

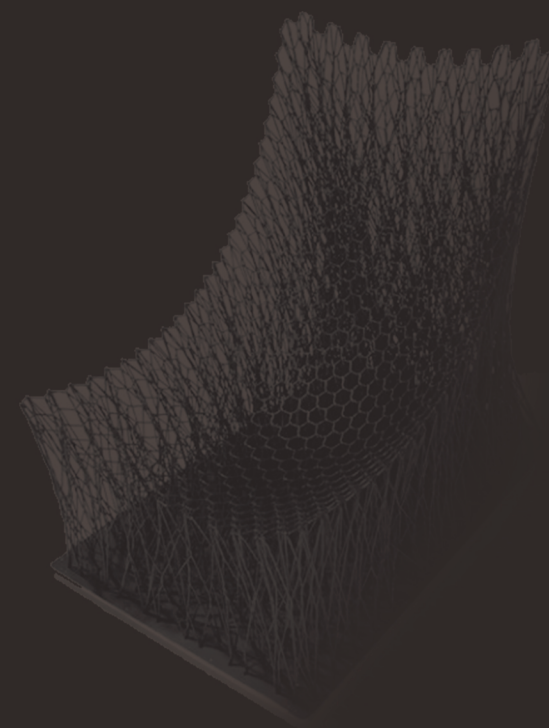


04  
2025

# 材料科学与应用技术

Materials Science and Applied Technology

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



Nanyang Academy of Sciences Pte. Ltd.  
Tel.: +65 65881289

E-mail: [contact@nassg.org](mailto: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 4 November 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

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

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



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 4 November 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	FPSO 建造过程中双相不锈钢材料焊接性能及应用实践 / 张建荣	1	Welding performance and application practice of duplex stainless steel material in FPSO construction process / Jianrong Zhang
4	油页岩废渣碱溶预处理制备硅铝合金的工艺与性能 / 李理 苗利国 赵占才	4	Process and properties of silicon-aluminum alloy prepared by alkali digestion pretreatment of oil shale waste residue / Li Li Liguang Miao Zhancai Zhao
7	膏体充填材料流变特性及其对管道输送稳定性影响研究 / 王超	7	Study on rheological properties of paste filling materials and their influence on pipeline transportation stability / Chao Wang
10	增塑剂含量对光纤环圈固化胶性能的影响 / 熊旭 丁燕鸿 傅腾 杨锦涛 颜嘉翔	10	The Influence of Plasticizer Content on the Properties of Optical Fiber Coil Curing Adhesive / Xu Xiong Yanhong Ding Teng Fu Jintao Yang
13	棉/PLA 针织物溢流染色工艺实践 / 郭鹏 徐宜雪 郭利	13	Practice of overflow dyeing process for cotton/PLA knitted fabrics / Peng Guo Yixue Xu Li Guo
17	CNTs 增强铜尾矿粉地质聚合物的水化微观机理研究 / 成瑞凤 相秉志	17	Study on the micro-mechanism of hydration of copper tailings powder with CNTs as a geopolymer / Ruifeng Cheng Bingzhi Xiang
20	7075 铝合金高温挤压过程动态再结晶行为与织构控制 / 滕威	20	Dynamic Recrystallization Behavior and Texture Control in High-Temperature Extrusion of 7075 Aluminum Alloy / Wei Teng
23	基于纳米银线的柔性透明导电薄膜在车载星空顶的应用探索 / 王海波	23	Exploration of the Application of Silver Nanowire-Based Flexible Transparent Conductive Films in Automotive Starry Roofs / Haibo Wang
26	低温烧结铜浆在功率模块封装中的可靠性研究 / 詹世治	26	Reliability Study of Low-Temperature Sintered Copper Paste in Power Module Packaging / Shizhi Zhan
29	DSA 定向组装光刻技术集成碳纳米管晶体管 / 王旭	29	Dsa Directed Assembly Lithography Integrated Carbon Nanotube Transistor / Xu Wang
34	钛合金 TC4 加工过程中残余应力演变及控制技术研究 / 胡小平	34	Research on Residual Stress Evolution and Control Technology in Titanium Alloy TC4 Machining / Xiaoping Hu



# Welding performance and application practice of duplex stainless steel material in FPSO construction process

Jianrong Zhang

COSCO SHIPPING Heavy Industry (Dalian) Co., Ltd., Dalian, Liaoning, 116113, China

## Abstract

With the development and utilization of offshore oil and gas resources, the construction quality and service life of FPSO are directly related to the economy and safety of oil and gas exploitation. Due to its high acidity and high corrosive working environment, duplex stainless steel materials with good corrosion resistance, high strength and weldability are widely used in the construction of FPSO. However, the welding process of duplex stainless steel is complex, and its welding performance and engineering application face many challenges. Therefore, it is of great significance to carry out research on the welding characteristics and application practice of duplex stainless steel for FPSO construction to improve the construction quality and operation efficiency of FPSO, reduce safety risks and reduce maintenance costs.

## Keywords

FPSO construction; Duplex stainless steel material; welding property; application practice

# FPSO 建造过程中双相不锈钢材料焊接性能及应用实践

张建荣

大连中远海运重工有限公司, 中国 · 辽宁 大连 116113

## 摘 要

随着海洋油气资源的开发利用, FPSO 的建造质量与服役寿命直接关系到油气开采的经济性与安全性。由于其高酸性、高腐蚀性的工作环境中, 具有良好耐腐蚀、高强度和可焊接性的双相不锈钢材料被广泛应用到建造 FPSO 中。但双相不锈钢焊接过程复杂, 其焊接性能及工程应用面临诸多挑战。因此, 开展 FPSO 建造用双相不锈钢焊接特性及其应用实践研究, 对提高 FPSO 建造质量和运行效率, 降低安全风险、降低维修费用具有重要意义。

## 关键词

FPSO 建造; 双相不锈钢材料; 焊接性能; 应用实践

## 1 引言

双相不锈钢从 20 世纪 40 年代在美国诞生以来, 已经发展到第三代。在 FPSO 建造使用较多的双相不锈钢无缝管材料为符合美标 ASTM A790 标准, UNS 编号为 S31803 材质, 其化学成分:

这种高合金含量材料在抗腐蚀方面, 特别是介质环境比较恶劣(如海水, 离子含量较高)的条件下, 双相不锈钢的耐点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀及腐蚀疲劳性能明显优于普通的奥氏体不锈钢。双相不锈钢是奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的结合, 实现了抗腐蚀性和高焊接性能的目标<sup>[1]</sup>。

表 1 ASTM A790 理论化学成分(质量分数, Max%)

型号	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	N
S31803	0.03	2.0	0.03	0.02	1.0	4.5-6.5	21-23	2.5-3.5	0.08-0.20

表 2 ASTM A790 力学性能

型号	抗拉强度 $R_m$ /Mpa (Min)	屈服强度 $R_{p0.2}$ /Mpa (Min)	伸长量 A/% (Min)	硬度 HWB	硬度 HRC
S31803	620	450	25	290	30

【作者简介】张建荣(1982-), 男, 中国陕西宝鸡人, 本科, 工程师, 从事船舶与海洋工程材料与焊接技术、质量管理研究。

## 2 FPSO 建造过程中双相不锈钢材料焊接性能分析

### 2.1 双相不锈钢焊接热影响区 (HAZ) 组织演变

焊接过程的快速升温 and 冷却使得 HAZ 经历了复杂的热循环, 并引起组织结构的变化。铁素体相与奥氏体相之间的平衡被打破, 铁素体相因晶粒长大而粗化, 而过快的冷却速率会导致马氏体相变。这种微观结构的改变会对接头的强韧性等力学性能产生重要影响, 因此, 通常在焊接后要求对焊缝及两侧热影响区进行铁素体含量检测, 以确保铁素体含量满足标准要求的 35%-70%<sup>[2]</sup>。焊接热循环可能导致局部 Cr 元素贫化, 特别是在熔合线附近, 降低了其抗晶间腐蚀能力, 影响其服役寿命。另外, 焊接热应力也会在热影响区产生微裂纹, 这不仅会降低接头韧性, 也会成为腐蚀起始点, 进一步加速腐蚀速率。焊接热循环引起的微观结构非均匀性, 有可能加剧疲劳裂纹的萌生与扩展。FPSO 在服役过程中需要承受复杂载荷作用, 其微观结构演化可能导致疲劳性能退化, 进而影响结构安全<sup>[3]</sup>。

### 2.2 焊接裂纹敏感性及预防措施

双相不锈钢由奥氏体与铁素体构成, 在焊接过程中, 快速冷却可使奥氏体向马氏体转变, 这类马氏体相脆性大, 在焊接应力下极易产生裂纹。此外, 在焊接热循环过程中, 铁素体相还可能发生晶粒粗化, 导致材料韧性下降, 开裂风险增大。焊接速度太快或太慢, 焊接电流太大或太小, 保护气选择不合理, 会引起焊接热影响区 (HAZ) 及焊缝金属组织不均匀, 增加裂纹敏感性。因此, 选择热输入相对较低的氩弧焊 (GTAW), 以及在焊接过程选择合理的焊接参数是控制裂纹产生的一个重要措施。为降低裂纹敏感性, 选用低碳、低硫、低磷双相不锈钢焊接材料, 选用 ER 2209 直径 2.4mm 的焊丝。在焊接技术上, 要严格控制焊接线能量, 选择合适的焊接速度、焊接电流、保护气体保护等, 避免出现氧化、氢脆现象<sup>[4]</sup>。

### 2.3 焊接接头耐腐蚀性能变化

焊接过程中, 焊缝及热影响区 (HAZ) 组织结构与母材有很大差异。焊接接头中存在奥氏体与铁素体比不平衡或贫铬层等微结构改变, 导致接头耐腐蚀性能下降, 特别是在海洋环境下, 焊接热循环使焊缝内部产生残余应力, 这些应力可能在材料表面产生微裂纹或缺陷, 并可能成为腐蚀起始点。FPSO 在服役过程中, 长期在复杂海洋环境与载荷共同作用下, 会产生残余应力, 加速腐蚀速率, 降低材料服役寿命。因此, 如何有效地控制焊接残余应力是提高焊缝抗腐蚀能力的一个重要措施。FPSO 建造过程中, 需要对焊缝进行打磨、酸洗或钝化等表面处理, 以消除氧化皮、杂质, 使其具有良好的耐蚀性<sup>[5]</sup>。

### 2.4 焊接变形与残余应力控制

双相不锈钢焊接时, 由于热输入引起的局部膨胀与冷却收缩, 极易产生变形。这不仅影响了管子尺寸精度, 而且

可能引起局部应力集中, 从而影响整个系统的水密性和稳定性。因此, 针对大口径、薄壁的管对接接头, 合理控制焊接顺序, 采取对称焊接或分段式焊接等技术措施, 可以有效地降低焊接变形, 保证管段的几何精度和系统完整性。双相不锈钢焊接接头的残余应力对其力学性能及耐久性能具有重要影响。焊接过程中, 热输入、热循环导致焊缝及热影响区产生残余应力, 诱发疲劳裂纹萌生与扩展, 降低接头疲劳寿命。因此, 通常在焊接过程中采用降低焊接电流、电压、焊接速度、选用小直径的焊丝有效的降低焊接热输入以及管路内部冲保护气体 (通常采用 98%Ar+2%N 混合气体) 的方式有效降低焊接温度, 防止焊缝和热影响区发生氧化现象。应力腐蚀 (SCC) 是双相不锈钢常见的失效模式之一。通过控制焊接线能量、预热及后续热处理等技术参数, 可有效降低焊缝残余应力, 提高接头抗疲劳及应力腐蚀性能。从材料特性、焊接技术等方面对焊接变形和残余应力进行控制。由于双相不锈钢具有较高的热膨胀系数, 所以在焊接时要特别注意热输入量的控制。同时, 通过合理的工艺设计, 如增设支撑、加强筋或加强工艺板、合理布置定位焊点等, 可以有效地分散焊接应力, 减小变形<sup>[6]</sup>。

## 3 FPSO 建造中双相不锈钢材料应用实践

### 3.1 替代碳钢实现轻量化与免涂装设计

双相不锈钢具有高强耐腐蚀特性, 屈服强度比碳钢高一倍, 可大幅降低材料消耗, 同时满足管路系统耐腐蚀和高强度要求。如采用双相不锈钢代替碳钢, 对 FPSO 的管系进行优化设计, 实现重量的大幅降低。双相不锈钢具有良好的抗腐蚀性, 使其不需要再进行涂层保护就能适应海洋环境。FPSO 采用免涂装设计, 可大大缩短建造周期, 降低涂层缺陷带来的腐蚀风险, 延长管路系统寿命。FPSO 由于省去了涂装工序, 在施工过程中减少了涂装前和涂装后的表面处理、涂料固化等工序, 减少了施工的复杂度和工期。同时, 由于双相不锈钢具有较好的焊接性能, 因此对其进行优化可以进一步提高焊接效率和保证焊接质量。

### 3.2 焊接技术标准化与质量控制

通过制定焊接技术、严格按照焊接技术进行焊接工艺评定试验, 对焊接电流、电压、速度、保护气流量等关键技术参数进行了详细的规定, 保证了焊接过程的稳定与一致性。例如, 根据双相不锈钢材料的特点, 采用氩弧焊 (GTAW)、焊接过程采用保护气体、较小的电流、电压和焊接速度等小线能量焊接技术, 不仅可以避免焊缝金属及热影响区产生过热粗化, 而且可以保证接头的性能。在此基础上, 引入自动焊接机器人等先进焊接装备, 提高焊接技术参数的精度与重复性, 降低人为因素对焊接质量的影响。对焊接过程进行严格的质量监控, 从焊接前准备到焊接后的检测。焊接前对母材及焊接材料进行严格的化学成分及力学性能检测, 以保证材料满足选择满足设计要求。然后, 利用超声、射线等无损

检测手段,对焊缝进行无损检测,保证焊缝内部无裂纹、未熔合等缺陷。FPSO 的建造实践表明,采用双丝焊、多丝焊等先进的焊接技术可以显著提高焊接效率,降低焊接变形。同时,采用管段预制方法,把复杂的焊接任务分解成若干标准化的模块,使得焊接作业更标准化、更高效。另外,通过对焊工开展定期培训与评估,保证他们熟练掌握标准化的焊接技术及质量控制要求,使焊接队伍的整体素质与施工能力得到进一步提高。

### 3.3 焊接缺陷修复与寿命评估

采用相控阵超声(PAUT)、数字射线(DR)和常规射线( $\gamma$ 射线)等先进无损检测技术,可实现对内部焊缝缺陷(如裂纹、未熔合等)的准确定位及尺寸定位。通常,双相不锈钢焊缝要求在焊后72小时进行无损检测,其目的是为了使焊缝内部应力充分释放,提高无损检测的准确性。焊缝缺陷的修复,首先要对缺陷的类型、尺寸、位置(深度、距离焊缝中心距离等)、数量等进行详细记录,其次制定缺陷修复工艺。通常,缺陷修复要选择持有船级社焊工证书且经验丰富焊工进行焊接,焊接前对缺陷焊缝局部预热、预热温度要比焊接工艺要求的层间温度提高 $50^{\circ}$ 左右,采用机械加工方式清除缺陷,并采用着色(PT)探伤确认缺陷已被彻底清除后再开始焊接修补。焊接应严格控制焊接线能量及冷却速度,以防止产生新缺陷或引起母材热损伤,必要时每一层焊接后进行着色(PT)检测,确保焊缝每一层焊接质量合格。规范的修补既能恢复焊缝的完整性又能保证焊缝性能达到原设计要求,但是,同一焊缝最多允许焊接修复2次。针对FPSO全寿命周期的焊接接头开展实际检测与性能评价,通过详细记录建造及运行期间焊接缺陷修复情况,包括缺陷种类、修复方式及修复后的检验结果,用数据来支持制定合理的维修方案。

### 3.4 新材料与新技术的工程化应用

随着技术不断进步,新型双相不锈钢通过成分设计进一步降低碳含量,增加Cr、Mo等合金元素含量,显著提高材料抗腐蚀性能及抗应力腐蚀性能。该材料可保证FPSO长

时间稳定运行,降低因腐蚀引起的维修费用及停工期。同时,高强度双相不锈钢在满足结构强度要求的同时,可减小材料厚度,实现FPSO的轻量化设计,降低建造成本,降低运行能耗。利用高能量密度的先进激光焊接技术,在降低热输入的同时,可有效控制焊接变形及热影响区尺寸。激光焊接具有精度高、自动化程度高等特点,可有效降低人为因素对焊接质量的影响。在线热处理等先进热处理技术可有效消除焊缝残余应力,改善接头微观结构,改善接头抗疲劳、抗腐蚀等性能。同时,采用等离子喷涂等先进表面处理技术,进一步提高焊接接头的耐磨、耐腐蚀性能。

## 4 结语

随着海洋油气勘探向深海、复杂环境发展,FPSO作为核心装备,其建造材料性能的提高至关重要。双相不锈钢具有良好的耐腐蚀、高强度等特点,是实现FPSO轻量化、长寿命设计的关键。随着材料与焊接技术的不断进步,双相不锈钢在海工装备中的应用将会越来越广泛,从而推动FPSO建造技术的进步,为我国海洋油气资源的高效开采提供更加可靠的保证。

## 参考文献

- [1] ASTM A790. Standards Of Specification For Seamless And Welded Ferritic / Austenitic Stainless Steel Pipe 2023
- [2] NACE MR0175/ISO 15156-3. Petroleum and natural gas industries—Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing Environments in oil and gas production.
- [3] 孙德一.双相不锈钢化学品船建造快速搭载工艺研究及应用[J].广东造船,2018,37(02):58-60+41.
- [4] 丁振.化学品船双相不锈钢的建造工艺研究[J].中国水运,2018,(05):42-45.
- [5] 何江华,38000吨旗舰型双相不锈钢化学品船设计与建造技术研究.上海市,沪东中华造船,2017-07-27.
- [6] 马延德,王言英.FPSO与常规油船设计建造的比较分析[J].哈尔滨工程大学学报,2008,(10):1030-1035.



# Process and properties of silicon-aluminum alloy prepared by alkali digestion pretreatment of oil shale waste residue

Li Li Ligu Miao Zhancai Zhao

Engineering Technology Research Center of Fushun Mining Group Co., Ltd., Fushun, Liaoning, 113000, China

## Abstract

This study focuses on the process of preparing silicon-aluminum alloy from oil shale residue using alkaline leaching pretreatment, along with its performance characteristics. It first expounds the principle of alkaline pretreatment and analyzes key parameters (like alkali concentration, reaction temperature, and time) affecting silicon and aluminum dissolution rates. The microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of the prepared alloy are then examined. The research shows that optimized alkaline pretreatment parameters enable efficient extraction and conversion of silicon and aluminum from the residue. The resulting silicon-aluminum alloy exhibits favorable overall performance, offering a feasible pathway for high-value utilization of oil shale residue and promoting sustainable development in related industries.

## Keywords

oil shale residue; alkaline leaching pretreatment; silicon-aluminum alloy; process parameters; performance

# 油页岩废渣碱溶预处理制备硅铝合金的工艺与性能

李理 苗利国 赵占才

抚顺矿业集团有限责任公司工程技术研究中心, 中国 · 辽宁 抚顺 113000

## 摘 要

本文聚焦于通过碱溶预处理技术从油页岩废渣制备硅铝合金的工艺及相关性能研究。首先阐述了碱溶预处理油页岩废渣的原理, 详细分析了工艺过程中诸如碱浓度、反应温度、反应时间等关键参数对硅铝溶出率的影响。深入探讨了所制备硅铝合金的微观组织、力学性能以及耐蚀性能等。研究表明, 合理控制碱溶预处理工艺参数, 能够实现油页岩废渣中硅铝的高效提取与转化, 所制备的硅铝合金具备良好的综合性能, 为油页岩废渣的高值化利用提供了可行路径, 有望推动相关产业的可持续发展。

## 关键词

油页岩废渣; 碱溶预处理; 硅铝合金; 工艺参数; 性能

## 1 引言

硅铝合金具备低密度、高比强度的特点, 其铸造性能以及耐蚀性能良好, 正因如此, 它在航空航天领域、汽车制造领域以及电子工业等诸多领域中都获得了广泛应用。油页岩废渣中含有丰富的硅铝元素, 采用合适的工艺提取元素, 将其制备成硅铝合金, 不仅能够解决废渣所引发的环境问题, 还可以对资源进行回收利用, 其经济方面以及环境效益颇为显著。碱溶预处理在从油页岩废渣里提取硅铝元素的过程中是关键步骤的其中之一, 它对于后续进行硅铝合金的制备工作以及硅铝合金最终呈现的性能具有重要影响。本文针对油页岩废渣经过碱溶预处理之后制备硅铝合金的工艺及性能展开细致的探讨。

【作者简介】李理 (1978–), 男, 中国黑龙江哈尔滨人, 本科, 高级工程师, 从事无机材料和固废利用研究。

## 2 油页岩废渣特性及碱溶预处理原理

### 2.1 油页岩废渣的组成与特性

油页岩废渣的矿物组成复杂, 其主要包含高岭石、伊利石等硅铝酸盐矿物, 与此同时, 还含有一定数量的金属氧化物, 诸如氧化铁、氧化钙、氧化镁等, 另外还有未彻底燃烧的碳质成分<sup>[1]</sup>。在其化学组成中, 硅与铝的含量较高, 给制备硅铝合金预备了潜在的原料基础。不过, 废渣里的硅铝元素大多以相对稳定的硅铝酸盐的形式存在, 其化学活性比较低, 所以很难直接提取、利用。而且, 废渣中的杂质成分也会对后续开展的硅铝提取以及合金制备的过程产生一定的影响。例如, 金属氧化物有可能会在碱溶的过程中和碱发生反应、消耗碱液, 影响硅铝的溶出效果; 碳质成分则有可能在熔炼过程中对合金的纯度以及性能产生影响。

### 2.2 碱溶预处理的基本原理

碱溶预处理的原理在于借助碱液同油页岩废渣里的硅铝酸盐矿物产生化学反应, 促使硅铝元素从原本稳定的矿物

晶格中溶出, 转化成为可溶解的硅酸盐以及铝酸盐<sup>[2]</sup>。常见的硅铝酸盐矿物如高岭石和氢氧化钠发生反应之时, 由氢氧化钠所提供的氢氧根离子会对高岭石的晶体结构造成破坏, 使得硅铝离子能够脱离晶格而进入到溶液之中。与此同时, 其他的金属氧化物杂质也可能会和碱产生反应, 如氧化铁, 但铁酸钠在后续的处理环节中是可以通过沉淀方式予以去除。在碱溶反应进行的过程里, 温度、碱浓度、反应时间等诸多因素都会对反应速率以及硅铝溶出率产生显著的影响。高温能够加快分子运动的速度, 增加反应物之间相互碰撞的频率, 推动反应开展; 适当提高碱浓度就能够增加溶液里氢氧根离子的浓度, 这对于硅铝酸盐矿物的溶解较为有利; 延长反应时间, 就能够让反应进行得充分, 不过要是反应时间过长, 可能会出现能源被浪费以及设备遭到腐蚀等一系列的问题。

### 3 碱溶预处理工艺参数对硅铝溶出的影响

#### 3.1 碱浓度的影响

碱浓度是影响硅铝溶出率的关键因素。伴随着碱浓度逐步增加, 溶液里氢氧根离子的浓度也随之变大, 给碱溶反应增添了更多的活性物质, 对破坏油页岩废渣中硅铝酸盐矿物的晶体结构起到了推动作用, 促使硅铝离子加快溶出。在碱浓度相对较低时, 硅铝溶出率的增长速度是较缓慢, 原因在于氢氧根离子浓度不够充足, 和硅铝酸盐矿物之间的反应无法充分开展。随着碱浓度进一步地提升, 硅铝溶出率呈现显著上升态势。不过, 当碱浓度超出了一定的数值之后, 硅铝溶出率的增长迟缓, 甚至还有可能出现下降。这是因为过高的碱浓度极有可能使得溶液的黏度增大, 传质所面临的阻力也随之变大, 这对于反应的开展不利; 与此同时, 过高的碱浓度还很可能引发诸如硅铝酸盐矿物过度溶解并生成复杂多聚体的副反应, 降低了硅铝离子有效溶出的程度。所以, 在实际的工艺操作过程中, 得通过开展实验的方式来确定合适的碱浓度, 以确保硅铝高效溶出。

#### 3.2 反应温度的影响

反应温度对于碱溶预处理的过程有着不容忽视的重要影响。当温度升高时, 能够促使反应速率加快, 使得硅铝溶出率得以提高。之所以会出现这样的情况, 是因为随着温度不断升高, 分子热运动变得剧烈, 反应物分子的活化能也随之增加, 便有更多的分子能够参与到反应中。在低温的状况下, 硅铝溶出率较低, 且反应的推进缓慢<sup>[3]</sup>。而伴随着温度逐步升高, 硅铝溶出率会迅速地上升。不过, 过高的反应温度其实也存在着不利之处。一方面, 高温会使得能源消耗有所增加, 生产成本也相应提高; 另一方面, 高温很可能致使设备腐蚀的情况加剧, 使得设备的使用寿命被缩短。除此之外, 过高的温度还有可能引发对硅铝溶出不利的副反应, 比如硅铝酸盐矿物的分解产物或发生再聚合。综合考量, 务必要在确保硅铝溶出率的基础之上, 挑选合适的反应温度, 这样才能够达成工艺的经济性以及稳定性。

### 3.3 反应时间的影响

反应时间同样对碱溶效果有重要影响。在碱溶反应刚开始时, 随着反应时间不断地延长, 硅铝溶出率呈现出不断增加的态势。之所以会如此, 是因为该反应需花费一定的时间破坏硅铝酸盐矿物的晶体结构, 让硅铝离子能够逐步溶出。在反应的初始阶段, 反应物的浓度较高, 相应的反应速率也较快, 所以硅铝溶出率的增长明显。不过, 当反应持续到了一定的时间之后, 硅铝溶出率的增长便渐渐变得趋于平缓。这是由于随着反应持续推进, 溶液中硅铝离子的浓度在持续增加, 反应达到了平衡的状态, 此时若继续延长反应时间, 对于硅铝溶出率的提升所起到的作用较为有限。并且, 若反应时间过长, 还会造成能源浪费, 同时也会使得生产效率出现降低的情况。所以, 要通过开展相关的实验来确定最为合适的反应时间, 让硅铝溶出率能够在合理的时间范围内达到相对较高的水平。

## 4 硅铝合金的制备工艺

#### 4.1 溶出液的净化与除杂

在经过碱溶这一预处理流程之后, 所获取到的溶出液中, 除了存在目标硅铝酸盐之外, 还存有其他的杂质离子, 像铁离子、钙离子、镁离子等。这些杂质离子的存在会对后续硅铝合金的质量以及其性能产生影响, 所以得对溶出液开展净化除杂处理。常见的用于除杂的方法有沉淀法、离子交换法以及吸附法等。沉淀法通过往溶出液中添加合适的沉淀剂, 促使杂质离子形成沉淀, 达到除杂质离子的目的。比如, 向溶出液里加入适量的碳酸钠溶液, 就能够让钙离子、镁离子等形成碳酸盐沉淀。而离子交换法是借助离子交换树脂针对不同离子所具有的选择性吸附这样的特性, 去除杂质离子。吸附法利用吸附剂对杂质离子的吸附作用实现净化, 如活性炭等吸附剂可以吸附一部分有机杂质以及重金属离子。通过实施这些净化除杂的步骤, 能够提升溶出液里硅铝元素的纯度, 为后续制备出高质量的硅铝合金打下良好基础。

#### 4.2 硅铝合金的熔炼

经过杂质去除而得以净化的溶出液, 仍需进一步开展熔炼操作, 以制备硅铝合金。熔炼过程往往借助于高温熔炉, 如电弧炉以及感应炉等。在开展熔炼的过程之中, 首先将溶出液加以浓缩处理, 提升硅铝元素的浓度水平。随后, 要添加适量的还原剂, 如碳质材料等, 将硅铝酸盐里的硅铝离子还原成金属态。在高温的条件之下, 硅铝元素会和其他添加元素(如镁、铜等, 依据合金性能需求添加)发生熔合反应, 形成硅铝合金熔体。熔炼过程中的温度、熔炼时间以及添加剂的具体种类和使用的量等诸多因素, 对于硅铝合金的成分以及性能都有要的影响作用。合适的熔炼温度能够确保反应得以充分地开展, 促使合金成分均匀化; 调控熔炼时间, 就可以避免因为过度熔炼而造成的元素烧损以及能源浪费; 合理地挑选添加剂的种类并且确定其使用的量, 能够精确地对合金的成分做出调整, 以便能够满足不同应用领域针对合金

性能的要求。

### 4.3 精炼与成型

熔炼所得到的硅铝合金熔体中,可能还存有少量的气体以及夹杂物,这些气体和夹杂物会对合金的性能产生影响,所以应对其做精炼处理。精炼的方法包含吹气精炼以及熔剂精炼等不同方式。吹气精炼是向合金熔体中通入像氩气等惰性气体,凭借气泡往上升浮的过程,把熔体中的气体和夹杂物一并带出。熔剂精炼是添加特定的熔剂,让熔剂跟熔体里的杂质发生化学反应,生成密度相对偏小的化合物,这些化合物会漂浮在熔体的表面,便于去除。

## 5 硅铝合金的性能分析

### 5.1 微观组织特征

硅铝合金的微观组织在其性能方面有着关键的决定性作用。借助金相显微镜、扫描电子显微镜(SEM)等分析手段观察便能够发现,硅铝合金的微观组织主要是由铝基体、硅相还有其他合金元素所形成的强化相共同构成的。就铸态组织而言,硅相常常是以不规则的块状或者针状的形态分布于铝基体中的。硅相自身的大小、所呈现出的形状以及具体的分布状态均会对合金的力学性能产生影响,比如粗大的硅相往往会使得合金的强度与韧性有所降低,然而细小且分布得均匀的硅相却能够促使合金的强度与硬度得以提升。

### 5.2 力学性能

硅铝合金具备良好的力学性能,其强度、硬度以及韧性等各类性能指标均和合金成分、微观组织还有制备工艺有着紧密的关联。因为硅元素有着固溶强化作用,并存在弥散强化的作用,所以硅铝合金在强度与硬度上往往会比纯铝要高。伴随着硅含量不断增加,合金的强度和硬度也会逐步提升,若硅含量过高,那么硅相就会在铝基体中聚集并长大,合金的韧性下降<sup>[4]</sup>。适当地添加像镁、铜等其他的合金元素能够进一步提升合金的力学性能。镁元素和硅元素能够形成 $Mg_2Si$ 强化相,可以明显地提升合金的强度;而铜元素在加入之后,其能够凭借固溶强化以及时效强化的作用提高合金的强度和硬度。除此之外,要是经过恰当的热处理工艺,如固溶处理以及时效处理,还能够进一步对合金的微观组织加以优化,提升合金的力学性能。

### 5.3 耐蚀性能

硅铝合金在诸多环境中均具备良好的耐蚀性能。就铝

基体的表面而言,其会自然形成一层致密的氧化铝保护膜,而这层保护膜能够起到阻拦外界介质进一步展开侵蚀的作用。当硅元素被加入其中后,可以让氧化铝膜的稳定性以及完整性得到提升,使合金的耐蚀性能得以增强。除此之外,在该合金中还存在着其他元素,如镁、锌等等,它们同样会对合金的耐蚀性能带来一定的影响<sup>[5]</sup>。例如,适量的镁元素能够促使合金的阳极极化性能有所提高,让合金在处于腐蚀介质中时,能够更加容易地形成稳定的钝化膜,让耐蚀性得以提高。不过,要是在合金中存在着像铁、铜等杂质元素,且其含量较高,那么就很可能在合金的表面形成微电池,使得腐蚀的过程加快。所以,在对硅铝合金进行制备时,务必要严格把控杂质元素的含量,而且还可以借助合适的表面处理工艺,比如阳极氧化、涂覆防护涂层等工艺,进一步提升合金的耐蚀性能,拓宽其应用的领域。

## 6 结语

通过碱溶的方式对油页岩废渣预先展开处理,制备硅铝合金,为废渣的资源化利用开拓了一条有效路径。碱溶环节的各项参数对硅铝的溶出状况有着显著的影响,应对这些参数加以合理的调控,以实现高效提取硅铝的目标。在完成碱溶预处理之后,依次经过净化、熔炼、精炼以及成型等一系列工序,便能够获取性能表现很良好的硅铝合金。这种硅铝合金有着独特的微观组织,其力学性能以及耐蚀性能良好。采用这样的工艺,一方面能够解决废渣所带来的环境问题,另一方面还能够生产出具有较高附加值的产品。未来,应当进一步对这一工艺加以优化,提升产品的质量以及生产的效率,降低生产成本,推动其工业化应用。

### 参考文献

- [1] 张森. 高硅铝合金振动辅助磁性磨料光整加工[D]. 长春工业大学, 2024. DOI:10.27805/d.cnki.gccgy.2024.001201.
- [2] 陈彬,白翔仁. 新方法实现超强铝合金制备[N]. 中国科学报, 2024-05-08 (001). DOI:10.28514/n.cnki.nkxsb.2024.000927.
- [3] 韩四红,邢昌柱,陈久灿. 油页岩废渣提取 $Al(III)$ 处理水中硫酸盐的研究[J]. 当代化工研究, 2023, (22): 107-109. DOI:10.20087/j.cnki.1672-8114.2023.22.034.
- [4] 徐长伟, 张宇, and 谢锐. “油页岩残渣制备建筑陶粒的关键技术.” #i{沈阳建筑大学学报:自然科学版} 39.1(2023):147-154.
- [5] 赵宝超. “抚顺页岩油催化裂解工艺研究.” #i{当代化工研究} 14(2024):154-156.



# Study on rheological properties of paste filling materials and their influence on pipeline transportation stability

Chao Wang

Yunnan Diqing Mining Development Co., Ltd., Shangri La, Yunnan, 674400, China

## Abstract

To address the issues of pipeline blockage and excessive resistance loss frequently encountered during the pipeline transportation of paste backfill in metal mines, this study focuses on solid wastes such as full tailings-waste rock and titanium-extracted slag as the primary research subjects. Through a combination of experimental testing and numerical simulation, the rheological properties of paste backfill materials and their influence mechanisms on pipeline transportation stability were systematically investigated. The research employed equipment such as a rheometer and mini-slump cone to measure the yield stress and plastic viscosity of paste under varying tailings-waste rock mass ratios (tailings-to-waste ratio), solid mass fractions, and additive dosages. A rheological parameter prediction model considering time-temperature effects was established using *Broussonetia papyrifera*. Based on loop-pipe experiments and COMSOL numerical simulations, the variation patterns of pipeline transportation resistance with tailings-to-waste ratio and initial flow velocity were analyzed, leading to the proposal of optimal transportation parameters. The results indicate that the yield stress and plastic viscosity of paste exhibit a linear increasing trend with higher solid mass fractions and tailings-to-waste ratios, with resistance loss reaching its minimum at a tailings-to-waste ratio of 5:5. When the initial flow velocity is  $2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , particle movement stability within the pipeline is optimal, effectively mitigating the risk of blockage. The findings provide theoretical foundations and technical support for the optimized design of paste backfill pipeline transportation systems in metal mines.

## Keywords

paste backfill; rheological properties; pipeline transportation; yield stress; resistance loss; numerical simulation

# 膏体充填材料流变特性及其对管道输送稳定性影响研究

王超

云南迪庆矿业开发有限责任公司, 中国 · 云南 香格里拉 674400

## 摘 要

为解决金属矿山膏体充填管道输送过程中易出现的堵管、阻力损失过大等问题, 本文以全尾砂-废石、提钛炉渣等固废为主要研究对象, 通过实验测试与数值模拟相结合的方法, 系统探究了膏体充填材料的流变特性及其对管道输送稳定性的影响机制。研究采用流变仪、微型塌落筒等设备, 测试了不同尾砂-废石质量比(尾废比)、固体质量分数及添加剂掺量条件下膏体的屈服应力与塑性黏度, 构建了考虑时-温效应的流变参数预测模型; 基于环管实验与 COMSOL 数值模拟, 分析了管道输送阻力随尾废比、初始流速的变化规律, 提出了最优输送参数。结果表明: 膏体屈服应力与塑性黏度随固体质量分数和尾废比的增加呈线性增长趋势, 在尾废比 5:5 时阻力损失达到最小值; 初始流速为  $2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 管道内颗粒运动稳定性最佳, 可有效避免堵管风险。研究成果为金属矿山膏体充填管道输送系统的优化设计提供了理论依据与技术支持。

## 关键词

膏体充填; 流变特性; 管道输送; 屈服应力; 阻力损失; 数值模拟

## 1 引言

随着我国金属矿山开采深度的增加与“绿色矿山”建设战略的推进, 膏体充填技术因能实现尾砂、废石等固废的高效利用, 同时有效控制采场地压、减少地表沉降, 已成为地下矿山可持续发展的核心技术之一<sup>[1]</sup>。管道输送作为膏体充填系统的关键环节, 其稳定性直接影响充填效率与采矿成本。然而, 膏体材料具有高浓度、非牛顿流体特性, 其流变参数

(如屈服应力、塑性黏度)易受配比、温度、时间等因素影响, 导致管道输送过程中常出现阻力损失过大、堵管等问题。据统计, 我国金属矿山膏体充填系统因管道输送问题导致的生产中断占比超过 30%, 严重制约了技术的推广应用<sup>[2]</sup>。

近年来, 国内外学者围绕膏体流变特性与管道输送展开了大量研究。尹升华等通过环管实验发现, 全尾砂-废石膏体的阻力损失随尾废比呈先增后减趋势, 在 5:5 时达到最小值; 刘泽民等提出基于 3D 卷积神经网络的屈服应力预测模型, 解决了传统测试方法操作复杂的问题<sup>[3]</sup>; 夏志远等利用低场核磁共振技术揭示了膏体中水分迁移与流变行为

【作者简介】王超(1987-), 男, 中国云南香格里拉人, 本科, 工程师, 从事金属矿山充填技术与管理研究。

的内在关联<sup>[4]</sup>。但现有研究多聚焦单一因素对输送稳定性的影响，缺乏对流变特性与管道阻力耦合机制的系统分析，且针对提钛炉渣等新型固废膏体的研究仍较薄弱<sup>[5]</sup>。

基于此，本文以金属矿山常用膏体材料为研究对象，通过实验测试与数值模拟，重点探究尾废比、固体质量分数、初始流速等关键参数对流变特性及管道输送稳定性的影响规律，构建流变参数与输送阻力的关联模型，旨在为膏体充填系统的优化设计提供科学依据。

## 2 理论基础

### 2.1 膏体流变学基本理论

膏体充填材料属于典型的宾汉塑性流体，其流变特性可用宾汉模型描述：

$$\tau a = \tau a_y + \eta \dot{\gamma}$$

式中， $\tau a$  为剪切应力 (Pa)； $\tau a_y$  为屈服应力 (Pa)，表征膏体开始流动所需的最小应力； $\eta$  为塑性黏度 (Pa·s)，反映膏体流动时的内摩擦力； $\dot{\gamma}$  为剪切速率 (s<sup>-1</sup>)。屈服应力与塑性黏度是衡量膏体流变特性的核心参数，直接影响管道输送的能耗与稳定性<sup>[6]</sup>。

### 2.2 管道输送阻力计算理论

膏体在管道中流动时，沿程阻力损失可采用杜兰德公式计算：

$$h_f = \lambda \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g}$$

式中， $h_f$  为沿程阻力损失 (m)； $\lambda$  为沿程阻力系数； $L$  为管道长度 (m)； $D$  为管道内径 (m)； $v$  为平均流速 (m·s<sup>-1</sup>)； $g$  为重力加速度 (m·s<sup>-2</sup>)。对于宾汉流体，阻力系数需结合屈服应力与塑性黏度修正，其计算式为：

$$\lambda = \frac{64}{Re} + \frac{32 \tau a_y}{\rho v D}$$

式中， $Re$  为雷诺数； $\rho$  为膏体密度 (kg·m<sup>-3</sup>)。

## 3 实验材料与方法

### 3.1 实验材料

实验所用骨料为某铁矿全尾砂与废石，其主要物理性质如表 1 所示。胶凝材料采用 P.O 42.5R 水泥，提钛炉渣取自某钢铁厂，化学成分（质量分数）为：CaO 42.3%、SiO<sub>2</sub> 28.5%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.2%、TiO<sub>2</sub> 8.7%。减水剂选用萘系高效减水剂，固含量 40%。

表 1 骨料物理性质参数

材料	密度 (g·cm <sup>-3</sup> )	粒径范围 (mm)	含水率 (%)	不均匀系数
全尾砂	2.65	0.075~0.3	8.2	3.2
废石	2.78	5~20	1.5	2.8

### 3.2 实验方案设计

#### 3.2.1 流变特性测试

采用安东帕 MCR 302 流变仪，测试不同尾废比（3：7、4：6、5：5、6：4、7：3）、固体质量分数（65%、68%、71%、74%）及提钛炉渣替换比（30%、40%、50%、

60%、70%）条件下膏体的流变参数。测试前将膏体在 20℃ 恒温水浴中静置 30 min，剪切速率范围 0~100 s<sup>-1</sup>，每个工况重复 3 次取平均值<sup>[7]</sup>。

#### 3.2.2 微型塌落筒实验

参照方法采用直径 50 mm、高度 100 mm 的微型塌落筒，测试不同配比膏体的扩展度，建立扩展度与屈服应力的关联模型。实验时将膏体装满塌落筒，垂直提起后测量 30 s 内膏体的最大扩散直径，每个配比测试 5 次。

#### 3.2.3 环管输送实验

搭建直径 100 mm、总长 50 m 的环管实验系统，测试不同初始流速（1.8、2.0、2.2、2.4、2.6 m·s<sup>-1</sup>）下的管道压力损失。环管布置包括水平段（20 m）、垂直段（10 m）及 90° 弯管（曲率半径 1.5 m），采用压力传感器（精度 ±0.5%）实时采集管道进出口压力。

#### 3.2.4 数值模拟

基于 COMSOL Multiphysics 软件建立管道输送模型，选用“非牛顿流体流动”模块，采用宾汉模型定义膏体流变特性。网格划分采用四面体网格，节点数约 5×10<sup>4</sup>，边界条件设置为入口速度、出口压力（大气压）。模拟结果与环管实验数据对比，验证模型可靠性。

## 4 结果与分析

### 4.1 膏体流变特性影响因素

#### 4.1.1 尾废比的影响

固定固体质量分数 71%、灰砂比 1：8，尾废比对膏体流变参数的影响如图 1 所示。由图可知，屈服应力与塑性黏度随尾废比的增加呈线性增长趋势：尾废比从 3：7 增至 7：3 时，屈服应力从 85 Pa 增至 192 Pa，塑性黏度从 0.32 Pa·s 增至 0.78 Pa·s。这是由于废石含量增加导致粗颗粒间摩擦阻力增大，絮网结构稳定性增强。

#### 4.1.2 固体质量分数的影响

固定尾废比 5：5、灰砂比 1：8，固体质量分数对膏体流变参数的影响如表 2 所示。当固体质量分数从 65% 增至 74% 时，屈服应力从 42 Pa 增至 215 Pa，塑性黏度从 0.18 Pa·s 增至 0.95 Pa·s。研究发现，固体质量分数每提高 3%，屈服应力平均增长 56 Pa，表明水分含量是控制膏体流动性的关键因素。

#### 4.1.3 提钛炉渣替换比的影响

固定固体质量分数 71%、尾废比 5：5，提钛炉渣替换水泥对膏体 28 d 抗压强度的影响如图 2 所示。数据分析显示，当替换比为 50% 时，抗压强度达到最大值 4.0 MPa，较未替换组提高 15%。这是由于提钛炉渣中的活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 与水泥水化产物 Ca(OH)<sub>2</sub> 发生二次水化反应，生成更多 C-S-H 凝胶，优化了微观结构。

### 4.2 管道输送稳定性分析

#### 4.2.1 尾废比对阻力损失的影响

固定初始流速 2.2 m·s<sup>-1</sup>、固体质量分数 71%，尾废比

对管道阻力损失的影响。阻力损失随尾废比的增加呈先增后减趋势,在尾废比 5 : 5 时达到最小值  $12.5 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ 。当尾废比  $< 5 : 5$  时,废石含量较低,尾砂细颗粒过多导致浆体黏稠度增加,阻力损失增大;当尾废比  $> 5 : 5$  时,废石粗颗粒占比过高,颗粒间碰撞摩擦加剧,阻力损失再次上升。

#### 4.2.2 初始流速对颗粒运动的影响

固定尾废比 5 : 5、固体质量分数 71%,初始流速对管道内颗粒运动状态的影响通过 Fluent-EDEM 耦合模拟分析(图 4)。当流速  $< 2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  时,颗粒因重力作用易在管道底部沉积,形成局部堵塞;当流速  $> 2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  时,颗粒运动速度差增大,与管壁碰撞频率增加,导致磨损加剧;流速为  $2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  时,颗粒呈均匀悬浮状态,速度分布标准差仅为  $0.35 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,运动稳定性最佳。

#### 4.2.3 数值模拟验证

将环管实验与 COMSOL 模拟的阻力损失结果对比(表 3),模拟误差均在 7% 以内,表明所建模型可准确预测膏体管道输送阻力特性。例如,尾废比 5 : 5、初始流速  $2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  时,实验测得阻力损失为  $12.5 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ ,模拟值为  $11.7 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ ,误差 5.6%。

表 2 环管实验与数值模拟阻力损失对比

尾废比	初始流速 ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	实验阻力损失 ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ )	模拟阻力损失 ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ )	误差 (%)
3 : 7	2.2	18.2	17.1	6.0
5 : 5	2.2	12.5	11.7	5.6
7 : 3	2.2	15.8	14.9	5.7

## 5 讨论

### 5.1 流变特性与管道输送的关联机制

膏体流变参数直接决定管道输送阻力:屈服应力越大,启动输送所需泵压越高;塑性黏度越大,沿程阻力损失越显著。本研究发现,尾废比 5 : 5 时,屈服应力 ( $145 \text{ Pa}$ ) 与塑性黏度 ( $0.63 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) 处于合理范围,既能满足膏体抗离析要求,又可降低输送能耗。这与尹升华等提出的“粗-细颗粒协同效应”一致,即适量粗颗粒(废石)可填充细颗粒(尾砂)间隙,减少絮网结构形成,从而降低阻力损失。

### 5.2 新型测试技术的应用价值

3D 卷积神经网络技术实现了膏体屈服应力的快速预测,其平均准确率达 98.19%,较传统流变仪测试效率提升 3 倍以上,且无需复杂样品制备,适合矿山现场应用。微型塌落筒实验通过扩展度反算屈服应力,扩展度与屈服应力呈幂函数负相关,为缺乏专业设备的矿山提供了简便测试方法。

### 5.3 工程应用案例

案例 1: 某铁矿膏体充填系统优化

该矿原采用尾废比 4 : 6、固体质量分数 68% 的配比,管道堵管率高达 15 次/月。应用本研究成果调整为尾废比

5 : 5、固体质量分数 71%,并将初始流速控制在  $2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,实施后堵管率降至 2 次/月,充填效率提升 30%,年节约维护成本 120 万元。

案例 2: 提钛炉渣在某金矿的应用

该矿采用提钛炉渣替换 50% 水泥,28 d 抗压强度从 3.2 MPa 提升至 4.0 MPa,满足采场支护要求,同时材料成本降低 22 元/t,年节约水泥消耗 1.2 万 t,减少  $\text{CO}_2$  排放约 8000 t。

### 5.4 工程应用建议

基于研究结果,提出金属矿山膏体充填管道输送优化方案:

1. 配比优化: 采用尾废比 5 : 5、固体质量分数 71%,提钛炉渣替换水泥 50%,可在保证 28 d 抗压强度  $\geq 4 \text{ MPa}$  的同时,降低材料成本 20%;
2. 输送参数: 初始流速控制在  $2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,避免颗粒沉积与管壁磨损;
3. 监测预警: 采用 3D 卷积神经网络实时监测流变参数,结合管道压力传感器数据,建立堵管预警模型,当阻力损失突变超过 15% 时自动启动冲洗程序。

## 6 结论

1. 膏体屈服应力与塑性黏度随固体质量分数和尾废比的增加呈线性增长趋势,在固体质量分数 71%、尾废比 5 : 5 时,流变参数(屈服应力  $145 \text{ Pa}$ 、塑性黏度  $0.63 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )与阻力损失 ( $12.5 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 达到最优平衡;
2. 初始流速为  $2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  时,管道内颗粒运动稳定性最佳,可有效避免沉积堵塞与管壁磨损;
3. 提钛炉渣替换水泥 50% 时,充填体 28 d 抗压强度达 4.0 MPa,较未替换组提高 15%,且微观结构更致密;
4. 建立的 COMSOL 数值模型可准确预测管道输送阻力,误差  $\leq 7\%$ ,结合 3D 卷积神经网络流变参数预测技术,可为矿山膏体充填系统优化提供全流程解决方案。

### 参考文献

- [1] 尹升华,闫泽鹏,严荣富,等.全尾砂-废石膏体流变特性及阻力演化[J].工程科学学报,2023,45(1):9-18.
- [2] 陈秋松,吴爱祥.磷石膏充填技术研究进展[J].工程科学学报,2025,47(2):195-214.
- [3] 刘泽民,程海勇,毛明发,等.基于 3D 卷积神经网络的膏体屈服应力预测[J].工程科学学报,2024,46(8):1337-1348.
- [4] 夏志远,程海勇,吴顺川,等.脉冲泵压环境膏体水分迁移转化与流变行为数值推演[J].工程科学学报,2024,46(1):11-22.
- [5] 王勇,王林奇,曹晨,等.基于微型塌落筒实验的充填料浆屈服应力表征[J].工程科学学报,2023,45(8):1316-1323.
- [6] 吴爱祥,李红,程海勇,等.全尾砂膏体流变学研究现状与展望(上):概念、特性与模型[J].工程科学学报,2020,42(7):803-813.
- [7] 李杰林,李奥,郝建璋,等.提钛炉渣-铁基全尾砂-水泥胶结充填体配比实验研究[J].矿业科学学报,2023,8(6):838-846.



# The Influence of Plasticizer Content on the Properties of Optical Fiber Coil Curing Adhesive

Xu Xiong Yanhong Ding\* Teng Fu Jintao Yang Jiaxiang Yan

School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan, 412000, China

## Abstract

To enhance the environmental adaptability of fiber optic gyroscopes (FOGs) under complex working conditions, this study aims to investigate the regulatory effect of the plasticizer dioctyl terephthalate (DOTP) on the properties of the adhesive used for optical fiber coil curing. The influence of DOTP content on the thermal stability, mechanical properties, and process viscosity of the cured adhesive was systematically studied. Results indicate that DOTP effectively reduces the glass transition temperature and viscosity of the adhesive by shielding the intermolecular interactions in the polyurethane acrylate (PUA) chains. When the DOTP content is 6 wt% (PUA-T2), the cured adhesive exhibits optimal overall performance: excellent thermal stability, a 28.06% increase in elongation at break compared to unmodified PUA, and suitable viscosity. Temperature cycling tests of the optical fiber coils further demonstrate that coils wound with PUA-T2 adhesive show better bias stability and range performance than those with unmodified adhesive, confirming the potential of this optimized formulation for improving the environmental adaptability of FOGs.

## Keywords

Optical fiber coil; Curing adhesive; Plasticizer

## 增塑剂含量对光纤环圈固化胶性能的影响

熊旭 丁燕鸿\* 傅腾 杨锦涛 颜嘉翔

湖南工业大学材料科学与工程学院, 中国·湖南 株洲 412000

## 摘 要

为提升光纤陀螺在复杂工况的环境适应性, 本研究旨在探究增塑剂对苯二甲酸二辛酯 (DOTP) 对光纤环圈固化胶性能的调控作用。系统研究了DOTP添加量对固化胶热稳定性、力学性能及工艺黏度的影响规律。结果表明, DOTP通过屏蔽PUA分子链间的相互作用力, 有效降低了固化胶的玻璃化温度与黏度。当DOTP添加量为6 wt% (PUA-T2) 时, 固化胶表现出最优的综合性能: 热稳定性优良, 断裂伸长率较未改性PUA提升了28.06%, 且黏度适宜。光纤环圈温度循环测试进一步表明, 采用PUA-T2胶绕制的光纤环在零偏稳定性及极差方面均优于未改性胶样, 证实了该优化配方在提升光纤陀螺环境适应性方面的应用潜力。

## 关键词

光纤环圈; 固化胶; 增塑剂

## 1 引言

光纤陀螺作为现代惯性导航系统的核心部件, 在航空航天、国防军工、精准制导等重大战略领域发挥着不可替代的作用。光纤环圈作为光纤陀螺的传感核心, 其性能直接决定了陀螺系统的精度与长期稳定性。在实际应用中, 光纤环圈需承受宽温、振动等复杂环境考验, 因此其封装固化胶需兼具优良的力学强度、柔韧性、热稳定性及工艺操作性。本研究选用增塑剂 DOTP 对 PUA 基体进行改性, 系统探究不

同 DOTP 添加量对固化胶体系力学性能、粘度、热稳定性及玻璃化转变温度的影响规律, 并最终通过光纤环圈的温度循环测试验证其应用效果, 旨在为高性能光纤环圈固化胶的研制提供理论依据和数据支持。

## 2 固化胶的制备

将 PUA 作为固化胶基体 (由六亚甲基二异氰酸酯、多元醇和封端剂合成), 用甲基丙烯酸异冰片酯对其稀释, 60℃预热 15min 后, 加入不同质量分数 (3wt%、6wt%、9wt%) 的增塑剂 DOTP 混合均匀, 再加入光引发剂 184 和 4265, 搅拌至分散均匀, 分别记为 PUA-T1、PUA-T2 和 PUA-T3。混合胶液经真空脱泡处理 30min 后注入模具, 在紫外光固化箱中完成固化。具体制备流程如图 1 (a) 所示。

【作者简介】熊旭 (2000-), 男, 中国湖南浏阳人, 硕士, 从事冶金物理化学及能源材料研究。

【通讯作者】丁燕鸿 (1968-), 女, 中国湖南攸县人, 博士, 副教授, 从事新能源材料研究。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 FTIR 分析

图 1 (b) 为 PUA、PUA-T1、PUA-T2 和 PUA-T3 的 FTIR 谱图。在 PUA 的红外光谱中, 在  $2270\text{cm}^{-1}$  附近没有出现明显的异氰酸酯基 ( $-\text{NCO}$ ) 特征峰, 说明封端剂与异氰酸根反应完成。 $3370\text{cm}^{-1}$  处的特征峰对应 N-H 的伸缩振

动峰,  $1713\text{cm}^{-1}$  处的特征峰为氨基甲酸酯基团的羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 吸收峰, 表明体系中的羟基与异氰酸酯基反应生成了氨基甲酸酯<sup>[1]</sup>。对比添加增塑剂 DOTP 后的胶液与 PUA 的红外光谱, 可以发现各主要特征峰的位置和形状未出现明显变化, 没有新的特征峰出现, 这表明增塑剂 DOTP 与 PUA 之间主要以物理共混形式存在。增塑剂通过插入聚合物分子链间, 削弱链间的相互作用力, 增加自由体积来改善材料的性能<sup>[2]</sup>。

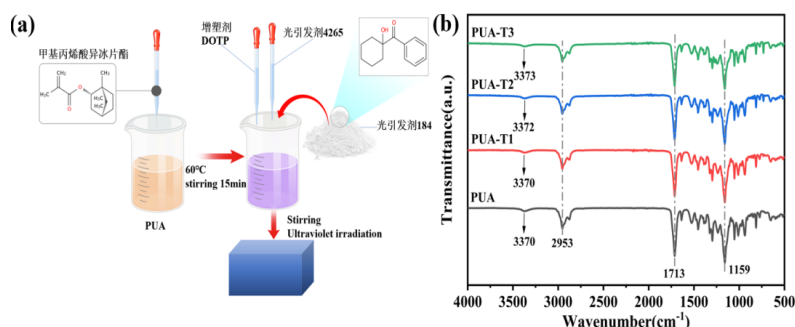


图 1 (a) 制备流程图 (b) 四组样品的 FTIR 图

#### 3.2 热重分析

通过热重分析评估样品的热稳定性, 结果如图 2 和表 1 所示, 其中 T5%、T10% 分别为失重 5% 和 10% 时所对应的温度。四组样品均出现了两个热失重阶段, 第一阶段主要是聚丙烯酸酯链热解, 第二阶段对应残余的聚氨酯分子链的分解<sup>[3-4]</sup>。PUA、PUA-T1、PUA-T2 和 PUA-T3 失重 5wt% 的温度分别为  $248.8^{\circ}\text{C}$ 、 $249.0^{\circ}\text{C}$ 、 $254.8^{\circ}\text{C}$  和  $252.5^{\circ}\text{C}$ 。其

中 PUA-T2 的初始分解温度最高, 热稳定性最优。 $500^{\circ}\text{C}$  时残炭率分别为 2.56wt%、3.63wt%、3.09wt% 和 7.90wt%。DTG 曲线显示 (图 2b), 第一、第二阶段中四组样品的最大分解速率所对应的温度接近, 并且硬段分解速率要高于软段的分解速率。由表 1 的玻璃化温度可以看出, 随着增塑剂 DOTP 含量的增加, 玻璃化温度呈下降趋势, 这体现了 DOTP 作为小分子增塑剂对聚合物链段运动的增强作用。

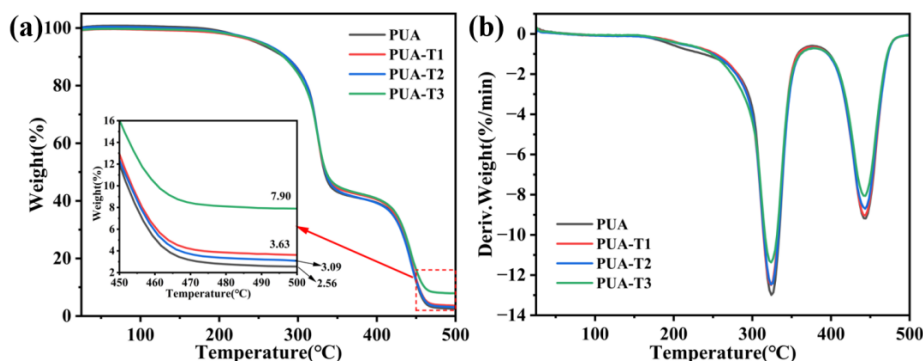


图 2 四组样品的 (a) TG 曲线和 (b) DTG 曲线

表 1 四组样品的热分析数据

样品	$T_{5\%}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{10\%}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$500^{\circ}\text{C}$ 剩余质量 (wt%)	玻璃化温度 $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PUA	248.8	280.3	2.56	172.6
PUA-T1	249.0	283.9	3.63	165.7
PUA-T2	254.8	284.2	3.09	149.4
PUA-T3	252.5	282.6	7.90	145.9

#### 3.3 力学性能分析

图 3 (a) 展示了四组样品的拉伸强度和断裂伸长率。随着 DOTP 含量的增加, 固化胶的拉伸强度呈下降趋势, 而断裂伸长率在显著上升。PUA、PUA-T1 和 PUA-T2 的拉

伸强度相差不大, 而 PUA-T3 较 PUA 降低了 8.81%。添加 6wt% 增塑剂 DOTP 的 PUA-T2 的断裂伸长率达 7.21%, 较 PUA 提升了 28.06%。这一结果表明, 适量 DOTP 的引入能有效提高 PUA 固化胶的柔韧性, 而不过度牺牲其强度。

3.4 黏度测试

工艺黏度是影响固化胶涂覆与环圈绕制质量的关键参数。使用黏度温控一体机对四组样品的黏度进行测试，测试温度为常温。四组样品的黏度测试结果如图 3（b）所示。可见，随着增塑剂 DOTP 含量的增加，胶液的黏度逐渐下降。这归因于 DOTP 小分子作为惰性稀释剂，有效隔离并润滑了 PUA 高分子链，降低了链间的相互作用力，从而改善了胶液的流动性与加工性<sup>[5]</sup>。

3.5 光纤环圈温度循环测试

固化胶在光纤环圈的应用中，需综合考虑热稳定性、力学性能、玻璃化温度、黏度等因素，其中增塑剂 DOTP

添加量为 6wt% 的 PUA-T2 胶性能最优。分别使用 PUA 胶和 PUA-T2 胶绕制成光纤环。对比两组光纤环在温度循环（-45℃~70℃）过程中的零偏变化趋势，观察光纤环在高低温下的输出表现，重点关注其零偏稳定性和极差，结果如表 2 所示。

实验结果表明，PUA-T2 胶所制光纤环的常温、低温及高温零偏值均低于 PUA 胶光纤环。更重要的是，其经过补偿后的零偏极差和零偏稳定性均优于 PUA 胶所制光纤环。输出性能的提升可能归因于 PUA-T2 胶具有更高的柔韧性和热稳定性，使其能更好地缓冲光纤在温度变化时产生的微应力，从而输出更稳定的信号。

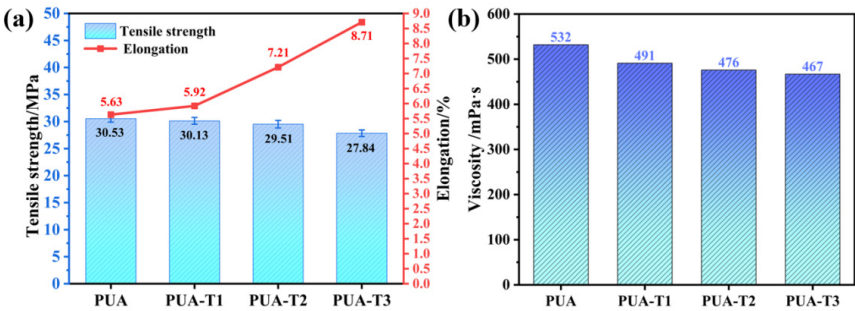


图 3 四组样品的（a）拉伸强度和断裂伸长率和（b）黏度测试结果

表 2 两组光纤环的温度循环测试结果

编号	常温零偏（° /h）	低温零偏（° /h）	高温零偏（° /h）	补后极差（° /h）	补后零偏（° /h）
PUA-T2 环	0.0459	0.0342	0.0237	0.0491	0.0194
PUA 环	0.0518	0.0364	0.0325	0.0598	0.0262

4 结论

本研究通过引入增塑剂 DOTP 对光纤环圈固化胶进行了改性，系统研究了 DOTP 含量对固化胶性能及光纤环圈可靠性的影响。结果表明，DOTP 通过屏蔽 PUA 分子链间的相互作用力，有效降低了固化胶的玻璃化温度和体系黏度，从而改善工艺操作性。当 DOTP 添加量为 6 wt% 时（PUA-T2），固化胶的热稳定性最佳。在力学性能方面，DOTP 的引入显著增强了材料的柔韧性，随着其含量增加，固化胶的断裂伸长率明显提升，其中 PUA-T2 的断裂伸长率较未改性 PUA 提升了 28.06%。光纤环圈温度循环实验表明，采用 PUA-T2 胶封装的光纤环其零偏稳定性和极差均优于未改性胶液，充分验证了该改性方案可有效提升光纤陀螺在复杂工况下的环境适应性。

参考文献

[1] 王玉杰, 刘浩, 孔明明, 等. 绿色环保型聚氨酯胶粘剂的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(06): 23-25+55.

[2] 王金龙. 聚氨酯/DOTP复合改性乳化沥青及其微表处混合料性能研究[D]. 山东:山东交通学院, 2025.

[3] 肖思浩, 黄成尚, 梅唯, 等. 超支化聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂的制备与性能[J]. 中国胶粘剂, 2024, 33(06): 55-60.

[4] 黄成尚, 肖思浩, 梅唯, 等. 紫外光/湿气双重固化改性聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(12): 1-6+18.

[5] Altun A, Fellah M F. A mini-review on different synthesis reactions of dioctyl terephthalate (DOTP) and properties of DOTP plasticized PVC[J]. Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 2022, 28(7): 1001-1013.



# Practice of overflow dyeing process for cotton/PLA knitted fabrics

Peng Guo<sup>1</sup> Yixue Xu<sup>2</sup> Li Guo<sup>2\*</sup>

1. Binzhou Yaguang Home Textile Co., Ltd., Binzhou, Shandong, 256604, China

2. Binzhou Vocational College of Science and Technology, Binzhou, Shandong, 256606, China

## Abstract

This paper established the scouring and bleaching process for cotton/PLA fiber blended knitted fabrics and the overflow dyeing conditions for cotton using Huntsman High Lightfastness SE series dyes. The dyeing temperature was set at 75–80°C with a holding time of 40 minutes. For light colours, the dosage of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ranged from 5–10 g/L, while for medium colours, it ranged from 11–30 g/L. The fixing agent dosage was 5–9 g/L for light colours and 10–15 g/L for medium colours. SE-Yellow, SE-Red, and SE-Blue were identified as the three primary colors for the cotton dyeing system. The overflow dyeing conditions for PLA using Annocron ERD disperse dyes were determined: a dyeing temperature of 110°C with a holding time of 50 minutes. The dosage of disperse leveling agent T-150 was 5–10 g/L for light colours and 11–12 g/L for medium colours. ERD-Yellow, ERD-Red, and ERD-Blue were identified as the three primary colors for the PLA disperse dyeing system.

## Keywords

Scouring and bleaching; PLA fiber; Knitted fabric; Overflow dyeing

# 棉 /PLA 针织物溢流染色工艺实践

郭鹏<sup>1</sup> 徐宜雪<sup>2</sup> 郭利<sup>2\*</sup>

1. 滨州亚光家纺有限公司, 中国·山东 滨州 256604

2. 滨州科技职业学院, 中国·山东 滨州 256606

## 摘 要

本文确定了棉及PLA纤维混纺针织物的练漂工艺和亨斯迈高日晒SE系列染料染棉溢流染色条件, 染色温度为75-80°C, 保温时间为40min, 染浅色时 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的用量为5—10g/L, 染中色时为11—30g/L, 染浅色时固色剂的用量为5—9g/L, 染中色时为10—15g/L, 确定了SE-黄、SE-红、SE-蓝做三元色; 确定了安诺克隆ERD分散染料染PLA溢流染色条件, 染色温度为110°C, 保温时间为50min, 染浅色时分散匀染剂T-150的用量为5—10g/L, 染中色时为11—12g/L, 确定了分散ERD-黄、ERD-红、ERD-蓝做三元色。

## 关键词

练漂; PLA纤维; 针织物; 溢流

## 1 引言

PLA 纤维是一种从玉米中提取的聚乳酸成分而制成的纤维新材料, 它含有大量矿物质、碳水化合物、氨基酸、脂肪和纤维素等物质, 具有良好的悬垂性、耐磨性、强力较高、柔软、透气性好、吸湿性和亲肤性等特点, PLA(聚乳酸纤维)具有良好抑菌性、抗紫外线等等的服用功能, 是一种服用性

能极佳的天然纤维。用它与棉生产的针织物深受客户欢迎, 现就其溢流染色进行研究。

## 2 试验部分

材料: 棉 65/PLA35 针织坯布

药品: 精练剂 螯合分散剂 DF—101 双氧水 活性 SE-黄 SE-红 SE-蓝 分散 ERD-黄 ERD-红 ERD-蓝  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  固色剂 分散剂 T-150

仪器: WSD 白度仪 色牢度仪 YG—502 型强力仪

设备: 溢流染色机

工艺流程: 练漂—溢流染色—后处理

前处理:

练漂工艺:

螯合分散剂 DF—101 1g/L

【作者简介】郭鹏(1986—), 男, 中国山东滨州人, 本科, 高级技师, 从事染整工程研发、生产研究。

【通讯作者】郭利(1962—), 男, 中国山东邹平人, 本科, 教授, 从事功能性纤维材料、染整技术的教学及科研工作。

双氧水 3-5g/L  
精练剂 5g/L  
染色：  
棉染色处方：  
活性 SE- 黄 1.3%  
SE- 红 1.1%  
SE- 蓝 0.3%  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 14g/L  
固色剂 9g/L  
PLA 染色处方：  
分散 ERD- 黄 1.7%  
ERD- 红 1.0%  
ERD- 蓝 0.8%  
分散剂 T-15011g/L

测试：  
色牢度：按照 GB/T3920—2008 标准，在牢度仪上测定  
白度：在 WSD 白度仪上测定  
固色率：采用酸溶解法测定固色率<sup>(1)</sup>

酸溶解法的基本原理：将染色织物用硫酸溶解后用光电分光光度计测定其染料含量，并将原染液中的染料量对比，求出固色率。

$$\text{固色率} \% = \frac{\text{固着在 1g 织物上的染料量}}{\text{染 1g 织物加入的染料量}} \times 100$$

固着在 1g 织物上的染料量 /mg = CV/G  
C——试样浓度，g/L；  
V——试样体积，mL；  
G——试样质量，g；

3 结果与讨论

3.1 练漂效果

练漂效果见表 1。

表 1 练漂效果

强力 (N)	白度 %	毛效	手感
475	82.1	10	柔软

由表 1 可知，棉 /PLA 纤维混纺针织物采用双氧水漂白，织物白度好、手感柔软，工艺处方为：

螯合分散剂 DF—101：2 g/L  
双氧水：4 g/L  
精练剂：6 g/L  
温度：95℃  
时间：40min

3.2 亨斯迈高日晒 SE 活性染料染棉 /PLA 纤维混纺针织物条件确定

温度对棉染色的影响见表 2。

表 2：温度对固色效果影响

温度 (℃)	固色率 (%)
60	56.2
70	72.7
80	77.1
85	76.8

从表 2 可知用亨斯迈 SE 染料染棉 /PLA 纤维混纺针织物在低于 75℃染色，棉的得色量不好，为了达到较好的染色效果和不影响质量，最终确定溢流染色温度为 75-80℃。保温时间见表 3。

表 3：保温时间对固色效果影响

时间 (min)	固色率 (%)	布面颜色均匀性
30	66.5	较好
35	73.8	好
40	74.5	好
50	74.0	好

从表 3 可知，在 75℃用亨斯迈 SE 染料染棉 /PLA 纤维混纺针织物用 40min 即达到得色量高又染色均匀的目的。如果延长染色时间，尽管得色可以，但能耗大、效率低、染料水解，所以染色时间不宜太长，同样染色时间不宜太短，太短一是染色不均匀，二是染料上染率低，造成染料浪费，废水浓度大，成本大大的提高，为了保证染色质量，染色保温时间定为 40min。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的用量见表 4。

表 4：Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的用量对得色量影响

	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	固色率 (%)
浅色	4	69.5
	5	77.5
	8	77.9
	10	78.1
	12	77.8
中色	10	75.7
	20	76.6
	30	77.4
	50	76.1

由上表 4 可知，染浅色时 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 用量为 5—10g/L 时即达到染色要求，染中色时 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 用量为 11—30g/L 时即达到染色要求。固色剂的用量见表 5。

表 5：固色剂的用量对得色量影响

	固色剂 (g/L)	固色率 (%)
浅色	3	76.1
	5	76.9
	8	77.3
	10	77.3
中色	10	75.3
	12	76.6
	15	76.5

染浅色时固色剂的用量为 5—9g/L，染中色时固色剂用量为 10—15g/L，固色剂的用量过大造成浪费，固色剂的用量过小不起作用。注应根据染料的用量来确定固色剂的用量，

浴比的确定见表 6。

表 6：浴比对染色影响

浴比	染色均匀	堵布现象
1： 6	不	严重
1： 7	较好	几乎没有
1： 8	好	无
1： 10	好	无
1： 12	好	无

经大车试验证明，棉 /PLA 纤维混纺针织物的染色浴比 1： 8-10 达到要求，浴比过小，尽管用水少，染化料少，耗能少，加工时间短，但染色容易不均匀，有堵布现象，从而造成生产不正常，轻者需要回修，严重的产品质量不合格，造成大的损失。浴比过大，染色均匀，无堵布现象，用水量大，对染同一深度的颜色来说，染料用量大，各种助剂用量大，蒸汽耗量大，升降温时间长，生产效率低，成本高。所以染色浴比不宜过小过大，棉及 PLA 纤维混纺溢流染色的浴比确定为 1： 10。

3.3 安诺克隆 ERD 分散染料染棉 /PLA 纤维混纺针织物条件确定

温度对染色的影响见表 7。

表 7：温度对固色效果影响

温度（℃）	固色率（%）
90	58.0
100	69.7
105	76.1
110	76.8
120	76.5

从表 7 可知用安诺克隆 ERD 染料染棉 /PLA 纤维混纺针织物中的 PLA 在低于 105℃染色，PLA 的得色量不好，为了达到较好的染色效果和不影响质量，最终确定溢流染色温度为 105-110℃。

保温时间见表 8。

表 8：保温时间对固色效果影响

时间（min）	固色率（%）	布面颜色均匀性
30	61.5	较好
35	73.9	好
40	76.3	好
50	76.4	好

从表 8 可知，在 105℃用安诺克隆 ERD 染料染棉 /PLA 纤维混纺针织物用 35-40min 即达到得色量高又染色均匀的

目的。如果延长染色时间，尽管染色均匀，但造成能耗大，所以染色时间不宜太长，同样染色时间不宜太短，太短一是染色不均匀，二是染料上染率低，加大染料浓度，造成染料浪费，成本大大的提高，为了保证染色质量，染色保温时间定为 40min。

分散匀染剂的用量见表 9。

表 9：分散匀染剂的用量对得色均匀影响

	分散匀染剂（g/L）	颜色均匀性
浅 色	4	不均匀
	6	好
	10	好
	12	好
	15	好
中 色	12	较好
	20	好
	30	好
	50	好

由上表 9 可知，染浅色时分散匀染剂用量为 6—11g/L 时即达到染色均匀要求，染中色时分散匀染剂用量为 12—35g/L 时即达到染色均匀要求。

染色升温过程：染液升温速率 1.5-2℃ /min，从室温升到 80℃时，保温 40 min，让活性染料染棉纤维，然后从 80℃继续升温，升温速率为 1℃ /min，升到 105 或 110℃时，分散染料染 PLA 纤维，保温 40 min。这时从 105 或 110℃以 2℃ /min 降温，降温到 60℃时，进行水洗处理。

3.4 大车试验

3.4.1 染色处方

根据以上试验参数染棉 /PLA 纤维混纺针织物。

（1）工艺处方

棉染色处方：

SE- 黄	1.3%
SE- 红	1.1%
SE- 蓝	0.3%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14g/L
固色剂	9g/L

PLA 染色处方：

分散 ERD- 黄	1.7%
ERD- 红	1.0%
ERD- 蓝	0.8%
分散剂 T-150	11g/L

（2）升温过程同 2.3.4

（3）染色效果见表 10

表 10：溢流染色效果

摩擦牢度（级）		手感	颜色均匀	一等品率（%）
干	湿			
4—5	3—4	柔软	好	95.8



经大车试验证明用溢流染色机染棉/PLA 纤维混纺针织物染色效果好,尤其是手感柔软、弹性好。

### 3.4.2 生产过程中常见问题及解决措施

生产中常见问题,练漂的白度不稳定,有泛黄现象、褶皱、两相不均匀、色花、色点、牢度差。造成漂白的白度不稳定的原因,主要是 PH 值不稳定,温度不稳和时间没有保证。解决的办法严格控制漂白 PH 值稳定在 10-11,温度控制在 93-95℃,否则练漂效果不理想。造成褶皱的原因,主要是溢流染色堵布造成的,所以染色浴比要合适,浴比过小会堵布,一般浴比不低于 1:10。造成两相不均的原因,1)与染料的选择有关,应选择上染曲线和提升力曲线几乎一致的染料,选择了亨斯迈 SE 黄、亨斯迈 SE 红、亨斯迈 SE 蓝做三元色;选择了安诺克隆分散 ERD-黄、ERD-红、ERD-蓝做三元色染 PLA。2)与升温速率有关,升温速率过快,易导致同一种染料在不同纤维上上染速率不同,所以升温速率不宜过快,一般控制在 1.5℃/min;3)与初加染料快慢有关,初加染料快,易出现纤维上染量不同,所以初加染料要慢。造成色花的原因,加染料液过快、车速慢、浴比小、染色升温速率不均匀、染料化不好都易造成色花。解决措施,初加染料要慢,同时提高车速,加强织物在溢流机的循环;浴比不能太小,否则易堵布,堵布也会导致染花织物,因此

浴比要适当,一般为 1:8—10,造成色点的原因主要是染料化料化不好,解决办法,应搅拌化料,化好后应过滤。造成染色牢度差的原因,水洗不当,皂煮温度低,皂煮剂用量少,皂煮不充分,解决办法,一定先水洗两遍,皂煮温度不低于 95℃,时间不少于 10min,皂煮剂的用量要足,最后水洗要充分。

## 4 结语

确定了亨斯迈活性 SE 染料和安诺克隆分散 ERD 分散染料在溢流机内进行一浴法染棉/PLA 混纺针织物染色工艺,采用一浴法染棉/PLA 纤维混纺针织物减少工序,节约能源,显著的降低成本,明显的提高了经济效益。产品的颜色艳、色牢度好、手感柔软、丰满、悬垂性等特点,PLA(聚乳酸纤维)赋予产品良好的抑菌性、抗紫外线等功能。

## 参考文献

- [1] 孟祥玲,袁昂,张佳琦,等.针织物分散染料短流程少水染色技术[J].染整技术, 2023, 45(5):15-18.
- [2] 王晓雨,王文侠,曹天天,等.天然染料茶黄素对棉布的染色工艺研究[J].纺织报告, 2024, 43(6):15-17.
- [3] 王先胜,王建伟,周光勇,等.涤棉织物分散/活性染料一浴染色工艺[J].印染助剂, 2023, 40(1):41-44.

# Study on the micro-mechanism of hydration of copper tailings powder with CNTs as a geopolymer

Ruifeng Cheng Bingzhi Xiang

Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang, Jiangxi, 330098, China

## Abstract

In the field of contemporary building materials, the development concepts of greening and high-performance are becoming increasingly prominent. Replacing cement with solid waste is one of the effective approaches to transform waste into treasure and achieve green resource utilization. This project investigates the use of solid waste—copper tailings powder—to replace 45% of cement in the preparation of composite cementitious materials. To meet the expected performance standards, chemical activation of desulfurization gypsum (DG) and dispersion of hydroxyl-modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with gum arabic (AG) were employed to formulate an environmentally friendly copper tailings-based cement composite material (CTC). The mechanical properties and SEM morphology of the CTC gel system were tested, and XRD analysis of its crystalline phases was conducted to explore the reinforcement mechanism of MWCNTs in the copper tailings-cement gel system. This research contributes to the resource utilization of copper tailings solid waste, provides theoretical basis and technical support for developing high-performance geopolymer, and facilitates the advancement of the building materials industry toward green and sustainable development.

## Keywords

copper tailings; MWCNTs; graphene oxide; solid waste

# CNTs 增强铜尾矿粉地质聚合物的水化微观机理研究

成瑞凤 相秉志

江西科技学院, 中国 · 江西 南昌 330098

## 摘 要

当代建筑材料领域, 绿色化、高性能化的发展理念愈发显著。用固废替代水泥, 是变废为宝, 绿色资源化应用的有效途径之一。本项目研究利用固体废弃物—铜尾矿粉代替45%的水泥制备复合胶凝材料。为了达到预期的性能标准, 采用脱硫石膏 (DG) 化学激发、以阿拉伯胶分散剂 (AG) 分散羟基改性的多壁碳纳米管(MWCNTs), 配制增强材料来制备环境友好型铜尾矿基水泥复合材料(CTC)。并对CTC胶凝体系进行力学性能和 SEM 形貌测试, 以及对CTC胶凝体系的晶相进行XRD测试, 探究MWCNTs在铜尾矿粉-水泥胶凝体系中的增强机理。这有助于实现铜尾矿固废的资源化利用, 为开发高性能地质聚合物提供理论依据和技术支持, 有利于推动建筑材料行业朝着绿色、可持续的方向发展。

## 关键词

铜尾矿; MWCNTs; 氧化石墨烯; 固体废物

## 1 引言

江西省拥有丰富的铜资源和最大的铜矿, 产生并堆积了大量铜尾矿固体废弃物。铜尾矿, 也和其工业废弃如废玻璃、矿冶固体废弃物等一样, 可作为建筑材料回收利用, 用于建筑行业制备铜尾矿基水泥复合材料 (CTC)<sup>[1]</sup>。但是 CT 粉末的火山灰活性较低, 导致颗粒与水化产物之间的粘聚力

较小, 影响了水分子的吸附, 对减少水凝结的作用较小<sup>[1]</sup>, 不可避免地会产生微裂缝。微裂纹的扩展甚至断裂的发展将破坏混凝土结构的完整性, 并降低耐久性。为了在纳米尺度上解决这一关键问题, 许多工程开始研发使用碳纳米增韧材料。纳米增强材料, 如碳纳米管 (CNTs)<sup>[2]</sup> 和氧化石墨烯 (GO)<sup>[3]</sup>, 可将增强行为; 从宏观水平转移到纳米尺度。MWCNTs 增强试件的刚度、断裂能和延性都显著提高<sup>[4]</sup>。掺量为 0.1wt% 的功能化碳纳米管和 45% 的铜尾矿粉的试样具有较高的抗压、抗折强度和较低的吸水率。

## 2 材料和制备方法

### 2.1 材料

铜尾矿由于江西铜业股份有限公司提供, 它是一种细

【基金项目】江西省教育厅科技项目 (项目编号: GJJ2402506); 江西科技学院校级自然项目 (项目编号: 23ZRZD02、ZR2109)。

【作者简介】成瑞凤 (1980—), 女, 硕士, 讲师, 从事建筑材料研究。

小,类似沙子和淤泥的混合物,主要成份为二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )等。 $\text{AG}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3)$ , AR, 分子量  $2.5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$  购自中国医药化学试剂有限公司(上海,中国)。

P.O42.5 普通硅酸盐水泥由江西海螺水泥有限公司生产,通过对铜尾矿和水泥化学成分的测试,铜尾矿的化学成分(质量分数)和水泥的化学成分(质量分数)见表 1,参照《水泥化学分析方法(GB/T176-2008)》,水泥的化学成分主要为  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  [5]。

MWCNTs 购自试论纳米技术港口公司(NTP, 深圳, 中国)。物理性质参考表 2-1 和表 2-1。

表 2-1 MWCNTs 物理性质

产品名称	外径 /nm	长度 / $\mu\text{m}$	纯度 (%)	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
L-MWCNT	20-40	5-15	99	90-120

2.2 试样制备

2.2.1 分散液制备

第一步,使用磁力搅拌器将 AG 完全溶解。第二步,将 MWCNTs 分散在 AG 溶液中并充分搅拌 [6]。第三步,在功率为 900W 的超声波作用下,持续时间至少为 30min。配

制 6 种不同浓度的 GA 表面活性剂溶液, MWCNTs 浓度为  $0.16 \text{ g/L}$ 。制备图参考图 2.1 的第 1 阶段。

测试清液时,将样品在频率为 120 kHz, 功率为 900 W 的超声波清洗器中超声分散,同时保持温度恒定为  $20^\circ\text{C}$ 。超声分散 30 分钟后,所有样品使用 H / T16MM 高速离心机在 2000rpm 和室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 下旋转 30 分钟以分离 MWCNT 附着物。离心后,从沉淀中分离出上清液,上清液用于进一步分析。

2.2.2 MWCNTs 增强铜尾矿基胶凝材料试样制备

依据水灰比(w/c)为 0.4 制备净浆试样,根据水化比配置的 MWCNTs 悬浮液 [7],一次性倒入搅拌锅中,加入铜尾矿和水泥干混粉进行搅拌。C0 试样为纯水泥。其它复合水泥试样 CTC0, CTC1, CTC2, CTC3, CTC4 配比:水泥占比 55 wt.%, 铜尾矿粉占比为 45 wt.%; MWCNTs (wt.%) 的掺量分别为 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08。

120 秒进行慢速搅拌, 60 秒进行快速搅拌后浇注成型。24 小时后脱模, 将试样储存在专用养护箱中, 在  $20^\circ\text{C}$  和 95% 湿度下, 养护到相应的龄期。试样的制备过程如图 2.1 第 2 和第 3 阶段。

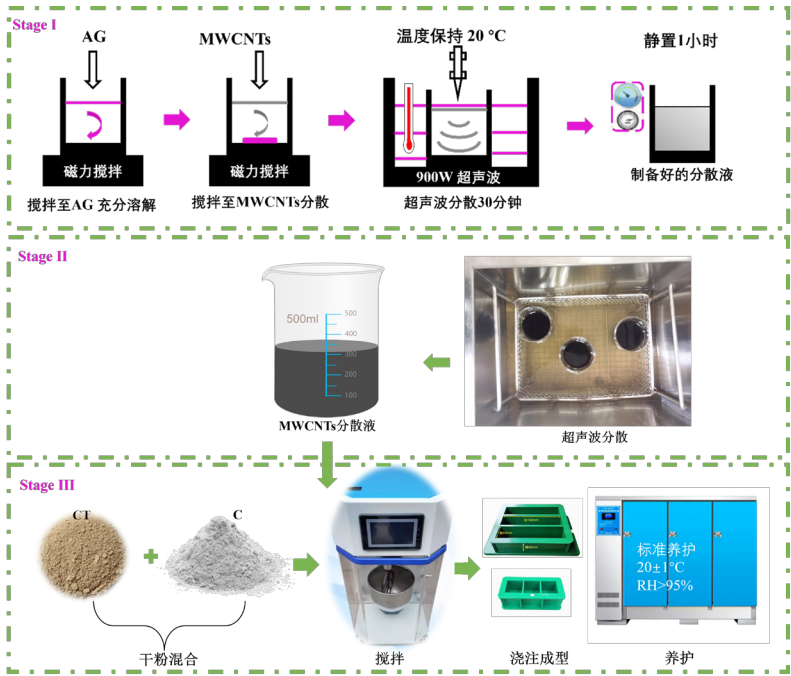


图 2.1 MWCNTs 分散液和 CTC 试样制备流程

3 结果与讨论

3.1 力学性能测试

通过 6 组试验验证了 MWCNTs 理想掺杂改性比例对铜尾矿水泥浆体力学性能的有利影响。引入 AG 来制备 MWCNTs 的分散液, 形成 MWCNTs 和 AG 的混合分散体。对 6 个试件进行了抗压强度测试。空白 C0 组和其他 5 组 CTC 复合浆体的力学强度如图 3.1(a)- (b) 所示。与样品 C0 相比, 添加 30% 的铜尾矿使 CTC1 的力学性能下降。

材料在 3d、7d 和 28d 的抗压强度分别降低 19.2%、49.3% 和 40.8%。同样, 抗折强度分别下降了 38.1%、36.7% 和 36.1%。与对比组 CTC0 相比, 掺入 MWCNTs 米粒子改性增韧材料的各组试样, 其力学性能均显著提升。具体而言, 单一纳米改性的 CTC1 和 CTC2 组在 3 天龄期的抗压强度较 CTC0 分别提高了 25.3% 和 5.1%; 7 天龄期抗压强度分别提高 30.3% 和 33.3%; 至 28 天龄期时增幅分别为 24.4% 和 23.2%。而复合改性的 CTC3 组增强效果更为显著, 其 3 天、



7天和28天抗压强度分别较CTC0提高了63.9%、56.0%和42.5%。CTC3组的抗折强度同样表现出优异的增强效果,3天、7天和28天龄期分别较CTC0提高了18.8%、74.2%和91.4%。值得注意的是,CTC3组在3天龄期时力学性能已

与空白试样C0相当;至7天及28天龄期时,其抗压与抗折强度均开始优于C0组。尤其28天龄期时,CTC3组的抗压强度较C0提高了12.3%,抗折强度提高了56.0%,显示出显著的增强与增韧效应。

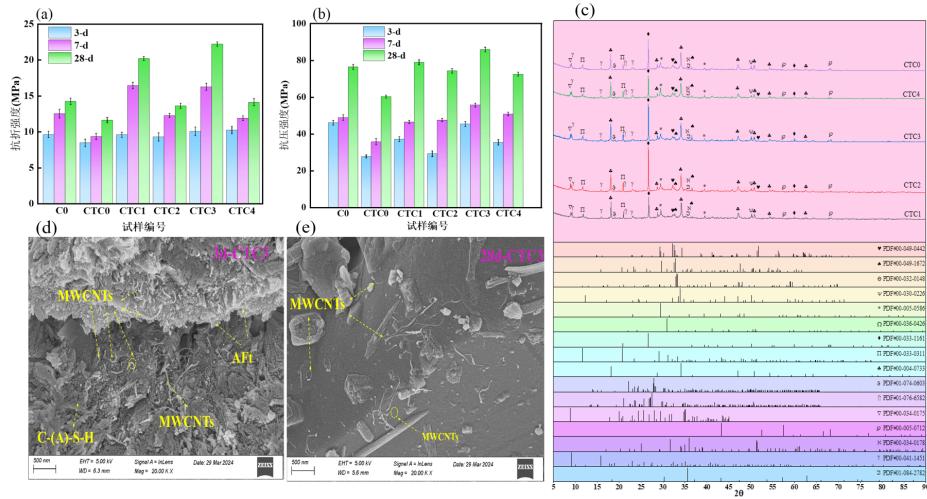


图 3.1 试件力学强度 (a)(b),28d-XRD 晶相图 (c),28-SEM 形貌测试图 (d)(e)

### 3.2 XRD 测试

CTC 所有试样主要晶相有方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )、石英 ( $\text{SiO}_2$ )、波特兰石 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、钙矾石 ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), 如图 3.1(c) 所示的养护龄期 28d 时试样的 XRD 图谱。所有试样的晶相类型没有显著差异。定量 X-射线衍射分析显示, 样品的主晶相组分有 4 个强度较高的峰:  $18.02^\circ$  ( $2\theta$ )、 $31.02^\circ$  ( $2\theta$ )、 $26.62^\circ$  ( $2\theta$ ) 和  $19.40^\circ$  ( $2\theta$ ), 分别代表波特兰石、白云石、石英和方解石。MWCNTs 改性试样 CTC3 在形成波特兰石 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 晶相方面略优于所有其它样品。

### 3.3 SEM 测试

当与 AG 分散混合时, MWCNTs 的分散性得到了改善, 从而产生了更明显的增强效应。此外, 值得注意的是, AG 和 MWCNTs 管倾向于相交并创建整合在水泥基质中的独特的三维构型。如图 3.1(d)-(e), MWCNTs 和水化物互锁现象可能显著改善 CTC3 水泥浆体样品 3 天和 28 天的微观结构, 28d 试样 SEM 形貌已经显示完全水化, 碳纳米管已经和水化物质胶结在一起, 提高水泥浆体的力学性能。水泥中的水化产物如 C-S-H 和 CH 通过 MWCNTs 相互连接, 形成水化基质框架。高长径比的多壁碳纳米管可以有效地阻止微裂纹的扩展, 起到桥梁的作用, 从而抑制裂纹面的分离<sup>[7]</sup>。这也与 CTC3 试样优异的力学性能相一致。

XRD 测试: 对养护 3d、7d、28d 的胶凝体系粉末样品进行 XRD 测试。不同的养护龄期对应着胶凝体系不同的水化阶段, 通过对不同龄期样品的测试, 可以全面了解水化过程中物相组成的变化规律。通过对 XRD 图谱的分析, 确定不同龄期下胶凝体系中各种水化产物的种类, 如 C-S-H 凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、AFt (钙矾石) 等, 并根据衍射峰的强度变化, 半定量地分析各物相的相对含量。同时, 观察水化产物结晶

程度的变化, 结晶程度的高低直接影响着胶凝体系的强度和耐久性等性能, 为衡量 MWCNTs 对胶凝体系水化反应和性能的影响提供分析依据。

## 4 结论

本研究考查了 MWCNTs 作为 CTC 基质的增韧改性添加剂时在增强胶凝基质方面的提升。对试样进行的力学性能, XRD 水化晶相, SEM 形貌测试, 结果表明, 纳米材料分散液的加入提高了试样的力学性能, 优化配比的 MWCNTs 纳米材料 CTC 增强试件的性能优于标准试件。这种制备新型纳米 CTC 复合胶凝材料的工艺, 扩大了固体废物资源化利用的渠道。

### 参考文献

- [1] 丁锐,王宏恩,张士停,等.钢渣火山灰活性激发研究进展[J].北方建筑,2024,9(04):101-105.
- [2] 赵志方,郑珍珍,刘艳明,等.碳纳米管对面板混凝土早龄期水化动力学性能的影响[J].浙江工业大学学报,2025,53(05):554-558+564.
- [3] 李新,孟祥瑞.氧化石墨烯基固废再生混凝土的制备及性能研究[J].功能材料,2025,56(06):6091-6099+6118
- [4] 赵静威.石墨烯与碳纳米管增强水泥砂浆的力学与电学性能研究[D].沈阳工业大学,2024.DOI:10.27322/d.cnki.gsgyu.2024.000645.
- [5] 陈绍伟,刘明涛,卢采梦.聚羧酸减水剂与水泥的适应性及其试验方法[J].新型建筑材料,2024,51(03):66-69.
- [6] 马强,杨鹏飞,陈伟.多壁碳纳米管分散性及其对砂浆力学性能影响研究[J].广州建筑,2024,52(09):94-97.
- [7] 邹辉鑫,陈国华,欧阳政,等.多壁碳纳米管对水泥基建筑材料力学性能和微观结构的影响研究[J].化学与粘合,2024,46(06):543-546+565.

# Dynamic Recrystallization Behavior and Texture Control in High-Temperature Extrusion of 7075 Aluminum Alloy

Wei Teng

Jiangsu Solid Aluminum Technology Co., Ltd., Zhangjiagang, Jiangsu, 215600, China

## Abstract

7075 aluminum alloy, renowned for its high specific strength, excellent fatigue resistance, and superior processability, is extensively utilized in aerospace, transportation, and advanced equipment manufacturing. High-temperature extrusion molding serves as a critical process for producing high-performance complex components, where dynamic recrystallization (DRX) behavior and texture evolution play decisive roles in achieving uniform microstructure and enhanced mechanical properties. This paper systematically reviews the DRX mechanisms of 7075 aluminum alloy under high-temperature deformation, investigates the influence of temperature, strain rate, alloy composition, and pre-treatment processes on recrystallization behavior and texture formation, and analyzes the microscopic mechanisms of grain refinement, dislocation evolution, and substructure development. The research demonstrates that optimizing process parameters and thermodynamic conditions can effectively regulate texture types, improve material strength and ductility, and provide theoretical foundations and process guidance for precision manufacturing of advanced aluminum alloy components.

## Keywords

7075 aluminum alloy; high temperature extrusion; dynamic recrystallization

# 7075 铝合金高温挤压过程动态再结晶行为与织构控制

滕威

江苏固铝科技有限公司, 中国 · 江苏 张家港 215600

## 摘 要

7075 铝合金以其高比强度、优良的耐疲劳性能和良好的加工性, 被广泛应用于航空航天、交通运输及高端装备制造领域。高温挤压成形是实现其复杂构件高性能制造的重要工艺, 其中动态再结晶 (DRX) 行为及织构演化对组织均匀化和力学性能具有决定性作用。本文系统综述了 7075 铝合金在高温变形下的 DRX 机制, 探讨温度、应变速率、合金成分及预处理工艺等因素对再结晶行为和织构形成的影响, 分析晶粒细化、位错演变与亚结构演化的微观规律。研究表明, 通过工艺参数与热力学条件的优化, 可有效调控织构类型, 提升材料强度与塑性, 为高端铝合金构件的精密制造提供理论依据与工艺指导。

## 关键词

7075 铝合金; 高温挤压; 动态再结晶

## 1 引言

7075 铝合金作为典型的 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金, 兼具高比强度与优良的热加工性能, 是航空结构件、轨道车辆及高端运动器材等关键装备的核心材料。高温挤压工艺在其复杂截面与大型构件成形中具有显著优势, 而成形过程中的动态再结晶 (DRX) 与织构演化对组织均匀性、强度与塑性协同优化具有决定性作用。近年来, 随着 EBSD、原位显微分析及多尺度模拟技术的发展, DRX 的演化规律及织构控制机制逐渐明晰, 为高性能铝合金构件的组织调控提供了新思路。动态再结晶在细化晶粒、改善力学性能的同时,

也对织构类型及各向异性产生深远影响<sup>[1]</sup>。本文以 7075 铝合金为研究对象, 系统分析高温挤压过程中的再结晶机制与织构调控路径, 探讨温度、应变速率及合金成分等关键因素对组织与性能的影响, 旨在为实现高强铝合金的精密成形与性能优化提供理论支撑与技术参考。

## 2 高温挤压过程中 7075 铝合金的动态再结晶行为

### 2.1 高温挤压过程的物理本质与变形特征

7075 铝合金的高温挤压过程涉及复杂的热-力耦合作用, 在外部应力和高温环境下, 材料内部晶格产生剧烈滑移, 诱发大量位错的生成与运动。高温条件促进了材料的回复与再结晶, 为晶粒结构的动态演化提供了能量基础。挤压过程中, 由于温度和应变速率的梯度分布, 材料内部形成不同的

【作者简介】滕威 (1985-), 男, 中国江苏常熟人, 本科, 助理工程师, 从事材料学研究。

再结晶区,表现出明显的区域性动态再结晶现象。动态再结晶的出现极大影响了材料的组织演化,推动原始粗大晶粒细化为等轴状再结晶晶粒,提高了材料的韧性与塑性。高温下的动态再结晶过程兼具热激活与应变诱导特征。材料在经历较大塑性变形后,内部储存的弹性能和位错密度达到临界值时,动态再结晶核的形成得以激活,进而在新生成的晶粒边界处推动亚晶的长大与旋转。挤压温度越高,动态再结晶越易发生,生成的再结晶晶粒尺寸趋于均匀,织构类型与强度随变形参数变化而调整。动态再结晶作为调控高温挤压组织演化的核心机制,对后续的组织控制和力学性能优化具有基础性意义。

## 2.2 动态再结晶的微观机制及其演化规律

动态再结晶过程涉及多种微观机制,包括位错的聚集与消除、亚晶的形成与长大、孪生的诱发以及高角度晶界的迁移。7075 铝合金在挤压过程中,由于合金元素的固溶强化和第二相颗粒的钉扎作用,位错运动呈现复杂的动态演变。初期塑性变形阶段,位错密度快速上升,亚晶界在高应变区域形成,并不断吸纳周围位错。随着变形程度加深和热激活效应增强,亚晶通过吸收、旋转与合并等方式,最终演化为高角度再结晶晶界,实现新晶粒的生成和长大。晶粒细化的动态再结晶不仅提升了合金的综合力学性能,还有效改善了材料的加工塑性和后续热处理性能。不同工艺参数下,动态再结晶行为的演化规律有所差异。例如高应变速率下,动态再结晶过程加快,晶粒尺寸趋于细小;而高温环境则有助于再结晶晶粒的均匀生长<sup>[2]</sup>。合金元素、第二相分布和初始组织状态等内在因素也对动态再结晶的核化与生长行为产生显著影响。动态再结晶的微观机制研究不仅有助于揭示组织演化的本质规律,还为工艺优化和组织调控提供理论依据。

## 2.3 动态再结晶对力学性能的影响

高温挤压过程中动态再结晶行为对 7075 铝合金的力学性能具有重要影响。首先,动态再结晶通过促进晶粒细化、消除组织缺陷、降低位错密度,显著提升了材料的塑性和韧性。细小均匀的再结晶晶粒有助于材料的强度—塑性协同提升,满足高端结构件对综合性能的苛刻要求。其次,动态再结晶改善了材料的各向异性,通过调控织构类型与取向,降低了挤压制品的组织偏析和力学性能波动<sup>[3]</sup>。动态再结晶还可显著提升材料的疲劳性能和断裂韧性,延长构件服役寿命。值得注意的是,动态再结晶的过度发展可能导致晶粒粗化,进而影响材料的强度。因此,在实际高温挤压工艺中,需通过优化温度、应变速率、合金元素等参数,实现对动态再结晶过程的精准控制,以获得理想的组织细化效果和优异的力学性能。这对工艺参数的制定和生产过程的质量管控提出了更高要求。

# 3 影响 7075 铝合金动态再结晶行为的关键因素

## 3.1 挤压温度与应变速率的耦合作用

挤压温度和应变速率是影响 7075 铝合金动态再结晶行为的核心工艺参数。高温条件促进了材料内的热激活过程,提高了再结晶核的形成概率和迁移速率,促使再结晶过程加速,生成晶粒细小且均匀。挤压温度过高则可能导致晶粒粗化、再结晶区域过大,影响最终组织的均匀性。相反,低温挤压会使再结晶受阻,出现畸变带和亚晶结构,导致组织不均,塑性下降。应变速率对动态再结晶行为有重要调节作用。高应变速率加快了位错积累和能量储存,推动再结晶的早期启动与加速发展,但可能因应变集中导致局部组织不均。低应变速率有助于再结晶晶粒的充分长大,实现晶粒均匀分布。实际生产中,应结合产品性能需求和设备条件,优化挤压温度与应变速率的组合,获得最佳动态再结晶效果。

## 3.2 合金成分与第二相的作用

7075 铝合金的主要强化元素包括 Zn、Mg、Cu 等,其含量及比例对动态再结晶行为具有显著影响。合金元素通过固溶强化、析出强化和第二相钉扎等机制,调控位错运动与再结晶晶界迁移。Zn 和 Mg 有助于提高合金的热加工塑性,促进再结晶过程;Cu 则增强合金的强度和耐蚀性,但可能对再结晶晶粒的均匀性产生影响。第二相颗粒的分布与尺寸对动态再结晶核的形成和晶界迁移具有钉扎作用。细小均匀的第二相有助于抑制晶粒长大,促进晶粒细化,实现更为理想的组织结构。相反,粗大不均的第二相易形成组织偏析,影响再结晶的均匀性和织构调控效果。因此,通过优化合金成分与热处理工艺,实现第二相的均匀分布,是提升 7075 铝合金高温挤压动态再结晶水平的关键路径。

## 3.3 初始组织状态与预处理工艺影响

7075 铝合金挤压前的初始组织状态、热处理工艺及预变形工序,对后续动态再结晶过程有显著影响。细小均匀的初始晶粒结构有利于动态再结晶的均匀启动与晶粒细化,而粗大异质的初始组织则易导致再结晶的不均匀核化和晶粒长大。预热处理、均匀化处理等工艺可消除组织偏析,提高材料的塑性和再结晶能力。预变形工艺如轧制、拉伸等,通过引入位错和亚晶,有助于动态再结晶的早期启动和多核化,提高再结晶晶粒的均匀性。合理设计挤压前的预处理流程,结合不同热处理和预变形参数,可为 7075 铝合金高温挤压动态再结晶提供有利的组织基础,实现对微观组织和织构的精准调控。

# 4 动态再结晶过程中的组织演化与控制

## 4.1 挤压工艺对织构类型与取向的调节

7075 铝合金高温挤压过程中的组织演化是动态再结晶行为的重要表现。不同的挤压温度、应变速率和工艺路线会



导致织构类型与强度的差异。高温挤压下,材料易形成 $\{111\} <112> \{001\} <110>$ 等面心立方织构分布,提升材料的等轴性和各向同性。低温高应变速率下,易形成纤维织构和强取向织构,导致材料力学性能的各向异性增强。织构调控的关键在于通过工艺参数的优化,实现织构类型与取向的合理匹配。例如,通过分级挤压、间歇变形等手段,可有效诱导再结晶织构的形成与强化,获得力学性能均衡的组织结构。基于织构调控的工艺设计,是提升7075铝合金挤压件各项性能的有效途径。

## 4.2 织构对力学性能及各向异性的影响

织构类型与分布对7075铝合金的力学性能有重要影响。特定织构如 $\{111\} <112>$ 可显著提升材料的延展性和抗断裂性能,降低屈服强度的各向异性。纤维织构则会导致材料在不同方向的强度与塑性差异增大,影响挤压构件的服役可靠性。织构还影响材料的抗疲劳性能、断裂韧性及耐蚀性等综合性能。通过动态再结晶过程中的织构调控,可实现材料性能的定向提升。不同应用场景对织构类型有差异化需求,如航空结构件需强调各向同性与韧性,而轨道交通部件则侧重高强度与耐蚀性。织构调控技术为满足多样化工程需求提供了工艺支撑和理论基础。

## 4.3 先进表征与数值模拟在织构控制中的应用

现代电子背散射衍射(EBSD)、X射线衍射(XRD)、三维重构等先进表征手段,为7075铝合金动态再结晶与织构演化的精细分析提供了强大工具。通过微观结构的定量分析,可揭示晶粒取向分布、亚结构演变及织构强化机制。数值模拟与多尺度建模技术则实现了动态再结晶和织构演化过程的预测与调控,为工艺优化与性能提升提供科学指导<sup>[4]</sup>。结合实验与模拟,可实现动态再结晶行为的可控调节,推动高温挤压工艺向智能化、精细化发展。在线监测与反馈调控等前沿技术的引入,有助于实时把控组织演化进程,提升生产过程的稳定性和成品的一致性。

# 5 工艺优化与动态再结晶调控策略

## 5.1 温度-应变速率窗口的优化选择

针对不同产品性能与成形要求,合理选取高温挤压过程中的温度-应变速率窗口,是实现动态再结晶与织构优化的基础。通过实验与数值模拟,确定最佳挤压温度区间与应变速率范围,实现再结晶过程的均匀启动与晶粒细化。典型的温度-应变速率窗口设计应兼顾材料的塑性、强度与生产效率,避免晶粒粗化和组织不均现象的发生。温度-应变速率优化还需结合合金成分、初始组织等变量,形成多参数协

同的工艺调控策略。通过持续的工艺试验与数据分析,建立高温挤压工艺参数数据库,为实际生产提供精准指导,实现高性能7075铝合金挤压制品的批量制造和质量保障。

## 5.2 热处理与第二相调控的协同机制

热处理工艺与第二相颗粒调控对动态再结晶过程和织构形成具有重要协同作用。通过均匀化热处理、固溶处理等方式,可优化第二相颗粒的分布,提升动态再结晶能力和组织均匀性。细小分散的第二相有助于动态再结晶晶粒的多核化与细化,抑制晶粒长大,优化织构分布。热处理参数的精准调控,为实现高性能7075铝合金挤压件的组织设计和性能提升奠定基础。

## 5.3 多尺度模拟与智能工艺调控的应用

多尺度模拟技术结合材料微观结构、力学行为与工艺参数,实现动态再结晶过程的机理揭示与工艺优化。通过晶体塑性有限元、相场模拟等先进方法,可预测不同工艺参数下的再结晶行为和织构演化,为工艺路线的制定与组织性能的提升提供理论依据。智能制造与在线监测系统的引入,实现了高温挤压工艺的实时监控与智能调控,提升了生产过程的自动化水平和产品的一致性。基于人工智能与大数据的工艺优化方法,为动态再结晶和织构调控提供了新路径。数据驱动的工艺创新和跨学科集成,有望推动7075铝合金高温挤压技术向智能制造和绿色低碳方向发展。

# 6 结语

7075铝合金高温挤压过程中的动态再结晶行为与织构控制是决定材料最终性能和应用质量的核心环节。通过系统研究动态再结晶机制、影响因素及其对织构和力学性能的作用规律,可为高端装备制造领域的材料设计与工艺优化提供理论基础和技术支撑。未来,随着多尺度模拟、在线监测、智能调控等新技术的应用,7075铝合金的高温挤压工艺将实现更高效、更智能的组织调控与性能提升。围绕动态再结晶行为与织构控制的深入研究,将进一步推动高强铝合金材料在航空航天、交通运输等战略性新兴产业的广泛应用,为我国先进制造业发展注入新动能。

## 参考文献

- [1] 徐沛.7075铝合金热变形行为研究[D].哈尔滨理工大学,2023.
- [2] 张现亮.TiB<sub>2</sub>颗粒增强7075铝基复合材料挤压型材组织与性能研究[D].山东大学,2023.
- [3] 熊盛开.铝合金挤压铸造扭转复合成形过程的多尺度研究[D].湖南科技大学,2023.
- [4] 刘明材.7075铝合金重复连续挤压组织与性能研究[D].湖南大学,2022.

# Exploration of the Application of Silver Nanowire-Based Flexible Transparent Conductive Films in Automotive Starry Roofs

Haibo Wang

Shenzhen Huake Tek Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong, 518000, China

## Abstract

with the development of the automotive industry, the vehicle panoramic sky screen and star top have become the key design elements to improve vehicle comfort and intelligence. In recent years, silver nanowires transparent conductive films have become a research hotspot in this field because of their excellent optical properties, flexibility and conductivity. In this paper, the application of transparent conductive film based on silver nanowires in vehicle borne star dome is discussed. By analyzing its preparation method, photoelectric properties and practical application, the advantages over traditional ITO film and metal grid film are revealed. The research shows that the silver nanowire film has outstanding performance in optical transparency, conductivity and flexibility, which can effectively meet the design requirements of modern automobile star roof, and provide technical support for the future development of intelligent roof system.

## Keywords

silver nanowires; Transparent conductive film; Car panoramic sky curtain; Star dome

# 基于纳米银线的柔性透明导电薄膜在车载星空顶的应用探索

王海波

深圳市华科创智技术股份有限公司, 中国 · 广东 深圳 518000

## 摘 要

随着汽车产业的发展, 车载全景天幕和星空顶已成为提升车辆舒适性与智能化的关键设计元素。近年来, 纳米银线透明导电薄膜因其优异的光学性能、柔性和导电性, 成为这一领域的研究热点。本文探讨了基于纳米银线的透明导电薄膜在车载星空顶中的应用, 通过分析其制备方法、光电性能及实际应用, 揭示了相较于传统ITO膜和金属网格薄膜的优势。研究表明, 纳米银线薄膜在光学透明性、导电性和柔性等方面表现突出, 能够有效满足现代汽车星空顶的设计需求, 为智能车顶系统的未来发展提供了技术支持。

## 关键词

纳米银线; 透明导电膜; 汽车全景天幕; 星空顶

## 1 引言

随着全球能源结构转型与“双碳”目标的深入推进, 新能源汽车产业正经历着前所未有的高速发展。据国际能源署(IEA)及主要市场数据显示, 新能源汽车的市场渗透率正以前所未有的速度攀升, 标志着汽车产业已从技术验证阶段迈入规模化普及的新纪元。在这一背景下, 汽车不再仅仅是交通工具, 更演变为集成了智能化、网联化与情感化交互的“第三生活空间”。智能座舱作为用户体验的核心载体, 其技术迭代与功能创新已成为各大主机厂塑造品牌差异化、

提升产品竞争力的关键战场。

在智能座舱的形态演进中, 车顶系统正经历一场深刻的变革。传统的硬质金属车顶正逐渐被大面积的玻璃车顶——即“全景天窗”与“全景天幕”所替代。这一设计趋势不仅极大地拓展了车内乘员的视觉空间, 增强了通透感与开放性, 更将驾驶旅途中与自然环境的连接提升至全新高度, 成为现代电动汽车极具代表性的设计语言之一。然而, 固定式的全景天幕在提供开阔视野的同时, 也带来了隔热、隐私以及功能单一化的挑战。

为克服上述局限并进一步挖掘座舱的智能化潜力, “星空顶”作为一种能够显著提升座舱氛围品质与情感化体验的功能, 开始受到产业界的广泛关注。传统的星空顶技术多基于非透明顶棚, 通过在其夹层或内表面布设光纤或微型LED灯珠实现星点效果。然而, 将此种方案直接应用于全

【作者简介】王海波(1987-), 男, 蒙古族, 中国内蒙古赤峰人, 硕士, 工程师, 从事纳米银线、纳米银线导电膜、纳米银、透明导电材料研究。

景玻璃车顶时,将不可避免地遮蔽玻璃的透光特性,与全景天幕的设计初衷背道而驰。

因此,开发一种既能保留玻璃全景视野,又能实现动态、高清星空显示的技术方案,成为当前智能座舱领域一个亟待解决的技术瓶颈。针对此问题,一种基于“透明导电膜”与“LED直显”的集成化解决方案应运而生,并展现出巨大的应用潜力。该方案通过在夹胶层玻璃内部的高性能的透明导电,形成不可见的导电路径;再将微米级别的 Mini/Micro-LED 芯片以高精度布局直接键合于导电通路之上<sup>[1,2]</sup>。由此,在非显示状态下,玻璃保持极高的透光率;在启动显示功能时,LED 芯片被精准点亮,于乘员头顶呈现出逼真璀璨的星空景象。

## 2 透明导电膜的研究现状

### 2.1 透明导电膜的分类与特点

依据材料不同,透明导电膜主要分为 ITO 膜、金属网格膜和纳米银线膜。ITO 膜因其高透光率和良好导电性而被广泛采用,但铟资源稀缺、成本高、脆性大且在高温下易退化,限制了其在柔性和大规模应用中的前景。金属网格膜通过在透明基底上构筑微细金属网格,实现金属的高导电性与基底的透光性兼顾,具备柔性优势;然而金属线的遮光导致可见光透射率低于 ITO,需要在网格尺寸与间距上进行精细优化,以平衡导电与透光。纳米银线膜利用银线的极佳导电性和相对较高的透光率,实现了导电透光的更优平衡;其制备工艺灵活,可采用湿法涂布技术实现大面积制备,且具备良好柔性,适用于低方阻柔性电子应用。

### 2.2 透明导电膜在汽车领域的应用

在车载显示触控系统、智能天窗等场景中,透明导电膜需兼顾高透光、低电阻、柔性、耐高温、耐湿、抗紫外线等多重性能<sup>[3,4]</sup>。车载触摸屏对电极的导电均匀性和光学透明度尤为敏感,直接影响显示质量和触控响应。纳米银线膜凭借其优异的电学性能和较高的透光率,已成为车载显示系统的潜在替代材料。智能窗膜通过集成透明导电层实现电致变色、触控及星空效果等多种功能,提升驾驶舒适性和安全性。星空顶对透明导电膜的要求尤为严格,需在保持高透光的同时提供持久、均匀的导电功能,纳米银线膜在此类高要求场景中展现出显著优势。

### 2.3 各类透明导电膜的优缺点对比

ITO 膜虽具高导电性和透明度,但受成本、脆性及高温不稳定限制;金属网格膜在柔性方面表现突出,但金属线导致透光率下降;纳米银线膜在透光、导电和柔性之间实现较佳平衡,且通过工艺优化可提升抗氧化和机械耐久性。综合评估表明,纳米银线膜在车载星空顶等高性能需求场景中具备更广阔的应用前景。

## 3 纳米银线透明导电膜的特性及制备方法

### 3.1 纳米银线透明导电膜的基本特性

纳米银线透明导电膜凭借优异的光学、电学和机械性能,在透明导电材料中具备独特优势。银本身拥有极高的电导率,使得 AgNW 膜能够实现低电阻、高导电性,满足车载星空顶等对导电性要求较高的应用。与传统的 ITO 膜相比,AgNW 膜在保持低电阻的同时,透光率更高,均匀性更好,适用于车载显示屏、智能窗膜等多光学需求场景。在光学方面,银线在紫外至可见光区吸收弱,可见光透过率较高。相较于 ITO 结构,AgNW 膜在提供相同导电性的前提下,保持更佳的透明度,这对需要高透光率的车载星空顶尤为关键。通过优化制备工艺,可调节银线的分布与排列,进一步提升光学均匀性。机械性能上,AgNW 膜相比 ITO 膜表现出良好的柔性和韧性,能够承受弯曲、拉伸而不显著影响导电或透明性能,适合柔性电子设备。其柔性和耐用性使其在汽车领域的大面积应用中具备优势,尤其在长期使用和变形环境下仍能保持性能稳定。

### 3.2 纳米银线透明导电膜的制备方法

纳米银线作为一种重要的二维纳米材料,实现纳米银线的高质量、规模化与低成本制备,是推动上述产业发展的关键前提。目前,液相化学还原法因其设备要求简单、工艺可控、易于放大生产而成为产业化绝对主流的制备途径。在众多液相法中,多元醇法是目前最成熟、应用最广泛的产业化技术。其基本原理是在高温有机溶剂(通常为乙二醇)中,通过还原银前驱体(如硝酸银,  $\text{AgNO}_3$ ),并在晶体生长调节剂(通常是高分子聚合物或卤化物)的引导下,实现银原子定向生长为一维纳米线结构。未来技术发展将从间歇式釜式反应向连续流反应器转变,以提升产量、一致性和过程安全性。

将纳米银线网络高效、均匀地固定在柔性基底上形成功能性薄膜,是其产业化应用的核心环节。狭缝涂布法通过精确计量,可将材料利用率提升至 90% 以上,精密的涂布头与基材之间形成稳定的流动场,能够实现纳米级别的湿膜厚度控制,从而获得极其均匀的导电网络。在主流狭缝涂布和喷涂工艺成膜技术中,狭缝涂布法展现出其独特的综合优势,被视为实现大规模连续生产的最佳方案。

### 3.3 纳米银线透明导电膜的优势与挑战

纳米银线透明导电膜虽在光学、电学和机械性能上具备高透光率、低电阻和柔性优势,但实际应用仍面临三大挑战:其一是稳定性不足,银线在空气中易氧化,导致导电性下降和光学性能衰减,因而需通过涂覆保护层、封装工艺来提升抗氧化能力并延长使用寿命;其二是生产工艺需进一步优化,尤其在大规模制造时要保证膜层均匀、银线分布一致并控制成本;其三是机械强度和耐久性问题,尽管膜具柔性,



但多次弯曲或拉伸会导致基材断裂或银线脱落,影响膜的可靠性,研究正通过改进银线结构、优化分布或加入增强材料来提升机械韧性和寿命。

## 4 基于纳米银线的柔性透明导电膜在车载星空顶中的应用

### 4.1 车载星空顶的功能需求

车载星空顶兼具美学与实用性,要求提供宽阔视野和良好光学体验,同时支撑调光、触控及星空效果等智能功能。为满足这些需求,透明导电膜必须具备高透光率,保证白天光照充足;低电阻和稳定导电性,以实现可靠的电气控制;良好的机械柔性,适应顶棚的曲面和长期弯曲应力;以及耐候性,能够抵御车内温湿度波动、紫外线照射等环境因素而不衰退<sup>[9]</sup>。纳米银线膜凭借其优异的光学、电学和机械特性,能够同时满足上述全部要求,成为星空顶材料的理想选择。

### 4.2 纳米银线透明导电膜在车载星空顶中的具体应用

纳米银线透明导电膜在车载星空顶中的具体应用包括智能调光膜、触控模组和 LED 星空膜三方面:其低电阻和高导电率可配合 PDLC、EC 等透明电极需求,实现智能调光需求,且柔性基底能够贴合曲面;通过使用纳米银线触控模组,可实现在天窗天幕上的触控操作,提升智能操作体验;在银线导电膜表面嵌入 LED 灯芯,通过联动中控控制可实现不同图案、不同效果的氛围展示,提升智能座舱的高端形象。

### 4.3 纳米银线透明导电膜在星空顶中应用的优势

纳米银线膜的透光率可达 90% 以上,显著优于 ITO 或金属网格膜,且光学均匀性好,提供宽阔通透的车内视野;在星空顶产品中,当其 LED 灯芯小于 200 微米,观察距离大于 0.3 米时,通过光学处理可做到目视不可见,实现“完整无暇”的高透全景天幕玻璃效果;柔性方面,银线网络在反复弯曲、拉伸后仍能维持光学和电学性能,适配复杂的车

顶曲面设计;耐久性上,通过保护层涂敷及有效封装工艺,使纳米银线导电膜其具备良好的抗氧化、抗紫外线和耐候特性,能够在高温、湿度变化及强光照射的车内环境中长期可靠工作。

## 5 结论与展望

本研究探讨了基于纳米银线的柔性透明导电膜在车载星空顶中的应用,分析了其在光学、电学和机械性能方面的优势。结果表明,纳米银线膜具有较高的透光率、优异的导电性和良好的机械柔性,能够满足车载对透明导电膜的多重功能需求。与传统的 ITO 膜和金属网格膜相比,纳米银线膜在透光率、电阻率和柔性方面表现出了更好的综合性能,且其优异的耐久性和抗氧化性使其能够在车载环境中长期稳定工作。尽管如此,纳米银线膜仍面临银线尺寸控制、膜层均匀性及大规模生产等技术挑战。未来研究可聚焦于提高银线膜的稳定性、优化制备工艺以及降低生产成本,以进一步推动其在车载智能化和其他柔性电子产品中的应用。随着技术的不断进步,基于纳米银线的透明导电膜有望在智能汽车领域,尤其是在车载星空顶的高性能需求中,发挥更加重要的作用,并为智能窗膜、触控显示等其他领域提供广泛的应用前景。

### 参考文献

- [1] 胡凯,陈禹翔,李青.透明显示技术的进展[J].电子器件,2012,35(6):640-646.
- [2] 贾涛,李培远,徐雪原等.基于透明OLED显示技术的车窗在城轨交通中的应用[J].2021,59(2):82-84.
- [3] 钱强.基于轻量化神经网络的透明导电膜玻璃缺陷检测算法研究[D].安徽:安徽师范大学,2024.
- [4] 李四旺,冯鸿飞.全景天幕对于制冷性能的影响研究[J].时代汽车,2022(7):160-161.
- [5] 鹿涛,刘毅,宋永乐.基于天幕车型的顶部抗压结构改善[J].汽车实用技术,2025,50(1):42-45.

# Reliability Study of Low-Temperature Sintered Copper Paste in Power Module Packaging

Shizhi Zhan

Shenzhen Advanced Joining Technology Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong, 518000, China

## Abstract

With the development of power modules toward high power density and high reliability, traditional silver pastes can no longer meet application requirements due to their high cost and susceptibility to electromigration. Low-temperature sintered copper pastes, featuring low cost, high conductivity, and environmental friendliness, have emerged as a key alternative. This study addresses issues such as poor uniformity in large-area sintering and significant thermo-mechanical coupling failures. By systematically optimizing the copper paste formulation and sintering process parameters (temperature, pressure, and atmosphere), and by employing microstructural characterization and accelerated lifetime testing, the reliability mechanisms are revealed. The results show that nano-copper powder modification and gradient functional design can significantly enhance interfacial bonding strength, improving thermal cycling lifetime compared with conventional processes. This work provides theoretical support and technical guidance for power module packaging.

## Keywords

sintered copper paste; high-power packaging; semiconductor packaging; large-area sintering; reliability

## 低温烧结铜浆在功率模块封装中的可靠性研究

詹世治

深圳市先进连接科技有限公司, 中国 · 广东 深圳 518000

## 摘要

随着功率模块向高功率密度与高可靠性方向发展, 传统银浆材料因成本高昂及电迁移风险难以满足需求, 低温烧结铜浆凭借低成本、高导电性及环保优势成为关键替代方案。本研究针对大面积烧结均匀性差、热-机械耦合失效显著等问题, 系统优化铜浆配方与烧结工艺(温度、压力、气氛), 通过微观结构表征与加速寿命测试揭示其可靠性机制。结果表明, 纳米铜粉改性及梯度功能设计可显著提升界面结合强度, 热循环寿命较传统工艺提高, 为功率模块封装提供理论支撑与技术参考。

## 关键词

烧结铜浆; 大功率封装; 半导体封装; 大面积烧结; 可靠性

## 1 引言

在电力电子技术向高功率密度、高集成度加速演进的背景下, 功率模块封装对材料性能提出严苛要求, 传统银浆材料因成本高昂及电迁移引发的可靠性退化问题日益凸显<sup>[1]</sup>。低温烧结铜浆凭借其低成本、高导电性及环保优势, 成为大功率封装领域的关键替代材料。然而, 铜易氧化特性导致烧结需在惰性气氛或还原性环境中进行, 且大面积烧结时存在孔隙率偏高、热循环过程中界面应力集中引发裂纹扩展等挑战。本文聚焦低温烧结铜浆的工艺优化与可靠性评估, 通过系统探究烧结参数对微观结构的影响机制, 结合热-机械耦合加速寿命测试, 揭示其失效物理模型, 为功率模块封装提

供高可靠铜浆材料解决方案。

## 2 低温烧结铜浆的制备与工艺优化

### 2.1 材料体系设计

低温烧结铜浆的可靠性首先取决于其材料体系的科学设计<sup>[2]</sup>。铜粉作为导电相, 其粒径分布与形貌直接影响烧结颈形成效率与致密度。实验表明, 采用双峰粒径配比可显著提升烧结体密度: 纳米颗粒填充微米颗粒间隙, 降低孔隙率至 3% 以下, 同时促进低温下原子扩散形成连续导电网络。有机载体需兼顾流变性与挥发性, 本研究选用乙基纤维素作为粘结剂, 搭配松油醇与二乙二醇丁醚作为溶剂, 通过控制溶剂挥发梯度避免孔隙生成。助剂体系引入脂肪酸类分散剂与草酸类抗氧化剂, 前者通过空间位阻效应防止铜粉团聚, 后者在 200℃ 以下分解生成保护性氧化膜, 抑制烧结过程中铜的过度氧化。

【作者简介】詹世治(1993-), 男, 中国广东人, 本科, 助理工程师, 从事半导体封装、金属浆料(银浆、铜浆等)、微纳连接技术研究。

## 2.2 低温烧结工艺参数优化

烧结工艺参数对铜浆的微观结构与性能具有决定性影响。温度场方面,通过差示扫描量热法确定铜-有机体系分解关键温度点,设计阶梯升温曲线:室温至150℃缓慢升温使有机载体充分挥发,150-250℃快速升温促进烧结颈生长,250℃保温10min确保结晶完整。压力辅助烧结可显著降低孔隙率,实验显示在5MPa压力下,烧结体密度提升至98%以上,其机制在于压力促进颗粒重排与塑性变形,加速原子扩散通道形成。气氛控制是抑制氧化的核心手段,采用氮气与氢气混合气氛,氢气在200℃以上还原已生成的氧化铜,结合气氛炉氧含量实时监测,将烧结体氧含量控制在0.1wt%以下,保障导电性能稳定性。

## 2.3 大面积烧结均匀性控制

功率模块封装常需实现数十平方毫米级大面积烧结,均匀性控制面临热应力分布不均与浆料流变特性衰减双重挑战<sup>[3]</sup>。数值模拟优化烧结热场显示,采用石墨加热板结合热电偶闭环控制,可将温度波动范围缩小至 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。浆料流变特性匹配方面,通过旋转流变仪测定粘度-剪切速率曲线,调整有机载体比例使铜浆在10-100s<sup>-1</sup>剪切率下粘度稳定在20-50Pa·s,满足丝网印刷工艺要求。针对大面积烧结边缘效应,设计渐变式印刷网版,结合多段式压力加载,使烧结厚度偏差从15%降低至5%以内。最终通过激光轮廓仪检测验证,50mm×50mm样件烧结层平整度优于 $\pm 5\mu\text{m}$ ,满足功率模块封装对界面共形性的严苛需求。

# 3 烧结铜浆的可靠性评估方法

## 3.1 微观结构表征技术

微观结构表征是揭示烧结铜浆可靠性物理机制的基础<sup>[4]</sup>。通过扫描电子显微镜结合能量色散X射线光谱,可直观观察烧结体断面形貌与元素分布,重点分析铜-铜颗粒间烧结颈的形成质量、界面孔隙缺陷特征及氧化产物分布状态。例如,高质量烧结颈表现为连续的金属连接结构,而孔隙缺陷则呈现孤立或连通形态,其尺寸与分布密度直接影响导电与导热性能。透射电子显微镜进一步用于观察晶界结构与纳米级缺陷,结合选区电子衍射可确定烧结过程中生成的次生相,明确其对材料力学性能与电迁移抗性的影响机制。X射线衍射则通过物相分析量化烧结体结晶度,高结晶度通常对应更稳定的微观结构,而低结晶度或非晶相的存在可能成为裂纹萌生的优先位置。上述表征技术相互补充,为全面评估烧结铜浆的微观可靠性提供多尺度依据。

## 3.2 热循环可靠性测试

热循环测试是模拟功率模块实际服役环境中温度交变载荷的关键手段<sup>[5]</sup>。测试采用加速寿命试验方法,通过设定低温与高温极限值,构建温度循环曲线,以快速激发材料内部热应力。测试过程中同步监测样品电阻变化,电阻漂移是界面接触状态退化的直接表征:初始阶段电阻稳定表明烧结结构完整,随着循环次数增加,电阻逐步上升反映界面孔隙

扩展或裂纹萌生,最终电阻突变对应导电通路断裂失效。失效模式分类结合断面SEM分析,可区分开路失效与局部失效。通过连续记录电阻-循环次数曲线,可提取失效阈值,结合Weibull分布统计模型,评估烧结铜浆在特定温度循环条件下的寿命特征参数,为封装设计提供可靠性量化依据。此外,热循环测试还可揭示材料热膨胀系数失配引发的界面应力演化规律,指导烧结工艺与基板材料匹配性优化。

## 3.3 机械可靠性测试

机械可靠性测试聚焦烧结铜浆在机械载荷作用下的结构稳定性。剪切强度测试遵循标准试验方法,通过施加垂直于烧结界面的剪切力,评估铜浆与基板间的结合强度。测试中需控制加载速率以避免动态效应干扰,断裂面分析结合SEM观察可明确失效类型:若断裂发生在烧结层内部,表明结合强度高于铜浆本体强度;若断裂位于铜浆-基板界面,则反映界面结合质量不足,需优化表面处理工艺或助剂体系。振动疲劳试验模拟功率模块在运输或运行中的振动环境,通过高频低幅振动加载,考察烧结结构的抗疲劳性能。试验后通过电阻测量与微观检查,评估振动引起的微损伤累积效应,揭示孔隙或裂纹在振动载荷下的扩展机制。有限元分析作为机械可靠性评估的重要补充,通过建立烧结铜浆-基板耦合模型,模拟不同载荷条件下的应力分布,识别高应力集中区域,指导结构优化设计以降低机械失效风险。上述测试方法从静态强度与动态疲劳双维度,全面评估烧结铜浆的机械可靠性。

# 4 烧结铜浆的失效机制与改进策略

## 4.1 热-机械耦合失效机制

烧结铜浆在功率模块服役时,受热循环与机械载荷协同作用,失效本质是热-机械耦合应力致微观结构退化。热循环中,铜浆与基板因热膨胀系数失配产生界面应力,超烧结颈强度时萌生微裂纹,沿晶界或孔隙扩展使接触电阻升高。机械振动等加剧裂纹扩展,形成动态疲劳损伤。裂纹优先沿孔隙等弱区延伸,导致电通路断裂。热循环氧化反应在裂纹尖端形成脆性氧化层加速扩展。需从材料设计和工艺优化抑制损伤。

## 4.2 电迁移失效机制

电迁移是烧结铜浆在高电流密度长期服役的核心失效模式,本质是金属原子在电场驱动下定向迁移。电流通过时,电子风力与电场力驱动铜原子从阴极向阳极迁移,微观不均区域原子通量密度升高,致局部质量堆积与空洞形成,空洞扩展引发导电通路断裂,表现为电阻突增或开路。失效速率受微观结构影响大,高致密度烧结体抗电迁移强,孔隙率高或晶界缺陷多的结构加速失效。此外,残留杂质可能引发腐蚀加剧损伤。改进需聚焦致密化与杂质控制。

## 4.3 改进策略与实施路径

针对烧结铜浆的失效机制,改进策略需从材料体系创新、工艺优化与封装设计协同三方面系统推进。材料体系方

面,开发核壳结构铜粉,利用银壳层抑制铜氧化并提升烧结活性,同时降低银用量以控制成本;引入纳米陶瓷相作为增强体,通过弥散强化机制提升烧结体高温稳定性与抗电迁移性能。工艺优化层面,采用两步烧结法:低温段促进烧结颈初步形成,高温段通过短时快速升温实现致密化,兼顾低温烧结优势与高致密度需求;结合压力辅助烧结与脉冲电流烧结技术,通过外力或焦耳热促进颗粒重排与原子扩散,进一步降低孔隙率。封装设计协同方面,构建“烧结铜浆-基板-芯片”三维应力缓冲结构,在界面处引入柔性导热胶或金属泡沫层,吸收热-机械应力;优化散热通道设计,降低烧结体温度梯度,减缓热疲劳损伤;采用冗余导电通路设计,在局部失效时维持整体导电功能,提升封装可靠性。通过上述策略的系统实施,可显著提升烧结铜浆在功率模块中的长期服役性能,推动其向高功率密度、高可靠性方向发展。

## 5 结语

本研究围绕低温烧结铜浆展开,在材料体系设计上,以双峰粒径铜粉配比等实现低温烧结与高致密化协同优化;

构建多维度可靠性评价体系,揭示热-机械耦合应力与电迁移失效机制;针对失效提出核壳结构铜粉改性等改进策略,提供理论与技术支撑。未来可探索新型纳米增强相对烧结体高温稳定性的提升机制,深化多场耦合失效动态规律研究,推动其在宽禁带半导体器件封装中的规模化应用,满足电力电子系统发展需求。

## 参考文献

- [1] 万胤辰,王匀,李瑞涛,等.无压烧结工艺对浆料直写式定向多孔铜组织及致密度的影响[J].材料导报,2024,38(3):131-136.
- [2] 黄俊,曹秀华,宁礼健,等.多层陶瓷电容器端电极用低温烧结铜浆及烧结特性研究[J].电子元件与材料,2022,41(2):213-220.
- [3] 彭翔,叶安梁,王檬,等.粒度级配提升光固化增材制造用铜浆性能与坯体烧结活性[J].中国有色金属学报,2025,35(9):2982-2992.
- [4] 施倩.蓝光半导体激光器封装外壳设计分析[J].消费电子,2025(18):71-73.
- [5] 李燕,李丽.半导体器件的封装与封装材料优化[J].科学与信息化,2025(4):121-123.



# Dsa Directed Assembly Lithography Integrated Carbon Nanotube Transistor

Xu Wang

1. Nanjing Zhihe Electronic Technology Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu, 215200, China
2. Shanghai Xianzhedian Optoelectronic Technology Co., Ltd., Shanghai, 200000, China,

## Abstract

DSA (Directed Self-Assembly) lithography is a nanoscale patterning technique that utilizes the phase separation principle of bulk polymer materials under light exposure, enabling precise control over material alignment. This method achieves nanoscale structures with low resolution while offering advantages like simplified processes and cost efficiency, making it highly promising for semiconductor manufacturing. The "DSA-guided self-assembly integrated carbon nanotube AI chip" represents an innovative chip fabrication solution for the post-Moore era. Using carbon nanotubes as channel materials and directed self-assembly (DSA) nanofabrication technology, it achieves ultra-high-density, low-power AI-specific computing arrays. The chip replaces silicon-based FinFETs at 3 nm and below nodes, delivering carbon-based transistor AI accelerators with 1.2 THz channel speeds and over 60% power reduction.

## Keywords

DSA (Directed Self-Assembly); carbon-based transistors; silicon-based FinFET; AI accelerator

# DSA 定向组组装光刻技术集成碳纳米管晶体管

王旭

1. 南京知赫电子科技有限公司, 中国 · 江苏 南京 215200
2. 上海先着点光电科技有限公司, 中国 · 上海 200000

## 摘 要

DSA (Directed Self-Assembly) 光刻技术是一种利用块状高分子材料在光照下发生相分离的原理, 通过光照控制高分子材料的排列, 从而形成纳米级图案的光刻技术。该技术能够在较低的分辨率下实现纳米级结构的制造, 具有工艺简单、成本低廉等优势, 因此在半导体制造领域具有广泛的应用前景。DSA 导向自组装集成碳纳米管 AI 芯片”是一种面向后摩尔时代、以碳纳米管为沟道材料利用定向自组装 (DSA) 纳米加工技术实现超高密度、低功耗、AI 专用计算阵列的新型芯片制造方案。它实现在 3 nm 及以下节点替代硅基 FinFET, 实现 1.2 THz 级沟道速度、功耗下降 60%+ 的碳基晶体管 AI 加速器。

## 关键词

DSA 定向自组装、碳基晶体管、硅基 FinFET、AI 加速器

## 1 引言

碳纳米管晶体管是一种基于碳纳米管材料的新型电子器件, 具有极高的载流子迁移率和热稳定性。与传统的硅基晶体管相比, 碳纳米管晶体管在高速、高频和高温等极端环境下表现出更优异的性能。此外, 碳纳米管晶体管还具有极低的功耗和极高的集成度, 因此在下一代高性能集成电路中具有重要的应用价值。

## 2 DSA 光刻技术实现碳纳米管晶体管的基本特性与创新性挑战

### 2.1 DSA 光刻技术与碳纳米管晶体管高精度图案新方法

将 DSA 光刻技术与碳纳米管晶体管集成, 可以实现碳纳米管晶体管的高精度图案化制造。具体步骤包括: 首先, 利用 DSA 光刻技术在衬底上形成高精度的纳米级图案; 然后, 通过化学气相沉积等方法在图案上生长碳纳米管; 最后, 对碳纳米管进行掺杂和电极制作, 完成晶体管的制造。通过这种方式, 可以实现碳纳米管晶体管的高效率、低成本制造, 为高性能集成电路的发展提供新的思路。

【作者简介】王旭 (1969–), 中国江苏徐州人, 博士, 从事半导体及双碳材料应用研究。

2.2 DSA 集成碳基材料晶体管图形化推动半导体跨越式发展

DSA 光刻技术与碳纳米管晶体管的集成技术在高性能集成电路、柔性电子器件和传感器等领域具有广泛的应用前景。该技术不仅可以提高集成电路的性能和集成度，还可以降低成本，为新一代电子器件的发展提供有力支持。此外，该技术在柔性电子器件和传感器等领域也具有重要的应用价值，可以推动这些领域的发展。

2.3 DSA 集成碳基材料晶体管图形化特点

自下而上的新型技术为碳基半导体提供了高分辨率、低成本、高均匀性的图案解决方案，基于嵌段共聚物 (BCPs) 内部组成不同聚合物链段之间的热力学不相容产生的微相分离现象，使得 BCPs 能够在一定条件下进行可控自组装，得到规则周期的 BCPs 纳米结构薄膜。无需或混

合使用 EUV 光刻。通过图形化的 DSA 模板 (化学或拓扑引导) 来制作纳米级的电子图形，阵列可控制  $\pm 1.2\text{nm}$ 。用于场效应晶体管、存储器件、数字图案化介质、光电子器件等的加工中，实现高密度集成和高效率低成本制造。

2.4 突破衍射成本精度极限成为延续摩尔定律最具商业落地价值的第三条技术路线

DSA 导向自组装集成碳纳米管 AI 芯片”应是一种面向后摩尔时代、以碳纳米管为沟道材料利用定向自组装 (DSA) 纳米加工技术碳基技术，它是发达国家一直研发替代硅基的新技术。碳纳米管、石墨烯的导电、导热性能极强，远超硅和其他传统的半导体材料，科学家认为碳纳米管石墨烯未来有望取代硅成为电子元件材料。我国“十四五”材料科技创新专项规划指出重点发展领域，石墨烯碳材料技术方面，关注单层薄层石墨烯粉体、柔性电子器件大面积制备技术，石墨烯粉体高效分散与高催化活性纳米碳基材料与应用技术，产品应用在：高端芯片、超级电容器、催化剂载体 储氢材料、质子交换膜 (PEM) 燃料电池、热管理材料等方面。

2.5 碳基半导体功耗及性能

实现超高密度、低功耗、AI 专用计算阵列的新型芯片制造方案。实现在 3 nm 及以下节点替代硅基 FinFET，实现 1.2 THz 级沟道速度、功耗下降 60%+ 的碳基 AI 加速器碳基芯片，相比传统的硅基芯片，在性能和功耗方面展现出了明显的优势。根据 IBM 的研究，碳纳米管芯片在 10nm 技术节点后，在性能和功耗方面都将比硅芯片有明显改善。此外，中国科学家研制出的高性能碳纳米管晶体管，其工作速度是英特尔最先进的 14 纳米商用硅材料晶体管速度的 3 倍，而能耗只是其四分之一。这些技术进步不仅提升了芯片的性能，还显著降低了功耗，这对于提高能源效率、减少碳排放具有重要意义。

2.6 碳基半导体广泛的前景

碳基半导体芯片的这些特性使其在国防科技、卫星导

航、气象监测、人工智能、医疗器械等多个领域具有广泛的应用潜力。例如，在国防科技领域，碳基芯片的高性能和低功耗特性有助于提高军事装备的性能和可靠性；在卫星导航和气象监测领域，碳基芯片能够提供更快速的数据处理能力，从而提高监测的准确性和效率；在人工智能和医疗器械领域，碳基芯片的高性能和低功耗特性有助于提升设备的性能，为医疗诊断和治疗提供更高效的支持。展望未来，碳基芯片有望在性能和能效方面超越传统硅基芯片，引领半导体行业进入新的发展阶段。投资机会主要集中在技术创新和市场先发优势上，潜在增长点包括数据中心、智能设备和物联网等应用领域。尽管存在技术成熟度、市场竞争和法规变化等风险，但碳基芯片技术的研发和应用前景被广泛看好。

3 解决难关痛点的采用的创新方法

碳纳米管项目在推进过程中面临的重难点，主要集中在材料制备、性能调控、应用转化三大环节。以下是基于最新资料的系统性梳理：

3.1 制备端：宏量制备与结构一致性难题

宏量制备：碳纳米管长径比大、易缠绕，导致反应器堵塞、热 / 质传递不均，难以实现工业化连续生产。

结构一致性：手性控制困难，金属型与半导体型混杂，影响其在电子器件中的定向应用。

催化剂与生长控制：催化剂粒径、分布及形貌直接影响管径、纯度与导电性，需精准设计。

3.2 材料处理：分散、纯化与表面改性

团聚与分散性差	碳纳米管极易团聚，影响其在导电塑料、复合材料中的均匀分布。
纯化难度高	金属杂质需降至 $< 100\text{ ppm}$ ，传统酸洗 / 离心易破坏结构。
表面活性低	表面能高、反应惰性大，导致与基体 (如铜、塑料) 界面结合弱。

3.3 应用端：性能 - 成本平衡与产业化瓶颈

性能 - 成本矛盾，高纯度单壁碳纳米管成本是多壁管的 10 倍，限制其在锂电、导电塑料中大规模渗透。

下游适配性差 导电塑料中碳纳米管添加量需极低 ( $< 1\%$ )，但分散不均易导致性能波动。政策与环评限制 导电塑料项目涉及化工用地、环保审批，周期长、门槛高。

3.4 前沿突破方向

分离技术突破：高分子试剂法实现金属型 / 半导体型碳纳米管高效分离。 催化剂设计创新：分形结构催化剂 + 流化床反应器实现低成本宏量制备。 - 复配技术：CNT+ 石墨烯 + 炭黑复配，降低添加量至 0.5%，提升性价比。

4 改性方法

4.1 催化剂合成技术

催化剂工艺 (普鲁士蓝类似物络合 - 拓扑转变法 (PBA Route) 镍钴铁 (Ni-Co-Fe) 三元催化剂的络合工艺“分子级”

制备路线：先让  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  与有机配体形成均一、稳定的金属络合物 (gel)，再经“凝胶化→干燥→热解/还原”得到尺寸均一、高分散、高比表面积的活性相镍钴铁。

## 4.2 提纯工艺

阶段	方法	温度/条件	目的
预处理	酸洗+焙烧	80-500°C	去除表面杂质、无定形碳
高温纯化	石墨化+真空处理	1500-2400°C	杂质挥发、晶体修复
化学纯化	氯气/氢气处理	900-1000°C	深度除金属
物理分选	离心/电泳/色谱	常温	结构选择性提纯
精纯	多重分散-筛选	室温	碳纳米管专用, 6N级终点

图1 提纯工艺与制备条件

新型催化裂解法含有较多杂质，如碳纳米颗粒、无定形碳、碳纳米球及催化剂粒子等，不能在半导体应用。利用 CNT 与羟基羧基就带有  $\Pi$  电子，有机分子表面容易被碳管官能团所吸附， $\Pi\Pi$  堆积效应杂化  $\text{SP}^2$  碳原子、静电吸附原理提纯方法主要加热灼烧，酸处理或强氧化剂处理，电磁波分离法、超声分散和离心分离等实验步骤达到纯化目的。多级分压连续吸附排放 VOC 尾气

## 4.3 源/漏 (S/D) 接触工程

高纯阵列碳基材料 + DSA 芯片把“碳管极限性能”与“DSA 低成本高分辨率”合二为一，在 3 nm 以下节点同时超越硅 EUV 的功耗/性能、MoS 的迁移率、以及传统碳管 EUV 方案的成本与缺陷，成为后摩尔时代最具商业落地价值的第三条技术路线。，因此成为碳纳米管集成芯片目前最具可行性的图形化路线。

目标规格

材料：碳纳米管 (CNT) 阵列 纯度 6N

栅距：18 nm ( $\approx$  硅 7 nm 节点等效)

线宽粗糙度 LWR:  $< 1$  nm

缺陷密度:  $< 0.1 \text{ cm}^{-2}$

设备：在现有 193 nm DUV 机台上加装 DSA 模块 (无需 EUV)

把 193 nm DUV 机台升级为“DSA-碳基 10 nm 制程”，只需加 4 个模块 (退火、刻蚀、检测、低温转移)，即可在 12" 晶圆上一次成型  $< 10$  nm 周期的 CNT 阵列，性能、良率、成本全面超越 EUV 多重图形方案。

## 4.4 n 型和 p 型 FET 的兼容性

将 1-2nm 的碳纳米管 (CNT) 做为导电沟道，替代传统的通过掺杂获得的沟道，连接源极和漏极，再在碳纳米管 (CNT) 上铺绝缘层 (可以是二氧化硅或高 K 介质)，使其与栅极绝缘隔离，电子束沉积制备优于传统硅晶体管具有优异栅极静电控制能力的碳纳米管场效应晶体管 (CNTFET)，实现 p 型和 N 型场效应晶体管构建。

采用氮化硅固态转移掺杂技术，通过预处理 CNT → 氮化硅薄膜沉积 → 将沉积有氮化硅碳纳米管置于特定的气氛

和温度下，使氮原子通过扩散到碳纳米管，实现对碳纳米管的精确掺杂均匀扩散表层。

主流叠层金属：0.3 nm Ti/30 nm Pd/30 nm Au (p 型) 或 20 nm Sc/30 nm Ti (n 型)，电子束蒸发 + lift-off; 退火 (200-300°C,  $\text{N}_2$ ) 降低肖特基势垒。内掺杂/电荷转移掺杂：一维卤化物钙钛矿  $\text{CsPbBr}_3$ 、CNT 形成同轴；异质结，实现 n 型，亚阈值摆幅 35mVdec<sup>-1</sup> 分子氧化剂  $\text{OA} ([(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]^+\text{SbCl}_6^-)$  液相 p 掺杂，接触电阻降两个数量级  $\text{ION}/\text{IOFF} > 10^6$ 。

12 英寸量产级芯片工艺流程

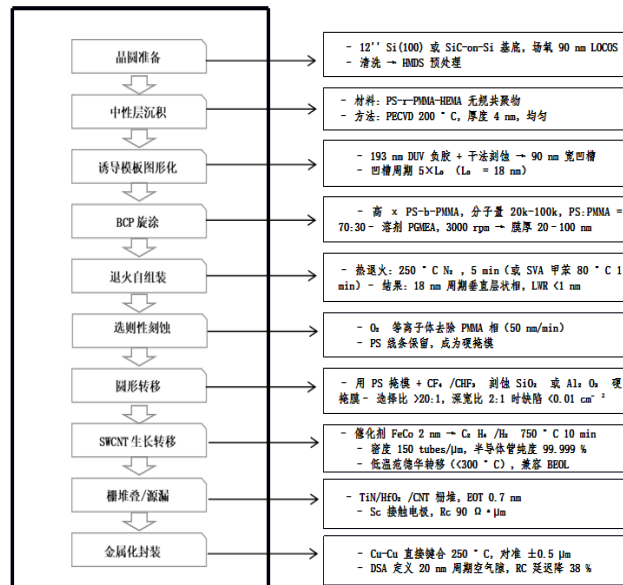


图2 DSA 制备工艺与方法

## 4.5 堆叠与钝化

背栅：原衬底 Si 作栅，300 nm  $\text{SiO}_2$  或高  $\kappa$   $\text{HfO}_2$  (10-20 nm) 为介电层。

顶栅：先 ALD 8-20 nm  $\text{HfO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ，再电子束蒸发 Ti/Au 或 Ni 作顶栅电极； $\text{Y}_2\text{O}_3$  钝化可抑制掺杂层水解，实现 8 周空气稳定。

铁电高  $\kappa$   $\text{AlScN}$  (20-30 nm) 被用于可重构 FeFET，通过极化翻转在 p 型与 n 型间切换，开关比  $> 10^5$

## 4.6 碳化硅 SiC 衬底

分子束外延沉积 (碳纳米管) 薄膜，以乙烯 + 多臂碳纳米管，控制气压气流速流量材料组份，在源气被分离成单个原子或两个原子团，通过扩散迁移过程连续不断到达衬底表面生成所需薄膜材料。

## 4.7 DSA 把“自下而上”的分子自组装与传统“自上而下”光刻天然匹配结合，突破衍射极限突破传统物理极限

开发嵌段共聚物 (BCP, 如高- $\chi$  值的 PS-b-PDMS/PS-b-PGMA) 将传统的图形密度提升 2-4 倍，解决 CNT 因范德华力团聚导致排列难点。降低图形边缘粗糙度：无需复杂的光源掩膜系统，只涂胶、退火刻蚀可与现有 193nm 浸没



式光刻和 EUV 光刻兼容工艺。精度已提升到  $\pm 1.2\text{ nm}$ ，可把  $3\text{ nm}$  及以下节点的线宽粗糙度、边缘放置误差降到可量产水平。解决刻蚀选择比低的问题：碳基材料与传统光刻胶之间的刻蚀选择比低，图形转移困难。DSA 结合无机硬掩膜（如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）可将选择比提升至 20:1 以上，确保图形在后续刻蚀过程中保真度更高

精度均匀性：最新高- $\chi$  BCP 把线宽粗糙度降到  $0.8\text{ nm}$ （EUV 为  $2.5\text{ nm}$ ），边缘放置误差  $< 1\text{ nm}$ ，正好覆盖碳管直径涨落显著优于电子束光刻和传统光刻的边缘质量

降低成本与工艺复杂度：相较于 EUV 光刻，DSA 设备成本仅为其 1/5，耗材成本降低 60%，18A 工艺节点减少 70% 掩膜版突破，避免了对昂贵 EUV 的依赖，为碳基芯片的中试和量产提供了经济可行的路径

自修复：BCP 微相分离过程中会自发填平模板缺陷，减少碳管阵列中的断点 / 空位，提高良率

## 5 总结上述技术痛点解决方案

### 5.1 生产成本高

湿法柠檬酸钠络合 Co+Ni+Fe 两种以上催化剂技术解决了碳基材料产率良率大幅降低成本

### 5.2 提纯达不到半导体指标

混合型多组合的超纯化技术解决了材料纯度不够、分散难、疏水元素太活泼的技术痛点；

### 5.3 水平阵列平行难度大

近静电纺丝 带电的聚合物液滴在电场力的作用下被拉伸，使 CNTs 定向排列；

### 5.4 螺旋失真、管径缠绕容易团聚难分散

羟基羧基硫化基修饰、引入新的官能团，改性后独特的分散液技术和裂解生长技术解调整成份控制 S8P4 含量，控制快慢冷却，解决好不稳定电子空位缺陷；

### 5.5 结晶度低改性破坏结构

引入异相成核剂，液晶体接枝活性技术，高浓度的碳溶液接枝低浓度的碳溶液，改进悬浮催化法多元催合成 CCVD 替代 CVD 法实现其羧基酰胺化，混酸处理，利用重氮盐化学结合，羟基和氨基实现碳管多功能化，从而减少接触电阻增加晶体管数量处理器的运算效率更高，晶体管形成可变电阻满足二进制晶体管需要。改性后独特的分散液技术和裂解生长技术解决了碳管不稳定电子空位缺陷的技术痛点。

## 6 结语：面临的挑战与未来发展方向

尽管 DSA 光刻技术与碳纳米管晶体管的集成技术具有诸多优势，但在实际应用中仍面临一些挑战，如高精度图案的形成、碳纳米管的均匀生长和掺杂等。未来的研究方向包括优化 DSA 光刻工艺、开发新型碳纳米管材料和改进晶体管制造工艺等。通过不断优化和改进，该技术有望在高性能集成电路、柔性电子器件和传感器等领域实现更广泛的应用。

通过试验出一种新型成核剂液晶体活性接枝技术，创

新式的形成络合催化剂实现较窄分布的直径，SWNT-PEG-NH<sub>2</sub> 碳纳米管 PEG-氨基（CNT 溶解性和相容性增强其分子链相互作用增加晶体管数量）极性，其性能领先，性能超越江苏天奈、广东道氏、俄罗斯 OCSIAi 等优质企业同类产品，成本只是其 1/1.6，主要优势是纯度方面本达到了 99.9999%，全球最高水平的 OCSIAi 碳材料纯度却只有 99.99%，超高纯度的碳管助于提高其下游应用的物理、化学和电学性能的稳定性和一致性；另外，项目的卧式阵列静电纺丝技术使其结构则使得碳纳米管在特定方向上具有良好的取向性，展现出更优越的力学性能（例如高强度和高韧性）、电学性能（例如高导电性）和热学性能（例如高热导率）。

碳纳米管可直接在硅体衬底表面生长成内径  $1\text{ nm}$  外径  $6\text{ nm}$  碳纳米管，羟基羧基硫化基的修饰改性后使其带有碳纳米管基团结构结晶尺寸不变，解决好碳管不稳定电子空位缺陷，产率提高 3 倍。超前的分散液技术和裂解生长技术可大面积的理想气体蒸发实现 CNTFET，它比硅器件体积更小韧性更高，解决了硅基芯片的隧穿、漏电、发热等短沟道技术痛点，促使从  $7\text{ nm}$  到  $3\text{ nm}$  功耗下降了 40%，密度提高了 1.35 倍，能源效率提高了 10 倍。制备的超高性能碳纳米管芯片晶体管，其工作速度是英特尔最先进的  $14\text{ nm}$  商用硅材料晶体管速度的 5 倍，而能耗只是其四分之一。鉴于其特性，以碳基柔性材料为基础，结合微纳米加工与集成技术，设计制造可实现逻辑放大、滤波、数据存储、信号反相、数字运算、传感、5G 芯片等功能的新一代柔性电子元器件，是信息技术发展的迫切需求。

碳纳米管是一种六边形含碳原子的一维量子限域效应和 SP<sup>2</sup> 杂化效应的材料，它具有高度纯度和规则排列结构，具备光电磁力热的特性如加以优化本征优势，其应用将是一个具备万亿级别市场。目前，随着科技技术发展进步，碳纳米管又增加了新的应用领域：人形机器人 AI+ 无人驾驶 AI+ 等方向，而原有的电子元件、超级电容、可穿戴设备、3C 数码、储能储氢、催化、新型传感器、集成电路芯片等应用正在一步一步的投放市场。

## 参考文献

- [1] 陈毅龙. 酞菁铁复合碳基纳米材料的氧化还原性能研究[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(12): 22-27.
- [2] 王明, 高波, 李自强, 等. 碳基正极材料在锂硫电池中的研究进展[J]. 有色金属(中英文), 2025, 15(12): 2137-2150. DOI: 10.20242/j.issn.2097-5384.2025.12.006.
- [3] 常建欢, 韩庆鑫, 官小玉, 等. 锌-空气电池碳基氧还原催化剂的研究进展[J/OL]. 精细化工, 1-12[2026-01-07]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20250267>.
- [4] 陈嘉琳, 胡雪敏, 蔡延庆, 等. 碳基材料太阳能界面蒸发研究进展[J/OL]. 化工新型材料, 1-6[2026-01-07]. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2026.02.041>.
- [5] 潘明杰, 李伟, 孟令琪, 等. 基于微腔碳基复合材料的黑体靶面均



- 温性与发射率强化研究[J/OL].电光与控制,1-10[2026-01-07].  
<https://link.cnki.net/urlid/41.1227.TN.20250924.1247.004>.
- [6] 吕晓伟,张家振,陈俊宇,等. 波导集成的碳基红外探测器研究进展[J].物理学报,2025,74(20):341-355.
- [7] 张乾,姚树玉,李晨,等. 静电纺碳基材料在锂离子电容器中的研究进展(英文)[J].新型炭材料(中英文),2025,40(04):782-821.
- [8] Manfo A T, Laaksonen H. 超级电容器用碳基杂化材料综述(英文)[J].新型炭材料(中英文),2025,40(01):81-110.
- [9] 马思畅,李东阳,徐睿. 静电纺丝在制备高性能锂离子电池负极材料中的应用[J].化学进展,2024,36(05):757-770.
- [10] 陈曦,李明轩,闫金伦,等. MOF衍生碳基材料的电催化应用及其先进表征技术(英文)[J].新型炭材料(中英文),2024,39(01):78-99.
- [11] 石磊,李彦哲,尹华杰,等. 碳基无金属纳米材料用于电催化合成小分子化学品(英文)[J].新型炭材料(中英文),2024,39(01):42-63.
- [12] 夏会聪,咎灵兴,魏一帆,等. 碳基电极材料在能源存储器件中的催化效应(英文)[J].Science China(Materials),2022,65(12):3229-3242.
- [13] 孟鹏飞,张笑容,廖世军,等. 金属/非金属元素掺杂提升原子级分散碳基催化剂的氧还原性能[J].化学进展,2022,34(10):2190-2201.
- [14] 赵一蓉,刘聪聪,卢琼琼,等. 自支撑碳基柔性超级电容器电极材料研究进展(英文)[J].新型炭材料(中英文),2022,37(05):875-897.
- [15] 刘新叶,梁智超,王山星,等. 碳基材料修饰聚烯烃隔膜提高锂硫电池性能研究[J].化学进展,2021,33(09):1665-1678

# Research on Residual Stress Evolution and Control Technology in Titanium Alloy TC4 Machining

Xiaoping Hu

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan, 410083, China

## Abstract

Titanium alloy TC4, renowned for its high specific strength, excellent corrosion resistance, and high-temperature performance, is widely used in aerospace, energy equipment, and biomedical fields. However, it tends to generate significant residual stresses during machining processes, severely affecting dimensional accuracy, fatigue life, and service stability of components. This study analyzes the evolution patterns of residual stresses in TC4 alloy during cutting, grinding, and heat treatment processes, revealing the stress formation mechanism under the coupled effects of thermal, mechanical, and phase transformation. The research demonstrates that cutting temperature, feed rate, tool wear, and cooling conditions are critical factors influencing stress distribution. Based on experimental and finite element simulation results, this paper proposes a multi-field coordinated control strategy incorporating low-temperature cooling technology, vibration cutting, laser surface modification, and ultrasonic impact treatment to achieve effective residual stress regulation and stress field optimization. The findings provide theoretical foundations and technical pathways for improving precision machining and service performance of titanium alloys.

## Keywords

titanium alloy TC4; residual stress; stress evolution; cutting mechanism; stress control

# 钛合金 TC4 加工过程中残余应力演变及控制技术研究

胡小平

中南大学材料科学与工程学院, 中国 · 湖南 长沙 410083

## 摘 要

钛合金TC4因具有高比强度、优异的耐蚀性和高温性能,被广泛应用于航空航天、能源装备及生物医疗等领域。然而,其在切削加工过程中易产生较大的残余应力,严重影响零件的尺寸精度、疲劳寿命与服役稳定性。本文通过分析TC4合金在切削、磨削及热处理过程中的残余应力演变规律,揭示了热—力—相变耦合作用下的应力形成机制。研究表明,切削温度、进给速度、刀具磨损及冷却条件是影响力分布的关键因素。基于实验与有限元模拟结果,本文提出了多场协同控制策略,包括低温冷却技术、振动切削、激光表面调控及超声冲击处理等方法,以实现残余应力的有效调控与应力场优化。研究成果为钛合金精密加工及服役性能提升提供了理论依据与技术路径。

## 关键词

钛合金TC4; 残余应力; 应力演变; 切削机理; 应力控制

## 1 引言

钛合金 TC4 (Ti-6Al-4V) 作为典型的  $\alpha + \beta$  双相合金,在航空航天发动机叶片、结构连接件及高性能医疗植入体中得到广泛应用。该材料兼具高强度与低密度特性,但其导热性差、弹性模量低及化学活性高,导致加工过程中易产生剧烈的热—机械耦合作用,从而诱发复杂的残余应力场。残余应力不仅影响零件的尺寸稳定性和表面完整性,还会加速裂纹萌生与扩展,降低疲劳强度和耐蚀性能。如何揭示 TC4

加工过程中残余应力的形成与演化规律,并提出有效的应力控制技术,是实现高性能钛合金零件精密制造的关键问题<sup>[1]</sup>。本文从残余应力形成机理出发,结合实验分析与数值模拟方法,系统研究不同加工参数、冷却方式与表面强化技术对残余应力的影响规律,构建了适用于 TC4 的多场耦合控制体系,为工程应用提供技术支撑。

## 2 钛合金 TC4 残余应力的形成机理与演变特征

### 2.1 热—力耦合条件下的应力生成机制

在钛合金切削加工中,热源主要来源于塑性变形功与刀—屑界面摩擦热。由于 TC4 导热系数仅为钢的 1/6,热量集中于切削区,导致温度梯度显著。塑性区的非均匀变形造成材料表层产生压应力,而随温度降低,热收缩不均则形成

【作者简介】胡小平(1987–),男,中国江西人,硕士,高级工程师,从事材料科学与工程,材料加工工程,钛合金TC4 方向研究。

拉应力。研究表明,当切削速度超过 80 m/min 时,材料表层温度可达 700℃以上,表面层发生相变组织细化,残余应力由压应力逐步转变为拉应力。此外,刀具磨损加剧摩擦热积聚,使应力分布更加复杂并向深层扩展。

## 2.2 相变与微观组织演化对应力的影响

TC4 在加工热循环中经历  $\alpha \rightarrow \beta$  及  $\beta \rightarrow \alpha'$  马氏体相变,显著改变组织结构与应力状态。 $\beta$  相的形成降低了材料流动应力,促进塑性变形;而随冷却速率加快, $\alpha'$  马氏体生成导致晶格畸变增强,形成高密度位错结构,使表层拉应力增大。显微组织观察显示,切削变质层厚度与残余拉应力幅值呈正相关。合理控制相变过程是优化应力状态的关键。

## 2.3 加工参数对残余应力分布的作用规律

实验结果表明,切削速度、进给量与刀具几何角度对应力分布具有显著影响。低速切削下热积累少,压应力为主;中高速切削时热变形与机械应力叠加,形成双峰型应力分布;而超高速切削 ( $> 150$  m/min) 则因热软化显著,表层残余拉应力急剧上升<sup>[2]</sup>。刀具前角与后角的优化设计可有效分散切削力,提高应力分布均匀性。

# 3 残余应力的测试与表征技术研究

## 3.1 X 射线衍射法的原理与应用

X 射线衍射 (XRD) 技术广泛应用于钛合金 TC4 残余应力的测量,基于布拉格衍射定律。当 X 射线入射至晶格面后,因应力引起晶面间距变化,导致衍射角度的偏移,进而可计算表层应力。对于 TC4 合金,采用 Cu-K $\alpha$  射线结合  $\psi$  角法,能够实现 10  $\mu$ m 尺度内的应力定量测量,具有高精度与重复性<sup>[3]</sup>。研究发现,TC4 样件的表层残余应力在 -450 MPa 至 +300 MPa 之间变化,并表现出显著方向性特征:沿切削方向为拉应力,垂直方向为压应力。这种差异反映了切削区热-力耦合效应的不均匀性<sup>[4]</sup>。为提高测量精度,通常采用多角度测量与多峰拟合方法,校正晶格畸变误差,以获得残余应力的精确分布。

## 3.2 中子衍射与同步辐射测量技术

中子衍射与同步辐射技术为 TC4 内部应力场的研究提供了有效工具。中子束具有较长波长和强穿透力,可探测毫米级深度的内部应力,适用于厚壁结构件的三维应力分析。实验结果表明,经精铣加工的 TC4 样件,表层为 -250 MPa 压应力,而 0.6 mm 深度处出现 +200 MPa 的拉应力峰值<sup>[5]</sup>。同步辐射因其高光强和优越的空间分辨率,能实现亚微米尺度的局部应力测量,特别适用于焊接接头和热影响区的精细表征。这些技术为残余应力定量分析与模型验证提供了可靠支持。

## 3.3 数字图像相关与声发射综合表征

数字图像相关 (DIC) 技术与声发射 (AE) 分析为 TC4 加工应力的动态监测提供了实时手段。DIC 通过跟踪表面散斑图案位移场,获取微观应变分布,推导局部应力变

化;声发射技术则记录内部微裂纹与塑性区扩展的瞬时信号,反映应力集中过程。两者结合实现了加工及加载过程中的多尺度应力监测<sup>[6]</sup>。研究发现,DIC 捕捉到的应变热点与声发射高能事件一致,有助于识别裂纹源与应力累积区。这一综合测试体系提升了残余应力研究的实时性与可视化水平,并为 TC4 加工参数优化、疲劳寿命预测及结构健康监测提供了科学依据。

# 4 残余应力的影响机制与应力场演化规律

## 4.1 残余应力对疲劳寿命的影响

残余应力在钛合金 TC4 的疲劳寿命中起着关键作用,其分布形态直接影响疲劳裂纹的萌生与扩展。表层拉应力促使微裂纹在循环载荷下迅速萌生并扩展,而表层压应力通过“裂纹闭合效应”延缓裂纹萌生,减小裂纹尖端的应力集中,从而提升疲劳寿命。研究表明,采用低速切削和合理刀具几何角度可在 TC4 表层引入 -300 MPa 左右的压应力,显著提高约 40% 的疲劳寿命<sup>[7]</sup>。残余压应力有效延缓裂纹扩展速率,且能使裂纹扩展路径发生偏转,形成非直线裂纹形态,增强抗疲劳性能。当应力梯度分布合理时,表层与次表层的应力传递平缓,可维持稳定的抗裂性能。因此,通过合理控制加工工艺中的残余应力分布,是延长 TC4 零件疲劳寿命的重要途径。

## 4.2 残余应力对尺寸稳定性与形变的影响

TC4 零件的尺寸稳定性高度依赖于残余应力的分布与稳定性。加工过程中的热应力与塑性应力会导致零件产生应力不均,进而引发形变,尤其在薄壁件与复杂曲面结构中尤为显著。研究表明,当表层拉应力超过 200 MPa 时,零件的自由端可能出现较大变形,影响装配精度<sup>[8]</sup>。通过对称切削、逐层去除材料及优化夹具设计,能够有效降低应力集中并减小热变形的风险。精密零件可通过低温时效或振动时效处理释放内部残余应力,显著提高尺寸稳定性。研究还表明,经过低温时效处理的 TC4 结构件在储存半年后,其变形量减少了约 65%,证明应力控制是保持高精度制造的基础。

## 4.3 残余应力与表面完整性的耦合效应

表面完整性是评价 TC4 零件服役可靠性的关键指标,残余应力、显微硬度和表面粗糙度三者之间存在复杂的耦合关系。适度的表层压应力能够与硬度提升形成协同作用,提高耐磨性与抗塑变能力,而过度硬化则可能导致材料脆性增强,增加裂纹萌生风险。研究发现,通过合理控制加工参数和刀具磨损,能够在保证较低粗糙度的同时,获得合理的压应力分布,优化表面力学性能<sup>[9]</sup>。此外,采用精细加工或表面后处理技术,如激光冲击强化和喷丸,可以在不改变表面几何形貌的情况下引入稳定的压应力层,提升表面完整性,增强结构可靠性,为 TC4 高可靠性零件制造提供保障。

## 5 钛合金 TC4 残余应力控制与优化技术

### 5.1 残余应力对疲劳寿命的影响

残余应力对钛合金 TC4 的疲劳寿命起着重要作用,其分布形态直接影响裂纹的萌生与扩展。表层拉应力促使微裂纹在循环载荷下迅速扩展,而表层压应力通过“裂纹闭合效应”减缓裂纹萌生速度,提升疲劳寿命。研究表明,采用低速切削和合理刀具几何角度可在 TC4 表层引入  $-300\text{ MPa}$  的压应力,从而显著提高约 40% 的疲劳寿命。残余压应力能延缓裂纹扩展,并导致裂纹扩展路径发生偏转,增强抗疲劳性能。当应力梯度合理分布时,表层与次表层应力传递平缓,保持稳定的抗裂性能。因此,控制加工工艺中的残余应力分布是延长 TC4 零件疲劳寿命的重要途径。

### 5.2 残余应力对尺寸稳定性与形变的影响

TC4 零件的尺寸稳定性依赖于残余应力的分布与稳定性。加工过程中产生的热应力与塑性应力不均,可能导致零件变形,尤其在薄壁件和复杂曲面结构中尤为显著。研究发现,表层拉应力超过  $200\text{ MPa}$  时,零件自由端的变形量可达到 0.12%,影响装配精度。通过对称切削、逐层去除材料和优化夹具设计,能够降低应力集中,减少热变形风险<sup>[10]</sup>。精密零件可通过低温时效处理释放残余应力,提高尺寸稳定性。研究表明,经过低温时效处理的 TC4 结构件变形量减少约 65%,证明了应力控制对高精度制造的重要性。

### 5.3 表面强化与后处理技术

表面强化与后处理工艺在 TC4 残余应力控制中发挥着不可替代的作用。超声冲击处理 (UIP)、喷丸强化与激光冲击强化 (LSP) 是三种典型的应力控制手段。UIP 利用高频机械冲击在材料表层引入塑性变形区,产生稳定的压应力层,改善疲劳抗力;喷丸强化通过高速弹丸撞击表面形成微观凹坑,使表层产生残余压应力,有效延缓裂纹萌生。LSP 则利用高能激光脉冲在表面产生冲击波,使应力深度可达 1mm 以上,且热影响区极小。实验结果表明,经 LSP 处理后的 TC4 表面压应力可达  $-700\text{ MPa}$ ,显微硬度提高约 15%,疲劳寿命延长约 1.8 倍。此外,热等静压 (HIP) 后处理技术通过高温高压下的扩散作用,消除材料内部微孔与残余应力,实现组织致密化与性能均衡。综合应用这些工艺

可形成梯度强化结构,使表层具备高压应力与高硬度,而内部保持良好韧性,从而在不影响力学完整性的前提下显著提升疲劳强度与抗裂性能。该多工艺协同路径为钛合金 TC4 的高可靠性制造与服役寿命延长提供了系统性解决方案。

## 6 结语

钛合金 TC4 加工过程中的残余应力演变具有显著的热—力—相变耦合特征,其形成机制复杂、影响因素众多。通过对残余应力形成机理、测试技术与影响规律的系统研究,可以为应力控制提供理论依据。本文提出的多场协同控制策略和复合强化技术能够有效改善应力分布,提升零件的尺寸精度、疲劳性能和服役可靠性。未来研究应进一步结合机器学习与数字孪生技术,构建加工—应力—性能的预测模型,实现智能化应力调控与闭环质量控制,为航空航天及高端制造领域的钛合金高性能加工提供新思路。

### 参考文献

- [1] 曾泽群.面向轨道车辆的TC4钛合金焊接残余应力预测与调控方法研究[D].大连交通大学,2023.
- [2] 邱昱桦.TC4钛合金TIG焊接残余应力及深冷处理消减研究[D].中南大学,2023.
- [3] 尹莹莹.TC4钛合金薄壁件切削残余应力消减机理及方法[D].中南大学,2022.
- [4] 方秀荣,邵艳茹,陆佳,等.锻造工艺参数对TC4钛合金锻件残余应力的影响[J].锻压技术,2021,46(03):1-8.
- [5] 王业辉.TC4钛合金超声喷丸强化残余应力数值模拟分析[J].航空发动机,2019,45(03):58-64.
- [6] 陈传勇,何悦,宣海军,等.TC4特钛合金轮盘内部残余应力测试方法对比研究[J].热加工工艺,2025,54(15):51-58.
- [7] 刘留.TC4钛合金非等温锻件固溶时效对其残余应力影响的分析[D].西安科技大学,2022.
- [8] 陈龙.基于残余应力分析的TC4钛合金焊接接头表面强化工艺研究[D].郑州航空工业管理学院,2020.
- [9] 王俊飞,袁军堂,汪振华,等.激光选区熔化成形TC4钛合金薄壁件变形与残余应力[J].激光技术,2019,43(03):411-416.
- [10] 谭玉全.热处理对TC4钛合金组织、性能的影响及残余应力消除方法的研究[D].重庆大学,2016.