

镍基单晶高温合金疲劳行为研究进展

刘满平¹, 马 辉¹, 崔 壮¹, 曾 迎², 孙少纯¹, 赵国平¹

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

(2. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610031)

摘 要: 镍基单晶高温合金在高温环境下具有优异的综合性能, 被广泛应用于航空发动机和燃气轮机的叶片等热端部件。疲劳失效是叶片服役过程中的主要失效形式之一, 本文基于单晶高温合金疲劳行为的研究现状, 分析了镍基单晶高温合金的疲劳损伤机制, 讨论了晶体取向、温度、加载方式对疲劳行为的影响, 介绍了成分优化、热处理和表面处理等优化镍基单晶高温合金疲劳寿命的方法。最后提出了一些原位测试等先进测试技术在镍基单晶高温合金疲劳行为研究中的应用, 并展望了镍基单晶高温合金疲劳行为研究的发展趋势。

关键词: 单晶高温合金; 疲劳行为; 裂纹; 先进测试技术

中图分类号: TG146.1⁺5; TG132.3⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)08-2151-13

1 引言

镍基高温合金由于独特的两相结构(γ 基体和 γ' 析出相), 在高温环境下具有优异的综合性能, 被广泛应用于服役环境复杂的航空发动机和燃气轮机等热端部件^[1-2]。与等轴晶和柱状晶相比, 单晶高温合金消除了垂直于主应力轴的晶界, 高温性能得到大幅度提升(图1a), 已发展成为航空发动机叶片的主要材料。叶片等部件在服役时, 受到高温高压循环应力和机械振动等复杂载荷容易发生疲劳损伤, 生成疲劳裂纹导致叶片的服役寿命降低^[3-7]。疲劳失效是叶片失效的主要形式之一, 研究镍基高温合金的疲劳行为, 揭示其复杂环境下的疲劳损伤机制, 进而提升疲劳寿命, 对航空航天等领域的发展具有重要意义。关于镍基单晶高温合金疲劳行为的研究, 主要集中在以下几个方面(图1b): 一是通过循环应力-应变曲线、疲劳寿命曲线($S-N$ 曲线)等, 揭示镍基单晶高温合金在循环加载下的疲劳寿命、疲劳行为等基本特征^[8-9]; 第二, 结合材料的微观组织特征, 对疲劳失效的微观机制进行深入分析^[10-11]; 第三, 通过优化材料的组织结构、材料表面改性等处理方式, 提高镍基单晶高温合金的疲劳寿命^[12-13]; 第四, 通过建立适用于镍基单晶高温合金的疲劳寿命预测模型, 预测材料在不同应力幅下的寿命, 为工程实践提供可靠的依据^[14-15]; 此外, 一些新型测试技术和方法在疲劳行为研究中得到了应用, 例如原位X射线衍射^[16]、扫描电镜下的原位疲劳实验等^[17], 结合数值模拟方法^[18], 对材料的内部微观结构和应力分布等特征进行研

究, 揭示单晶高温合金的疲劳行为。

单晶合金和多晶合金的疲劳行为存在明显差异。对于多晶高温合金的疲劳, 在高温下常出现氧化裂纹和晶间裂纹, 对于单晶高温合金的疲劳, 由于消除了晶界, 裂纹的萌生和扩展往往与滑移和剪切有关^[19]。镍基单晶高温合金的疲劳行为受温度、载荷、环境等因素的影响, 首先应合理地设计和优化合金成分^[5, 20-22], 然后通过热处理、热等静压等工艺调控合金的微观组织进而提高疲劳寿命^[23-25]。材料的微观组织决定性能, 要系统地探究镍基单晶高温合金疲劳的损伤机制^[3, 10, 16, 26-30], 以此指导成分设计和优化工艺。另外, 表面粗糙度影响疲劳行为^[31], 表面处理也是提升合金疲劳寿命的有效方法^[6, 13, 32-34]。结合镍基单晶高温合金疲劳行为的研究现状, 本文阐述了镍基单晶高温合金疲劳损伤机制, 在此基础上总结了提高疲劳寿命的方法和先进表征技术对疲劳行为研究的意义, 并展望了未来研究趋势。

2 镍基单晶高温合金疲劳损伤机制

2.1 裂纹萌生

疲劳失效分为3个过程: 裂纹萌生、裂纹扩展和断裂。镍基单晶高温合金裂纹萌生的主要机制是: 位错对 γ/γ' 的剪切作用^[3], 在疲劳载荷的作用下, 合金首先会进入一个最初的快速硬化阶段, 在这个阶段, 位错密度增加, 然后位错相互连接形成脉络结构, 位错脉络为了适应应变会发生结构变化而生成持久滑移带(PSBs)。随着应

收稿日期: 2024-08-11

基金项目: 国家自然科学基金-联合基金重点项目(U22A20187)

作者简介: 刘满平, 男, 1964年生, 博士, 教授, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, E-mail: manpingliu@ujs.edu.cn

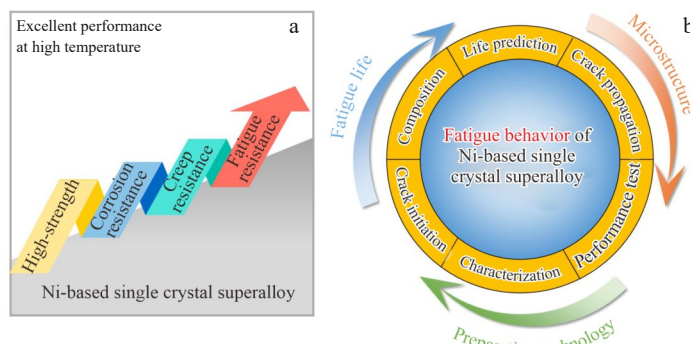


图1 镍基单晶高温合金的高温性能和疲劳行为

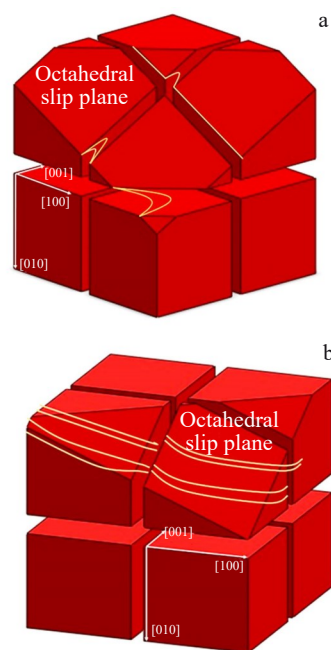
Fig.1 High temperature properties (a) and fatigue behavior (b) of Ni-based single crystal superalloy

变的持续作用会达到饱和阶段,在这个阶段中循环应力-应变的变化更为平缓,通常构成循环软化阶段^[35],此时位错的持续累积使PSBs的通道变宽。Ni基单晶高温合金由 γ 基体和有序的 γ' 析出相组成, γ' 相能够抑制疲劳过程中位错运动^[36]。疲劳变形过程中,位错主要在 γ 通道中累积,某些情况下会切过 γ' 相,随着PSBs的持续运行,直到积累足够的损伤并饱和到发生裂纹萌生的临界值^[37],导致疲劳裂纹萌生^[38-39]。另外,材料受力时,局部会发生塑性变形,在高密度位错的作用下,可以诱导再结晶晶粒或沉淀相的生成^[3,10],由于缺陷(孔洞、拓扑密排(TCP)相、碳化物等)及小角度晶界与基体之间的弹性不相容,从而产生应力集中,也会导致裂纹的萌生。

2.2 裂纹扩展

镍基单晶高温合金疲劳损伤通常以沿晶体滑移系统的位错运动和PSBs的形成来表示^[40],疲劳裂纹扩展是沿八面体 $\{111\}$ 滑移平面生长裂纹,主要滑移模式是位错在具有最大临界剪切应力(CRSS)的八面体 $\{111\}$ 平面上运动(图2)^[41]。裂纹首先在 γ 通道中扩展(图2a),然后会切过 γ' 相(图2b),有I型和II型2种常见的裂纹扩展模式(图3)^[42]。晶体学I型裂纹扩展主要由单一主滑移系的剪切变形驱动,导致裂纹路径呈现典型的“Z”字形特征(图3a),在特定晶面上沿一定晶向进行。晶体学II型裂纹扩展(图3b)则涉及2个滑移系的交替激活,一般垂直于加载轴。在较高的温度和较低的频率下,I型裂纹扩展失效占主导地位,其中疲劳裂纹在垂直于最大施加主应力的方向上传播^[43-44],在较低的温度和较高的频率下,疲劳裂纹首先以I型裂纹发展,然后沿着倾斜于加载轴的 $\{111\}$ 晶体学滑移面进行扩展^[16,45]。在相对中等测试温度下,裂纹倾向于以晶体学II型裂纹扩展,但也主要与加载频率相关,例如Fleury等人^[46]对不同取向的AM1镍基单晶高温合金在不同温度下进行低周疲劳实验发现,大多数裂纹都以II型模式扩展。

裂纹路径及其沿八面体滑移平面开裂和晶体剪切之间的过渡受多种因素的影响,包括温度、应变范围、环境

图2 γ' 立方体和八面体平面上位错滑移活动的2种可能性Fig.2 γ' cuboids and two possibilities of dislocation slip activity on the octahedral planes^[41]: (a) dislocation activity limited to the γ phase; (b) dislocations passing through both γ and γ'

等因素,因此镍基单晶高温合金通常不会遵循常规的I型/II型裂纹扩展行为^[41],某些情况下,疲劳裂纹以I型模式开始生长,然后在晶体剪切平面上过渡到裂纹扩展(图3c)^[47]。另外,Getsov等人^[48]发现在某些情况下,镍基单晶高温合金的断裂以非晶体剪切模式进行。因此,关于不同成分的镍基单晶高温合金在不同加载条件下的疲劳裂纹扩展规律需要进一步研究与验证。

除了裂纹扩展模式,裂纹扩展速率也是单晶高温合金的疲劳寿命的影响因素之一。裂纹扩展速率由裂纹尖端临界存储能量密度决定,Karamitros等人^[40]提出了一种测定临界储能密度和短裂纹扩展速率机理量化的新方法,这种方法可以基于裂纹尖端存储能量密度和最高活化滑移体系的裂纹扩展模型,分别预测疲劳载荷下镍基

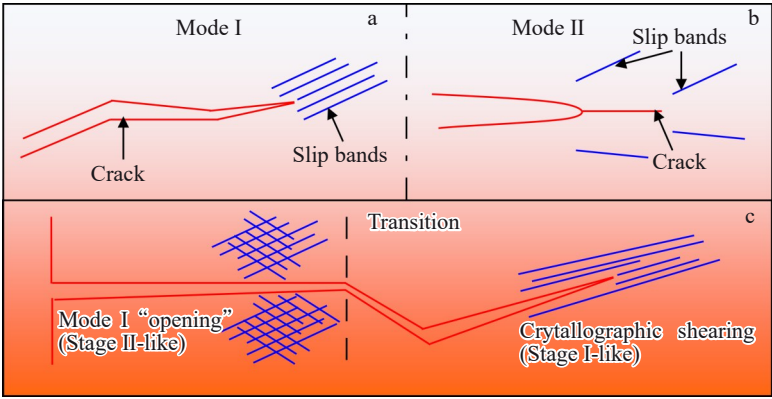


图 3 不同疲劳裂纹扩展方式
Fig.3 Schematics of crack propagation path^[41-42]: (a) Mode I; (b) Mode II; (c) mixed type

高温合金单晶的裂纹扩展速率和裂纹路径。

3 镍基单晶高温合金疲劳行为影响因素

3.1 晶体取向

疲劳寿命取决于加载方向、循环类型和温度^[49]。镍基单晶高温合金在机械性能方面具有明显的各向异性，不同晶体取向下有不同的裂纹扩展和滑移行为^[50]，抵抗裂纹扩展的能力也不同^[45]。Han 等人^[50]通过原位扫描电子显微镜 (SEM) 观察了 2 个接触取向 [110] (*X*) 和 [010] (*Y*) 的裂纹和滑移线行为，在裂纹萌生方向方面，取向 *X* 和 *Y* 试样之间存在明显差异。对于方向 *X*，裂纹和滑移线通常沿直线形成和传播，该方向几乎垂直于接触面 (图 4a)。但对于方向 *Y*，裂纹和滑移线以 45°“之”字形方向形成和传播 (图 4b)。裂纹萌生方向通常是位错密度最大的滑移系方向，并且晶体取向还会影响裂纹扩展速度^[29]。因为滑移具有明显不均匀性，晶体取向差大会加重不均匀性，使晶界两侧产生显著差异并导致裂纹形核^[51]。

不同取向的合金在疲劳过程中的循环响应不同，Liu

等人^[52]研究了 [001]、[011] 和 [111] 取向的镍基单晶高温合金在低周疲劳过程中的循环应力响应，发现 [001] 试件的变形在应变幅值增加时表现为早期的循环软化 (图 5a)，而 [011] 和 [111] 试样在大应变幅值下表现为循环软化，在小循环幅值下表现为循环硬化 (图 5b、5c)。

目前关于镍基单晶高温合金疲劳性能的一个研究热点是取向差对疲劳行为的影响，因为疲劳寿命高度依赖于取向并且主要与弹性模量相关^[53]。考虑到与取向相关的疲劳性能，通常情况下以 [001] 取向为预期制备的优选取向^[52]，因为 [001] 方向试样的弹性模量最小，疲劳寿命最长，随着弹性模量的增加，疲劳寿命逐渐降低。但是实际生产中合金的晶体取向与预期的 [001] 取向之间会存在一定的偏差，这种取向差的大小会导致性能差异。疲劳性能往往随着取向角偏差的增大而减小，这是由于应力引起的塑性各向异性行为，特别是在较低应力下，晶体取向对合金疲劳寿命的影响更加明显^[54]。

但在不同的加载条件下，[001] 取向不一定是最佳取向。Cervellon 等人^[55]通过与标准 [001] 取向的合金相比，发现 [111] 取向在高应力下具有更高的疲劳寿命，而在非

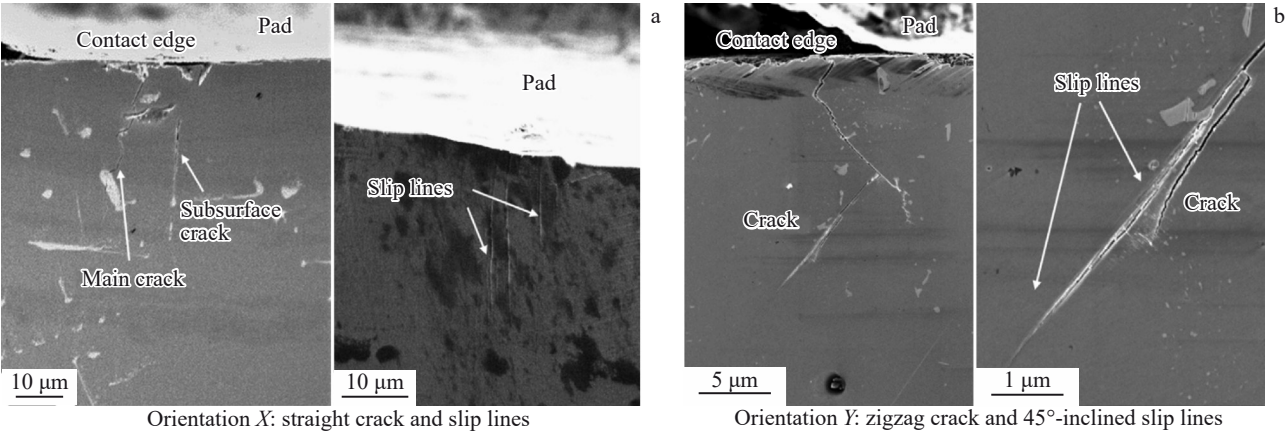


图 4 *X* 方向和 *Y* 方向裂纹的原位 SEM 观察
Fig.4 In-situ SEM observation of cracks^[50]: (a) orientation *X*; (b) orientation *Y*

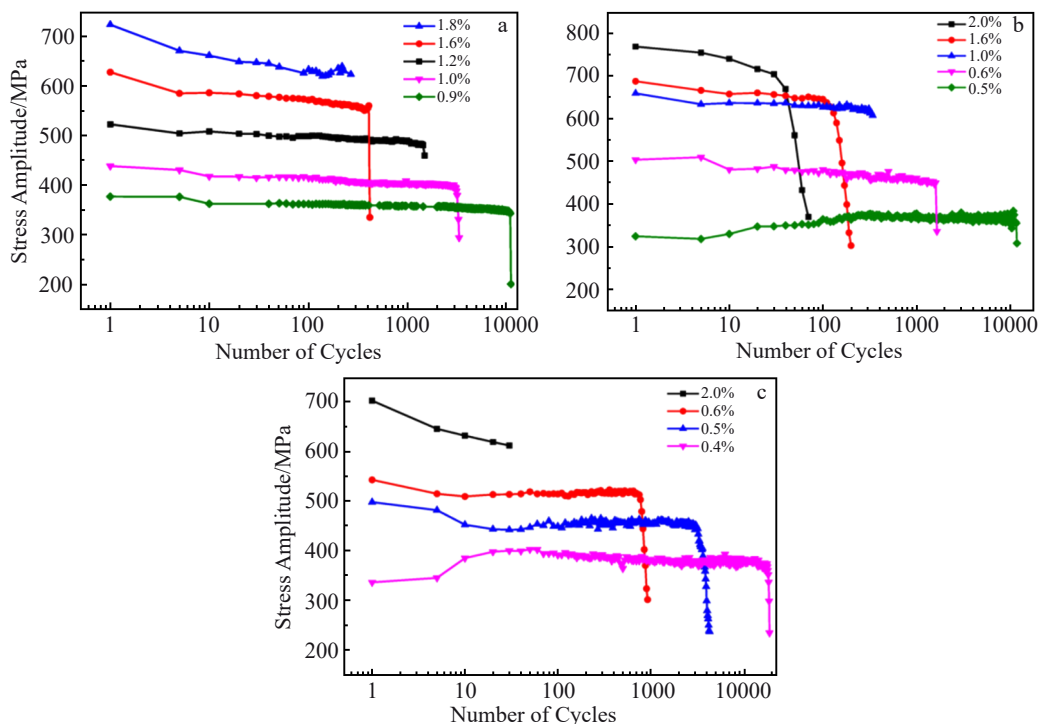


图5 不同总应变范围[001]、[011]、[111]取向高温合金的循环应力响应曲线

Fig.5 Cyclic stress response curves of the superalloy with orientations of [001] (a), [011] (b) and [111] (c) within various total strain ranges^[52]

常低的应力下具有更低的疲劳寿命。在高应力下,八面体滑移系统上的剪切应力可以解释各向异性效应,在低应力下,基体中的立方滑移成为在[111]方向上 γ' 剪切的主要变形机制,导致相对较低的疲劳性能。此外,疲劳性能、疲劳裂纹扩展和缺口尖端塑性行为明显受到二次取向的影响,因此,对于单晶涡轮叶片的有效安全设计,或许要评估所有可能的二次方向上的裂纹扩展,在此基础选择裂纹扩展率最低的方向作为最佳方向^[45],对于不同取向和不同加载条件的疲劳行为,仍需要进一步研究。

3.2 服役温度

镍基单晶高温合金的疲劳行为,包括循环硬化/软化、疲劳寿命和平均应力效应,都受温度的影响很大。随着温度的升高,镍基单晶高温合金的循环力学响应可以从循环硬化转变为循环软化,疲劳寿命在特定温度范围内趋于增加。然而,一旦超过临界温度,疲劳寿命就会缩短^[56]。温度升高, γ' 沉淀相强度会异常增加,由于 γ 相和 γ' 相在循环载荷下的竞争反应及其原始应力状态,导致合金高温力学性能下降^[57]。此外,镍基单晶高温合金的变形模式受温度影响,在不同的温度范围内,存在3种不同的循环变形机制。在低温区,位错和层错剪切 γ' 相是主要的变形机制^[58-59],在中温范围内,变形机制逐渐从剪切 γ' 相的位错和层错转变为Orowan绕过和攀移,而在高温范围内,Orowan绕过和攀移机制主导了变形^[60]。Wang等人^[56]研究了第二代镍基单晶高温合金在室温、700、800、900和1000℃下的低周疲劳行为。实验结果表明,

不同温度下疲劳行为的损伤指数和损伤模式存在显著差异(图6)。在室温和高温(900和1000℃)下,断裂模式表现出明显的延展性特征,而在中等温度(700和800℃)下,沿八面体滑移体系的准脆性断裂占主导地位。

温度会影响疲劳过程中层错的形成,Li等人^[61]在高温低周疲劳实验中的研究发现随着温度的升高,位错形态变得均匀,层错逐渐消失。Petrenec等人^[62]发现在中温范围内(600~800℃),层错一直存在,当温度高于800℃,位错形态均匀,层错消失。Wang等人^[63]研究了镍基高温合金在不同温度下低周疲劳过程中的变形机制,发现由于加工硬化的作用,室温和高温下 γ 基体中的层错形态不同,并发现无论室温还是高温, γ 基体中一直存在层错,并认为层错有助于加工硬化和阻碍位错的移动(图7)。众所周知,层错会影响变形机制,以上关于镍基单晶高温合金低周疲劳过程中层错的研究结果有所不同,可能是因为成分差异导致的层错能不同,因此需要研究不同层错能镍基单晶高温合金的疲劳损伤机制,指导材料的成分设计。

裂纹闭合和变形抗力受温度影响,高温下裂纹扩展速率明显高于低温下的裂纹扩展速率^[64]。Liang等人^[65]研究了不同温度下的疲劳裂纹扩展模式和扩展速率,发现在室温下测试的试样的疲劳裂纹扩展速率最低,在980℃下测试的试样的疲劳裂纹扩展速率最高。在不同温度下裂纹扩展模式不同,在低温区,疲劳裂纹宏观上明显以非晶态扩展方式扩展,微观上表现出II型裂纹扩展

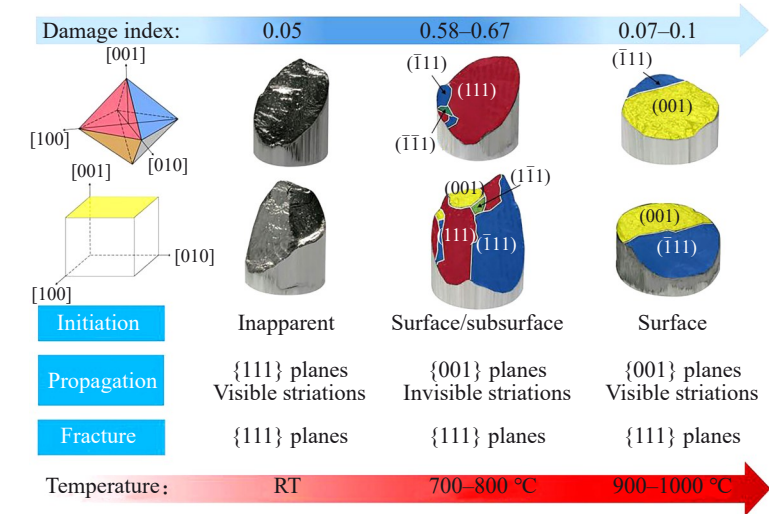


图6 不同温度下的损伤指数和损伤模式
Fig.6 Damage index and damage mode at different temperatures^[56]

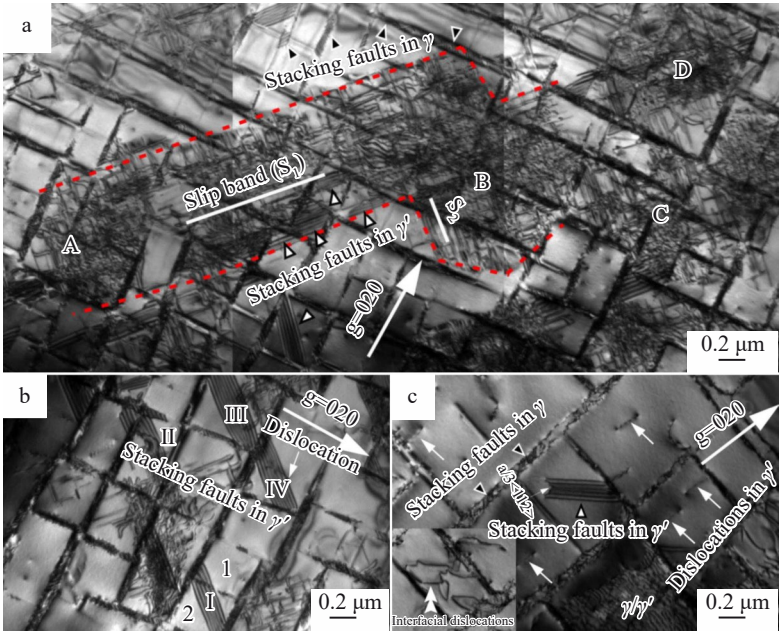


图7 LCF失效后实验合金在900和980 °C下的微观结构构型
Fig.7 Microstructural configurations of the experimental alloy after LCF failure at 900 °C (a-b) and at 980 °C (c)^[63]

特征。在中温区,疲劳裂纹宏观上以晶体扩展方式扩展,微观上表现出I型裂纹扩展特征。随着温度升高到800和900 °C,沿着晶体扩展的比例逐渐降低;然而,晶体扩展的比例在980 °C时异常增加。断裂模式随温度的转变归因于位错的运动 and 不同温度下的滑移系的开动,在所有测试温度下,晶体扩展模式的扩展速率均高于非晶体扩展模式,这是裂纹扩展速率不规则的主要原因之一。

3.3 加载条件

疲劳测试的应变幅和应力比是主要加载条件,均会影响裂纹的扩展,如果在应变幅增加的循环载荷作用下,裂纹尖端周围产生位错并形成PSBs,有利于阻碍位错的扩展。然而在等幅循环载荷作用下,裂纹面上容易形成

孔洞^[23]。Liu等人^[52]在研究第二代单晶高温合金的低周疲劳时发现,应变幅度对[001]取向合金没有影响,而[011]和[111]取向合金在低应变幅下表现出循环硬化,在高应变幅下表现出循环软化。水丽^[66]对一种镍基单晶高温合金进行低周疲劳实验,发现合金的疲劳寿命随着应变幅的增加而缩短,循环软化程度大幅度降低;当应变幅较低时,疲劳变形的主要方式是位错在与应力轴垂直的基体通道中的平面滑移及PSBs的形成,疲劳裂纹在合金内部缩孔处起源,断裂机制为解理断裂;当应变幅较高时,合金变形的主要特征是位错剪切γ'相及层错的出现,裂纹起源于合金表面应力集中的PSBs或疏松位置。

除了应变幅,应力比(R)也会影响合金的疲劳行为。

北京航空材料研究院谢洪吉等人^[67]发现 DD6 合金在不同应力比条件下,疲劳寿命会随着应力幅值和平均应力的增加而降低;如果应力幅值恒定,疲劳寿命随着应力比的增大而降低;若平均应力恒定,在应力比 $R < 0.5$ 条件下,疲劳寿命随应力比的提高而增加,同时,当平均应力增大到一定值的时候,应力比对合金的疲劳寿命没有明显影响。应力会影响裂纹扩展路径,施加高应力下会发生 γ 基体中的裂纹扩展和剪切 γ' 沉淀相,而施加低应力则会导致裂纹局限于 γ 通道^[57]。

4 提高单晶高温合金疲劳寿命的方法

4.1 成分优化

4.1.1 添加 Ru/Re 元素

如果忽略孔洞和表面缺陷等宏观因素,镍基单晶优异的高温性能源于 γ' 相的尺寸、体积分数、 γ 基体宽度、碳化物、TCP 相等微观组织的影响。成分设计和热处理是 2 种最有效调控微观组织的方法,添加 Ru 元素是一种有效提高疲劳寿命的方法。Zhang 等人^[68]发现含 Ru 量为 3wt% 的高温合金的疲劳性能优于无 Ru 合金,层错是 2 种合金主要塑性变形模式,不添加 Ru 元素的合金在试验后呈现出正交滑移方向的滑移带(图 8a、8b), $(1\bar{1}1)[011]$ 和 $(1\bar{1}1)[0\bar{1}1]$ 滑移系统在塑性变形过程中被激活,合金中出现 2 个垂直的层错,裂纹在层错相交处加深。添加 3wt% Ru 元素合金的 $(111)[0\bar{1}1]$ 和 $(1\bar{1}1)[0\bar{1}1]$ 滑移系沿单滑移方向(图 8c、8d),其层错只有一个方向,变形更均匀。因此,在高温合金中添加适量合金元素 Ru,可以促进合金均匀变形,提高疲劳寿命。

相对于层错,位错运动、孪生也会导致合金的疲劳变形,Ge 等人^[5]研究了无 Ru/含 Ru 镍基单晶高温合金的变形机制,发现与不含 Ru 的合金相比,含 Ru 合金的热机械疲劳寿命是无 Ru 合金的 2 倍多,而且疲劳行为也有所不同。无 Ru 合金在初始阶段的变形机制是 γ 基体中位错的运动,在试验后期,材料中形成了大量孪晶(图 9)、大量的层错和位错剪切 γ' 相。与无 Ru 合金相比,由于 Ru 的固溶强化作用,含 Ru 合金具有更高的基体强度,层错

在初始疲劳循环中形成,并在整个疲劳过程中保持在基体中,Ru 的加入抑制了孪晶的形成,这种效应被认为可以有效地提高热机械疲劳寿命。

Re 元素对镍基单高温合金蠕变性能的影响已经被广泛研究,但是 Re 元素对镍基单晶合金疲劳性能的研究相对少得多,Segersäll 等人^[20]认为 Re 合金化可以更显著地改善蠕变行为,但对疲劳寿命没有太大影响。有研究发现,随着 Re 含量的增加,疲劳寿命增加,因为 Re 会使滑移带分布更加不均匀^[22]。Re 的加入可以延缓 γ' 相的粗化过程,保持了相结构的均匀性。另一方面,Re 的加入可以促进偏析,偏析通常会增加高温合金的晶格错配度,进一步阻止位错在 γ 基体中移动,因此添加 Re 会使疲劳寿命变得更长^[21]。

添加 Re 元素可以增加饱和应力幅值,降低循环滞后能量和位错密度,提高高温合金的抗塑性变形能力。在循环加载过程中, γ 基体相中的 Re 原子逐渐向 γ/γ' 界面移动,Re 原子在 γ/γ' 界面的富集对位错具有钉扎作用,提高了微观结构的稳定性^[69]。在饱和周期的后期,Re 原子的偏析可以防止位错切入 γ' 相,从而提高了高温合金的抗疲劳性。Li^[21,61]和 Liu^[22]等报道,Re 的加入可以提高高温合金的低周疲劳寿命,但是他们对于变形机理解释存在不同意见。综上,通过添加 Re 来改善合金的疲劳性能是可行的,但是在高温合金中添加 Re 对疲劳性能和微观组织演变的影响仍需深入研究。

4.1.2 添加 Si 元素

添加 Si 会影响 Ni 基高温合金的性能,镍基单晶高温合金通常是由定向凝固工艺制备而成,在定向凝固过程中,Si 元素可能会在枝晶间偏析,并且研究发现添加 Si 可提高抗氧化性能^[70]。氧化和腐蚀通常会影响合金的疲劳行为,例如,Cr 和 Al 都是镍基单晶高温合金的主要合金元素,在中低温环境下,氧化铬会形成并充当保护膜,在高温环境下,氧化铝充当保护性氧化层,有利于提高合金的疲劳寿命。但是,Si 的添加也可能引发 TCP 相的形成,这不利于合金的高温性能。然而,Segersäll 等人^[20]发现适当添加 Si 可以使热机械疲劳寿命增加 2 倍,并且合

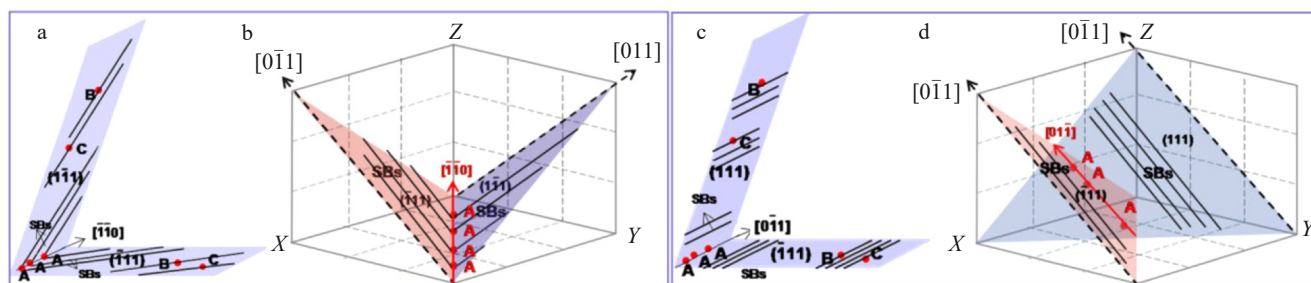


图 8 0Ru 合金和 3Ru 合金空间方向的滑移带示意图

Fig.8 Schematic illustration of the slip bands in spatial orientation of 0Ru alloy (a-b) and 3Ru alloy (c-d)^[68]

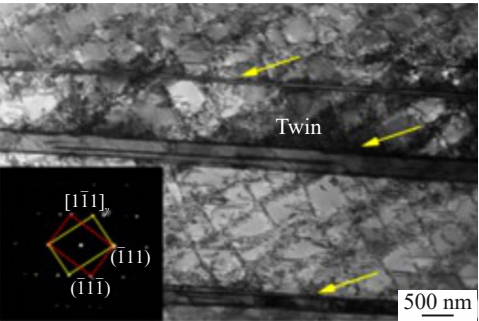


图9 疲劳测试后的无Ru合金中的孪晶
Fig.9 Twins in Ru-free alloy after fatigue test^[5]

金在疲劳过程中并未生成 TCP 相。目前,综合考虑温度、氧化、腐蚀、加载条件等因素对镍基单晶高温合金损伤模式的影响还没有被完全了解。

4.1.3 优化晶界强化元素

在实际生产过程中,镍基单晶高温合金中存在一些小角晶界,为了强化晶界,从第二代单晶高温合金又限量添加了 C、B、Hf 等晶界强化元素。Al-Jarba 等人^[71]发现第三代单晶镍基高温合金的疲劳性能受到碳元素的极大影响,添加少量碳($\sim 0.01\text{wt}\%$)导致碳化物体积分数和孔隙率增加,疲劳性能略有下降。然而,进一步添加碳($>0.05\text{wt}\%$)导致平均疲劳寿命显著降低,比碳化物大得多的孔隙率是疲劳裂纹萌生点,随着孔隙率和碳化物体积分数的增加,疲劳寿命降低。

Shi 等人^[72]研究了不同 Hf 含量的 DD6 合金的疲劳性能,并通过 TEM 观察研究了微观结构的演变。结果表明,含 $0.34\text{wt}\%$ Hf 的 DD6 合金的疲劳极限略小于含 $0.10\text{wt}\%$ Hf 的 DD6 合金。疲劳裂纹起源于试样表面或试样表面附近,含 $0.10\text{wt}\%$ Hf 和 $0.34\text{wt}\%$ Hf 的 DD6 合金的高周疲劳断裂机制为准解理断裂。在高周疲劳变形过程中形成了不同类型的位错结构。

综上,适当添加晶界强化元素可以提高高温合金的

综合性能,但是对于疲劳行为而言,较多的晶界强化元素不利于寿命的提高,因此在合金成分设计时,应结合服役环境等权衡蠕变性能、力学性能、疲劳性能等要求,优化晶界强化元素的含量。

4.2 热处理

镍基单晶高温合金是典型的沉淀强化合金,其热处理包括固溶处理和时效处理。固溶处理是在 γ' 相溶解温度以上及初熔温度以下进行长时间保温,在合金不发生初熔的前提下,溶解粗大的 γ/γ' 共晶和初生 γ' 相,同时尽可能减轻元素偏析。固溶处理后的合金往往需要时效处理,时效处理是在 γ' 相溶解温度以下保温一定时间,使固溶处理中溶解的 γ' 相重新析出,并通过调整时效处理的温度、时间和冷却速率,控制 γ' 相的形貌、尺寸和体积分数。谢洪吉等人^[67]通过不同的热处理制度对 DD6 合金进行热处理,调控了不同形貌 γ' 相,发现超热处理会降低合金的疲劳寿命。

Ormastroni 等人^[23]研究了第三代镍基单晶高温合金在不同固溶处理之后的低周、高周和超高周疲劳,发现固溶处理参数影响试样的 γ/γ' 共晶体积分数、枝晶偏析、试样孔洞量和初熔(IM)组织(图10)。对试样疲劳性能影响最大的条件是孔洞的存在,共晶组织和初熔区也影响其疲劳性能,在固定孔隙率的情况下,试样的低周疲劳性能主要受枝晶的元素偏析程度控制。对于孔隙率和 γ/γ' 共晶对镍基单晶高温合金低周疲劳寿命的单独影响, Rutttert 等人^[24]认为残余的 γ/γ' 共晶比气孔更能削弱疲劳抗力,并通过实验证明热等静压可以明显提高合金的疲劳性能。Ning 等人^[73]发现固溶处理的 SK465 合金的热疲劳裂纹以穿晶方式扩展,穿过枝晶,而铸态 K465 的热疲劳裂纹沿 MC 型碳化物扩展。固溶处理的 SK465 合金中的 M_6C 型碳化物阻碍裂纹扩展,而铸态 K465 合金中的 MC 型碳化物促进裂纹扩展。因此,通过合适的热处理,调控合金的微观组织和缺陷,是一种有效提升疲劳寿命

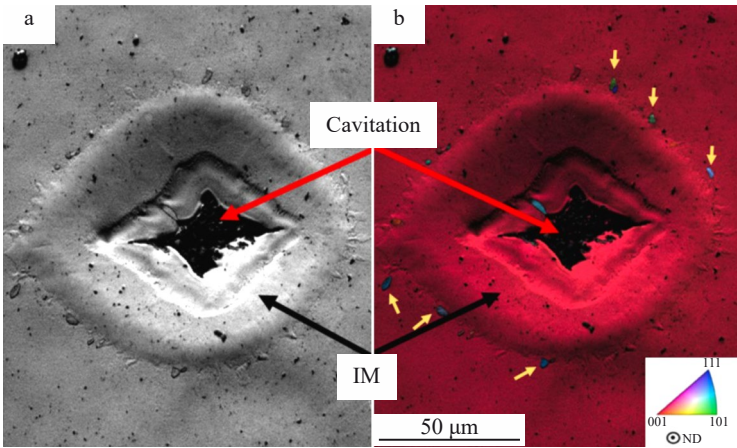


图10 初熔组织SEM照片和IPF图
Fig.10 SEM image (a) and IPF map (b) of incipient melting structures^[23]

的方法。

4.3 表面处理

4.3.1 喷丸

表面缺陷可以作为分散的钉扎位点,由于局部应力集中,这些缺陷很容易成为孪晶界和裂纹的分散钉扎点,导致疲劳寿命降低^[74]。喷丸虽然增加表面粗糙度,但表面形貌变得更加均匀和形成精细的孪晶结构。这种细小的孪晶结构不会使大量位错堆积,因此应力分布更加均匀,从而降低了裂纹形核率^[75]。镍基单晶喷丸技术主要有激光冲击喷丸、超声波喷丸和常规机械喷丸(SP)^[76]。

Wang 等人^[33]发现超声喷丸显著降低了单晶试样的表面粗糙度,提高了表面光洁度^[13],表面硬度提高 49%。同时发现超声喷丸处理后的单晶表面层形成了沿[110]轴旋转的纳米级亚晶结构,可明显提高合金的机械性能。最初存在的圆形铸件微孔沿[001]轴拉长,减少垂直于[001]轴的铸件微孔的应力集中。综合上述 3 种改性效应,经超声喷丸强化的单晶试样在 650 °C 下的疲劳寿命比未强化的试样高 94.2%。喷丸过程降低了应力集中系数,而根据表面应力集中的计算,表面粗糙度 R_a 增加(图 11)。Yuan 等人^[76]发现喷丸技术可以将镍基单晶高温合金的微动疲劳(FF)寿命提高 200% 以上(图 12),SP 增加了表层的位错密度,导致硬度增加,最大残余应力(CRS)可达 1016 MPa。较大的 CRS 降低了作用在微动接触区域的真实应力,高密度位错延缓了裂纹的萌生和扩展,这两者都有助于延长疲劳寿命。

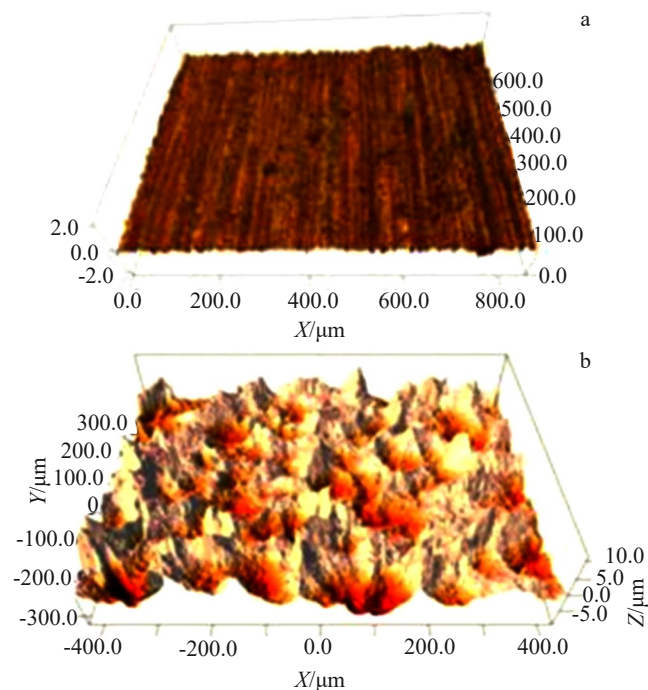


图 11 喷丸前后表面粗糙度

Fig. 11 Surface roughness of the specimens before (a) and after (b) SP^[33]

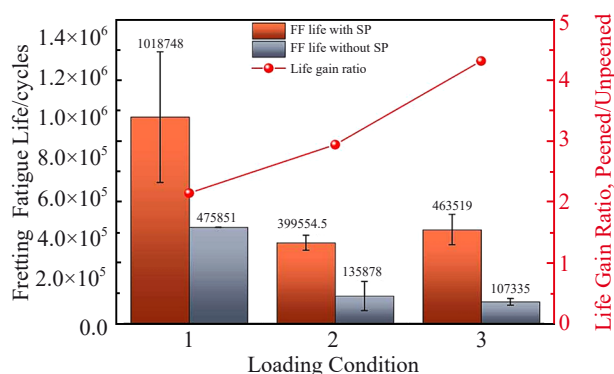


图 12 喷丸与不喷丸的 DD6 合金微动疲劳寿命

Fig. 12 Fretting fatigue life of DD6 alloy with and without SP^[76]

4.3.2 表面涂层

涂层通常用于保护工程材料免受氧化、腐蚀和侵蚀。保护涂层可以单独使用或作为热障涂层的粘结涂层,以避免高温氧化对高温合金的破坏,然而它也会改变基材的表面状况,并导致基材和涂层之间的机械不匹配。Huang 等人^[77]研究了热障涂层(TBCs)对第二代单晶高温合金疲劳行为的影响。实验结果表明,TBCs 对疲劳寿命的影响与载荷有关,该涂层在低应力下是有益的,但在高应力下没有效果。Tao 等人^[34]研究了 Pt-Al 粘结涂层对单晶高温合金疲劳性能的影响,实验结果表明,粘结涂层在 800 或 700 °C 的低应力下具有有益性。然而,由于早期开裂的快速扩展和粘结涂层的脆性,粘结涂层在 700 °C 的高应力下不利于疲劳性能。Wang 等人^[78]在镍基单晶高温合金上沉积了 2 种涂层,一种是 β -(Ni,Pt)Al 涂层,另一种是 γ' 涂层,发现前者降低了基体的疲劳性能,而后者提高了基体的疲劳性能。通过透射电子显微镜(TEM)表征分析, β 涂层样品中的扩散屏障和相互扩散区析出脆性 σ 相对疲劳性能产生了负面影响(图 13)。

5 先进表征技术研究疲劳行为

5.1 原位表征技术

随着技术的成熟,原位表征技术成了不可或缺的表征手段,在一定的时间和空间分辨率条件下,可以对金属材料成形过程的组织演化实时观测,实现对金属材料成形过程宏/微观结构演化的原位表征。关于镍基单晶高温合金的原位表征技术,主要包括原位扫描电镜、原位透射电镜及原位电子背散射衍射。

Jiang 等人^[79]利用原位扫描电镜研究了 1000 °C 下镍基单晶高温合金拉伸实验。确定了由 I 型裂纹和晶体剪切裂纹组成的裂纹扩展过程,并且直接观察并计算了受共晶组织影响的裂纹扩展路径和速率,并分析了裂纹前方位错的移动,以解释高温合金中不同的裂纹扩展行为。Wang 等人^[80]在 900 °C 的原位 SEM 平台上研究了镍基单晶高温合金的蠕变-疲劳交互作用行为。在每个循环的

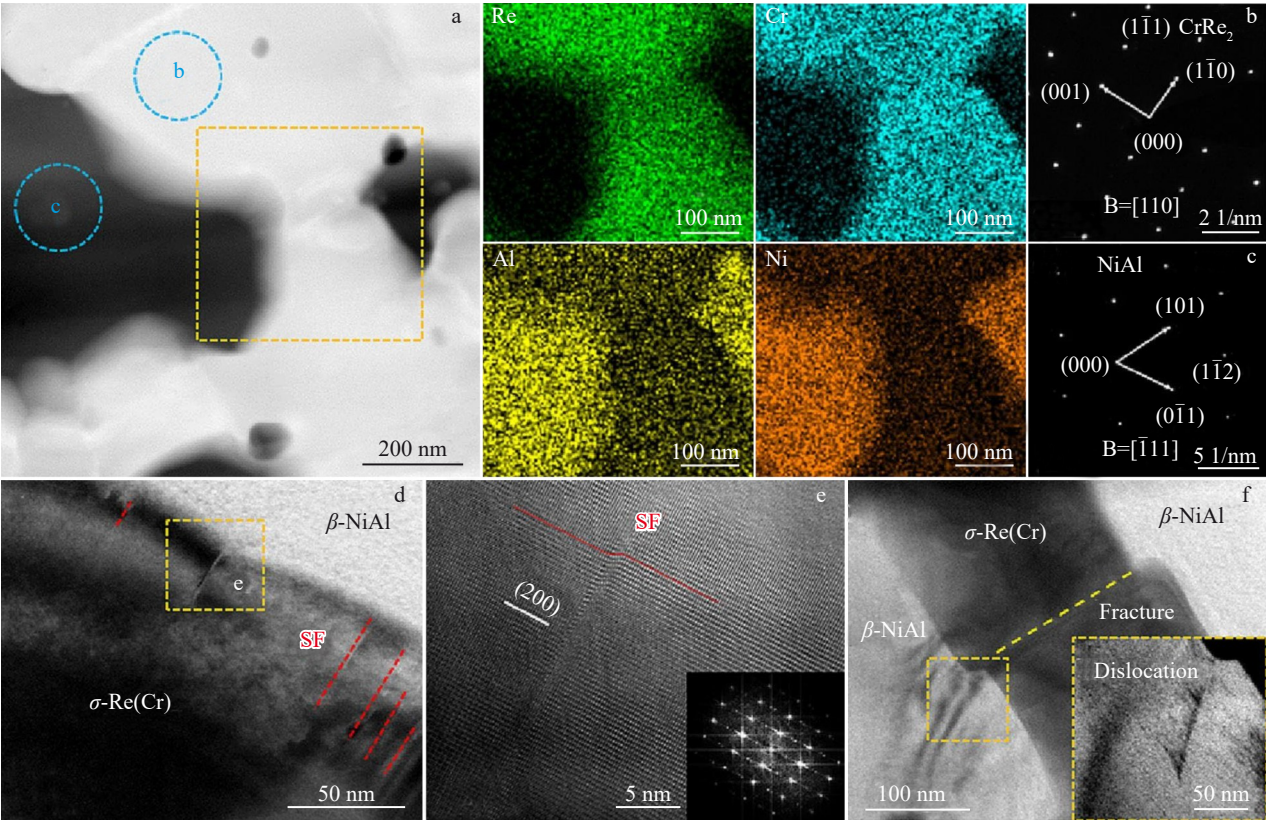


图 13 β 涂层样品的 TEM 分析

Fig.13 TEM analyses of β coating^[78]: (a) STEM image and corresponding EDS mappings; (b–c) SAED patterns of areas marked in Fig.13a; (d) TEM image of the phase boundary; (e) high-resolution micrograph and FFT image of area marked in Fig.13d; (f) TEM image of the fracture morphology of σ -phase

拉伸峰值应力处引入了 15、30、60、90 和 120 s 的停留时间。实验结果表明,随着停留时间的增加,材料的寿命先是迅速下降,然后略有上升,这是由累积的非弹性应变所导致的。通过 TEM 分析,对不同停留时间下的位错微观结构和非弹性应变进行了关联,分析了裂纹扩展模式的转变,认为与应力强度因子幅值相比,裂纹尖端张开位移更适合表征蠕变疲劳小裂纹扩展速率。Han 等人^[50]通过原位 SEM 和 EBSD 研究了晶体取向对微动疲劳裂纹萌生和位错分布的影响,他们还利用原位 SEM 研究了镍基单晶高温合金的微动疲劳行为^[81],观察到滑移线的演变和裂纹的萌生。Zhang 等人^[82]用原位 SEM 观察了镍基单晶的疲劳裂纹扩展行为,确定了 2 种不同的裂纹扩展模式,即室温裂纹和 300 °C 裂纹更倾向于非晶体学的传播模式,而在 600 °C 的高温下优先沿晶体学滑移系扩展,此外,还发现了明显的“微裂纹异常”,通过对裂纹扩展速率的进一步计算表明,认为传统的巴黎定律不再能够表征晶体裂纹扩展行为。

5.2 同步辐射技术

Liu 等人^[16]采用同步辐射 X 射线成像技术,原位研究了单晶镍基高温合金的疲劳裂纹扩展,并且使用新开发的便携式超声波疲劳仪,发现疲劳裂纹沿{111}滑移面以

混合模式晶体学方式扩展,疲劳裂纹扩展由主动裂纹尖端滑移系统上的分解剪切应力和法向应力驱动,提出了八面体应力强度作为裂纹扩展的相关驱动力。

断层扫描(DCT)和相差层析成像(PCT)的结合已被证明是研究疲劳裂纹形核和扩展的非常有用的工具,它可以对相对完整三维微观结构的裂纹路径演变进行原位分析。Jiménez 等人^[83]通过原位同步加速器辅助衍射和 PCT(图 14)研究了多晶镍基高温合金在高周疲劳条件下的裂纹萌生和扩展,发现裂纹沿试样表面预先存在的最长共格孪晶界(coherent twin boundaries, CTBs)形核。Naragani 等人^[84]采用了一套基于高能同步加速器的 X 射线实验的技术,能够跟踪裂纹形核(图 15),相对于 DCT,可用于解析复杂的三维裂纹形态和裂纹前沿的空间位置。

5.3 先进疲劳实验装置

Kersey 等人^[85]采用了一种利用感应热成像技术检测热机械试验期间裂纹的新方法。这种方法被称为主动推断裂纹检测系统,在循环载荷下跟踪裂纹扩展方面表现出了很高的效率,非常适合进行热机械疲劳裂纹扩展测试。

涡轮叶片在服役过程中,除了受温度与力的交互作

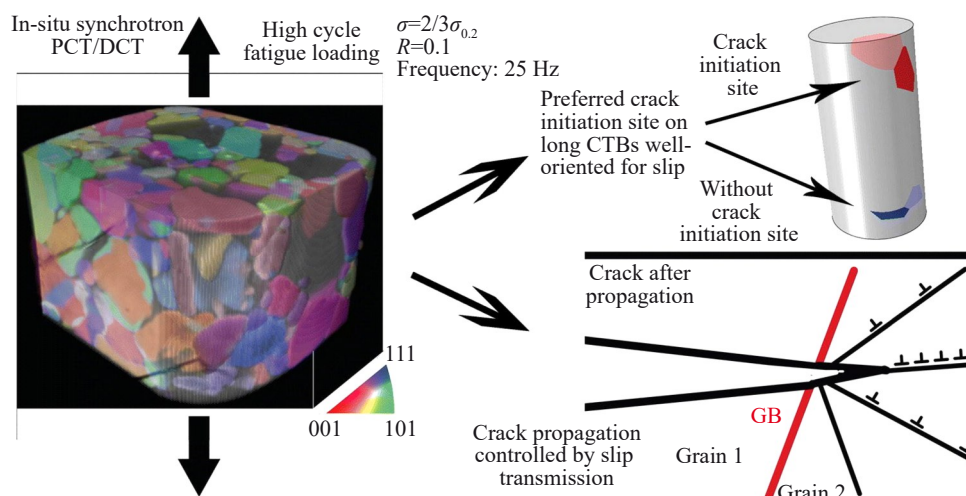


图 14 相差断层扫描

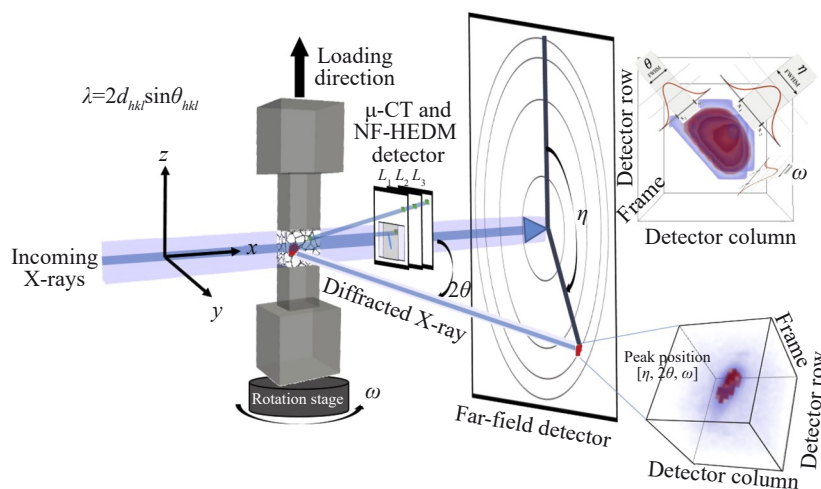
Fig.14 Phase contrast tomography (PCT)^[83]

图 15 X 射线表征技术的实验装置示意图

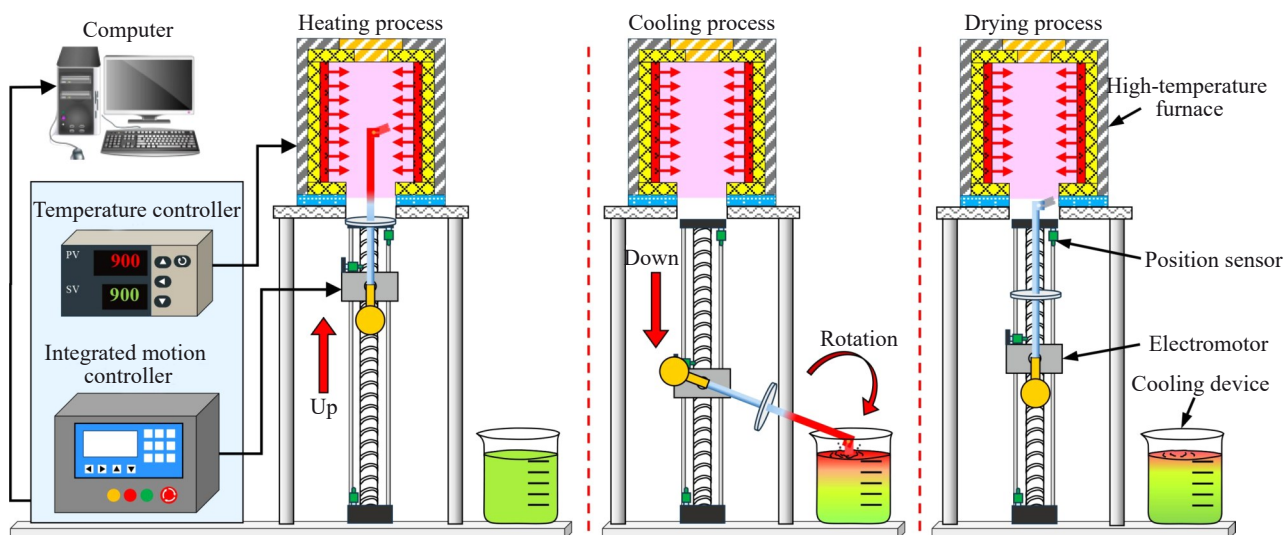
Fig.15 Schematic of experimental setup for X-ray characterization technique^[84]

图 16 热腐蚀疲劳试验装置示意图

Fig.16 Schematic diagrams of thermal-corrosion fatigue test device^[19]

用,还会受腐蚀等因素的影响。Yang等人^[19]通过设计的热疲劳试验装置研究了热腐蚀环境对镍基单晶高温合金25~900℃下热疲劳行为的影响(图16)。采用SEM、TEM和EDS分析了其微观结构特征和裂纹组成,并利用EBSD表征了热疲劳过程中的内应力和再结晶。通过对热腐蚀疲劳过程中裂纹的形貌和成分、内应力、再结晶等微观组织的详细分析和比较,揭示了热腐蚀环境对镍基单晶高温合金热疲劳行为的影响机理。当温度高于700℃时,由于热电子发射,SEM图像严重退化,导致表征具有挑战性。Liang等人^[65]开发了一个在扫描电镜内进行超高温(高达1000℃)原位力学测试的系统,可用于研究镍基单晶高温合金从室温到高温的疲劳裂纹扩展行为。

6 结论与展望

镍基单晶高温合金经过多代次的发展,其高温综合性能已取得了重要进展,进一步完善合金的设计方法和研究技术,充分了解其强化及损伤机理将有利于合金疲劳性能的进一步提升,提升方法主要从元素优化、制备工艺、后处理和表征技术等方面进行,其主要研究方向分为以下几点:

1)明确合金元素对组织特征的影响规律,研究不同合金元素之间的相互作用,针对合金的服役环境和性能要求设计合金成分,在不降低合金其他性能的前提下提高其疲劳寿命,提高合金的组织稳定性和高温性能。

2)优化后处理工艺,如热处理和热等静压技术等,系统研究不同热处理制度对合金微观组织的影响,定量研究第二相形貌和体积分数、错配度、元素偏析等微观特征,得到成分-工艺-组织-性能之间的规律。

3)提升合金制备工艺,目前通过定向凝固制备镍基单晶高温合金的研究已发展得相对成熟,要进一步提高对取向差、疏松、孔洞等缺陷的有效控制。另外,目前关于增材制造制备镍基单晶高温合金疲劳性能的研究是不充分的,需要加深新型制备技术的相关研究。

4)综合利用先进表征和测试技术,尤其是原位表征分析,系统分析合金在服役过程中微观组织的演化规律。对于疲劳行为而言,需要综合高温氧化、腐蚀、晶体取向、加载条件等因素的影响,揭示其不同环境下的损伤机制,逆向为高疲劳寿命合金的设计和制备提供理论指导。

参考文献 References

- [1] Liu Y, Wang F, Ma D X et al. *Acta Materialia*[J], 2024, 266: 119702
- [2] Cheng Yuan(程远), Zhao Xinbao(赵新宝), Yue Quanzhao(岳全召) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(7): 2599
- [3] Cervellon A, Hémerly S, Kürnsteiner P et al. *Acta Materialia*[J],

- 2020, 188: 131
- [4] Wu W P, Li Y L, Sun X Y. *Computational Materials Science*[J], 2015, 109: 66
- [5] Ge Z C, Xie G, Segersäll M et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2022, 156: 106634
- [6] Cervellon A, Ormastroni L M B, Hervier Z et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2021, 142: 105962
- [7] Takahashi Y, Kobayashi D, Kashiara M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 793: 139821
- [8] Pei H Q, Wen Z X, Wang Z H et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2020, 131: 105303
- [9] Zhang Jingang, Chen Xing, Li Zhen et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(6): 1985
- [10] Meid C, Eggeler M, Watermeyer P et al. *Acta Materialia*[J], 2019, 168: 343
- [11] Rémy L, Geuffrard M, Alam A et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2013, 57: 37
- [12] Cervellon A, Ormastroni L M B, Hervier Z et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2021, 142: 105962
- [13] Wang X, Xu C L, Hu D Y et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2021, 296: 117209
- [14] Li K S, Wang R Z, Yuan G J et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2021, 143: 106031
- [15] Zubair M, Felten M, Hallstedt B et al. *Materials & Design*[J], 2023, 225: 111470
- [16] Liu L, Hussein N S, Torbet C J et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(13): 5103
- [17] Su Y, Han Q N, Qiu W H et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2020, 127: 102645
- [18] Han Q N, Qiu W H, He Z W et al. *Tribology International*[J], 2018, 125: 209
- [19] Yang Y Q, Wen Z X, Zhao Y C et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2024, 182: 108162
- [20] Segersäll M, Kontis P, Pedrazzini S et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 95: 456
- [21] Li P, Li Q Q, Jin T et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 603: 84
- [22] Liu L, Meng J, Liu J L et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(9): 1917
- [23] Ormastroni L M B, Suave L M, Cervellon A et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2020, 130: 105247
- [24] Rutttert B, Meid C, Roncery L M et al. *Scripta Materialia*[J], 2018, 155: 139
- [25] Cervellon A, Cormier J, Maugé F et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49: 3938
- [26] Yang X G, Tan L, Sui T X et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2021, 153: 106467
- [27] Yang J J, Jing F L, Yang Z M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 872: 159578
- [28] Sun S Y, Li L, He K et al. *International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2020, 186: 105894

- [29] Sakaguchi M, Komamura R, Chen X S *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2019, 123: 10
- [30] Palmert F, Moverare J, Gustafsson D. *International Journal of Fatigue*[J], 2019, 122: 184
- [31] Wang J J, Wen Z X, Zhang X H *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2019, 125: 101
- [32] Lu G X, Liu J D, Qiao H C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 321: 74
- [33] Wang Xin, Zhang Tao, Huang Zhaohui *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(6): 1668
- [34] Tao X P, Wang X G, Zhou Y Z *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 14: 567
- [35] Johnson A S, Shuai S, Shamsaei N *et al.* *Proceedings of the 27th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*[C]. Austin: Laboratory for Freeform Fabrication, 2016: 499
- [36] Konečná R, Kunz L, Nicoletto G *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2016, 92: 499
- [37] Gu D D. *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials*[M]. Berlin: Springer, 2015
- [38] Ganesh P, Kaul R, Paul C P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(29–30): 7490
- [39] Yadollahi A, Shamsaei N. *International Journal of Fatigue*[J], 2017, 98: 14
- [40] Karamitros V, MacLachlan D W, Dunne F P E. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 2022, 158: 104663
- [41] Neu R W. *International Journal of Fatigue*[J], 2019, 123: 268
- [42] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys*(高温合金材料学)[M]. Beijing: Science Press, 2008
- [43] Henderson M B, Martin J W. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(1): 111
- [44] Sakaguchi M, Okazaki M. *International Journal of Fatigue*[J], 2007, 29(9–11): 1959
- [45] Zhang Y Y, Qiu W H, Shi H J *et al.* *Engineering Fracture Mechanics*[J], 2015, 136: 172
- [46] Fleury E, Rémy L. *Materials Science and Engineering A*[J], 1993, 167(1–2): 23
- [47] Suzuki S, Sakaguchi M, Inoue H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 724: 559
- [48] Getsov L B, Dobina N, Rybnikov A. *Journal of Insect Science*[J], 2007, 41: 67
- [49] Rodas E A E, Gorgannejad S, Neu R W. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*[J], 2019, 42(9): 2155
- [50] Han Q N, Rui S S, Qiu W H *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 179: 129
- [51] Guan Y J, Chen B, Zou J W *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2017, 88: 70
- [52] Liu L, Meng J, Liu J L *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 131: 441
- [53] Liu L, Meng J, Liu J L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 734: 1
- [54] Li P, Jiang W, Rui S S *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2021, 153: 106479
- [55] Cervellon A, Torbet C J, Pollock T M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 825: 141920
- [56] Wang J D, Yang L K, Lu H *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2023, 177: 107918
- [57] Karamitros V, MacLachlan D W, Dunne F P E. *Acta Materialia*[J], 2022, 240: 118305
- [58] Ding Q Q, Bei H B, Yao X *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2021, 23: 101061
- [59] Hou N X, Yu Q M, Wen Z X *et al.* *European Journal of Mechanics-A/Solids*[J], 2010, 29(4): 611
- [60] Chen B, Wu W P, Chen M X *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2020, 185: 109954
- [61] Li P, Li Q Q, Jin T *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2014, 63: 137
- [62] Petrenec M, Obrtlík K, Polák J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 400–401: 485
- [63] Wang X G, Liu J L, Jin T *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2015, 99: 57
- [64] Yamazaki Y, Miura M. *Procedia Structural Integrity*[J], 2019, 19: 538
- [65] Liang J C, Wang Z, Xie H F *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2019, 128: 105195
- [66] Shui Li(水 丽). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2022, 46(6): 31
- [67] Xie Hongji(谢洪吉), Li Jiarong(李嘉荣), Han Mei(韩 梅) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2483
- [68] Zhang Y L, Wang X G, Li J G *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2019, 171: 122
- [69] Wu W P, Ding Z J, Chen B *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 18: 5144
- [70] Sato A, Chiu Y L, Reed R C. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(1): 225
- [71] Al-Jarba K A, Fuchs G E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 760: 287
- [72] Shi Z X, Li J R, Liu S Z *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(5): 998
- [73] Ning L K, Zheng Z, An F Q *et al.* *Rare Metals*[J], 2016, 35: 172
- [74] Satish G J, Gaitonde V N, Kulkarni V N. *Materials Today: Proceedings*[J], 2021, 44: 1448
- [75] Zhang H, Armstrong A, Müllner P. *Acta Materialia*[J], 2018, 155: 175
- [76] Yuan T Y, Dou M, Liu L *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2023, 171: 107563
- [77] Huang X, Qi H Y, Li S L *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 454: 129184
- [78] Wang J W, Guo T, Gao K W *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2023, 171: 107596
- [79] Jiang W X, Ren X Y, Zhao J H *et al.* *Crystals*[J], 2020, 10(11): 1047
- [80] Wang Z, Wu W W, Liang J C *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2020, 141: 105879

- [81] Han Q N, Qiu W H, Shang Y B *et al. Tribology International*[J], 2016, 101: 33
- [82] Zhang Y Y, Shi H J, Gu J L *et al. Theoretical and Applied Fracture Mechanics*[J], 2014, 69: 80
- [83] Jiménez M, Ludwig W, Gonzalez D *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 261
- [84] Naragani D P, Shade P A, Kenesei P *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 179: 342
- [85] Kersey R K, Staroselsky A, Dudzinski D C *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2013, 55: 183

Review on Fatigue Behavior of Ni-based Single Crystal Superalloys

Liu Manping¹, Ma Hui¹, Cui Zhuang¹, Zeng Ying², Sun Shaochun¹, Zhao Guoping¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Ni-based single crystal superalloys have excellent comprehensive properties at high temperature, and are widely used in hot-end components such as blades of aero-engines and gas turbines. Fatigue failure is one of the main failure modes of blades in service. Based on the research status of fatigue behavior of Ni-based single crystal superalloys, the fatigue damage mechanism of Ni-based single crystal superalloys was reviewed. The effects of crystal orientation, temperature and loading mode on fatigue behavior were discussed. The methods to optimize the fatigue life of Ni-based single crystal superalloys, such as composition optimization, heat treatment and surface treatment, were introduced. Finally, the application of some advanced testing techniques, such as in-situ testing, in the study of fatigue behavior of Ni-based single crystal superalloys was proposed, and the development trend of fatigue behavior research of Ni-based single crystal superalloys was prospected.

Key words: Ni-based single crystal superalloy; fatigue behavior; crack; advanced testing technique

Corresponding author: Cui Zhuang, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: cuizhuang116@163.com