

镍基高温合金核心技术发展

郑玉荣¹, 吴新年¹, 王晓民²

(1. 中国科学院兰州文献情报中心, 甘肃 兰州 730000)

(2. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)



吴新年

摘要: 核心专利在一个专利群中处于节点和纽带的地位, 是产业经济的核心。在调研大量国内外 Ni 基高温合金生产技术、合金产品、主要生产企业的基础上, 通过常规选择方法、重要 Ni 基高温合金牌号对应的专利技术、重要生产技术对应的专利技术等方法选择了 Ni 基高温合金的核心专利技术。通过相关分析方法探讨了 Ni 基高温合金核心技术的主要分布区域、主要技术分布方向、核心技术的拥有企业、重点制备工艺等, 绘制了 Ni 基高温合金核心技术及其产品的演进图谱, 重点分析了 Ni 基高温合金制备技术、热障涂层技术、热处理技术、激光熔覆技术、合金修复技术等核心技术及其应用情况。在此基础上, 对重点跟踪的企业以及他们的核心技术演进进行了探讨, 并分析总结了近年来 Ni 基高温合金核心技术的研发方向。

关键词: Ni 基高温合金; 核心技术; 演进图谱; 单晶; 激光熔覆; 热障涂层; 铂族金属

中图分类号: TG132.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)03-0246-07

Study on the Core Technology of Ni-Based Superalloys

ZHENG Yurong¹, WU Xinnian¹, WANG Xiaomin²

(1. Lanzhou Library of Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

(2. Jinchuan Group Co. Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: From the perspective of the industry, the patented technology is the core of the industrial economy. Based on the investigations of production technology of Ni-based superalloys, alloy products and enterprises in domestic and foreign countries, the article uses some proper methods to choose the core patented technology of Ni-based superalloys. Based on the core patented technology of Ni-based superalloys, the article analyzes the main distribution areas, technical direction, enterprises owning core technologies. It also draws the evolution maps of core technology and products of Ni-based superalloy. The article focuses on the core technologies and their applications, including preparation technology, thermal barrier coating, heat treatment, laser cladding and repair techniques. At last, it discusses the R & D direction of core technologies of Ni-based superalloys in recent years.

Key words: Ni-based superalloy; core patent; evolution map; single crystal alloys; laser cladding; thermal barrier coatings; platinum group metals

1 前言

Ni 基高温合金在整个高温合金领域占有重要地位, 被广泛地用来制造航空发动机耐热部件、各种工业燃气轮机热端部件、核电耐热部件等, 其涉及到的技术内容和数量是相当庞大的。从产业的角度来讲,

专利技术是以应用于生产为基础的, 针对某一产业或某领域的专利技术, 通常会形成一个专利群, 专利群中每件专利的价值和作用是有差异的, 而核心专利在一个专利群中处于节点和纽带的地位, 是后续科技的核心, 也是产业经济之核心^[1-2]。对于一个产业来说, 以核心专利为中心, 会产生单核或多核技术群, 进而衍生产品群和服务群, 最终形成产业集聚, 派生出新的经济效益之源。本文选择德温特世界专利索引 (DII) 数据库和 DIALOG 专利数据库为数据源, 在核心专利判别指标^[3-4]的基础上, 补充了主要 Ni 基高温合金牌号对应的专利、主要 Ni 基高温合金生产技术对应

收稿日期: 2014-04-10

第一作者: 郑玉荣, 男, 1974 年生, 化学学士

通讯作者: 吴新年, 男, 1968 年生, 理学博士、研究员, Email: wuxn@lzb.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.03.07

的专利，最终选择出 124 条专利作为 Ni 基高温合金生产领域的核心专利^[5]，并基于这些核心专利，探讨 Ni 基高温合金核心技术的发展情况，以及近年来主要的研发和应用方向等。

2 Ni 基高温合金核心专利技术剖析

本文基于所筛选出的 Ni 基高温合金生产加工领域的核心专利数据，应用聚类分析法确定该合金核心专利涉及的主要技术内容，应用层次分析法对其相关技术进行归类与整合，应用生命周期法分析它的主要技术发展演化过程，应用内容分析法对主要核心技术进行深入剖析^[6-7]。

2.1 核心技术总体发展态势

分析所获得的核心专利数据可知，Ni 基高温合金核心技术主要涉及合金制备、合金成分、合金应用 3 方面内容。制备技术的升级促进了产品的更新换代，产品性能得到提升，同时气冷、水冷以及热障涂层技术等辅助技术的发展大幅提升了合金产品的耐高温性能。其中合金制备涉及到定向凝固及单晶技术、热障涂层、合金修复技术、热处理技术及金属间化合物制备等。图 1 是 Ni 基高温合金从 1950 年代至今其核心技术演进简图。

通过对相关技术的研发密度、年际分布及其技术生命周期分析可知，单晶技术主要出现于 20 世纪 70 年代，之后一直到 90 年代都不断有新的专利技术产出；2000 年以来的新技术主要涉及到选晶器结构参数优化对晶体取向控制的作用和晶体取向在晶粒生长中的作用等方面，目前这一技术已经属于相对成熟的实用技术；热障涂层技术大量产出于 20 世纪 90 年代初期，目前仍然是比较受关注的技术研发方向，仍然处于成长期；合金修复技术因为激光熔覆技术的发展，从 20 世纪 90 年代末期开始有了较快的发展，目前研究的重点是应用激光熔覆技术进行一些关键合金产品或部件的修复。另外，激光熔覆技术也越来越多地应用在热障涂层的制备方面。

有关 Ni 基高温合金的核心专利技术自出现以来一直在持续地发展，主要的技术拥有国美国和日本在这一技术领域的研发活动和产出也比较多，另外德国、英国、法国等国家也是主要的核心技术拥有者（见表 1）。美国通用电气公司（GE）和联合技术公司（UTC）是其中的主要核心专利权人，其拥有的核心技术专利占到整个核心专利的近一半，另外德国西门子（Siemens）、美国豪梅公司（Howmet）、英国罗-罗公司（Rolls-Royce）、日本产业技术研究所、美国克洛美瑞燃气涡轮有限公司、特殊金属公司等也具有相当的技术实力（见表 2）。

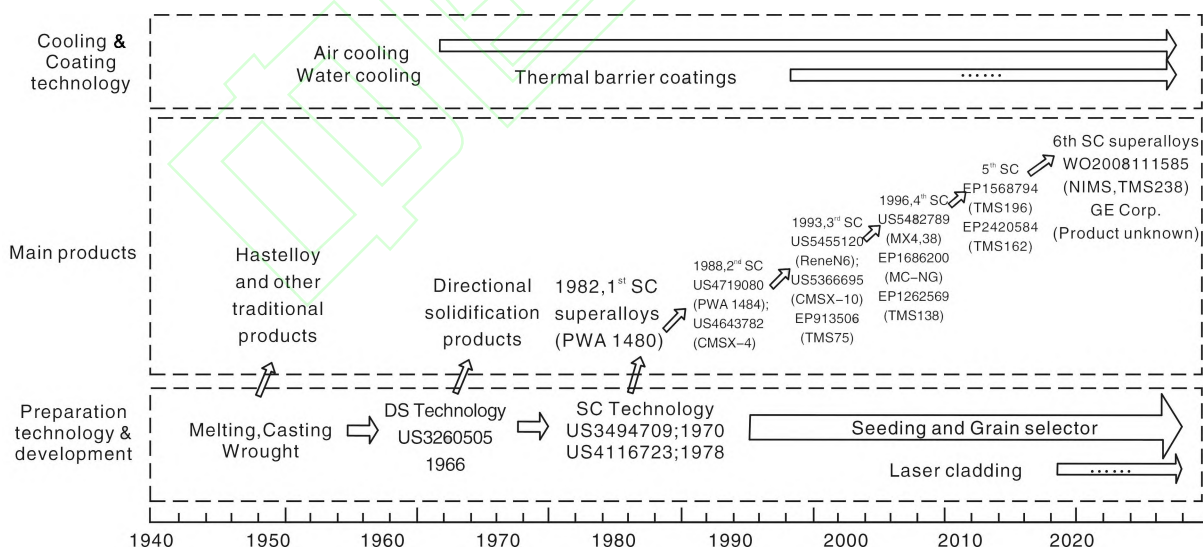


图 1 Ni 基高温合金核心技术演进图谱

Fig. 1 Core technology evolution patterns of Ni-based superalloys

2.2 主要核心技术演进分析

2.2.1 制备技术

Ni 基高温合金核心制备技术分别涉及熔铸、铸造、定向凝固、单晶等技术（图 2）。1966 年^[8]（注：专利公开日，下同）在铸造的基础上进行晶形定向凝固之后，

出现对应的 10 余种产品型号（PWA1426、CM186LC 等）。1970 年代在定向凝固的基础上发展出单晶专利技术^[9]，1982 年有了第 1 代单晶产品，比较著名的产品是 PWA1480^[10]，目前 Ni 基单晶产品技术研发到了第 6 代^[11]，成熟应用已经到第 4 代^[12]。

表 1 主要的 Ni 基高温合金核心研发国家

Table 1 Main countries with core technology of Ni-based superalloy

SN	Countries	Core patent numbers	pcI/%
1	US	89	71.8
2	JP	19	15.3
3	UK	6	4.8
4	DE	4	3.2
5	FR	2	1.6
6	Others	4	3.2

从技术层面上说, 制备技术发展的传承性是比较强的, 熔炼结合模具发展出铸造, 温度场梯度与铸造结合发展出定向凝固, 定向凝固与单晶控制技术融合发展出单晶技术, 每一次具有里程碑意义的技术进步都是在前一代技术的基础上发展起来的。目前, 定向凝固技术是制备单晶高温合金最为有效的一种方法^[13]。

表 2 主要的 Ni 基高温合金核心研发企业

Table 2 The core assignee companies of Ni-based superalloy

SN	Core agent	Patent numbers	pcI/%
1	GE	36	29.0
2	UTC	25	20.2
3	Siemens	7	5.6
4	Howmet	6	4.8
5	Rolls-Royce	4	3.2
6	Others	48	38.7

随着计算机信息技术的发展, 计算机在 Ni 基高温合金的工艺控制中扮演了重要角色, 如 Rene 第 3 代合金在研制过程中就采用计算机进行成分演算、统计筛分、成分优化等工序^[14-15]。近年来, 除了合金耐高温、耐腐蚀、抗氧化、抗蠕变、机械强度等综合性能外, 相关核心技术也重视合金与环境的协调性、减少维护、扩展材料的使用寿命、以及减小合金的制备成本等方面。

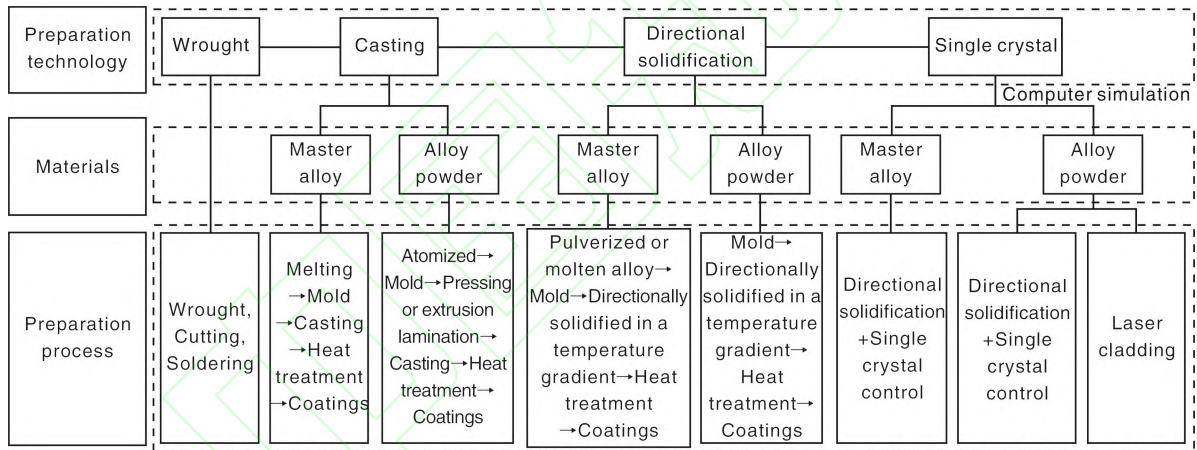


图 2 Ni 基高温合金制备技术演进图

Fig. 2 Preparative technology evolution of Ni-based superalloy

2.2.2 热障涂层技术

热障涂层技术是美国 NASA 中心提出的, 将耐高温、高隔热的陶瓷材料涂覆在合金基体表面, 作用是降低合金表面温度, 可以让合金在更高温度下工作^[16]。英国罗罗公司为了提升发动机的耐高温能力, 早在 1960 年开始试验对发动机进行冷却的技术, 使得发动机的抗高温能力大幅提升; 20 世纪 90 年代开始除了冷却技术外, 又研发出了热障涂层技术, 发动机的抗高温性能进一步提升(图 3)。一般情况下, 热障涂层在 100 ~ 500 μm 厚, 可以降低合金表面温度 100 °C ~ 300 °C 甚至更高, 第 4 代 Ni 基高温合金本身大约可以耐高温 1 180 °C, 但在热障涂层存在下可以使涡轮发动机在 1 300 °C 以上环境中工作, 从而大大提高发动机的效率和性能^[17]。

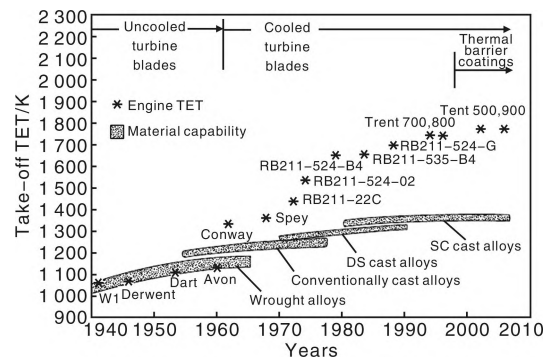


图 3 罗 - 罗公司发动机应用热障涂层后的耐高温能力变化^[17]

Fig. 3 Variation of high temperature resistance of rolls-royce engines after using thermal barrier coatings^[17]

热障涂层由里向外一般由基体、粘合涂层、扩散层以及陶瓷涂层组成(图4)。基体由 Ni-Co 基超级合金组成, 粘结涂层通常由 NiCrAlY 合金或者 NiCoCrAlY 合金组成, 扩散层是制备和工作过程中生长的 Al 氧化层, 陶瓷层是耐高温涂层^[18], 4 层配合工作, 从而提高发动机性能。西门子公司的热障涂层制备专利技术在此类专利中具有代表性, 且与近年来发展的增加稀土功能元素的研发主流方向具有一致性, 依次采用低氧热处理、热扩散稀土元素、惰性气氛热处理、还原气氛增加相比等步骤处理合金粉末, 最后等离子喷涂到合金基体表面形成热障涂层^[19]。

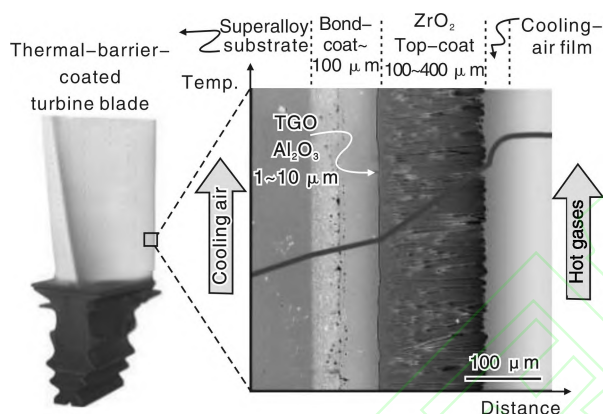


图4 热障涂层结构示意图^[18]

Fig. 4 Schematic diagram of thermal barrier coatings^[18]

2.2.3 热处理技术

热处理在 Ni 基高温合金的制备过程中具有重要地位, 主要的目的有两个: 一是强化合金性能; 二是定向结晶, 可以改善显微组织、力学性能^[20]、延展性^[21]、 γ' 相分布^[22]、抗蠕变性^[23]、晶体取向^[24]等。

美国通用电气公司拥有的热处理核心技术是最多的, 其技术核心内容包括首先在真空或惰性气氛中处理合金, 以达到至少约 95% 的 γ' 相, 然后通过分步控制加热和冷却时间来对合金进行热处理^[25-26], 加热和冷却的保持时间有严格的要求。通过热处理 Ni 基高温合金使其单晶耐高温程度显著增加, 应力断裂强度和抗疲劳性能增加, 具有优越的抗氧化和抗热腐蚀能力, 同时, 机械和环境相协调的能力也得到了提升。

2.2.4 激光熔覆技术

国内外对高温合金的激光熔覆和多层熔覆已经开展了较多的研究^[27-28], 激光熔覆具有局部加热和低热量输入等优点, 同时激光熔覆超高的温度梯度有利于材料的定向凝固生长^[29]。目前激光熔覆技术在 Ni 基高温合

金领域主要应用在修复基材^[30-31]和修复 NiCrAlY 或 NiCoCrAlY 涂层等方面^[32-33]。

在激光熔覆技术领域, 瑞士苏尔寿公司的激光熔覆外延定向生长技术是比较典型的, 其中的两项核心专利排在镍基高温合金核心专利被引频次的第 4 位^[34]和第 9 位^[35]。瑞士苏尔寿公司在高温合金领域主要的业务是修复涡轮发动机, 在全球 100 多个国家有其业务分支, 其专利技术内容主要是在计算机控制下通过陶瓷模具获得晶体取向的温度场, 从熔体定向凝固单晶工件, 避免多晶凝固过渡形成横向和纵向晶界。其技术原理是应用一个定向凝固结构的基板, 一个或多个层的具有相同定向凝固结构的一体化工件晶片, 粉末合金材料从喷嘴以粉末形式吹入熔区由激光束熔融, 并在工作点形成凝固边界梯度或移动凝固温度梯度, 在衬底生长并外延结构进行晶体生长。该工艺由计算机控制, 已经修复的单晶结构合金包括 SRR99、CMSX-4、CMSX-6 等在内的多种合金。

2.2.5 其他核心技术

Ni 基高温合金核心专利技术涉及的其他方面, 还包括高温焊接材料、高温形状记忆合金、金属间化合物等。

通用电气公司的 Ni 基高温焊接材料主要分为高熔融成分、低熔融成分, 以及高熔融成分和低熔融成分混合构成等类型, 并对各成分的比例有详细报道^[36]。具有初析相和共析结构的双相金属间化合物^[37-38]和高温环境 Ni-Ti 形状记忆合金^[39]等也是该领域核心专利涉及到的主要技术内容。

2.3 核心技术及应用

Ni 基高温合金核心专利产品包含采用熔炼、铸造和单晶等技术生产的产品, 其中单晶产品代际间在耐高温性能上高出 30 ~ 60 °C。第 2 代产品开始含有一定比例的 Re; 第 4 代产品含有一定比例的 Ru; 第 5 代产品通过添加 Si 改善合金的抗氧化性, 同时增加了 Ru 的含量, Ta 被置换出来维持 γ/γ' 微观结构; 第 6 代产品除 Ru, Re 的其他 Pt 族金属的地位得到提升。据报道, 已经研发第 6 代 Ni 基单晶高温合金技术的主要是日本 NIMS 和美国 GE。日本 NIMS 重视材料的综合性能、环保性能, Ru 的含量达到 5.0%, 其中对高温环境下的抗氧化性相对更重视, 报道的合金产品型号为 TMS-238。美国 GE 提升了其他 Pt 族金属在合金中的含量, 报道含量从 0.1% ~ 6.0%^[40], 具体产品名称未见报道。表 3 列出了部分 Ni 基单晶高温合金及其应用情况。

表 3 部分 Ni 基单晶高温合金产品及应用情况

Table 3 Part of core Ni-based single crystal superalloy products and applications

SC gen	Countries	SC products	Core patent	R & D agent	Alloy applications	Turbine applications
1 st gen	US	PWA1480	US4209348A	UTC	F100-PW-220	F16C/D, F15E
2 nd gen	US	PWA1484	US4719080A	UTC	PW40000, V2500	Airbus, McDonnell Douglas Aircraft
	US	ReneN5	US5270123A	GE	GE90	Boeing 777 aircraft
	US	CMSX-4	US4643782A	C-M Corp.	EJ200, RB211	Harrier Fighter
3 rd gen	US	ReneN6	US5455120A	GE		
	US	CMSX-10	US5366695A	C-M Corp.	F119-PW-100	F-22 Raptor
	JP	TMS-75	EP913506A1	NIMS	F100-IHI-220E	F-15J/DJ
4 th gen	JP	TMS-138	EP1262569A1	NIMS	Turbine inlet temp. 1650°C	Unknown
	FR	MC-NG	EP1686200A2	ONERA		
	GB	RR3010		Rolls-Royce	Trent	Boeing Aircraft
	US	MX4, 3B	US5482789A	GE		
5 th gen	JP	TMS-162	WO2010119709A1	NIMS	Unknown	Unknown
	JP	TMS196	WO2004053177A1	NIMS	Unknown	Unknown
	JP	TMS-173	unkown	NIMS	Unknown	Unknown
6 th gen	US	-	unkown	GE	PW9000?	6th Fighter
	JP	TMS238	WO2008111585A1	NIMS	Unknown	Unknown

Note: gen - generation, SC - single crystal

3 结 语

通过对镍基高温合金核心技术的分析可以发现, 核心技术的演进与产业发展是对应的, 跟踪并把握了核心技术的研发方向, 就是把握了产业的发展方向。近年来镍基高温合金核心技术研发方向主要体现在以下 4 个方面。

(1) 计算机信息技术在合金制备中的应用。通过计算机模拟合金成分、合金制备、合金性能等, 然后再实现产业化, 是近年来核心企业采取的主要步骤。

(2) 辅助技术迅猛发展。相临两个代级间的单晶合金可以提高耐温性能 30 ~ 60 °C, 而热障涂层技术和气冷技术结合可以直接让单晶合金的工作环境提高几百摄氏度, 让高温合金产品在更加苛刻的环境下工作, 是近年来最重要的研发方向之一。

(3) 激光熔覆技术的快速发展及广泛应用。激光熔覆技术在热障涂层制备及高温合金修复领域发挥着越来越重要的作用, 其成功应用既包括单晶合金表面制备热障涂层, 也包括在基材料上外延生长修复单晶合金, 同样是近年来最重要的研发方向之一。未来激光熔覆技术的高温合金的制备及其他相关方面如何拓展更多的应用, 值得关注。

(4) 综合性能的提升。综合性能既包括耐高温、耐腐蚀、抗氧化、抗蠕变、机械强度等性能, 也包括越来越受到重视的与环境协调性、少维护性、扩展材料的使用寿命、以及减小合金的制备成本等方面。

参考文献 References

- [1] Xiao Huwei(肖沪卫). *Patent Map Methods and Applications*(专利地图方法与应用) [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2011: 148.
- [2] Han Zhihua(韩志华). 核心专利判别的综合指标体系研究 [J]. *Foreign Investment in China*(中国外资), 2010, (2): 193 - 196.
- [3] Lu ping(陆萍), Ke Lanxin(柯岚馨). INNOGRAGPY 在学科核心专利挖掘中的应用研究 [J]. *Library Work and Study*(图书馆工作与研究), 2012, (8): 122 - 125.
- [4] Abert M B, Avery D, Narin F, et al. Direct Validation of Citations as Indicators of Industrially Important Patents [J]. *Research Policy*, 1991, 20(3): 251 - 259.
- [5] Zheng Yurong(郑玉荣), Wu Xinnian(吴新年), Tian Xiaoyang(田晓阳), et al. 基于产业尺度的核心专利判别方法研究 [J]. *Information Studies: Theory & Application*(情报理论与实践), 2014, 37(6).
- [6] Fang Shu(方曙), Zhang Xian(张娴), Xiao Guohua(肖国华). 专利情报分析方法及应用研究 [J]. *Documentation, Information & Knowledge*(图书情报知识), 2007, 118(4): 64 - 69.
- [7] Alan L P, Scott W C. *Tech Mining: Exploiting New Technologies for Competitive Advantage*(技术挖掘与专利分析) [M]. Translated by Chen Yan(陈燕译). Beijing: Tsinghua University Press, 2012.
- [8] Snyder F L V. *Gas Turbine Element*: US, 3260505A [P]. 1966 - 07 - 12.
- [9] Barry J Pearcey. *Single Crystal Metallic Part for Use as a Blade or Vane in a Gas Turbine Engine*: US, US3494709A [P].

- 1970-02-10.
- [10] Duhl D N. *Heat Treated Nickel Superalloy Component for High Temp. Use-Esp. Monocrystalline Gas Turbine Blade with Very High Creep Strength*; US, 4209348A [P]. 1980-6-24.
- [11] Sato A. *Nickel-Based Single Crystal Superalloy for Turbine Blade Used for Aircraft Engine and Industrial Gas Turbine, Contains Composition Containing Cobalt, Niobium, Rhenium, Ruthenium, Remainder of Nickel and Unavoidable Impurities*. Ishikawajima Harima Heavy Ind; WO2008111585A1 [P]. 2008-09-18.
- [12] Erickson G L. *Single Crystal Nickel@-Based Superalloys for Gas Turbine Parts-Having Improved Properties of Strength and Resistance to Oxidn. and Corrosion up to High Temps*; US, 5366695 [P]. 1994-11-22.
- [13] Sun xiaofeng(孙晓峰), Jin Tao(金涛), Zhou Yizhou(周亦胄), et al. 镍基单晶合金研究进展 [J]. *Materials China (中国材料进展)*, 2012, 31(12), 1-11.
- [14] O'HARA K S, et al. *Nickel-Based Superalloys with Improved High-Temp. Strength and Stability-Where the Formation of Detrimental SRZ is Minimised*; US, 5455120A [P]. 1995-10-3.
- [15] Duhl D N. *High Strength Nickel Base Superalloy-for Single Crystal Articles e.g. Gas Turbine Engine Blades*; US, 4719080A [P]. 1988-01-12.
- [16] Miller R A. *Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines History and Directions [C]*. *Proceedings of Thermal Barrier Coating Workshop*, NASA Conference Publication, 1995, 3312: 17-34.
- [17] Roger C Reed. *The Superalloys Fundamentals and Applications [M]*. Cambridge, Cambridge University Press, 2006.
- [18] Padture N P. *Materials Science—Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications [J]*. *Science*, 2002, 296, 280-284.
- [19] Arrell D J. *Combustion Turbine Component Has Combustion Turbine Component Substrate, and Alloy Coated Material Containing Nickel, Chromium, Aluminum, Yttrium, Titanium, Tantalum, Tungsten, Rhenium, Rare Earth Element, and Oxide of Yttrium*; US, 2009075110A1 [P]. 2009-03-19.
- [20] Li J, Wang H M, Tang H B. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Laser Melting Deposited Ni-Base Superalloy Rene'41 [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 550: 97-102.
- [21] Qiu C L, Wu X H, Mei J F. Influence of Heat Treatment on Microstructure and Tensile Behavior of a Hot Isostatically Pressed Nickel-Based Superalloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 578: 454-454.
- [22] Yao Z, Degnan C C, Jepson MAE, et al. Effect of Rejuvenation Heat Treatments on Gamma Prime Distributions in a Ni Based Superalloy for Power Plant Applications [J]. *Materials Science and Technology*, 2013, 29(7): 775-780.
- [23] Latief F H, Kakehi K. Influence of Heat Treatment on Anisotropic Creep Behavior of Aluminide Coating on a Ni-Base Single Crystal Superalloy [J]. *Materials & Design*, 2013, 52: 134-142.
- [24] Latief F H, Kakehi K. Effects of Heat Treatment and Crystallographic Orientation on Creep Behavior of Aluminized Nickel-Base Single Crystal Superalloy CM186LC [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(10): 9290-9302.
- [25] Pollock T M, Ross E W, Walston W S, et al. *Superalloy Based on Nickel@ Contg. Rhenium-Useful for Soln. Heat Treatment to Limit Presence of e.g. Undesirable Topologically Close Packed and Gamma Phases*; US, 4222794A [P]. 1992.
- [26] Wukusick C S, Buchakjian L, Ramgopal D. *Heat Treatment for Single Crystal Nickel@-Superalloy Article-Gives e.g. Improved High Temp. Stress Rupture Strength Useful for Hot Section Aircraft Gas Turbine Engines*; US, 5100484A [P]. 1992-3-31.
- [27] Kathuria Y P. Some Aspects of Laser Surface Cladding in the Turbine Industry [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 132(2-3): 262-269.
- [28] Sexton L, Lavin S, Byrne G, et al. Laser Cladding of Aerospace Materials [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 122(1): 63-68.
- [29] Gaumann M, Henry S, Cleton F, et al. Epitaxial Laser Metal Forming: Analysis of Microstructure Formation [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999 271(1-2): 232-241.
- [30] Santos E C, Kida K, Carroll P, et al. Optimization of Laser Deposited Ni-Based Single Crystal Superalloys Microstructure [J]. *Materials Processing Technologies*, 2011, 154-155: 1405-1414.
- [31] Weidlich N, Gruninger A, Meier O, et al. Individual Laser Cladding for High Pressure Turbine Blades [J]. *Euomas*, 2008, 2028: 227-233.
- [32] Vilar R, Santos E C, Ferreira P N, et al. Structure of NiCrAlY Coatings Deposited on Single-Crystal Alloy Turbine Blade Material by Laser Cladding [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(18): 5292-5302.
- [33] Bezencon C, Schnell A, Kurz W. Epitaxial Deposition of MCrAlY Coatings on a Ni-Base Superalloy by Laser Cladding [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49(7): 705-709.
- [34] Kurz W, Gaeumann M, Bieler H. *Single Crystal Superalloy Build-up Method-Useful for Repairing Worn Superalloy Turbine Blade*. Sulzed Innotec; EP861927A [P]. 1998-09-02.
- [35] Kurz W, Gaeumann M, Bieler H. *Single crystal superAlloy build-up process especially for turbine blade repair-by surface remelting and material addition using energy beam with controlled energy supply to achieve dendritic solidification*; EP892090A [P]. 1999-01-20.
- [36] Budinger D E, et al. *Alloy Powder Mixt. for Brazing Super Alloys at Higher Temps-Comprises High Melt Component Having Metallic Powder Consisting of Cobalt@, Chromium@, Aluminium@, Titanium@, Molybdenum@, etc., and Melt Component, Used in Gas Turbine Engines*; US, 5240491A [P]. 1993-8-31.
- [37] Takasugi T. *NickelAluminum Group Intermetallic Compound for Heat Resistant Structural Material, Has Double Dual-Phase Struc-*

- ture of Pro-Eutectoid and Eutectoid Phases, and Contains Aluminum, Vanadium, Titanium, Boron and Remainder of Nickel*; WO2006101212A1 [P]. 2008-07-24.
- [38] Takasugi T, et al. *Intermetallic Compound for Thermal Protection System Material, Contains Preset Amount of Aluminum, Vanadium, Niobium, Boron and Nickel, and Has Double Dual Phase Structure of Proeutectoid Phase and Eutectoid Structure*; WO2007086185A1 [P]. 2007-08-2.
- [39] Abujudom D N, et al. *High Transformation Temp. Shape Memory Alloy-Comprises Titanium@ Base-Hafnium and Opt. Zirconium and Another Different Metal e. g. Nickel*; US, 5114504A [P]. 1992-05-19.
- [40] Jean-Yves Guedou. *Materials Evolution in Hot Parts of Aero-Turbo-Engines* [C]. Paris; 27th International Congress of the Aeronautical Sciences, 2010; 1-7.

(编辑 易毅刚)

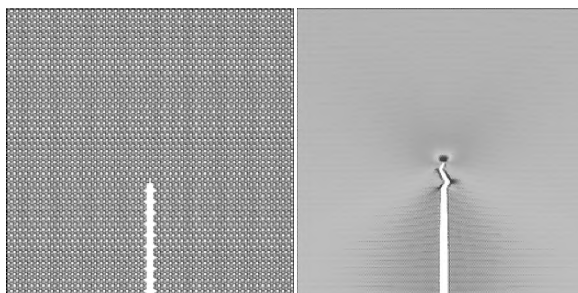
力学所在格林菲斯理论对纳米尺度结构的适用性研究中获进展

当将宏观理论应用到微纳米系统时，它们的可适用性通常受到质疑。这种质疑源自这样一个事实：某些物理量在大尺寸结构下和小尺度体系中的性质以及产生的作用可能发生显著变化；在表面张力帮助下，一只蚊子可以轻松停在水面上，但我们不会指望一头水牛站在水面上。诺贝尔物理奖得主理查德·费曼于 1959 年在加州理工学院的演讲中即提到 *There's Plenty of Room at the Bottom*，表明在微纳尺度的基础研究和科技发展都有很大的空间。确定这些宏观理论可适用的临界尺度，同时理解它们应用于微纳系统时问题出现的原因，从而找到与宏观理论对应的描述这些微纳系统的新方法，是微纳尺度基础研究的核心问题。

在材料破坏过程中，我们知道含裂纹的材料在裂纹扩展过程时，系统释放的能量不小于裂纹扩展而形成新表面所对应的表面能；并由此可以推导出材料的强度与微裂纹长度以及材料表面能之间的关系，这就是力学领域熟知的格林菲斯理论。这一理论在纳米尺度的裂纹体系中，同样面临挑战：在这一尺度上，局部原子间的非线性相互作用、原子排列导致的各向异性、宏观参数如表面能受局部变形及原子排布的影响等因素都将放大，这与传统的林菲斯理论所要求的线弹性裂纹、各向同性材料、单一表面能相违背。

中国科学院力学研究所科研人员在最近的理论工作中，通过原子尺度模拟与理论分析，发现格林菲斯理论能准确地预测含 10 nm 以上裂纹的石墨烯强度；当裂纹长度小于这个量级时，所预测的强度与计算所得到的强度出现明显差异。这一现象源自短裂纹中裂纹尖原子间的非线性相互作用、裂纹尖原子排列在强度上的各向异性等因素：裂纹倾向于沿着 zigzag 边界扩展，因为这一方向上原子键的强度最低。这一现象与基于能量原理的林菲斯理论不同。同时，研究人员提出的通过临界应变的理论方法可以很好地预测含短裂纹石墨烯在破坏时所对应的最大应变。这一工作对于基于石墨烯材料微小系统的可靠性以及采用石墨烯作为增强相的复合材料的强度预制有重要意义。

该工作发表在 2015 年 3 月的 *Nano Letters* (尹汗青, 齐航, 方菲菲, 朱廷, 王宝林, 魏宇杰)。该研究工作受到了国家自然科学基金委、科技部“973”计划以及中国科学院等机构的资助。



石墨烯中的裂纹长度小于这个量级时，格林菲斯理论所预测的强度与计算所得到的强度出现明显差异。这一现象源自短裂纹尖原子间的非线性相互作用、裂纹尖原子排列在强度上的各向异性等因素：裂纹倾向于沿着强度弱的 zigzag 边界扩展。