响已得到较好的控制,且加工过程中无二次装夹误差。针对铣削与磨削加工路径重叠部分可能出现的接刀问题,经多次试验发现对接刀误差影响较大的因素包括以下两个方面。

(1) 刀具的影响。包括电镀砂轮的直径、球头铣刀的圆度、刀杆长度和刀具磨损状态等。

(2) 让刀变形的影响。由于铣削力比磨削力大,使工件与刀具产生更大的让刀变形误差。

基于上述接刀误差产生的原因分析,通过优化刀具与工艺参数对接刀误差进行有效控制。首先,通过精密对刀仪等测量仪器对砂轮直径、铣刀圆度、刀杆长度等参数进行准确测量,实时检查砂轮与球头铣刀的磨损状态,并尽可能选用同一批次的电镀砂轮。针对铣削加工让刀变形的影响,采用小切深、小切宽、负余量的加工思路确保加工过程平稳,试件加工效果如图 7 所示。

铣磨组合加工后,采用千分表测量上下部分的厚度偏差和加工刀轨重叠部分的接刀误差,测量得到厚度偏

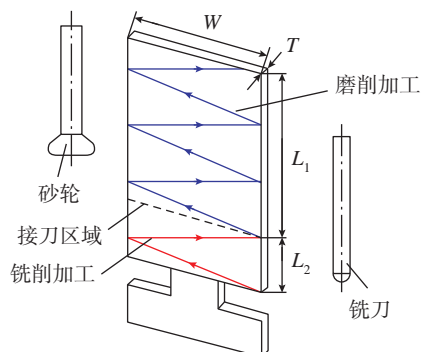


图 6 铣磨组合加工工艺试验方案

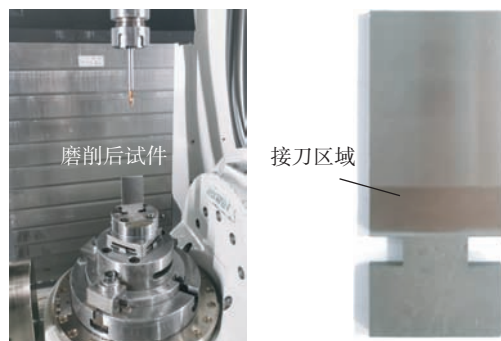
Fig.6 Test scheme of combined machining with milling and grinding

差值 $\Delta t=0.012$ mm,接刀误差值为 0.008 mm,说明加工后试件型面精度较高,接刀误差得到有效控制。可以看出,通过有效控制接刀误差,铣削与磨削组合加工工艺方案是可行的。

4 整体叶盘铣磨组合加工试验验证

4.1 单主轴五轴加工试验

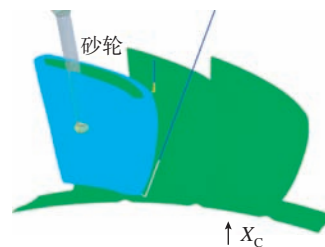
为验证整体叶盘铣磨组合加工方案的可行性,采用某整体叶盘的三连叶片开展工艺试验,加工刀轨如图 8



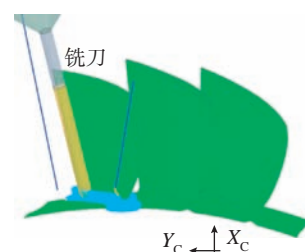
(a) 磨削后试件 (b) 铣磨组合加工后试件

图 7 试件加工效果

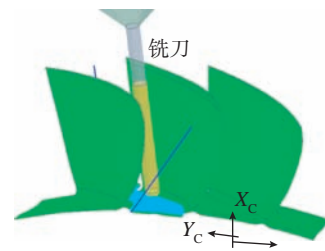
Fig.7 Machining effect of test piece



(a) 磨削叶身



(b) 铣削叶根



(c) 铣削流道

图 8 叶片加工刀轨

Fig.8 Blade machining tool path

所示,其中叶身型面(叶盆、叶背、进排气边)采用反向周磨加工工艺,叶根与流道区域采用铣削加工工艺。整体叶盘参数:叶片长度 56 mm、叶片宽度 60 mm、叶片数量 53 片、叶片最小间距 16.2 mm、材质为不锈钢;砂轮基本尺寸:砂轮直径 $D=10$ mm、鼓形半径 $r=1.5$ mm,砂轮杆长度 75 mm。试验选用加工设备为摇篮式五轴立式加工机床,加工参数与第 3 节铣磨组合加工试验选用相同,三连叶片加工效果如图 9 所示。

从图 9 可以看出,三连叶片全型面加工效果较好,无加工颤振现象。为测量叶片截面的轮廓精度,在三连叶片试件上依次选取截面曲线(从叶根到叶尖的高度方向): $Z_1=10$ mm, $Z_2=30$ mm 和 $Z_3=50$ mm,每条截面曲线上测量 123 个点;叶盆和叶背区域纵截面线 X_1 、 X_2 (叶盆和叶背中间位置),每条截面曲线上测量 52 个点,如图 10 所示。叶片轮廓精度由 HRSW-PONY 三坐标测量机(CMM)测量,测量结果如图 11 所示。

从图 11 (a)可以看出,整体叶盘轮廓误差精度为 $(-0.01$ mm, $+0.03$ mm),满足公差要求,表现出良好的加工精度与质量。从图 11 (b)可以看出,铣削与磨削加工的接刀误差控制良好,接刀误差控制在 0.01 mm 以内,说明铣磨组合加工工艺应用于整体叶盘全型面加工具有可行性。

4.2 多主轴五轴阵列加工试验

为提升整体叶盘精加工效率,利用上述铣磨组合加工工艺方案开展多主轴阵列加工技术研究,验证多主轴阵列加工的可行性,设计矩形阵列加工试验平台如图 12 所示。其中,整体叶盘呈矩形八阵列布置,A 轴直驱

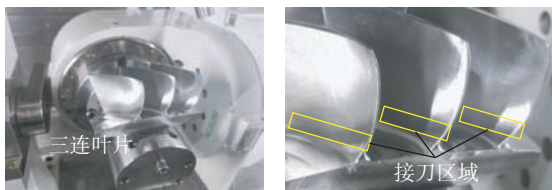


图 9 三连叶片加工效果
Fig.9 Three-row blade processing effect

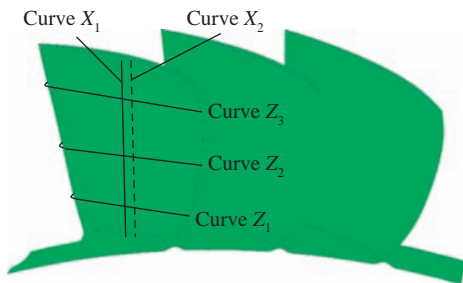


图 10 叶片测量截面线
Fig.10 Blade measurement section line

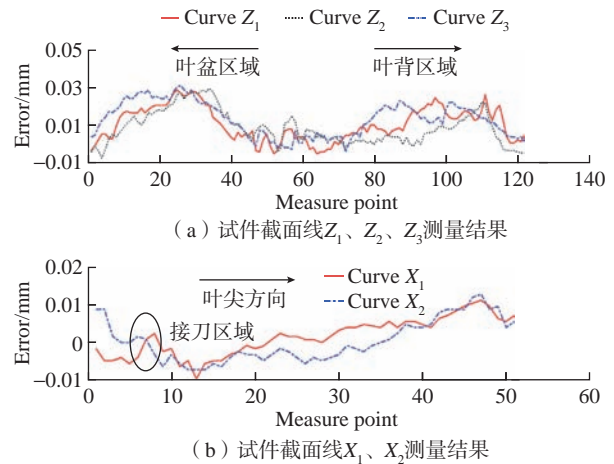


图 11 三连叶片测量结果
Fig.11 Measurement results of three-row blades

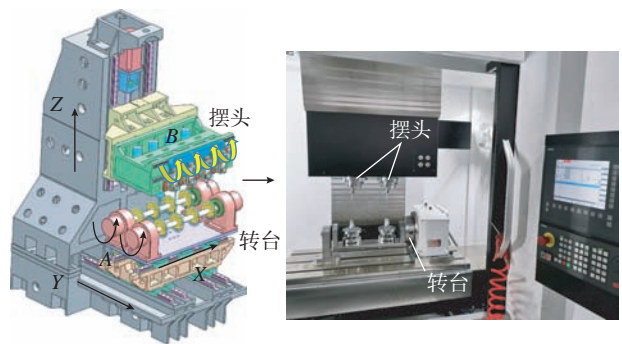


图 12 整体叶盘多主轴阵列加工试验平台
Fig.12 Multi-spindle machining test platform for blisk

电机共两个,并排布置,每个直驱电机带动 4 个小型整体叶盘实现 A 轴旋转,刀具端设计有 B 轴精密矩形摆头,主要用于多轴联动数控机床 B 轴。在阵列机床上与转台输出轴形成一一对应的关系,实现 8 个电主轴同步摆动。在此基础上,搭建了双主轴矩形阵列整体叶盘加工原理样机,并开展整体叶盘铣磨组合加工原理性试验。

整体叶盘试件的双主轴加工效果如图 13 所示,选取中间叶片的 3 条截面曲线测量轮廓精度,三坐标测量结果如图 14 所示。

从图 14 可以看出整体叶盘叶片型面加工质量良好,整体轮廓误差精度为 $(-0.01$ mm, $+0.04$ mm),接刀误差控制效果较好,同时两个试件表现出较好的一致性,满足公差要求,验证了铣磨组合工艺方案用于整体叶盘多主轴阵列加工的可行性,在保证加工精度的同时可大幅度提升加工效率。

5 结论

(1) 提出一种面向全型面精加工的整体叶盘铣磨



图 13 双主轴叶片加工效果

Fig.13 Blade machining effect by double spindle

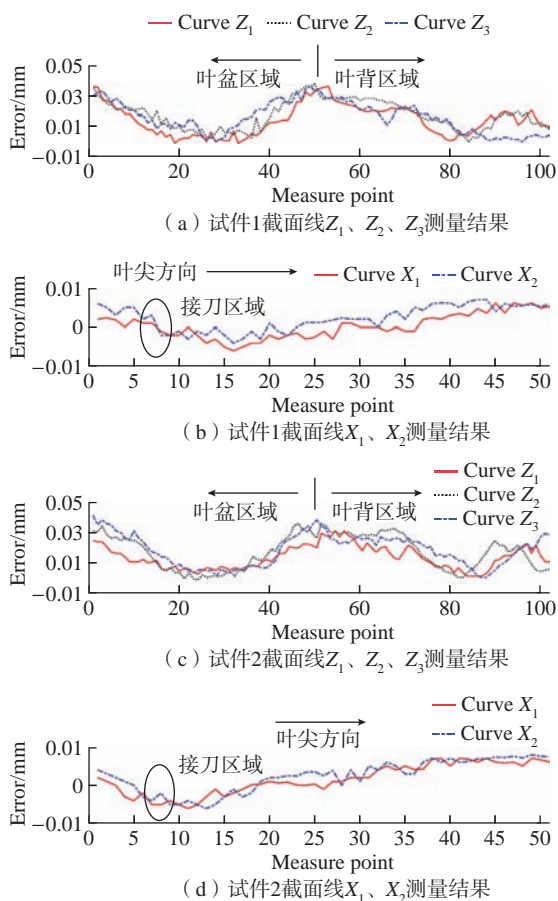


图 14 双主轴叶片加工测量结果

Fig.14 Measurement results of blades machining by double spindle

组合加工工艺,针对叶身型面的弱刚性零件特征采用磨削加工工艺,针对叶根、流道区域刀具可达性差的特征采用铣削加工工艺,通过控制磨削与铣削刀轨重合部位的接刀误差实现全型面加工。

(2)开展了叶身型面磨削加工工艺研究,对圆环面CBN电镀砂轮结构进行建模,为磨削加工时刀具选型提供依据。对比了叶片磨削加工3种走刀方式,通过试验验证反向周磨加工方式在轮廓精度方面表现出更好

的加工效果,适用于叶身型面精加工。

(3)开展整体叶盘试件加工试验,验证了铣磨组合加工工艺的可行性,通过优化刀具与工艺参数有效控制接刀误差在0.01 mm以内,轮廓精度误差为(-0.01 mm, +0.04 mm),表现出较好的加工质量。并验证了多主轴整体叶盘阵列加工的可行性,在保证加工质量的同时可大幅度提升加工效率。

参考文献

- [1] 王增强. 先进航空发动机关键制造技术[J]. 航空制造技术, 2015, 58(22): 34-38.
WANG Zengqiang. Key manufacturing technology of advanced aeroengine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015, 58(22): 34-38.
- [2] 黄云,肖贵坚,邹莱. 整体叶盘抛光技术的研究现状及发展趋势[J]. 航空学报, 2016, 37(7): 2045-2064.
HUANG Yun, XIAO Guijian, ZOU Lai. Current situation and development trend of polishing technology for blisk[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2016, 37(7): 2045-2064.
- [3] GONZÁLEZ-BARRIO H, CALLEJA-OCHOA A, LAMIKIZ A, et al. Manufacturing processes of integral blade rotors for turbomachinery, processes and new approaches[J]. Applied Sciences, 2020, 10(9): 3063.
- [4] FU Y Z, GAO H, WANG X P, et al. Machining the integral impeller and blisk of aero-engines: A review of surface finishing and strengthening technologies[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2017, 30(3): 528-543.
- [5] HUAI W B, TANG H, SHI Y Y, et al. Prediction of surface roughness ratio of polishing blade of abrasive cloth wheel and optimization of processing parameters[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 90(1): 699-708.
- [6] 金滩,何训,王其荣,等. 向极限挑战的高性能磨削技术发展及其在航空制造领域的应用前景[J]. 航空制造技术, 2022, 65(9): 20-33.
JIN Tan, HE Xun, WANG Qirong, et al. Development of high performance grinding processes to challenge physical limitations: Application prospects in aeronautical manufacture engineering[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(9): 20-33.
- [7] SHI Z D, ATTIA H. High removal rate grinding of titanium alloys with electroplated CBN wheels[J]. International Journal of Abrasive Technology, 2014, 6(3): 243-255.
- [8] WANG B, LIU Z Q, SONG Q H, et al. An approach for reducing cutting energy consumption with ultra-high speed machining of super alloy Inconel 718[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology, 2020, 7(1): 35-51.
- [9] 陈志同,朱燊,张云,等. 整体叶盘超硬磨料砂轮数控磨削加工技术[J]. 航空制造技术, 2018, 61(19): 64-72.
CHEN Zhitong, ZHU Yu, ZHANG Yun, et al. CNC grinding technology with super-abrasive grinding wheels for blisk[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018, 61(19): 64-72.

(下转第 117 页)

引文格式: 李子帆, 蔡振华, 刘琦, 等. TC17 钛合金激光熔覆熔池实时监测算法研究[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 110-117.

LI Zifan, CAI Zhenhua, LIU Qi, et al. Research on real-time monitoring algorithm of TC17 titanium alloy laser cladding melting pool[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 110-117.

TC17 钛合金激光熔覆熔池实时监测算法研究*

李子帆¹, 蔡振华¹, 刘琦^{2,3,4}, 牛少鹏⁵, 邓春明⁵, 于子琳⁶

1. 武汉理工大学自动化学院, 武汉 430070;
2. 中国航空制造技术研究院高能束流加工技术重点实验室, 北京 100024;
3. 高能束流增量制造技术与装备北京市重点实验室, 北京 100024;
4. 增材制造航空科技重点实验室, 北京 100024;
5. 广东省科学院新材料研究所, 广州 510651;
6. 武汉理工大学信息学院, 武汉 430070)

[摘要] 航空发动机钛合金压气机叶片工作时, 由于长时间高强度服役和异物损伤, 叶片会发生变形、凹痕、磨损、裂纹甚至断裂。激光熔覆技术因其热影响区小、沉积性能好、成形精度和自动化程度高, 已经成为叶片修复的重要方法之一。熔池几何特征是影响熔覆质量的关键因素, 因此本文针对熔池实时监测, 提出了一种基于图像处理的识别测量算法。首先, 通过图像掩膜提取 ROI 区域, 再对 ROI 区域进行伽马变换、阈值二值化实现熔池区域的分割; 然后计算轮廓面积特征进行去噪; 最后采用 AABB 包围盒对熔池的几何特征进行提取, 实现了熔覆过程中熔池长宽的实时监测。最终通过多参数正交试验, 验证算法平均识别误差为 0.24 mm。

关键词: TC17 钛合金; 激光熔覆; 熔池监视; 图像处理; 工艺参数

Research on Real-Time Monitoring Algorithm of TC17 Titanium Alloy Laser Cladding Melting Pool

LI Zifan¹, CAI Zhenhua¹, LIU Qi^{2,3,4}, NIU Shaopeng⁵, DENG Chunming⁵, YU Zilin⁶

1. School of Automation, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Science and Technology on Power Beam Processes Laboratory, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China;
3. Beijing Key Laboratory of High Power Beam Additive Manufacturing Technology and Equipment, Beijing 100024, China;
4. Aeronautical Key Laboratory for Additive Manufacturing Technologies, Beijing 100024, China;
5. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China;
6. School of Information, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

[ABSTRACT] When the titanium alloy compressor blade of the aircraft engine works, due to the long period of high-strength service and foreign body damage, the blade will deform, dent, wear, crack and even break. Laser cladding technology has become one of the important methods of blade repair due to its small heat affected zone, good deposition performance, high forming accuracy and high degree of automation. The geometric characteristics of the melt pool are the key factors affecting the quality of the cladding, so this paper proposes an identification measurement algorithm based on image processing for the real-time monitoring of the melt pool. First of all, the ROI region is extracted by the image mask, and then the gamma transform is performed on ROI region, the threshold bination is valued to realize the segmentation of the melt pool area, the contour area feature is calculated for denoising, and finally the AABB enveloping box is used to extract the geometric characteristics of the molten pool, which realizes the real-time monitoring of the length and width

* 基金项目: 航空科学基金(2019ZE025001); 国防基础科研计划(JCKY2019205A002); 北京市自然科学基金(3172042)。

of the molten pool during the cladding process. Finally, through the multi-parameter orthogonal experiment, the average recognition error of the verification algorithm is 0.24 mm.

Keywords: TC17 titanium alloy; Laser cladding; Molten pool monitoring; Image processing; Process parameters

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.110

航空发动机压气机叶片作为发动机的核心零件,承担着压缩空气为燃烧室提供高压空气的重要工作。在飞机服役的过程中,叶片长时间工作在高速、高强度的极端工作环境。随着航空发动机推重比不断提高,压气机部位承受的压力提升,直接增加了叶片发生变形、裂纹甚至断裂的几率^[1]。因此为了保证发动机的正常运转,需要定期对叶片进行检查,对受损叶片进行更换或修复。TC17钛合金最高工作温度为427℃,具有强度高、韧性好等特点,广泛应用于航空发动机压气机核心组件^[2]。统计数据显示,全新叶片在经过3500h工作后需要进行检查,叶片更换的成本为叶片修补的5倍,而修补后的叶片可以继续工作3000h,因此修复受损叶片是一种更具经济效益的方法^[3]。

目前主要的航空零件表面修复方式有氩弧焊、激光熔覆、电子束焊、线性摩擦焊等^[4]。氩弧焊成形精度较低、热影响区大,难以满足航空发动机叶片的型面精度和高强度要求。激光熔覆技术通过小激光光斑准确控制热输入,适用于修复各类结构复杂的零件,具有组织致密、形变小、柔性好,以及便于集成等特点,是航空发动机叶片高质量、高效率修复的趋势之一^[5]。激光熔覆过程的特征实时监测是激光熔覆智能化的关键途径^[6-8]。在现代制造技术中,对产品的质量控制在生产过程的实时监测,而不是对加工完的产品逐个进行检测以及补偿处理^[9]。因此为了保证激光熔覆的质量,发挥其技术优势,需要对激光熔覆过程进行特征监测。

近年来,随着对激光熔覆实时监测需求的不断增长以及信息采集技术的发展,国内外对其研究不断发展。Thompson等^[10]提出了基于光束同轴成像的激光沉积监测系统,通过摄像头以及窄带滤波器采集图像,探究激光功率对激光沉积过程的影响。Wirth等^[11]利用高速摄像机监测激光熔覆过程中,熔池表面粒子的运动轨迹,提出粒子流动趋势与工艺参数有密切的相关性。顾振杰等^[12]研发了一套熔池光谱实时监测系统,通过固定在激光发射器上的光谱仪采集光谱信号,研究等离子体对激光能量传输以及熔覆成形质量的影响规律。Muvvala等^[13]通过单点单色测温计对熔覆时的热循环过程进行在线监测,发现缓慢的热循环会导致熔覆体强度的降低。

激光熔覆熔池指通过激光的能量使同步送进的金属粉末加热至熔化,并在基板上形成熔化的液态金属区域^[14]。熔池的质量是熔覆质量和工艺变量之间的重要因素,熔池几何特征变化的实时监测对熔覆工艺分析具有重要意义^[15],但由于激光熔覆过程中的熔池是移动且熔凝动态变化,并且存在高亮热辐射以及大量飞溅粉末,难以实时准确获得熔池形态以及尺寸^[16-17]。因此利用高速图像采集技术和图像处理算法,对熔池的几何形态以及尺寸进行实时监测已经成为应用研究热点。本文以TC17钛合金为研究对象提出了一种基于图像处理的熔池几何实时监测方法,针对熔池图像高亮的特性,通过非线性变换增强对比度,再采用图像分割、图像去噪等算法对熔池区域进行提取,最后通过AABB包围框对熔池长宽进行实时监测,实现激光熔覆过程熔池实时监测的目标。

1 试验及方法

1.1 试验材料和设备

本文在侧向送粉激光熔化沉积平台开展激光修复试验,如图1所示。平台包括1台DPSF粉末进料器、ABB机械手和海富HCFS-3000激光器。激光器通过光纤连接中科四象ZKSX-100TC设备,激光头通过转接工装安装在机械手上,激光器最大功率2000W。激

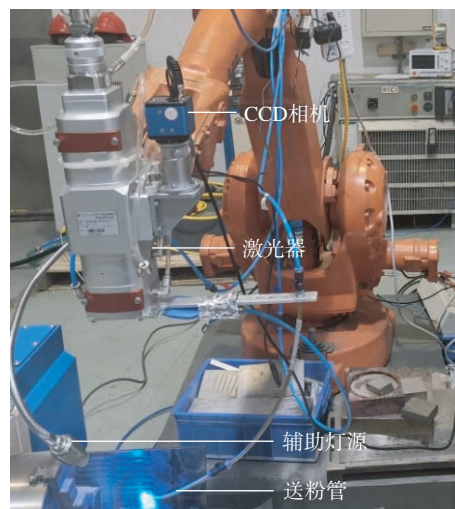


图1 大功率激光熔化沉积平台

Fig.1 High power laser melting deposition platform

光器集成在 ABB 机械手主机箱,通过机械手程序控制激光器的开关,试验基材采用 TC17 钛合金,试验过程如图 2 所示。钛合金粉末和保护气体沿侧向送粉管向基材进行输送,激光沿基材的顶面进行扫描,CCD 相机通过激光器中的反射平台对熔池进行同轴数据采集,并由数据处理平台对图像帧进行处理。

1.2 图像处理算法流程

由于激光熔覆过程中图像整体灰度值偏高,且有粉末飞溅形成的噪点,因此需要设计合适的图像处理算法才能对熔池的特征信息进行提取。本研究以 TC17 钛合金材料为研究对象,对于 CCD 相机采集得到的熔覆区域视频流,借助 OpenCV 开源计算机视觉库对熔池几何特征进行识别,算法流程如下。

(1) 通过掩膜获得 ROI 区域。

在激光熔覆过程中,工业灰度相机采用与熔覆激光同轴的光路对熔覆区域进行观测。为了避免图像无关区域的干扰,提高识别的准确率和速度,本文通过选取 480×640 像素的 Mask 掩膜对图像进行逻辑“与”操作,提取熔池及其周边图像。

(2) 基于伽马变换的图像增强。

由于熔池处和熔池周边的灰度值差距较小,进行阈值分割时鲁棒性和效果会较差,因此需要对熔池图像进行增强,以提高熔池区域的对比度。基础图像增强方法主要基于线性变换或者非线性变换,线性增强能够从全局提升或降低图像的整体灰度,但无法根据图像灰度的空间分布针对目标物体进行局部增强。因此本文采用非线性图像增强算法对高亮熔池区域进行增强。伽马变换是一种简单有效的非线性图像增强算法,对于整体过暗或者过亮的场景,能够增强其对比度^[18-19]。对于输入的 1 张灰度图像,首先进行归一化,将每个像素点的灰度值除以 255,再对每个像素的灰度值进行伽马变换。伽马变换的数学表达式为

$$O(r, c) = I(r, c)^\gamma, 0 \leq r < H, 0 \leq c \leq W_1 \quad (1)$$

式中, H 和 W_1 为图像的高度和宽度; r 和 c 为图像的行数和列数; O 为输出图像; I 为输入图像; γ 为伽马变换的参数。取 $0 < \gamma < 1$ 时,伽马变换可以增强对比度,使较暗的 ROI 区域更加明显;取 $\gamma = 0$ 时,图像不发生改变;取 $\gamma > 1$ 时,可以通过降低对比度来提取较亮的 ROI 区域^[20]。

本文的 ROI 区域为高亮的熔池区域,如图 3 所示。在灰度直方图中体现为灰度值较大的红色框选区域,选取 $\gamma = 1, 2, 3$ 进行试验,可以发现,随着 γ 变大,红色框选区域的灰度值相较于其他像素灰度值差距变大,即蓝色箭头长度变大,熔池相对于背景更加明显,更易于分割。通过试验,本文最终选取 $\gamma = 3$ 作为伽马变换的参数。

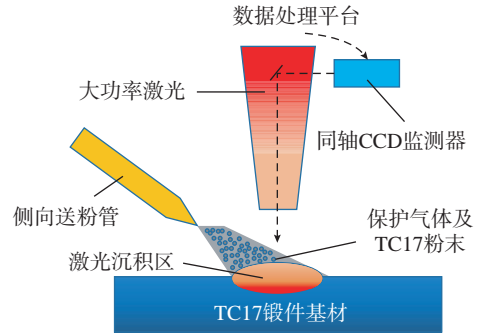


图 2 激光熔覆示意图

Fig.2 Schematic diagram of laser cladding

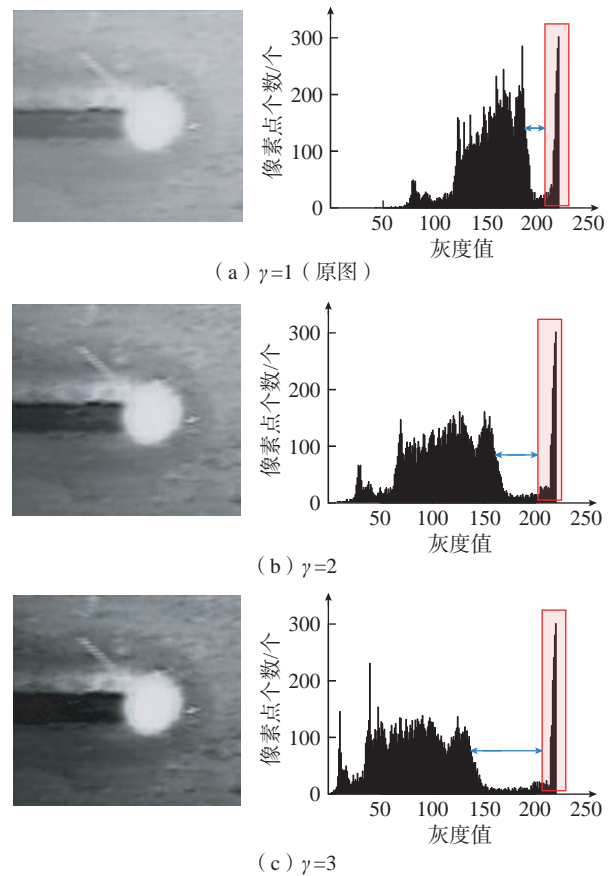


图 3 不同参数伽马变换结果及直方图

Fig.3 Different gamma parameter transform results and histograms

(3) 基于阈值分割的熔池提取。

阈值分割作为常见的图像处理算法,因其结构简单,性能稳定,被广泛应用于图像分割场景^[21]。其作用对象为灰度图,适用于分割目标与背景灰度值有明显差异的情况。其基本原理为:通过设置灰度阈值,将整张图片的像素点分为两类,将灰度大于该阈值的像素设为白色,将灰度小于该阈值的区域设置为黑色^[22]。

在本文中,通过伽马变换增加熔池区域与背景区域的灰度差,使阈值选取范围更大,根据图 3 (c) 可以观

察发现,熔池区域灰度值集中在 200~225 之间;非熔池区域灰度值集中于 0~150 之间。因此本文分别将阈值设置为 150、175、200,阈值分割效果如图 4 及表 1 所示。阈值选取为在 150、175 时,存在欠分割现象,高亮粉末或者背景未能被完整分割,熔池识别精度低于 90%;阈值选取在 200 时,能将熔池区域轮廓较为完整地分割开,熔池精度达到 96.8%,因此,本研究阈值分割参数选取为 200。

(4) 基于连通域轮廓面积的点云去噪。

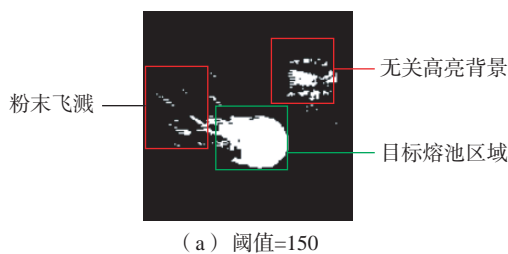
激光熔覆过程中,除了熔池外,基板上也会残留有高热高亮的非熔池区域,因此分割后的二值图像可能存在冗余的离散非熔池区域,会对熔池几何特征的提取造成干扰。本文通过查找每个连通域的轮廓,并计算其面积,来筛选熔池区域以及非熔池区域。

轮廓提取采用编码的思想,给属于不同层级的边界赋予不同的值。具体思路如下:首先对图像的每一行进行遍历, $f(i, j)$ 表示图像第 i 行、第 j 列的像素值,当像素值符合以下条件之一时终止。

a. $f(i, j-1)=0, f(i, j)=1$, 则定义 $f(i, j)$ 为外边界的起始点;

b. $f(i, j)=1, f(i, j+1)=0$, 则定义 $f(i, j)$ 为孔边界的起始点。

然后从起始点开始,对边界上的元素进行标记,初始标识符 $NBD=1$,每当接触到新边界加 NBD 加 1;若



(a) 阈值=150



(b) 阈值=175

(c) 阈值=200

图 4 阈值分割图

Fig.4 Threshold segmentation image

表 1 不同阈值下的熔池分割精度

Table 1 Proportion of molten pool at different thresholds

阈值	150	175	200
熔池分割精度 / %	65.3	85.4	96.8

$f(i, j)=1, f(i, j+1)=0$, 则将 $f(i, j)$ 定义为 $-NBD$, 即边界终止点,确定图像层级关系后,计算得到轮廓面积,并以此为判断条件,去除面积较小的轮廓。

影响连通域面积的大小的主要因素为线能量密度,即单位时间内单位长度吸收的能量大小,本文依据表 2 中试验环境可控的激光功率、扫描速度和送粉速度 3 个变量设计了 27 组试验,用于统计熔池连通域面积的大小。熔池像素面积结果如图 5 所示,其中熔池最小面积为 410 pixel^2 ,最大面积为 494 pixel^2 ,平均面积为 454 pixel^2 ,而无关非熔池区域的平均面积为 100 pixel^2 ,因此本文将 400 pixel^2 作为面积临界值,只保留面积大于 400 pixel^2 的连通域轮廓(图 6)。

表 2 大功率激光熔化沉积平台主要参数

Table 2 Main parameters of high-power laser melting deposition platform

硬件参数	参考值
激光功率 P/W	500、1000、1500
激光斑点直径 D_l/mm	2~4
激光波长 λ/nm	1080
粉末直径 $D_p/\mu m$	89~181
激光扫描速度 $S_l/(mm \cdot s^{-1})$	5、10、15
粉末送进速率 $S_w/(g \cdot min^{-1})$	3.3、6.6、10
层厚度 $T/\mu m$	400~600
激光类型	光纤激光
气氛环境	Ar
基材	钛合金基板

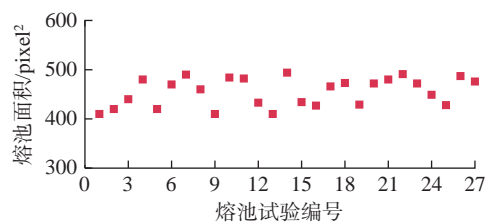


图 5 熔池面积统计

Fig.5 Statistics of molten pool area



图 6 轮廓图

Fig.6 Contour image

(5) 熔池尺寸提取。

熔池的几何特征尺寸参数如图 7 所示,熔池整体呈椭圆状。其中, x 为熔池扫描方向; L 为熔池的长度; W_2 为熔池的宽度。

本研究通过获取熔池轮廓的 $AABB$ 包围矩,对熔池几何信息进行提取。包围盒是一种针对二值图像白色区域分布范围的提取算法,其基本原理为使用结构简单的几何体去拟合目标物体的范围。如图 8 所示, $AABB$ 包围盒即为轮廓垂直边界的最小矩形,边长与图像的上下边界平行,

可以发现,熔池的宽度可以由包围框的高直接得到。如图 9 所示,由于强光反射以及粉尘的干扰,熔池尾部的一侧有时会出现类似于拖尾的误检测现象,所以熔池的长度不能简单通过包围框的宽得到。本文将测量的轮廓包围盒竖直中点 A 、 B 之间的距离作为熔池的长度。

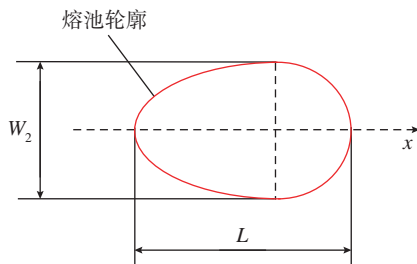


图 7 熔池尺寸示意图
Fig.7 Schematic diagram of molten pool size



图 8 $AABB$ 包围框
Fig.8 $AABB$ bounding box



图 9 熔池长度优化
Fig.9 Melt pool length optimization

2 试验验证

激光熔覆致密度和表面质量与熔池状态息息相关,而工艺参数决定了熔池区域的几何外形以及波动幅度。为了更全面地验证基于 TC17 钛合金的熔池几何监测算法的精度,试验探究了不同工艺参数下熔池长度和宽度的识别误差。

对熔池形态变化占主导地位的工艺参数有扫描速度、送粉速度、激光功率等。本文通过上述熔池识别监测算法,依据表 3 中的试验参数,设计了 $3 \times 3 \times 3$ 组正交试验,对熔池识别算法的精度进行验证,并分析工艺参数对熔池长度和宽度特征识别精度的影响。本文通过对比算法识别值与实际测量值对算法精度进行验证,如图 10 所示,熔池平均宽度可以通过使用游标卡尺对熔道宽度进行多次测量取平均值得到,而激光熔覆过程中的熔池的长度由于熔覆材料的不断堆叠无法进行测量。因此本文将熔道末端圆斑的长度作为熔池长度测量值,并将与算法识别得到的熔道末端时的熔池长度作为识别结果。

图 11 展示了熔池实时监测算法在不同工艺参数下的激光熔覆过程中的识别截图(图像右下角分别标注了激光功率、扫描速度以及送粉速度)。表 4 记录了不同工艺参数下识别算法得到的熔池平均宽度和熔覆过程结束时刻的熔池长度,并以实际测量得到数据作为对照。

分析表 4 可以发现,在本试验变量控制区间内,激光功率为影响熔池宽度和长度识别精度的主要因素,激光作为激光熔覆过程的主要能量来源,激光功率与能量密度成正相关,更大的激光功率会使熔池散发出更强烈、更不稳定的光,将直接导致熔池长度和宽度识别精度降低。试验中,激光功率在 500 W、1000 W、1500 W

表 3 试验参数
Table 3 Experimental parameters

参数	参数值		
激光功率 /W	500	1000	1500
扫描速度 / ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	5	10	15
送粉速度 / ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	3.3	6.6	10

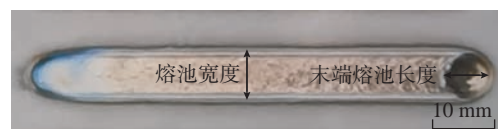


图 10 熔池几何参数测量示意图
Fig.10 Schematic diagram of measurement of molten pool geometry parameters

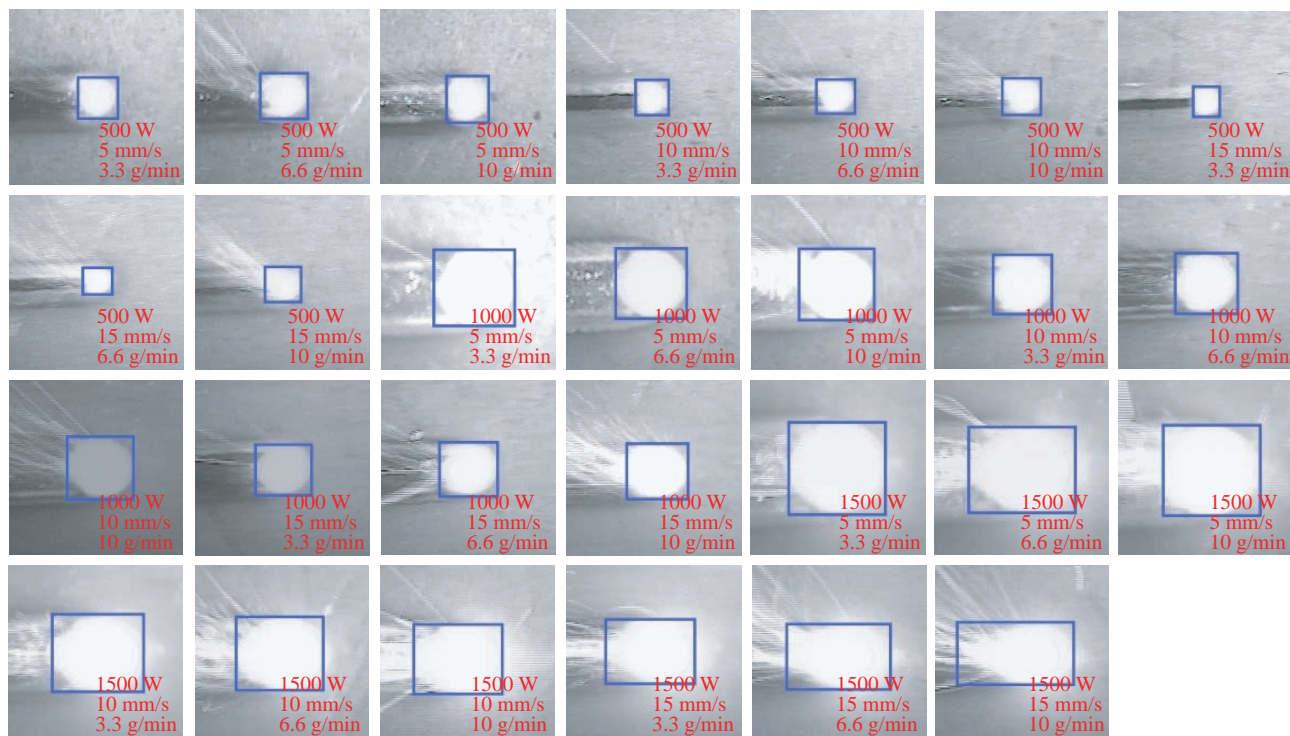


图 11 熔池几何特征识别截图

Fig.11 Screenshot of molten pool geometry feature recognition

时的熔池平均误差分别为 0.12 mm、0.26 mm、0.36 mm；扫描速度是影响熔池识别精度的次要因素，随着扫描速度的提升，熔池在基板上的移动速度提升，熔池稳定性降低，导致熔池识别的精度降低。试验中，扫描速度在 5 mm/s、10 mm/s、15 mm/s 时熔池的平均误差分别为 0.22 mm、0.26 mm、0.28 mm；而送粉速度对熔池识别的精度没有直接影响。

试验结果表明，本文提出的熔池几何监视算法整体平均误差为 0.24 mm，最大误差为 0.48 mm，最小误差为 0.06 mm，识别速度 0.04 s/帧，能够达到实时的目标监测。

3 结论

本研究面向激光熔覆 TC17 钛合金材料，提出了基于图像处理的熔池几何特征识别算法，并在不同的试验参数环境下，对算法的性能进行验证分析，得出如下结论。

(1) 激光熔覆同轴监测算法是通过图像掩膜提取熔池附近图像，伽马变换进行非线性变换提高对比度，二值化对熔池图像进行分割，依据飞溅粉末和熔池的连通域面积特征实现噪点去除，获得熔池本身图像和长宽值。

(2) 针对熔池图像区整体灰度值偏高，熔池区域视

觉场景的区分度较低的问题，采用 $\gamma = 3$ 的伽马变换能够使熔池区域灰度值更易分离，配合阈值为 200 的二值化分割，可以较完整地提取图像中的熔池区域。

(3) TC17 钛合金在本文试验参数范围内，熔池连通域面积在 400 pixel² 以上，非熔池连通域面积在 100 pixel² 左右，连通域面积可作为判决条件实现非熔池区域的区分识别特征，实现去噪功能。

(4) 同轴 CCD 监测熔道末端熔池长宽的算法误差范围为 0.06~0.48 mm；平均误差为 0.24 mm；识别速度达到 0.04 s/帧，可以满足熔池监测的精确性和实时性要求。

参考文献

- [1] KUNOV A, GLUHIHS S, KORJAKINS A, et al. Analysis of repaired gas turbine and compressor blades[J]. Aviation, 2008, 12(2): 46-50.
 - [2] CHI W Q, WANG W J, XU W, et al. Effects of defects on fatigue behavior of TC17 titanium alloy for compressor blades: Crack initiation and modeling of fatigue strength[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2022, 259: 108136.
 - [3] 柳万珠, 陈贵林, 梁忠效, 等. 压气机转子叶片类零件的制造与修复技术 [J]. 航空制造技术, 2010, 53(22): 36-39.
- LIU Wanzhu, CHEN Guilin, LIANG Zhongxiao, et al. Manufacturing and repair technology for compressor rotor blade[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2010, 53(22): 36-39.

表 4 熔池几何特征提取试验结果
Table 4 Experimental results of molten pool geometric feature extraction

编号	激光功率 /W	扫描速度 / (mm·s ⁻¹)	送粉速度 / (g·min ⁻¹)	熔池监测值 /mm		熔池实测值 /mm		熔池误差 /mm	
				长度	宽度	长度	宽度	长度	宽度
1	500	5	3.3	3.74	3.88	3.65	3.82	0.09	0.06
2	500	5	6.6	4.25	4.32	4.18	4.38	0.07	0.06
3	500	5	10	4.47	4.78	4.29	4.71	0.18	0.07
4	500	10	3.3	3.03	3.16	3.13	3.04	0.10	0.12
5	500	10	6.6	3.27	3.52	3.11	3.29	0.16	0.23
6	500	10	10	3.48	3.65	3.57	3.81	0.09	0.16
7	500	15	3.3	2.41	2.84	2.26	2.72	0.15	0.12
8	500	15	6.6	2.67	2.95	2.51	2.88	0.16	0.07
9	500	15	10	3.10	3.11	2.98	2.90	0.12	0.21
10	1000	5	3.3	6.32	6.55	6.10	6.32	0.22	0.23
11	1000	5	6.6	6.77	6.60	6.58	6.35	0.19	0.25
12	1000	5	10	7.09	6.72	6.86	6.42	0.23	0.30
13	1000	10	3.3	5.50	5.61	5.22	5.36	0.28	0.25
14	1000	10	6.6	5.99	5.79	5.74	5.49	0.25	0.30
15	1000	10	10	6.38	5.97	6.04	5.66	0.34	0.31
16	1000	15	3.3	5.36	4.78	5.05	4.51	0.31	0.27
17	1000	15	6.6	5.52	5.02	5.24	4.71	0.28	0.31
18	1000	15	10	5.81	5.21	5.49	4.89	0.32	0.32
19	1500	5	3.3	9.00	8.73	8.63	8.48	0.37	0.25
20	1500	5	6.6	9.17	8.89	8.82	8.60	0.35	0.29
21	1500	5	10	9.20	8.98	8.82	8.50	0.38	0.48
22	1500	10	3.3	8.24	7.25	7.84	7.04	0.40	0.21
23	1500	10	6.6	8.35	6.95	7.91	6.67	0.44	0.28
24	1500	10	10	8.53	6.57	8.10	6.22	0.43	0.35
25	1500	15	3.3	8.43	6.16	7.96	5.86	0.47	0.30
26	1500	15	6.6	9.96	6.24	9.49	5.90	0.47	0.34
27	1500	15	10	11.10	6.24	10.66	5.87	0.44	0.37

[4] 张永泽. 激光增材修复铝合金机匣技术研究 [D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2019.

ZHANG Yongze. Study on the technology of laser additive and subtractive repairing aluminium alloy casing[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2019.

[5] PENARANDA X, MORALEJO S, LAMIKIZ A, et al. An adaptive laser cladding methodology for blade tip repair[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 92(9-12): 4337-4343.

[6] SOMONOV V V, TSIBULSKIY I A, KISLOV N G, et al.

Research of the treatment parameters effects on the layer formation during wire-feed laser-TIG deposition with aluminum alloy[J]. Key Engineering Materials, 2019, 822: 496-503.

[7] 王华明. 金属材料激光表面改性 with 高性能金属零件激光快速成形技术研究进展 [J]. 航空学报, 2002, 23(5): 473-478.

WANG Huaming. Research progress on laser surface modifications of metallic materials and laser rapid forming of high performance metallic components[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2002, 23(5): 473-478.

[8] 谭米雪, 王臻, 赵凤君, 等. 激光熔覆工艺参数对高速钢涂

层性能的影响[J]. 矿冶工程, 2021, 41(6): 202–206.

TAN Mixue, WANG Zhen, ZHAO Fengjun, et al. Effect of process parameters of laser cladding on high-speed steel coating[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(6): 202–206.

[9] 张亚普. 基于熔池温度监控的激光熔覆层成形研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2020.

ZHANG Yapu. Research on laser cladding layer forming based on temperature monitoring of molten pool[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2020.

[10] THOMPSON S M, BIAN L K, SHAMSAEI N, et al. An overview of direct laser deposition for additive manufacturing; part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics[J]. Additive Manufacturing, 2015, 8: 36–62.

[11] WIRTH F, ARPAGAU S, WEGENER K. Analysis of melt pool dynamics in laser cladding and direct metal deposition by automated high-speed camera image evaluation[J]. Additive Manufacturing, 2018, 21: 369–382.

[12] 顾振杰, 雷剑波, 张传鹏, 等. 镍硅硼合金粉末激光熔覆中熔池光谱检测分析[J/OL]. 中国激光, 2014, 41(11):1103009. [2022-03-16]. <https://www.opticsjournal.net/Articles/OJ20c5b4e34f455626/Abstract>.

GU Zhenjie, LEI Jianbo, ZHANG Chuanpeng, et al. Detection and analysis of spectrum distribution of laser molten pool in nickel silicon boron alloy powder laser cladding[J/OL]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(11):1103009. [2022-03-16]. <https://www.opticsjournal.net/Articles/OJ20c5b4e34f455626/Abstract>.

[13] MUVVALA G, PATRA KARMAKAR D, NATH A K. Online monitoring of thermo-cycles and its correlation with microstructure in laser cladding of nickel based super alloy[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2017, 88: 139–152.

[14] YONG Y W, FU W, DENG Q L, et al. A comparative study of vision detection and numerical simulation for laser cladding of nickel-based alloy[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2017, 28: 364–372.

[15] 王仁杰, 史圣泰. 基于机器视觉的增材制造激光熔覆熔池边缘检测和行为参数分析[J]. 中国金属通报, 2021(7): 209–210, 214.

WANG Renjie, SHI Shengtai. Edge detection and behavior parameter analysis of laser cladding molten pool in additive manufacturing based on machine vision[J]. China Metal Bulletin, 2021(7): 209–210, 214.

[16] KAMARA A M, WANG W, MARIMUTHU S, et al. Modelling of the melt pool geometry in the laser deposition of nickel alloys using the anisotropic enhanced thermal conductivity approach[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2011, 225(1): 87–99.

[17] LEI K Y, QIN X P, LIU H M, et al. Analysis and modeling of melt pool morphology for high power diode laser cladding with a rectangle beam spot[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2018, 110: 89–99.

[18] WANG P, LIU F L, YANG C F, et al. Parameter estimation of image gamma transformation based on zero-value histogram Bin locations[J]. Signal Processing: Image Communication, 2018, 64: 33–45.

[19] LI C, GUO C, REN W, et al. An underwater image enhancement benchmark dataset and beyond[J]. IEEE Transactions on Image Processing: A Publication of the IEEE Signal Processing Society,

2019, 29: 4376–4389.

[20] 占继刚. 基于图像处理的桥梁底面裂缝检测识别方法研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.

ZHAN Jigang. Study on the bridge bottom crack inspection and recognition method based on image processing[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017.

[21] DENG Q Y, SHI Z Y, OU C J. Self-adaptive image thresholding within nonextensive entropy and the variance of the gray-level distribution[J]. Entropy, 2022, 24(3): 319.

[22] SONG J T, JIAO W B, LANKOWICZ K, et al. A two-stage adaptive thresholding segmentation for noisy low-contrast images[J]. Ecological Informatics, 2022, 69: 101632.

通讯作者: 刘琦, 高级工程师, 博士, 研究方向为激光加工、增材制造、激光直接沉积、激光选区熔化和喷射打印。

(责编 晓月)

(上接第 109 页)

[10] 徐汝锋, 王海宁, 付余, 等. GH710 整体叶盘叶片型面磨削加工技术研究[J]. 航空制造技术, 2019, 62(17): 73–80, 94.

XU Rufeng, WANG Haining, FU Yu, et al. Study on grinding technology for blade surface of GH710 blisk[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(17): 73–80, 94.

[11] HUANG Y, HE S, XIAO G J, et al. Effects research on theoretical-modelling based suppression of the contact flutter in blisk belt grinding[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 54: 309–317.

[12] 肖贵坚, 黄云, 伊浩. 面向型面精度一致性的整体叶盘砂带磨削新方法及实验研究[J]. 航空学报, 2016, 37(5): 1666–1676.

XIAO Guijian, HUANG Yun, YI Hao. Experimental research of new belt grinding method for consistency of blisk profile and surface precision[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2016, 37(5): 1666–1676.

[13] HUAI W B, SHI Y Y, TANG H, et al. An adaptive flexible polishing path programming method of the blisk blade using elastic grinding tools[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2019, 33(7): 3487–3495.

[14] CHEN F, ZHAO H, LI D W, et al. Robotic grinding of a blisk with two degrees of freedom contact force control[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 101(1): 461–474.

[15] ZHANG M D, CHEN T N, CAO S L, et al. A dynamical tool adjustment method for computer numerical control abrasive belt grinding[J]. Advances in Mechanical Engineering, 2019, 11(5): 168781401984627.

[16] VIDAL G, ORTEGA N, BRAVO H, et al. An analysis of electroplated CBN grinding wheel wear and conditioning during creep feed grinding of aeronautical alloys[J]. Metals, 2018, 8(5): 350.

通讯作者: 陈志同, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为先进数控加工技术与装备。

(责编 晓月)

引文格式: 何周理, 黄龙辉. 缝合复合材料 T 型加强板强度仿真研究[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 118-122, 131.

HE Zhouli, HUANG Longhui. Simulation study on strength of stitched composite T-stiffener panels[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 118-122, 131.

缝合复合材料 T 型加强板强度仿真研究

何周理, 黄龙辉

(中国商飞上海飞机设计研究院, 上海 201210)

[摘要] 为提高复合材料筋条与蒙皮的连接界面强度, 局部缝合技术是一种有效的方法。分别对无损伤缝合加筋板和含冲击损伤缝合加筋板采用内聚力模型模拟界面层、粘接元模拟缝合进行有限元建模(FEM)计算分析, 并与轴压试验结果进行对比。两组试验结果与有限元计算分析结果偏差均不大于 8.5%, 表明采用有限元模拟界面层和缝线的方法是可行的; 试验结果和有限元计算结果显示, 当蒙皮与筋条尚未发生剥离的情况下, 缝合对复合材料加筋板的压缩承载能力影响不显著。

关键词: 复合材料; 缝合; 冲击损伤; 压缩强度; 有限元模拟

Simulation Study on Strength of Stitched Composite T-Stiffener Panels

HE Zhouli, HUANG Longhui

(COMAC Shanghai Aircraft Design and Research Institute, Shanghai 201210, China)

[ABSTRACT] In order to improve the interface strength between composite ribs and skin, stitching is an effective method. Finite element model (FEM) analysis and axial compression test were carried out on the non damage stitched stiffened panel and the impact damage stitched stiffened panel. The cohesive zone model was used to simulate the interface and the bonding element was used to simulate the stitching for FEM analysis. The deviation between the test results and FEM results is no more than 8.5%, which shows that the FEM of cohesive model and bonding element is feasible. The test results and the FEM results both show that the stitching has no significant effect on the compressive capacity of composite stiffened panel.

Keywords: Composite material; Stitching; Impact damage; Compression strength; Finite element simulation

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.118

纤维复合材料具有比强度和比模量高、抗疲劳、耐腐蚀和易于设计等优良特性, 在航空、航天等领域得到了广泛应用^[1]。鉴于复合材料加筋板承载效率高的特点, 目前波音和空客等机型都使用了大量的复合材料加筋板来提高飞机竞争力^[2]。

复合材料加筋板在受到低速冲击后压缩强度降低明显, 甚至可以降低到原性能的 40% 左右^[3]。筋条与蒙皮之间的界面脱胶也成为复合材料加筋板的主要失效形式之一^[4]。缝合技术是一种增强纤维复材连接界面的新技术, 不但可以提高层间性能和冲击韧性, 而且能有效地防止分层扩展^[5]。但是, 缝合复合材料的性能分析与优化一直是工程应用中的技术难点。国内外学

者对缝合复合材料进行了大量的研究, Suh 等^[6]通过试验分别研究了未缝合、部分缝合和全缝合加筋板的低速冲击后的压缩性能; Aymerich 等^[7]通过试验分析了冲击载荷作用下缝合复合材料的失效机理; 程小全等^[8]指出了缝合工艺对于缝合层合板的低速冲击损伤面积有抑制作用; 文立伟等^[9-10]对缝合增强复合材料层合板层间性能进行了研究。

本文利用 ABAQUS 有限元软件, 基于内聚力模型 (Cohesive zone model, CZM) 和粘接元的有限元方法, 对无损伤缝合复合材料加筋板和含损伤缝合复合材料加筋板进行轴压特性分析。通过对比有限元结果与试验值, 验证了有限元分析方法的可靠性。

1 有限元分析

1.1 分析对象及尺寸

分析对象为缝合复合材料 T 型加筋板,蒙皮和 T 型筋条均由 T300/QY9512 (单向带) 铺成,单层厚度为 0.15 mm。对蒙皮与筋条搭接区进行缝合,缝线为芳纶纤维(规格: Kevlar-29),采用改进的锁式缝合,缝针垂直缝合表面,针距和行距均为 5 mm。

整个复材加强板尺寸长 300 mm、宽 308 mm,筋条间距为 77 mm,如图 1 所示; T 型筋条的缘条宽 20 mm、腹板高 22 mm,如图 2 所示。蒙皮铺层顺序为 [45/0/-45/45/0/45/90/-45/0/-45/90/45/0/45/-45/0/45], 共 17 层; 筋条铺层顺序为 [45/-45/0/0/-45/0/45/0/0/90]_s, 共 20 层。

试验中使用两种材料的加筋板,一种为无损伤复合材料加筋板,另一种为含损伤复合材料加筋板,分别进行轴压强度分析。

1.2 无损伤缝合加筋板模型

基于无损伤缝合加筋板的对称性,选取一半模型进行分析。将蒙皮、筋条简化为 S4R 壳单元。单向带 T300/QY9512 的材料性能为: $E_1=135.4$ GPa, $E_2=9.84$ GPa, $G_{12}=5.93$ GPa, $\nu_1=0.34$ (其中, E_1 、 E_2 为杨氏模量; G_{12} 为剪切模量; ν_1 为泊松比)。为保证加筋板端头区域不被压坏,在端头 15 mm 范围内不考虑损伤,不引入破坏准则。加筋板其他区域则引入 Hashin 准则^[11],用来模拟层内损伤。应用 Hashin 准则所需要的复合材料 T300/QY9512 的强度指标为: $X_t=1464.2$ MPa, $X_c=1188.4$ MPa, $Y_t=77.6$ MPa, $Y_c=208$ MPa, $S=97$ MPa (其中, X_t 和 X_c 为纤维方向的拉伸和压缩强度; Y_t 和 Y_c 为横向拉伸和压缩强度; S 为剪切强度)。

采用内聚力模型来模拟蒙皮与筋条界面,本文采用双线性内聚力,如图 3 所示^[12]。内聚层采用六面体 COH3D8 单元,厚度为 0.1 mm,通过 Tie 功能将上下表面分别与筋条、蒙皮连接。内聚层的参数如下: $E_{33}=1000$ GPa, $G_{13}=G_{23}=1000$ GPa, $t_n^0=49$ MPa, $t_s^0=44.4$ MPa, $t_t^0=56.5$ MPa, $G_{IC}=0.317$ N/mm, $G_{IIC}=G_{IIIC}=0.555$ N/mm, BK 准则系数 $\eta=2$ (其中, E_{33} 为法向模量; G_{13} 和 G_{23} 为剪切模量; t_n^0 、 t_s^0 、 t_t^0 是 3 个方向的强度; G_{IC} 、 G_{IIC} 、 G_{IIIC} 为能量释放率)。

采用粘接元模拟缝线,缝线性能参考 Kevlar 材料性能,粘接元参数定义如下: $t_n^0=676$ MPa, $t_s^0=405$ MPa, $t_t^0=405$ MPa, 损伤扩展采用基于位移的线性退化规律模拟,其破坏位移为 0.9 mm。

有限元分析轴压强度时,对加筋板边界 A 所有节点约束 3 个转动和一个 Z 方向平动的自由度; 对称边界 D 处 $U_2=UR_1=UR_3=0$; 边界 B 为自由边; 边界 C 约束 3

个转动自由度,并施加均匀压缩位移载荷,最后通过支反力推算得到相应位移时的外载荷。图 4 (a) 为无损局部缝合加筋板模型的网格划分。

1.3 含损伤缝合加筋板模型

含损伤加筋板模型与无损加筋板模型试验基本一致,唯一的区别就是在中心位置用圆孔来等效冲击损伤^[13]。后续试验件冲击后出现穿透损伤,经无损检测损伤后出现近似为直径 25 mm 的圆孔。因此,在原四筋条壁板的几何中心建立一个直径为 25 mm 的圆形孔来模拟冲击后的损伤情况。为节约计算时间,将圆形孔

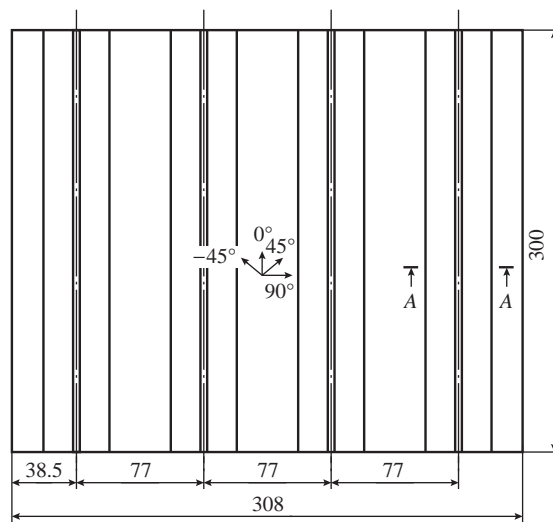


图 1 缝合复合材料 T 型加强板平面尺寸 (mm)

Fig.1 Plane dimension of T-shaped reinforced structure (mm)

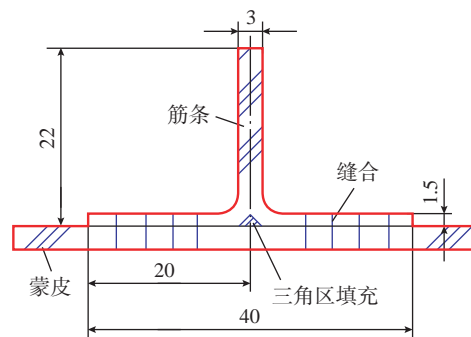


图 2 T 型筋条截面尺寸 (mm)

Fig.2 Section size of T-shaped reinforced structure (mm)

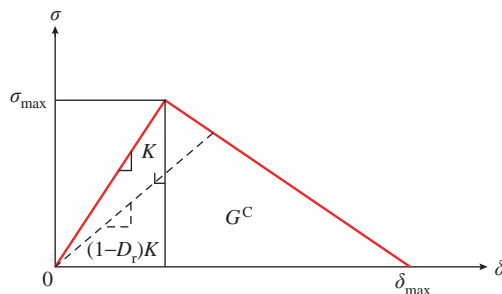


图 3 内聚力双线性本构模型^[12]

Fig.3 Bilinear constitutive model of cohesion^[12]

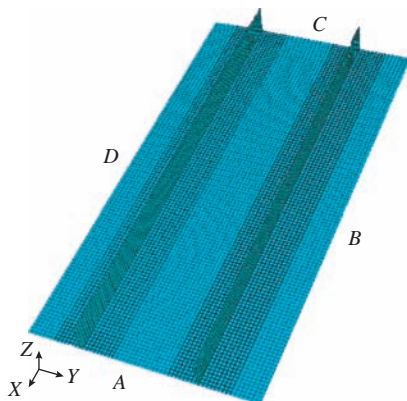
周围网格进行细化。图4(b)为含冲击损伤壁板模型网格划分。

2 有限元结果

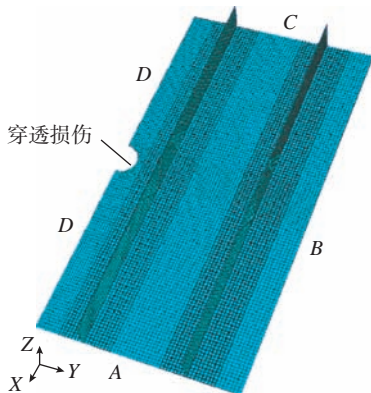
2.1 无损缝合加筋壁板分析结果

在C端施加100 kN的压缩载荷,对模型进行初始屈曲模态分析。结果如图5所示,得到一阶屈曲特征值为2.290,初始屈曲载荷为458.0 kN。

将所得到的第一阶模态的横向位移值作为初始扰动加入到T型壁板轴压承载分析中,重新进行求解,扰动系数取0.01^[14]。对模型施加轴向压缩载荷后,得到加筋板整体位移-载荷曲线如图6所示。当位移为1.827 mm时,达到最大压缩载荷262.1 kN;当加载位移继续增加,加筋板的承载能力快速降低,表示加筋板已破坏并失去承载能力,即无损局部缝合壁板的破坏载荷为262.1 kN,那么原四筋条壁板的破坏载荷为524.2 kN。由特征值屈曲计算分析可知,当位移加载到1.530 mm时,轴压壁板出现第一阶屈曲模态,而壁板出现破坏时的位移为1.827 mm,表明壁板先出现整体屈曲后再丧失承载能力,即破坏模式为整体屈曲破坏。



(a) 无损加筋板



(b) 含冲击损伤加筋板

图4 局部缝合加筋板网格划分

Fig.4 FEM mesh for stitched stiffened panel

图7为无损缝合加筋板达到最大承载载荷时,内聚力层的刚度折减图。可以看出当加筋板达到最大承载载荷时,内聚力层未出现较大面积损伤,说明在蒙皮与筋条脱胶前,加筋板已被压缩破坏,与后续试验观察结果相符。

2.2 含损伤局部缝合加筋壁板结果分析

与无损局部缝合加筋板相同,在C端施加100 kN的压缩载荷,对含损伤局部缝合模型进行初始屈曲模态分析。结果如图8所示,得到一阶屈曲特征值为2.331,加筋板初始屈曲载荷为466.2 kN。

将所得第一阶模态的横向位移值作为初始扰动加

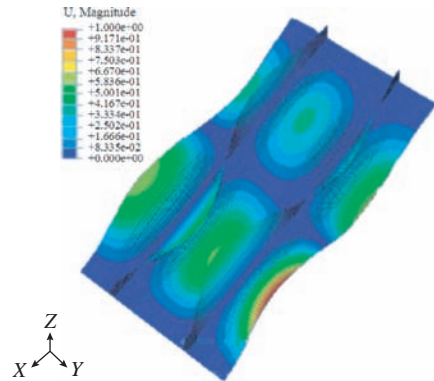


图5 无损局部缝合加筋板一阶屈曲模态

Fig.5 First buckling for stitched stiffened panel without damage

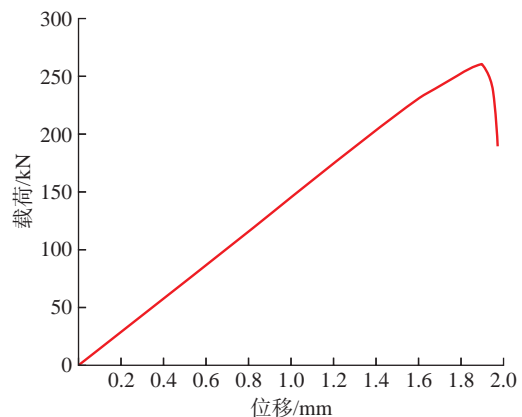
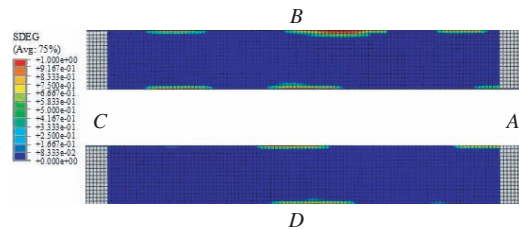


图6 无损局部缝合加筋壁板位移-载荷曲线

Fig.6 Displacement-load curve for the stitched stiffened panel without damage



注:A、B、C、D表示边界。

图7 无损缝合加筋板内聚力层刚度折减图

Fig.7 Stiffness reduction of cohesive layer of stitched stiffened panel without damage

入到 T 型壁板轴压承载分析中,重新进行求解,扰动系数取 0.01^[14]。对模型施加轴向压缩载荷后,得到的加筋板整体位移-载荷曲线如图 9 所示。由含冲击损伤局部缝合加筋板位移-载荷曲线可知,当位移加载到 1.260 mm 时,结构达到最大承载载荷 174.7 kN,在此之后加筋壁板的承载能力迅速下降,认为结构破坏载荷为 174.7 kN,则原四筋条壁板的破坏载荷为 349.4 kN。由特征值屈曲计算分析可知,当位移加载到 1.569 mm 时,轴压壁板出现第一阶屈曲模式。可知轴压壁板在开始屈曲前就已经丧失承载能力,结构的破坏形式为静压缩破坏。

图 10 为缝合轴压壁板达到最大承载载荷时,内聚力层的刚度折减图。可以看出当加筋板达到最大承载载荷时,内聚力层未出现较大面积损伤,说明在蒙皮与

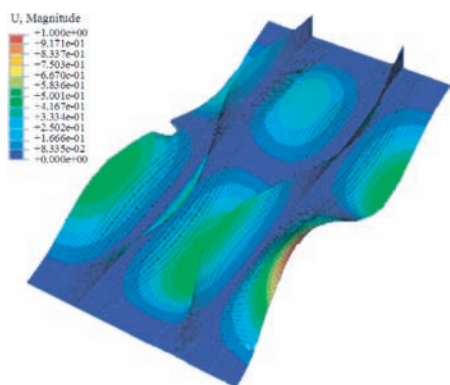


图 8 含冲击损伤局部缝合加筋板的一阶屈曲模式

Fig.8 First buckling for the stitched stiffened panel with damage

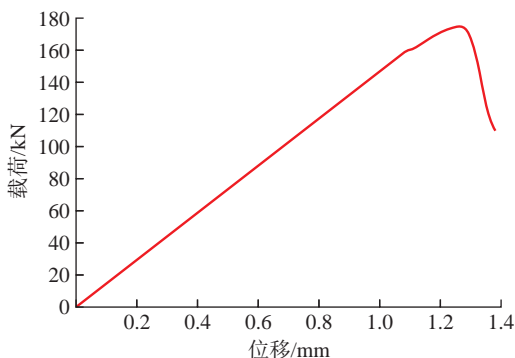
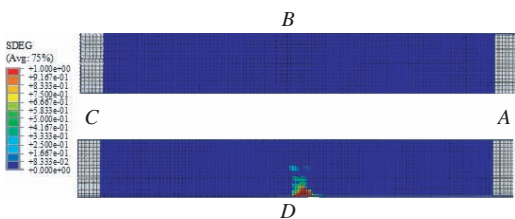


图 9 含冲击损伤局部缝合加筋板位移-载荷曲线

Fig.9 Displacement-load curve for the stitched stiffened panel with damage



注: A、B、C、D 表示边界。

图 10 含冲击损伤局部缝合加筋板内聚力层刚度折减图

Fig.10 Stiffness reduction of cohesive layer of stitched stiffened panel with damage

筋条脱胶前,壁板已经压缩破坏,与试验结果相符。

3 试验分析

3.1 压缩试验介绍

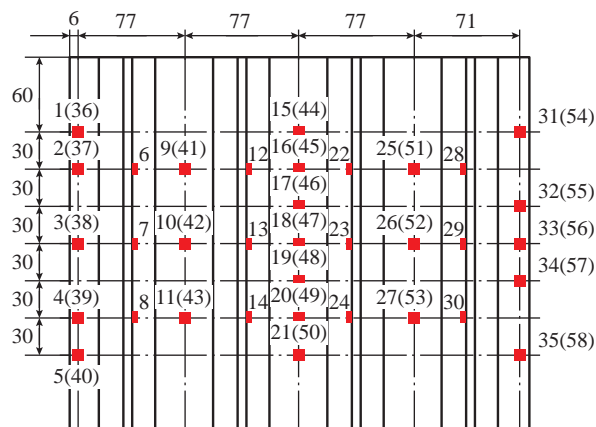
试验件分两组,每组 5 件。第 1 组为无损伤复合材料加筋板试验件,将试验件放在型号为 YY200A 的压缩试验机上进行轴向压缩试验。第 2 组为含损伤复合材料加筋板试验件,首先按照落锤冲击试验标准 ASTM-D7136 冲击试验件中心,冲头直径为 25.4 mm,冲击能量为 55 J,并采用防二次冲击装置进行保护;冲击后,目视检测试件表面的损伤程度(包括凹坑深度、纤维劈裂长度等),然后用超声 C 扫描仪检测试件的内部损伤;最后进行轴向压缩试验。以每组试验的平均值作为最终测试结果。

分别在两组试验件的蒙皮和筋条相关位置布置应变片。无损伤试验件的应变片如图 11 所示,有损伤试验件相对无损伤试验件缺少 18(47)号应变片。将试验件夹持在压缩试验设备上,调整试验压心,使试验机的中心线与试验件的形心轴对齐,以保证试验件受到纯轴向压缩载荷。从顶部施加压缩位移,直至试验件压缩破坏。

3.2 压缩试验结果

无损伤试验件与含损失试验件的轴压试验破坏载荷结果见表 1 所示。

将无损伤缝合复合材料加筋板的试验数据值进行平均,得到的载荷-应变曲线如图 12 所示,压缩载荷小



注: ■代表应变片。

图 11 试验件几何尺寸及应变片(mm)

Fig.11 Composite stiffened panel size and strain gauge (mm)

表 1 压缩试验破坏载荷

Table 1 Failure load of compression test kN

有无损伤	件号 1	件号 2	件号 3	件号 4	件号 5	平均
无损伤	524	533	547	518	534	531
含损伤	381	382	378	384	381	381

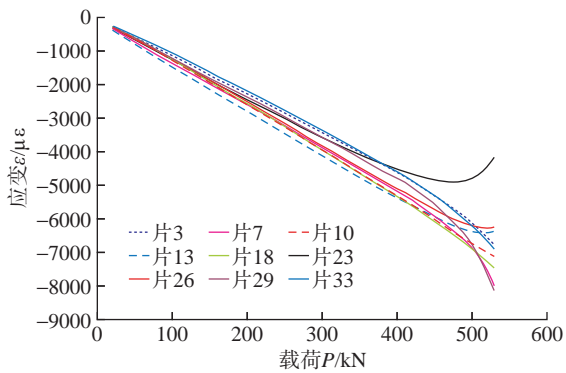


图 12 无损伤加筋板的载荷-应变曲线

Fig.12 Load-strain curve for the stiffened panel without damage

于 440 kN 时,应变随着载荷的增加而线性增加;当载荷超过 440 kN 后,部分应变片的载荷-应变曲线呈现非线性特征,表明加筋板在 440 kN 后出现局部屈曲现象;随着载荷的继续增加,局部屈曲越严重,最终导致加筋板出现整体屈曲而破坏。最终破坏载荷为 531 kN,破坏模式表现为整体屈曲破坏。

有限元分析得到初始屈曲载荷 458 kN,相对于试验结果 440 kN 的误差为 4.09%;有限元分析得到破坏载荷 524.2 kN,相对于试验结果 531 kN 的误差为 1.28%,有限元分析与试验结果误差较小。

对含损伤缝合复合材料加筋板的试验数据值进行平均,得到的试验载荷-应变曲线如图 13 所示,载荷-应变曲线一直保持线性特征,即试验件没有出现整体屈曲破坏,试验件的最终破坏模式表现为静压缩破坏(图 14),破坏模式与有限元分析结果一致,其最终破坏载荷为 381 kN,相对于无损伤缝合复合材料加筋板的压缩承载性能降低约 28%。

有限元分析得到破坏载荷 349.4 kN,相对于试验结果 381 kN 的误差为 8.3%,有限元分析与试验结果误差较小。

4 结论

(1)有限元仿真得到的无损伤加筋板初始屈曲载荷与试验测试值误差小于 5%,表明有限元法对局部缝合加筋板初始屈曲分析的有效性,可通过有限元预测加筋壁板的屈曲载荷;有限元分析与试验结果显示的初始屈曲及最终破坏形式一致。

(2)通过内聚力模型模拟界面层、粘接元模拟缝线的有限元方法,计算得到的加筋壁板的最终压缩承载能力结果与试验值误差小于 8.5%,表明有限元法对无损局部缝合及有损局部缝合加筋板承载能力分析的有效性。

(3)冲击损伤对复合材料加筋板的压缩承载能力影响较大,有限元计算和试验结果表明,含损伤(冲击能

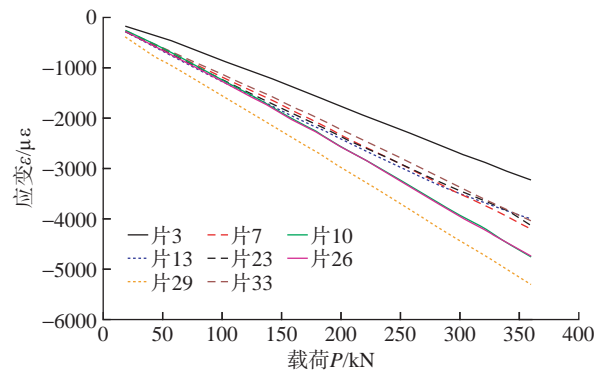


图 13 含冲击损伤加筋板的载荷-应变曲线

Fig.13 Load-strain curve for the stiffened panel with damage

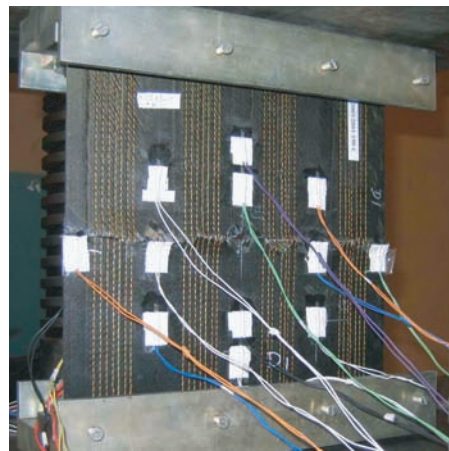


图 14 含冲击损伤缝合加筋板破坏形式

Fig.14 Compression fracture for the stiffened panel with damage

量 55 J)缝合加筋板的压缩性能相对无损伤缝合加筋板的承载性能降低约 28%。

(4)对于局部缝合加筋壁达到轴压破坏载荷时,其蒙皮与筋条尚未发生剥离的情况,缝合对结构的压缩承载能力影响较小。

参考文献

[1] 高佳佳, 楚珑晨, 马天阳, 等. 纤维增强树脂基复合材料连接结构强度与失效分析[J]. 航空制造技术, 2020, 63(11): 94-101.
GAO Jiajia, CHU Longsheng, MA Tianyang, et al. Research on strength and failure analysis of fiber reinforced resin matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2020, 63(11): 94-101.
[2] 汪厚冰, 李新祥, 魏景超, 等. 复合材料曲面帽形加筋壁板在内压-轴压联合载荷下的屈曲及承载性能[J]. 航空制造技术, 2020, 63(18): 55-64, 81.
WANG Houbing, LI Xinxiang, WEI Jingchao, et al. Buckling and post-buckling of curved hat-stiffened composite panels under combined internal pressure and axial compression[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2020, 63(18): 55-64, 81.

(下转第 131 页)

引文格式: 刘聪乐, 任军学, 张雅莉, 等. 基于三维粗糙度的多向 CFRP 铣削加工刀具切入角度的优化方法研究[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 123-131.

LIU Congle, REN Junxue, ZHANG Yali, et al. Research on optimization method of tool cut-in angle of milling multidirectional CFRP based on three-dimensional roughness[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 123-131.

基于三维粗糙度的多向 CFRP 铣削加工刀具 切入角度的优化方法研究*

刘聪乐, 任军学, 张雅莉, 史恺宁

(西北工业大学航空发动机高性能制造工业和信息化部重点实验室, 西安 710072)

[摘要] 碳纤维增强复合材料(Carbon fiber reinforced plastic, CFRP)因其优良的力学性能,被广泛应用于航空航天领域。CFRP 的应用在保证飞机刚度强度的前提下,有效地提高了飞行性能,减轻了飞机重量,从而达到了节能减排的目的,提高了航空工业的经济效益。CFRP 属于典型的难加工材料,为了保证结构件在多个方向具有一定的承载能力,航空发动机工业中一般采用 CFRP 多向铺层,这就使得材料的各向异性及不均匀性更为复杂。本文对 CFRP 单向层合板和两种 CFRP 多向层合板的铣削加工断裂机制进行了分析,发现 CFRP 铣削加工时,不同的纤维方向角对断裂机制有较大的影响从而导致了不同的表面质量。其中,弯曲断裂会导致表面质量急剧下降,应尽量避免,并且不同角度下的弯曲断裂的表面质量也具有一定差异。基于此,提出了多向 CFRP 铣削加工时的刀具切入角度优化方法,并通过试验验证了该方法的合理性,该方法可以有效提高某型号发动机的第一级复合材料风扇叶片的加工质量。

关键词: 多向 CFRP; 铣削加工; 刀具切入角度优化; 三维粗糙度; 各向异性

Research on Optimization Method of Tool Cut-in Angle of Milling Multidirectional CFRP Based on Three-Dimensional Roughness

LIU Congle, REN Junxue, ZHANG Yali, SHI Kaining

(Key Laboratory of High Performance Manufacturing for Aero Engine, Ministry of Industry and Information Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

[ABSTRACT] CFRP (carbon fiber reinforced plastic) is widely used in aerospace field because of its excellent mechanical properties. Under the premise of ensuring the stiffness and strength of the aircraft, the application of CFRP can effectively improve the flight performance and reduce the weight of the aircraft, so as to achieve the purpose of energy saving and emission reduction, and improve the economic benefits of the aviation industry. CFRP is a typical difficult-to-machining material, and in order to ensure that the structure has load-bearing capacity in different directions, CFRP multidirectional lamination is generally used in the aero-engine industry, which makes the anisotropy and inhomogeneity of the material more complex. In this paper, the milling fracture mechanism of CFRP unidirectional laminates and two kinds of CFRP multidirectional laminates is analyzed, and it is found that different fiber direction angles have great influence on the fracture mechanism during CFRP milling, resulting in different surface quality. Among them, bending fracture will lead to a sharp decline in surface quality, which should be avoided as far as possible, and the surface quality of bending fracture at different angles is also different. Based on this, an optimization method of tool cut-in angle in multidirectional CFRP milling is proposed, and the rationality of this method is verified by experiments. This method can effectively improve the machining quality of the first-stage composite fan blade of a certain engine.

Keywords: Multidirectional CFRP; Milling; Tool cut-in angle optimization; 3D roughness; Anisotropy

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.123

* 基金项目: 国家科技重大专项(J2019-VII-0001-0141); 国家自然科学基金(51905442)。

随着航空制造业的快速发展,其零部件在形状结构、质量精度、体积重量等方面提出了更高的要求。为满足新形势下的特殊发展需求,复合材料零件已在现代战机、大型客机、大型直升机等航空领域广泛应用,复合材料风扇叶片就是其中非常具有代表性的零件。该零件重量轻,机加工材料去除率低,其品质特征直接关系着航空发动机的服役性能及飞行安全,属关键构件。

目前,复合材料风扇叶片大多使用树脂基的碳纤维增强复合材料(Carbon fiber reinforced plastic, CFRP)。相比金属材料,CFRP具有更优秀的力学性能。随着航空工业对材料性能的要求不断提高,CFRP结构件已经逐步由次承力结构件转变为主承力结构件。可以预见,在未来航空航天的发展过程中,CFRP的应用会更加广泛^[1-3]。但在复合材料零件制作过程中,受成形工艺的制约,无法预留出用于装配的孔、槽等特征,需要对结构件进行二次加工^[4]。CFRP具有各向异性和非均匀性,其硬度高、导热性差、纤维与树脂性能差别较大,属于典型的难加工材料^[5]。

由于CFRP具有各向异性,在铣削过程中随刀具切入角度的变化,材料的断裂形式会发生变化,较为常见的断裂形式有剪切断裂、弯曲断裂、层间分离,不同的断裂形式获得的表面质量差别会非常大。为保证结构件在多个方向都具有一定的承载能力,航空工业中一般采用CFRP多向铺层,这就使得材料的各向异性以及不均匀性更为复杂。因此,如何优化铣削CFRP的刀具切入角度,成为了某型号发动机第一级风扇叶片在铣削过程中急需解决的问题。

目前,针对各向异性对铣削加工性能的影响规律已有一些研究。Henerichs^[6]和Voss^[7]等针对各向异性对表面质量的影响规律进行了研究,并进行了工艺参数优化,一致认为剪切断裂可以获得较好的表面质量。Wang等^[8]通过侧铣不同方向的CFRP单向层合板,研究各向异性对加工缺陷的影响,研究表明,纤维方向角在小于90°时易产生毛刺损伤,在大于90°易发生纤维拔出情况,而毛刺可以通过后序工艺消除,但纤维拔出无法修补。Chen^[9]、Li^[10]和秦旭达^[11]等研究了各向异性对铣削加工切削力的影响规律。其中,Chen^[9]将切削力模型分为3个部分:0°~90°;90°~180°;0°,最终建立了考虑材料各向异性的切削力模型。除铣削外,还有部分学者研究了各向异性对其他工艺加工性能的影响规律。陈文成等^[12]使用Abaqus软件仿真的方式研究了各向异性对钻孔孔壁质量和温度的影响规律。娄帅伟^[13]和马付建等^[14]分别研究了各向异性对磨削加工性能和超声磨削加工性能的影响规律。

综上所述,部分学者针对CFRP各向异性对加工

性能的影响进行了研究。但是,现有的研究主要以单向CFRP作为研究对象,针对多向CFRP的研究极少。因此,随着多向层合板在工程中的应用越来越广泛,需要针对多向CFRP在铣削加工中的切入角度优化方法进行研究,以提高多向铺层复合材料风扇叶片的表面质量。

1 试验与方法

1.1 各向异性参数化

为了简便地表征CFRP各向异性,对纤维方向进行参数化。针对单层纤维,定义了纤维方向角 θ 和纤维切削角 ψ 。当刀具右旋且机床主轴正转时,纤维方向角 θ 定义为刀具进给方向沿顺时针方向旋转至纤维方向的角度;纤维切削角 ψ 定义为刀具刃口切线方向沿顺时针方向旋转至纤维方向的角度。显然,在刀具沿直线铣削的过程中,纤维方向角 θ 为固定值而纤维切削角 ψ 为变化值,如图1所示。当刀具切入角度变化时,纤维方向角 θ 和纤维切削角 ψ 都会随之变化。

将CFRP铣削加工分为两种工况,第1种是切入纤维切削角 ψ_{st} 等于纤维方向角 θ ,即逆铣;第2种是切出纤维切削角 ψ_{ex} 等于纤维方向角 θ ,即顺铣。当铣削方式、刀具半径 R 、径向切深 a_e 、纤维方向角 θ 已知时,纤维切削角 ψ 的变化范围可用以下公式计算。

当 $\psi_{st}=\theta$ 时, ψ_{ex} 可由式(1)计算。

$$\psi_{ex} = \begin{cases} \pi + \theta - \arccos \frac{R - a_e}{R}, \theta < \arccos \frac{R - a_e}{R} \\ \theta - \arccos \frac{R - a_e}{R}, \theta > \arccos \frac{R - a_e}{R} \end{cases} \quad a_e \neq R$$

$$\psi_{ex} = \begin{cases} \theta - \frac{\pi}{2}, \theta > \frac{\pi}{2} \\ \theta + \frac{\pi}{2}, \theta < \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad a_e = R$$

(1)

当 $\psi_{ex}=\theta$ 时, ψ_{st} 可由式(2)计算。

$$\psi_{st} = \begin{cases} \theta + \arccos \frac{R - a_e}{R}, \theta < \pi - \arccos \frac{R - a_e}{R} \\ \theta + \arccos \frac{R - a_e}{R} - \pi, \theta > \pi - \arccos \frac{R - a_e}{R} \end{cases} \quad a_e \neq R$$

$$\psi_{st} = \begin{cases} \theta - \frac{\pi}{2}, \theta > \frac{\pi}{2} \\ \theta + \frac{\pi}{2}, \theta < \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad a_e = R$$

(2)

以单层CFRP纤维方向的参数化方法为基础,对铺层CFRP的纤维方向进行参数化。CFRP单向层合板的纤维方向角和纤维切削角与单层纤维的定义一致,可视为每层方向一致的多向层合板。在航空工业中,CFRP

多向层合板的纤维方向不会随机分布,会以一定规律重复铺层,因此只需参数化一组纤维方向。

假设顶层纤维方向为基准角度 α ,然后将顶层纤维沿顺时针旋转至与第2层重合,旋转角度记为 β_1 ,则定义第2层的纤维方向为 $\alpha+\beta_1$ 。依次类推,则第 i 层的纤维方向为 $\alpha+\beta_{i-1}$,如图2所示(其中虚线为与顶层纤维共面的任意直线)。假设某 CFRP 多向层合板的一组纤维方向为 $[\alpha \ \alpha+\beta_1 \ \cdots \ \alpha+\beta_{i-1}]$,定义第 i 层纤维的纤维方向角为 θ_i ,则当 θ_1 确定后, θ_i 的计算方法为

$$\theta_i = \begin{cases} \theta_1 + \beta_{i-1}, \theta_1 + \beta_{i-1} < \pi \\ \theta_1 + \beta_{i-1} - \pi, \theta_1 + \beta_{i-1} > \pi \end{cases} \quad i \neq 1 \quad (3)$$

由此可得,多向层合板的纤维方向角矩阵 $[\theta_1 \ \theta_2 \ \cdots \ \theta_i]$,将矩阵中的每个元素代入式(1)或(2),即可得到多向层合板每层纤维的纤维切削角范围,得到多向层合板的纤维切削角矩阵,如式(4)所示。由于实际应用中的多向 CFRP 的铺层方式具有周期性,因此计算一个铺层周期的纤维方向角矩阵和纤维切削角矩阵即可。

$$\begin{bmatrix} \psi_{1st} & \psi_{2st} & \cdots & \psi_{ist} \\ \psi_{1ex} & \psi_{2ex} & \cdots & \psi_{iex} \end{bmatrix} \quad (4)$$

1.2 加工表面质量的评价指标

在表面质量评价时,常用表面粗糙度作为评价指标。铣削金属材料时,加工表面纹理具有“一致性”,表面形貌较为统一。而 CFRP 具有各向异性,刀具从不同纤维方向切入时切削机理会截然不同,其表面形貌一致性低,并且会产生随机的微小缺陷。因此,使用二维表面粗糙度对表面质量进行评价会丢失部分表面信息造成较大的误差,必须使用三维表面粗糙度。

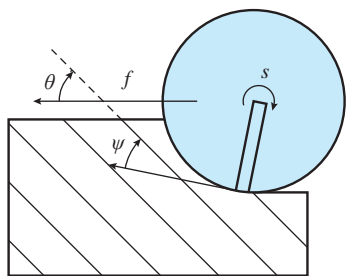


图1 纤维方向角 θ 与瞬时纤维切削角 ψ

Fig.1 Fiber directional angle θ and instantaneous fiber cutting angle ψ

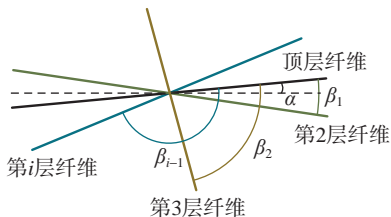


图2 CFRP 多向层合板纤维方向示意图

Fig.2 Schematic diagram of fiber direction of CFRP multidirectional laminate

S_a 表征了测量区域内波峰和波谷所包含的体积平均值。假设保持体积不变,重新分配波峰波谷的高度不会引起 S_a 的变化,但被加工表面的性能此时已发生巨大的变化。 S_q 是表面偏差的加权平均值,在表征测量表面的波峰波谷总面积的同时,还可以表征表面波峰波谷的高度分布偏差。 S_q 比 S_a 包含的信息更多,更适用于 CFRP 加工质量评价,这也得到了一些学者的肯定^[15-16]。而波峰波谷最大高度差 S_t 、最大峰高 S_p 、最大谷深 S_v 可以作为表征表面的极限尺寸的辅助指标。

除此之外,同时使用 S_{sk} 、 S_{ku} 、 S_{al} 、 S_{tr} 综合评价 CFRP 的表面质量。 S_{sk} 是表面的偏差与基准面对称性的表征值, $S_{sk} < 0$ 时表面分布偏向于低于基准面,具有较好的液体滞留能力和承载能力;反之, $S_{sk} > 0$ 时表面分布偏向于高于基准面的一侧。 S_{ku} 一般与 S_{sk} 同时使用,用于表征尖峰或沟壑的陡峭程度。 S_{al} 与 S_{tr} 是表征纹理特征以及频率特征的空间参数。 S_{al} 值越低,说明加工表面以高频短波为主,表示加工表面的尖峰或沟壑呈窄长状,单一尖峰或沟壑面积小,结合 S_{tr} 可表征表面纹理的一致性。使用 3D 表面粗糙度时,应在表面上取多个区域采样并取其平均值,但 S_t 、 S_p 、 S_v 这 3 个参数应取多个采样区间的最大值。

1.3 试验设备与材料

试验均在 VMC-850 三坐标立式数控铣床上完成,并测量了铣削力,加工表面测量了 3D 表面粗糙度。测力系统由 Kistler-9255B 测力台、Kistler-5017A 电荷放大器、DEWE3010 数据采集器与处理系统以及计算机终端组成;表面粗糙度测量系统使用 Marsurf XT20 表面粗糙度仪;表面微观形貌观察使用莱卡 S6D 显微镜。

在测量表面粗糙度时,在被加工表面上均取 3 个区域进行采样。采样间距为平行于刀具进给方向 $0.05 \mu\text{m}$,垂直于刀具进给方向 $20 \mu\text{m}$,采样面积 $1.8 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm}$,每个区域采样点数量为 327600 个,使用高斯滤波法进行滤波。

本文所有试验材料均采用 T800 纤维与 AC531 环氧树脂经铺层形式成型的 CFRP 层合板,层数为 24 层,板厚约 4 mm。采用了单向层合板和两种多向层合板,多向层合板的铺层方式为分别为 $[0^\circ/90^\circ/45^\circ/135^\circ]$ (简称为四向层合板)和 $[0^\circ/45^\circ/0^\circ/135^\circ]$ (某型号发动机第一级复合材料风扇叶片的铺层方向)。

1.4 试验方案

1.4.1 单向 CFRP 铣削试验

根据 CFRP 的材料性能,纤维的拉伸强度远高于剪切强度,剪切强度大于层与层之间的结合强度。因此,纤维在切削过程中发生拉伸断裂的概率极低。材料的去除主要依靠层之间的分离以及纤维的剪切断裂。下文对几种典型切入角度下材料的断裂形式进行理论分析。

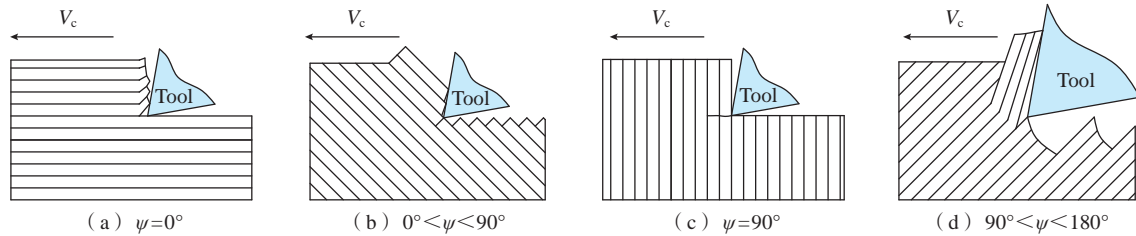


图3 几种典型角度下 CFRP 的断裂形式示意图

Fig.3 Schematic diagram of CFRP fracture mechanism under several typical angles

当 $\psi=0^\circ$ ，材料的断裂形式为层间分离，如图 3 (a) 所示；当 $0^\circ < \psi < 90^\circ$ ，材料的断裂形式为纤维的剪切断裂，然后结合层间分离将材料去除，直至 $\psi=90^\circ$ 时成为完全的剪切断裂，如图 3 (b) 和 (c) 所示；当 $90^\circ < \psi < 180^\circ$ ，刀具与材料首先接触的部位将不是刀刃，而是前刀面，材料被弯曲直至折断，如图 3 (d) 所示。

为研究单层纤维在不同切入角度下的表面质量变化规律，设计了单向层合板在不同切入角度下的铣削试验。主轴转速 2000 r/min、进给速度 200 mm/min、径向切深 1.7 mm，轴向切深为板厚，约 4 mm。选取纤维方向角 θ 分别为 0° 、 45° 、 90° 、 135° ，以 $\psi_{st}=\theta$ 和 $\psi_{ex}=\theta$ 两种铣削方式进行加工。

1.4.2 多向 CFRP 铣削试验

使用铺层方向为 $[0^\circ/90^\circ/45^\circ/135^\circ]$ 四向铺层 CFRP 多向层合板进行试验，同样使用半径 6 mm、螺旋角 40° 的金刚石涂层两齿立铣刀，主轴转速为 2000 r/min，进给速度为 200 mm/min，径向切深为 1.7 mm，轴向切深为板厚。选取首层纤维方向角 θ_1 分别为 0° 、 45° 、 90° 、 135° 、 165° ，分别以 $\psi_{st}=\theta$ 和 $\psi_{ex}=\theta$ 两种铣削方式进行加工，具体参数见表 1。

然后，使用铺层方向为 $[0^\circ/45^\circ/0^\circ/135^\circ]$ 的 CFRP 多向层合板进行试验，以首层纤维方向角 θ_1 为 0° 、 45° 、 90° 、 135° 、 120° 、 150° 的 6 个切入角度，以同样的刀具和参数分别以 $\psi_{st}=\theta$ 和 $\psi_{ex}=\theta$ 两种铣削方式进行加工，具体参数见表 2。

2 结果与分析

2.1 不同切入角度下的单向 CFRP 铣削加工表面质量规律

由 1.1 节可知，本文将 CFRP 铣削加工分为两种，切入纤维切削角 ψ_{st} 等于纤维方向角 θ 或者切出纤维切削角 ψ_{ex} 等于纤维方向角 θ 。因此，将 $\psi_{st}=\theta$ 的铣削形式所得加工表面称为切入边， $\psi_{ex}=\theta$ 的铣削形式所得加工表面称为切出边。

由表 3 的三维粗糙度数据可知，当纤维方向角一致时，切入边和切出边的表面质量基本持平，仅有非常微小的区别，其表面形貌也基本一致，图 4 所示分别为 $\theta=$

表 1 $[0^\circ/90^\circ/45^\circ/135^\circ]$ 的 CFRP 多向层合板铣削试验参数
Table 1 Milling experimental parameters of CFRP multidirectional laminates $[0^\circ/90^\circ/45^\circ/135^\circ]$

编号	纤维方向角矩阵	纤维切削角矩阵
4-1	$[0^\circ \ 90^\circ \ 45^\circ \ 135^\circ]$	$\begin{bmatrix} 180^\circ & 90^\circ & 45^\circ & 135^\circ \\ 135^\circ & 45^\circ & 0^\circ & 90^\circ \end{bmatrix}$
4-2		$\begin{bmatrix} 45^\circ & 135^\circ & 90^\circ & 180^\circ \\ 0^\circ & 90^\circ & 45^\circ & 135^\circ \end{bmatrix}$
4-3	$[45^\circ \ 135^\circ \ 90^\circ \ 0^\circ]$	$\begin{bmatrix} 45^\circ & 135^\circ & 90^\circ & 180^\circ \\ 0^\circ & 90^\circ & 45^\circ & 135^\circ \end{bmatrix}$
4-4		$\begin{bmatrix} 90^\circ & 180^\circ & 135^\circ & 45^\circ \\ 45^\circ & 135^\circ & 90^\circ & 0^\circ \end{bmatrix}$
4-5	$[90^\circ \ 0^\circ \ 135^\circ \ 45^\circ]$	$\begin{bmatrix} 90^\circ & 180^\circ & 135^\circ & 45^\circ \\ 45^\circ & 135^\circ & 90^\circ & 0^\circ \end{bmatrix}$
4-6		$\begin{bmatrix} 135^\circ & 45^\circ & 180^\circ & 90^\circ \\ 90^\circ & 0^\circ & 135^\circ & 45^\circ \end{bmatrix}$
4-7	$[165^\circ \ 75^\circ \ 30^\circ \ 120^\circ]$	$\begin{bmatrix} 135^\circ & 45^\circ & 180^\circ & 90^\circ \\ 90^\circ & 0^\circ & 135^\circ & 45^\circ \end{bmatrix}$
4-8		$\begin{bmatrix} 180^\circ & 90^\circ & 45^\circ & 135^\circ \\ 135^\circ & 45^\circ & 0^\circ & 90^\circ \end{bmatrix}$
4-9	$[165^\circ \ 75^\circ \ 30^\circ \ 120^\circ]$	$\begin{bmatrix} 165^\circ & 75^\circ & 30^\circ & 120^\circ \\ 120^\circ & 30^\circ & 165^\circ & 75^\circ \end{bmatrix}$
4-10		$\begin{bmatrix} 30^\circ & 120^\circ & 75^\circ & 165^\circ \\ 165^\circ & 75^\circ & 30^\circ & 120^\circ \end{bmatrix}$

90° 时切入边与切出边的表面形貌。表面质量稍好的并不一定是固定的切入边或者切出边，这与金属加工有所不同，通常在金属加工中，认为“顺铣”相比“逆铣”具有更好的表面质量，CFRP 铣削加工不具有该特征。

同时，发现无论在切入边或切出边，当 $\theta=135^\circ$ 时，表面质量明显差于其余纤维方向角。分析认为主要是由于此时的断裂形式为弯曲断裂。采集各表面的表面形貌，如图 5 所示。当 $\theta=0^\circ$ 时，表面形貌为长纤维铺成，断裂形式为层间分离；而 $\theta=45^\circ$ 和 $\theta=90^\circ$ 时，表面形貌主要为整齐的纤维切口，断裂形式为剪切断裂；当 $\theta=135^\circ$ 时，表面形貌具有不规则的纤维抽出情况，表面有明显的凹坑，断裂形式为弯曲断裂。综上，当刀具沿不同切入角度切入材料时，各向异性会导致不同

的断裂形式,而不同的断裂形式会对表面质量、切削力、加工性能等因素产生较大的影响。其中弯曲断裂会导致严重的亚表面损伤,其表面质量差于剪切断裂。

以此为基础,以同样的切削参数,以 15° 为间隔,在 $\psi_{ex}=\theta$ 的工况下进行了铣削试验并测量了三维表面粗糙

表2 [0°/45°/0°/135°]的CFRP多向层合板铣削试验参数
Table 2 Milling experimental parameters of CFRP multidirectional laminates [0°/45°/0°/135°]

编号	纤维方向角矩阵	纤维切削角矩阵
5-1	[0° 45° 0° 135°]	[180° 45° 180° 135°]
5-2		[135° 0° 135° 90°]
5-3	[45° 90° 45° 0°]	[45° 90° 45° 180°]
5-4		[0° 45° 0° 135°]
5-5	[90° 135° 90° 45°]	[45° 90° 45° 180°]
5-6		[0° 45° 0° 135°]
5-7	[135° 0° 135° 90°]	[90° 135° 90° 45°]
5-8		[45° 90° 45° 180°]
5-9	[120° 165° 120° 75°]	[135° 180° 135° 90°]
5-10		[90° 135° 90° 45°]
5-11	[150° 15° 150° 105°]	[180° 45° 180° 135°]
5-12		[135° 0° 135° 90°]
		[120° 165° 120° 75°]
		[75° 120° 75° 30°]
		[165° 30° 165° 120°]
		[120° 165° 120° 75°]
		[150° 15° 150° 105°]
		[105° 150° 105° 60°]
		[15° 60° 15° 150°]
		[150° 15° 150° 105°]

表3 单向CFRP铣削试验三维粗糙度

Table 3 Three-dimensional roughness of unidirectional CFRP milling experiment

方向	$S_q/\mu\text{m}$	S_{sk}	S_{ku}	$S_{al}/\mu\text{m}$	S_{tr}	$S_p/\mu\text{m}$	$S_v/\mu\text{m}$	$S_t/\mu\text{m}$
0°—入	0.860	-0.215	4.614	72.380	0.030210	5.898	6.119	11.833
0°—出	0.960	-0.148	4.229	72.760	0.030400	6.360	5.205	11.179
45°—入	0.587	-0.126	4.706	60.637	0.025337	5.517	4.284	9.800
45°—出	0.677	-0.172	6.532	85.580	0.035760	5.333	5.410	10.743
90°—入	0.740	-0.331	4.329	30.333	0.012673	4.431	5.381	9.649
90°—出	0.697	-0.425	5.597	48.000	0.020057	5.330	7.741	13.072
135°—入	1.783	-0.328	4.849	47.667	0.019913	13.668	10.535	24.203
135°—出	1.597	-0.167	14.498	47.000	0.019637	48.468	35.798	84.266

度。发现 $90^\circ<\theta<180^\circ$ 时,其表面质量要差于 $0^\circ<\theta<90^\circ$ 的表面质量,尤其是当 $\theta=135^\circ$ 和 $\theta=150^\circ$ 时,表面质量非常差,远差于 $90^\circ<\theta<180^\circ$ 的加工表面。

综上所述,当切入角度改变时,CFRP的断裂形式会发生改变,这会导致表面质量有非常大的差别。因此,在CFRP铣削加工时,应针对切入角度进行优化以提高表面质量。

2.2 多向CFRP铣削加工刀具切入角度优化原则

刀具切入角度的变化对多向CFRP铣削加工存在以下影响。

(1) 刀具切入角度的变化会使CFRP多向层合板纤维方向角矩阵 $[\theta_1 \ \theta_2 \ \dots \ \theta_n]$ 产生变化,这会导致断裂形式的改变并最终影响加工质量,不同断裂形式的加工质量差距较大。

(2) 当被加工表面的纤维方向角一致时,不同的铣削方式(顺铣或逆铣)对加工质量有小幅度的影响,但差距不大。

综上,切入角度的改变会引起多向CFRP各层纤维断裂形式的转变,以及纤维切削角范围的改变,最终对加工质量产生影响,对加工质量影响最大的是纤维断裂形式的改变。

结合前文的结论,针对CFRP铣削加工的刀具切入角度优化应遵从以下原则。

(1) 应使被加工表面的纤维方向角矩阵的每个元素在 $[0^\circ, 90^\circ]$ 之间,避免被加工表面的纤维断裂形式为弯曲断裂。相比层间分离和剪切断裂,弯曲断裂的表面质量会急剧下滑。

(2) 若无法使纤维方向角矩阵中的所有元素都在 $[0^\circ, 90^\circ]$ 之内,此时,弯曲断裂无法避免,纤维方向角 θ_i 应尽量选择 $90^\circ\sim 120^\circ$ 及 $165^\circ\sim 180^\circ$ 这两个区间,尽量不要选择 $135^\circ\sim 150^\circ$ 区间。

(3) 当断裂形式为层间分离和剪切断裂时,其表面

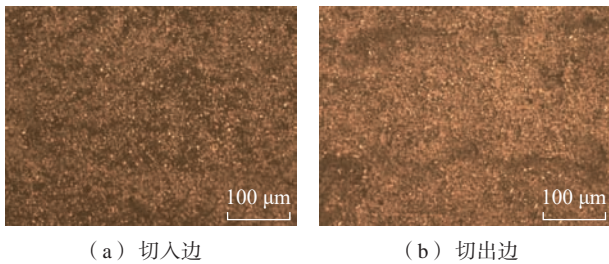


图 4 $\theta=90^\circ$ 时切入边与切出边的表面形貌

Fig.4 Surface topography of cut-in and cut-out edges when $\theta=90^\circ$

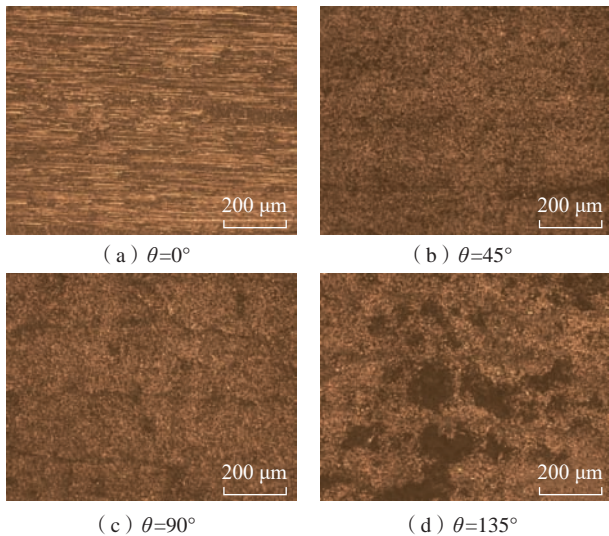


图 5 不同纤维方向角下的表面形貌

Fig.5 Surface topography under different fiber orientation angles

质量差距并不大,应尽量将纤维方向角矩阵中的元素置于 $[0^\circ, 45^\circ]$ 之间,可以避免较大的纤维回弹现象。

总之,在 CFRP 多向层合板铣削加工中,应尽量避免加工表面存在弯曲断裂;若无法避免,则应尽量避开加工表面质量较差的纤维方向角。

2.3 优化原则验证方法

2.3.1 $[0^\circ/90^\circ/45^\circ/135^\circ]$ 铺层的 CFRP 多向层合板试验验证

由表 1 所示,该组试验包含了切入角度和纤维方向角矩阵一致而纤维切削角矩阵不一致的试验,在该组加工参数下被加工表面的各层纤维的断裂形式完全一致,而纤维切削角变化区间不一致,即试验中编号为 $4-(2k-1)$ 和 $4-(2k)$ 的两组试验 ($0 < k < 3$)。也包含纤维切削角矩阵一致而切入角度和纤维方向角矩阵不一致的试验,在该组加工参数下被加工表面的各层纤维切削角变化区间完全一致,而断裂形式不一致,即试验中编号为 $4-(2k)$ 和 $4-(2k+1)$ 的两组试验 ($0 < k < 3$)。还包含一组对比试验,首先是在该刀具切入角度下一个铺层周期内仅有一层的断裂形式为弯曲断裂,但该纤维方向角的加工表面质量较差,需尽量避免;然后是在该刀

具切入角度下一个铺层周期内有两层为弯曲断裂,根据前文的分析在该纤维方向角下表面质量稍好,是在没有更好刀具切入角度方案时可以选择的纤维方向角,即试验 4-9 与 4-10 和 4-1 至 4-8 进行对比。通过这些对比试验,可以判断本文提出的刀具切入角度优化原则是否合理。

对 2.2 节试验中的被加工表面进行了三维粗糙度的测量,并计算了切入角度相同的两种铣削方法的三维粗糙度指标平均值 η_i ,测量结果见表 4。

分析表 4 中的数据可以发现,在本次试验所选的切入角度中,所有被加工表面具有差别不大的 S_{sk} 、 S_{al} 、 S_{tr} 。说明在本次试验中,被加工表面的承载能力和纹理一致性是比较相近的,切入角度的变化基本不影响这几项指标。

而当纤维方向角矩阵一致时(即切入角度一致),纤维切削角矩阵会对加工表面的轮廓质量有一定影响。在这 5 组纤维方向角矩阵相同的试验中,被加工表面作为切入边时比被加工表面作为切出边时表面质量稍好,切出边的 S_q 会比切入边高出 20%~55%。同时,作为切出边的被加工表面的 S_p 、 S_v 、 S_t 相比切入边的被加工表面均出现了一定的增长,这进一步说明当被加工表面纤维断裂形式完全一致时,不同的纤维切削角范围会对被加工表面的轮廓质量有一定的影响。而当纤维切削角一致而纤维方向角不一致时,被加工表面的轮廓质量会出现比较严重的波动。除 4-4 和 4-5 这两组试验外,其余两组试验均出现了较大的波动,该两组试验中 S_q 较大值比较小值高出了 70%~94%,而 4-4 和 4-5 的 CFRP 多项层合板的波动仅为 17%。这说明纤维切削角矩阵对加工表面的影响较小,且无规律性,对加工质量起决定性作用的是试验中的变量——纤维方向角矩阵,该因素的改变使加工表面质量出现了较大的波动。

η_5 对应的表面质量与 η_1 至 η_4 相比没有优劣之分,略优于 η_1 和 η_3 ,略差于 η_2 和 η_4 ,基本处于同一水平线。 $\eta_1 \sim \eta_4$ 虽然只有 25% 的纤维层处于弯曲断裂之中,但其加工质量却有较大可能性低于有 50% 的纤维层处于弯曲断裂的 η_5 。这说明在 CFRP 铣削加工时当被加工表面的纤维切削角为 135° 时,其加工表面质量会出现较为严重的下滑,在 CFRP 多向层合板铣削加工时,被加工表面若存在弯曲断裂时应避开该角度。

2.3.2 $[0^\circ/45^\circ/0^\circ/135^\circ]$ 铺层的 CFRP 多向层合板试验验证

由表 2 可知,该试验包括了多种加工参数的对比试验,可以有效分析纤维方向角矩阵、刀具切入角度、纤维切削角矩阵等因素对 CFRP 多向层合板铣削加工质量的影响。而根据刀具切入角度优化原则,该铺层方案层合板的最佳刀具切入角度为 $\theta_1=45^\circ$ 时,此时的纤维方向角矩阵为 $[45^\circ \ 90^\circ \ 45^\circ \ 0^\circ]$,进行 CFRP 多向层合

板铣削加工时纤维断裂形式中不含弯曲断裂。

根据试验参数进行试验,并计算了同一切入角度下切入边与切出边三维粗糙度的平均值 η_i ,三维粗糙度数据见表5。

如表5所示, η_2 对应根据2.2节原则所确定的最佳切入角度。分析数据后发现,其最大谷深 S_v 值相比其余切入角度有较为明显的下降,说明被加工表面的亚表面损伤程度显著降低。

同时,通过相同切入角度下不同铣削方式的表面三维粗糙度参数可以发现,纤维切削角矩阵不同会对表面质量造成一定的影响,其 S_q 值变化幅度大约在2%~67%。而通过相同纤维切削角矩阵不同纤维方向角矩阵(切入角度)的表面三维粗糙度数据可以发现,其 S_q 值变化幅度大约在41%~93%,这说明被加工表面的表面质量受纤维切削角矩阵的影响较小,纤维方向角矩阵对被加工表面的影响程度更高。

除 η_2 对应组外,其余切入角度下被加工表面的纤维断裂均含有弯曲断裂。其中, η_1 和 η_3 对应的纤维方向角矩阵分别为 $[0^\circ \ 45^\circ \ 0^\circ \ 135^\circ]$ 和 $[90^\circ \ 135^\circ \ 90^\circ \ 45^\circ]$,这两个角度具有一样的弯曲断裂形式,而这两个切入角度的表面质量也非常接近。同时,当纤维方向角 $\theta_i=0^\circ$ 时纤维断裂形式为层间分离;当 $\theta_i=90^\circ$ 时纤维断裂形式为剪切断裂,这两个切入角度表面质量接近也能说明层间分离和剪切断裂的表面质量差别并不大。

而 η_4 、 η_5 和 η_6 分别对应具有一半或一半以上的纤维层为弯曲断裂形式,这3个切入角度的表面质量也相对较差,其纤维方向角矩阵分别为 $[135^\circ \ 0^\circ \ 135^\circ \ 90^\circ]$ 、 $[120^\circ \ 165^\circ \ 120^\circ \ 75^\circ]$ 和 $[150^\circ \ 15^\circ \ 150^\circ \ 105^\circ]$ 。其中, η_5 和 η_6 都对应75%的纤维层的断裂形式为弯曲断裂,且 η_6 对应50%的纤维层处于需尽量避免的弯曲断裂角度,但其表面质量略好于 η_5 对应组。分析认为由于本次试验所用的刀具前角为 10° ,因此当纤维方向角 $\theta_i=105^\circ$ 时,其弯曲断裂情况并不严重,因此可以认为 η_6 和 η_4 对应组一样有50%的纤维层处于弯曲断裂之中。进一步分析发现, η_5 对应组相比于 η_6 多出了25%的弯曲断裂的纤维层,但其三维粗糙度参数基本一致, S_q 值相比 η_6 仅增多14%。这也佐证了在CFRP多向层合板中尽量不选择纤维切削角范围在 $135^\circ\sim 150^\circ$ 的合理性,同时也说明了弯曲断裂所导致的亚表面损伤对CFRP铣削加工表面质量会造成较为严重的影响。

综上所述,认为本文提出的CFRP单向层合板纤维断裂机制以及CFRP多向层合板铣削加工刀具切入角度优化原则是合理的。

3 结论

通过一系列的试验和分析,得出了以下结论。

(1)在CFRP铣削加工时,刀具切入角度变化时材料的各向异性会导致断裂形式随之变化,不同的断裂形

表4 $[0^\circ/90^\circ/45^\circ/135^\circ]$ 的CFRP多向层合板铣削试验的三维粗糙度

Table 4 Three-dimensional roughness of $[0^\circ/90^\circ/45^\circ/135^\circ]$ CFRP multidirectional laminates milling experiment

编号	$S_q/\mu\text{m}$	S_{sk}	S_{ku}	$S_{al}/\mu\text{m}$	S_{tr}	$S_p/\mu\text{m}$	$S_v/\mu\text{m}$	$S_l/\mu\text{m}$
4-1	3.377	-1.109	6.574	71.840	0.022130	21.145	23.986	42.525
4-2	4.817	-0.904	9.857	78.517	0.024187	29.287	36.389	65.612
η_1	4.097	-1.007	8.216	75.178	0.023158	29.287	36.389	65.612
4-3	2.483	-1.135	6.830	69.797	0.021500	13.393	21.019	31.076
4-4	2.977	-1.388	10.853	74.283	0.022880	21.011	29.660	50.671
η_2	2.730	-1.261	8.841	72.040	0.022190	21.011	29.660	50.671
4-5	2.543	-1.149	7.627	71.400	0.021993	15.522	21.043	36.564
4-6	3.933	-1.394	10.538	89.440	0.027550	26.178	36.258	62.436
η_3	3.238	-1.272	9.082	80.420	0.024772	26.178	36.258	62.436
4-7	2.327	-1.161	7.847	69.120	0.021190	13.105	19.213	31.969
4-8	3.277	-1.312	8.912	92.520	0.028497	16.710	31.129	46.475
η_4	2.802	-1.237	8.380	80.820	0.024843	16.710	31.129	46.475
4-9	2.533	-0.999	6.366	72.317	0.022477	13.803	15.847	29.650
4-10	3.563	-1.329	7.053	87.907	0.027077	17.685	23.918	39.472
η_5	3.048	-1.164	6.709	80.112	0.024777	17.685	23.918	39.472

表 5 [0°/45°/0°/135°] 的 CFRP 多向层合板铣削试验的三维粗糙度
Table 5 Three-dimensional roughness of [0°/45°/0°/135°] CFRP multidirectional laminates milling experiment

编号	$S_q/\mu\text{m}$	S_{sk}	S_{ku}	$S_{al}/\mu\text{m}$	S_{tr}	$S_p/\mu\text{m}$	$S_v/\mu\text{m}$	$S_t/\mu\text{m}$
5-1	1.490	-1.776	14.225	73.320	0.022583	8.918	18.375	27.293
5-2	2.497	-2.131	13.206	70.463	0.021707	12.060	27.008	39.068
η_1	1.993	-1.954	13.716	71.892	0.022145	12.060	27.008	39.068
5-3	1.767	-1.000	7.126	79.153	0.024380	13.467	16.151	29.618
5-4	1.223	-0.539	4.296	65.880	0.020290	7.081	9.664	16.749
η_2	1.495	-0.769	5.711	72.517	0.022335	13.467	16.151	29.618
5-5	2.370	-1.143	8.198	71.517	0.022030	14.586	21.674	36.260
5-6	1.497	-1.307	9.579	66.407	0.020457	6.422	16.549	22.972
η_3	1.933	-1.225	8.889	68.962	0.021243	14.586	21.674	36.260
5-7	2.290	-1.333	9.293	67.637	0.020833	15.730	21.637	37.366
5-8	1.930	-1.316	8.286	73.107	0.022520	10.127	18.724	26.263
η_4	2.110	-1.324	8.790	70.372	0.021677	15.730	21.637	37.366
5-9	2.930	-0.981	5.875	70.433	0.021693	15.369	19.126	33.165
5-10	3.000	-1.118	6.063	70.440	0.021697	13.657	21.104	33.217
η_5	2.965	-1.050	5.969	70.437	0.021695	15.369	21.104	33.217
5-11	2.437	-1.014	5.983	68.013	0.020950	11.466	16.274	27.739
5-12	2.763	-1.097	6.366	70.033	0.021567	13.949	20.395	32.866
η_6	2.600	-1.056	6.175	69.023	0.021258	13.949	20.395	32.866

式表面质量差距较大。剪切断裂和层间分离的表面质量较好,弯曲断裂的表面质量较差。

(2) $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 时,其表面质量要差于 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 时,尤其是当 $\theta = 135^\circ$ 和 $\theta = 150^\circ$ 时,表面质量非常差,远差于其余 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 的加工表面,在加工时要极力避免。

(3) 在优化多向 CFRP 铣削加工的刀具切入角度时,应避免断裂形式含有弯曲断裂,若无法避免,则应选择影响较小的角度。同时,应尽量将纤维方向角矩阵中的元素置于区间 $[0^\circ, 45^\circ]$ 之间,可以避免较大的纤维回弹现象。

(4) 本文提出的刀具切入角度优化原则较为简单,优化目标仅考虑表面三维粗糙度,未考虑切削力以及刀具磨损等诸多可能会影响加工质量的因素。后续将针对多向 CFRP 铣削加工进行理论分析,建立考虑不同铺层方案、表面质量、刀具磨损等元素的多目标优化模型。

参考文献

[1] 阎龙,史耀耀,段继豪.先进树脂基复合材料制造技术综述[J].航空制造技术,2011,54(3):55-58.
YAN Long, SHI Yaoyao, DUAN Jihao. Review of manufacturing technology for advanced resin-matrix composites[J]. Aeronautical

Manufacturing Technology, 2011, 54(3): 55-58.

[2] 杜善义.先进复合材料与航空航天[J].复合材料学报,2007,24(1):1-12.

DU Shanyi. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12.

[3] 陈祥宝,张宝艳,邢丽英.先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J].中国材料进展,2009,28(6):2-12.

CHEN Xiangbao, ZHANG Baoyan, XING Liying. Application and development of advanced polymer matrix composites[J]. Materials China, 2009, 28(6): 2-12.

[4] 苏飞.碳纤维增强复合材料切削加工技术及其应用研究[D].南京:南京理工大学,2015.

SU Fei. The cutting process technology and its application of carbon fiber-reinforced plastic[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.

[5] 李朋欣.碳纤维复合材料铣削加工质量与刀具磨损研究[D].大连:大连理工大学,2017.

LI Pengxin. Study on machining quality and tool wear of milling carbon fiber reinforced plastics[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.

[6] HENERICHS M, VOSS R, KUSTER F, et al. Machining of carbon fiber reinforced plastics: Influence of tool geometry and fiber orientation on the machining forces[J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2015, 9: 136-145.

[7] VOSS R, SEEHOLZER L, KUSTER F, et al. Influence of fibre orientation, tool geometry and process parameters on surface quality in milling of CFRP[J]. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2017, 18: 75–91.

[8] WANG F J, YIN J W, MA J W, et al. Effects of cutting edge radius and fiber cutting angle on the cutting-induced surface damage in machining of unidirectional CFRP composite laminates[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 91(9–12): 3107–3120.

[9] CHEN L X, ZHANG K F, CHENG H, et al. A cutting force predicting model in orthogonal machining of unidirectional CFRP for entire range of fiber orientation[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 89(1–4): 833–846.

[10] LI H, QIN X D, HUANG T, et al. Machining quality and cutting force signal analysis in UD-CFRP milling under different fiber orientation[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 98(9–12): 2377–2387.

[11] 秦旭达, 朱圣富, 李士鹏, 等. 不同纤维方向角时碳纤维增强树脂基复合材料切削力建模[J]. *宇航材料工艺*, 2020, 50(6): 31–40.

QIN Xuda, ZHU Shengfu, LI Shipeng, et al. Modeling of cutting force for carbon fiber reinforced plastic with different fiber orientation angle[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2020, 50(6): 31–40.

[12] 陈文成, 王宏晓, 段玉岗, 等. 纤维方向对 CFRP 钻削温度场分布和孔壁质量的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2019, 49(6): 61–68.

CHEN Wencheng, WANG Hongxiao, DUAN Yugang, et al. Effect of fiber orientation on distribution of drilling temperature field and hole-wall quality of CFRP[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2019, 49(6): 61–68.

[13] 娄帅伟. 基于碳纤维复合材料各向异性的磨削特性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.

LOU Shuaiwei. Study on grinding characteristics based on anisotropy of carbon fiber composites[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.

[14] 马付建, 亓博超, 刘宇, 等. 纤维角度对 CFRP 材料超声磨削性能的影响分析[J]. *大连交通大学学报*, 2020, 41(3): 22–27.

MA Fujian, QI Bochao, LIU Yu, et al. Influence analysis of fiber angle on ultrasonic grinding performance for CFRP[J]. *Journal of Dalian Jiaotong University*, 2020, 41(3): 22–27.

[15] 周鹏. 碳纤维复合材料工件切削表面粗糙度测量与评定方法研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.

ZHOU Peng. Study on measurement and evaluation method of carbon fibre reinforced composites cutting surface roughness[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.

[16] 范文涛, 陈燕, 陈逸佳, 等. CFRP 铣削加工三维形貌研究[J]. *航空制造技术*, 2021, 64(9): 62–67.

FAN Wentao, CHEN Yan, CHEN Yijia, et al. Research on 3D surface topography in milling of CFRP[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2021, 64(9): 62–67.

(上接第 122 页)

[3] 毛春见, 许希武. 含冲击损伤缝合层板剩余压缩强度[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(3): 247–252.

MAO Chunjian, XU Xiwu. Residual compression strength of stitched composite panels with impact damage[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(3): 247–252.

[4] RIJN J V. Design guidelines for the prevention of skin-stiffener debonding in composite aircraft panels: LR-2000-355[R]. Amsterdam: NLR, 2000.

[5] 陈静, 王海雷. 复合材料缝合技术的研究及应用进展[J]. *新材料产业*, 2018(6): 38–41.

CHEN Jing, WANG Hailei. Research progress of stitching technology of composite materials[J]. *Advanced Materials Industry*, 2018(6): 38–41.

[6] SUH S S, HAN N L, YANG J M, et al. Compression behavior of stitched stiffened panel with a clearly visible stiffener impact damage[J]. *Composite Structures*, 2003, 62(2): 213–221.

[7] AYMERICH F, DORE F, PRIOLO P. Prediction of impact-induced delamination in cross-ply composite laminates using cohesive interface elements[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(12): 2383–2390.

[8] 程小全, 酆正能, 赵龙. 缝合复合材料的应用与力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(3): 145–149.

CHENG Xiaoquan, LI Zhengneng, ZHAO Long. Application and mechanical properties of stitched composite structures[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(3): 145–149.

[9] 文立伟, 余坤, 封桥桥, 等. 缝合增强复合材料层合板层间断裂韧性研究[J]. *材料导报*, 2020, 34(22): 22162–22166, 22177.

WEN Liwei, YU Kun, FENG Qiaoqiao, et al. Study on interlaminar fracture toughness of stitched composite laminates[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(22): 22162–22166, 22177.

[10] 文立伟, 余坤, 宦华松. 缝合复合材料 T 型接头拉伸载荷下的有限元数值模拟[J]. *航空学报*, 2021, 42(2): 224231.

WEN Liwei, YU Kun, HUAN Huasong. Finite element numerical simulation of stitched composite T-joint under tensile load[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2021, 42(2): 224231.

[11] HASHIN Z. Failure criteria for unidirectional fiber composites[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1980, 47(2): 329–334.

[12] TURON A, DÁVILA C G, CAMANHO P P, et al. An engineering solution for mesh size effects in the simulation of delamination using cohesive zone models[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2007, 74(10): 1665–1682.

[13] TUO H L, LU Z X, MA X P, et al. Damage and failure mechanism of thin composite laminates under low-velocity impact and compression-after-impact loading conditions[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 163: 642–654.

[14] 孔斌, 陈普会, 陈炎. 复合材料整体加筋板轴压后屈曲失效评估方法[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(3): 765–771.

KONG Bin, CHEN Puhui, CHEN Yan. Post-buckling failure evaluation method of integrated composite stiffened panels under uniaxial compression[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(3): 765–771.

通讯作者: 任军学, 教授, 博士, 研究方向为复杂结构精密制造。

张雅莉, 硕士, 研究方向为精密熔模铸造技术。

(责编 晓月)

通讯作者: 何周理, 高级工程师, 硕士, 研究方向为民用飞机复合材料结构设计。

(责编 晓月)



成都国际工业博览会

Chengdu International Industry Fair

工业引领 赋能产业新发展

2024年4月24-26日

中国西部国际博览城

www.cdiif.com



同期展会



工业自动化



数控机床与
金属加工



工业机器人



新一代信息技术



新材料



节能与工业配套



汉诺威米兰展览(上海)有限公司
电话: 021-5045 6700
CDIIF@hmf-china.com



上海工业商务展览有限公司
电话: 021-2206 8388
CDIIF@shanghaiexpogroup.com



四川天府国际会展有限公司
电话: 028-8025 6232
stex@cdtf.gov.cn



四川鹏璨文化传媒有限公司
电话: 028-67646118
邮箱: CDIIF@pengcan.com

公司名称 位置 索引号

SANDVIK	封二	24-1064
OPEN MIND	封三	24-1071
郑州市钻石精密制造有限公司	封底	24-1067
魏因加特纳机械制造有限公司	1	24-1032
埃马克（中国）机械有限公司	3	24-1022
瀚柏格夹具系统技术（上海）有限公司	5	24-1033
约翰内斯·海德汉博士（中国）有限公司	7	24-1038
北京迪蒙数控技术有限责任公司	9	24-1011
北京东兴润滑剂有限公司	11	24-1004
北京博鲁斯潘精密机床有限公司	13	24-1044
成都国际工业博览会	132	24-1082
第十三届中国数控机床展览会	134	24-1085

创造价值 贡献航空

2024年“复合材料界面改性”
专题征稿

选题背景

先进高性能复合材料作为轻质高强结构在飞机、火箭、导弹等装备中应用越来越广泛。界面是决定复合材料性能的关键因素，是复合材料研究领域的焦点问题，为提高复合材料整体性能，有必要采取措施改善增强体与基体接触面性能。本刊将推出“复合材料界面改性”专题，热忱欢迎从事相关研究的专家学者提供优秀论文。

征稿范围

- 空天领域复合材料界面的改性及优化；
- 复合材料界面的控制与设计；
- 复合材料界面增强增韧；
- 复合材料界面表征及分析；
- 复合材料界面仿生技术；
- 复合材料界面自组装及其应用；
- 界面改性与复合材料；
- 复合材料的全流程界面优化控制；
- 极端环境下复合材料界面的损伤与防护等。

投稿要求

- 综述/研究论文均可，体现出创新性，论点明确、论证充分、结构可靠。
- 保证投稿论文的原创性，无抄袭、剽窃和侵权等行为，不一稿多投。
- 投稿本专题，请提前与学术编辑联系，稿件投递到收稿邮箱（yifei625@outlook.com）。

截稿日期

本征稿于2024年5月15日截止。

联系方式

责任编辑：崔逸飞

联系电话：15901138813

第十三届中国数控机床展览会

CHINA CNC MACHINE TOOL FAIR 2024

CCMT 2024



时间: 2024年4月8-12日

地点: 上海浦东 上海新国际博览中心

Date: April 8-12, 2024

Venue: Shanghai New International Expo
Centre (Pudong, Shanghai)

主办: 中国机床工具工业协会

承办: 中国机床工具工业协会

上海市国际展览(集团)有限公司



CMTBA微信订阅号

Sponsor: China Machine Tool & Tool Builders' Association (CMTBA)
Organizers: China Machine Tool & Tool Builders' Association (CMTBA)
Shanghai International Exhibition (Group) Co., Ltd. (SIEG)

广告索引号24-1085

hyperMILL®

AEROSPACE Solutions

CAM 软件，你决定了么？

了解 hyperMILL® 并切换到完整的
CAM 解决方案来满足您对于
2,5D、3D、5轴、铣削车削、HSC和
HPC的需求。



微信

 **OPEN MIND**
THE CAM FORCE

We push machining to the limit

www.openmind-tech.com

服务热线：185 0171 3388

电子邮件：Info.China@openmind-tech.com

广告索引号24-1071



ZHENG ZUAN



国产刀具标杆
降本升级首选

CCMT2024

郑钻展位 / BOOTH

E6-B116

展会地点 / ADDRESS

上海新国际博览中心

精心制造 创新驱动

Well-made
Innovation-driven



2024
04.08
—
04.12
DATE

郑州市钻石精密制造有限公司
ZHENGZHOU DIAMOND PRECISION MANUFACTURING CO.,LTD.

地址: 郑州经济技术开发区第七大街198号
电话/Tel: 0371-60300953 传真/Fax: 0371-60300963
Http://www.zhengzuanchina.com
E-mail:sales@zhengzuanchina.com 邮编/P.C.: 450016
广告索引号24-1067



郑钻公众号



郑钻视频号