

金属之光

5

中国科学院金属研究所
2018年 第5期 (总第205期)

INSTITUTE OF METAL RESEARCH. CHINESE ACADEMY OF SCIENCE

2018中国科学院金属研究所

“公众科学日”及“家属日”



纳米金属稳定性研究取得重要进展

金属晶粒细化至纳米尺寸可以大幅度提高其强度和硬度，但是由于引入了大量的晶界，纳米金属材料结构稳定性降低，晶粒长大倾向明显。在一些纳米金属如纯铜中，纳米晶粒甚至在室温条件下即发生长大。这种固有的不稳定性一方面给纳米金属材料的制备带来困难，另一方面也限制了纳米金属的实际应用。

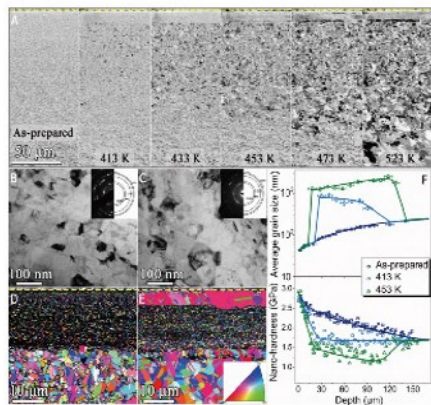


图1 退火引起的梯度纳米结构纯铜的组织变化。(A) 制备态(左)以及不同温度退火30分钟后的样品横截面的SEM照片,虚线处为样品表面。(B)和(C)分别为距表面 $2\mu\text{m}$ 处的样品退火前和433K退火30分钟后的TEM照片及电子衍射图。(D)和(E)为梯度样品433K退火和473K退火30分钟后的最表面组织EBSD图。(F)制备态、413K和453K退火30分钟后样品的平均晶粒尺寸及硬度随深度分布。

其稳定性不降反升。对于纯铜而言,尺寸为70nm的晶粒在413K退火30分钟即发生显著长大,远低于粗晶铜的再结晶温度。而晶粒尺寸低于70nm时,随着晶粒尺寸的进一步减小,纳米晶的稳定性反而有所上升,尺寸为30nm的晶粒,其显著长大温度甚至高达600K以上。研究发现,低于70nm晶粒稳定性升高来自于晶界能的自发降低。塑性变形过程中,70nm以下晶粒的晶界能由原来 $0.52\text{J}/\text{m}^2$ 降低至 $0.23\text{--}0.27\text{J}/\text{m}^2$,这一现象与在该尺寸下全位错不能引出,晶界通过释放不全位错容纳变形有关。不全

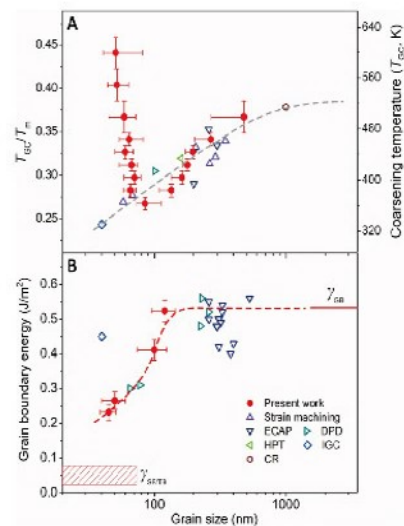
最近,沈阳材料科学国家研究中心、“万人计划”科学家工作室卢柯院士、李秀艳研究员及其指导的中国科学技术大学材料学院研究生周鑫研究发现,对于塑性变形制备的纳米晶,其显著不稳定只在一定的晶粒尺寸范围内发生,之后随着晶粒尺寸

的释放改变了晶界的结构,使之向低能状态转变。

该研究还发现,纳米晶这一反常稳定不只在纯铜这样的中低层错能金属中发生,在高层错能纯镍中也同样存在。尺寸为15nm左右的纯镍晶粒显著长大温度为1173K($\sim 0.68T_m$),远高于粗晶镍的再结晶温度。

超高稳定性纳米晶的发现,不仅对于理解纳米晶的变形机制以及晶界在纳米尺寸下的行为非常重要,同时也展示了发展高温使用的纳米晶的可能性。

图2 晶粒粗化温度以及晶界能随晶粒尺寸变化关系图。ECAP:等通道挤压;DPD:动态塑性变形;HPT:高压扭转;CR:冷轧;IGC:惰性气体冷凝。



该研究得到科技部纳米科技重点专项和国家自然科学基金资助。该成果于2018年5月4日在Science在线发表。

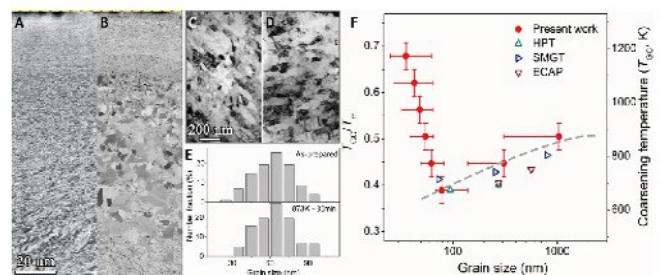


图3 (A)和(B)分别为梯度纳米纯Ni制备态及873K退火30分钟后的SEM照片,虚线处为样品表面。(C)、(D)、(E)分别为距离表面 $25\mu\text{m}$ 处制备态和873K退火30分钟后的TEM照片及两者的晶粒尺寸分布图。(F)晶粒粗化温度随晶粒尺寸变化图。HPT:高压扭转;ECAP:等通道挤压;SMGT:表面机械碾磨。

金属晶界结构的尺寸效应研究取得新进展

晶界是晶体材料中重要的缺陷之一。人们普遍认为在块体晶体材料中小角晶界（取向差小于

差小于 15° 的晶界以位错型(DGB)形式存在，而取向差大于 15° 的晶界以结构单元型(SGB)存在，与块体材料相似。随着纳米线直径减小到10纳米以下，位错型与结构单元型晶界的临界取向差将大于 15° 并且随纳米线直径减小而增大。当纳米线直径为2纳米时，取向差为 28.6° 的大角晶界仍然以位错型的形式存在。定量应变分析发现，位错型晶界的周围存在明显的弹性应变场，而结构单元型晶界周围没有，这使得位错型晶界的宽度明显宽于结构单元型，这个特征可以用来区别这两种晶界。原位像差校正电子显微学研究表明，尺寸效应形成的位错型晶界可以在外加应力作用下以位错墙滑移的方式进行晶界迁

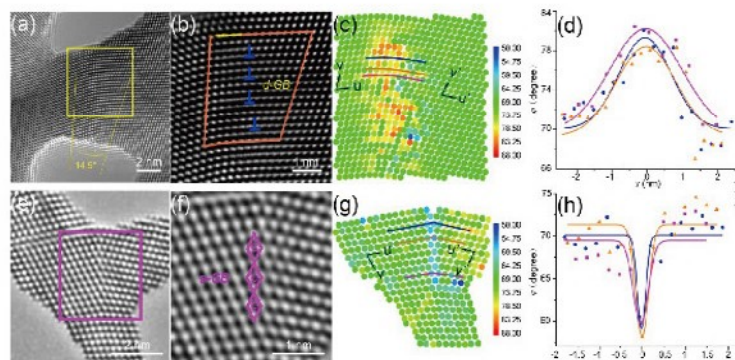


图1 (a-d) 位错型晶界(DGB)和(e-h)结构单元型晶界(SGB)的像差校正电子显微像及定量应变分析。

15°)由位错墙构成，而大角晶界（取向差大于 15° ）则以结构单元而不是位错的形式存在。随着晶体材料的尺寸逐渐减小，大量存在的表面对材料的结构和变形行为产生显著影响。

近日，中国科学院金属研究所固体原子像研究部杜奎研究组与先进炭材料研究部李峰研究员、非平衡金属材料研究部金海军研究员等人合作，利用原位像差校正高分辨透射电镜、旋进电子衍射和定量应变分析，在尺寸小于10纳米的金纳米线中发现晶界结构存在显著的尺寸效应，该尺寸效应能有效地提高纳米线的力学及导电稳定性。这一研究揭示了超纳尺度金属材料中晶界结构的尺寸效应及行为。

研究表明，当纳米线直径大于10纳米时，取向

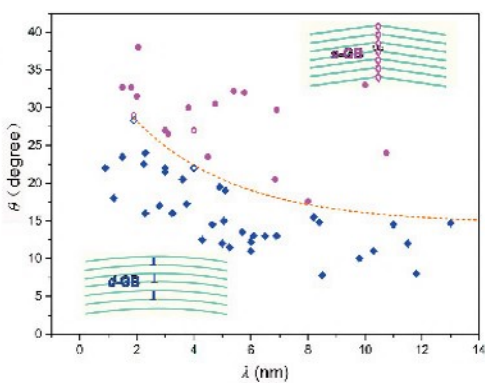


图2 两种类型晶界随纳米线尺寸及晶界取向差变化的统计分布。

移，从而避免了传统大角晶界的晶界滑移，这有效地提高了纳米线的力学稳定性。原位透射电镜形变和电学测量结果表

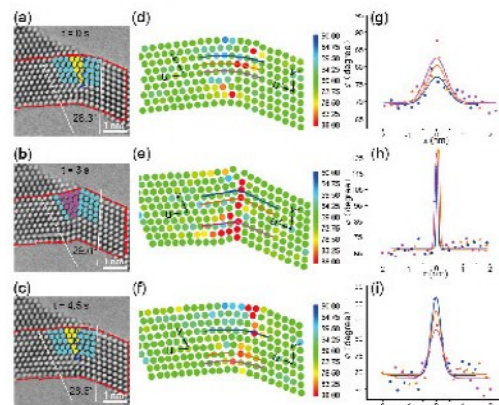


图3 位错型到结构单元型再到位错型晶界结构的动态演化过程及其定量应变分析。

明，纳米线中位错型晶界导致的电阻增加远低于结构单元型晶界，这也提高了纳米线的导电稳定性。这一原子尺度的原位定量电子显微学研究揭示了超纳尺度小尺寸金属材料中晶界结构的尺寸效应，这一效应同时提高了材料的力学及电学稳定性，因而可能为微电子互连以及纳米器件的设计提供新的思路。

该研究得到了国家自然科学基金、中国科学院前沿科学重点研究项目的资助。相关研究成果近日在Physical Review Letters在线发表。

为了战鹰翱翔蓝天

——记“辽宁省五一劳动奖章”获得者周亦青研究员



航空发动机是国防武器装备不可或缺的先进动力推进系统，被誉为“工业皇冠上的明珠”。在中国科学院金属研究所，有这样一位致力于航空发动机材料技术研制的专家——周亦青研究员，由于他在航空发动机用单晶高温合金叶片研制方面的突出贡献，近日被辽宁省总工会授予“辽宁五一劳动奖章”。

航空发动机研制，材料是关键

航空发动机制造技术是一个国家科技工业水平和综合实力的重要标志，其技术进步与涡轮叶片制造技术的发展密不可分。为了提高航空发动机的推力，美国、欧洲与俄罗斯的大推力航空发动机全都采用了单晶高温合金叶片。与这些国家相比，我国在单晶高温合金材料和单晶叶片制造技术方面存在较大差距，导致我国航空发动机的动力、寿命与可靠性亟待提高。

2009年，周亦青从英国伯明翰大学归国，入选中国科学院“百人计划”，来到中国科学院金属研究所开展高温合金研究工作。刚刚回国时，面对国内外航空发动机的巨大差距，周亦青感到痛心的同时，更坚定了他要做点事情的决心。

他带领研究团队系统地开展了单晶高温合金叶片凝固缺陷形成机制的基础科学研究。通过查阅大量国内外文献，在海量的信息中他以敏锐的洞察力和高超的智慧，设计出科学合理的实验方案。通过研究合金熔体中杂质元素在不同冶炼阶段的反应去除机理与过程控制，开发出高温合金的纯净化冶炼技术，将单晶高温合金的O、N、S含量从20ppm以上降低到5ppm以下，接近了国际单晶高温合金的最高冶炼水平（1-2ppm）。通过开展合金主元素在不同温度、真空度条件下的挥发和烧损规律研究，实现了合金中各主元素含量的精确控制，把最容易发生成分波动的C、Y元素含量控制在 $\pm 0.01\text{wt.}\%$ 以内，Cr、Hf、Al等元素成分波动控制在 $\pm 0.1\text{wt.}\%$ 以内，显著提高了单晶高温合金的性能稳定性。结合化学成分对单晶高温合金显微组织、物理性能、力学性能、高温腐

蚀性能、铸造性能影响的研究，确定了单晶高温合金中20多种杂质元素的成分控制范围。在此基础上，研制出了多种先进单晶高温合金，缓解了我国多个型号航空发动机急需的关键材料问题。

多种单晶叶片从无到有

衡量航空发动机先进性的关键指标是发动机的推力和“推重比”，提升这两项指标的主要技术途径是提高发动机燃烧室后的涡轮前进口温度。目前，世界上先进航空发动机的涡轮前进口温度均在 1600°C 以上，远远超过常用工业金属材料的熔化温度。如何避免在涡轮燃烧室后工作的叶片发生烧蚀和熔化，是保障发动机正常工作的必要前提。为了解决叶片在发动机高温燃烧环境中的烧蚀和熔化问题，同时要保证叶片在高温下具有足够的强韧性，当前唯一的办法就是制备具有复杂气冷通道的单晶高温合金叶片。

单晶叶片的制造工艺流程复杂，涉及冶炼、铸造、模具设计、型壳型芯制备、单晶生长、化学脱芯、热处理、无损检测、机加工、焊接、表面涂层等几十个工艺环节。如果这些工艺过程的基础研究不到位，单晶叶片制造过程中就会不可避免地出现杂晶、小角晶界、取向偏离、界面反应、热裂纹、再结晶、显微疏松、夹杂、铸瘤、欠铸等冶金缺陷。由于缺少对单晶叶片冶金缺陷形成机制的深入认识，长期以来无法形成有效的缺陷控制措施。

针对技术难题，周亦青带领团队系统开展了单晶叶片冶金缺陷形成机制与控制技术的研究。周亦青常跟他的团队成员说，“理论必须和实际相结合，只有实际生产中用上了才是有用的材料和技术”。

他坚持深入一线进行模具设计、蜡模组合、铸造实验、样品制备以及观察分析。完成实验室研究工作后，他又带领科研团队到发动机叶片制造厂进行生产性验证。周亦青团队根据单晶叶片冶金缺陷的形成机制，提出了多项工程上行之有

效的缺陷控制措施，形成了一套单晶叶片规模化制造的全流程控制技术，成功研制出多种不同类型的单晶叶片，在现有工业基础条件下实现了单晶叶片制造技术的重大进步，为中航工业发动机公司、航天科工集团公司等新型发动机的研制提供了叶片保障。其中一项标志性成果是采用我国新型的第二代单晶高温合金DD405成功铸造出了中航工业新型航空发动机中的单晶高压涡轮转子叶片和导向叶片。该叶片在发动机试车考核中表现优越，标志着我国在复杂结构单晶叶片制造技术上取得了重要进展。此外，单晶叶片规模化制造的全流程控制技术还推广应用到中国航发的多家叶片制造企业，显著促进了我国单晶高温合金叶片铸造技术的进步。

变废为宝：实现稀有贵金属循环利用

高温合金叶片铸造时需要通过浇道与冒口设置来保证叶片中不出现冶金缺陷。铸造后浇道与冒口内的高温合金不允许在航空发动机零部件制造中重复使用，因此高温合金叶片铸造过程中产生出的废料常高达总用料的70%以上。单晶高温合金材料的基体为镍元素，其中含有铌、钽、钨、钼、钴等稀有贵重元素。铌作为一种重要的战略稀缺元素，在世界范围内储量不足1万吨，而我国的保有储量仅为200余吨，价格约为3万元/千克。这使含铌单晶高温合金材料的价格非常昂贵，例如含3%铌的第二代单晶高温合金价格为200万元/吨，含6%铌的第三代单晶合金价格达到约400万元/吨。如此高昂的材料价格对我国以及美欧俄等国来说都是巨大的经济压力。目前我国已开始大量采用第二代单晶合金制造航空发动机单晶叶片，在生产过程中产生出大量含铌高温合金废料。由于缺少相关分离提取技术，使得合金废料中铌、钽、钨、钼、钴等高价元素只能被当作废弃元素对待，造成了极大的资源浪费和经济损失。

为了缓解这种高昂的材料价格给我国航空发动机单晶叶片制造带来的巨大压力，周亦胄研究员提出了从高温合金废料中回收再利用稀有金属元素的思路，并开始酝酿在金属所组建稀有金属资源再生循环利用实验室。由于国外封锁这方面的研究成果与技术看，我国在从高温合金废料中回收稀有金属方面的积累几乎是零。作为开拓者，采用何种技术路线成为他组建这个新实验室所面临的巨大难题。为了少走错路与弯路，他不

辞辛苦地到全国各地找资源循环利用专家进行讨论，分析各种方法回收处理高温合金废料的可行性。经过反复论证，他确定了采用湿法冶金的技术路线，通过电化学溶解法多步分离提取高温合金废料中的稀有金属元素。随后，他在金属所组建起一支具有电化学腐蚀与化学分离提取研究背景的科研队伍，探索了高温合金废料电化学溶解、沉淀分离、萃取分离、离子交换分离、金属化合物重结晶提纯、金属化合物气体还原等环节中的关键科学与技术问题。经过反复的实验摸索，他与研究团队建立起了从高温合金废料中分离回收稀有金属元素的湿法冶金技术路线，实现了从高温合金废料中分离回收铌、钽、钨、钼、钴等高价元素，同时形成了与之配套的高温合金低成本制造技术，该技术可使含铌单晶高温合金的制造成本显著降低。

周亦胄并不满足于现有的高温合金废料的再生循环利用成绩，他认为，完整的高温合金废料与废料回收再利用技术体系应该包含四个环节：第一个环节是对高温合金废件与废料的快速识别与分类；第二个环节是对于能够修复的器件，修复后继续使用，这个环节产生出的产品是器件；第三个环节是对于不能够修复的器件以及非器件废料，如果可以采用纯净化冶炼技术，则采用纯净化冶炼技术进行回收再利用，这个环节产生出的产品是合金；第四个环节是对于不能采用纯净化冶炼技术回收再利用的废料与废件，则采用湿法冶金技术进行回收再利用，这个环节产生出的产品是高纯单质金属元素。

带着一腔炙热之情，周亦胄在金属所着力建设与打造一条从高温合金成分设计到高温合金冶炼、精密铸造、零件修复、废料回收再利用的完整科研链条。他出色的研究成果，也让他先后入选国家“万人计划”科技创新领军人才、科技部“创新人才推进计划”中青年科技创新领军人才、中国科学院“百人计划”、中国科学院特聘研究员、辽宁省“百千万人才工程”百人层次、辽宁省“十百千高端人才引进工程”、沈阳市“引进杰出人才”等人才计划，获得了中国科学院“百人计划”优秀、辽宁省直机关“五一奖章”、“科学中国人”（2016）年度人物等奖励及荣誉。这些荣誉的获得，不止是对他科研工作的嘉奖，更是他不断实现蓝天梦的见证。

2018中国科学院金属研究所“公众科学日”



5月19日至20日，一年一度的金属所“公众科学日”在明媚的春光中如约而至。

两天的活动，我们共接待社会公众1000余人，除了沈阳市第二中学、东北大学的学生，还有史上最小参观者和白发苍苍的老者。

点燃今年“公众科学日”气氛的是马秀良研究员为学生和社会公众作的题为“奇妙的微观世界”的精彩科普讲座。马秀良研究员从材料微观世界与宏观世界的联系、微观世界的探索方式、不锈钢腐蚀的原理等方面深入浅出地向观众展示了神奇的材料微观世界，使在场的听众开阔了视野、增长了知识。



马老师的报告引发现场观众一个又一个有趣的问题：“不锈钢是不是不应该叫不锈钢了？”、“科学家的一天是什么样的？”，社会公众特别是一些小听众们争相与马秀良

研究员交流互动，现场气氛十分活跃。



在室外展示区，“材料学认知”、“神奇的新材料”、“材料与美丽中国”、“材料是人类文明进步阶梯”等展区不仅介绍了材料科普知识，也以生动活泼的形式向社会公众展示了金属所3D打印、新型净水材料、抗菌不锈钢材料、先进炭材料、磁性材料、陶瓷材料、热电材料、仿生材料、光催化材料、涂层材料、可溶解铝合金等科研成果，展台前人头攒动，热闹非凡。



最具人气的材料学科普知识有奖问答环节吸引了大批参与者，大家争先恐后地抢答问题，现场气氛十分热烈。



今年“公众科学日”期间，金属所

的先进炭材料研究部、环境功能材料研究部、催化材料研究部、失效分析中心、公共技术服务以及分析测试部等实验室同时向社会公众开放。参观者都十分珍惜近距离与国家级实验室亲密接触的机会，他们兴致勃勃地与志愿者们交流互动。



走进我们共同的家

——中科院金属所第五届“家属日”活动

5月19日下午，我所举办了第五届金属所“家属日”活动。“家属日”活动是在“公众科学日”科普平台的基础上，增加了乐高机器人搭建展示和适合低龄儿童的科普小实验等体验内容，展台前挤满了小朋友们，活动结束后他们还久久不愿离去。



2018“公众科学日”&“家属日”离我们远去了，一位参加活动的科普志愿者在他的微信朋友圈中写到：

“这次公众科学日活动给我印象最深的不是哑嗓子讲解材料与美丽中国，而是感叹学生们在高一就对材料科学能有亲身的体验与认识，而不是像大多数材料学子用大学四年35040个小时才明白材料是什么。更令人欣慰的是看到小朋友在我们只能玩泥巴的年纪就对科学有了一定的感性认识，这也许就是设立公众科学日的目的，少年强则中国强！”

金属所科普志愿者们的小伙伴们又重新回到他们的科研工作中，希望由他们播种下的科学种子在未来的某天能早日发芽！



王京阳研究员当选美国陶瓷学会董事会董事，是首位当选美国陶瓷学会董事会董事的中国学者。



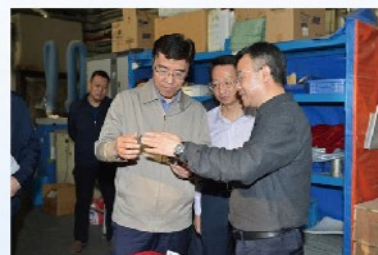
5月15日，中国航发西安航空发动机公司副总经理、总工程师蓝仁浩，副总工程师侯彬，副总冶金师寇录文，铸造厂书记张凌峰等一行6人来所访问交流。



5月12日，所工会与研究生部联合，在五里河公园举办以“全民健身·科学同行”为主题的职工研究生健身走活动。

本次活动共有全所24个分工会、14个研究生班级的1200余人参加。党委副书记、副所长徐岩，副所长张哲峰、孙晓峰和部分科研骨干及职能部门负责人带头参加了健身走活动。

5月14日，沈阳市委常委、秘书长连茂君在市科技局局长赵日刚、市委组织部副部长王义东的陪同下到我所走访看望杨锐研究员。金属所副书记、副所长徐岩出席活动。



5月14日，上海科技大学朱志远书记率上海应物



所王东研究员、上海科技大学王怀东教授、办公室高琳主任等专家领导来所调研。金属所副书记、副所长徐岩，副所长孙晓峰出席了接待活动。

4月27日，中国航发黎阳公司党委书记、董事长牟欣，供应副总师柴燕峰，压气机叶片事业部总



经理赵松等一行3人来所访问交流。金属所所长左良，副书记、副所长徐岩，副所长孙晓峰，高温合金部相关科研人员及专项任务处有关人员接待了牟欣董事长一行。