



02
2025

材料科学与应用技术

Materials Science and Applied Technology

Volume 4 Issue 2 May 2025 ISSN 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)



Nanyang Academy of Sciences Pte. Ltd.
Tel.: +65 65881289
E-mail: contact@nassg.org
Add.: 12 Eu Tong Sen Street #07-169 Singapore 059819

材料科学与应用技术 Materials Science and Applied Technology

Volume 4 Issue 2 May 2025 ISSN 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)



中文刊名：材料科学与应用技术

ISSN: 3060-883X (纸质) 2811-0307 (网络)

出版语言：华文

期刊网址：http://journals.nassg.org/index.php/msat

出版社名称：新加坡南洋科学院

Serial Title: Materials Science and Applied Technology

ISSN: 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)

Language: Chinese

URL: http://journals.nassg.org/index.php/msat

Publisher: Nan Yang Academy of Sciences Pte. Ltd.

《材料科学与应用技术》征稿函

Database Inclusion



Google Scholar



Crossref



China National Knowledge Infrastructure

版权声明/Copyright

南洋科学院出版的电子版和纸质版等文章和其他辅助材料，除另作说明外，作者有权依据Creative Commons国际署名—非商业使用4.0版权对于引用、评价及其他方面的要求，对文章进行公开使用、改编和处理。读者在分享及采用本刊文章时，必须注明原文作者及出处，并标注对本刊文章所进行的修改。关于本刊文章版权的最终解释权归南洋科学院所有。

All articles and any accompanying materials published by NASS Publishing on any media (e.g. online, print etc.), unless otherwise indicated, are licensed by the respective author(s) for public use, adaptation and distribution but subjected to appropriate citation, crediting of the original source and other requirements in accordance with the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0) license. In terms of sharing and using the article(s) of this journal, user(s) must mark the author(s) information and attribution, as well as modification of the article(s). NASS Publishing reserves the final interpretation of the copyright of the article(s) in this journal.

Nanyang Academy of Sciences Pte. Ltd.
12 Eu Tong Sen Street #07-169 Singapore 059819

Email: info@nassg.org

Tel: +65-65881289

Website: http://www.nassg.org



期刊概况：

中文刊名：材料科学与应用技术

ISSN: 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)

出版语言：华文刊

期刊网址：http://journals.nassg.org/index.php/msat

出版社名称：新加坡南洋科学院

出版格式要求：

- 稿件格式：Microsoft Word
- 稿件长度：字符数（计空格）4500以上；图表核算200字符
- 测量单位：国际单位
- 论文出版格式：Adobe PDF
- 参考文献：温哥华体例

出刊及存档：

- 电子版出刊（公司期刊网页上）
- 纸质版出刊
- 出版社进行期刊存档
- 新加坡图书馆存档
- 中国知网（CNKI）、谷歌学术（Google Scholar）等数据库收录
- 文章能够在数据库进行网上检索

作者权益：

- 期刊为 OA 期刊，但作者拥有文章的版权；
- 所发表文章能够被分享、再次使用并免费归档；
- 以开放获取为指导方针，期刊将成为极具影响力的国际期刊；
- 为作者提供即时审稿服务，即在确保文字质量最优的前提下，在最短时间内完成审稿流程。

评审过程：

编辑部和主编根据期刊的收录范围，组织编委团队中同领域的专家评审员对文章进行评审，并选取专业的高质量稿件进行编辑、校对、排版、刊登，提供高效、快捷、专业的出版平台。

材料科学与应用技术

Materials Science and Applied Technology

Volume 4 Issue 2 May 2025

ISSN 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)

主 编

邢宝林

河南理工大学, 中国

编 委

余 鹏 Peng Yu

刘恩超 Enchao Liu

高 飞 Fei Gao

郝名扬 Mingyang Hao

- 1 纳米纤维素在提高纸张强度中的应用探索
/ 孙代杰 李朝廷
- 4 石油化工安装中耐腐蚀材料的选择与焊接工艺
/ 王祝良 贾福延 任文杰
- 7 锂离子电池硅氧负极材料相关研究阐述
/ 解鹏洋 曲生华 刘阳 应晓猛 戴祎蕾
- 10 Fe₃Al₂O₄ 涂层制备及在油润滑工况下摩擦学性能研究
/ 陈玉田 刘峰 万善宏 易戈文 孙虎伟
- 15 分析低碳经济背景下木塑复合材料在建筑领域的应用
/ 徐笛
- 18 硅片加工中激光微纳加工技术的应用与发展
/ 郑欢欣 王伟棱
- 21 绿色环保型聚羧酸减水剂的合成及其在自流平砂浆中的应用性能
/ 张海棠
- 24 热氢处理对两相及 β 钛合金加工组织和性能影响的研究
/ 梁昊
- 27 基于生物基阻燃剂剖析高分子材料阻燃技术的研究进展
/ 梅益仙 邢超然 袁雨露 董禹含 惠祯瑜
- 30 钢铁材料中微合金化元素的作用机制及应用
/ 刘树清
- 33 粘接技术在中小航空发动机制造中的应用
/ 祝才军 孙勇
- 36 关于钙钛矿太阳能电池的研究进展和发展趋势的论述
/ 朱瑾悦
- 39 基于正交试验的医用聚丙烯瓶胚注塑工艺优化研究
/ 孙莉 杜新胜
- 42 硬质聚氨酯泡沫增强改性的研究
/ 彭心怡 单芙蓉 李丽 赵中华 马星才
- 45 基于钙钛矿电池剖析太阳能光伏材料发电技术的研究进展
/ 刘寒冰 谷蓉 梅益仙 黄俊豪 闫祖豪
- 48 机械设计与制造中的绿色技术创新应用
/ 孙明扬

- 1 Exploration of nanocellulose applications in improving paper strength
/ Daijie Sun Chaoting Li
- 4 Selection of corrosion-resistant materials and welding processes in petrochemical installation
/ Zhuliang Wang Fuyan Ben Wenjie Ren
- 7 Research elaboration on silicon oxygen anode materials of lithium ion battery
/ Pengyang Xie Shenghua Qu Yang Liu Xiaomeng Ying Yilei Dai
- 10 Preparation of Fe316L Coating and its Tribological Performance Under Different Working Conditions
/ Yutian Chen Feng Liu Shanhong Wan Gewen Yi Huwei Sun
- 15 The application of WPC in construction field under the background of low carbon economy is analyzed
/ Di Xu
- 18 Application and development of laser micro-nano processing technology in silicon wafer processing
/ Huanxin Zheng Weileng Wang
- 21 Synthesis of environmentally friendly polycarboxylate superplasticizer and its application performance in self-leveling mortar
/ Haitang Zhang
- 24 Study on the Effect of Hot Hydrogen Treatment on the Microstructure and Properties of Two Phase and β - Titanium Alloy Processing
/ Hao Liang
- 27 Analysis of the research progress of flame retardant technology for polymer materials based on bio-based flame retardants
/ Yixian Mei Chaoran Xing Yulu Yuan Yuhan Dong Zhenyu Hui
- 30 Mechanism and application of microalloying elements in steel materials
/ Shuqing Liu
- 33 The Application of Bonding Technology in small and Medium-sized Aero-Engine Manufacturing
/ Caijun Zhu Yong Sun
- 36 The research progress and development trend of perovskite solar cells are discussed
/ Jinyue Zhu
- 39 Research on Optimization of Medical Polypropylene Bottle Embryo Injection Molding Process Based on Orthogonal Experiment
/ Li Sun Xinsheng Du
- 42 Study on reinforced modification of rigid polyurethane foam
/ Xinyi Peng Furong Shan Li Li Zhonghua Zhao Xingcai Ma
- 45 Research progress on power generation technology of solar photovoltaic materials Based on perovskite cells
/ Hanbing Liu Rong Gu Yixian mei Junhao Huang Zuhao Yan
- 48 Innovative application of green technology in mechanical design and manufacturing
/ Mingyang Sun

Exploration of nanocellulose applications in improving paper strength

Daijie Sun Chaoting Li

Zhejiang Xiawang Paper Co., Ltd., Quzhou, Zhejiang, 324022, China

Abstract

With the enhancement of environmental awareness and the limitation of resources, the development of new efficient and environmentally friendly materials has become an important research direction of paper industry. This paper aims to explore the application of nanocellulose in improving paper strength. By systematically introducing the preparation methods of nanocellulose, characterization techniques, and their effects on paper strength reveal the potential of nanocellulose as an enhancer. Studies have shown that nanocellulose can significantly improve the mechanical properties of paper while maintaining its optical properties and procability.

Keywords

nanocellulose; paper strength; application

纳米纤维素在提高纸张强度中的应用探索

孙代杰 李朝廷

浙江夏王纸业有限公司, 中国·浙江 衢州 324022

摘要

随着环保意识的增强和资源的有限性, 开发新型高效且环境友好的材料成为造纸工业的重要研究方向。本文旨在探讨纳米纤维素在提高纸张强度中的应用。通过系统地介绍纳米纤维素的制备方法、表征技术及其对纸张强度的影响, 本文揭示了纳米纤维素作为增强剂的潜力。研究表明, 纳米纤维素能够显著提升纸张的力学性能, 同时保持其光学特性和可加工性。

关键词

纳米纤维素; 纸张强度; 应用

1 引言

纳米纤维素作为一种具有高比表面积、优异机械性能和良好生物相容性的天然聚合物, 逐渐引起广泛关注。纳米纤维素不仅来源于丰富的植物资源, 而且可以通过多种途径制备, 展现出巨大的应用前景。本研究聚焦于纳米纤维素在提高纸张强度方面的应用, 探讨其制备、表征及增强机理, 旨在为造纸行业的可持续发展提供新的思路和技术支持。

2 纳米纤维素的制备与表征

2.1 纳米纤维素的分类

纳米纤维素主要分为两类: 纤维素纳米晶体 (CNC) 和纤维素纳米纤丝 (CNF)。这两类纳米纤维素虽然都源自植物细胞壁中的纤维素, 但由于制备方法的不同, 在形态、结晶度和表面特性等方面存在显著差异, 因此适用于不同的应用场景。

纤维素纳米晶体 (CNC) 通常通过酸水解法制备, 该过程利用强酸如硫酸或盐酸将天然纤维素部分水解, 去除无定形区域, 保留高度结晶的纳米纤维素片段^[1]。由于其高结晶度和规则的棒状形态, CNC 表现出优异的力学性能和热稳定性, 适用于增强复合材料、涂料和粘合剂等领域。CNC 的表面富含负电荷基团, 这使得其在溶液中具有良好的分散性和流变性能, 进一步扩展了其应用范围。

纤维素纳米纤丝 (CNF) 主要通过机械法或酶处理法制备。机械法包括高压均质、超声波处理和磨浆等手段, 通过物理剪切力将天然纤维素分解为纳米级纤丝。酶处理法则利用特定的纤维素酶降解纤维素, 生成具有高长径比的纳米纤丝。CNF 具有较高的柔韧性和较大的比表面积, 能够形成三维网络结构, 赋予材料优异的力学性能和尺寸稳定性。因此, CNF 在造纸工业、包装材料、食品添加剂以及生物医学领域中显示出巨大的潜力。

2.2 纳米纤维素的制备方法

纳米纤维素的制备方法多样, 涵盖了机械法、化学法和生物法等多种途径。每种方法都有其独特的优势和局限性, 适用于不同的应用场景。机械法是其中一种常用的方法,

【作者简介】孙代杰 (1981-), 男, 中国四川达州人, 工程师, 从事特种纸的生产和研发研究。

主要包括高压均质、超声波处理等技术。通过这些手段，天然纤维素被物理剪切力分解为纳米级纤丝，这种方法适合大规模生产，因为其操作相对简单且成本较低。高压均质利用高压将纤维素悬浮液通过微小孔径的喷嘴，产生强烈的剪切力，从而实现纤维素的纳米化。超声波处理则利用高频振动产生的空化效应，使纤维素断裂成纳米尺度。尽管机械法能够有效制备 CNF，但其能耗较高，并且在某些情况下需要多次循环才能达到理想的纤维素尺寸。

化学法则主要以酸水解为代表，广泛用于制备纤维素纳米晶体（CNC）。该方法利用强酸如硫酸或盐酸将天然纤维素部分水解，去除无定形区域，保留高度结晶的纳米纤维素片段。酸水解过程不仅能够生成高结晶度的 CNC，还能赋予其表面负电荷，使其在溶液中具有较好的分散性和流变性能^[2]。

生物法则采用酶降解的方式，利用特定的纤维素酶来分解纤维素分子链，生成纳米纤维素。酶处理法能够在较为温和的条件下进行，有助于保持纤维素的原始结构和功能特性。然而，生物法的效率相对较低，通常需要较长的反应时间，并且酶的成本较高，限制了其大规模应用。

2.3 纳米纤维素的表征技术

纳米纤维素的表征对于评估其物理化学性质至关重要，这直接影响到其在实际应用中的性能表现。常用的表征技术包括扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）、X 射线衍射（XRD）和动态光散射（DLS）。这些技术各具特色，能够提供纳米纤维素的形貌、尺寸分布、结晶度和表面电荷等多方面的信息。SEM 通过电子束扫描样品表面，生成高分辨率的二维图像，直观展示纳米纤维素的微观形貌。这种技术特别适合观察纤维素的聚集状态和表面特征，但对于纳米尺度的精细结构解析能力有限。相比之下，TEM 能够提供更高的分辨率，适合观察纳米纤维素的内部结构和形态细节。TEM 通过透射电子束穿透样品，形成放大后的投影图像，能够清晰显示纳米纤维素的长度、直径及其分布情况。XRD 是一种用于分析材料晶相结构的技术，通过测量 X 射线在晶体中的衍射图案，可以确定纳米纤维素的结晶度和晶格参数。动态光散射（DLS）则是评估纳米纤维素尺寸分布和表面电荷的有效工具，通过检测颗粒在溶液中的布朗运动，计算出粒径分布曲线和 zeta 电位，帮助预测纳米纤维素在不同介质中的行为。结合多种表征技术，研究人员可以获得全面的纳米纤维素信息，优化其制备工艺并指导实际应用。

3 纳米纤维素增强纸张强度的研究

3.1 实验设计与材料选择

在探讨纳米纤维素对纸张强度的影响时，选择了几种典型的纳米纤维素样品进行实验。这些样品包括通过酸水解法制备的纤维素纳米晶体（CNC）和采用机械法获得的纤

维素纳米纤丝（CNF）。为了确保实验结果的准确性和可重复性，所有纳米纤维素样品均经过严格的纯度检测和表征分析。在此基础上，设计了一系列实验方案，旨在优化纳米纤维素的添加量、分散方式和混合工艺，使其均匀分布在纸浆中。具体的通过调整纳米纤维素的浓度，探索不同添加比例对纸张力学性能的影响；采用超声波处理或高压均质等方法提高纳米纤维素在水中的分散性，避免团聚现象；在混合过程中，采用搅拌器或高速剪切设备，确保纳米纤维素与纸浆纤维充分接触并均匀分布。

为了全面评估纳米纤维素增强纸张的效果，采用了国际标准测试方法，如 ISO 1924-2 测定抗张强度，ISO 1974 测定撕裂强度，以及 ISO 2758 测定耐破强度。这些标准方法不仅能够提供可靠的力学性能数据，还便于与其他研究结果进行对比分析，具体数值见表 1。

表 1 纳米纤维素添加量对纸张力学性能的影响

纳米纤维素添加量 (wt%)	抗张强度 (kN/m)	撕裂强度 (mN)	耐破强度 (kPa)
0	3.5 ± 0.2	650 ± 30	300 ± 15
0.5	4.0 ± 0.3	720 ± 25	350 ± 10
1.0	4.5 ± 0.2	780 ± 20	400 ± 12
2.0	5.0 ± 0.3	850 ± 30	450 ± 15
3.0	4.8 ± 0.4	820 ± 25	430 ± 14
5.0	4.2 ± 0.3	750 ± 30	380 ± 16

3.2 结果与讨论

实验结果显示，纳米纤维素的添加量对纸张的力学性能有显著影响，适量添加纳米纤维素（如 1.0 wt% 至 2.0 wt%）能够显著提升纸张的抗张强度、撕裂强度和耐破强度。一方面，纳米纤维素具有高比表面积和优异的机械性能，能够在纸张内部形成三维网络结构，增加纤维间的结合点，从而提高整体强度。另一方面，纳米纤维素表面富含羟基等活性官能团，能够与纸浆纤维表面的官能团形成氢键，进一步增强界面粘接力。过量添加纳米纤维素可能导致负面效应，如使纸张变脆，影响其柔韧性和可加工性。这是因为过多的纳米纤维素会占据纤维之间的空隙，减少纤维间的相对滑动空间，导致纸张在受到外力时更容易断裂。因此，找到最佳的添加量至关重要。此外，纳米纤维素的分散状态也直接影响其增强效果。如果纳米纤维素未能均匀分散，容易形成局部团聚，反而会削弱纸张的力学性能。因此，优化分散工艺和混合条件是实现最佳增强效果的关键。

深入分析发现，纳米纤维素不仅能增强纸张的内部结合力，还能改善其微观结构。通过扫描电子显微镜（SEM）观察发现，纳米纤维素能够在纸张基体中形成连续且均匀的网络结构，使得纤维间的相互作用更加紧密。这种结构不仅提高了纸张的整体强度，还赋予其更好的尺寸稳定性和抗变形能力。综上所述，纳米纤维素作为一种新型高效增强剂，在提高纸张强度方面展现出巨大潜力，但其应用仍需根据具

体需求进行优化,以充分发挥其优势并避免潜在问题。

4 纳米纤维素增强纸张的机理分析

4.1 微观结构分析

通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等先进表征技术,可以清晰地观察到纳米纤维素在纸张基体中的分布及其形成的三维网络结构。纳米纤维素具有高比表面积和优异的机械性能,能够在纸张内部形成密集且均匀的网络结构,显著增加了纤维之间的接触点和结合力^[1]。这种结构不仅提高了纸张的整体强度,还赋予其更好的尺寸稳定性和抗变形能力。

在没有添加纳米纤维素的情况下,传统纸张主要依赖于纤维间的物理交织和少量化学键合来维持其结构稳定性。然而,由于天然纤维本身的缺陷和不均匀性,这种结合方式往往无法提供足够的力学强度。相比之下,纳米纤维素具有更高的长径比和更小的直径,能够填充纤维间的空隙,形成更加紧密的三维网络结构。SEM图像显示,纳米纤维素均匀分布在纸浆纤维之间,并形成了连续的网络状结构,极大地增加了纤维间的接触面积。这种结构不仅增强了纤维间的相互作用,还提高了纸张的整体刚性和韧性。进一步通过TEM观察发现,纳米纤维素与纸浆纤维之间的界面结合非常紧密,几乎没有明显的分离或间隙。这种紧密的结合有助于提高纸张的内聚力和抗拉伸性能。纳米纤维素的加入还能改善纸张的微观结构,使其更加均匀和致密。同样,在耐破测试中,纳米纤维素的三维网络结构能够有效分散外力,避免局部应力集中,进而提升纸张的耐破强度。

4.2 分子间作用力分析

分子间作用力在纳米纤维素增强纸张的过程中也发挥着至关重要的作用。纳米纤维素表面富含羟基(-OH),这些官能团能够与纸浆纤维表面的官能团形成强氢键,从而显著提升界面粘结力。氢键是一种常见的分子间作用力,尤其在纤维素材料中表现得尤为突出。纤维素分子链由葡萄糖单元组成,每个葡萄糖单元含有多个羟基,这些羟基不仅存在

于纤维素纳米纤丝表面,也广泛分布于纸浆纤维表面。当纳米纤维素与纸浆纤维混合时,羟基之间能够形成大量的氢键,使得两者紧密结合。范德华力也作用在纳米纤维素与纸浆纤维之间的结合中。范德华力是一种弱吸引力,但当大量分子间距离较小时,其累积效应会变得显著。纳米纤维素与纸浆纤维之间的紧密接触使得范德华力得以充分发挥作用,进一步增强了两者的结合强度。特别是对于高度结晶的纤维素纳米晶体(CNC),其表面负电荷基团的存在还会产生静电相互作用,这为纳米纤维素与纸浆纤维之间的结合提供了额外的支持。静电相互作用通常表现为正负电荷之间的吸引,纤维素纳米晶体表面的负电荷基团能够与纸浆纤维表面的正电荷基团形成稳定的静电吸引,从而增加界面粘结力。这些分子间作用力共同作用,促进了纳米纤维素与纸浆纤维之间的紧密结合,显著提升了纸张的力学性能。

分子间作用力的增强还能够改善纸张的尺寸稳定性和抗变形能力。由于纳米纤维素与纸浆纤维之间的结合更加牢固,纸张在受潮或干燥过程中不易发生形变。这种稳定性不仅提高了纸张的质量,还延长了其使用寿命。

5 结语

纳米纤维素作为一种可持续且多功能的材料,将在造纸工业及其他领域展现出更广泛的应用前景。随着制备技术和表征手段的不断进步,有望开发出更加高效和环保的纳米纤维素制备方法,进一步降低成本并提高生产效率。深入理解纳米纤维素与纸浆纤维之间的界面粘结机制,将有助于设计出更具针对性的增强方案,推动造纸行业的绿色转型和技术革新。

参考文献

- [1] 董剑. 纳米纤维素在老旧纸质档案脱酸加固中的应用[J]. 粘接, 2023, 50(02): 121-124+128.
- [2] 马晓春. 纳米纤维素材料对纸质文献脱酸增强的研究[D]. 华南理工大学, 2022.
- [3] 杨冉, 吴玉乐, 关莹, 等. TEMPO氧化纳米纤维素的制备及其对纸张性能的影响[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(02): 27-32.

Selection of corrosion-resistant materials and welding processes in petrochemical installation

Zhuliang Wang Fuyan Ben Wenjie Ren

Zhejiang Industrial Equipment Installation Group Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, 310022, China

Abstract

The petrochemical industry is one of the important infrastructure in modern industry. However, due to the complex environment involved in its production process, such as high temperature, high pressure, and highly corrosive media, corrosion of equipment and pipelines has always been a key factor affecting its safety and economy. Corrosion not only shortens the service life of equipment, but may also cause major accidents, resulting in serious economic losses and environmental pollution. Therefore, selecting suitable corrosion-resistant materials and adopting advanced welding processes are crucial for improving the corrosion resistance of petrochemical equipment. The selection of corrosion-resistant materials involves multiple aspects such as chemical stability, mechanical properties, and cost-effectiveness, and the optimization of welding processes can effectively improve the corrosion resistance and mechanical properties of materials. This article will deeply analyze the types and characteristics of corrosion-resistant materials, explore their applications in petrochemical equipment, and discuss corresponding welding technologies, in order to provide practical and feasible solutions for the petrochemical industry.

Keywords

petrochemicals; corrosion-resistant materials; welding processes; corrosion; equipment maintenance; welding technology

石油化工安装中耐腐蚀材料的选择与焊接工艺

王祝良 贲福延 任文杰

浙江省工业设备安装集团有限公司, 中国·浙江 杭州 310022

摘要

石油化工行业是现代工业中重要的基础设施之一,然而,由于其生产过程涉及高温、高压、强腐蚀性介质等复杂环境,设备和管道的腐蚀问题一直是影响其安全性和经济性的关键因素。腐蚀不仅能缩短设备的使用寿命,还可能引发重大事故,造成严重的经济损失与环境污染。因此,选择合适的耐腐蚀材料和采用先进的焊接工艺对于提升石油化工设备的耐腐蚀性能至关重要。耐腐蚀材料的选择涉及材料的化学稳定性、力学性能以及成本效益等多个方面,而焊接工艺的优化则可以有效地提高材料的耐腐蚀能力和机械性能。本文将深入分析耐腐蚀材料的种类与特性,探讨其在石油化工设备中的应用,并讨论相应的焊接技术,以期能为石油化工行业提供切实可行的解决方案。

关键词

石油化工; 耐腐蚀材料; 焊接工艺; 腐蚀; 设备维护; 焊接技术

1 引言

石油化工行业作为现代化工业的主要基础,在其生产过程中有不少难题,其中以设备及管线的腐蚀最为典型,导致设备寿命缩减,严重时也会造成事故,造成难以承受的经济损失和环境污染,因此选择合适的防腐材料、运用先进的焊接工艺对石油化工设备的防腐性能十分重要。材料的选择需要参考其化学的稳定性、物理特征和性价比,而焊接工艺的优化更是可以大幅提高材料的防腐能力和机械性能,本文深入分析各类防腐材料的优缺点及应用,提及相关的焊接工

艺,以期能实际有效地解决石油化工领域的相关问题。

2 石油化工环境中的腐蚀问题概述

2.1 石油化工装置的腐蚀环境分析

在石油化工工业的生产过程中,由于所用原料、化学反应及工作环境复杂,设备经常承受着极端的腐蚀环境,而腐蚀情况主要是由于高温、高压、强酸强碱、含盐等各种环境引起。此类装置需要用于原油的开采、精制以及运输等,常见的腐蚀性物质有硫化氢(H₂S)、二氧化碳(CO₂)、氯离子(Cl⁻)等腐蚀性物质存在。这些化学物质与水、气体及金属表面接触后发生一系列化学反应并且形成一些腐蚀介质,由此对设备造成破坏。如硫化氢可以与金属结合生成硫化物,造成金属材料出现点蚀现象;同时氯离子的存在也会

【作者简介】王祝良(1972-),男,中国浙江衢州人,本科,从事工业安装管理技术研究。

增强应力腐蚀破裂的可能,给设备正常使用年限及安全性造成极大的影响。因此,对于石油化工装置所处的腐蚀环境进行全面分析研究,是选择最适合腐蚀性物质的最佳抗蚀材料的重要一步。

2.2 腐蚀对设备安全与运行的影响

腐蚀是影响石油化工设备安全高效运行的重要因素。首先是腐蚀会导致设备强度降低、韧性减弱,增加设备损坏或发生故障的可能性。如果发生设备泄漏或损坏,除了造成物资损失外,还可能引发爆炸、火灾等安全事故,危害人员安全。同时,设备由于腐蚀而降低使用周期,需要经常检修、更换备件,会增加生产成本、降低企业经济收益。而且有些关键设备由于腐蚀可能导致系统停工或生产中止,降低了设备的生产效率。最后,设备发生腐蚀会导致不能稳定运行,造成产品品质和合格率下降,影响产品市场竞争力。因此,防腐是确保石油化工装备安全、高效运行的关键^[1]。

2.3 耐腐蚀材料在石油化工中的重要性

随着石油化工工艺的发展,装置的环境愈加复杂化并且对腐蚀的抵抗性也越来越差,如何应对这一挑战,抗腐蚀材料是一种不得不采用的措施,抗腐蚀材料能够防护金属或其他介质在腐蚀下的溶解或者破坏,从而延长设备的使用寿命、提高设备的安全性以及降低设备的维护成本。在石油化工生产过程中,抗腐蚀材料被广泛应用于反应器、管道、储罐、泵、阀门等核心设备中。选择合适的抗腐蚀材料,提高了设备的使用寿命和稳定性,同时也提高了工作效率,进一步降低了企业的总运营管理成本。因此,抗腐蚀材料是石油化工领域的一项重要地位。

3 耐腐蚀材料的选择原则与类型

3.1 耐腐蚀材料的选择原则

选择防腐材质主要是从其抵抗酸碱气体及各类腐蚀性物质的能力、韧性足以承受使用过程中的高热、高压等环境、强度高且具有耐磨耐冲击性以满足碰撞、摩擦等风险、成本控制较低等影响因素进行综合考量。既要确保在使用年限和工作效率上的成本控制,也需要尽量满足其加工便利、可焊性及便于安装维护的性能要求。

3.2 常用耐腐蚀材料类型及其特性

3.2.1 不锈钢

不锈钢作为一种广泛应用于防蚀的材质,几乎被广泛地应用在各种各样的反应容器、管道以及储罐中。不锈钢有304和316等类型,其中不锈钢316含钼的元素,抗氯离子侵蚀的效果就更强一些。尽管不锈钢具有良好的防蚀效果,但是在一些强酸、含Cl⁻高腐蚀的环境中仍可能受到腐蚀,需要根据具体工况来确定是否适合选用。

3.2.2 钛合金

钛合金因为良好的耐腐蚀性,在石油化工行业中占有重要的位置,钛合金能够经受剧烈氧化,在浓酸、浓碱、高

温下仍能保持良好的性质,因此被大量用于海水中、酸性气体等恶劣环境中。但由于钛合金价格昂贵,使其主要用于要求抗腐蚀性高的设备中。

3.2.3 耐腐蚀塑料

ptfe聚四氟乙烯材料和pe聚乙烯材料,耐酸碱性强,可在高腐蚀条件下长期使用,具有质轻、易加工、价廉等优点,可用于部分非压力容器及零件,但它们的耐温性较差。

3.2.4 陶瓷材料

因其化学稳定性能好、耐腐蚀性好以及耐磨损的特点,因而陶瓷在石油化工设备中得到广泛应用,尤其在石油、化工企业对腐蚀要求较高的部位,如反应釜及管道内壁涂层等,其优异的化学稳定性使其可在较高温度、强酸强碱等苛刻条件下仍保持良好的工作状态,延长设备及结构的使用寿命,但其硬度不足,因此,在外力作用或承受过大的外力负载下易断裂,故陶瓷的应用有一定局限性,主要适用于在高压、剧烈震动等严苛的工作环境中,同时还需要将陶瓷与其他物体有效的结合起来,一般用焊接、粘接等方法,并保证焊接、连接位置的强度和长期可靠性^[2]。

4 耐腐蚀材料的焊接工艺特点与挑战

4.1 不同耐腐蚀材料的焊接性评估

对于各耐蚀性材质的接合性能受到材质的成分、结构和物理性能的影响会产生不同的特性。例如,常见的耐蚀金属如不锈钢、钛合金和耐蚀性塑料等均需要对其焊接性能进行考察,因为不同类型材质在焊接中遇到的难点又各不相同。例如,由于不锈钢中铬、镍、钼等的添加可以使其耐蚀性能得以提高,但是也会在焊接的过程中析出或发生偏析现象,导致焊缝处出现耐蚀性能下降。因此在焊接不锈钢的过程中还需要注意对热量输入的控制,避免热影响区(Zone of Heat Affected, HAZ)受热温度较高,引起晶粒粗大以及碳化物析出。另外,钛合金具有较强的氧化性和氮化性,在较高温度下尤其明显,因此在焊接过程中应该时刻注意观察周围气氛情况,避免氧气与氮气的进入,这对于确保焊接质量至关重要。同时像耐腐蚀性塑料PTFE之类的黏性较好的材质虽然在焊接方面简单,但是因为它的熔点极低且容易变形,很容易出现气孔现象或者焊缝接头不够牢靠。因此针对各特殊耐蚀性材质还需要根据具体物理与化学性能来设计焊接工艺,以便于确保焊接接头的力学性能与耐蚀性能^[3]。

4.2 焊接工艺参数的优化

在进行焊蚀金属材料的焊接工艺过程中,掌握合理的焊接参数是控制焊接质量的重要前提。首先,根据不同件体厚薄程度、材料种类和周围的环境调整工艺参数。例如,焊电流强度、电压、速度和气体流量等。若电流过大,则容易产生超过一定限度的吸热,从而导致材料过度加热,形成粗大的晶粒和大块的腐蚀敏感组织。若焊速过快则容易导致焊接区域不会达到融合状态,影响焊接缝的强度和耐蚀性。通

过实验方式获得最优的工艺参数范围,再使用检测手段对焊接过程进行实时控制。其次,控制焊接保护气体的使用种类。对于不锈钢、钛材的焊接,我们一般选择氩气、氦气或混合气体作为保护气体,从而让焊接区域不受损坏,避免产生氧化现象、进杂质等。通过对焊接工艺的改进,能够有效提高接头质量,并确信焊接点有足够的耐蚀能力,从而延长设备使用寿命和安全性能。

4.3 焊接过程中防止腐蚀的措施

防止焊接过程中出现腐蚀主要是从焊接部位出现腐蚀或者热影响区出现腐蚀的问题入手。热的影响范围导致温度的不均衡变化可能会引起材料晶格结构的变化,因此温度不均衡也可能产生易于腐蚀的区域,因此要想防止焊接接头腐蚀必须控制焊接过程中的温度升高过程,运用适当的热能管理方式避免过度加热的影响。同时还要有充足防护气的流动,抵御空气中氧气和水的侵蚀,进而避免破坏焊接部位。特别是钛合金和不锈钢的焊接,可以在焊接过程中采取预先加热后退火的方法,避免物表生成氧化层的现象,进而保持较高的抗腐蚀力^[4]。另一方面,对于焊后也要进行处理,比如对于不锈钢的焊接接头,普遍会选择采用氮气或者酸液清洁的方法,去掉可能产生的铁锈以及氧化物等杂质,修复金属表面上的钝化膜等。综上所述,防腐工作一定要考虑调节焊接参数、改善防护气体质量以及清理焊后等多方面的影响,进而确保焊接接头的强防腐性^[5]。

5 耐腐蚀材料焊接工艺的应用案例与效果分析

5.1 典型石油化工设备中的耐腐蚀材料焊接应用

石油化工行业耐蚀合金焊接技术大量应用于各类装置中,如反应器、管道、储罐和泵阀等。例如,在部分原油加工工艺的高温反应器、酸气净化系统内,这些设备内部部件通常选用不锈钢 316L、钛等金属进行焊接,这类装置通常工作于高温、高压、强腐蚀环境,要求具有优异的耐腐蚀性。为防止因腐蚀性引起设备损坏,接头应具备较强的耐蚀性能。此外,部分储罐和管道系统结构受到硫、氯离子等腐蚀介质的破坏,而耐腐蚀性强的钢(如钛、Hastelloy 等)对其具有明显增强设备使用寿命周期和可靠性的作用。在这一应用场合,焊接技术进步以及适配材质的选择直接关系到设备的耐蚀性及经济性。

5.2 焊接工艺对设备耐腐蚀性能的影响

焊材在设备的抗腐蚀性中发挥着决定性的作用,尤其是在设备和零件的连接部位的耐腐蚀性、设备连接的耐高温的部位等。优化和调整焊接形式可确保焊缝连接部位的一致

性,解决高热或过冷的不均问题,提升焊接部位的耐腐蚀性能。部分实际应用中,通过这一优化延后了设备的应用时间,降低了腐蚀发生的概率。例如,在石油天然气的输送管道的焊接过程中,采用合理热保护以及热处理方式,使得焊缝在腐蚀介质环境下表现出与本体材料近似的耐腐蚀性,显著提升了管道使用的安全性。合理的焊接方法也能减少焊缝内应力集中,避免由于应力腐蚀而产生断裂现象。因此,焊缝对设备的综合防腐性能有着关键性的影响,应根据实际情况调整。

5.3 焊接工艺改进与未来发展趋势

随着技术的发展,防腐材料的焊接技术也将不断地完善,未来焊接技术将更加注重精确、高效、节省能耗等特点。例如,使用激光焊接技术或者钨极惰性气体焊接(TIG)技术可实现更加优化的热管理,有利于克服热影响问题。此外,随着自动化程度的提高,焊接技术的稳定性和重现性也将得到极大的提高。进一步,焊缝表面的处理手段,如电子打磨、氧化处理等,能提高焊缝的抗腐蚀性能,保证机器长期安全可靠运行。长期来讲,随着油气加工领域的对设备防腐性能要求的提高,防腐材料的焊接技术也将不断发展,以满足更苛刻的使用环境要求,从而提升设备的综合性能和经济性。

6 结语

总而言之,石油化工行业对选用抗腐蚀材料以及采用焊接工艺都有十分严格的要求。通过选用合适抗腐蚀材料并采用先进的焊接技术,可以有效提高石油化工设备的抗腐蚀性能,降低设备的检查和维修频率,从而节约生产成本,延长设备使用寿命,确保生产的稳定运行。随着科技不断的进步,在材料学和焊接技术方面的发展会为石油工业提供更多的可能的解决方案。因此,针对抗腐蚀材料、焊接工艺继续进行进一步的分析和探索是改善石油化工设备性能的必经之路。

参考文献

- [1] 刘峰;张晨. 石油化工安装中耐腐蚀材料的选择与应用研究[J]. 石油工程技术, 2023(5): 45-48.
- [2] 王磊;周亮. 耐腐蚀材料在石油化工设备中的焊接工艺研究[J]. 化工机械与设备, 2022(12): 112-115.
- [3] 李杰;王华. 石油化工安装中耐腐蚀合金材料的焊接性能研究[J]. 焊接技术, 2023(7): 56-59.
- [4] 赵亮;刘强. 耐腐蚀不锈钢在石油化工中的应用与焊接工艺[J]. 现代焊接技术, 2021(10): 89-92.
- [5] 孙凯;刘峰. 高温高腐蚀环境下耐腐蚀材料的选择与焊接工艺优化[J]. 化工装备与技术, 2022(6): 71-74.

Research elaboration on silicon oxygen anode materials of lithium ion battery

Pengyang Xie¹ Shenghua Qu² Yang Liu¹ Xiaomeng Ying¹ Yilei Dai¹

1. Zhejiang Institute of Building Materials Science and Technology Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, 310022, China

2. CNBM Design & Research Institute Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, 310022, China

Abstract

With the wide application of lithium-ion batteries, silicon-oxygen cathode materials have attracted much attention because of their high capacity and good electrochemical performance. This paper summarizes the progress of the structural characteristics and modification methods of silica anode materials in batteries. First, the basic characteristics of silicon oxide materials and the expansion problems and cycle stability challenges are introduced. Then, the strategy of modifying the silicon oxygen anode by nanometer, carbon coating and doping to improve the conductivity and expansion resistance. The study shows that the modified silicon-oxygen composites have significant advantages in improving the cycle life and capacity density of the cells. Finally, this paper discusses the future research direction and technical innovation of silica-oxygen anode materials, and provides theoretical basis and technical support for the performance optimization of lithium-ion batteries.

Keywords

silicon oxygen cathode material; modification technology; cycle stability

锂离子电池硅氧负极材料相关研究阐述

解鹏洋¹ 曲生华² 刘阳¹ 应晓猛¹ 戴玮蕾¹

1. 浙江省建筑材料科学研究所有限公司, 中国·浙江 杭州 310022

2. 中国新型建材设计研究院有限公司, 中国·浙江 杭州 310022

摘要

随着锂离子电池的广泛应用, 硅氧负极材料因其高容量和良好的电化学性能备受关注。本文综述了硅氧负极材料的研究进展, 重点分析了硅氧复合材料的结构特性、改性方法及其在电池中的应用表现。首先, 介绍了硅氧负极材料的基础特性以及面临的膨胀问题和循环稳定性挑战。接着, 讨论了通过纳米化、碳包覆, 以及掺杂等技术对硅氧负极进行改性的策略, 以提高其电导率和抗膨胀性能。研究表明, 改性后的硅氧复合材料在提升电池的循环寿命和容量密度方面具有显著优势。最后, 本文展望了未来硅氧负极材料的研究方向和技术创新, 为锂离子电池的性能优化提供理论依据和技术支持。

关键词

硅氧负极材料; 改性技术; 循环稳定性

1 引言

锂离子电池作为主要的能源技术, 其石墨负极材料存在能量密度和稳定性瓶颈。因此, 硅氧复合材料以高比容量成为新型负极材料的研究焦点, 但充放电过程中的体积膨胀问题严重影响循环稳定性。为此, 学者提出了纳米化、碳包覆、掺杂等, 提高电导率、稳定性和抗膨胀性能, 但膨胀问题的解决仍是难题。本文旨在概述硅氧负极材料的研究进展, 讨论不同改性方法的效果, 并展望其在锂离子电池中的应用前景。

【作者简介】解鹏洋(1986-), 男, 中国山东东营人, 硕士, 高级工程师, 从事锂电池负极材料及工业固废综合利用研究。

2 硅氧负极材料的基础特性与挑战

2.1 硅氧负极材料的基本性质

硅氧负极材料因其在锂离子电池中的应用前景而备受关注, 其基本性质对性能的影响尤为关键^[1]。硅氧材料的理论比容量高达 4200mAh/g, 是传统石墨负极材料的十倍以上, 这为电池容量的提升提供了巨大潜力。硅氧负极材料在循环过程中会发生大幅度的体积变化, 影响其结构完整性和循环稳定性。硅氧材料内部的硅元素具有优良的储锂能力, 而氧化物部分则在某种程度上提高了材料的结构稳定性和化学稳定性。硅氧复合材料通过合理的结构设计及组分调整可以在兼顾高容量和稳定性的克服材料在循环过程中的膨胀和粉化等问题。材料的导电性较低是硅氧负极材料的另一劣势, 通过改善导电网络可以部分缓解这一问题。硅氧材料

的比表面积较大，在一定程度上增加了与电解液的副反应，进而影响电池的库伦效率。全面理解硅氧负极材料的这些基本性质，对于其在实际应用中的表现优化和技术提升具有指导意义。

2.2 硅氧负极材料的电化学性能

硅氧负极材料因其优异的电化学性能受到广泛关注。其理论比容量约为 4200 mAh/g，显著高于传统石墨负极。硅氧材料在充放电过程中会发生体积膨胀，这对其电化学性能提出了挑战。锂离子在硅氧负极中的嵌入和脱出过程复杂，通常伴随显著的体积变化，导致材料结构的不可逆损伤和导电通道的断裂，从而影响电池的循环稳定性和寿命。硅氧材料的循环性能受到材料构成与微观结构的显著影响，通过改善材料的导电路径和结构稳定性，可以在一定程度上提高其循环性能。硅氧负极表现出优异的倍率性能，这与其良好的离子扩散特性有关，也是其作为高性能锂离子电池负极材料的重要原因之一。研究其电化学性能对于提升锂离子电池整体性能至关重要，也是学术界和工业界关注的重点方向^[2]。

2.3 硅氧负极材料的膨胀问题与循环稳定性挑战

硅氧负极材料在锂离子电池应用中面临显著的膨胀和循环稳定性挑战。充放电过程中，硅氧材料因锂的嵌入和脱出诱发体积膨胀，最大可达 300% 以上。如此剧烈的体积变化易引发电极材料粉化、导电网络破坏，最终导致电池容量快速衰减和循环寿命缩短。硅氧负极在电化学反应过程中，形成的不稳定固体电解质界面膜（SEI 膜）会持续消耗电解质，影响电池的长效性能。研究表明，抑制体积膨胀和优化 SEI 膜结构是改善硅氧负极材料循环稳定性的关键所在，仍需持续探索创新技术加以解决。

3 硅氧负极材料的改性技术

3.1 纳米化改性技术

锂离子电池中硅氧负极材料的应用面临膨胀和循环稳定性的问题，纳米化改性技术成为关键。纳米化通过将材料尺寸缩小至纳米尺度，有助于缓解由于锂离子嵌入和脱出过程中出现的体积变化。纳米级材料具有更大的表面积和更短的锂离子扩散路径，这不但提升了导电性，也有效地减轻了内部应力，从而提高了循环性能和结构稳定性。纳米结构还能改善与电解液的接触，促进电化学反应速率的提升。研究中发现，通过控制硅氧材料的纳米尺寸和形貌，如纳米颗粒、纳米线或纳米薄膜结构，能够显著提高电池的能量密度和倍率性能。纳米化也带来了材料制备复杂、成本较高以及首次不可逆容量损失增加等新挑战。优化纳米化技术以提升材料性能和工艺经济性是未来研究的重要方向。在锂离子电池应用中，纳米化改性技术为硅氧负极材料的优化提供了有效途径，推动了其实际应用的进程。

3.2 碳包覆技术

碳包覆技术已成为改善硅氧负极材料性能的重要策略

之一，主要通过硅氧颗粒表面包覆一层导电碳材料，以增强其电导率和结构稳定性。碳包覆能够有效缓解硅氧材料在充放电过程中体积膨胀所带来的机械应力，从而提高材料的循环稳定性。研究表明，碳包覆的硅氧负极材料在电化学性能上表现出显著提升，表现为更高的比容量和优良的循环寿命。包覆层的导电网络为锂离子和电子运输提供了便捷通道，减小了界面阻抗。常用的碳包覆方法包括化学气相沉积（CVD）、溶液浸渍以及热解等。这些技术不仅能够硅氧颗粒表面形成均匀的碳层，还可以通过调节工艺参数来改变碳层的厚度和结构。这些调整对提升负极材料的整体电化学性能至关重要，为硅氧复合材料在高性能锂离子电池中的广泛应用奠定了基础。

3.3 掺杂技术及其他改性方法

掺杂技术作为硅氧负极材料改性的重要手段，通过引入外部元素改变硅氧结构的电化学性质，从而优化其性能。常见掺杂元素包括碳、氮、磷等，它们可通过形成杂质能级降低材料的能带隙，提高导电性并改善循环性能。掺杂元素还可与硅氧基体发生化学反应，形成稳定的化合物，提高材料的抗膨胀能力和结构稳定性。其他改性方法如表面改性与合金化也在研究中，意在提升硅氧负极材料的整体性能，为锂离子电池的长寿命与高效能应用提供支持。

4 硅氧复合材料在锂离子电池中的应用表现

4.1 循环性能与容量密度

硅氧复合材料在锂离子电池中的应用表现极为突出，其循环性能与容量密度是评估材料实用性的重要指标^[3]。纳米结构的硅氧材料由于其高体积比表面积，使得材料具有更大的活性面积，并对锂离子的扩散路径进行优化，从而提升了循环性能。硅氧材料在充放电过程中易发生较大体积膨胀，导致活性材料的机械完整性受到影响，进而影响循环寿命。在提升循环性能方面，碳包覆成为一种有效方法。通过碳包覆，能够有效缓解硅氧负极在充放电过程中的体积变化，从而提高循环稳定性。掺杂技术被广泛应用于改善硅氧复合材料的电导率和机械稳定性，从而实现更高的容量保持率和更为优异的循环稳定性。硅氧复合材料的制作工艺对其性能表现也具有显著影响，通过精细控制材料的合成条件，可以实现容量和循环寿命的同步提升。在优化能量密度的同时确保材料的高循环性能，为锂离子电池的持续发展提供了坚实的材料基础。

4.2 高倍率性能与能量效率

硅氧复合材料在锂离子电池的应用中，其高倍率性能和能量效率显著影响电池的整体性能。高倍率性能关系到电池在快速充放电过程中的能力，而能量效率则涉及电池在此过程中损失的最小化。硅氧负极材料具有高理论比容量，但较差的导电性和体积膨胀问题限制了其在高倍率下的表现。通过纳米化及碳包覆，可显著改善材料的电导路径，从而提

高高倍率性能。掺杂技术通过引入其他元素改变硅氧的结构和表面特性，以增强其导电性和结构稳定性。调控复合材料中的界面特性，可以有效降低界面阻抗，提高能量转化效率。研究表明，经过特定改性的硅氧复合材料在保持高能量密度的实现了更加优异的高倍率性能，使其在实际应用中，特别是快速充电设备中具有广阔的应用前景。

4.3 改性硅氧负极的长寿命表现

改性硅氧负极材料在锂离子电池中的长寿命表现得到了广泛研究与认可。通过纳米化处理，硅氧材料的体积膨胀得以有效抑制，增强了循环稳定性；碳包覆技术则改善了材料的电导率，提高了其循环寿命。掺杂技术通过引入第三元素，进一步提高了材料的结构稳定性和电化学性能。改性后的硅氧复合材料在多次循环后，容量衰减速度显著降低，长寿命特性得以体现。这些改性策略为硅氧负极材料在下一代高性能锂离子电池中的应用奠定了基础，具有重要的实际价值。

5 硅氧负极材料的未来发展方向与技术创新

5.1 新型材料与复合体系的探索

硅氧负极材料的未来发展方向中，新型材料与复合体系的探索是关键环节之一，这些研究将有助于突破现有技术瓶颈并开发出性能更优的电池材料。最近的研究集中在开发新型硅氧复合材料，以增强其电化学性能和循环稳定性。高分子基体的引入，如聚合物电解质，可以通过形成互穿网络结构（IPN）实现对硅氧颗粒的有效包覆，从而缓解在充放电过程中的体积膨胀问题。另一方面，通过制备具有纳米多孔结构的硅氧材料，不仅可以提供足够的空间以容纳膨胀，还能够显著增加电极与电解质的接触面积，从而提升材料的反应速率与电导率。将硅氧材料与其他活性材料如硫或磷复合，可以通过材料间的协同效应进一步提高电池的容量密度和循环寿命。这些先进材料和复合体系的开发，为未来高性能锂离子电池的设计提供了新的方向和技术支持，也为电动汽车和储能系统的发展奠定了坚实的基础。探索新型硅氧材料和复合体系的进一步研究，将在提升电池整体性能与可靠性方面发挥重要作用。

5.2 改性技术的优化与挑战

在锂离子电池的发展过程中，硅氧负极材料的改性技术起着至关重要的作用。这些技术在实际应用和性能提升方面仍面临挑战。纳米化、碳包覆和掺杂技术在提高电导率和抑制体积膨胀方面已经展示出显著成效，但进一步优化这些方法仍需克服一系列技术瓶颈。纳米化技术由于颗粒尺寸的

减小可能导致不可逆电容损失，而碳包覆技术则需在导电性与重量之间取得平衡，避免影响电池的能量密度。掺杂技术虽然有效改善电化学性能，但选择合适的掺杂物质和浓度仍是一个复杂的优化过程。深入理解硅氧材料在动态循环中的结构演变，以及进一步开发更具针对性的改性手段，对实现硅氧负极材料的最佳性能至关重要。

5.3 硅氧负极材料在未来电池技术中的潜力与前景

硅氧负极材料在未来电池技术中展现出巨大的潜力。随着新能源产业的发展，下一代储能设备对高能量密度、高功率密度和长循环寿命的需求愈发迫切。硅氧负极材料因其优异的比容量和可调控的复合结构特点，成为高性能锂离子电池的核心研究方向之一。通过与固态电解质、全固态电池等新兴技术的结合，硅氧材料有望解决传统电解质与负极界面不稳定的问题，从而提升安全性和稳定性。硅氧负极材料可主动适配于柔性电池、快充电池等新型电池体系，推动其规模化应用。结合智能化制造技术和绿色化加工过程，硅氧负极材料将在实现可持续发展目标方面发挥重要作用，为未来能源存储技术提供重要支持。

6 结语

本文综述了锂离子电池中硅氧负极材料的研究进展，重点分析了硅氧复合材料的结构特性、改性方法及其在电池中的应用表现。通过对当前硅氧负极材料的性能、存在问题及改性策略的讨论，揭示了改性技术在提升材料电导率、抗膨胀性能及电池循环寿命等方面的潜力，进一步促进了硅氧负极材料的性能提升。然而，尽管改性后的硅氧负极材料在多方面表现出色，但仍存在一定的局限性。例如，材料的膨胀问题在高倍率充放电过程中仍未得到完全解决，且材料的长期稳定性仍需进一步提高。此外，纳米化、碳包覆及掺杂等改性技术虽然能够有效提升性能，但其生产成本及可操作性仍是制约大规模应用的因素。未来的研究可进一步探讨新的改性方法和复合材料体系，如多重功能化复合材料，或者探索通过新的电池设计与管理策略来应对硅氧负极材料的挑战。同时，在改善电池性能的同时，提升材料的可持续性与环保性也是未来研究的重要方向。

参考文献

- [1] 杜子胜,王江林,任晴晴.锂离子电池硅负极材料的改性研究进展[J].浙江冶金,2021,(02):1-4.
- [2] 杨乐之,刘志宽,方自力,石润锋.锂离子电池硅氧负极材料的研究进展[J].电池,2021,51(03):315-318.
- [3] 欧阳嘉华.锂离子电池硅负极材料研究进展[J].电子制作,2020,28(18):18-20.

Preparation of Fe316L Coating and its Tribological Performance Under Different Working Conditions

Yutian Chen^{1,2} Feng Liu^{1*} Shanhong Wan^{2*} Gewen Yi² Huwei Sun²

1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi, 710065, China

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu, 730000, China

Abstract

The Fe316L stainless steel coating was prepared on a high-silicon aluminum alloy substrate by plasma spraying process, and the tribological properties of the coating were evaluated by SRV-4 reciprocating micromotor wear tester under oil lubrication at 80 °C, and the microstructure, hardness, bond strength, physical phase composition and wear mechanism of the coating were investigated by scanning electron microscope (SEM), spectrum analyzer (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectrometer (Raman) and other analytical methods. The results show that the mechanical properties of Fe316L coating are excellent, with a microhardness of 268.38HV_{0.1}, a bond strength of 39.97MPa, and a tensile strength of 42.22MPa. In the oil lubrication environment, the wear mechanisms of the coatings and the aluminum alloy surfaces were slight abrasive wear and severe abrasive wear accompanied by spalling, respectively, and the friction coefficients and wear rates of the coatings were as low as 0.14 and 5.57×10⁻⁷mm³/(N·m), respectively. Therefore, the Fe316L stainless steel coating prepared by plasma spraying can significantly improve the anti-wear performance of aluminum alloy engine cylinders.

Keywords

atmospheric plasma spraying; Fe316L coating; aluminum alloy; wear mechanism

Fe316L 涂层制备及在油润滑工况下摩擦学性能研究

陈玉田^{1,2} 刘峰^{1*} 万善宏^{2*} 易戈文² 孙虎伟²

1. 西安石油大学材料科学与工程学院, 中国·陕西 西安 710065;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 中国·甘肃 兰州 730000

摘要

利用等离子喷涂工艺在高硅铝合金基体上制备了Fe316L不锈钢涂层, 通过SRV-4往复式微动磨损试验机评价了涂层在80℃油润滑环境下的摩擦学性能, 并采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)、X射线光电子能谱(XPS)、拉曼光谱仪(Raman)等分析手段研究了涂层微观组织、硬度、结合强度、物相组成以及磨损机理。结果表明: Fe316L涂层力学性能优异, 显微硬度为268.38HV_{0.1}, 结合强度为39.97MPa, 拉伸强度为42.22MPa。在油润滑环境下, 涂层和铝合金表面的磨损机制分别为轻微的磨粒磨损及严重的磨粒磨损伴随着剥落, 涂层的摩擦系数和磨损率分别低至0.14和5.57×10⁻⁷mm³/(N·m)。因此, 采用等离子喷涂制备Fe316L不锈钢涂层可显著提升铝合金发动机汽缸的抗磨损性能。

关键词

等离子喷涂; Fe316L涂层; 铝合金; 磨损机制

【基金项目】本研究得到了中国科学院战略重点研究计划(批准号: XDB 0470302)、国家自然科学基金(批准号51505378, 52072380和52405229)、甘肃省重大科技项目(批准号23ZDGA011)和甘肃省基础研究创新群体项目(批准号24JRRA785)、中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室开放项目(批准号LSL-2311)、中央引导地方科技发展基金(批准号211084337120)的资助和陕西省自然科学基金基础研究项目(2023-JC-YB-466)资助。

1 引言

随着人们节能减排意识的增强和对汽车性价比要求的提高, 降低能耗、实现轻量化及提升发动机性能已成为亟待解决的重要课题。为此, 开发了大量以铝合金为代表的轻合金, 以减轻汽车重量, 典型部件包括发动机缸体、活塞等[1]。尽管铝合金发动机缸体满足轻质要求, 但其耐磨损性能较差, 容易导致内表面磨损失效。因此, 本研究在以往基础上, 利用等离子喷涂技术进行模拟实验室条件下的油润滑摩擦试验, 探讨316L涂层的硬度、微观结构、结合强度和摩擦学性能, 为车用发动机的减摩抗磨和高服役性能提供技术支持和参考。

2 试验部分

2.1 原材料和试验仪器

2.1.1 商用原材料

涂层基体材料选用高硅铝合金 (AlSi12, 河北新立中有色金属集团有限公司), 加工成 $\Phi 24.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的圆柱试样。在油润滑试验中, 选择市场中商用烯劲 5W-30 发动机润滑油 (CK-4 E7/E9, 杭州烯创科技有限公司), 测得润滑油的相关理化性能, 列于表 1 中。

表 1 5W-30 润滑油理化性能

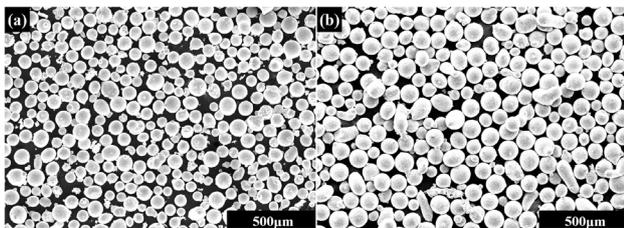
Item	Specification	Test standard
Viscosity(40°C, mm ² /s)	88.11	GB/T 265
Viscosity(100°C, mm ² /s)	13.64	GB/T 265
Viscosity index	157	GB/T 265

2.1.2 试验仪器

采用 Sulzer Metco 9MC 型大气等离子喷涂系统 (Oerlikon Metco Inc, 美国) 制备涂层; 采用显微硬度计 (MH-5-VM, 上海恒仪科技有限公司) 测定涂层显微硬度; 采用微机控制万能材料试验机 (WDW-200, S&D 仪器制造有限公司) 测试涂层结合强度; 采用微动磨损试验机 (SRV-4, 德国) 在 80°C 下进行往复式油润滑摩擦试验, 对偶球采用直径为 10mm 的 GCr15 钢球, 法向载荷为 20N、40N 及 80N, 行程为 2mm, 涂层和铝合金的磨损时间分别为 80min (预加载 20min) 和 30min; 采用三维轮廓仪 (MicroXAM-800, KLA-tencor Corp, 美国) 测量涂层及铝合金磨损体积; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB250XI, Thermo Fisher Scientific, 美国) 对涂层及铝合金基体磨损表面成分组成进行分析; 用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Apreo S, FEI Company, 美国) 观察喷涂粉末、涂层及铝合金表面和截面, 以及磨损表面和截面形貌, 配合 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 分析涂层截面元素分布。

2.2 涂层喂料及涂层制备

图 1 所示为喷涂粉末以及粘结层粉末 SEM 形貌图。涂层粉末选用兰州理工合金粉末有限责任公司制备的 Fe316L 合金粉末, 粉末粒径为 140~325 μm , 粘结层粉末选用 NiCrAlY 粉末, 粉末粒径为 40~107 μm 。由图 1 可见, 喷涂粉末多数呈现球形, 少数形状不规则, 使得粉末具备较优的流动性。



(a) Fe316L 喷涂粉末 (b) NiCrAlY 粘结层粉末

图 1 粉末 SEM 形貌

喷涂前对基材表面喷砂处理, 满足表面粗糙度 $Ra=3.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 。采用丙酮超声清洗喷砂表面以去除污染物。喷涂前预热基底至 $120 \pm 5^\circ\text{C}$, 减缓喷涂过程中因高冷却速率导致大量非晶相和缺陷形成 [2]。采用大气等离子喷涂系统 (APS, Sulzer Metco 9MC, Oerlikon Metco Inc., 美国) 先喷涂 NiCrAlY 作为粘结层, 再喷涂 Fe316L 涂层, 喷涂工艺参数如表 2 所示。

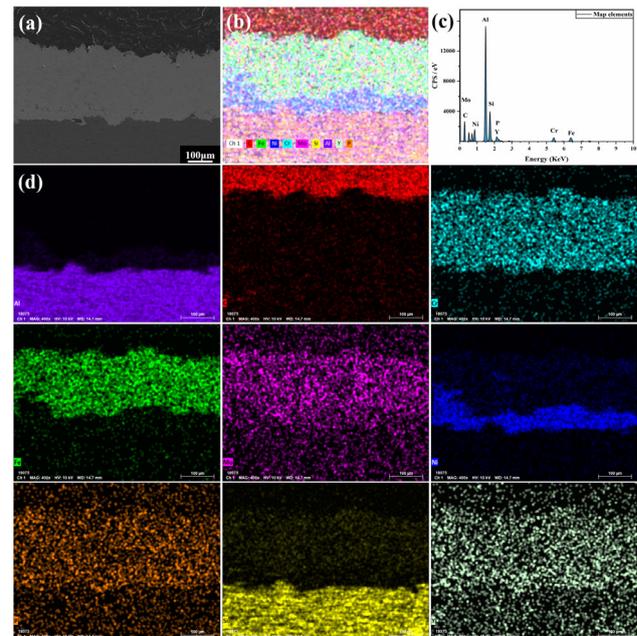
表 2 Fe316L 涂层喷涂工艺参数

参数	粘结层	涂层
电流 (A)	550	550
电压 (V)	60	60
喷涂距离 (mm)	150	150
喷枪移动速度 (mm/s)	10	10
转盘转速 (Rpm)	150	150
基底预热温度 ($^\circ\text{C}$)	120 ± 10	120 ± 10
送粉率 (g/min)	23 ± 5	25 ± 5
氢气流量	40	40
氩气流量	5	5

3 结果与分析

3.1 涂层截面分析

图 2 为铝合金表面上等离子喷涂的 Fe316L 涂层的截面 SEM 形貌及 EDS 元素分布图。从图 2a 可见, 涂层内部熔化良好且致密, 平均厚度为 254.60 μm 。虽然涂层内部有少量孔隙和裂纹, 微缺陷的产生主要有以下原因: 颗粒的冷却速率超过了熔滴的铺展速率, 导致冷却收缩和孔隙生成; 熔滴堆叠时未完全重叠, 边界处出现裂纹或孔隙; 熔滴撞击时内部气体未能及时逸出, 导致孔隙形成。图 2b 至图 2d 显示, 涂层截面元素分布呈层状且均匀, 但截面上 Al、Si 元素含量较高。



(a) 400 倍下涂层形貌; (b) 全元素分布; (c) EDS 能谱; (d) 各元素含量分布

图 2 Fe316L 涂层截面 SEM 形貌及 EDS 分布

3.2 涂层机械性能

采用数显显微硬度仪对表 2 中工艺参数制备的涂层、粘结层和基体的随机 5 个点进行硬度测试。加载载荷区间为 10g 至 1000g，加载时间为 10 秒，压痕间距需大于压痕对角线长度的 3 倍，以避免加工硬化对硬度值的影响。如图 3 所示，经过多次测试，基体的平均硬度为 38.05HV_{0.1}，粘结层平均硬度为 115.05HV_{0.1}，采用等离子喷涂技术制备的 Fe316L 涂层平均硬度为 268.93HV_{0.1}，是基体硬度的 7 倍多。

图 3 还显示，不论加载载荷如何，涂层的硬度值保持稳定，而粘结层的硬度值略有波动，主要由于基体与涂层之间存在微缺陷如孔隙和裂纹。

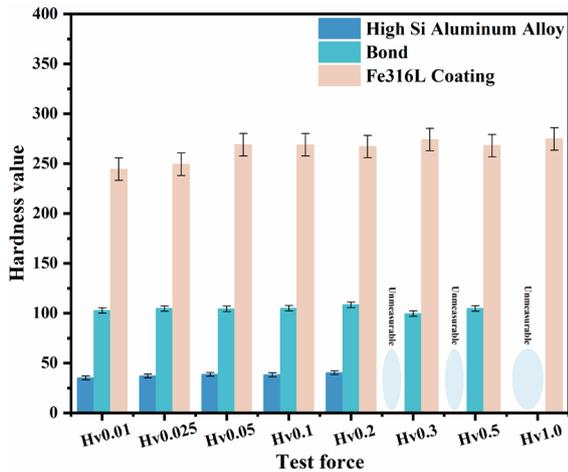


图 3 高硅铝合金基底、粘结处及 Fe316L 涂层硬度随载荷变化

如表 3 所示，使用电子万能试验机对涂层进行三次结合强度测试，并计算其平均值，经测试，铝合金表面等离子

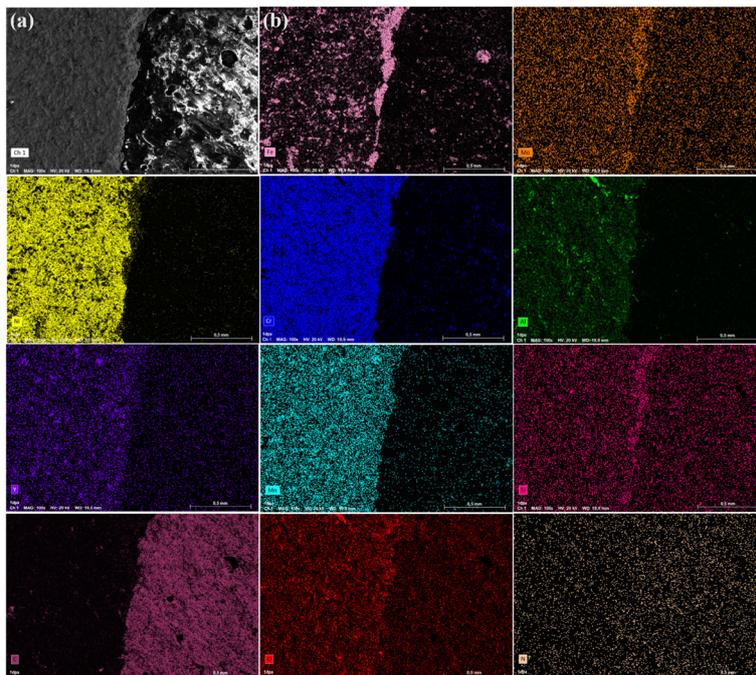
喷涂的 Fe316L 涂层平均结合强度为 39.37MPa。图 4 展示了结合强度测试后涂层试样的断口微观扫描形貌及元素分布。结果显示，拉伸断裂发生在涂层与基体的结合界面和涂层内部，属于层间断裂，涂层断面相对平滑，呈脆性断裂特征。虽然脆性断裂会削弱涂层结合强度，但由于涂层与基体的结合主要依赖机械啮合，同时产出微冶金结合，在一定程度上提高了涂层内聚力。

表 3 Fe316L 涂层结合强度测试结果

试验次数	Fe316L 涂层
1	42.2
2	38.5
3	37.4
平均值	39.37

3.3 摩擦学性能及表面形貌分析

如图 5 所示，Fe316L 涂层和高硅铝合金基体在 80℃ 润滑油环境下的摩擦学性能测试结果。图 5a 显示，涂层在预加载期的摩擦系数较为稳定，且在稳定期内随着载荷增加，摩擦系数逐渐降低，而铝合金的摩擦系数在磨合期和稳定期均有较大波动。如图 5b 所示为 Fe316L 涂层和高硅铝合金基体在 80℃ 20N、40N、80N 下的平均摩擦系数，铝合金基体的平均摩擦系数为 0.14、0.28、0.34，相比之下涂层的平均摩擦系数分别为 0.18、0.17、0.14。图 5c 展示了润滑油下 Fe316L 涂层和高硅铝合金基体的磨损率，铝合金基体的磨损率则为 8.25×10^{-5} 、 9.57×10^{-5} 、 $20.08 \times 10^{-5} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，而涂层的磨损率分别为 25.15×10^{-7} 、 5.85×10^{-7} 、 $5.57 \times 10^{-7} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，铝合金的磨损率是涂层的 165 倍。图 5d 表明，对偶球的磨损率变化与试验盘的磨损率变化一致。



(a) 结合强度测试后 Fe316L 涂层断裂 SEM 形貌；(b) EDS 分布

图 4 结合强度测试后涂层试样的断口微观扫描形貌及元素分布

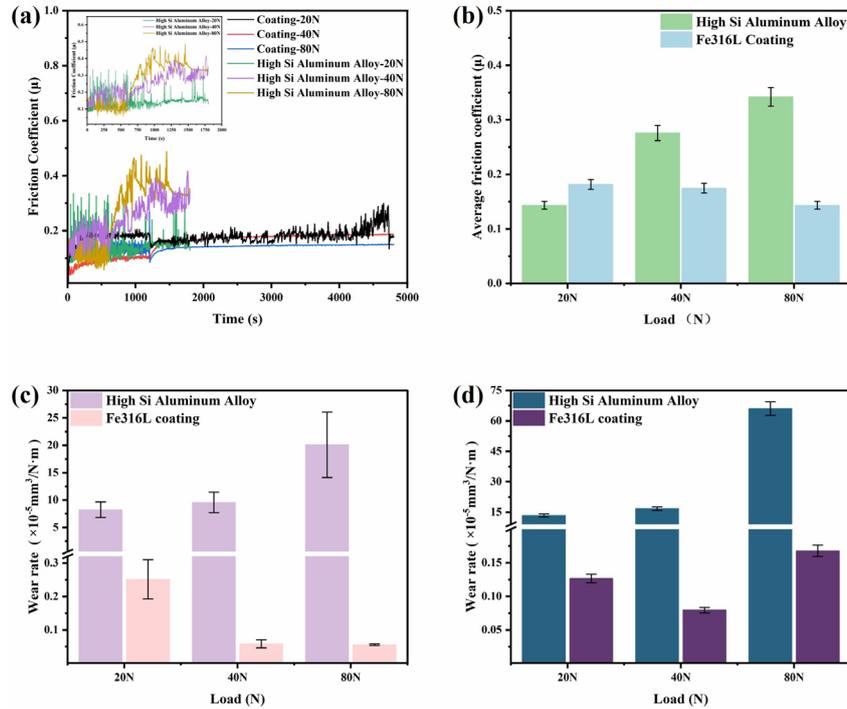
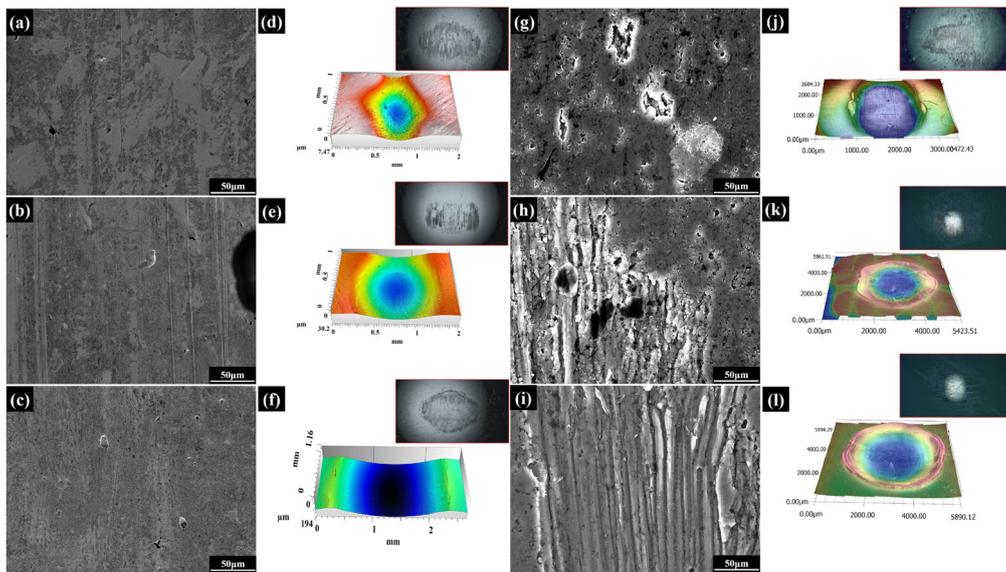


图 5 油润滑下 Fe316L 涂层与高硅铝合金基底摩擦学性能对比

图 6 为 Fe316L 涂层和铝合金在油润滑环境下磨损后的表面形貌、三维轮廓及摩擦配副磨斑形貌。图 6a 至图 6c 显示，油润滑环境下，Fe316L 涂层表面仅有轻微擦伤，沟槽不明显，且在大载荷下仍保持平整。三维轮廓和球磨斑形貌表明磨损区域相对光滑，主要呈现轻微的磨粒磨损（见图 6d 至图 6f）。相比之下，磨损后的高硅铝合金表面表现出截然不同的情况。在低载荷下，表面有大量剥落和少量塑性变形，主要磨损形式为粘着磨损 [3]。随着载荷增加，铝合金的磨损加剧，表面出现严重沟槽、剥落坑和显著的塑性变

形，磨粒磨损成为主要形式，并伴随疲劳磨损（见图 6g 至图 6i）。铝合金的硬度显著低于 GCr15 钢球，三维轮廓显示载荷造成严重塑性变形，而对应的对偶球表面则保持光滑（见图 6j 至图 6l）。

深入分析磨损机理，Fe316L 涂层的优越表现可归因于其较高的硬度及耐磨性，抑制了塑性变形和表面裂纹的产生。从高载荷条件下铝合金的表现来看，显然其结构稳定性不足以支撑长时间的摩擦接触，这导致了更为严重的磨损形式及材料失效。



(a-c) Fe316L 涂层在 80°C 20N、40N、80N 下磨损形貌; (d-f) 三维轮廓及摩擦配副磨斑形貌; (g-i) 高硅铝合金基底在 80°C 20N、40N、80N 下试磨损形貌; (j-l) 三维轮廓及摩擦配副磨斑形貌

图 6 Fe316L 涂层和铝合金在油润滑环境下磨损后的表面形貌、三维轮廓及摩擦配副磨斑形貌

3.4 油润滑试验涂层磨损表面分析

X射线光电子能谱(XPS)用于分析样品最外层的化学成分(约几纳米)。为去除表面污染,样品先经过20 keV的Ar⁺离子溅射清洗30秒。图7为80℃ 20N条件下,5W-30润滑油润滑后涂层磨损表面经过Ar⁺离子溅射的主要XPS光谱成分的峰拟合,包括Fe 2p、C 1s、Ca 2p、Mg 1s、O 1s、P 2p、S 2p、Zn 2p和Al 2p。

图7显示了Fe316L涂层磨损区域的XPS光谱,C 1s谱有三个合成峰,分别在结合能284.80 eV(C-C键)、286.94 eV(C-O-C键)和288.65 eV(O-C=O,羧基)。O 1s在

531.68 eV和532.43 eV的峰值对应于金属氧化物和氢氧化物。Fe 2p在711.22eV和725.02 eV的峰值对应Fe₂O₃。Mg 1s在1303.84 eV,Zn 2p在1022.08 eV和1044.08 eV,Ca 2p在347.40 eV和350.70 eV的峰值分别归属于金属氧化物和金属碳酸盐,这些均源于5W-30润滑油中的清净剂和极压添加剂,Zn元素来自ZDDP的分解。P 2p在132.93 eV和133.83 eV的信号对应金属磷化物,139.92 eV的峰为Zn 3s自旋造成的。S 2p在162.49 eV和163.59 eV及168.09 eV和169.27 eV的峰值应归因于金属硫化物、硫酸盐或硫氧化物。

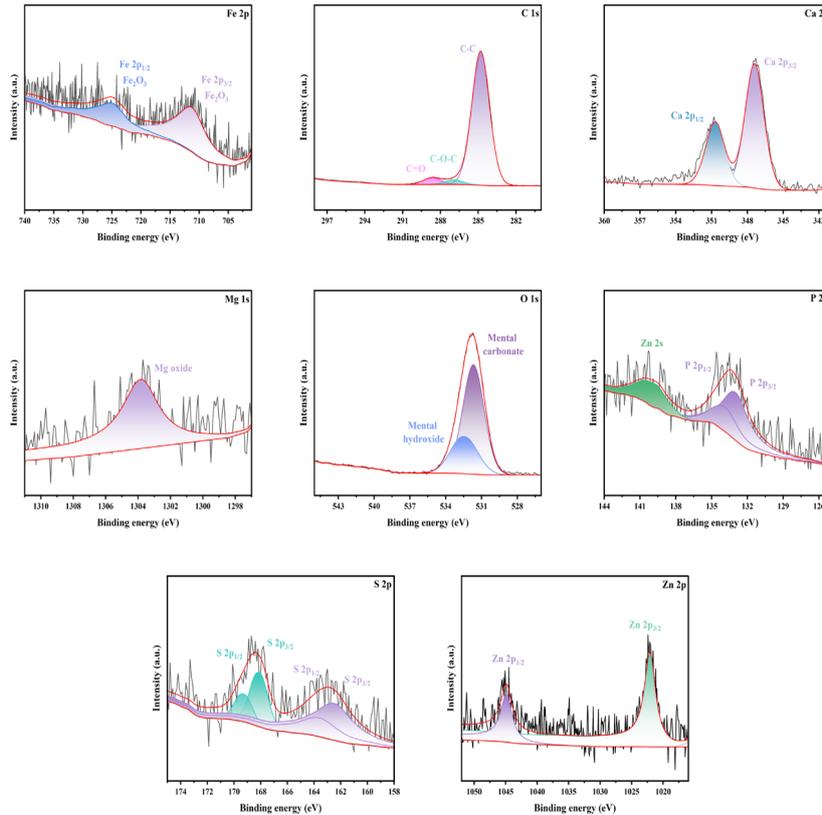


图7 Fe316L涂层磨损区域XPS分析

4 结论

①采用等离子喷涂工艺制备了Fe316L涂层,涂层的平均硬度为268.93HV_{0.1},约为基体硬度的7倍,结合强度为39.37MPa,拉伸强度为42.2MPa。

②针对不同温度和负荷条件下的实验结果表明,Fe316L涂层在高温及高负荷环境下仍能保持良好的表面完整性和稳定的摩擦性能,显示出优异的热稳定性与抗磨损能力。涂层的摩擦系数在油润滑条件下降低至0.14。随着摩擦处理时间的延长,涂层的摩擦系数趋于稳定,证明其在长时间使用中仍能保持低摩擦特性。

③在油润滑试验中,涂层磨损面形成的摩擦膜主要包含铁氧化物、铁/硫化物、铁/硫酸盐和铁/磷酸盐等成分;在油润滑状态下,基体的最大磨损率为 $2.01 \times 10^{-4} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,

涂层为 $2.5 \times 10^{-6} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,铝合金磨损率为涂层的165倍。涂层磨损表面平整,主要磨损机制为磨粒磨损。

④结合强度测试结果显示,Fe316L涂层与基体铝合金之间的结合良好,表明涂层在应用过程中不易脱落,这为其在实际应用提供了良好的保障。

参考文献

- [1] 毛俊元, 郑卫刚. 激光重熔-等离子喷涂陶瓷纳米涂层在气缸套内壁中的研究[J]. 叉车技术, 2014(4):22-24.
- [2] 杜忠泽, 芮星, 王强, 等. 铝合金汽车发动机缸体内壁表面改性的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 336-340.
- [3] S.K. Balijepalli, L. Ceschini, I. Ciancaglioni, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Montanari, C. Martini, G. Verona Rinati, Corrosion effect to the surface of stainless steel treated by two processes of low temperature carburization, Surf. Interface Anal. 46 (2014) 731-734.

The application of WPC in construction field under the background of low carbon economy is analyzed

Di Xu

Qingdao University, Qingdao, Shandong, 266003, China

Abstract

The background of low-carbon economy includes three aspects: climate change, environmental protection and sustainable development. Its core element is to reduce all kinds of high-carbon energy consumption through technological and institutional innovation, as well as industrial transformation, so as to control greenhouse gas emissions and pursue green GDP. In this context, the construction sector needs to adopt more environmentally friendly materials. This paper describes the development trend and promotion prospect of WPC, based on the background of low-carbon economy, analyzes the specific application of WPC in the field of construction, mainly in outdoor decorative wall panels and interior decorative wall panels.

Keywords

low-carbon economy; Wood-plastic composite material; Architectural field

分析低碳经济背景下木塑复合材料在建筑领域的应用

徐笛

青岛大学, 中国·山东 青岛 266003

摘要

低碳经济背景包括气候变化、环境保护、可持续发展三个方面,其核心要素就是通过技术和制度创新,以及产业转型等方式减少各类高碳能源消耗,以此控制温室气体排放,追求绿色GDP。在这个背景下,建筑领域需要采用更加环保的材料。本文阐述了木塑复合材料的发展趋势以及推广前景,基于低碳经济背景,分析了木塑复合材料在建筑领域的具体应用,主要在室外装饰墙板和室内装饰墙板中应用。

关键词

低碳经济; 木塑复合材料; 建筑领域

1 引言

木塑复合材料(WPC)是一种由热塑性高分子聚合物与各种废旧物混合,并且使用润滑剂等助剂进行挤压加工生成的复合材料。该材料早在20世纪90年代就已经在国内发展,并且在低碳经济背景下,该材料的应用愈加广泛。在早期,WPC主要用于商品包装,随着技术的完善以及人们对环保的重视,该材料开始在公园、景区等场景中应用。由于其具有降解性好、加工性能良好、物理性能优越等应用优势,所以在建筑领域中的应用愈加广泛,主要作为外墙装饰、室内装饰或天花吊灯等使用。

2 木塑复合材料的发展趋势

从生产实践的角度出发,木塑复合材料已经有了明确的发展方向,主要向原料多样化、加工智能化、工艺标准化、

高附加值化、应用广泛化几个方向发展。在生产原料方面,使用木粉、秸秆、稻壳等多种废植物纤维或木纤维进行加工生产,且随着技术完善,逐渐开发出更加多样的产品种类,使该材料的市场应用空间进一步扩大;在产品加工方面,目前已经开始使用3D打印、共挤全包裹等技术,实现智能化生产加工,极大地提升了生产效率与质量;在生产工艺方面,我国出台了相关政策,对该材料的生产工艺进行规范和统一,目前已经有了相关的配套标准,使材料加工有了更加明确的依据;在附加值方面,随着WPC的深度开发,其应用更加广泛,且与其他材料的结合更加频繁和紧密,使该材料逐渐从低端板材型材向高端工业制品的方向发展;在使用场景上,该材料属于新型环保型材料,所以在低碳经济背景下,很多国家和地区鼓励并支持该材料的应用。目前来看,WPC已经在环保、物流、汽车、农业等多个领域应用。

3 木塑复合材料在建筑领域的推广前景

3.1 专利申请现状

近几年,我国建筑用复合材料专利申请数量在不断增加

【作者简介】徐笛(2004-),女,中国山东人,本科,从事复合材料与工程应用研究。

多,呈现出逐年上涨的趋势,虽然上涨速度有所减缓,但依旧每年都会增加大量专利申请。可见,复合材料的应用与研究在我国备受关注,国内有着非常活跃的市场^[1]。不仅各大建筑类高校积极申请专利,科研机构也加大研究力度,建筑企业、新材料科技集团等也为复合材料的研发贡献了许多力量。

3.2 实际应用效果

目前,很多建筑已经应用了WPC作为装饰性材料,甚至一些建筑整体都采用WPC,可见其在建筑领域的应用在不断扩展。在桥梁建筑中,WPC不仅可以用于新建结构,也可以用于原有的结构加固与补强。WPC有良好的物理性能和较强的耐久性,在建筑内层材料中应用,能够确保强度和耐久,使建筑更加稳固^[2]。在外层材料应用,则能够增加美观性与耐用性。WPC还具有重复利用的特点,且耐老化、抗虫蛀,在回廊板、窗户、门板等建筑结构中应用。该材料性价比较高,消除了原本天然木材存在的缺陷,不会出现翘曲、龟裂等问题,不需要定期保养,所以在建筑领域有较好的应用效果。

4 木塑复合材料的性能影响因素

4.1 基材

WPC主要由木粉和塑料构成,选择哪一种合成树脂会直接影响材料性能。通常会选择聚乙烯、聚丙烯等合成树脂。聚乙烯的应用比较频繁,但具有不耐老化的缺点,在潮湿环境下容易变形^[3]。聚丙烯的性能更加优越,但需要采用高温加工的工艺,加工时会一定程度上损害木质纤维,造成木质材料性能受到影响,所以适合作为WPC基材使用。相比之下,聚氯乙烯(PVC)性能良好,是最佳的WPC基材,既能够保障材料性能,也没有不耐老化或加工复杂的缺陷。

木质材料则主要选择稻壳粉或者选择木粉、秸秆粉,这些材料通常含水量较大,会影响WPC的综合性能,所以在生产制造前,需要先将基材中的水分去除,确保基材含水量在标准范围内,以此确保材料整体质量。

4.2 加工设备

WPC的加工不同于传统的塑料或木质材料,其属于新型环保材料,需要采用新的生产加工工艺和先进的加工技术。从目前的情况看,3D打印、塑木全包裹技术等广泛应用。根据这些技术的应用需求,需要准备专业的生产设备^[4]。由于WPC应用愈加广泛且有较大的市场空间,所以我国已经研发了专门制备WPC的设备,此类设备主要采用二次加工法进行生产制造,能够保障WPC性能,并且使用成本相对较低。

4.3 添加剂

在WPC制作的过程中,要实现木质粉末的改性,就需要使用氯酸盐和丙烯酸酯耦合剂,能够增强木质粉末的机械强度。如果木质粉末用量不超过30份,则其含量越高,则

拉伸强度、冲击强度等物理性能越好。不仅如此,在木粉、泡沫等材料中添加邻苯二甲酸二辛酯塑剂能够提升其断裂伸长率,但会影响拉伸强度,在实际应用时需要综合分析考量。

5 低碳经济背景下木塑复合材料在建筑领域的应用分析

5.1 室内装饰墙板

在室内装饰墙板选用时,要严格遵守《建筑内部装修设计防火规范》要求,严格检测建筑材料的燃烧性能等级,尤其在场所墙面装饰材料选用时,必须选择A级不燃烧性能的材料,民用建筑则根据实际建设要求选择A级或者选择B₁级材料。B₂级材料并不能够在墙体内部装修中应用,这种材料的不可燃性能较差,应用会带来较大的安全隐患^[5]。木塑墙体内部装饰板普遍为B₂等级材料,部分厂家生产的材料能够达到B₁等级,但数量有限。为了提升不可燃性能,通常会使用阻燃剂,所以成本也相对较高。在实际应用时,需要根据应用场景需求进行材料选择。墙体内装饰板在实际安装时,通常使用龙骨螺钉固定,也有一些装饰板会采用龙骨卡件固定。目前市场中比较常用的装饰板为PVC发泡板材,虽然聚氯乙烯分子链中含有超过50%质量分数的氯元素,能够增加材料的阻燃性,即使在强烈火源中燃烧,也能够短时间内自熄。但在高温条件下,PVC会释放大量有害物质,所以在基材选择时,不适合选择该材料。聚丙烯燃烧不会产生有毒气体,但相对容易燃烧,所以如果采用聚丙烯作为基材,需要使用阻燃剂。

5.2 室外装饰墙板

大约在10年前,我国就已经开始使用木塑墙板,整体发展时间较短,所以装饰墙板产品质量受到生产厂家差异的影响存在质量参差的问题,每个厂商生产的产品保质期也不同,分为30年、25年、10年等多种期限,很多大品牌厂商生产的产品类型不同,所以保质年限也会有所不同^[6]。随着技术的发展,近几年WPC装饰墙板质量已经有所提升,生产工艺也逐渐统一。在建筑墙体外装饰中,使用WPC需要从安全和功能两个方面分析。通常在抗震设防烈度小于8度且非高层建筑中可以应用该材料,例如民宿、木屋、度假屋等建筑。

在实际装饰安装的过程中,要严格遵守技术规范,不同厂家的安装方法存在差异,可以将地方标准作为依据,保障安装的合理性。如果安装高度不同,则需要使用不同的安装方法,并且遵循不同的规范要求^[7]。龙骨的材质有很多,包括木塑龙骨、铝合金龙骨、钢龙骨等等。如果建筑的跨度较大,则优先选用钢龙骨;如果跨度相对较小,则选用铝合金龙骨。龙骨高度不能少于20mm,同时也不能超过30mm。如果外墙的保温性能要求较高,则在龙骨内侧安装保温材料,或者在中间安装。

在实际设计时,要确定木塑装饰板的密度,通常在 $1200\text{kg}/\text{m}^3\sim 1300\text{kg}/\text{m}^3$ 之间,利用龙骨连接基层,根据《人造板材幕墙工程技术规范》设置预埋件。室外墙面装饰工程设计需要从多个方面着手,包括系统性能、墙板选型、防火构造、特殊部位构造等设计内容。在防火性能方面,要根据《建筑防火规范》进行材料筛选,要求使用A级材料,如果建筑高度在50m以下,则可以选用B₁级材料。内保温外墙系统必须采用不可燃材料,切实保障建筑的安全。

5.3 地面装饰装修

在建筑地面装饰装修中,也可以使用各种类型的复合材料,包括铝合金复合材料、PVC塑料板、木塑地板等等。不同的材料能够满足不同的装饰需求,在实际选材时,要综合各种材料的性能优势与缺陷,根据施工要求进行选择。木塑复合型地板目前得到广泛应用,主要讲热塑性材料作为基材,不仅色彩和形态多种多样,能够满足客户多样化、个性化的装饰需求,而且具有耐久实用,便于装配安装的特点^[8]。传统的木质地板容易受到潮湿环境的影响,瓷砖则舒适度较差,所以采用木塑复合地板,既能够解决寿命短的问题,也能够确保地板的舒适度。在实际建造的过程中,使用五金配件即可对WPC进行预制装配,相比于其他类型的地板,能够简化施工步骤,进而节省更多人力和物力成本。

5.4 吊顶装饰装修

吊顶可用的材料较多,包括铝扣板、石膏板、木塑复合板等。在应用木质塑料复合材料装修吊顶时,视觉效果会有所提升。例如,在阳台吊顶装修时,可以采用WPC,与传统的木材相比,其具有更强的抗老化、抗虫蛀等性能优势,同时也具有阻燃、防潮等特点。即使长时间装饰,这种材料也不会出现掉色的情况,能够始终保持良好的装饰效果。

此外,木塑复合板在吊顶的装饰和装修过程中也展现出了出色的隔音性能。现代建筑对室内环境提出了更高的要求,好的隔音效果可以为人们提供更安静的居住或者工作场所。木塑复合板因材料及结构的特殊性,能有效吸收及隔绝声音、降低噪音传播、给居住者营造更舒适的生活。

吊顶安装时木塑复合板也显示了较好的可加工性及易安装性,其能够根据具体需求进行切割和弯曲等多种加工操作,以满足各种吊顶造型和设计标准。同时安装的过程比较简单和迅速,能够极大地缩短工期和提高效率。

5.5 木塑复合墙板

木塑复合墙板就是将木塑型材内部的保温材料挤出,然后添加各种无机材料,混合PVC树脂,添加各类助剂,使其成为性能更佳的新板材。此类墙体不仅具有围护的作用,也具有一定的保温效果,墙板厚度约为100~150mm,根据实际装修需求能够定制墙板长度。在实际应用时,严格

遵守《建筑设计防火规范》等规范要求,明确难燃性墙体构件的适用范围,然后进行合理的构件选择。如果在住宅建筑中应用,则四级耐火等级住宅建筑只能建造3层,三级耐火等级建筑则可以建造9层。从材料的耐火性能分析,该材料可以在3层以下建筑中应用。

在公共建筑中,根据规范要求,难燃性墙体构件只能在耐火等级为四级的民用建筑中应用,且建筑必须在2层以内。所以该材料可以在不超过2层的公共建筑外墙或内墙中应用。如果是工业建筑,则在耐火等级为三级和四级的厂房中应用,也可以在仓库建设中应用,但只能用于非承重墙,或者在内隔墙中应用。WPC也能够作为保温装饰一体化板材在建筑中应用,与主体连接后,结合基层墙体生成良好的保温墙体体系,通常在装配式建筑中广泛应用。

在实际设计时,要严格遵守相关的技术和工艺规范,包括《建筑结构荷载规范》《建筑用木塑复合板应用技术标准》等。在设计时,要从安全、性能、耐久等多个方面分析,板材和配件的使用寿命必须相互匹配,且对安全、功能、耐久有严格的要求。以安全性能来说,要根据《非结构构件抗震设计规范》等规范要求确定其抗震性能、耐撞击性能等指标。

6 结语

综上所述,在现代建筑事业发展的过程中,根据低碳经济背景特点,可以广泛应用木塑复合材料。该材料应用优势明显,在建筑领域应用能够有效提升建筑质量和性能,使建筑成本降低,并且满足绿色环保的要求,促进建筑领域可持续发展。

参考文献

- [1] 刘知心,王奕雯,司文娜.装配式木塑复合材料设计应用研究[J].居舍,2025,(06):69-71.
- [2] 黄悠.建筑装饰装修工程中环保木塑复合材料的特性及运用分析[J].中国建筑装饰装修,2024,(20):109-111.
- [3] 张宇彤.建筑装饰装修工程中的木塑复合材料及其应用研究[J].四川建材,2024,50(07):19-20+23.
- [4] 王宾.建筑施工中木塑复合材料(WPC)的实际应用[J].建材发展导向,2024,22(07):15-17.
- [5] 胡建鹏,刘俊杰,李羽佳,等.电磁功能型木塑复合材料研究进展[J].世界林业研究,2024,37(02):74-79.
- [6] 雷娟,张荣斌.低碳经济推动木塑复合材料快速发展[J].塑料助剂,2024,(01):47-50+54.
- [7] 龚逸.低碳经济背景下木塑复合材料在建筑领域的应用[J].塑料助剂,2023,(05):61-63+77.
- [8] 吕绕英.木塑复合材料在绿色建筑中的应用[J].塑料工业,2023,51(03):208.

Application and development of laser micro-nano processing technology in silicon wafer processing

Huanxin Zheng Weileng Wang*

Zhejiang Haina Semiconductor Co., Ltd., Quzhou, Zhejiang, 324300, China

Abstract

Laser micro-nano processing technology, with its unique advantages of high precision, high efficiency and non-contact type, has become an important means in the field of silicon wafer precision processing. The technology makes use of the characteristics of ultra-short pulse laser to realize the preparation of surface microstructure of silicon wafer, microhole drilling, precision cutting and the manufacturing of micro-nano devices, breaking through the bottleneck of precision and function integration of traditional processing methods. However, in the process of laser micro-nano processing, there are still some key problems, such as the difficult control of the thermal influence area, the difficult stable processing accuracy and the single equipment function, which seriously restrict the popularization and application of this technology in industrial production. Therefore, the in-depth study of laser micro-nano processing mechanism, process parameter optimization and integration with automation technology has become an important development direction in the field of silicon wafer processing.

Keywords

laser micro-nano processing; silicon wafer processing; micro-nano structure; ultra-short pulse laser; process optimization

硅片加工中激光微纳加工技术的应用与发展

郑欢欣 王伟棱*

浙江海纳半导体股份有限公司, 中国·浙江 衢州 324300

摘要

激光微纳加工技术以其高精度、高效率及非接触式的独特优势, 成为硅片精密加工领域的重要手段。该技术利用超短脉冲激光的特性, 实现硅片表面微结构制备、微孔钻削、精密切割以及微纳器件制造, 突破了传统加工方式在精度和功能集成上的瓶颈。然而, 激光微纳加工过程中, 仍存在热影响区域难以控制、加工精度难以稳定以及设备功能单一等关键问题, 严重制约了该技术在工业生产中的推广应用。因此, 深入研究激光微纳加工机理、工艺参数优化以及与自动化技术融合已成为硅片加工领域的重要发展方向。

关键词

激光微纳加工; 硅片加工; 微纳结构; 超短脉冲激光; 工艺优化

1 引言

伴随微电子产业及半导体技术的飞速发展, 硅片加工工艺对加工精度与微结构复杂性的要求显著提高。传统的机械加工及化学蚀刻方法已难以满足当前高端芯片及微纳器件制造的高精度需求。激光微纳加工技术作为一种全新的非接触加工方法, 具备空间分辨率高、能量可控性强和热损伤小的优势, 逐渐成为实现硅片精密加工与微结构制造的重要技术手段。近年来, 国内外针对激光微纳加工技术展开了深

入的研究, 探索了超短脉冲激光在硅片微纳结构构筑、精密切割与钻孔等方面的应用潜力, 初步实现了硅基微纳器件的高效制备。尽管取得一定成果, 但在工艺稳定性、设备综合性能及热损伤控制等方面仍存在诸多挑战, 亟需开展深入的理论与工艺研究, 以推动硅片加工向更高精度、更高效率方向发展。

2 激光微纳加工技术的原理及特点

2.1 激光微纳加工的基本原理

激光微纳加工技术基于激光与材料相互作用的物理机制, 通过高能量密度的激光束在极短时间内作用于材料表面, 实现材料的去除、改性或重构。超短脉冲激光(如飞秒激光、皮秒激光)因其极短的脉冲宽度和极高的峰值功率, 能够在纳米尺度上精确控制能量沉积, 减少热影响区域, 从而实现高精度的微纳结构加工。激光与材料的相互作用主要

【作者简介】郑欢欣(1981-), 男, 中国浙江杭州人, 工程师, 从事硅材料加工研究。

【通讯作者】王伟棱(1977-), 男, 中国浙江杭州人, 本科, 工程师, 从事硅材料加工研究。

包括光热效应和光化学效应，前者通过局部加热使材料熔化或蒸发，后者则通过光子能量直接破坏材料化学键，实现非热熔性加工。

2.2 激光微纳加工的技术优势

激光微纳加工技术具有高精度、非接触式加工和广泛适用性等显著优势。其空间分辨率可达亚微米甚至纳米级别，能够满足微电子和半导体领域对高精度加工的需求。非接触式加工避免了机械应力对材料的损伤，特别适用于脆性材料如硅片的加工。此外，激光加工具有高度的灵活性和可控性，能够通过调节激光参数（如波长、脉冲宽度、能量密度）适应不同材料的加工需求，实现复杂微纳结构的高效制备。

2.3 常用激光微纳加工设备及工艺方法

常用的激光微纳加工设备包括飞秒激光加工系统、皮秒激光加工系统以及紫外激光加工系统。飞秒激光因其极短的脉冲宽度和低热效应，广泛应用于高精度微纳结构加工；皮秒激光在加工效率和精度之间取得了良好平衡，适用于大规模生产；紫外激光则因其短波长和高光子能量，适用于高分辨率的光刻和微细加工。工艺方法主要包括激光直写、激光烧蚀、激光诱导表面改性以及激光辅助化学蚀刻等，这些方法在硅片表面微纳结构制备、微孔钻削和精密切割中发挥了重要作用。

3 激光微纳加工技术在硅片加工中的具体应用

3.1 硅片表面微纳结构制备

激光微纳加工技术在硅片表面微纳结构制备中展现了显著优势。通过超短脉冲激光的精确能量控制，可以在硅片表面实现高精度的微纳结构加工，如微槽、微孔、光栅和光子晶体等。这些结构在微电子、光电子和传感器领域具有重要应用价值。例如，在太阳能电池中，利用激光加工制备的表面微纳结构可以显著提高光吸收效率；在微流控芯片中，激光加工的微通道和微腔体能够实现流体的精确操控。激光加工的非接触特性避免了机械应力对硅片的损伤，同时其高分辨率和高灵活性使得复杂微纳结构的高效制备成为可能。此外，激光加工还可以通过多光束干涉或空间光调制技术，实现大面积周期性微纳结构的快速制备，为硅片表面功能化提供了新的技术途径。

3.2 硅基微纳器件制造

激光微纳加工技术在硅基微纳器件制造中发挥了关键作用。通过激光直写和激光诱导表面改性等技术，可以在硅片上直接制备微纳传感器、执行器和光学器件。例如，利用飞秒激光加工技术可以在硅片上制备高精度的微机电系统（MEMS）器件，如加速度计和陀螺仪；在光电子领域，激光加工的光子晶体和波导结构能够实现光信号的精确调控。此外，激光加工还可以与其他工艺（如化学蚀刻和薄膜沉积）结合，实现多功能集成器件的制造。这种技术为硅基微纳器件的高性能化和微型化提供了重要支持。近年来，随着激光

加工精度的不断提高，研究人员成功实现了硅基纳米线、纳米孔和纳米间隙结构的制备，这些结构在纳米电子器件和生物传感器中展现了巨大的应用潜力。

3.3 高效率加工性能，多尺度结构速率与深宽比优化

双激光微纳加工技术通过协同调控不同脉宽激光的能量分配，显著提升了硅片加工效率。飞秒激光负责高精度轮廓加工，纳秒激光进行快速材料去除，两者结合使加工速率较单激光提升 50% 以上。在深宽比控制方面，双激光分步加工策略可实现 10:1 以上的高深宽比结构，同时保持侧壁垂直度误差小于 1° 。通过优化激光参数匹配，该技术能在同一工艺中实现微米级粗加工和纳米级精修，兼顾加工速度与精度。动态聚焦系统的引入进一步提高了大尺寸硅片加工的均匀性，使 300mm 晶圆的面内加工一致性达到 $\pm 2\%$ 。能量梯度控制技术有效避免了传统激光加工中常见的锥度问题，通孔结构的孔径偏差可控制在 $\pm 0.5\mu\text{m}$ 以内。这种多尺度加工能力使其在 TSV、MEMS 器件等三维结构制造中展现出独特优势。

4 激光微纳加工技术的关键问题及解决策略

4.1 加工精度控制问题及对策

激光微纳加工技术在硅片加工中面临的主要挑战之一是加工精度的控制。由于激光与材料相互作用的复杂性，加工过程中容易受到激光光束质量、聚焦精度、材料特性以及环境因素的影响，导致加工精度难以稳定。例如，激光光束的波动或聚焦位置的微小偏差可能导致加工尺寸的偏差，影响微纳结构的成型质量。为解决这一问题，研究人员提出了多种优化策略。首先，采用高稳定性的激光光源和精密光学系统，确保激光光束的均匀性和聚焦精度；其次，引入实时监测与反馈控制系统，通过在线检测加工过程中的关键参数（如激光能量、焦点位置等），动态调整加工条件，提高加工精度的一致性。此外，结合计算机辅助设计（CAD）和数值模拟技术，优化激光加工路径和参数，减少加工误差。例如，通过有限元分析模拟激光与材料的相互作用，预测加工结果并优化工艺参数，从而实现加工精度的精确控制。

4.2 热效应与损伤抑制技术

激光微纳加工过程中，热效应是一个难以忽视的问题。尽管超短脉冲激光能够显著减少热影响区域，但在高能量密度或长时间加工条件下，仍可能产生热累积效应，导致材料表面或内部出现热损伤，如微裂纹、熔融层或相变区域。这种热损伤不仅影响加工质量，还可能降低硅片的功能性能。为抑制热效应，研究人员提出了多种技术方案。一种有效的方法是采用飞秒或皮秒激光，利用其极短的脉冲宽度和极高的峰值功率，在热扩散之前完成材料去除，从而最大限度地减少热影响区域。此外，通过优化激光参数（如脉冲能量、重复频率和扫描速度），控制能量沉积速率，避免热累积效应。另一种策略是引入辅助冷却技术，例如在加工过程中使

用气体或液体冷却介质，快速带走热量，降低加工区域的温度。近年来，还有研究提出利用多光子吸收和非线性效应，进一步减少热损伤，提高加工质量。

4.3 微纳尺度加工工艺的稳定性优化方法

在微纳尺度加工中，工艺稳定性是影响加工质量和效率的关键因素。由于加工尺度极小，任何微小的工艺波动都可能导致加工结果的显著偏差。例如，激光能量的微小变化或环境温度波动可能影响加工尺寸和形状的一致性。为提高工艺稳定性，研究人员从多个方面进行了优化。首先，开发高精度的激光加工设备，采用闭环控制系统实时监测和调整激光参数，确保加工条件的稳定性。其次，优化加工环境，例如在真空或惰性气体环境中进行加工，减少外界干扰因素的影响。此外，通过大数据分析和机器学习技术，对加工过程中的海量数据进行处理和分析，建立工艺参数与加工结果之间的映射关系，实现工艺参数的智能优化。例如，利用深度学习算法预测加工结果并自动调整激光参数，提高加工的一致性和可靠性。同时，结合在线检测技术，实时监控加工质量，及时发现并纠正工艺偏差，确保微纳尺度加工的高稳定性和高重复性。

5 激光微纳加工技术的未来发展趋势

5.1 加工技术智能化与自动化发展趋势

激光微纳加工技术的智能化和自动化是未来发展的重要方向。随着人工智能和机器学习技术的快速发展，激光加工设备正逐步向智能化方向迈进。通过引入智能算法，可以实现加工参数的自动优化、加工过程的实时监控以及加工结果的智能预测，从而提高加工精度和效率。例如，基于深度学习的图像识别技术可以实时分析加工表面的形貌特征，自动调整激光参数以适应不同的加工需求。此外，自动化技术的应用使得激光加工设备能够实现无人化操作，大幅提高生产效率并降低人工成本。未来，智能化和自动化技术的深度融合将进一步推动激光微纳加工技术在工业生产中的广泛应用，为硅片加工领域带来革命性变革。

5.2 多功能激光加工设备的集成化趋势

激光微纳加工设备的集成化是满足复杂加工需求的重要趋势。传统的激光加工设备功能单一，难以适应多任务、多工艺的加工场景。未来，激光加工设备将向多功能集成化方向发展，通过整合多种加工模块（如激光切割、钻孔、表面改性等），实现一台设备完成多种加工任务。例如，集成化的激光加工系统可以同时实现硅片的精密切割、微孔钻削和表面微纳结构制备，显著提高加工效率和灵活性。此外，集成化设备还可以结合在线检测和反馈控制功能，实现加工

过程的实时优化，确保加工质量的一致性。这种多功能集成化趋势不仅能够降低设备成本，还能满足高端制造领域对复杂加工工艺的需求。

5.3 与其他新兴技术融合的趋势分析

激光微纳加工技术与其他新兴技术的融合是未来发展的重要方向。例如，与纳米技术的结合可以实现更高精度的微纳结构加工，为纳米电子器件和生物传感器的制造提供技术支持；与3D打印技术的融合可以实现复杂三维微纳结构的高效制备，拓展激光加工的应用范围。此外，激光加工技术与量子技术、光子技术的结合也为新型功能器件的开发提供了新的可能性。例如，利用激光加工制备的量子点阵列和光子晶体结构在量子计算和光通信领域展现了巨大的应用潜力。未来，随着多学科交叉融合的不断深入，激光微纳加工技术将在更多前沿领域发挥重要作用，推动硅片加工技术向更高水平发展。

6 结语

激光微纳加工技术以其高精度、非接触式加工和广泛适用性，在硅片加工领域展现了巨大的应用潜力。通过超短脉冲激光的精确能量控制，该技术成功实现了硅片表面微纳结构制备、微纳器件制造以及精密切割与钻孔，突破了传统加工方式的局限性。然而，加工精度控制、热效应抑制和工艺稳定性优化等问题仍需进一步研究。未来，随着智能化、自动化技术的深度融合以及多功能集成化设备的开发，激光微纳加工技术将朝着更高精度、更高效率的方向发展。同时，与其他新兴技术的结合将进一步拓展其应用领域，为微电子、光电子和半导体产业的创新发展提供强有力的技术支撑。

参考文献

- [1] 黄宸,黄丹丹,王剑,孙业荣,鲍业培.单晶硅片的电化学-固结-游离磨料复合加工表面完整性[J].半导体技术,2024,49(06):549-554+560.
- [2] 张逸民,朱祥龙,董志刚,康仁科,徐嘉慧,张津豪.硅片磨床伺服进给系统仿真模型与分析[J].组合机床与自动化加工技术,2024,(04):102-104+109.
- [3] 闫道恒,牛俊凯,张毅,陈晓强,时云鹏,贺柳青.硅片超精密磨削背面减薄加工试验分析[J].科技视界,2024,14(02):77-80.
- [4] 张立安.超薄单晶硅片加工检测技术的研究进展[J].现代工业经济和信化,2022,12(09):27-29.
- [5] 郭兵健,刘小磐,徐一俊,黄笑容,吴晓峰,周玲,何国君,蒋委达,梁忠明.浙江中晶科技股份有限公司,单晶硅材料高效绿色加工工艺和全自动加工线的研发及应用[Z].项目立项编号:2018C01076.鉴定单位:浙江省科技厅.鉴定日期:2022-01-01.

Synthesis of environmentally friendly polycarboxylate superplasticizer and its application performance in self-leveling mortar

Haitang Zhang

Huzhou Green New Material Co., Ltd., Huzhou, Zhejiang, 313023, China

Abstract

Green environmental protection type polycarboxylic acid water reducing agent has been widely concerned in the field of building materials because of its excellent dispersion performance and environmental protection properties. In this paper, the synthesis method of this kind of water reducing agent, optimized the molecular structure with low toxicity, and developed a new polycarboxylic acid water reducing agent with low environmental load. By optimizing the synthesis process, the molecular chain structure is accurately regulated to improve its adaptability in self-leveling mortar. Combined with the fluidity, mechanical properties, volume stability and other indicators, to systematically evaluate its application effect. The results show that the green water reducing agent not only guarantees the construction performance, significantly reduces the risk of environmental pollution, provides technical support for the green upgrade of self-leveling materials, and has good engineering application prospect and promotion value.

Keywords

polycarboxylic acid water reducing agent; green environmental protection; synthesis process; self-leveling mortar; performance evaluation

绿色环保型聚羧酸减水剂的合成及其在自流平砂浆中的应用性能

张海棠

湖州绿色新材股份有限公司, 中国·浙江湖州 313023

摘要

绿色环保型聚羧酸减水剂因其优异的分散性能与环保属性, 在建筑材料领域受到广泛关注。本文围绕该类减水剂的合成方法展开研究, 采用低毒性、可再生单体进行分子结构优化设计, 开发出具有低环境负荷的新型聚羧酸减水剂。通过优化合成工艺精准调控分子链结构, 提升其在自流平砂浆中的适应性。结合流动性、力学性能、体积稳定性等多项指标, 系统评价其应用效果。研究表明, 该绿色减水剂在保障施工性能的同时, 显著降低了环境污染风险, 为自流平材料的绿色升级提供了技术支持, 具备良好的工程应用前景与推广价值。

关键词

聚羧酸减水剂; 绿色环保; 合成工艺; 自流平砂浆; 性能评价

1 引言

聚羧酸类高性能减水剂作为水泥基材料中不可或缺的外加剂, 其结构的可设计性为性能调控提供了广阔空间。近年来, 传统聚羧酸减水剂在生产过程中普遍存在高能耗、污染排放大等问题, 亟需以绿色环保为导向开展分子结构与合成体系的优化。另一方面, 自流平砂浆作为一种高流动性、高精度施工材料, 对外加剂的适应性提出更高要求, 尤其在保证流动性的同时需兼顾凝结时间、稳定性与强度发展。本文聚焦于绿色环保型聚羧酸减水剂的合成与性能匹配, 通过

系统分析其结构调控路径与在自流平体系中的表现特性, 探讨其工程化应用的可行性与潜在价值, 推动功能型外加剂向低碳、绿色、高效方向发展。

2 绿色环保型聚羧酸减水剂的研究背景与发展现状

2.1 聚羧酸减水剂的发展历程与类型演变

聚羧酸减水剂自 20 世纪 90 年代起开始广泛应用, 其以主链含有羧基、侧链引入聚氧乙烯基为典型结构, 具备优异的分散性和保水性。在早期, 以丙烯酸类单体与聚醚类单体共聚为主要方式, 逐步取代萘系和脂肪族系减水剂, 推动混凝土外加剂进入高性能化阶段。随着建筑材料功能需求提

【作者简介】张海棠 (1979-), 女, 中国浙江湖州人, 本科, 工程师, 从事新材料研究。

升,聚羧酸减水剂逐渐向分子结构精细调控、分散稳定性提升及与矿物掺合料的适应性优化方向发展。应用领域不断拓宽,由传统商品混凝土扩展至高强、自密实、自流平等特种砂浆系统。在此基础上,催生出多种结构形式,包括梳形结构、星形聚合物、功能化嵌段共聚物等,形成了性能针对性强、可调控性高的新型聚羧酸减水剂体系,奠定了其在建筑绿色化发展中的关键地位。

2.2 绿色环保型聚羧酸减水剂的研究动因

传统聚羧酸减水剂在合成过程中常涉及有机溶剂、强酸催化剂和高能耗工艺,不仅造成环境污染问题,也增加了生产过程的安全风险与经济负担。在“双碳”战略背景下,建材行业绿色低碳发展压力加剧,促使研究者从源头设计角度寻求更加绿色的减水剂解决方案。绿色环保型聚羧酸减水剂以可再生单体、生物基材料或低毒性原料为构成基础,强调合成过程中的低排放、低能耗与可降解性,同时追求终端产品的高效分散性与水泥体系的高适应性。提升其在自流平砂浆、特种砂浆及生态混凝土体系中的应用性能,已成为当前研究的重要方向。通过分子结构的定向设计,实现对水泥颗粒吸附、分散、稳定三方面性能的协同调控,是推动该类外加剂绿色转型的核心技术途径。

2.3 国内外在绿色聚羧酸减水剂研究方面的进展

当前国际研究趋向聚焦于原料绿色化、合成反应环境友好化与应用性能优化协同发展路径。欧美等地在生物基单体利用、无溶剂聚合技术以及光引发合成等方面取得实质性成果,部分高性能绿色减水剂已实现规模化应用。在分子设计上,注重通过主链引入新型羧基源、调整侧链密度与长度,构建多功能结构实现对水泥浆体的精准调控。国内研究围绕单体改性、聚合工艺改进与复合掺合机制展开,探索采用柠檬酸、乳酸、壳聚糖等绿色来源原料,开发低排放、低能耗的绿色合成路线。同时加强应用适应性研究,深入分析其在自流平砂浆、高性能混凝土等体系中的分散、保坍与增强效果,逐步构建绿色、功能一体化的新型减水剂体系,为建筑材料绿色升级提供材料支持。

3 绿色环保型聚羧酸减水剂的合成工艺设计

3.1 单体选择与分子结构设计原理

绿色环保型聚羧酸减水剂的性能根源在于其分子结构的合理设计,单体选择是构建高效分散性能的关键。以丙烯酸($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)为主链单体,通过自由基聚合引入聚乙二醇甲醚丙烯酸酯($\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$)作为梳状侧链,可有效提升分子在水泥颗粒表面的吸附能力与空间位阻效应。在绿色合成理念指导下,引入生物基单体如柠檬酸衍生物、马来酸酐($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$)可进一步增强主链的多点羧基位点,增强其与 Ca^{2+} 离子的络合作用,提升分散与稳定性能。通过调控主链与侧链的长度、官能团密度与亲水平衡比,实现聚合物对水泥颗粒的多重吸附模式,从而优化水

泥浆体的流动性、坍落度保持性与早期强度表现,构建出性能优异且环境友好的分子骨架结构。

3.2 合成工艺参数对性能的影响

聚羧酸减水剂合成过程中工艺参数的精确控制对分子结构与最终性能具有决定性作用。聚合温度对自由基反应速率及链增长结构产生显著影响,一般维持在 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 之间可获得较为均匀的分子量分布。引发剂如过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)在水解生成自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)时,其浓度直接决定聚合程度与支链密度,影响分子与水泥颗粒之间的静电排斥力和吸附稳定性。pH值调节通过控制丙烯酸等酸性单体的离解程度,间接影响其在聚合体系中的反应活性与链转移行为。单体配比中,丙烯酸与聚醚单体的摩尔比常设定为 $2:1$ 至 $4:1$,过高则影响水溶性,过低则降低分散效率。反应时间控制在 $3\sim 5$ 小时可兼顾聚合度与分布均一性。合成过程中形成的聚合物链段为 $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR})-]_n$,调控各段比例可精准控制其在水泥体系中的性能表现。

3.3 合成过程中的绿色化控制措施

在绿色合成路径设计中,需最大程度减少对环境的负面影响,控制反应条件和原料选择是核心环节。以水为反应溶剂代替有机溶剂,显著降低VOC排放并简化后处理过程,引发体系选择如 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ 的Fenton体系可实现低毒性、低能耗引发,同时具有自分解性质减少残留污染。采用马来酸酐($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$)与天然聚醚如壳聚糖改性物共同反应,通过无溶剂熔融聚合方式合成 $[-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}]_n$ 结构链段,有效规避传统酯化法中的硫酸催化与高温脱水过程。反应温度优化至 70°C 以内,兼顾能耗与转化率,反应时间控制在4小时左右,使用非重金属催化剂如柠檬酸铁可进一步减少环境负荷。终产物通过反渗透除盐与超滤浓缩进行纯化,不添加甲醛、磷酸盐等环境风险助剂,从源头确保其绿色属性,实现减水剂产品全流程的环境友好控制。

4 绿色环保型聚羧酸减水剂在自流平砂浆中的应用性能分析

4.1 减水剂对自流平砂浆流动性的影响

聚羧酸减水剂通过其分子中的羧基与聚醚链对水泥颗粒表面的吸附与空间位阻作用,可有效改善自流平砂浆的流动性能。在本研究中,掺量为 0.2% 、 0.3% 、 0.4% 三种不同掺量的绿色环保型聚羧酸减水剂用于标准水灰比 0.30 的自流平砂浆中,通过流动度试验进行性能评估。结果显示,当掺量为 0.2% 时,砂浆流动度为 260mm ,掺量提升至 0.3% 后流动度上升至 285mm ,继续增加至 0.4% 时,最大流动度达到 305mm 。对比未掺减水剂的基准组流动度 220mm ,提升幅度分别为 18.2% 、 29.5% 、 38.6% 。在砂浆微观结构中,该减水剂有效分散水泥颗粒,显著减少团聚现象,增强自由水的润滑作用。随着掺量提高,流动性趋于增强,但当超过 0.4% 时出现边缘泌水,表明过量添加可能导致水分富集影

响施工均匀性。通过对比同类商业减水剂,本文所合成绿色产品在0.3%掺量条件下表现出更高的稳定流动性与均匀扩散性,展现出优良的施工适应性与混合稳定性能,适用于高精度铺设需求的自流平系统。

4.2 减水剂对砂浆凝结时间与力学性能的影响

聚羧酸减水剂在改善流动性的同时对凝结时间与力学性能也产生显著影响。本试验采用标准自流平砂浆体系,在掺加0.2%、0.3%、0.4%绿色聚羧酸减水剂条件下,测定初凝与终凝时间,并进行1天、7天、28天抗折与抗压强度测试。结果显示,未掺减水剂样品初凝时间为145min,终凝时间为215min;掺加0.2%后初凝延长至165min,终凝延长至235min;掺量提高至0.3%与0.4%时初凝分别为185min与210min,终凝延长至260min与295min。凝结时间延长幅度最高可达50min,主要源于聚羧酸分子对 Ca^{2+} 离子的螯合作用抑制了水化产物的形成速度。抗压强度方面,未掺组28天强度为34.6MPa,掺加0.2%、0.3%、0.4%后的强度分别为36.8MPa、39.2MPa、38.5MPa,表现出先增后稳的趋势;抗折强度从未掺组的7.5MPa提高至最高8.4MPa。数据表明,合理掺加该减水剂有助于改善浆体致密性与水化产物结构,提高力学性能,但超量掺加存在延缓强度发展的风险。在满足施工时间的前提下,掺量控制在0.3%可获得最佳力学与施工协调性能,验证其在工程应用中的适配优势。

4.3 减水剂对砂浆体积稳定性与收缩性能的调控作用

绿色环保型聚羧酸减水剂通过影响水泥浆体内部孔结构与水化产物生成过程,在提升流动性与强度的同时,亦对体积稳定性与收缩性能产生调控作用。实验采用含0.2%、0.3%、0.4%减水剂的自流平砂浆进行28天干燥收缩试验,基准样品收缩率为 820×10^{-6} ,掺量为0.2%时收缩率下降至 760×10^{-6} ,0.3%时进一步降低至 695×10^{-6} ,达到最优,掺量继续提升至0.4%时收缩率回升至 730×10^{-6} ,说明过量添加会引起水泥颗粒间距过大,从而增大毛细张力不利于体积稳定。该减水剂结构中含有羧基与聚醚链段,能在水泥颗粒表面形成吸附膜,有效控制水化反应初期自由水释放速率,促进水化产物均匀析出与晶体连续生长,减少内应力集中诱发的微裂缝。进一步的XRD测试显示,在28天龄期样品中,C-S-H与CH晶体分布更为密实均匀,孔隙率由原始值14.5%降低至11.8%。收缩性能改善源于水化结构均质化与早期收缩压应力的减弱。微观结构稳定性提升使其在大面积铺设时具备更强尺寸保持能力与抗龟裂性能,有效延长自流平系统的服役寿命,提升工程耐久性。

4.4 环保型减水剂在实际配比体系中的适配性

绿色环保型聚羧酸减水剂在不同自流平砂浆配比体系中的适应性表现出较强的通用性与调节能力。在水胶比0.28~0.35的范围内进行性能适配性实验,分别配置石英砂、水泥、石膏与粉煤灰组成的复合自流平体系,试验掺

加减水剂0.3%,结果显示在水胶比为0.30时流动度最优达290mm,体系凝结时间控制在初凝180min、终凝255min,抗压强度28天可达38.6MPa,综合性能指标优于其他配比。在含20%粉煤灰的体系中,减水剂通过其羧基结构(-COOH)与粉煤灰表面活性基团发生静电吸附,形成结构稳定分散体系,表现出良好的掺合料兼容性。通过分子结构 $[-CH_2CH(COOH)-CH_2CH_2OCH_3]_n$ 与水泥体系中的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 形成络合吸附,可有效分散并包裹水泥颗粒,避免局部团聚。在高石膏掺量体系中,调节pH至10.5后依然保持290mm以上的流动性与良好稳定性,说明该减水剂具备广泛的pH适应窗口。在不同温湿环境中测试其稳定性,25℃、60%湿度条件下流动性24小时内下降不足5%,表明其可适配实际工程中多变工况要求。综合表明该绿色减水剂具备优异的配比通用性、矿物材料兼容性及化学稳定性,可广泛适用于多种自流平施工体系中,实验数据详情见表1。

表1 不同时间后成品自流平砂浆的长期稳定性

放置 时间/d	流动度/mm		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
	初始	20 min	1 d	28 d	1 d	28 d
0	143	140	3.6	6.8	11.97	27.87
12	145	144	3.5	6.7	12.39	26.12
24	143	142	3.7	6.9	12.67	27.51
36	146	146	3.5	6.8	12.01	27.39

5 结语

绿色环保型聚羧酸减水剂在自流平砂浆中的应用展现出显著的综合性能优势,其分子结构设计、合成路径优化以及对施工性能全面提升,均体现出其在新型建材领域的广阔应用潜力。通过对流动性、凝结时间、力学强度与收缩稳定性的系统分析,验证了该类减水剂在保证施工效率的同时,有效兼顾环境友好性与材料耐久性。未来应进一步强化对分子结构与水泥水化反应机制的精准调控,推动绿色外加剂向功能集成化、反应智能化方向发展,为低碳建材体系提供更加可持续的技术支撑。

参考文献

- [1] 李崇智,李星洲,窦仁国,郭振东,尹晓晴,郭旺杰,李文昊,张书洋,彭家蔓,王会新.醚酯类减缩型聚羧酸系减水剂的合成与性能研究[J].混凝土世界,2025,(03):25-30.
- [2] 颜琼.EPEG保坍型聚羧酸减水剂的常温制备及性能研究[J].广东建材,2025,41(03):25-28.
- [3] 杨巧.低温EPEG大单体聚羧酸减水剂合成工艺及性能研究[J].广东建材,2025,41(02):48-51.
- [4] 吴英哲,熊旭峰,简振威.硅烷改性聚羧酸减水剂的合成与性能研究[J].混凝土世界,2024,(12):36-40.
- [5] 李亮,孙浩,陆豪.保坍型聚羧酸减水剂合成组分优化研究[J].建材世界,2024,45(06):1-5.

Study on the Effect of Hot Hydrogen Treatment on the Microstructure and Properties of Two Phase and β - Titanium Alloy Processing

Hao Liang

AVIC Shenyang Liming Aero Engine Co., Ltd. Shaft Factory, Shenyang, Liaoning, 110000, China

Abstract

Titanium alloys have excellent mechanical properties, corrosion resistance, and high temperature stability, and play an important role in aerospace, medical equipment, chemical equipment, automotive manufacturing, and other fields. Among them, duplex titanium and beta titanium alloys have attracted widespread attention due to their excellent comprehensive properties. However, titanium alloys commonly suffer from problems such as coarse grain size and uneven microstructure during the preparation process, which severely limits their performance and application scope. Hot hydrogen treatment is an emerging heat treatment technology that provides new ideas for solving the above problems. By utilizing the reversible alloying effect of hydrogen, hot hydrogen treatment can significantly refine the grain size, improve the microstructure, and enhance the processing and service performance of titanium alloys, with broad application prospects.

Keywords

Hot hydrogen treatment; Two phase titanium alloy; Beta titanium alloy

热氢处理对两相及 β 钛合金加工组织和性能影响的研究

梁昊

中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司盘轴厂, 中国 · 辽宁 沈阳 110000

摘要

钛合金具有优异的机械性能、耐腐蚀性及高温稳定性, 在航空航天、医疗器械、化工装备、汽车制造等领域发挥着重要作用, 其中双相钛和 β 钛合金由于其优异的综合性能受到人们的广泛关注。然而钛合金在制备过程中普遍存在晶粒粗大和微观结构不均匀的难题, 严重限制了其性能发挥及应用范围的拓展。热氢处理是一种新兴的热处理技术, 为解决上述难题提供了新思路, 利用氢可逆合金化效应, 热氢处理可显著细化钛合金晶粒, 改善组织结构, 提高其加工性能与服役性能, 有广阔的应用前景。

关键词

热氢处理; 两相钛合金; β 钛合金

1 引言

随着科学技术的进步, 工业水平的不断提高, 对钛合金的性能提出了更高的要求。传统热处理工艺虽可对钛合金进行一定程度的改善, 但往往有其局限性, 难以满足高端应用的需要^[1]。热氢处理技术由于其独特的优点, 使其成为可能, 不仅可为钛合金性能优化提供理论基础, 还可为钛合金性能提升与成本控制提供新思路。

2 热氢处理的原理及工艺

2.1 热氢处理原理

2.1.1 氢致塑性与相变

氢在钛合金中具有很高的固溶度, 特别是 β 相, 氢可

显著降低 β 相变温度, 拓宽 α 和 β 相区的温区, 促进 α 相变。这一相变不仅改变了钛合金的微观结构, 而且显著降低了其变形抗力和热加工塑性^[2]。

2.1.2 氢化物的生成和分解

氢化物的生成和分解是影响氢处理效果的重要因素, 氢化物在晶界、位错中优先富集, 并逐步向晶内弥散, 达到细化晶粒的目的。真空脱氢时, 氢原子发生分解, 使基体中的畸变能转化成单空位, 促进再结晶。

2.2 热氢处理技术

热氢处理过程分为两个阶段: 置氢处理和脱氢处理。

2.2.1 放氢工艺

置氢处理是向钛合金中注入氢的工艺, 通常在较高的温度下进行, 该工艺的基本流程如下: 在准备工作中, 将钛合金工件置于真空炉内, 抽真空, 除去空气及其他杂质。之后将氢气填充到熔炉中, 将氢气控制在 0.1MPa (1bar),

【作者简介】梁昊 (1994-), 男, 满族, 中国辽宁抚顺人, 本科, 工程师, 从事机械加工研究。

然后慢慢加热到预定的置氢温度，置氢温度通常选为低于合金 β 转化温度 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。在置氢温度下保温一段时间，以便氢在合金中充分扩散，保温时间是由工件截面的最大厚度决定的，保温结束后，炉内冷却至低于 100°C ，然后将工件从炉内取出。

2.2.2 脱氢处理

脱氢处理是一种从合金中除去氢的方法，该工艺的基本流程如下：先将经置氢处理的钛合金工件置于真空炉内进行真空处理，使其达到高真空状态^[9]。慢慢加热到预定的脱氢温度，一般选为 630°C 左右，在此温度下保温一定时间，氢就会分解，氢就会从合金中脱离出来。工件经保温处理后，可采用空冷或炉冷法进行冷却，空冷可加速冷却，降低再吸氢的可能。

3 热氢处理对两相及 β 钛合金组织和性能的影响

3.1 对两相钛合金组织和性能的影响

3.1.1 组织结构变化

热氢处理对两相钛合金的组织结构变化有很大影响，如TC21双相钛合金，其组织结构以 α 相和 β 相为主。氢作为一种强 β 稳定化元素，经氢处理后进入钛合金基体，显著改变了钛合金的物相组成。随着渗氢温度的提高、渗氢时间的延长，钛合金中氢量增加， β 相增多， α 相减少。例如在 750°C 下8h渗氢后，钛合金中的氢含量达到饱和，此时 β 相数目明显增多， α 相变得细小且不连续。而且在渗氢过程中氢化物会在晶界、位错等缺陷处易形核和生长，具有更高的能量，有利于氢的稳定存在。当氢化物在晶界、位错处富集时，会对晶界或位错起到钉扎的功效，限制晶界、位错运动，使晶粒变细。此外，氢化物在晶粒内部的扩散对晶粒细化起到了促进作用。在真空条件下，氢化物会逐渐分解，产生的畸变能加速再结晶，使微观组织更均匀。

3.1.2 力学性能

双相钛合金经热氢处理后，其力学性能有明显变化，首先双相钛合金经热氢处理后，其变形阻力明显降低，热加工塑性得到改善，这主要是由于氢促进了 α - β 相的转变，使其更易于塑变。同时氢化物的生成与分解还能促进亚晶的生成与再结晶，从而进一步提高合金的塑性。通过对渗氢温度、渗氢时间、脱氢温度等工艺参数的优化，可使其强韧性得到进一步提高。以TC21钛合金为例，通过优化热氢处理，其拉伸强度和疲劳强度分别提高20%和30%左右。热氢处理可以细化晶粒，减小组织缺陷，减少应力集中，提高强韧性，而且氢也使合金的断裂韧性得到提高，在较大应力条件下较不易发生脆断。

3.1.3 微观机制分析

双相钛合金的热氢处理机理涉及多方面，其中氢可以降低 β 相的转变温度，拓宽 $\alpha+\beta$ 相区的温度区间，这使合

金在低温条件下可以生成更多的 β 相，改变了合金的相组成及微观结构。其次，氢化物的生成和分解对热氢处理有重要影响，氢化物的生成有利于亚晶的形成与再结晶，有利于细化晶粒，提高组织均匀性，而且脱氢过程中氢的分解产生的畸变能对再结晶起到促进作用。此外，氢还会弱化钛原子间的结合，降低原子间的结合能，使其弹性模量下降。在外力的作用下，合金更易发生塑性变形，从而改善其加工性能。当氢原子进入钛原子间隙位置时，将发生局域膨胀，引起晶格畸变，增加变形能，进而影响材料的力学性能。

3.2 对 β 钛合金组织和性能的影响

3.2.1 组织结构变化

热氢处理对 β 钛合金的组织结构变化也有很大影响，如TB8 β 钛合金，其组织结构以 β 相为主，氢作为强 β 稳定化元素，经渗氢处理后进入钛合金基体，显著改变了钛合金的物相组成及微观结构。渗氢过程中，温度和时间的增加会使钛合金中的氢含量逐渐增加，进而增强 β 相的稳定性。在渗氢过程中，氢优先在晶界、位错等缺陷处形核、生长，钉扎晶界/位错，限制晶界迁移及位错运动，达到细化晶粒的目的。同时氢的引入也促使合金元素在基体中的再分布，使合金的微观结构更为均匀。结果表明在真空条件下，氢原子在真空环境中逐渐分解，产生的畸变能加速再结晶，使微观组织更均匀。

3.2.2 力学性能变化

热氢处理显著影响 β 钛合金的力学性能，热氢处理可以显著降低 β 钛合金的变形抗力，改善其热加工塑性，这主要是由于氢的引入增加了 β 相的稳定性，使其更易于塑性变形。同时氢化物的生成与分解还能促进亚晶的生成与再结晶，从而进一步提高合金的塑性。通过对渗氢温度、渗氢时间、脱氢温度等工艺参数的优化，使其强韧性得到进一步提高。以TB8钛合金为例，采用最佳热氢处理工艺，其拉伸强度和疲劳强度分别提高15%和25%。热氢处理可以细化晶粒，减小组织缺陷，减少应力集中，提高强韧性，而且氢也使合金的断裂韧性得到提高，在较大应力条件下较不易发生脆断。

3.2.3 微观机制分析

热氢作用下 β 钛合金组织与性能的作用机理是多方面的，氢可以提高 β 相的稳定性，使其具有更高的高温塑性变形能力。同时渗氢过程中氢的生成与分解可加速亚晶的生成与再结晶，有助于细化晶粒，提高组织均匀性。其次氢的引入促进了合金元素在基体中的再分配，使合金的微观结构更为均匀，氢的引入改变了合金的物相组成及微观结构，使其溶解度发生改变，促进合金元素再分配。而且脱氢过程中氢分解产生的畸变能进一步加速再结晶，使合金的微观结构更均匀。此外，氢还会弱化钛原子间的结合，降低原子间的结合能，使其弹性模量下降，在外力的作用下，合金更易发生塑性变形，从而改善其加工性能。当氢原子进入钛原子间隙

位置时,将发生局域膨胀,引起晶格畸变,增加变形能,进而影响材料的力学性能。

4 热氢处理技术的未来改进措施

4.1 氢含量的精确控制

氢含量的精准调控是热氢处理工艺中的核心问题之一,氢是钛合金中的过渡合金元素,其含量对钛合金的组织与性能有重要影响。过高或过低都会降低钛合金的性能,例如高氢量会使钛合金产生氢脆现象,使材料的力学性能下降;但氢含量过低时,氢致塑性作用不能充分发挥,影响钛合金加工性能,因此实现对钛合金中氢含量的精确调控是改善其性能的关键。

在具体实施过程中,可采用理论分析与实验相结合的方法,建立氢浓度与渗氢温度、渗氢时间、氢压力及钛合金种类及成分间的数学关系模型。该模型可以准确地预测不同工艺条件下钛合金中氢含量,为优化工艺参数提供理论基础。基于渗氢模型,对渗氢工艺参数进行优化,实现渗氢过程中氢含量的精确控制,具体措施包括:选择渗氢温度:根据钛合金的种类及成分,选用适当的渗氢温度。一般情况下,渗氢温度越高,氢在钛合金内的扩散越快,而过高的渗氢温度又会使钛合金晶粒长大,组织变粗。因此必须将渗氢温度控制在一定的范围内,同时保证氢的扩散速率。并采用含氢量控制模型,对不同渗氢时间下钛合金的含氢量进行预测,并对渗氢时间进行优化,一般情况下,随着渗氢时间的延长,钛合金的氢含量会增加,但是过久会出现氢脆现象。因此在保证氢含量的前提下,必须将渗氢时间控制在一定的范围之内。钛合金中氢含量是通过调整氢气压力来控制的,氢压力越大,氢在钛合金中溶解度越高,扩散速度越快,而过高的氢压则会加剧氢脆,因此需将氢压控制在某一范围内,同时保证氢的扩散速度。以 TC21 钛合金热氢处理为例,试验结果表明,当渗氢温度 750℃,氢渗透 8h,氢气压力 0.5MPa 时,TC21 钛合金中氢含量可达饱和,无氢脆现象发生。此外,还可引进在线监控技术,即在渗氢过程中引入在线监控技术,实现对钛合金内部氢含量的实时监控,采用在线监测技术,可对渗氢工艺参数进行实时调整,保证氢含量的准确控制。在具体实施过程中,可利用电化学氢气传感器、红外光谱仪等在线监测装置,实时监控钛合金的含氢量,当氢量达到预定值后,自动停止渗氢,保证氢量的准确控制。

4.2 除氢工艺的优化

脱氢过程是热氢处理工艺中的又一重要环节,渗氢完成后,为保证钛合金的安全使用浓度,必须除去氢。脱氢效率对钛合金性能及成本有很大的影响,传统的脱氢方法主要是在真空环境下进行,即在高温真空环境下使氢逃逸,然而传统脱氢技术存在效率低和耗时长等不足,需进一步优化。

提高脱氢温度可以加快脱氢过程,但是过高的脱氢温度会使钛合金晶粒长大,组织变粗,因此需要将脱氢温度控制在某一范围内,同时保证脱氢效率。

在具体实施过程中,可根据钛合金的种类及成分,选用适当的脱氢温度,以 TC21 钛合金脱氢为例,可将脱氢温度定为 800℃,试验结果表明 800℃脱氢 12 小时后,钛合金中氢含量可降至低于安全使用浓度。而且还应优化真空条件,使氢气从钛合金中逸出,真空度越高,氢气逸出速率越快,但过高的真空度会增加设备成本,因此需要将真空控制在一定的范围内,同时保证除氢效率。在具体实施过程中,可使用高真空泵组或分子泵等高效率的真空装置以提高真空度,例如对 TC21 钛合金进行脱氢处理时,真空可被控制为低于 10^{-4} 帕,试验结果表明在真空度为 10^{-4} Pa 的条件下,12 小时脱氢可使钛合金中的氢含量降至低于安全使用浓度。此外还可引进催化脱氢技术,提高钛合金内部氢气的释放速度,催化脱氢技术利用钛合金表面活性,降低氢气逃逸激活能,提高脱氢效率。具体而言,可选用适当的催化剂,在钛合金表面涂覆或放入脱氢装置,以 TC21 钛合金脱氢为例,可选用贵金属如钯(Pd)或铂(Pt)作催化剂,试验结果表明采用催化脱氢技术可使脱氢时间缩短至约 6 小时,氢气含量可降至安全使用浓度以下。为进一步提高脱氢效率,可采用多级脱氢技术,多级脱氢过程是指通过改变脱氢温度、真空度、催化剂等参数来加速脱氢过程。在具体实施过程中,可针对不同类型、不同成分的钛合金进行分步脱氢处理。以 TC21 钛合金脱氢为例,可采取两步脱氢的方法,第一个步骤是在 700℃左右的低温下进行初步脱氢,除去大部分的氢气;第二步采用高温(800℃)深度脱氢,使氢气浓度降至低于安全使用浓度。

5 结语

热氢处理是一种先进的热处理方法,可显著改善钛合金两相及 β 钛合金的组织与性能,具有广泛的应用前景。随着热氢处理技术的不断完善与完善,该技术有望在钛合金加工领域得到更广泛的应用,为提高钛合金性能、降低成本提供强有力的支撑。同时未来还需促进钛合金在高端领域的应用,为产业发展与科技进步做出重要贡献。

参考文献

- [1] 张宏伟,刘京程,张天刚,王依.TC4、TB6、TC17合金的储氢性能及微观组织研究[J].材料与冶金学报,1-15.
- [2] 王同,陆文林,李勃,杜春辉,陈旭阳,薛丹若.热氢处理炉真空加热温度场数值模拟与分析[J].金属热处理,2021,46(02):209-212.
- [3] 乔达,卞祥德,付经伦,丁林超,王同,陆文林.大型航空构件专用热氢处理炉流-热-固耦合仿真分析[J].金属热处理,2021,46(01):214-219.

Analysis of the research progress of flame retardant technology for polymer materials based on bio-based flame retardants

Yixian Mei¹ Chaoran Xing¹ Yulu Yuan² Yuhan Dong¹ Zhenyu Hui¹

1. Southeast University Chengxian College, Nanjing, Jiangsu, 210088, China

2. Zhenjiang Tengshi Automobile Sales Co., Ltd., Zhenjiang, Jiangsu, 212000, China

Abstract

Bio-based flame retardants have become a research hotspot in the field of flame retardancy of polymer materials due to their green and renewable characteristics. This paper reviews the application progress of bio-based flame retardants such as chitosan and lignin in matrices such as polylactic acid and epoxy resin, and reveals the mechanism by which they enhance the flame retardant performance of materials through catalytic carbonization, free radical capture and other mechanisms. Compared with traditional flame retardants, although bio-based flame retardants have disadvantages such as larger addition amounts (20%-30%) and insufficient thermal stability (decomposition temperature $< 300^{\circ}\text{C}$), they have significant advantages such as low toxicity ($\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$) and degradability (degradation rate $> 80\%$ within 28 days). Through strategies such as phosphorus-nitrogen synergy, nanocomposites and surface modification, its LOI can be increased to 25%-32%, meeting commercial requirements. In the future, it is necessary to solve the cost and performance bottlenecks through molecular design, multi-scale composites and green process optimization, and promote its industrial application in packaging, electronics and other fields.

Keywords

Bio-based flame retardant Polymer materials; Flame retardant technology Environmentally friendly materials Synergistic flame retardancy Sustainable development

基于生物基阻燃剂剖析高分子材料阻燃技术的研究进展

梅益仙¹ 邢超然¹ 袁雨露² 董禹含¹ 惠祯瑜¹

1. 东南大学成贤学院, 中国·江苏南京 210088

2. 镇江腾势汽车销售有限公司, 中国·江苏镇江 212000

摘要

生物基阻燃剂因其绿色可再生特性成为高分子材料阻燃领域的研究热点。本文综述了壳聚糖、木质素等生物基阻燃剂在聚乳酸、环氧树脂等基体中的应用进展, 揭示了其通过催化成炭、自由基捕获等机制提升材料阻燃性能的作用机理。与传统阻燃剂相比, 生物基阻燃剂虽存在添加量较大(20%-30%)、热稳定性不足(分解温度 $< 300^{\circ}\text{C}$)等缺点, 但具有低毒($\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$)、可降解(28天降解率 $> 80\%$)等显著优势。通过磷-氮协同、纳米复合及表面改性等策略, 可将其LOI提升至25%-32%, 达到商用要求。未来需通过分子设计、多尺度复合及绿色工艺优化, 解决成本与性能瓶颈, 推动其在包装、电子等领域的产业化应用。

关键词

生物基阻燃剂; 高分子材料; 阻燃技术; 环保材料; 协同阻燃; 可持续发展

1 引言

高分子材料因其轻质、耐腐蚀和易加工等特性, 广泛应用于建筑、电子、交通及包装等领域。然而, 高分子材料的易燃性限制了其在安全敏感场景中的应用。传统阻燃剂(如卤系、磷系化合物)虽能有效提升材料的阻燃性能, 但存在毒性高、环境污染严重等问题。随着全球对绿色化学和可持续发展的重视, 生物基阻燃剂以其可再生性、低毒性和

环境友好性成为研究热点。本文系统综述了生物基阻燃剂的来源、作用机理及其在高分子材料中的应用进展, 并探讨了未来发展方向。

2 生物基阻燃剂的来源与分类

2.1 生物基阻燃剂的来源

生物基阻燃剂来源广泛且具有可再生特性。从植物领域看, 一方面, 秸秆、果壳、木材加工剩余物等富含纤维素与半纤维素的农林废弃物, 是重要来源; 另一方面, 从植物里能提取木质素、单宁酸、植酸等天然化合物, 经加工可成为阻燃剂原料。动物方面, 以海鲜加工废弃的蟹壳为例, 从

【作者简介】梅益仙(2004-), 女, 中国江苏镇江人, 本科, 从事功能材料研究。

中提取壳聚糖^[1]用于制备阻燃剂。微生物来源则依靠真菌、细菌发酵产生的多糖、蛋白质等产物，作为生物基阻燃剂的原材料。此外，生物质衍生物以及以生物质为原料合成的纳米材料，也在生物基阻燃剂制备中发挥作用。

2.2 生物基阻燃剂的分类

2.2.1 多糖类阻燃剂的阻燃机理与应用

多糖类阻燃剂因其独特的分子结构展现出优异的阻燃性能。以壳聚糖为例，作为甲壳素脱乙酰化产物，其分子链中富含的氨基和羟基使其在高温条件下能够碳化形成致密炭层。这种炭层结构能有效阻隔热量和氧气的传递，从而发挥阻燃作用。研究表明，将壳聚糖与聚磷酸铵（APP）复配应用于聚乳酸（PLA）时，材料的极限氧指数（LOI）可从19%显著提升至32%，同时通过凝聚相阻燃机制使热释放速率（HRR）大幅降。此外，淀粉经磷酸化改性后引入的磷元素可增强气相阻燃作用，当磷酸化淀粉与蒙脱土协同应用于聚乙烯（PE）时，可使材料的热释放峰（pHRR）降低超过40%。

2.2.2 木质素基阻燃剂的特性与改性

木质素作为植物细胞壁的主要成分，其独特的芳香结构和丰富的酚羟基赋予其优异的成炭能力。通过磺化或接枝磷/氮元素等改性方法，可以进一步提升木质素的阻燃性能。改性后的木质素能够协同发挥凝聚相和气相阻燃作用。实验数据显示，磺化木质素与聚氨酯（PU）复合后，材料的LOI可提升至28%，同时燃烧时的烟雾生成量减少30%。这种双重阻燃机制使木质素基阻燃剂在高分子材料中具有广阔的应用前景。

2.2.3 植物多酚类阻燃剂的作用机制

植物多酚类阻燃剂如单宁酸和茶多酚，因其分子结构中含有丰富的邻苯二酚基团而表现出特殊的阻燃特性。这些基团能够与金属离子螯合形成稳定的炭层结构。当单宁酸与植酸复配应用于环氧树脂（EP）时，可通过催化成炭和自由基捕获双重机制，使材料达到UL-94 V-0级阻燃标准。这种协同阻燃效应不仅提高了阻燃效率，还保持了基体材料的其他性能指标。

2.2.4 蛋白质类阻燃剂的优势与特点

蛋白质类阻燃剂（如大豆蛋白、丝素蛋白）因其独特的含氮结构而具有特殊的阻燃机理。在高温条件下，这些蛋白质能够分解释放含氮气体（如NH₃），有效稀释可燃气体浓度。研究显示，当丝素蛋白与纳米羟基磷灰石复

3 生物基阻燃剂在不同高分子基体中的应用研究进展

3.1 聚乳酸（PLA）中的生物基阻燃应用

PLA作为一种重要的生物可降解材料，其易燃性（LOI仅19%）严重制约了实际应用。研究表明，壳聚糖/聚磷酸铵（APP）复配体系能显著提升PLA的阻燃性能。该体系通过形成膨胀炭层，可将PLA的LOI提高至32%，残炭率增加至20%。更值得注意的是，木质素纳米颗粒的引入不

仅增强了PLA的阻燃性能，还使其拉伸强度提升15%以上，实现了阻燃性能与力学性能的协同优化。这种双重功效为PLA在包装、医疗等领域的应用提供了新的可能性。

3.2 环氧树脂（EP）的绿色阻燃解决方案

在电子封装领域，环氧树脂对阻燃性能有着严格要求。单宁酸-植酸复合阻燃体系的开发为EP提供了绿色解决方案。该体系通过催化成炭和自由基捕获双重机制，使EP材料顺利通过UL-94 V-0级测试，同时将热释放总量（THR）降低50%。这种阻燃体系不仅满足了电子器件对安全性的要求，还避免了传统卤系阻燃剂的环境污染问题。

3.3 其他高分子基体的阻燃应用

在聚乙烯（PE）阻燃方面，磷酸化淀粉与纳米黏土的协同作用可使热释放峰（pHRR）降低40%以上。而对于聚丙烯（PP），丝素蛋白/羟基磷灰石体系通过释放NH₃稀释可燃气体和促进成炭的双重机制，将LOI提升至27%。这些研究成果充分展示了生物基阻燃剂在不同高分子体系中的适用性。

4 生物基阻燃剂与传统阻燃剂的性能对比

4.1 阻燃效率对比

4.1.1 传统阻燃剂

卤系阻燃剂（如十溴二苯醚）虽能高效提升材料极限氧指数（LOI > 30%），但其燃烧过程中释放的二噁英、溴化氢等有毒气体，对环境和人体健康构成严重威胁。磷系阻燃剂（如聚磷酸铵，APP）通过催化脱水成炭作用提升凝聚相阻燃性，残炭率可提高15%~25%，但存在易迁移、耐水性差等问题，长期使用后阻燃性能显著下降^[2]。

4.1.2 生物基阻燃剂

以壳聚糖、木质素、单宁酸为代表的生物基阻燃剂，通常需20%~30%的添加量才能达到与传统阻燃剂相近的LOI值（25%~30%）。其效率劣势源于较低的热稳定性和磷含量，但通过纳米改性（如木质素纳米颗粒）或复配协同体系（如APP/壳聚糖），可显著降低添加量至15%以下，同时保持环境友好特性。

4.2 环境与健康影响

4.2.1 毒性对比

生物基阻燃剂的低毒性优势显著。例如，壳聚糖的急性经口半数致死量（LD₅₀ > 5000 mg/kg（大鼠）），属于实际无毒级；而传统溴系阻燃剂十溴二苯醚（BDE-209）的LD₅₀仅为2 mg/kg，具有强生物蓄积性。欧盟REACH法规已限制多溴二苯醚（PBDEs）的使用，进一步推动生物基替代。

4.2.2 降解性分析

生物基阻燃剂可通过微生物作用完全降解。研究表明，磷酸化淀粉在土壤中28天的降解率可达80%，而APP等合成阻燃剂在相同条件下几乎无降解。此外，生物基阻燃剂燃烧时烟雾毒性（如CO释放量）比卤系阻燃剂降低50%以上，符合电子电器产品RoHS指令要求。

4.3 经济性分析

4.3.1 成本瓶颈

目前生物基阻燃剂的原料处理与功能化改性导致成本较高。例如，磺化木质素的制备成本比 APP 高约 30%，且其阻燃效率的批次稳定性仍需优化。

4.3.2 降本路径

通过连续流反应器等工艺放大，可使壳聚糖基阻燃剂成本降低 40%（预估年产能 > 1 万吨）；利用造纸黑液提取木质素、虾蟹壳制备壳聚糖等废弃生物质原料，可减少原料成本 50% 以上；欧盟“绿色新政”对生物基材料提供税收减免，进一步缩小与传统阻燃剂的价格差距。

5 生物基阻燃剂的性能优化策略

5.1 协同增效体系

植酸（PA）与三聚氰胺（MEL）的复配体系在环氧树脂（EP）中展现出显著的协同效应。植酸作为高效酸源，促进脱水成炭，而三聚氰胺作为气源，受热分解产生 NH_3 、 H_2O 等不燃气体，稀释氧气和可燃气体。该体系可使 EP 的 LOI 从 24% 提升至 32%，并通过 UL-94 V-0 级测试，同时热释放速率峰值（pHRR）降低 45% 以上。

纳米复合阻燃

纳米纤维素（CNC）与聚磷酸铵（APP）的复配体系在聚乳酸（PLA）中形成三维网络结构，有效增强炭层致密性。研究表明，5 wt% CNC 与 15 wt% APP 的复配使 PLA 的残炭率从 5% 增至 22%，且燃烧后的炭层呈现连续蜂窝状结构，显著抑制热量和氧气扩散。

5.2 表面改性技术

硅烷偶联剂（如 KH-550）接枝可显著改善生物基阻燃剂与聚合物基体的界面相容性。例如，经硅烷改性的木质素在聚氨酯（PU）泡沫中的分散均匀性提高，阻燃效率提升 20%，且力学强度无明显损失。

物理改性

等离子体处理（如氧等离子体）可在生物基阻燃剂表面引入含氧官能团（-COOH、-OH），增强其与基体的氢键作用。改性后的壳聚糖在 PLA 中的分散尺寸从微米级降至亚微米级，使 LOI 提高至 28%，且材料透光率仅下降 10%。

5.3 多尺度复合设计

将纳米羟基磷灰石（n-HAP）与碳纤维（CF）结合，可在聚丙烯（PP）中构建“阻燃-增强”双功能网络。CF 提供力学支撑，而 n-HAP 通过催化成炭和自由基捕获作用提升阻燃性，使 PP 的拉伸强度提高 25%，LOI 达 27%^[3]。

通过静电纺丝-热压工艺制备的壳聚糖/蒙脱土（MMT）多层薄膜，兼具高阻隔性和阻燃性。其燃烧时形成“砖-泥”结构炭层，氧渗透系数降低 90%，适用于高端包装材料。

6 挑战与未来展望

6.1 当前问题

6.1.1 热稳定性不足

目前大多数生物基阻燃剂的分解温度低于 300℃，难以满足工程塑料（如 PC、PA 等）的高温加工需求（通常 >

300℃）。例如，壳聚糖在 250℃ 即开始显著分解，导致其在高温加工过程中提前失效。

界面相容性问题

生物基阻燃剂富含羟基、羧基等极性基团，与非极性聚合物基体（如 PP、PE）的界面结合力弱。研究表明，未改性的木质素在 PP 中的添加量超过 15% 时，会导致复合材料拉伸强度下降 30% 以上。

6.1.2 工业化应用瓶颈

首先，在原料成本方面，高纯度壳聚糖的提取成本高达传统阻燃剂 APP 的 2-3 倍，显著提高了整体生产成本；其次，在改性工艺上，如磷酸化改性等关键处理过程往往需要多步化学反应，不仅工艺复杂且能耗较高，以典型的磷酸化淀粉制备为例，其能耗比合成 APP 高出约 40%；此外，天然原料固有的变异性导致批次稳定性问题突出，研究表明不同产地的木质素其灰分含量波动可达 15%-20%，而季节变化更会使壳聚糖的脱乙酰度产生 5%-8% 的偏差。这些因素共同制约了生物基阻燃剂的规模化生产和商业应用。

6.2 未来重点研究方向

在分子结构设计方面，通过开发含磷、氮、硅等多元素协同的杂化阻燃剂（如植酸-硅氧烷衍生物），可望将热分解温度提升至 350℃ 以上，同时构建超支化结构（如树枝状壳聚糖）不仅能显著增强热稳定性，还能将阻燃剂迁移率降低 60% 以上；在绿色制备工艺方面，采用漆酶催化等生物改性技术可实现木质素的温和功能化，较传统化学法降低能耗达 40%，而离子液体（如 [BMIM]Cl）作为绿色反应介质，可完全替代有毒有机溶剂，使改性过程更加环保；在可持续性评价体系方面，亟需建立覆盖原料获取、加工制造、产品使用到废弃降解的全生命周期数据库，初步研究表明，生物基阻燃剂在全生命周期内可比石油基产品减少 50% 以上的 CO_2 排放当量，为实现“双碳”目标提供重要支撑。这些创新方向将共同推动生物基阻燃剂向高性能化、绿色化和标准化发展。

7 结论与展望

近年来，生物基阻燃剂的研发取得了突破性进展，在性能和环境友好性方面展现出显著优势。通过磷-氮协同效应和纳米复合等技术创新，其阻燃性能已大幅提升，极限氧指数（LOI）可达 25%~30%，接近传统溴系阻燃剂水平；同时兼具优异的生物降解性（降解率 > 80%）和极低的生态毒性（急性毒性较传统阻燃剂降低 2~3 个数量级），充分体现了绿色化学的发展理念。随着“双碳”战略的深入实施，生物基阻燃剂有望在未来 5~10 年内实现技术突破和市场扩张，为高分子材料的绿色可持续发展提供重要支撑。

参考文献

- [1] 赵敏 吴建国.《壳聚糖基阻燃剂的绿色制备及其在 PLA 中的应用》.《工程塑料应用》, 2022, 50(4): 45-50.
- [2] 董玉华, 等.《丝素蛋白/羟基磷灰石阻燃聚丙烯的协同机制》.《功能材料》, 2021, 52(2), 214-220.
- [3] 赵明辉等.《纳米羟基磷灰石/碳纤维协同增强 PP 的性能研究》.《中国塑料》, 2021, 35(7): 56-62.

Mechanism and application of microalloying elements in steel materials

Shuqing Liu

Shougang Yili Iron & Steel Co., Ltd., Yili, Xinjiang, 835800, China

Abstract

With the development of the steel industry, the application of steel materials in various engineering fields is becoming increasingly widespread. To enhance the performance of steel materials, microalloying technology has gained significant attention. The addition of microalloying elements can effectively improve the mechanical properties, corrosion resistance, and heat treatment performance of steel materials, especially in the production of high-strength steels, where microalloying plays a crucial role. This paper provides a detailed analysis of the mechanisms by which common microalloying elements (such as vanadium, niobium, titanium, and zirconium) affect steel materials, discussing their impacts on grain refinement, phase transformation strengthening, ductility, and toughness. It also explores application examples of microalloying elements in different steel grades. Additionally, the paper discusses the effects of using microalloying elements on steel production processes and environmental protection. Through in-depth research on the mechanisms of microalloying elements, this paper offers theoretical support for optimizing the performance of steel materials and looks forward to their future prospects in the field of steel materials.

Keywords

steel materials; microalloying elements; mechanism of action; application; mechanical properties

钢铁材料中微合金化元素的作用机制及应用

刘树清

首钢伊犁钢铁有限公司, 中国·新疆伊犁 835800

摘要

随着钢铁工业的发展, 钢铁材料在各类工程中的应用日益广泛。为了提高钢铁材料的性能, 微合金化技术得到了广泛关注。微合金化元素的加入能够有效改善钢铁材料的力学性能、耐腐蚀性及热处理性能, 特别是在高强度钢的制造中, 微合金化发挥着至关重要的作用。本文详细分析了常见微合金化元素(如钒、铌、钛、锆等)在钢铁材料中的作用机制, 阐述了它们对钢铁晶粒细化、相变强化、塑性和韧性等性能的影响, 并探讨了微合金化元素在不同钢种中的应用实例。此外, 本文还讨论了微合金化元素的使用对钢铁生产工艺及环保的影响。通过对微合金化元素作用机理的深入研究, 本文为优化钢铁材料性能提供了理论支持, 并展望了其在未来钢铁材料中的发展前景。

关键词

钢铁材料; 微合金化元素; 作用机制; 应用; 力学性能

1 引言

钢铁材料在现代工业中占据着不可替代的地位, 广泛应用于建筑、交通、能源等领域。随着现代工程技术对材料性能要求的日益提高, 钢铁材料的性能优化成为研究的重点之一。在提高钢铁材料性能的多种途径中, 微合金化技术作为一种有效的强化手段, 得到了广泛应用。微合金化元素, 即在钢铁中加入微量的合金元素(通常为 0.1% 以下), 可以显著改善钢铁的力学性能、耐腐蚀性及抗疲劳性等。

微合金化的作用机理主要体现在晶粒细化、强化析出、析出强化等方面。常见的微合金化元素包括钒(V)、

铌(Nb)、钛(Ti)、锆(Zr)等, 它们能够通过控制钢材的相变过程和晶粒尺寸, 提高材料的强度、韧性以及抗腐蚀性能。在高强度钢、抗疲劳钢等领域, 微合金化技术已成为提升钢铁性能的重要手段。

尽管微合金化钢具有良好的性能优势, 但在微合金化元素的使用过程中, 如何准确控制元素的添加量和合金化工艺, 确保其对钢铁性能的最佳提升, 仍然是一个具有挑战性的问题。因此, 本文将详细探讨钢铁材料中微合金化元素的作用机制、其在钢铁材料中的应用及其未来发展趋势, 以期对相关领域的研究人员提供理论指导和技术支持。

2 微合金化元素的作用机制

2.1 晶粒细化效应

晶粒细化是微合金化元素提高钢铁材料强度和韧性的

【作者简介】刘树清(1973-), 男, 中国黑龙江齐齐哈尔人, 本科, 工程师, 从事金属材料研究。

重要机制之一。钢铁的力学性能，尤其是强度，与其晶粒的大小有着密切的关系。根据“Hall-Petch”关系，晶粒越小，材料的屈服强度和抗拉强度越高。晶粒细化的效果不仅表现在强度的提升，还能改善钢材的韧性和塑性，从而使其在高应力环境下表现出更好的性能。微合金化元素通过溶解在钢中的固溶强化作用，或通过钢中的碳、氮等元素形成碳化物、氮化物等强化相，促进晶粒的细化，从而增强材料的整体性能。

例如，钒（V）和铌（Nb）等微合金化元素能够通过钢中形成稳定的碳化物或氮化物，阻碍晶粒的长大，进一步细化晶粒，进而提高钢的强度和韧性。钒通过与碳和氮形成坚固的碳化物（V(C,N)），有效限制了晶粒的生长，而铌则通过其与氮、碳的结合，产生细小的 Nb(C,N) 强化相，这些颗粒在钢材中起到了晶粒细化的作用。钛（Ti）元素则主要通过氮形成 TiN 粒子，起到晶粒细化的作用，进一步加强了材料的强度和耐磨性。钛和铌的联合应用，能够有效提高钢的抗拉强度、抗冲击性以及耐高温性能，因此，合理的微合金化元素配比能够显著提高钢铁的力学性能，尤其是在需要高强度的工程结构中，微合金化钢的应用能够显著提高整体结构的安全性和耐久性。

2.2 析出强化效应

析出强化是微合金化元素提高钢铁材料强度的另一个重要机制。微合金化元素在钢中的固溶度较低，因此在钢中往往能够形成细小的强化相颗粒，这些颗粒能够在变形过程中对位错产生阻碍作用，从而提高材料的强度和硬度。通过控制这些强化相的析出时机和颗粒尺寸，能够优化钢铁的强度和塑性，使其在使用过程中能够保持优异的力学性能，尤其是在高温环境下，析出强化效应尤为显著。

钒（V）是一种常见的微合金化元素，能够与碳形成 V(C,N) 型碳化物，形成稳定的析出相。钒基强化相具有较高的热稳定性和强度，可以在钢的使用过程中长期发挥作用。通过精确控制钒的添加量和反应温度，可以优化强化相的析出过程，确保材料的强度提升，同时避免析出相过大导致的脆性。铌（Nb）也是一种重要的微合金化元素，它能够与碳和氮结合，形成 Nb(C,N) 型碳化物或氮化物，这些颗粒同样具有较高的热稳定性，并且在高温下能够有效增强钢的强度。铌对钢的强度提升有着显著作用，尤其是在高强度结构钢中，铌的使用能够显著提高钢材的抗拉强度和抗疲劳性能 [1]。

2.3 提高钢铁的耐腐蚀性

微合金化元素不仅能够改善钢铁的力学性能，还能在一定程度上提升钢铁的耐腐蚀性。例如，钛（Ti）元素能够通过形成氧化膜，增加钢材表面的稳定性，从而提高钢铁的耐腐蚀性能。在含有微量钛的钢材中，TiO₂ 等稳定的氧化物能够有效地保护钢材表面，减少腐蚀的发生。

同样，钒（V）和铌（Nb）等元素也能通过在钢中形

成稳定的氧化物或氮化物，增加钢材的表面稳定性，减少其在腐蚀性环境中的氧化速率。因此，微合金化元素的加入可以使钢铁材料不仅在力学性能方面得到增强，在长期使用中对腐蚀的抗性也有所提高，特别是在海洋环境或化学腐蚀环境中的应用表现更加突出。

3 微合金化元素的应用

3.1 高强度钢的应用

高强度钢在现代工程中扮演着至关重要的角色，广泛应用于建筑、桥梁、船舶、汽车等领域，尤其是在要求材料具有较高抗拉强度和抗疲劳性能的应用中。随着技术进步，对于高强度钢的需求不仅仅局限于其强度，韧性、塑性以及耐腐蚀性等综合性能同样得到越来越高的重视。为了提高高强度钢的综合性能，微合金化技术成为了提升钢铁材料性能的重要途径。通过在钢中加入微量的微合金化元素，如钒（V）、铌（Nb）和钛（Ti）等，能够显著提升钢材的强度和韧性，且不牺牲其塑性和延展性。

例如，钛合金钢和铌合金钢因其在细化晶粒、强化相析出方面的独特作用，广泛应用于要求高强度和高韧性的领域。钛和铌元素能够促进钢中的碳化物、氮化物的析出，形成细小的强化相颗粒，这些颗粒能够有效阻碍晶粒长大，从而提高钢的强度和耐用性。同时，钛和铌等元素对钢的冷却过程具有显著影响，使得钢材在热处理过程中能更好地控制其组织结构，提高材料的耐疲劳性和抗裂性。通过精确控制微合金化元素的添加量，可以在保证钢材强度的同时，确保其在严苛环境中的塑性和延展性，满足不同工程中的应用需求，尤其是在高温、高压等极端条件下的应用，进一步推动了高强度钢在航空、航天、汽车制造等领域的广泛使用 [2]。

微合金化高强度钢的应用不仅限于结构钢的增强，还能有效降低材料的整体重量，提高制造工艺的可操作性，降低成本和能耗。例如，现代桥梁、铁路轨道和船舶结构等工程中，微合金化钢的应用不仅使得结构更加轻便，而且提高了抗疲劳、抗冲击的性能，延长了使用寿命。此外，微合金化高强度钢的研究与开发，也推动了材料科学与制造技术的不断创新，为未来高性能钢材的使用与发展奠定了基础。

3.2 耐腐蚀钢的应用

随着工业化进程的不断推进，耐腐蚀钢在海洋工程、石油化工、化学工程等领域的应用越来越广泛。在恶劣环境下，钢铁材料的耐腐蚀性能直接影响其使用寿命和安全性。因此，开发具备优异耐腐蚀性的钢铁材料已成为钢铁工业发展的一个重要方向。微合金化元素能够有效提高钢材的耐腐蚀性，延长其使用寿命，尤其是在需要长期暴露在腐蚀环境中的应用中。

钛（Ti）元素是提高钢材耐腐蚀性能的关键微合金化元素之一。钛能够通过形成稳定的氧化膜，提高钢材的耐海水腐蚀性，这对于海洋工程中钢铁材料的应用具有

显著意义。钛合金钢通常用于海洋石油平台、船舶以及海水冷却系统中,具有卓越的耐腐蚀性能,在这些极为腐蚀的环境中表现出色。钛不仅能提高钢材的抗海水腐蚀性,还能显著增强钢材在高温环境下的抗氧化能力,因此,钛合金钢的应用不仅提升了钢材的耐腐蚀性,也改善了其热稳定性 [3]。

铌 (Nb) 和钛 (Ti) 元素的联用在耐腐蚀钢中也具有重要作用。铌和钛能通过与钢中的其他元素反应,生成稳定的化合物,减少钢表面氧化膜的损坏,从而提高耐腐蚀性。此外,微合金化钢的表面能通过形成复杂的氧化膜结构,使钢材在恶劣的环境下具有更强的抗腐蚀能力。微合金化钢在石油化工、天然气输送、环境保护等领域的应用,显著提高了钢材在高温高压下的可靠性和耐久性,尤其是在地下管道、化学反应釜等设备中具有不可替代的作用。

耐腐蚀钢还广泛应用于化学工程领域,例如在化工设备中,耐腐蚀钢能够有效防止化学物质对钢材的侵蚀,确保设备长期稳定运行。微合金化钢材的应用,不仅解决了传统材料耐腐蚀性差的问题,还提升了设备的安全性和运行寿命,降低了维护成本。未来,随着环境保护压力的增大和对材料性能的更高要求,微合金化耐腐蚀钢的研究与应用将进一步得到深化,成为新型环保材料的重要组成部分 [4]。

3.3 汽车工业中的应用

在汽车工业中,轻量化和高强度是提高汽车安全性和燃油效率的关键。微合金化钢材材料由于其较高的比强度和较低的密度,成为现代汽车制造中重要的材料选择。微合金化钢材材料不仅能够在确保钢材强度的基础上,减少钢材的厚度,实现汽车的轻量化,而且还优化了钢材的焊接性能和成形性,使其在汽车制造中得到了广泛应用。

随着汽车工业对轻量化的需求日益增加,钢铁材料的质量和性能不断得到提升。微合金化元素,如钒、铌、钛等,能够在不牺牲强度的前提下减少钢材的重量,达到轻量化的效果。钒和铌元素通过强化相的析出作用,不仅增强了钢的强度,还改善了材料的可塑性,使得钢材在加工过程中更加易于成型和焊接,降低了汽车制造的难度和成本。钛元素的加入不仅提高了钢的强度,还能改善钢材的焊接性,在汽车

零部件的制造中得到了广泛应用。

微合金化钢在汽车工业中的应用,特别是在车身结构和安全性部件中,发挥了至关重要的作用。例如,汽车车身采用高强度微合金化钢材材料,能够在保证安全性的基础上减少车身重量,进而提高燃油效率并减少二氧化碳排放。此外,微合金化钢在汽车底盘、发动机部件以及传动系统等重要部位的应用,也大大提高了汽车的耐久性和安全性。

随着汽车工业向着更高效、更安全、更环保的方向发展,微合金化钢的应用将越来越广泛,成为实现汽车轻量化、高强度及环保要求的重要材料。微合金化钢的进一步研发,将为未来汽车行业的发展提供更多可能,尤其是在新能源车、智能车等新型汽车制造中,微合金化材料的优势将更加突出 [5]。

4 结语

微合金化元素在钢铁材料中的应用为提升钢铁的综合性能提供了有效途径。通过合理的微合金化设计,能够在提高钢铁强度、改善韧性、增强耐腐蚀性等方面取得显著成效。钒、铌、钛等微合金化元素在钢铁中的应用,不仅拓宽了其在高强度钢、耐腐蚀钢和汽车等领域的应用范围,还推动了钢铁材料的技术进步。

然而,微合金化技术在实际应用中的优化仍面临一些挑战,如如何精确控制合金元素的添加量、如何有效实现微合金化元素的分布等问题。未来,随着新材料的研发和制造工艺的进步,微合金化钢材的应用前景将更加广阔,有望在更多领域中发挥重要作用。

参考文献

- [1] 钛和钛合金的焊接[J].石油化工设备简讯,1973,(03):48-74.
- [2] 李殿魁.镍基高温合金的设计与相计算[J].上海钢研,1980,(02):36-44.
- [3] 李殿魁.高温合金中钼的作用及节钼的前景[J].上海钢研,1981,(04):63-70+47.
- [4] 梁仲康,江静波.应用扫描电镜和电子探针针对钢铁脆断形态和机理的分析研究[J].机械强度,1982,(02):39-46.
- [5] 徐祖耀.材料科学及其进展[J].材料科学与工程,1983,(01):5-13.

The Application of Bonding Technology in small and Medium-sized Aero-Engine Manufacturing

Caijun Zhu Yong Sun

Aecc South Industry Co., Ltd., Zhuzhou, Hunan, 412002, China

Abstract

This paper introduces the composition of adhesive and the selection of adhesive based on the principles of adhesive material, working temperature, stress condition and disassembly frequency in the manufacturing and production of small and medium-sized aero-engines, and comprehensively considers the properties, technological conditions, operating environment and the properties, shapes, load forms and costs of the adhered materials, and describes in detail the bonding processes such as surface treatment, adhesive preparation, gluing, curing, inspection and renovation. The typical application examples of bonding technology in the manufacture of small and medium-sized aero-engines, such as anti-loosening and fastening, thread sealing and anti-corrosion, are listed, and the quality control factors such as operators, equipment and instruments, adhesives, technological processes and the characteristics of bonding technology are also explained.

Keywords

adhesives; bonding technology; small and medium-sized aero-engine; application

粘接技术在中小航空发动机制造中的应用

祝才军 孙勇

中国航发南方工业有限公司, 中国 · 湖南 株洲 412002

摘要

介绍了粘接剂的组成和在中小航空发动机制造生产中, 依据粘接材料性质、工作温度、受力条件、拆卸频率等原则, 并综合考虑粘接剂的性质、工艺条件、操作环境以及被粘材料的性质、形状、负荷形式以及成本等选用粘接剂。详细叙述了表面处理、配胶、涂胶、固化、检验与整修等粘接工艺, 列举了中小航空发动机制造中防松与紧固、螺纹密封、防腐等典型粘接技术的应用实例, 还说明了操作人员、设备与仪器、粘接剂、工艺过程等质量控制要素以及粘接技术特点。

关键词

粘接剂; 粘接技术; 中小航空发动机; 应用

1 引言

粘接技术是指借助粘接剂在固体表面上所产生的粘合力, 将同一种或两种不同种材料牢固地连接在一起的方法^[1]。粘接主要有两种形式: 非结构型粘接和结构型粘接, 非结构胶包括表面粘接用胶粘剂、密封胶等, 主要是表面粘着、密封和功能性粘接; 结构型粘接是指将结构单元用粘接剂牢固地固定在一起, 所用的结构胶及其粘接点必须能将结构应力传递出来的现象^[2]。

粘接技术在中小航空发动机腐蚀防护, 磨损、研伤、缺损裂纹的修复及螺纹锁固、平面密封、管螺纹密封、圆柱件固定等方面^[3]均有很好应用, 在中小航空发动机研制生

产中起到了不可忽视的作用。

2 粘接剂的组成与选择

2.1 粘接剂的组成

粘接剂通常是在固化剂、增塑剂或增韧剂、稀释或抗老化剂等添加剂的组合中加入具有粘性或弹性的天然产物和合成高分子化合物的混合物^[4]。溶剂应用于胶接剂组分时要考虑挥发速度, 如果挥发速度较慢, 溶剂残存于固化的胶缝中, 会对胶接剂的胶接强度造成影响; 若溶剂快速挥发, 胶接剂表面的热量会在作业环境湿度较大时被大量带走, 造成表面温度低于周围环境温度, 粘接剂表面会凝结空气中的水分, 造成胶接后胶接强度降低^[5]。

2.2 粘接剂的选用原则

胶接剂的组成很大程度上影响了其性能, 所以选择合适的胶接剂需要根据粘接对象的不同, 以及使用的不同而加以选择。

选择粘接剂要以粘接材料为依据。不同材质在一定程

【作者简介】祝才军(1988-), 男, 中国江西上饶人, 硕士, 工程师, 从事非金属材料树脂基复合材料应用技术研究。

度上影响了胶接强度。对于金属构件,要选择强度高的胶接剂,因为它们本身的结构强度大;选择韧性好的胶接剂可以缓解胶接面的应力集中,因为金属与胶接剂的膨胀系数不同。

依据工作温度选择粘接剂。粘接剂的耐热性是有限的,选用粘接剂的最高耐热温度不能低于零件的工作温度。需要说明的是,冷热交变是粘接剂使用最苛刻的条件,尤其是粘接不同材料时对粘接强度的影响,韧性好的胶接剂是解决这一问题的应有之义^[4]。

粘接剂的选择要根据受力情况而定。受力构件一般选用强度和韧性都比较高的粘接剂;工艺定位用的零件没有太大的作用力,则可选用通用型的粘接剂。

依据拆卸频率选择粘接剂。在武器装备性能受限的同时,现代高新技术局部战争的成败,也受限于战时装备损伤的修复技术水平。中小航空发动机为了便于拆卸和维修,清理再涂胶,需要经常修理的平面粘接密封部位,应首选不干性粘着型粘接剂;不需要经常拆卸维修的平面粘合密封部位,可以选择固着型粘接剂。采用厌氧粘接剂紧固、密封、防漏的螺钉和螺帽,需要经常拆卸的部位,选用低强度厌氧粘接剂,否则可选用高强度厌氧粘接剂粘接。

2.3 粘接剂的选择

中小航空发动机研制用粘接剂分为有机和无机两大类,无机粘接剂主要是硅酸盐粘接剂,有机粘接剂包括合成有机高分子胶粘剂和天然有机高分子胶粘剂,合成环氧树脂、有机硅橡胶、聚氨脂、改性丙烯酸酯、酚醛树脂粘接剂等,在中小型航空发动机研制生产中应用广泛。

在中小航空发动机研制生产中选择粘接剂时,应综合考虑粘接剂的性质、工艺条件、操作环境,还要考虑被粘材料的性质、形状、负荷形式以及成本等^[5]。

超差修补,中小航空发动机前机匣铸件、修复孔与轴颈等均可采用环氧树脂粘接剂。

法兰平面密封。需经常拆卸维修的部位可选择不干性粘着型聚氨酯密封剂、不干性粘着型聚酯密封剂;耐压力和工作温度较高的部位选择有机硅橡胶液态密封垫、氟硅橡胶液态密封垫;工作温度更高者选用硅酸盐无机液态密封垫。

螺钉、螺帽的紧固、密封、防漏,可用有机厌氧粘接剂,工作温度较高的部位则选用无机粘接剂。

中小航空发动机金属材料间的结构粘接选用环氧树脂粘接剂;小面积快速粘接时可用氰基丙烯酸酯粘接剂。

3 粘接工艺

粘接工艺主要包括表面处理、配胶、涂胶、固化和质量检查等^[6]。

表面处理。表面处理的主要功能是使粘接剂充分浸润和粘附,从而获得良好的粘接效果,主要是脱脂除油、除锈、粗化和表面活化等。表面处理的好坏直接影响粘接强度。

配胶。单组分粘接剂可直接使用。对粘接件的粘接性能有直接影响的是双组分或多组分的粘接剂的配胶质量,必

须准确称量将各组分的重量,误差控制在 $< 2\% \sim 5\%$ 之间^[2-3],搅拌均匀。按涂敷量配制粘接剂量,于活性期间内使用。配胶所用的工具和容器一定要干干净净,不能有丝毫松懈。

涂胶。粘附件表面和配胶完成后就可以涂胶了,为了防止空气被包裹住,在涂胶的时候要一个方向移动,为了便于空气排出,涂胶的速度不能太快。涂胶应均匀,涂胶量应以保证所需胶层厚度为宜。对于膏状无溶剂的粘接剂,被粘面粘合时,应错动几次,以利空气的排除与紧密接触以及准确对位;对于含挥发性溶剂的粘接剂,粘合前,要经过一定时间的晾置,待溶剂充分挥发后,对准位置,不可来回错动,并适当加压,以排出胶层中的空气^[6]。

固化。只有充分固化后,它的强度才会最大,固化是获得良好表现的关键过程。固化反应在常温下不会彻底,只能基本固化。只有升高温度,使固化反应持续,趋于彻底固化^[6]。采用加温固化时,不可涂胶后立即加温固化,往往应先进行室温固化,再逐步加温至一定温度进行固化,因此,在固化时必须掌握好温度、时间、压力三要素,应根据粘接剂的固化工艺进行^[6]。对于不干性粘着型密封剂则无需固化。

检验与修整。检测项目及选用相应检验方法应按粘接件的需要提出,如对密封件可用水压或油压进行检测,有外泄现象。对于恢复尺寸的粘接和粘涂,可用测量工具测量其尺寸精度、相互位置精度、几何形状精度等是否达到要求^[6]。经检验合格的粘接件,需要重新修整,以便于组装,提升美观。

4 典型应用实例

4.1 无机胶在万向管接头防松上的应用

XX8 发动机万向管接头与壳体组件的螺纹易松动,使 ΦA 和 ΦB 孔的朝向不一致,减少引气量,从而无法保证4单元体密封要求。组件工作实际温度可达约 360°C ,有机厌氧胶无法长期在 360°C 的环境下工作,故采用无机胶紧固,该胶是以无机高分子化合物、工业硅酸钠加入氧化锌、氧化铝等原料配制而成的单组份胶粘剂,能在 $-100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 下长期使用,主要应用于螺钉螺母的紧固。

该胶固化条件如下:室温 $\times 24\text{h}$ →随炉加热, $70^{\circ}\text{C} \times 4\text{h}$ →随炉升温, $140^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ →随炉升温, $270^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ →降温,随炉冷却至室温。固化后可长期防止万向管接头松动,保证空军的飞行安全。

4.2 厌氧胶在螺纹副密封上的应用

XX6 系列发动机壳体组合件的管接嘴的螺纹尺寸为 $AG12 \times 1.5$,采用过盈配合与壳体组合,但由于装配受力不均,加上在使用中的横向振动使螺纹啮合之间磨损,使得螺纹啮合部位产生间隙,并且间隙逐渐增大,从而发生渗漏现象。

结合螺纹管接嘴与壳体间密封的要求和厌氧胶的特性,经分析,管接嘴壳体之间的螺纹副密封采用Loctite272厌氧胶比较合适。Loctite272厌氧胶是单组份胶,使用方便,可常温固化,抗老化性能优良,固化后具有良好的耐水、润滑油、燃油等介质性能,最高使用温度可达 230°C ,广泛应用

于公司各机种螺纹部件的紧固与密封。

具体工艺如下：将管接嘴螺纹及其相应的壳体内螺纹进行除油，并在室温下晾干 15min。晾干后将 Loctite272 厌氧胶分别均匀涂在管接嘴和对应壳体螺纹孔的螺纹上，胶膜要求连续均匀，无断胶现象。利用虎钳将管接嘴与壳体组合，组合后用清洁干燥的脱脂棉擦去多余的胶。涂胶并组合好后，壳体组合件在室温条件下放置 24h 及以上，待 Loctite272 厌氧胶完全固化。

固化后用压力为 1.96MPa 对壳体内腔及管接嘴进行试验，保持 3min 后观察其是否渗漏，结果均未发现渗漏，并且通过对多台发动机试车观察，密封性均良好。

4.3 聚硫密封剂在防腐上的应用

XX27 空气涡轮起动机的机匣是由 ZM6 铸造而成，螺塞是 40CrNiMoA 材料，由于腐蚀介质易渗入螺塞与机匣壳体的螺纹间隙，易引起镁合金腐蚀，而且螺塞与机匣两种不同金属相互接触，由于两者电位的不同，接触的金属之间会形成腐蚀电池，产生腐蚀电流，加速了镁合金的腐蚀。

为避免腐蚀介质渗入以及两金属直接接触而引起腐蚀，安装螺塞时涂 HM105 密封胶，并进行湿装。HM105 密封胶是以液体聚硫橡胶为主要成分的室温硫化型双组分材料，主要用于航空发动机易受化学腐蚀的结构密封保护，长期使用温度范围为 -55~120℃，室温条件下到达不粘期后 50℃ ± 2℃ 硫化 8h 或 70 ± 2℃ 下硫化 6h 即可。

清洁相关涂胶面并晾干后，在螺塞上涂 HM105 密封胶，湿装并固化，经湿热、霉菌、盐雾试验，相关位置仍未出现锈蚀现象，防腐效果良好。

5 粘接质量的控制

为保证粘接质量，必须从人员、设备与仪器、材料、工艺过程等方面严格控制其质量，每个过程对粘接质量都有着重要影响。

5.1 操作人员

从事粘接的人员应经过专门的培训，考核合格后持证，并且在有效期内方可上岗操作。

5.2 设备与仪表

所有工装、温度计、湿度计、天平、烘箱设备等应有足够的灵敏度，并且按规定时间校检，检验合格后方可投入使用。烘箱应有自动控温与鼓风装置，烘箱内有效加热区的温度均匀性应不大于 ± 10℃。

5.3 粘接剂

粘接剂应经过检验，检验合格后方可使用。

5.4 工艺过程

经表面处理并干燥的零件，一般应在以下规定的时间内涂敷粘接剂：铝合金零件，喷砂或打磨处理为 4h，化学处理为 8h，阳极氧化为 24h；钢零件为 4h；钛合金零件为 16h^[7]。

在使用液态粘接剂前，应将其充分调匀或摇匀，不应有沉积现象。

胶层厚度影响粘接质量，胶层过薄易出现缺胶现象，使

粘接强度大大降低；胶层过厚，缺陷多，变形大，收缩大，内应力大，粘接强度低，因此，在保证不缺胶的情况下，胶层尽量薄些^[8]，一般认为胶层厚度控制在 0.1mm~0.2mm 为宜。

5.5 环境

粘接工作间应控制合适的温湿度，工作间内不得进行产生不受控制的喷雾、灰尘、油雾气或尘埃物质的操作^[6]。用于吹干零件的压缩空气管路应安装油水分离器，保证压缩空气清洁。

6 粘接技术的特点

在中小航空发动机制造领域，粘接技术与传统的连接方法，如普通的焊接、铆接等相比，具有以下特点^[4]：

- (1) 整个粘接面均能承受载荷作用，应力分布均匀，无焊、铆接等工艺连接后出现的应力集中现象。
- (2) 粘接工艺温度低，可避免局部高温对零件的机械性能影响。
- (3) 具有良好的密封性，而且粘接剂通常都是电绝缘体，故能防止金属件发生电化学腐蚀。
- (4) 粘接剂能对不同种类或类型的材料进行连接，如相同和不同材料间的连接、金属及非金属材料的连接。
- (5) 相对焊、铆接等工艺，粘接结构重量轻，表面光滑美观。

7 结语

粘接技术在中小航空发动机的防腐、紧固、防漏、超差补救等方面具有重要作用，且其操作简便、效果良好，尤其随着航空发动机减重、降成本等要求的越来越高，粘接技术的优势越加明显，已成为中小航空发动机制造中不可或缺的技术。

参考文献

- [1] 陈先有, 崔晶. 先进的装配连接技术在航空制造领域的应用分析[J]. 机械制造, 2007, 45(519):53-55.
- [2] 朱则刚. 探秘车用胶粘剂及其发展趋势[J]. 橡塑资源利用, 2012, (04):38-41.
- [3] 燕来荣. 粘接密封剂在汽车维修中的应用[J]. 中国设备工程, 2006, (09):55-56.
- [4] 王舟. 胶接技术在工程中的应用[J]. 机械工程与自动化, 2012, (01): 195-196.
- [5] 殷立新, 徐修成. 胶粘基础与胶粘剂[M]. 北京: 航空工业出版社, 1988.
- [6] 郭永利, 韦库明. 金属粘接技术在设备维修中的应用[J]. 黑龙江科技信息, 2010, (25):20.
- [7] 赵升龙, 刘清方, 梁滨. 金属结构胶接质量控制[C]//中国航空学会, 中国宇航学会, 中国力学学会, 中国复合材料学会. 第二十一届全国复合材料学术会议 (NCCM-21) 论文集. 中国航发北京航空材料研究院, 2020:426-431. DOI:10.26914/c.cnkihy.2020.015906.
- [8] 王国高. 高固含量鞋用水性聚氨酯胶粘剂的研究[D]. 华南理工大学, 2010.

The research progress and development trend of perovskite solar cells are discussed

Jinyue Zhu

University of Northwestern Polytechnical, Xi'an, Shaanxi, 710129, China

Abstract

In recent years, with the growing global demand for clean energy and increased environmental awareness, solar cell technology has become a key direction in the photovoltaic industry. Traditional photovoltaic technologies face new opportunities and challenges under this context. Solar cell technology is expected to play a greater role in clean energy supply. Its development not only meets the increasing energy needs but also aligns with environmental requirements, making it crucial for driving the global energy structure transformation.

Keywords

solar cell technology, clean energy, photovoltaic field

关于钙钛矿太阳能电池的研究进展和发展趋势的论述

朱瑾悦

西北工业大学, 中国 · 陕西 西安 710129

摘要

近年来, 伴随全球清洁能源需求的增长以及环保关注度的提升, 太阳能电池技术成为光伏领域的重要发展方向。传统光伏技术在这一背景下也面临新的机遇与挑战。太阳能电池技术有望在清洁能源供应中发挥更大作用, 其发展不仅能满足日益增长的能源需求, 还符合环保要求, 对推动全球能源结构转型具有重要意义。

关键词

太阳能电池技术、清洁能源、光伏领域

1 引言

近年来, 随着全球清洁能源需求的增长, 人们对环境保护和可再生能源问题的日益关注, 太阳能电池技术的发展成为了当前光伏领域的重要方向。传统光伏技术, 如第一代的硅基太阳能电池 (包括单晶硅和多晶硅) 和第二代的薄膜太阳能电池 (如铜铟镓硒 (CIGS)、碲化镉 (CdTe) 等), 尽管已经取得显著的技术进步, 但在光电转换效率和生产复杂度方面依然存在限制。近年来, 钙钛矿太阳能电池 (Perovskite Solar Cell, 简称 PSC) 作为新一代光伏技术, 凭借其高效率、工艺简单、机械柔韧性等优势脱颖而出, 成为备受瞩目的研究焦点。

作为当前主流研究领域, 有机-无机混合型 PSC 电池发展迅速, 从 2009 年, 日本 Kojima 团队首次将钙钛矿材料引入染料敏化太阳能电池中, 获得了 3.8% 的光电功率转换效率 (Power Conversion Efficiency, PCE), 到 2024 年由华中科技大学徐集贤教授团队实现的 26.7% 的光电转化

效率, 目前, 单结钙钛矿太阳能电池的最高认证效率是由苏州大学保持的 27%, 不到二十年的时间内已经接近传统硅基电池的效率上限, 而器件的长期稳定性也能与广泛商用化的硅基电池媲美。

作为集高效率、工艺简单、机械柔韧性和高度光利用性于一身的新一代光伏技术, 无论在性能上, 还是节能方面, PSC 都有很强的优势, 它在未来市场竞争中也势必占据主导地位, 前景广阔。因此, 本文将简要介绍有关 PSC 的研究现状与未来发展趋势。

2 有关知识与特点

2.1 PSC 的基本结构

根据光敏层中钙钛矿材料薄膜的形貌, 典型的钙钛矿电池一般分成两种类型: 介孔型钙钛矿太阳能电池和平面型太阳能电池, 主要组成部分包括: FTO 透明电极、电子传输层、钙钛矿光敏层、空穴传输层、金属电极等。而介孔型 PSC 结构和平面型 PSC 结构如图 3 所示, 其中平面 PSC 还分为分为 n-i-p 正结构和 p-i-n 倒置结构, 而部分反式 p-i-n 结构中, 也可能在电子传输层和空穴传输层与钙钛矿光敏层间插入一些功能层提升载流子效率进而提升电池效率和

【作者简介】朱瑾悦 (2005-), 女, 中国陕西西安人, 本科, 从事材料科学与工程研究。

稳定性,如PEAI、PDAT等。

2.2 工作原理

以上两种类型的太阳能电池工作机理基本相似,在太阳光照下,钙钛矿薄膜材料受到激发,产生成对的光生电子和空穴,这两种载流子分别被n型电子传输层和p型空穴传输层收集,输运至FTO和金属电极,产生电势差。电势差的大小取决于电子传输层与空穴传输层的准费米能级之差。而电子和空穴的分离则可能是由于光照导致结构对称性的破坏,产生了很强的内建电场,从而使二者分离,产生电压。

2.3 特点与优势

钙钛矿太阳能电池之所以备受关注,是因为其具备如下传统光伏材料电池难以比拟的优异特性。

核心组成部分中钙钛矿材料很强的光利用特性。钙钛矿材料作为钙钛矿电池的光活性层,其晶体结构为钙钛矿晶型,其结构表达式为 ABX_3 ,其中A为正一价有机或无机阳离子(通常为甲铵、甲脒或铯离子),B为正二价金属阳离子(通常为铅或锡离子),X为负一价的卤素阴离子(通常为碘、溴或氯离子)。在理想的立方对称结构中,阳离子M位于6个对等配位上的阴离子构成的八面体的中心(MX_6),阳离子A位于12个对等配位上的阴离子构成的多面体中心,其晶胞结构如图4所示。这种钙钛矿结构材料具有很高的光吸收系数,因而可以通过约500纳米厚的薄膜充分吸收太阳光,大大低于传统晶硅电池150微米以上的厚度需求。自身极低的光活性层厚度,不但可以提升材料利用率,降低高纯度材料要求,减少用料,降低材料成本,也让未来的柔性电池成为可能。

钙钛矿材料内部载流子寿命长、迁移率高、扩散长度长和缺陷容忍度高。优质的钙钛矿材料促进PSC光电转换效率更平稳高效。

PSC自身对生产工艺的要求比较低。PSC制程简单,投资能耗降低,以制备PN结为例,晶硅需要 1000°C ,而钙钛矿只需 200°C 。且钙钛矿材料的可设计性强。我们可以通过改变组分,可以有效调整钙钛矿的光学带隙,从而满足不同波段光利用的需求,并通过叠层结构实现全波段光的覆盖和利用。理论效率极限更高的同时也让电池杂质缺陷敏感度降低,提高了工程极限效率。

3 发展历程与实例分析

3.1 发展历程

钙钛矿太阳能电池在不到二十年的时间内已经接近传统硅基电池的效率转换上限,足以见其的巨大发展潜力和市场前景。早在2009年,Kojima等首次采用钙钛矿型有机/无机杂化材料制备薄膜太阳能电池,获得了3.8%的效率后,钙钛矿太阳能电池凭借其巨大的发展潜力备受科学家们的关注,被誉为“光伏领域的新希望”。2015年,研究人员通过引入双阳离子(FA/MA)混合钙钛矿材料,显著提升了钙钛矿材料的光稳定性和相变稳定性,从而推动了效率的进一步提升。FA/MA混合钙钛矿的应用成为当时钙钛矿

材料的一项重要突破,使得电池效率首次突破20%^[1]。截至2016年其光电转化效率已突破22.1%。到2017年,Seekt团队在Newport认证的小面积钙钛矿太阳能电池效率为22.7%,2018年,EPFL又一次刷新这个记录,得到了23.3%的佳绩。目前,单结钙钛矿太阳能电池的最高认证效率是由苏州大学实现的27%

3.2 单结钙钛矿太阳能电池

当前全球钙钛矿电池研发和产业化进程加速,钙钛矿电池正处于实验室到产业化的重要发展阶段,当前有关行业上市公司基本都处于实验室研发和中线实验阶段,从产品路线来看,我们可以将PSC分为单结电池和叠层电池分别同步进展。

3.2.1 常规带隙电池

常规带隙钙钛矿主要指以 $FAPbI_3$ 为主体的一类材料,带隙在1.55 eV左右,主要应用于制备高效率单结钙钛矿太阳能电池。而钙钛矿是典型的离子晶体,由溶液法制备得到的多晶薄膜对应的不同晶面载流子传输效率,缺陷态类型和密度均存在较大差异,从而显著影响材料的光电性能。

为此,2020年,Osman M. Bakr团队报道利用长链有机胺离子作为表面配体调控钙钛矿沿(100)晶向生长的研究。引入表面配体能有效降低晶核表面能,促进择优取向生长(图5),增强载流子寿命,提高器件性能。2024年8月,杨上峰团队在钙钛矿前驱体中添加双功能配体2-(甲基硫代)盐酸乙胺METEAM诱导(100)晶面生长,使头部胺基与铅离子配位诱导晶面择优生长,尾部硫甲基钝化钙钛矿/氯化锡埋底界面缺陷,显著提升载流子寿命和迁移率,增强光照稳定性,将光电转化效率提升至26.1%。^[2]

3.2.2 宽带隙电池

此类钙钛矿材料的带隙大于1.65 eV,是叠层光伏的顶电池关键材料,也是各种光伏应用中最有前景的候选材料,如室内光伏和建筑集成光伏等。在室内光伏应用中,由于室内光通常为短波光,所以相比上文的常规带隙电池,宽带隙钙钛矿太阳能电池可以在室内弱光条件下保证提供更高的效率。而在建筑集成光伏中,超宽带隙钙钛矿的面世也为市场上半透明太阳能电池提供了更多选择。

当前大部分宽带隙钙钛矿制备中普遍存在的光致卤素相分离问题会大大降低电池输出稳定性。综合宽带隙钙钛矿结构考虑,优化钙钛矿组分,改善薄膜结晶性,增大晶粒尺寸,以及钝化薄膜表面卤素空位缺陷是当前提高宽带隙钙钛矿光稳性的主要策略。徐集贤教授团队利用三卤素(I, Br, Cl)策略,即引入Cl增大钙钛矿的带隙,并通过增加Cs含量,进一步降低Br含量,制备了1.67 eV宽带隙钙钛矿,其持续光照稳定性得到显著改善。该策略为高效光稳定宽带隙钙钛矿的组分设计提供了新思路。

形成能较低导致卤素空位也是钙钛矿薄膜中最常见的一类缺陷。因此,混合卤素宽带隙钙钛矿不可避免地存在光致相分离的隐患。降低Br含量,或者开发纯碘宽带隙钙钛矿有望成为解决光致相分离问题的重要策略。为此,赵一新等

人开发了 Cs_{0.7}FA_{0.3}PbI₃ 宽带隙钙钛矿 ($E_g=1.65$ eV)。相比于具有相同带隙的混合卤素 (Cs_{0.25}FA_{0.75}PbI_{2.4}Br_{0.6}) 钙钛矿, 该材料在 1000 h 持续光照后没有出现相分离, 可以有效保证对应电池长时间的高效光电转化效率。

3.2.3 窄带隙电池

窄带隙钙钛矿太阳能电池带隙范围处于 1.20 eV - 1.30 eV, 锡铅混合 (Sn-Pb) 窄带隙钙钛矿可以实现带隙窄化, 进而提高太阳光谱利用率, 是全钙钛矿理想叠层光伏电池的关键材料。

然而 Sn-Pb 钙钛矿在制备过程中 Sn (II) 容易氧化为 Sn (IV) 使薄膜出现 P 型掺杂, 以及薄膜结晶过程出现快速结晶的两大难题, 导致所制备的 Sn-Pb 薄膜成膜质量和稳定性堪忧。因此, 现研究热点也主要针对 Sn (II) 氧化和快速结晶两个方面展开。相比加入对应还原性添加剂, 抑制 Sn²⁺ 的氧化作用, 获得电池效率提升的做法, 韩礼元等人¹创新性地引入一种非共价结合剂, 针对配位不饱和 Sn²⁺ 的开放金属位点, 使 Sn-Pb 薄膜均质化, 最终获得 24.13% 的认证光电转换效率, 且器件在 1 sun 下运行 795 小时后, 仍能保证初始效率的 90%。

除使用添加剂外, 我们可以对 Sn-Pb 薄膜界面进行钝化, 进而实现高效稳定的 Sn-Pb 钙钛矿电池。2024 年陈炜教授团队利用 1,4- 丁二胺 (BDA) 抛光表面消除了 Sn 的有关缺陷, 通过表面钝化进一步减少有机阳离子和卤素空位缺陷, 最大限度地减少非辐射能量损失, 可实现了 23.32% 的转换效率。^[3]

薄膜结晶速率过快是 Sn-Pb 钙钛矿电池的另外一个难题, 快速结晶会导致薄膜的不均匀, 进而影响器件的性能。对此, 使用有关添加剂调控来减缓结晶速率, 可以延长薄膜的加工窗口并提高薄膜质量。2024 年, 谭海仁等人通过向前驱体溶液中加入一种多功能的两性离子缓冲液 - 甘氨酸盐酸盐, 实现了铅锡钙钛矿的结晶调控。通过甘氨酸盐酸盐与有机阳离子和溶剂之间形成氢键作用, 抑制结晶过程中溶剂的挥发, 延缓结晶速率, 延长了钙钛矿薄膜大面积成膜的制备窗口时间, 进而保证了成膜质量。^[4]

3.3 全钙钛矿叠层电池

将不同宽窄带隙的钙钛矿电池使用中间层进行连接, 可以实现对太阳光不同波长部分的分段利用, 从而突破单结钙钛矿电池的理论效率极限。目前全钙钛矿叠层电池的最高效率为 30.58%, 但仍具有非常大的提升空间, 其各组成部分如窄带隙电池、宽带隙电池、中间复合层仍可继续优化。

以窄带隙电池在叠层电池的优化研究为例, 2022 年, 谭海仁团队使用新型阳离子作为钝化剂有效提升分子在常温下与缺陷的结合能, 钝化了表面缺陷, 制备出厚度为 1.2 μ m 的高效率窄带隙钙钛矿电池, 获得了 16.5% 的单节电池效率以及 26.4% 的叠层电池效率。解决了窄带隙电池易氧化以及对应的成膜等问题, 但是宽带隙钙钛矿电池部分仍存在 VOC 损失大、容易相分离等问题。为提升全叠层电池中

宽带隙钙钛矿电池的效率 and 稳定性, 调节宽带隙钙钛矿中阳离子种类和采用含大阳离子的钝化剂材料 (例如 BA⁺、PEA⁺) 是目前主流的有效解决方法。

4 发展趋势与前景

伴随着大面积钙钛矿组件光伏性能的提升, 其相适应的可扩展薄膜沉积技术也迅速发展, 显著推动了钙钛矿光伏技术的商业化进展。在学术界与企业界百家争鸣, 共同努力, 大面积钙钛矿太阳能组件制备关键技术经历了快速迭代更新, 逐渐与商业化应用接轨。2022 年 9 月, 纤纳光电将钙钛矿太阳能小组件的光电转换效率提升至 21.8% (辐照面积 19.35 cm²)。随后 2023 年 4 月, 协鑫光电将钙钛矿组件面积扩展至 2m \times 1 m 商业级尺寸, 获得了 16.02% 的光电转换效率后仍在持续推进研究, 将转化效率推进至 18.04%。2024 年隆基绿能在 2054.42cm² 面积上成功制备出钙钛矿/晶硅四端叠层组件, 获得了 16.17% 的认证效率。^[5]

钙钛矿光伏技术的先进与环保决定了其未来应用前景非常广阔。重量轻、透明度高、色彩颜色可调、柔性及卓越的弱光响应能力等诸多优势在身, 其势必广泛应用于太阳能发电厂或建筑附加光伏 (BAPV) 等主流场景。

5 总结与展望

钙钛矿太阳能电池作为一种高效率、低成本和应用场景多样的新型光伏技术, 在不到二十年的时间内将光电转换效率极速提升超 20% 的高水平, 并实现了从实验室研究到初步商业化的跨越。尽管当前钙钛矿电池的实验室效率高且应用场景相对丰富多样, 但要实现广泛的商业化应用, 仍面临多重挑战。未来的研究应聚焦于提升电池性能、改善稳定性、推动大规模生产与商业化。

参考文献

- [1] KIM Jin Young, LEE Jin-Wook, JUNG Hyun Suk, et al. High-efficiency perovskite solar cells [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7867-7918.
- [2] KOJIMA Akihiro, TESHIMA Kenjiro, SHIRAI Yasuo, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [3] NREL. Best research cell efficiencies [J]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [4] Kojima, A(Kojima, Akihiro)[1]; Teshima, K(Teshima, Kenjiro), Shirai Y, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051
- [5] Bi D Q, Tress W G, Dar M I, Gao P, Luo J S, Renevier C, Schenk K, Abate A, Giordano F, Baena J P, Decoppe J, Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Hagfeldt A 2016 Sci. Adv. Mater. 2 e1501170

Research on Optimization of Medical Polypropylene Bottle Embryo Injection Molding Process Based on Orthogonal Experiment

Li Sun Xinsheng Du

Research Institute of PetroChina Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou, Gansu, 730060, China

Abstract

This article is based on orthogonal experiments and analyzes the influence of various factors on the wall thickness of polypropylene infusion bottles to study the injection molding process of medical polypropylene bottle preforms. The results show that the factors affecting the injection molding of medical polypropylene bottle preforms are, in order: main channel temperature, melt adhesive time, holding pressure, filling time, and melt adhesive pressure. Orthogonal experiments showed that the preform obtained at a main channel temperature of 220°C, melt adhesive pressure of 115MPa, melt adhesive time of 1.8s, holding pressure of 45MPa, and filling time of 8.5s had good wall thickness uniformity. The average wall thickness of polypropylene preforms prepared using the optimal process parameters is 12.445-12.447mm, with a pass rate of 94.6%-96.1%. Compared with preliminary debugging, the pass rate has increased by 3.5%, and the average wall thickness has decreased by 0.03mm, thus meeting the requirements for bottle blowing. Comparative experiments were conducted using medical grade polypropylene R530A and RP260. Among the preforms prepared from the two types of medical grade polypropylene, RP260 and R530A showed similar effects.

Keywords

medical polypropylene; orthogonal experiment; bottle embryo; optimization; injection molding process

基于正交试验的医用聚丙烯瓶胚注塑工艺优化研究

孙莉 杜新胜

中国石油兰州石化公司研究院, 中国·甘肃·兰州 730060

摘要

本文基于正交试验,通过分析各因素对聚丙烯输液瓶壁厚影响,研究了医用聚丙烯瓶胚的注塑工艺,结果表明,影响医用聚丙烯瓶胚注塑因素依次为:主流道温度、熔胶时间、保压压力、填充时间、熔胶压力。正交试验表明,在主流道温度为220°C、熔胶压力为115MPa、熔胶时间为1.8s、保压压力为45MPa、填充时间为8.5s时得到的瓶胚具有较好的壁厚均匀度。使用最佳工艺参数制备的聚丙烯瓶胚平均壁厚为12.445-12.447mm,合格率达到94.6%-96.1%,与初步调试相比较,合格率提高3.5%,平均壁厚减小了0.03mm,从而使瓶胚达到吹瓶要求。采用医用聚丙烯R530A、RP260进行对比试验,两种医用聚丙烯制备的瓶胚中,医用聚丙烯RP260和R530A制备的瓶胚效果比较接近。

关键词

医用聚丙烯; 正交试验; 瓶胚; 优化; 注塑工艺

1 引言

聚丙烯(PP)输液瓶因具有较轻的质量、良好的密封性、便于保存及运输等特点,在医用领域已将玻璃输液瓶逐渐取代^[1]。目前,各大医院采用聚丙烯输液瓶对医用液体进行配置、盛装已比较普遍。输液瓶瓶胚是聚丙烯输液瓶在进行吹塑成型之前的毛胚件[2]。注塑成型在塑料成型中是一种常见的加工手段,通过优化注塑工艺参数,可得到高质量塑件。注塑成型的优点是效率十分高,可实现生成自动化,并能生

产形状比较复杂的产品,且塑料制品具有较高的精度,易实现产品更新换代^[3]。医用聚烯烃树脂产品可制备安瓿瓶及输液瓶,对于医用聚烯烃产品来说,医用聚烯烃树脂重要的质量指标之一是卫生性能^[4]。医用聚烯烃输液瓶的优点是质量较轻,具有非常优良的密封性,方便运输,同时保存方便等,目前已经将玻璃输液瓶逐渐取代。

当前,通过注塑成型工艺,可生产加工输液瓶瓶胚。在成型聚丙烯瓶胚中,熔体温度属于一个比较重要的参数,选取适当的熔体温度,可确保瓶胚具有一定的透明度^[5]。在注塑成型中,非常关键的一点是成型工艺参数的选择,其会对聚丙烯制品的成本、质量、生产效率产生直接影响。在实际生产中,对于给定的某一成型设备及聚丙烯树脂,可通过

【作者简介】孙莉(1979-),女,中国甘肃兰州人,本科,政工师,从事聚烯烃树脂检测研究。

先将温度逐渐降低,在瓶胚有雾状开始出现时再将温度提高,最佳的熔体温度就是刚好能成型出透明瓶胚时的温度^[6]。由于熔体快速冷却,迅速通过结晶温度区,可得到透明的瓶胚^[7]。在熔体缓慢冷却后,可获得低透明度瓶胚。在短时间内,为使温度高的熔体进行冷却固化,要求瓶胚模的冷却能力要较高,可通过冷却水进行调节。模具冷却水温选取的范围为10℃-15℃,这样得到的瓶胚具有较好的透明度^[8]。因此,本文基于正交试验,通过分析各因素对聚丙烯输液瓶壁厚影响,研究了医用聚丙烯瓶胚的注塑工艺。

2 实验材料及设备

2.1 实验材料

医用聚丙烯 RP260(兰州石化公司乙烯厂),工业品;韩国晓星医用聚丙烯,牌号 R530A,工业品。

2.2 实验主要仪器设备

160 SekII 伺服节能注塑机(东华机械有限公司);LGB-3L 半自动吹瓶机(台州市黄岩朗格机械模具有限公司);NTGM-1.0/30H 冷冻式压缩空气干燥机(临安市诺顿机电有限公司);JLSF-10HP 冷水机(东莞市加立晟制冷设备有限公司);偏心仪(成都联余精密模具有限公司)。

3 聚丙烯瓶胚注塑成型工艺的正交试验设计

聚丙烯瓶胚成型中,熔体温度的选择会对瓶胚的透明度造成影响,实际生产中,在进行确定合适熔体温度时,可通过降低温度,在瓶胚出现雾状时提高温度来提高瓶胚的透明度,从而获得理想的熔体温度。在充模初始短时间内,通过高注射压力可稳定充模过程,注射以低压力进行,这样可得到的效果较好。在进行热流道设计时,流动平衡是熔体将各个型腔以相同压力降、流率、时间均匀充满。在进行熔体充模时,如果喷嘴应与低温瓶胚模具紧贴,这会降低熔体温度,从而会对瓶胚底部透明度造成一定的影响。熔体缓慢冷却,则得到较低透明度的瓶胚。在熔体温度较高时,短时间内为使其冷却固化快速进行,要求瓶胚模具具有较高的冷却能力,可通过冷却水调节,模温过低会使模腔形成水珠,从而会对瓶胚性能、成型性能造成影响。

影响聚丙烯瓶胚的因素包括熔胶压力、主流道温度、保压压力、熔胶时间、填充时间。本实验在参考四川科伦药业有限公司瓶胚注塑条件和本装置的实际情况,确定影响聚丙烯瓶胚工艺以及壁厚的主要因素取值范围如下:主流道温度(200~240℃)、熔胶压力(100~140MPa)、熔胶时间(1.0~2.0s)、保压压力(20~60MPa)、填充时间(5~10s)。

3.1 注塑成型正交试验指标的确定

聚丙烯瓶胚注塑成型过程中,在设计正交试验时,先明确优化提升聚丙烯瓶胚注塑成型质量的试验目,从而确定相关评价指标,并通过注塑成型得到输液瓶瓶胚,由于壁厚对瓶胚的影响较大,因而,本文选取壁厚作为此次正交试验评价指标。通过实验对各工艺参数影响瓶胚注塑成型指标进

行分析。

3.2 试验各因素水平的确定

通过调整工艺参数,在注塑成型过程中提高注塑成型质量,对注塑成型质量影响的主要因素是工艺参数。通常情况下,注塑成型的工艺参数主要包括时间、压力、温度等。在聚丙烯瓶胚生产制造过程中瓶胚的质量直接关系到后续加工的质量,衡量聚丙烯瓶胚质量中最关键的指标之一就是聚丙烯瓶胚的壁厚以及均匀度。聚丙烯瓶胚的瓶身部分壁厚应保持均匀一致,为使型胚从模具中容易脱出,型胚壁厚应保持均匀。本文选取五个工艺参数作为正交试验因素,分别为主流道温度 A、熔胶压力 B、熔胶时间 C、保压压力 D、填充时间 E。假设这五个工艺参数之间没有交互作用存在,为使获得的工艺参数组合达到最佳,正交试验选取五因素五水平。

3.3 正交试验因素及水平

采用 160 SekII 伺服节能注塑机,通过分析对聚丙烯瓶胚壁厚产生影响的注塑工艺参数,使用正交试验进行极差分析、方差分析,从而得到各因素较优组合及聚丙烯瓶胚壁厚。选取主流道温度、熔胶压力、熔胶时间、保压压力、填充时间作为试验影响因素,分别记为 A、B、C、D、E。其中主流道温度 A:主流道温度各水平取值为 200℃、210℃、220℃、230℃、240℃。熔胶压力 B:熔胶压力各水平取值为 105MPa、115MPa、125MPa、135MPa、140MPa。熔胶时间 C:熔胶时间各水平取值为 1.1s、1.4s、1.6s、1.8s、2.0s。保压压力 D:保压压力各水平取值为 25MPa、35MPa、45MPa、55MPa、60MPa。填充时间 E:填充时间各水平取值为 5.5s、6.5s、7.5s、8.5s、9.5s。

本试验不考虑各因素间的交互作用。

4 试验结果与讨论

4.1 聚丙烯瓶胚的正交试验结果分析

根据本试验确定的主要影响因素及水平,试验使用 $L_{25}(5^5)$ 正交表进行,分别对不同因素水平的试样进行分析,每个因素水平生产聚丙烯输液瓶胚 50 只,并对其壁厚进行测试,取平均值,采用极差分析法选择影响显著的因素为最佳水平。

通过正交试验,可得到聚丙烯瓶胚注塑成型的各工艺参数组合结果,在各个水平下,正交试验的每个因素最大值平均值和最小值平均值的差值就是极差。对各评价指标而言,各因素极差存在差异,这表明在实试验时,各因素对某一评价指标具有不同的影响。在极差数值越大时,则该试验因素影响其对应的评价指标越大,相应评价指标会随该因素数值的变化发生较大改变;反之,该试验因素影响则越小。本文对聚丙烯瓶胚注塑成型正交试验的壁厚进行极差分析,从而获得聚丙烯瓶胚壁厚最佳工艺参数组合,即 A3B2C4D3E4。也就是主流道温度为 220℃、熔胶压力为 115MPa、熔胶时间为 1.8s、保压压力为 45MPa、填充时间

为 8.5s 时瓶瓶具有较好的壁厚均匀度。在聚丙烯瓶胚注塑成型中,各工艺参数对壁厚影响大小顺序为:主流道温度>熔胶时间>保压压力>填充时间>熔胶压力。

4.2 较优方案的重复性试验

为验证组合参数的科学性和合理性,采用正交试验得到的较优方案做重复试验并取平均值,其中共进行 5 组实验,每组实验参数均相同,且每组共注塑瓶胚 20 个,对瓶胚平均壁厚和合格率进行计算,表 1 为较优方案的重复性试验结果。

表 1 较优方案的重复性试验结果
Tab 1 Final verification test data table

试验序号	平均壁厚 /mm	合格率 /%
1	12.447	94.6
2	12.446	94.9
3	12.446	95.3
4	12.445	96.1
5	12.447	95.2

由表 1 试验数据知,采用最佳工艺参数,试验制备的聚丙烯瓶胚的平均壁厚为 12.445-12.447mm,合格率达到 94.6%-96.1%,与初步调试相比较,合格率提高 3.5%,平均壁厚减小了 0.03mm,从而使瓶胚达到吹瓶要求。采用最佳工艺条件得到的输液瓶见图 1 所示。



图 1 采用最佳工艺条件得到的瓶胚

Fig 1 Bottle preforms obtained under optimal process conditions

5 同类产品对比研究

本研究采用医用聚丙烯 R530A、医用聚丙烯 RP260 进行对比试验。对两种医用聚丙烯进行瓶胚注塑。图 2 为医用聚丙烯 RP260、R530A 两种原料制备的瓶胚。

从图 2 可以看出,两种医用聚丙烯制备的瓶胚中,医用聚丙烯 RP260 和 R530A 制备的瓶胚效果比较接近。



(a)医用聚丙烯RP260

(b)医用聚丙烯R530A

图 2 同类产品瓶胚对比

Fig 2 Comparison of similar product preforms

6 结论

本文基于正交试验,通过分析各因素对聚丙烯输液瓶壁厚影响,研究了医用聚丙烯瓶胚的注塑工艺,得出结论如下:

影响医用聚丙烯瓶胚注塑因素依次为:主流道温度、熔胶时间、保压压力、填充时间、熔胶压力。正交试验表明,在主流道温度为 220℃、熔胶压力为 115MPa、熔胶时间为 1.8s、保压压力为 45MPa、填充时间为 8.5s 时得到的瓶胚具有较好的壁厚均匀度。

使用最佳工艺参数制备的聚丙烯瓶胚平均壁厚为 12.445-12.447mm,合格率达到 94.6%~96.1%,与初步调试相比较,合格率提高 3.5%,平均壁厚减小了 0.03mm,从而使瓶胚达到吹瓶要求。

采用医用聚丙烯 R530A、RP260 进行对比试验,两种医用聚丙烯制备的瓶胚中,医用聚丙烯 RP260 和 R530A 制备的瓶胚效果比较接近。

参考文献

- [1] 陈妍.注塑成型工艺参数的优化研究进展[J].合成树脂及塑料,2020,37(3):87-90.
- [2] 张雪芹,郎笑梅,薛山,等.透明聚丙烯结构与性能研究[J].高分子通报,2021(6):144-152.
- [3] 刘义,孙伟,曲国兴,等.薄壁注塑透明聚丙烯专用料的结构与性能分析[J].中国塑料,2022,36(7):37-44.
- [4] 马帅,付作财,冯琦.Unipol聚丙烯工艺抗冲共聚聚丙烯生产应用研究[J].塑料工业,2023,51(11):43-49.
- [5] 丁永峰,胡仕杰.基于正交试验的瓶盖注塑成型数值模拟及工艺优化[J].塑料科技,2018,46(7):91-94.
- [6] 钟升辉,薛宏魁,陈强,等.注塑工艺对均聚聚丙烯拉伸性能的影响[J].合成树脂及塑料,2019,36(3):65-69.
- [7] 包璐璐,刘义,韩李旺,等.高熔体流动速率薄壁注塑聚丙烯专用料的结构与性能分析[J].中国塑料,2021,35(12):27-31.
- [8] 郭飞,汪汝健,张云,等.塑料注射成型工艺参数优化的模糊规则网络模型[J].机械工程学报,2022,58(20):206-220.

Study on reinforced modification of rigid polyurethane foam

Xinyi Peng Furong Shan Li Li Zhonghua Zhao Xingcai Ma

Xinjiang Tianye (Group) Co., Ltd., Shihezi, Xinjiang, 832000, China

Abstract

Rigid polyurethane foam is an excellent polymer material, known for its high specific strength, good impact performance, and superior mechanical properties. It is widely used in insulation materials, thermal insulation and heat preservation materials, building wall insulation, and road surface repairs. However, when used as a structural material, rigid polyurethane must bear certain loads. Its absolute strength and mechanical properties are relatively low compared to those of structural materials, which limits its application in certain specific fields. Therefore, it requires reinforcement and modification treatments. Significant progress has been made in the research on reinforcing and modifying rigid polyurethane foam, which can enhance its mechanical properties through chemical modification, physical modification, and structural design. This article analyzes the current status and existing issues of research on reinforcing and modifying rigid polyurethane foam both domestically and internationally, based on the mechanisms of modification, and also looks forward to the future development prospects of rigid polyurethane foam.

Keywords

rigid polyurethane foam; reinforced modification; chemical modification; physical modification; structural design

硬质聚氨酯泡沫增强改性的研究

彭心怡 单芙蓉 李丽 赵中华 马星才

新疆天业(集团)有限公司, 中国·新疆 石河子 832000

摘要

硬质聚氨酯泡沫是一种优异的高分子材料, 由于其具有比强度较高、冲击性能较好、力学性能优异等特性, 被广泛应用于绝缘材料、隔热保温材料, 建筑墙体保温材料及路面修补等。但是, 硬质聚氨酯作为结构材料时需要承担一定的载荷, 其绝对强度与结构材料相比较低, 且力学性能较差, 并不能满足某些特定领域的需要, 需进行增强改性处理。目前, 针对硬质聚氨酯增强改性研究取得了显著的进展, 可通过化学改性、物理改性及结构设计等三种途径来提升硬质聚氨酯机械性能。本文基于改性机理, 对国内外硬质聚氨酯泡沫增强改性研究现状及存在问题进行分析, 且对硬质聚氨酯泡沫的发展前景进行展望。

关键词

硬质聚氨酯泡沫; 增强改性; 化学改性; 物理改性; 结构设计

1 引言

硬质聚氨酯泡沫塑料是指一定负荷作用下不发生明显的形变, 当负荷过大发生形变后不能恢复初始状态的聚氨酯泡沫塑料。作为一种重要的高分子材料, 硬质聚氨酯泡沫塑料主要由多异氰酸酯、多元醇、发泡剂、催化剂及其他功能性助剂通过化学反应制备而成。其独特的闭孔结构赋予了材料优异的性能特征, 包括低密度、高强度、低导热系数等, 这些特性使其在建筑保温、交通运输、军用航空等领域得到广泛应用^[1]。与传统结构材料相比, 硬质聚氨酯泡沫塑料制

品具有显著的轻量化优势, 其密度通常在 30~200 kg/m³ 范围内, 这不仅便于运输和安装, 还能有效降低整体结构的重量负荷。此外, 硬质聚氨酯泡沫塑料的制造工艺相对简单, 可通过调整配方和工艺参数来满足不同应用场景的特定需求。然而, 作为结构材料使用时, 硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性能仍存在明显不足, 主要表现在压缩强度、弯曲强度和尺寸稳定性等方面尚不能完全满足工程应用要求, 这限制了其在承重结构领域的进一步应用。本文结合硬质聚氨酯泡沫塑料的增强改性机理, 阐述近年来硬质聚氨酯泡沫塑料增强改性的研究进展, 对硬质聚氨酯泡沫塑料的发展提供了一定的参考价值。

2 化学改性机理

化学改性是提升硬质聚氨酯泡沫塑料性能的重要手段之一, 通过调控分子链结构、引入刚性链段等方式, 来改善其功能特性。

【项目基金】兵团重大科技项目-功能性聚氯乙烯基绿色建筑关键技术研究与示范(2024AA006)。

【作者简介】彭心怡(1996-), 女, 中国贵州人, 硕士, 工程师, 从事化工机械研究。

2.1 调控分子链结构

研究者通过调整异氰酸酯与多元醇的摩尔比,并且通过添加多官能度交联剂来调控 RPUF 的交联密度,随着交联密度的增加,硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩强度和弯曲强度显著提高,当异氰酸酯与多元醇的摩尔比从 1.0 增加到 1.2 时,压缩强度提高了 25%,同时高交联密度导致泡孔尺寸减小且分布更加均匀,均匀细小的泡孔结构有助于提高材料的力学性能^[2]。孙达等人^[3]探究不同异氰酸酯指数和异氰酸酯复配对聚醚型聚氨酯泡沫塑料的影响,经验证,异氰酸酯指数在 1.05~1.08 区间时,泡沫的外观以及泡孔结构较好,同时泡沫具有相对较好的机械拉伸强度和回弹性。刘娟等人^[4]以多异氰酸酯、硫代笼状季戊四醇磷酸酯,聚醚多元醇为主要原料采用一步法和自由发泡工艺制备硬质聚氨酯泡沫塑料,并通过 SEM 对其冲击性能、压缩强度等进行测试,结果显示,随着笼状硫代磷酸酯含量增加,添加质量分数为 5% 的笼状硫代磷酸酯时,相比与纯硬质聚氨酯泡沫塑料其冲击强度提高了 34%,压缩强度提高了 128%。

2.2 引入刚性链段

为了减少硬质聚氨酯泡沫塑料在合成中挥发性有机化合物的排放,满足当前绿色环保的要求,陈金炎等人^[5]探究了邻甲苯二胺聚醚对硬质聚氨酯泡沫塑料发泡工艺及性能的影响,结果显示,邻甲苯二胺聚醚用量从 20 份增至 80 份时,泡沫塑料的压缩强度先降后升。使用 20 份和 40 份时,泡沫强度高于 60 份,表明泡沫密度较大时,邻甲苯二胺聚醚能增强泡沫压缩强度。此外,还有研究者^[6]通过引入芳香族聚酯多元醇,系统研究其对硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响,经试验,随着芳香族聚酯多元醇含量的增加,其压缩强度和弯曲强度显著提高;当芳香族聚酯多元醇含量从 0% 增加到 30% 时,塑料压缩强度提高了 35%,弯曲强度提高了 40%;同时通过电子显微扫描镜结果显示,芳香族聚酯多元醇的引入使得泡孔尺寸减小且分布更加均匀;芳香族聚酯多元醇含量为 30% 时泡孔尺寸在 200 μm 以下。

3 物理改性机理

通过外源增强相与基体的协同作用,实现应力传递与能量耗散,常见的 RPUF 物理改性可分为微粒增强、纤维增强、复合增强等。

3.1 微粒增强

微粒增强指的是通过添加特定的微粒材料来改善泡沫的物理性能和加工特性,以此提高硬质聚氨酯泡沫的密度、压缩强度、抗冲击性能及耐磨性。目前,常见的微粒增强有纳米材料、有机蒙脱土、SiC 及 TiO₂ 等。

纳米颗粒由于其粒径比较小,比表面积大,难以分散成单分散状态,耿皓^[7]采用功率超声法,将纳米二氧化硅及纳米碳酸钙分散在聚氨酯原料液相体系中,通过对聚氨酯泡沫塑料冲击断口的扫描电镜照片分析,证明功率超声技术,

在适当的工艺条件下,可以实现纳米颗粒在聚氨酯反应原液均匀分散,同时力学测试表明,纳米 SiO₂ 和纳米 CaCO₃ 对硬质聚氨酯泡沫塑料有一定的增强增韧作用,且当纳米 SiO₂ 添加量达到 7% 和 8% 时,其压缩强度和冲击强度达到最大,与未添加纳米颗粒相比较,压缩强度最高可提高 20% 以上,冲击强度可提高 25% 左右;而纳米 CaCO₃ 对冲击性能的影响先随着 CaCO₃ 含量的增加而增加,但在含量超过 6% 时,冲击性能则开始下降。

廉兆龙等人^[8]对近年来碳纳米材料改性聚氨酯泡沫的研究进行分析,根据引入方式不同,将增强方式分为内部参杂法和外保护层法,并对两种方法进行比较分析,2 种方法在聚氨酯泡沫材料改性上都各有优点,利用内部参杂法通过混入原料或者预聚体的方式将碳纳米材料掺杂进聚氨酯泡沫内部,可结合材料自身特性对聚氨酯泡沫材料进行增强,操作方法简单,而外保护层法以自然沉积或正负电荷相吸为原理,在聚氨酯泡沫材料外部形成保护层,对聚氨酯泡沫材料增强效果明显,同时添加保护层也可以大幅度提高其阻燃性能。吕兵等人^[9]探究了不同粒径石墨对硬质聚氨酯泡沫材料增强改性的研究,当石墨参量超过 4% 后,细石墨对基体拉伸强度的影响呈现缓慢增加的趋势,断裂伸长率也随之提高;添加粗石墨的聚氨酯泡沫的拉伸强度和断裂伸长率则逐渐下降,粗石墨颗粒较大,在聚合过程中,基体不能完全将其包裹,造成了孔隙壁的破坏,引起基体损伤,在拉应力条件下,基体损伤会迅速引发应力集中效应,形成宏观裂纹,基体因此断裂,故导致材料的拉伸性能下降。

3.2 纤维增强

纤维增强改性是通过向聚合物基体中加入纤维增强材料,利用纤维的优异力学性能,提高硬质聚氨酯泡沫塑料整体性能。纤维增强材料主要包括玻璃纤维、碳纤维、有机纤维和天然植物纤维等。目前,纤维增强改性的方法主要有两种:一是直接将纤维材料分散在聚氨酯泡沫塑料的原料中,通过发泡过程形成复合材料;二是先制备纤维预制体,再将聚氨酯泡沫塑料注入预制体中,形成复合材料。

巴志新^[10]等人利用磨碎玻璃纤维作为增强材料对硬质聚氨酯泡沫塑料压缩性能等进行研究,探讨了玻纤添加量、粒度、偶联处理及硬质聚氨酯泡沫塑料密度对材料力学性能的影响。结果表明,压缩强度随着磨碎玻纤粒度的细化而增大,300 目玻纤增强作用优于 200 目玻纤,且当 300 目玻纤添加量在 20% 时,压缩强度最大,此外添加磨碎玻璃纤维除了可以增加抗压强度外,还有效提高了聚氨酯材料的均匀化程度,改善了材料的成型工艺性能。

为了探究纤维质量含量对硬质聚氨酯泡沫塑料强度的影响,余训章^[11]分别在聚氨酯泡沫塑料中添加质量含量为 10%、20%、30%、40% 和 50% 的短切纤维,通过光学显微镜和扫描电镜对其的表观形貌及泡孔形态进行观察研究。结果表明,随着碳纤维含量的增加,泡沫的压缩强度先增

加后降低,当碳纤维含量为30%时,压缩强度达到最大值9.54MPa,碳纤维含量超过30%后,纤维密度增大,导致泡孔缺陷增多,出现闭孔等现象,因此导致强度降低。

3.3 复合增强

无论是微粒增强还是纤维增强,都存在一定的局限性,如纳米二氧化硅增强改性时可有效提高聚氨酯泡沫材料的压缩强度和冲击强度,但随着纳米颗粒含量过高时,PAPI粘度过大,使得发泡非常困难,从而给材料内部造成很多缺陷。而纤维增强当纤维长度或者含量增加时,纤维和基体树脂体系中的浸渍和混合难度也随之增大,同时过高的碳纤维也会导致聚氨酯泡沫材料断裂延伸率下降,强度降低等问题出现。

针对以上问题,赵斌等人^[12]采用尼龙66纤维及SiO₂颗粒粉末作为增强剂制备了混杂增强聚氨酯硬泡塑料,经试验表明以7%质量含量尼龙纤维与20%质量含量SiO₂粒子混杂增强聚氨酯硬泡塑料,其力学性能最佳,混杂增强效应明显,为达到纤维与颗粒混杂增强效果,对于增强剂必须先以偶联剂处理,否则其力学性能不增反降。许昆鹏^[13]研究了碳纤维/纳米粘土复合材料对聚氨酯泡沫的增强效果,发现8mm长碳纤维和1:50填充比例时增强效果最佳,此外,利用电子显微扫描镜观察增强前后的聚氨酯泡沫塑料,发现当用复合材料复合增强时,泡沫塑料表面空隙减小,颗粒排布更加紧密,出现网状结构,并表现出了优异的刚性性能。刘均等人^[14]为提高粒子增强体对聚氨酯泡沫的增强效率,通过表面改性空心玻璃微珠和氧化石墨烯制备协同增强体,实验表明,协同增强体中空玻璃微珠与氧化石墨烯的比例满足阈值要求时,其对聚氨酯泡沫的压缩性能明显提升;其中,空心玻璃微珠与氧化石墨烯质量比为30:1的协同增强体添加量为9.3份时,压缩性能提升最佳,压缩强度较未增强泡沫提高了30.5%,压缩模量提高了23.77%,优于单一增强体的增强效果。

4 硬质聚氨酯泡沫增强改性未来发展

未来,硬质聚氨酯泡沫塑料的增强改性必将朝着多功能化、智能化、绿色环保和工业化方向发展。通过引入多功能基团、开发环保原料、应用高性能填料和优化制造工艺,硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性能、功能特性和环境友好性将

得到全面提升。随着新材料和新技术的不断涌现,硬质聚氨酯泡沫塑料将在建筑、交通、航空航天、电子器件等领域发挥更加重要的作用,为高性能结构材料和功能材料的发展提供重要支撑。

参考文献

- [1] 刘秀玉,张冰,韩祥祥,等.空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能[J].复合材料学报,2020,37(09):2094-2104
- [2] Zhang,X.,etal."Effect of crosslinking density on the mechanical properties of rigid polyuretha foams."Polymer Testing, 2021, 93: 106987
- [3] 孙达,李文凤,张雪萍,等.不同异氰酸酯指数和异氰酸酯复配对聚酯型聚氨酯泡沫的影响[J].合成材料老化与应用,2021,50(01):17-20.
- [4] 刘娟,李青芳,韩悦,等.笼状硫代磷酸酯对聚氨酯泡沫性能的影响[J].塑料,2017,46(01):55-57+64.
- [5] 陈金炎,彭小波,章林杰,等.邻甲苯二胺聚醚对硬质聚氨酯泡沫发泡工艺及性能的影响[J].聚氨酯工业,2023,38(05):40-42.
- [6] Li, Y., et al. "Enhancement of mechanical properties of rigid polyurethane foams by incorporating aromatic polyester polyols." Composites Part B: Engineering, 2020, 200:108348
- [7] 耿皓,纳米颗粒对包装材料硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响[J].包装工程,2006,(04):50-52.
- [8] 廉兆龙,李晓屿,陈鹏,等.碳纳米材料改性聚氨酯泡沫研究进展[J].科技导报,2024,42(09):85-93.
- [9] 吕兵,李冠杰.不同粒径石墨增强硬质聚氨酯泡沫塑料的研究[J].北方建筑,2018,3(03):70-72.
- [10] 巴志新,戴玉明,王章忠.磨碎玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性能[J].材料开发与应用,2005,(06):17-20.
- [11] 余训章.短切碳纤维增强硬质聚氨酯泡沫复合材料压缩强度与形貌研究[J].玻璃钢/复合材料,2015,(02):28-31.
- [12] 赵斌,杨振国,王建华,等.纤维与颗粒混杂增强聚氨酯硬泡塑料的制备及显微形貌[J].高分子材料科学与工程,2005,(01):188-190+194.
- [13] 许昆鹏,碳纤维/纳米黏土增强聚氨酯泡沫塑料的研究[J].中国胶粘剂,2017,26(09):38-41.
- [14] 刘钧,鲍钟,边佳燕.空心玻璃微珠-氧化石墨烯协同增强聚氨酯泡沫的制备与压缩性能[J].材料导报,2018,32(S2):419-424.

Research progress on power generation technology of solar photovoltaic materials Based on perovskite cells

Hanbing Liu¹ Rong Gu² Yixian mei¹ Junhao Huang² Zuhao Yan²

1. Chengxian College, Southeast University, Nanjing, Jiangsu, 210088, China

2. Xinjiang University of Finance and Economics, Urumqi, Xinjiang, 830012, China

Abstract

Perovskite cells, as efficient and low-cost solar photovoltaic materials, have attracted much attention due to their excellent photoelectric conversion efficiency (single-junction > 33%, tandem > 35%) and flexible characteristics. This paper reviews its core progress in power generation technology: Material component optimization improves stability and carrier mobility through the gradient design of mixed cations (FA+/MA+/Cs+) and halogens; Interface engineering utilizes functional layers such as SnO₂/Spiro-OMeTAD and two-dimensional perovskite passivation technology to suppress recombination loss and extend service life. The environmental protection direction focuses on lead-free tin/bismuth substrate materials and biodegradable packaging technologies to promote sustainable development. Meanwhile, the challenges of large-scale preparation and environmental stability were discussed, and the strategies of photovoltaic-thermoelectric collaborative optimization and AI design were proposed, providing a reference for the development of efficient and stable green photovoltaic technologies.

Keywords

Perovskite battery Solar photovoltaic materials Photoelectric conversion efficiency Power generation technology Interface engineering

基于钙钛矿电池剖析太阳能光伏材料发电技术的研究进展

刘寒冰¹ 谷蓉² 梅益仙¹ 黄俊豪² 闫祖豪²

1. 东南大学成贤学院, 中国·江苏·南京 210088

2. 新疆财经大学, 中国·新疆·乌鲁木齐 830012

摘要

钙钛矿电池作为高效低成本太阳能光伏材料, 因优异光电转换效率(单结>33%, 叠层>35%)及可柔性化特性备受关注。本文综述其在发电技术中的核心进展: 材料组分优化通过混合阳离子(FA+/MA+/Cs+)与卤素梯度设计, 提升稳定性与载流子迁移率; 界面工程利用SnO₂/Spiro-OMeTAD等功能层与二维钙钛矿钝化技术, 抑制复合损耗并延长寿命。环保方向聚焦无铅锡/铋基材料及生物降解封装技术, 推动可持续发展。同时, 探讨了规模化制备与环境稳定性挑战, 提出光-热电协同优化与AI设计策略, 为开发高效稳定绿色光伏技术提供参考。

关键词

钙钛矿电池; 太阳能光伏材料; 光电转换效率; 发电技术; 界面工程

1 引言

在全球能源结构绿色转型的背景下, 太阳能光伏材料作为发电技术的核心载体, 正推动可再生能源应用迈向新阶段。近年来, 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从 3.8% 跃升至 26%, 展现出超越传统硅基器件的潜力, 同时, 界面工程通过有效抑制电荷复合与离子迁移, 成为提升器件性能的关键路径。本文系统梳理钙钛矿光伏材料在效率提升、稳定性强化及绿色化设计中的最新进展^[1], 揭示多尺度协同优化策略对推动光伏技术革新的重要意义, 为下一代高效、稳定、可持续的太阳能电池开发提供理论支撑。

【作者简介】刘寒冰(2005-), 女, 中国江苏盐城人, 本科, 从事功能材料(高分子方向)研究。

2 钙钛矿电池的来源与分类

2.1 钙钛矿电池的来源

钙钛矿电池的命名源自其核心材料——钙钛矿型晶体结构, 这种结构最早发现于 1839 年俄罗斯矿物学家古斯塔夫·罗斯(Gustav Rose)在乌拉尔山脉发现的天然矿物 CaTiO₃(钛酸钙)。不过, 现代钙钛矿太阳能电池的材料并非直接使用天然矿物, 而是基于类似晶体结构(ABX₃型)的人工合成化合物。2009 年, 日本科学家宫坂力(Tsutomu Miyasaka)团队首次将 CH₃NH₃PbI₃(甲基铵铅碘)这类有机-无机杂化钙钛矿材料应用于染料敏化太阳能电池, 获得约 3.8% 的光电转换效率, 标志着钙钛矿光伏技术的开端。随后, 2012 年牛津大学的 Henry Snaith 团队通过优化器件结构(如平面异质结), 将效率迅速提升至 10% 以上, 引

发全球研究热潮。钙钛矿电池的快速发展得益于其优异的光电特性（如高吸光系数、可调带隙）及低成本溶液制备工艺，现已成为第三代光伏技术的核心方向之一。

2.2 钙钛矿电池的分类

2.2.1 钙钛矿电池的发电机理与应用

钙钛矿电池的发电机理基于光生伏特效应：光照下，钙钛矿层（如 MAPbI_3 ）吸收光子产生电子-空穴对，激子在界面处快速分离，电子经传输层（如 TiO_2 ）流向阴极，空穴经传输层（如 Spiro-OMeTAD）流向阳极，形成电流。其高效性源于钙钛矿材料高光吸收系数、长载流子扩散长度及带隙可调性（1.2-2.3eV），可优化太阳光谱利用率。应用领域包括高效光伏电站：单结或叠层电池（如钙钛矿-晶硅串联）效率超 33%，适于大型发电；柔性可穿戴设备：轻质柔性基底（如 PET）支持曲面集成，用于移动电源、智能服饰光伏建筑一体化（BIPV）：半透明或彩色化设计替代玻璃幕墙，兼具发电与美观；低光照环境发电：高弱光响应特性适用于室内光能收集。

2.2.2 钙钛矿电池的特性与改性

钙钛矿电池特性：高效率、单结超 26%）、低成本溶液工艺、（旋涂/刮涂制备）、带隙可调、（1.2-2.3 eV 适配叠层设计）、弱光响应优（室内适用），但存在、稳定性差（湿热/光照衰减）和铅毒性问题。

改性方向：稳定性提升：界面钝化（如 PEAI）、二维/三维异质结设计、抗氧化传输层（如 NiO_x ）、原子层沉积封装；无铅化：锡基（ CsSnI_3 ）或双钙钛矿（ $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ），降低环境风险；工艺优化：刮涂/喷墨打印提升均匀性，真空沉积减少缺陷；叠层集成：与晶硅（效率 > 33%）或 CIGS 串联，突破效率极限；柔性扩展：采用聚合物基底（PET）或超薄封装，适配可穿戴设备。

2.2.3 钙钛矿电池的作用机制

钙钛矿电池发电机制基于光生伏特效应光吸收与激子生成：钙钛矿层（如 MAPbI_3 ）吸收光子后产生电子-空穴对，其高吸光系数（ $> 10^4\text{cm}^{-1}$ ）使薄膜厚度仅需 300-500nm 即可高效捕光；电荷分离与传输：激子在钙钛矿/传输层界面快速分离（载流子扩散长度 $> 1\mu\text{m}$ ），电子经电子传输层（如 TiO_2 ）流向阴极，空穴经空穴传输层（如 Spiro-OMeTAD）流向阳极；能带匹配：通过调节钙钛矿组分（如 A/B/X 位离子替换），优化带隙（1.2-2.3eV）与传输层能级对齐，减少复合损失；^[2] 界面工程：钝化晶界缺陷（如引入 PEAI）提升载流子寿命。其高效性源于材料特性（载流子迁移率高、缺陷容忍度强）与结构设计（平面/介孔异质结），但需克服离子迁移、相分解等稳定性瓶颈。

3 钙钛矿电池在太阳能光伏材料中的应用研究进展

3.1 高效单结及柔性光伏组件创新

钙钛矿单结电池通过组分优化（如 FAPbI_3 铯掺杂）和界面钝化技术（PEAI、PMMA），实验室效率突破 26%，

成本仅为传统光伏的 1/3。其超薄特性推动柔性组件发展，韩国成均馆大学研发的 PET 基柔性电池效率达 23.5%，适配无人机、可穿戴设备等轻量化场景。

3.2 多功能场景拓展与产业化进程

面向 BIPV，半透明电池（ITO/Ag 纳米线电极）实现 $> 30\%$ 透光率与 $> 15\%$ 效率，应用于智能玻璃幕墙^[3]；无铅钙钛矿（锡基 CsSnI_3 、双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ）效率超 12%，兼顾环保需求。稳定性改良（二维/三维异质结、原子层沉积封装）使组件通过 IEC61215 测试，寿命预估超 20 年。协鑫光电、牛津光伏等企业已建成百兆瓦级产线，推动钙钛矿与硅基、薄膜技术融合，加速下一代光伏体系落地。

4 钙钛矿电池与传统发电材料的性能对比

4.1 发电效率对比

4.1.1 传统发电材料

晶硅电池：单晶硅：实验室最高效率 6.7%（PERC 结构），商业化组件效率 20%-22%；

多晶硅：实验室效率约 3.3%，组件效率 17%-19%；^[4] 异质结（HJT）/TOPCon：实验室效率超 26%，组件效率 24%-25%。薄膜电池：CIGS（铜铟镓硒）：实验室效率 23.4%，组件效率 15%-19%；CdTe（碲化镉）：实验室效率 22.1%，组件效率 18%-20%；有机光伏（OPV）：实验室效率约 18%，组件效率低于 10%。

4.1.2 钙钛矿电池

单结钙钛矿电池：实验室效率突破 6%（2023 年认证数据），接近晶硅电池极限，但制备成本仅为晶硅的 1/3~1/5；弱光响应强，室内光下效率可达 30%~35%（如 LED 光源）。叠层电池：钙钛矿-晶硅叠层：实验室效率达 33.9%（牛津光伏），远超单结晶硅的肖克利-奎伊瑟极限（29.4%）；全钙钛矿叠层：实验室效率超 28%，理论极限超 40%。柔性/半透明电池：柔性钙钛矿组件效率 23%~25%（PET 基底），远超柔性晶硅（约 18%）；半透明电池效率 15%~18%（透光率 $> 30\%$ ），显著高于半透明晶硅（8%-10%）。

4.2 环境与健康影响

4.2.1 碳排放与空气污染

燃煤发电是全球最大 CO_2 排放源（约 40% 的能源相关碳排放），同时释放 SO_2 、 NO_x 、PM2.5 等污染物，导致酸雨、雾霾及呼吸道疾病。据 WHO 统计，每年约 700 万人因空气污染过早死亡。石油和天然气开采泄漏（如甲烷逸散）加剧温室效应，甲烷的全球变暖潜能值（GWP）是 CO_2 的 28-36 倍。

4.2.2 降解性分析

晶硅电池耗制造高，多晶硅提纯（西门子法）耗电量达 80-100 kWh/kg，碳排放约 50 kg $\text{CO}_2\text{eq/kg}$ ；生产过程中产生四氯化硅（ SiCl_4 ），遇水生成盐酸，污染土壤及水体。CdTe 薄膜电池：镉（Cd）为 I 类致癌物，慢性暴露导致肾衰竭、骨软化（“痛痛病”）；回收困难，First Solar 公司

开发闭环回收系统（回收率超 90%），但发展中国家仍存在随意丢弃风险。CIGS 薄膜电池：铟资源稀缺，铟（In）储量有限（全球约 5 万吨），开采伴生铅、锌污染，威胁矿区生态。

4.3 经济性分析

钙钛矿电池因其低成本和高效率成为光伏领域的研究热点。其核心材料（如铅、卤素等）储量丰富且价格低廉，原料成本仅为硅基电池的 1/3-1/5。制造工艺采用溶液法或真空沉积技术，可在常温常压下完成，生产能耗较硅电池降低 70% 以上，单条产线投资额减少约 60%。近年来转换效率突破 26%（2023 年数据），理论极限达 33%，叠加硅基电池的叠层技术更可达 45%。若突破稳定性技术，其平准化度电成本（LCOE）有望降至 0.15 元 / 千瓦时，较当前主流光伏技术再降 30%，将成为最具经济性的可再生能源解决方案之一。

5 钙钛矿电池的性能优化策略

5.1 材料组分工程

阳离子 / 阴离子调控：通过混合 FA⁺、MA⁺、Cs⁺ 等有机-无机阳离子，并调节卤素（I/Br/Cl）比例，优化晶格稳定性与带隙（1.48-1.6eV），减少非辐射复合。例如，FA 基钙钛矿（FAPbI₃）可将效率提升至 25%。

低维钙钛矿结构：引入 2D/3D 异质结（如 PEA₂PbI₄），增强湿度稳定性，同时利用量子限域效应调控载流子传输。

5.2 界面工程

载流子传输层优化：采用 Spiro-OMeTAD（空穴层）与 TiO₂/ZnO/SnO₂（电子层）的梯度掺杂，降低界面电阻。[5] 新型材料（如 NiO_x、PCBM）可减少界面缺陷态密度。

钝化层设计：在钙钛矿表面沉积路易斯碱（如 KPF₆）或聚合物（如 PMMA），钝化未配位 Pb²⁺ 缺陷，抑制离子迁移，使器件 Voc 提升至 1.2V。

6 挑战与未来展望

6.1 当前问题

6.1.1 稳定性缺陷：环境耐受性不足

钙钛矿材料对湿度、光照、温度等环境因素极为敏感，导致器件性能快速衰减：

水氧侵蚀：钙钛矿晶格中的有机组分（如 MA⁺）易与水反应分解，产生 PbI₂ 等非活性相；离子迁移：光照或偏压下，卤素离子（I/Br）和金属离子（Pb²⁺）在晶界或界面处迁移，引发相分离或电极腐蚀；热不稳定性：高温（> 85℃）加速晶格畸变，尤其在钙钛矿 / 传输层界面形成缺陷态；光致退化：强光照导致光生载流子积累，诱发不可逆的化学分解（如 CH₃NH₃PbI₃ → PbI₂+CH₃NH₃I）。

实验室标准测试（如 85℃ / 85% RH 老化）下，多数器件寿命仍不足 1000 小时，远低于商业化要求的 25 年（等效约 10⁴ 小时）。

6.1.2 铅毒性争议：环保与回收难题

尽管铅元素对高效率至关重要（带隙调控依赖 Pb²⁺ 的

电子结构），但其环境风险引发争议：铅泄漏风险：传统封装技术难以完全阻隔铅在器件破损时的释放，单块组件含铅量约 0.4g/m²；无铅替代困境：锡（Sn²⁺）基钙钛矿易氧化，铋（Bi³⁺）基材料效率不足 10%，锗（Ge²⁺）基带隙过宽，均无法兼顾效率与稳定性；回收技术空白：尚未建立高效、低成本的铅回收工艺，循环经济模式缺失。

6.2 未来重点研究方向

6.2.1 稳定性提升与长效机理研究

当前钙钛矿电池的商业化最大瓶颈是环境稳定性不足。未来研究需聚焦于：

材料本征稳定性优化，通过组分工程（如 A 位阳离子掺杂、X 位卤素调控）和缺陷钝化技术抑制离子迁移；界面工程开发新型空穴传输层（如无机 NiO_x）和电子传输层材料，减少界面电荷复合；封装技术创新，开发多层阻隔膜和自修复封装材料，抵御水氧侵蚀。

6.2.2 大面积制备与工艺革新

实验室级小尺寸器件（< 1 cm²）效率已突破 26%，但放大至组件级别时效率骤降。重点需突破：开发狭缝涂布、气相沉积等可扩展制备技术，实现均匀成膜；优化结晶动力学控制，解决大面积薄膜的针孔缺陷和晶界问题；开发低温制备工艺（< 150℃），适配柔性基底与叠层电池需求。

6.2.3 环境友好型材料体系开发

针对铅毒性和溶剂污染问题，研究方向包括：开发铋、锡基无铅钙钛矿（如 Cs₂AgBiBr₆、MA₂SnI₃），目前需克服 Sn²⁺ 氧化和带隙过窄问题；构建铅固定化结构，如螯合聚合物封装层；发展绿色溶剂体系（如离子液体、水相合成），替代 DMF 等有毒溶剂。

7 结论与展望

钙钛矿电池凭借高吸光性、带隙可调及低温工艺，成为光伏领域颠覆性技术。当前效率与柔性应用已突破瓶颈，但稳定性与铅泄漏问题亟待解决。未来需聚焦：超薄封装抑制离子迁移；无铅材料开发（如双钙钛矿）；规模化工艺（卷对卷技术）降低成本；标准体系优化寿命评估。多学科融合将推动其与硅基技术协同，加速光伏建筑、可穿戴能源等场景落地，成为全球碳中和的核心助力。

参考文献

- [1] 陈艳丽,陈卫东,胡中爱. 太阳能光伏材料的研究进展[J]. 化工科技,2015,23(3):73-76. DOI:10.3969/j.issn.1008-0511.2015.03.019.
- [2] 罗龙. 钙钛矿太阳能电池关键界面和器件性能研究[D]. 华中科技大学,2023. DOI:10.27157/d.cnki.ghzku.2023.001996.
- [3] 李曼亚,李禄东,刘洲,等. 柔性钙钛矿光伏: 研究进展、商业化进程和展望[J]. 发光学报,2023,44(03):466-485.
- [4] 袁赫泽,陈新亮,梁柄权,等. 晶硅太阳能电池钝化层技术研究进展[J]. 物理学报,2025,74(04):239-261.
- [5] 王三龙,高京萍,祖阁,等. 界面工程技术用于空气环境制备的高性能倒置无机钙钛矿太阳能电池[J]. 硅酸盐学报,2025,53(04):941-947. DOI:10.14062/j.issn.0454-5648.20240633.

Innovative application of green technology in mechanical design and manufacturing

Mingyang Sun

Henan Shenma Puli Material Co., Ltd., Pingdingshan, Henan, 467000, China

Abstract

This paper makes a systematic study on the application status and development trend of green technology innovation in the field of modern machinery design and manufacturing. The research focuses on key technical directions such as green material selection, energy-saving manufacturing process and product life cycle assessment, and compares and analyzes the differences between traditional manufacturing mode and green manufacturing mode in terms of resource consumption, environmental impact and production efficiency. It is proved that green technology innovation has significant advantages in the field of machinery manufacturing. The experimental data show that the carbon footprint of products can be reduced by 35%~45% by using bio-based composites. The green molding process based on additive manufacturing can reduce material waste by 60%~70%; The use of energy efficiency optimization system can reduce production energy consumption by 25%~30%, and the study further proposes a green design evaluation system for the whole life cycle of mechanical products, which brings a technical reference to the sustainable development of manufacturing industry.

Keywords

green manufacturing; Sustainable design; Energy conservation and emission reduction; Life cycle assessment; Environmentally friendly material

机械设计与制造中的绿色技术创新应用

孙明扬

河南神马普利材料有限公司, 中国 · 河南 平顶山 467000

摘要

本文对绿色技术创新在现代机械设计与制造领域里的应用现状及发展趋势做了系统研究, 研究针对绿色材料选择、节能制造工艺、产品生命周期评估等关键技术方向开展聚焦, 经对比分析传统制造模式和绿色制造模式在资源消耗、环境影响及生产效率等方面的差异, 证实了绿色技术创新于机械制造领域存在显著优势。实验得出的数据证明, 采用生物基复合材料可达成产品碳足迹降低35%~45%; 基于增材制造的绿色成型工艺可实现材料浪费降低60%~70%; 采用能效优化系统, 可令生产能耗降低25%~30%, 研究进一步提出了针对机械产品全生命周期的绿色设计评价体系, 给制造业可持续发展带去了技术参考。

关键词

绿色制造; 可持续设计; 节能减排; 生命周期评估; 环境友好材料

1 引言

伴随全球环境问题渐趋严峻, 机械制造行业正急需从传统高能耗、高污染模式向绿色可持续发展模式实现转型, 绿色技术创新身为实现这一转型的核心驱动力, 正于机械设计及制造的每个环节展现出极大应用潜力, 本文从材料选择、工艺优化、产品设计等若干个维度展开, 详细探讨绿色技术创新在机械制造领域的具体应用及其所带来的环境经济效益。

2 绿色材料技术创新

2.1 生物降解材料

生物降解材料所定义的是在自然环境里面, 依靠微生物作用可分解成无害或低害物质的高分子材料, 跟传统材料比起来, 自然环境下, 生物降解材料可发生分解, 减少了对环境的污染现象, 合乎绿色制造的理念, 生物降解材料的出处是再生资源, 诸如植物纤维、淀粉之类, 对资源可持续利用起到积极作用。在机械制造这个范畴中, 可用生物降解材料替换部分塑料部件, 诸如包装材料、绝缘材料这般的, 生物降解橡胶展现出良好的弹性与耐磨性, 能替代传统橡胶, 在密封件、减震件等方面发挥作用, 生物降解材料有着较低的密度值, 可实现减轻机械产品重量的效果, 促进能源

【作者简介】孙明扬(1980-), 男, 中国河南襄城人, 本科, 助理工程师, 从事机械设计制造及其自动化研究。

利用效率增长^[1]。生物降解材料生产成本在一定程度上相对较低,利于使机械产品制造成本下降,生物降解材料表现出不错的耐腐蚀性,可使机械产品的使用寿命得到延长,由于生物降解材料受环境条件的干扰较小,机械产品的维护成本在相对意义上较低,废弃状态下的生物降解材料可开展环保回收,降低对环境造成的污染,被回收的生物降解材料可重新开展加工利用,实现资源的良性循环。

2.2 可再生材料

所谓可再生材料,是在自然条件下可实现持续生长与再生的材料,其在机械设计与制造方面的应用,具备显著的环境效益,生物塑料由植物淀粉、纤维素这类天然可再生资源制造而成,具备可生物降解、减少对石油的依赖等好处,在实施制造活动期间,可以借助生物塑料制造各种结构件、包装材料等。环保复合材料是把可再生纤维跟树脂等基体材料组合起来,呈现良好的力学特性与环保特性,在制造环节实施期间,制造机械零部件、结构部件等方面,可采用环保复合材料,生物质纤维实际上是植物纤维的衍生物,有着良好的环保表现以及可生物降解特点,在制造的过程里面,可借助生物质纤维制造各种纺织、包装、密封等材料,处于机械设计的范畴内,可再生材料能够用于制作家具、装饰材料之类的东西,降低对不可再生资源的依赖水平。

2.3 高性能复合材料

高性能复合材料是由基体材料跟增强材料复合得到的新型材料,展现出优良的力学性能、耐腐蚀性、耐高温能力以及减振降噪功效等,高性能复合材料在结构材料上的应用,主要体现在航空航天、汽车制造、船舶制造等范畴,碳纤维增强塑料(CFRP)以及玻璃纤维增强塑料(GFRP)等复合材料被大量应用于飞机和汽车的结构件里,顶替了传统的金属结构件,实现了产品重量的减轻,增进了燃油效率,能耗和碳排放双双降低。在传动系统里,高性能复合材料的应用主要有齿轮、轴承、轴类等部件,复合材料齿轮具备高强度、高硬度以及高耐磨性等诸多优点,能有效削减传动系统的噪声及振动,增添使用的寿命跨度,精密仪器制造中,高性能复合材料的应用集中体现在外壳、支架、传感器等方面。复合材料展现出较好的抗电磁干扰能力与抗腐蚀性能,适合在精密仪器的高要求环境当中运用,高性能复合材料在节能环保设备上的应用有像风机叶片、涡轮叶片等,复合材料叶片展现出轻质、高强、耐腐蚀等固有点,可促进风机和涡轮机发电效率的提高,延长其寿命,在实施机械设计工作之际,高性能复合材料可被用来制作结构件、传动部件之类的,提升产品性能,延长产品寿命^[2]。

2.4 节能材料

节能材料的定义范畴是在机械设计和制造过程里,展现良好的节能效果,能有效抑制能源消耗、提升能源利用率的材料,于保证产品性能、质量、成本的前提下,能减少生产期间的能源浪费,降低对环境造成的负面效应,节能材

料应体现出良好的隔热性能,以此降低热量的流失,降低诸如空调、供暖等设备的能耗。在需要散热的应用场景之内,节能材料应呈现出优良的导热性能,以实现快速把热量传递出来,实现设备温度的降低,节能材料宜具备较轻的密度,以此减轻产品自身重量,降低运输与安装等环节的能源消耗,节能材料应呈现出一定的可再生属性,便于实施循环利用,缩减对环境造成的污染量。

2.5 智能材料

智能材料就是能够响应外部刺激(例如温度、压力、电磁场等),并使自身物理、化学或机械性能发生改变的材料,在机械设计和制造这一范畴内,智能材料可根据工作环境的转变自动对性能加以调整,提升机械设备的适应性及可靠性,某些种类的智能材料受到损伤后可自动完成修复,增加机械设备的使用年限。汽车制造采用的是轻量化、高强度、可回收的绿色材料,诸如铝合金、复合材料之类,减少汽车的自重,增进燃油的利用效率,航空航天采用智能材料实现飞机结构的自适应优化,增强飞行的稳定性,医疗器械采用生物相容性佳智能材料,比如聚合物、陶瓷一类,增进医疗器械的安全性及舒适性^[3]。

选择绿色材料乃是机械产品实现环境友好特性的基础,表1把传统金属材料 and 新型绿色材料的性能参数以及环境指标拿来作对比,普通钢材呈现出较高的密度与抗拉强度,但这种钢材的回收率相对较低,存在较高的碳排放量,铝合金体现出较低密度的性质,拥有适中抗拉强度,展现出较高的回收率,但它有着较高的碳排放量,生物基塑料的密度呈现最低值,表现出相对不高的抗拉强度,体现出较高的回收水平,呈现出最低的碳排放数值,再生复合材料展现出适中的密度属性,表现出较高抗拉强度,实现了最高回收率,实现了最低的碳排放量。

表1 机械制造材料环境性能对比

材料类型	密度 (g·cm ³)	抗拉强度 (MPa)	回收率 (%)	碳排放(kgCO ₂ · kg)
普通钢材	7.85	400-550	85	2.5
铝合金	2.70	240-310	90	8.0
生物基塑料	1.25	80-120	95	1.2
再生复合材料	1.45	180-250	98	1.5

3 绿色制造工艺创新

现代机械制造工艺正不断朝着低能耗、低排放方向前行,在绿色制造的范畴中,传统切削工艺依旧具有重要地位,利用优化切削参数、采用新型切削刀具和切削液的做法,减少切削过程里的能源消耗与污染物排放,采用数控技术让切削过程走向自动化和智能化,提高切削效率,改进产品质量。绿色制造里,精密铸造工艺凸显出显著优势,跟传统铸造对比起来,精密铸造可完成复杂形状零件的高精度制造,减少材料的浪费情形,采用环保规格的铸造材料,降低铸造期间

污染物的排放量，作为一种全新的绿色制造工艺，3D 打印技术诞生了。它能直接制造复杂形状的零件这一目标得以实现，减少材料的无谓消耗和加工工序，3D 打印设备消耗的能源不多，可助力降低生产流程里的能源消耗，冷成型工艺是一种既节能又环保的制造方法，采用在室温环境中让金属材料产生塑性变形，实现零件的制作，冷成型工艺无需做加热这一操作，降低能源的消耗水平，冷成型过程里产生的诸如废气、废水这类污染物不多，冷成型工艺可实现材料的高效化利用，缩减材料的浪费规模^[4]。

表 2 体现了不同加工工艺能源消耗的对比情形，从能耗角度出发，能耗最低的是 3D 打印工艺，仅为每千克 1.2kWh，大幅低于传统切削的 3.5kWh/kg 和冷成型的 1.5kWh/kg，这揭示出 3D 打印在降低能源消耗方面有显著的优势。以材料利用率方面为切入点，3D 打印以及冷成型工艺在材料利用率方面较高，各自为 95% 和 90%，而传统切削工艺的材料利用率仅仅为 45%，这说明 3D 打印和冷成型在材料利用方面展现出明显优势，有利于减少资源的无谓消耗，从废料产生率的角度看，3D 打印所产生废料的比例为最低，但就传统切削而言，其废料产生率最高，攀升至 55%，精密铸造、冷成型的废料产生率依次为 25% 和 10%，这体现出 3D 打印在减少废料产生方面优势颇为明显。

表 2 机械加工艺能耗比较

工艺类型	能耗 (kWh/kg)	材料利用率 (%)	废料产生率 (%)
传统切削	3.5	45	55
精密铸造	2.8	75	25
3D 打印	1.2	95	5
冷成型	1.5	90	10

4 产品生命周期评估体系

作为工具的产品生命周期评估 (LCA)，可综合评估产品于整个生命周期中对环境的影响，于原材料获取阶段，择取可再生、可降解、低污染、低能耗的材料，诸如生物基材料、复合材料等材料；与具备环保属性的供应商开展合作，减少采购环节对环境造成的影响。生产制造阶段采用能达成节能、减排、降耗目标的绿色工艺技术，就像清洁生产、循环经济这类；采用高效、低能耗、低排放的生产设备，实现生产效率的提高；利用优化生产流程这一举措，降低能源消耗程度，减少废弃物的产出，处于产品使用阶段设计节能型产品，使产品使用过程中的能源消耗降低；运用既耐用又易维护的设计模式，提高产品的使用存续时长，减少废弃物形成的数量；设计容易实现回收、再利用的产品，减少废弃物处理所面临的压力，于产品的废弃阶段设计易于进行拆卸、回收的产品，提高废弃物回收的利用率；采用环保式的回收技术，减少废弃物处理步骤里的环境影响；设立完备的回收

体系，强化产品废弃后的回收利用水平^[5]。

若要推动绿色技术创新，建立科学的产品生命周期评估体系是不可或缺的重要保障，表 3 呈现出典型机械产品的全生命周期环境影响评估指标，于传统的制造过程期间，能源消耗体现出较高的水平，绿色制造采用采取节能技术、优化生产流程等途径，把能源消耗降至 70%。跟传统制造比起来，绿色制造对能源消耗的改善幅度达 30%，于传统的制造过程期间，碳排放量呈现较大数值，绿色制造凭借采用低碳技术、提升能源利用效率等方式，实现碳排放量降低至 60%，与传统制造做对比，绿色制造在减少碳排放量上有 40% 的改善。处于传统制造运行的流程里，水资源的消耗数额较高，绿色制造借助采用节水技术、优化生产流程等手段，把水资源消耗降低为 80%，跟传统制造相比，绿色制造在水资源消耗方面实现了 20% 的优化，处在传统制造进程里，有大量废弃物生成，绿色制造凭借采用清洁生产、优化生产流程等途径，把废弃物产生量降低到 50% 的水平，跟传统制造对比，绿色制造让废弃物产生方面改善幅度达 50%。

表 3 产品生命周期环境评估指标

评估指标	传统制造	绿色制造	改善幅度 (%)
能源消耗	100%	70%	-30
碳排放量	100%	60%	-40
水资源消耗	100%	80%	-20
废弃物产生	100%	50%	-50

5 结论

本研究通过系统分析绿色技术创新在机械设计与制造中的应用实践，验证了其在节能减排、资源利用和环境保护方面的显著效果。未来，随着智能制造技术的深度融合，绿色制造将向更高效、更精准的方向发展，为机械制造业的可持续发展提供持续动力。建议行业从政策引导、技术创新和人才培养等多个维度协同推进，加速绿色制造技术的推广应用。

参考文献

- [1] 王建兴.机械自动化的优势及应用策略研究[J].造纸装备及材料,2023,52(02):48-50.
- [2] 赵丹丹.绿色技术在机电一体化机械系统中的应用[J].造纸装备及材料,2021,50(09):42-43.
- [3] 李旗.冶金机械的绿色设计与制造关键技术研究[J].科技资讯,2021,19(23):61-63.
- [4] 王子越.机械产品绿色制造技术的应用[J].内燃机与配件,2021,(07):176-177.
- [5] 黄康.煤矿机械的绿色设计与制造技术探讨[J].工程技术研究,2020,5(19):98-99.