

铸造耐热铝合金耐热相的研究进展

程鹏^{1*}, 李安敏^{1,2,3#}, 夏静静¹, 周思理¹, 吴佳怡¹

¹广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁

²省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室, 广西 南宁

³有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西 南宁

收稿日期: 2024年3月8日; 录用日期: 2024年4月18日; 发布日期: 2024年4月26日

摘要

铝合金拥有比强度高、成本低、加工节能环保等特点, 被广泛地应用于工业制造之中。在高强度铝合金的基础上发展出的耐热铝合金在高温下使用性能良好, 抗疲劳系数大, 因其密度低、高导热性等优良性能在航空、航天以及汽车行业中应用广泛。然而随着工业产业链的更新换代, 耐热铝合金的实际应用需求也在快速增长, 老一代高温耐热铝合金已不能满足工业需求, 新一代高强度耐热铝合金因成本高、制备复杂等问题阻碍了其应用与发展, 需要找到新的方法、工艺对合金进行强化。本文综述目前主流耐热铝合金耐热相的研究进展, 阐述了耐热铝合金中耐热相的产生与调控, 并展望了耐热铝合金的研究趋势与应用前景。

关键词

铸造耐热铝合金, 合金化, 耐热相, 高温力学性能

Research Progress on Heat-Resistant Phases in Cast Heat-Resistant Aluminum Alloys

Peng Cheng^{1*}, Anmin Li^{1,2,3#}, Jingjing Xia¹, Sili Zhou¹, Jiayi Wu¹

¹School of Resources, Environment and Materials Science, Guangxi University, Nanning Guangxi

²State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-Cycle Safety for Composite Structures, Nanning Guangxi

³MOE Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Nanning Guangxi

Received: Mar. 8th, 2024; accepted: Apr. 18th, 2024; published: Apr. 26th, 2024

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 程鹏, 李安敏, 夏静静, 周思理, 吴佳怡. 铸造耐热铝合金耐热相的研究进展[J]. 材料科学, 2024, 14(4): 433-442. DOI: 10.12677/ms.2024.144050

Abstract

Aluminum alloy has the characteristics of high specific strength, low cost, energy-saving and environmentally friendly processing, and is widely used in industrial manufacturing. The heat-resistant aluminum alloy developed on the basis of high-strength aluminum alloy has good performance at high temperatures and a large fatigue resistance coefficient. Due to its low density, high thermal conductivity and other excellent properties, it is widely used in the aviation, aerospace, and automotive industries. However, with the updating and upgrading of the industrial chain, the practical application demand for heat-resistant aluminum alloys is also growing rapidly. The old generation of high-temperature heat-resistant aluminum alloys can no longer meet industrial needs, while the new generation of high-strength heat-resistant aluminum alloys is hindered in their application and development due to high cost and complex preparation. It is necessary to find new methods and processes to strengthen the alloys. This article reviews the research progress of mainstream heat-resistant aluminum alloy heat-resistant phases, elaborates on the generation and regulation of heat-resistant phases in heat-resistant aluminum alloys, and looks forward to the research trends and application prospects of heat-resistant aluminum alloys.

Keywords

Cast Heat-Resistant Aluminum Alloy, Alloying Process, Heat Resistant Phase, High Temperature Mechanical Properties

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

19 世纪工业革命对资源的开发利用为人类工业带来前所未有的新变化，但由于科学技术的限制、工业中能源的低效率使用及人类对自然资源的过度开发，过去百年的工业已造成了全球性的环境污染与资源匮乏。绿色发展，节能减排成为了工业发展的新主题。汽车工业作为资源利用的重头产业更是需要重点改革，即以降低生产能耗，减少污染排放，提高能源利用率为新的生产方式进行进一步的发展。铸造铝合金比强度高、耐高温性能优异，被广泛地应用于汽车发动机活塞与气缸的制造。目前，Al-Si 系、Al-Cu 系、Al-Mg 系铸造铝合金是最广泛应用的汽车发动机材料，牌号有 ZL109、ZL117、A356、M142 等。随着汽车性能的提高，汽车发动机工作环境越发恶劣，其顶部温度可超过 400℃，承受最大压力为 3~15 MPa，平均运动速度达 6~15 m/s [1]，现有的铸造铝合金在该环境易失效断裂，因此汽车工业迫切需要能在 350~400℃ 下正常服役、长期处于安全状态并能承受的起 300℃ 左右的机械热疲劳作用的发动机材料。

汽车产业的生产需求带来并指出了现有铝合金材料的发展问题，即现有工艺生产的耐热铝合金高温强度已达到极限，300℃ 以上晶粒粗化、耐热相溶解现象严重，合金抗拉强度、抗疲劳能力大幅降低，耐热性较差，无法很好地符合现代汽车的需求。解决耐热铝合金耐热相在 300℃ 以上溶解或粗化是提高合金高温性能的关键，因此本文从目前最广泛使用的 Al-Si 系、Al-Cu 系、Al-Mg 系耐热铝合金出发，综述其主要耐热相的形成及其演变，旨在为铸造铝合金的高温性能强化提供参考。

2. Al-Si 系耐热铝合金耐热相

Al-Si 系铝合金拥有比强度高、耐热性好、铸造性能优良等特点，是目前用途最广泛的铝合金种类，

常常被用作汽车发动机缸体及活塞的制作[2] [3] [4]。Al-Si 系合金是简单的二元共晶合金，Si 含量在 4~22%之间，在 12.6%达到共晶点，共晶反应温度为 $577 \pm 1^\circ\text{C}$ [5] [6]，其中 Si 元素的存在使得铝合金具有了优异的铸造性能、低热膨胀系数以及良好的力学性能，当 Si 含量低于 12.6%时，Al-Si 合金具有较好的强度与塑性；Si 含量高于 12.6%时，Al-Si 合金具有较低的热膨胀系数；Si 含量在 12.6%附近时，Al-Si 合金的综合性能达到最佳，是众多牌号的设计标准[7] [8] [9]。

Al-Si 合金的强化相主要由珊瑚状的共晶 Si、 α -Al 及一些铝硅化合物组成，其在高温下阻碍位错运动能力低且易粗化、溶解，使得合金力学性能急剧下降，不能满足实际生产需求。因此在生产中往往需要向 Al-Si 合金中加入 Cu、Ni、Mg、Fe、Ag 等元素对合金性能进行强化[10] [11]。研究表明，在 Al-Si 合金中添加不同含量的 Cu、Ni、Mg、Mn、Fe 等元素可以在铝基上得到如 Al_2Cu 、 Al_3Ni 、 Al_3CuNi 、 $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ 、 Al_9FeNi 、 $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ 、 β -Fe、 α -Fe 等大量具有复杂结构的中间相。这些复杂的金属间化合相能在晶界上形成封闭网状或骨架状组织，其形貌与分布影响着合金在高温环境下性能，第二相粒子尺寸越细，沿晶界弥散分布度越高，合金的耐热性能越好[12] [13] [14] [15] [16]。

向 Al-Si 合金中添加 Cu 元素可以形成 Al-Si-Cu 系耐热铝合金，添加 Cu 后原有的合金基体上会形成 Al_2Cu 等可通过热处理调控的耐热相，在经过时效后会形成与铝基体成共格或半共格界面的弥散纳米亚稳 θ' - Al_2Cu 相，这些纳米析出相可以强烈的钉扎位错，稳定合金亚结构，细化晶粒。向 Al-Si 合金中添加 Mg，可以形成 Al-Si-Mg 系耐热铝合金，Mg 与合金中的 Si 反应形成 Mg_2Si 和 Mg_5Si_6 等可通过热处理调控的耐热相， Mg_2Si 和 Mg_5Si_6 相在热处理过程中会析出大量弥散分布的 β' 过渡相， β' 相破坏了合金原有的晶格结构，产生畸变，钉扎了位错的滑移，可以明显的提高合金的力学性能[17]。

向 Al-Si 合金中加入了 Cu、Mg 元素后，合金的高温性能得到了一定的提升，但无论是 Mg_2Si 相还是 Al_2Cu 相都容易在 225°C 左右粗化失效，Al-Si 合金 300°C 以上高温性能较差的问题仍未得到解决。近年来人们尝试向已有的 Al-Si-Cu、Al-Si-Mg 系铝合金的基础上加入更多金属元素，开发出了在 300°C 时仍具有良好力学性能的 Al-Si-Cu-Ni-Mg 系合金。杨阳、陈金龙等[18] [19]研究了 Ni 元素对 Al-Si 合金耐热相的影响，发现 Ni 与合金中的 Al、Cu 相互作用可以形成 Al_3Ni 、 Al_3CuNi 、 $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ 、 δ - Al_3CuNi 和 r - $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ 等在 350°C 时仍能保持很好的热稳定性的复杂相，提高了 Al-Si 合金在高温条件下的硬度与强度。

Mn 元素在 Al-Si 合金中可以形成多种优良的耐热相，廖恒成[20]等人总结出 Mn 在铝合金中可以形成 S- Al_2CuMn 、T- $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 、T- $\text{Al}_{12}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 、 $\text{Al}_{50}\text{Si}_{30}\text{Mn}_{20}$ 、 $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ 和 α - $\text{Al}_5(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ 等相。通过实验，他们证明了 $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ 相在热处理过程中不会融化与粗化，大幅度地提高 Al-Si 合金的高温性能。此外，Mn 元素还可以起到调控富铁相的作用，陆从相等[21]利用 Thermo-Calc 计算 Al-8.5Si-0.35Mg-0.16Fe-x Mn 合金平衡凝固下的相变行为，计算发现，在近平衡状态下，当 Mn 含量低于 0.05% (Mn/Fe 约 0.31)，含 Fe 相为 Al_9FeSi_2 ，这与常见的 β -Fe 相对应，此时 Mg 与 Fe 相并没有相互作用。当 Mn 含量为 0.32% (Mn/Fe = 2.0) 以及 0.69% (Mn/Fe 约 4.3)，此时会有含 Mn、Fe 的先析出相析出，由于此时处于固液两相区，这种粗大的富(Mn, Fe)相的存在，阻碍了枝晶补缩同时会形成应力集中区，这种情况对于 Al-Si 合金性能非常不利。在后续的凝固实验中，团队发现 Mn/Fe 比小于 1 时，合金中富 Fe 相呈短杆状，其最大长度 $16 \mu\text{m}$ 左右，平均长度低于 $3 \mu\text{m}$ 。Mn/Fe 比大于 2 时，合金中出现粗大的富 Mn 相，合金的力学性能显著降低

李润霞[22]研究发现添加 Cr 和 Mo 元素可大幅度地提高过共晶 Al-Si 合金室温拉伸强度。在铝合金中添加 Mo，会促使合金主要富 Ni 相的凝固和析出发生演变，改善合金中耐热相微观形态及分布，从而提高合金的高温性能。山东大学杨阳[23]发现向 Al-Si 合金中添加 Mo 元素，随 Mo 含量的增加，富 Mo 相从无到有 Al(Fe, Mo)Si 析出，再进一步演变为 Al_3Mo 相，而富 Ni 合金相种类没有发生改变，但形貌从

没有链接在一起弥散分布半环状或环状分布逐渐演变为封闭半封闭网状结构,并进一步演变为独立分布的细小块状结构,阻碍了位错的运动,增强了合金性能。随着 Mo 元素含量增加,合金高温强度出现先升高后降低现象。Mo 元素添加促使部分 Fe 和 Si 元素固溶到 $\delta\text{-Al}_3\text{CuNi}$ 中,从而改变合金相的形貌。这些变化最终促使封闭和半封闭网状共晶团的形成,均匀分布在二次枝晶或多次枝晶之间,这种组织结构可以较好地使应力由基体转移到增强相上,从而阻止高温时晶界滑移,使合金拉伸强度大幅度提高。

在铸造耐热 Al-Si 系合金的研究中,稀土元素的添加成为研究的热点。稀土元素因为其最外层的电子结构特殊,具有十分活泼的化学性质,可以与金属铝形成稳定的金属间化合物,起细化组织的作用,还可以降低熔体中的含氢量起到精炼的作用[24] [25]。Sc、Er、Zr、Sm、Y、Eu、La 等稀土元素通过自身形成耐热稳定的析出相或者定量添加来改变基体相形貌从而提高铝合金的高温性能。研究表明[26] [27],添加 Sc 元素对铝合金室温、高温性能提升最大。固态 Sc 在 Al 中只有 0.23 at.% 的溶解度,液体时也仅有 0.28 at.%。在 655°C 会发生 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \text{Al}_3\text{Sc}$ 的共晶反应,生成与 $\alpha\text{-Al}$ 具有很好共格的 Al_3Sc 结构,析出的弥散共格 Al_3Sc 相能很好的钉扎位错和亚晶界,提升合金强度与再结晶温度,同时 Al_3Sc 具有很好的高温热稳定性,可以在 250~350°C 温度区间内稳定存在,很好的提高了合金的高温性能。但 Sc 价格昂贵,目前只应用于航空、航天材料的制备,所以寻找 Sc 元素的替代元素,稀土元素强化合金提供了新的方向。陈媛媛等[28]研究发现向 A356 合金中添加 Er 元素可以有效的细化 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒,能将片层状的 Si 相变为了短棒状和粒状,可以提高合金的力学性能。但在刘取[29]对铝合金发动机的研究中,在改善 Al-12Si-4Cu-1.2Mn 的过程中,经过先前改良得到的 Al-12Si-4Cu-1.2Mn-1Ni 在加入 Er 元素后,虽然对初生富锰相起到了一定的细化作用,但在 350°C 的拉伸试验中并未提高合金耐热性能。La 元素在改善铝合金的综合性能的方面上也有一定的积极作用,陈继飞等[30]研究了添加 La 对 Al-17Si 合金耐热性能的影响,实验发现,稀土 La 对二元过共晶 Al-Si 合金中的 Si 相有变质作用,但对共晶 Si 的变质效果比对初晶 Si 的变质效果更为明显,这是因为初晶 Si 和共晶 Si 的生长环境不同的缘故。La 在过共晶 Al-Si 合金中易形成某种三元相 AlSi_xLa_y 。其 La 的变质作用主要体现在对 Si 相的长大阶段而不是形核阶段的影响,La 通过在 Si/Al 界面前沿富集来影响 Si 相长大方式而起变质作用。

3. Al-Cu 系耐热铝合金耐热相

Al-Cu 耐热铝合金的研发历史悠久,已经被广泛应用在工业制造领域,在航天领域的应用尤为显著。Al-Cu 系合金是简单的共晶合金,Cu 含量在 3~11% 之间,在 33.2% 达到共晶点[31] [32]。Al-Cu 耐高温铝合金是通过利用沉淀析出的体心正方(BCT) θ 和 θ' 相来强化基体,进而提高其高温性能[33]。Al-Cu 系铝合金具有较高的高温抗拉强度,常被用于制作 300°C 以上高温零件,但因其铸造性能较差,一般适用于飞机轮毂、汽车发动机盖等结构简单零件的制备。

Al-Cu 系合金主要的强化相是 $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 析出相,经后续热处理析出的 θ' 和 θ'' 相,可以提高合金的力学性能。但 $\theta'\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相热稳定性不足在高温下容易粗化或溶解失去强化作用[34] [35],使得 Al-Cu 合金的高温性能下降,因此提高铝铜合金高温性能的关键在于调控 $\theta'\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相。Al-Cu 合金通过时效处理后可以析出体积分数较大、与铝基体间形成共格或半共格的界面的弥散纳米亚稳 $\theta'\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相,这些纳米析出相可以强烈的钉扎位错,稳定合金亚结构、细化晶粒,提高合金的力学性能[36]。因此,研究者们一般向 Al-Cu 合金中加入过渡族元素或稀土元素,希望降低合金体系层错能,促进高温稳定的 $\theta'\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相于纳米共格相的析出。

通过合金化制备的 Al-Cu-X 三元合金可以产生除 θ' 和 θ'' 相之外的其他耐热相,这些耐热相对合金的高温性能有着一定的提升。向 Al-Cu 合金添加 Mg,可以形成 Al-Cu-Mg 系铝合金,合金中的 Cu 含量在 2~10% 左右,Mg 含量在 0.15~2.6% 左右,主要形成耐热相有 $\text{M-Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ 和 $\text{Q-Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$

等, 其中, $M-Mg_2Si$ 相的粗化温度不高, 当温度超过 $185^{\circ}C$ 时就会急剧粗化, 严重降低合金的力学性能。而 $Q-Al_5Mg_8Si_6Cu_2$ 相耐热温度可达 $250^{\circ}C$, 具有较好的室温和高温强化效果[37]。Mg 在 Al-Cu 合金中无法形成耐热性很好耐热相, Mg 元素优势主要体现在可以促进 Al-Cu 合金在基体上产生小而密集均匀分布的 θ' 相。研究表明[38], 在 Al-Cu-Mg 系合金时效过程中, Cu 原子会与 Cu-Mg 团簇聚集, 促进 θ' 相的形核和析出, 这些纳米级时效沉淀相的形成为 Al-Cu-Mg 带来了好的高温性能。与此同时, Mg 与 Cu 的含量之比还控制合金中耐热相的析出, Samue [39]等人研究了 Cu/Mg 元素含量的比值对合金的耐热性能的影响, 团队发现, 当合金中 Cu/Mg 比大于 2.5 时, 合金基体上会有 $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ 或 $Al_xMgSi_4Cu_4$ 相析出, $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ 和 $Al_xMgSi_4Cu_4$ 抗高温粗化能力强、能牢固的钉扎在合金基体上, 可以增强合金的室温和高温性能。陈丽芳[40]等研究了不同 Cu/Mg 比控制 Al-Cu 合金耐热相的析出的过程, 研究发现, 当 Cu/Mg < 5 时, 合金主要析出强化相为 Ω 相, θ' 和 S 相为次要强化相, 合金抗拉强度会随 Cu 含量增加而增加; 当 Cu/Mg 为 5~10 时, Ω 相的析出占主要地, θ' 和 S 相只有少数析出, 而当 Cu/Mg > 12.5 时, 合金的主要强化相为 Ω 相, 还含有大量的 θ' 相。

近年来, Yang 等[41]在对 Al-Cu-Mg 合金的研究中发现向合金中加入 Ag 元素后的时效的过程中, Ag、Mg 会强烈交互作用形成 Mg-Ag 团簇, 该团簇会促进 Al-Cu-Mg 合金在 $\alpha-Al$ 基体的 $\{111\}\alpha$ 平面上形成大量的细小 Ω 相, Ω 相比 θ' 相更加细小、更加弥散, 并且有着良好的热稳定性, 能在高温环境下钉扎位错, 大幅度提高合金的高温力学性能与蠕变性能, 并且可在 $200\sim 250^{\circ}C$ 高温下长期使用。Al-Cu-Mg-Ag 合金应运而生, 因其比强度高、耐热、耐蚀性能好, 被广泛的应用在飞机轮毂、汽车发动机缸体的制作中, 有望成为新一代被广泛应用于 $300^{\circ}C$ 以上耐热铝合金材料。为了进一步提高 Al-Cu-Mg-Ag 合金性能, 人们尝试利用各种方法对 Al-Cu-Mg-Ag 合金进行强化, 刘来梅等[42]研究了添加 Zr 元素对 Al-Cu-Mg-Ag 合金力学性能的影响, 结果表明, 随着合金中 Zr 元素质量分数的增加, 合金的室温抗拉强度与屈服强度显著上升。其中, 在 Zr 元素质量分数为 0.19% 时的合金室温拉伸强度达到 518 MPa, 与不含 Zr 合金相比提高了 10%。杜传航[43]研究了添加 SiCw 对 Al-Cu-Mg-Ag 合金耐热性能的影响, 实验采用压力浸渗工艺制备了 20 vol% SiCw/Al-Cu-Mg-Ag 复合材料, 结果表明, SiCw/Al-Cu-Mg-Ag 复合材料 $250^{\circ}C$ 下抗拉强度 $\sigma_b = 375$ MPa, 此时延伸率显著提高, 达到 13.9%。当温度高于 $250^{\circ}C$ 时, 复合材料中基体合金快速软化, 导致其强度快速降低, 在温度为 $300^{\circ}C$ 时, 抗拉强度 $\sigma_b = 185$ MPa。过渡族元素与第二相粒子的使用, 为 Al-Cu-Mg-Ag 合金的强化带来了新的思路, 为之后更高性能 Al-Cu-Mg-Ag 合金的出现打下了基础。

向 Al-Cu 合金中加入 Mn 元素可以形成 Al-Cu-Mn 系铝合金, Al-Cu-Mn 系铝合金强度高、塑性好, 主要应用于汽车的制造, 其耐热相由 Al_6Mn 、 $T-Al_{20}Cu_2Mn_3$ 和 $T-Al_{12}Cu_3Mn_2$ 组成, 其中的 $T-Al_{20}Cu_2Mn_3$ 是一种稳定的耐热强化相, 在凝固过程中发生一次析出同时热处理后也会发生二次析出, 不易聚集长大且热硬性高, 热稳定温度可达 $300\sim 350^{\circ}C$, 对合金高温性能强化最佳[44] [45]。Al-Cu-Mn 系铝合金的强度、硬度会随着 Mn 元素含量的升高逐渐上升, 但当 Mn 含量过高时, Mn 元素会在晶界处偏聚, 形成连续的网状 T 相, 大大降低材料的韧性和抗拉强度, 因此需要精确把握 Mn 含量。一般来说, Al-Cu-Mn 系铝合金中的 Mn 含量不超过 1.6%, 但 McAlisterd [46]等利用快速凝固与烧结的方式制备了过饱和的 Mn (15%) 的 Al 固溶体, 在铝基体上生成了 Al_6Mn 、 $Al_{12}Mn$ 、 Al_4Mn 、 Al_8Mn_5 和 $Al_{11}Mn_4$ 等具有弥散强化效果稳定相, 提高了 Al-Cu-Mn 合金的力学性能, 为 Al-Cu-Mn 系铝合金带来了新的强化相。

稀土(RE)因其特殊的化学性质可以在铝合金中自身形成耐热稳定的析出相。向 Al-Cu 合金中加入 RE, 可以形成 Al-Cu-RE 系铝合金, 其主要耐热相为 θ' 相、 θ'' 相以及 Al_3X 相。Sc 是稀土中对铝合金耐热性能提升最大的元素, 其自身形成的 Al_3Sc 能够固溶进铝基体和强化亚稳态沉淀强化相, 并且该相对位错和晶界的钉扎能力更强, 极大地提高了合金的综合力学性能[47]。但 Sc 及其他稀土价格过高, 无法大量应用, 因此人们对于稀土的利用多在于其促使 Al-Cu 合金晶粒细化以及促进 Al-Cu 合金中 $\theta'-Al_2Cu$ 析出相

形核,抑制 θ' -Al₂Cu析出相长大。岳春雨等[48]分别在Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr合金中添加(质量分数)0.1%的Pr、0.1%的Sm、0.1%的Y,结果表明,添加稀土元素后与基体合金相比,合金组织得到不同程度的细化, θ' -Al₂Cu相析出增加,二次枝晶间距减小,合金中孔洞等缺陷减少;稀土元素分别在晶界处,形成Al₃Pr、Al₁₀Cu₇Sm₂、Al₆Cu₆Y等共格纳米相,合金的力学性能得到了提高。余鑫祥等[49]探讨了稀土Pr在Al-Cu铸造铝合金中的作用。结果表明,Pr在Al-Cu合金中主要存在于晶界处,并形成共格稀土化合物;同时能有效地细化晶粒、提高析出相的弥散度、改善其断口形貌,从而改变了Al-Cu合金的高温组织和性能。

在已有的研究之中,提高铝合金的高温强度主要是控制高温环境下位错攀移速率和晶界的原子扩散过程,因此设计寻找熔点高、硬度高、弥散程度高、热稳定性好的耐热相是耐热铝合金研究的重点之一。利用合金化思路,根据不同元素在铝基体的固溶度的不同以及铝合金固溶时效处理的方法,可以调控铝合金生成耐热相,推动高性能耐热铝合金的开发。表1展示了现有铝合金中的主要耐热相。

Table 1. Common heat-resistant phases in cast heat-resistant aluminum alloys [6] [29] [37] [46]

表 1. 铸造耐热铝合金中常见的耐热相[6] [29] [37] [46]

耐热相	晶体结构	符号	热稳定区间(°C)
Al	Cubic	α	100~150
Si	Cubic	-	150~200
Al ₂ Cu	Tetragonal	θ	150~200
Mg ₂ Si	Cubic	M	150-200
Al ₁₄ Mg ₅ Cu ₄ Si	-	W	150~200
Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆	Hexagonal	Q	150~200
Al ₂ CuMn	-	S	250-300
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	-	T-Mn	300~350
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₂	-	T-Mn	300~350
Al ₃ CuNi	Hexagonal	δ	300~350
Al ₃ Ni	Orthorhombic	ϵ	300~350
Al ₇ Cu ₄ Ni	Trigonal	γ	300~350
Al ₉ FeNi	Monoclinic	T	300~350
Al ₆ Mn	-	-	350~400
Al ₁₅₀ Si ₃₀ Mn ₂₀	-	-	350~400

4. Al-Mg 系耐热铝合金及新工艺耐热铝合金

Al-Mg系铸造铝合金具有高的耐蚀性、强度、可切削加工性能,因为缺失共晶Si对室温强度的提升和富Cu相对高温性能的强化,Al-Mg系铸造铝合金的强度相对较低[50],研究表明,稀土或过渡族元素可以显著地提高Al-Mg系铸造铝合金的高温性能,因此,Al-Mg系铸造铝合金的研究主要在于稀土强化。

Jiang等人[51]研究了Sc微合金化对Al-Mg合金组织和力学性能的影响。讨论了Al-Mg合金与Sc的强化机理。结果表明,铸成Al-Mg合金的平均晶粒尺寸为36.07 μm ,比不加Sc与Ti的合金1和Ti为0.15%的合金2小74.4%。带Sc的合金具有优异的综合力学性能,抗拉强度为274 MPa,伸长率为29.67%,其抗拉强度比合金1高10.6%,比合金2高7.9%。Wu[52]等人研究了Er和Zr微添加对Al-Mg合金重结晶

行为和微观组织演变的影响。结果表明,与 Al-Mg 和 Zr 合金的微合金化相比,Al-Mg-Er-Zr 合金的再结晶起始温度和结束温度分别提高到 225°C 和 450°C,屈服强度和拉伸强度提高了 30 MPa 以上。Li [53] 等人系统研究了 Ce 添加(不高于 0.9 wt.%)对 Al-9.2Mg-0.7Mn 合金的微观结构、腐蚀行为和力学性能的影响,以评估其在工程应用中的潜在用途。Ce 的添加在富锰相中偏析,对点蚀的耐蚀性有显著影响。特别是,合金在敏化状态下的点蚀速率随 Ce 的添加而大幅下降,分别比 0.1 和 0.3 wt.% Ce 的合金基体低约 48% 和 53%。此外,通过 0.3 wt.% Ce 添加(极限拉伸强度增加约 30 MPa)提高了其强度,同时不影响晶间耐腐蚀性,表明 Ce 微合金化可以全面改善 Al-Mg-Mn 合金的性能。刘博[54]研究了稀土元素 Er 对 Al-Mg 系合金的组织 and 性能影响。结果表明,根据 XRD 与 SEM 分析,Al₃Er 可以稳定地存在于 Al 基体中,优先析出的 Al₃Er 可以在基体中起到异质形核的效果,增大了凝固过程的过冷度,从而在凝固过程中对 Al-Mg 合金的晶粒尺寸和结构起到促进相变的作用。在力学性能方面,随着稀土 Er 掺杂量的增加,Al-Mg 合金的抗压强度呈现出先升高后降低的趋势。当稀土 Er 的掺杂量为 0.6% (质量分数)时,Al-Mg 合金的抗拉强度达到了最大值 185.68 MPa,随着稀土 Er 掺杂量的增加,Al-Mg 合金的抗压强度呈现出先升高后降低的趋势。当稀土 Er 的掺杂量为 0.6% (质量分数)时,Al-Mg 合金的抗拉强度达到了最大值 185.68 MPa。Li [55] 等人研究了 Y 添加(0~0.4%)对 Al-9.2Mg-0.7Mn 合金的微观组织、力学性能和耐蚀性的影响。结果表明,Y 导致 Al-1.44Mg-1.09Y 合金中 Al₃Y 和 Al₂Y 相的形成,因此,过饱和 Y 原子可能导致富 Y 相的进一步粗化,因为更多的铝原子被 Al-Y 相的形成所消耗,且 Y 对铸态 Al-Mg 合金有良好的晶粒细化作用。在力学性能方面,Al-9.2Mg-0.7Mn 合金在变形条件下的硬度为 127 hv, UTS 为 448 MPa, EL 为 10.8%。Y 的加入对强度的提高没有好处,但有利于增强塑性。当 Y 添加量为 0.1 wt%时,合金的强度和塑性结合最佳。

目前,合金化是耐热铝合金的主要强化方式,可随着汽车、航空航天行业的发展,通过合金化强化得到的耐热铝合金的性能已达不到行业规定的服役要求,需要采取新的强化方式。近几年随着快速凝固、激光增材技术等新兴技术的发展,使得新一代铝合金具备了传统铝合金所达不到的低密度、高热导、低膨胀、高比强等优点,开辟了铸造耐热铝合金强化的新路径。

快速凝固技术(RS)指凝固速度比常规铸造凝固速度大得多(一般 > 10 mm/s)的凝固技术。一般指以大于 105 K/s~106 K/s 的冷却速率进行液相凝固成固相。快速凝固技术增加了过渡族元素在铝中的过饱和固溶度,可使 Al 基体形成高度弥散、具有热稳定性的金属间化合物粒子[56]。由于这些弥散相在高温下是稳定的,由于第二相粒子的析出,对位错运动有很好的钉扎作用,从而阻碍了材料中位错运动。陈桂云[57]等通过快速凝固技术制备了 Al-18.6Si-4.34Cu-0.66Mg 合金,发现快速凝固后的合金粉末粒度细小(小于 15 μm 占 60% 以上)且分散均匀,其凝固冷却速度很高,有利于挤压后合金的力学性能的提高,经过固溶时效态后发现,其室温抗拉强度高达 430 Mpa,随着温度的升高至 200°C 时,合金仍能保持 370 Mpa 以上的抗拉强度,通过快速凝固制备的合金,经过固溶时效使合金形成了针状和球形状两种强化相,两相均匀弥散的分布在 Al 基体上,起到了弥散强化的作用使合金晶粒边界运动受阻,位错增殖,大大强化了合金力学性能。快凝耐热铝合金具有远超传统铸造铝合金的高温力学性能、抗腐蚀、抗疲劳性能和良好的热稳定性,但因其高昂的成本及复杂的制备手段无法大规模应用于工业的生产之中。目前研究者们致力于降低快凝技术成本、简化快凝技术手段,快凝技术的应用将会推动汽车、航天事业的进一步发展。

增材制造(LAM)也称 3D 打印,通过在其上传递能量在指定目标区域连续沉积材料,成为一种环保的绿色制造技术。在此层面,激光是增材制造中最有效的能源,因为激光束可以将大量能量瞬间转移到微尺度焦点区域,以固化或固化空气中的材料,从而实现各种材料的高精度和高吞吐量制造[58]。激光增材技术广泛应用于铝合金生产中,Schmidtke K 等[59]使用了激光增材制造制备 Sc 添加铝合金的制备,试验结果表明,使用增材制造的 Scandium Modified Al-Alloy 材料的主要目标是获得具有最大密度的微结构,

同时形成过饱和固溶体。团队使用较高的冷却速率来约束过饱和固溶体，并在时效后获得较高的沉淀硬化效果，钕的加入增强了强度性能，在 325℃ 老化 4 小时后形成了相当数量的 Al_3Sc ，强化效果优异。K. Bartkowiak 等人[60]综述了选择性激光融化技术(SLM)在加工铝合金中的新进展，证明在 SLM 工艺中引入预混合高强度铝粉末合金(例如：2xxx/7xxx 系列铝)的可行性显示出巨大的潜力。熔炼线未出现脆性硬氧化上层，为活性材料多添加剂层制造工艺的进一步发展提供了广阔的前景。在高强铝合金增材制造技术方面，还包括有电弧熔丝增材制造成形(WAAM)技术[8]。WAAM 是以电弧为热源，采用弧焊工具和丝材为原料的增材制造技术，具有沉积速率高、材料和设备成本低以及良好的结构完整性等优势。

5. 结语与展望

铝合金对解决汽车的减重减耗问题、对飞机飞行面临的严峻环境问题是一个重要的突破口。对于铝合金性能的影响因素，考虑到多数铝基材料，如发动机、导线的工作环境面临高温的挑战，铝合金的耐热性是其中一个重要的研究方向。目前优化铝合金高温性能的手段主要有：1) 优化调整现有铝合金牌号成分、热处理手段，如通过向铝合金中添加稀土元素生成 Al_3X 等高强耐热相实现铝合金高温性能的强化。2) 在铝合金内部通过原位反应生成或外部添加耐热硬质强化相，如在铝合金熔体中原位生成或添加 TiB_2 、 ZrB_2 等强化相实现铝合金的强化。3) 改变现有的合金加工方法，利用粉末冶金、快速凝固等高新技术实现现有合金的强化等。

在制造耐热铝合金的发展过程中，不断有优秀的制造工艺出现，也不断有优良性能的产品出现，但如今包括耐热铝合金的整个铝合金产业都有面临巨大的挑战。就我国来讲，随着改革开放，我国铝产业在时代的浪潮下得到长足的发展。而如今的产业，产能过剩、产品精品率低、核心技术缺失已然成为当下我国铝业所面临的问题。就海陆空交通工具发动机所应用的耐热铝合金关键技术依赖进口，其原因就在于本土产出的铝合金材料综合性能、稳定性和统一性较外国同类产品存在差距，不能满足需要。因此铝产业应整合耐热铝合金研究资源，把握利用稀土资源优势，将耐热铝合金研究推向世界前沿水平。

基金项目

2021 年中央引导地方科技发展资金专项(桂科 ZY21195030)；2022 年广西科技基地和人才专项(桂科 AD21238010)；广西重点研发计划(桂科 AB22080015)。

参考文献

- [1] 彭涛. 内燃机活塞材料的发展与前景[J]. 山西科技, 2007(3): 91-92, 103.
- [2] 隋育栋, 王渠东. 铸造耐热铝合金在发动机上的应用研究与发展[J]. 材料导报, 2015, 29(3): 14-19.
- [3] 水有富, 刘金祥, 黄渭清, 等. 发动机气缸盖用铸造 Al-Si 合金腐蚀动力学研究[J/OL]. 机械工程学报: 1-10. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2187.TH.20231005.1817.004.html>, 2024-04-24.
- [4] 熊俊杰, 李尹, 冯志军, 等. Al-Si 系铸造合金热处理工艺研究进展[J]. 铸造, 2022, 71(5): 544-550.
- [5] 杨浩, 王方军, 刘海定, 等. Al、Si 元素含量对高温低膨胀合金组织及性能的影响[J]. 功能材料, 2023, 54(12): 12199-12205.
- [6] 隋育栋. Al-Si-Cu-Ni-Mg 系铸造耐热铝合金组织及其高温性能研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [7] Pei-Rong, R., Wei, S., Gu, Z., et al. (2021) High-Cycle Fatigue Failure Analysis of Cast Al-Si Alloy Engine Cylinder Head. *Engineering Failure Analysis*, **127**, Article ID: 105546. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105546>
- [8] 胡惠翔, 樊振中, 罗婷瑞, 等. Al-Si-Mg 系铸造合金应用现状与高强韧制备研究进展[J]. 铸造, 2023, 72(10): 1227-1234.
- [9] Jiao, X., Wang, P., Liu, Y., et al. (2024) The Characterization of Porosity and Externally Solidified Crystals in a High Pressure Die Casting Hypoeutectic Al-Si Alloy Using a Newly Developed Ceramic Shot Sleeve. *Materials Letters*,

- 360, Article ID: 136045. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136045>
- [10] 晁延吉. Fe、Ni 元素对 Al-Si 合金微观组织与高温性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2022. <https://doi.org/10.27278/d.cnki.gsdqc.2022.000338>
- [11] 姚杰, 刘永跃, 郭剑, 等. 合金化对 Al-Si 压铸铝合金的组织与性能影响的研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(8): 46-50.
- [12] Jiao, X.Y., Wang, P.Y., *et al.* (2024) The Characterization of Porosity and Externally Solidified Crystals in a High Pressure Die Casting Hypoeutectic Al-Si Alloy Using a Newly Developed Ceramic Shot Sleeve. *Materials Letters*, **360**, Article ID: 136045. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136045>
- [13] Farkoosh, A.R., Javidani, M., Hoseini, M., Larouche, D. and Pekguleryuz, M. (2013) Phase Formation in as-Solidified and Heat-Treated Al-Si-Cu-Mg-Nialloys: Thermodynamic Assessment and Experimental Investigation for Alloy Design. *Journal of Alloys & Compounds*, **551**, 596-606. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.182>
- [14] Stadler, F., Antrekowitsch, H., Fragner, W., *et al.* (2011) The Effect of Ni on the High-Temperature Strength of Al-Si Cast Alloys. *Materials Science Forum*, **1311**, 274-277. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.690.274>
- [15] Pan, S.H., Yuan, J., Jin, K.Y., *et al.* (2022) Influence of Mg on Reaction and Properties of Al-Si/TiC Nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, **840**, Article ID: 142992. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142992>
- [16] Wang, S. and Yang, C. (2011) Effect of RE on As-Cast Ageing Process of Al-Si Alloys. *World Journal of Engineering*, **8**, 255-258. <https://doi.org/10.1260/1708-5284.8.3.255>
- [17] Morinaka, M. (2002) Effect of Fe, Sr and Ca on Shrinkage Characteristics in Al-Si Alloy. *Journal of Japan Foundry Engineering Society*, **74**, 103-108.
- [18] 杨阳, 李云国, 刘相法. 富铁 Al-Si 活塞合金中富镍相的演变[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(z1): 86-89.
- [19] 陈今龙, 叶兵, 蒋海燕, 等. Ni 对 Al-Si-Cu-Ni-Mg 过共晶活塞合金组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2021, 50(4): 32-37.
- [20] 廖恒成, 胡以云, 何志成, 唐云逸, 李广敬. 锰含量对近共晶铝硅铜锰合金组织与耐热性的影响[J]. 铸造技术, 2017, 38(11): 2586-2590.
- [21] 陆从相, 杨彦, 周鹏飞. Mn/Fe 对 Al-Si-Mg-Fe 合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2021, 70(4): 454-459.
- [22] 李润霞, 于洪江, 袁晓光, 黄宏军, 陈玉金. Cr 和 Mo 对过共晶 Al-Si 合金组织与性能的影响[J]. 铸造, 2009, 58(8): 839-842.
- [23] 杨阳. Al-Si 多元合金中耐热相演变行为与协同强化机制的研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2013.
- [24] 张启运, 郑朝贵, 韩万书. 稀土元素对 Al-Si 共晶合金的变质作用[J]. 金属学报, 1981(2): 130-136, 240-241.
- [25] 陈玉勇, 贾均, 李战江, 等. 稀土对铝硅合金处理效果的研究[J]. 中国稀土学报, 1989(3): 41-46.
- [26] 孙芳芳. Sc、Zr 微合金化对 Al-Cu-Mg 合金组织与性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2017.
- [27] 杨玉莹. 合金元素和热处理工艺对 Al-Si 共晶合金高温力学性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2016.
- [28] 陈媛媛, 王社则, 田博彤. 稀土 Er 对汽车轮毂用 A356 合金组织与力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2019, 44(11): 39-44.
- [29] 刘取. 新型发动机缸体用耐热铝合金的合金化和微合金化[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2017.
- [30] 陈继飞, 杨军军. 稀土 La 对 Al-Si 合金的变质作用机理研究[J]. 铸造技术, 2008, 29(5): 658-661.
- [31] 李峰诚, 翟鹏远, 吴玉广, 等. Al-Cu 铸造铝合金热处理工艺研究现状及应对策略[J]. 新技术新工艺, 2023, 426(6): 1-5.
- [32] 程翔翔, 陈家浩, 陶思节, 等. Al-Cu 合金中微合金化的应用及其研究进展[J]. 现代交通与冶金材料, 2022, 2(6): 81-89.
- [33] 张新明, 邓运来, 张勇. 高强铝合金的发展及其材料的制备加工技术[J]. 金属学报, 2015, 51(3): 257-271.
- [34] 陈金龙. 新型耐热铝合金成分设计及组织性能研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 东南大学, 2020.
- [35] 付俊伟, 崔凯, 王江春. Al-Cu 系耐热铝合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1827-1841.
- [36] 王雨辰, 黄焰, 陈凯伦, 等. 耐热 Al-Cu 合金 θ' 强化相热稳定性改性研究进展[J]. 信息记录材料, 2022, 23(4): 37-39.
- [37] 张华炜. Al-Cu-Ni 铸造耐热铝合金设计、制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2021.
- [38] Wahid, A.S., Seong, H.H., Ali, J.S., *et al.* (2023) Investigating the Influence of Mg Content Variations on Microstruc-

- tures, Heat-Treatment, and Mechanical Properties of Al-Cu-Mg Alloys. *Materials*, **16**, Article 4384. <https://doi.org/10.3390/ma16124384>
- [39] Samuel, F.H., Samuel, A.M. and Liu, H. (1995) Effect of Magnesium Content on the Ageing Behaviour of Water-Chilled Al-Si-Cu-Mg-Fe-Mn (380) Alloy Castings. *Journal of Materials Science*, **30**, 2531-2540. <https://doi.org/10.1007/BF00362130>
- [40] 陈丽芳, 凌凯, 莫文锋. Cu 含量对 2040 铝合金力学性能和耐腐蚀性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2023, 46(5):112-118.
- [41] Yang, S.L., Zhao, X.J., Chen, H.W., Wilson, N. and Nie, J.F. (2022) Atomic Structure and Evolution of a Precursor Phase of Ω Precipitate in an Al-Cu-Mg-Ag Alloy. *Acta Materialia*, **225**, Article ID: 117538. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117538>
- [42] 刘来梅, 王杰芳, 郭巧能, 等. Zr、Sc 对 Al-Cu-Mg-Ag-Ti 合金耐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(7): 779-783.
- [43] 杜传航. SiCW/Al-Cu-Mg-Ag 复合材料耐热性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- [44] 龙达. 纳米结构 Al-Cu-Mn 合金组织性能及热稳定性研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [45] 胡以云. 新型发动机缸体用耐热铝硅铜锰合金的研制[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2016.
- [46] McAlister, A.J. and Murray, J.L. (1987) The (Al-Mn) Aluminum-Manganese System. *Journal of Phase Equilibria*, **8**, 438-447. <https://doi.org/10.1007/BF02893153>
- [47] 钟立伟, 王健, 丁西西, 等. Sc 在 Al-Cu 合金中的作用研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(1): 52-56.
- [48] 岳春雨, 黄宏军, 左晓姣, 王宇翔, 陶承闯, 苏明, 袁晓光. 稀土 Pr、Sm、Y 对 Al-Cu 合金组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(6): 712-716.
- [49] 余鑫祥, 余志明, 尹登峰, 王华, 何岸青, 崔凡. 稀土 Ce 对新型 Al-Cu-Li 合金力学性能与组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(2): 495-500.
- [50] 张华炜, 刘悦, 范同祥. 铸造耐热铝合金的研究进展及展望[J]. 材料导报, 2022, 36(2): 149-157.
- [51] Jiang, L., Zhang, Z., Bai, Y., et al. (2022) Study on Sc Microalloying and Strengthening Mechanism of Al-Mg Alloy. *Crystals*, **12**, Article 673. <https://doi.org/10.3390/cryst12050673>
- [52] Wu, H., Zheng, Z.K., Ren, S.M., et al. (2021) Effects of Er and Zr Micro-Additions on Recrystallization Behavior and Welding Properties of Al-Mg Alloy. *Nonferrous Metals Society of China*, **31**, 289-297.
- [53] Li, X., Xia, W., Yan, H., et al. (2020) Improving Strength and Corrosion Resistance of High Mg Alloyed Al-Mg-Mn Alloys through Ce Addition. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **55**, 381-391. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1735716>
- [54] 刘博. 稀土 Er 对 Al-Mg 合金组织和性能的影响研究[J]. 功能材料, 2022, 53(1): 1020-1024.
- [55] Li, X., Xia, W., Yan, H., et al. (2020) Enhancing the Intergranular Corrosion Resistance of High Mg-Alloyed Al-Mg Alloy by Y Addition. *Materials and Corrosion*, **71**, 1802-1811. <https://doi.org/10.1002/maco.202011722>
- [56] 程天一, 章守华. 快速凝固技术与新型合金[J]. 宇航材料工艺, 1987(5): 3-11, 39.
- [57] 陈桂云, 谢赞华, 藏志新, 张永昌. 快速凝固粉末冶金 Al-Si-Cu-Mg 合金的组织 and 性能[J]. 粉末冶金技术, 1994(1): 3-7.
- [58] Lee, H., Lim, C., Low, M.J., et al. (2017) Lasers in Additive Manufacturing: A Review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, **4**, 307-322. <https://doi.org/10.1007/s40684-017-0037-7>
- [59] Schmidtke, K., Palm, F., Hawkins, A. and Emmelmann, C. (2011) Process and Mechanical Properties: Applicability of a Scandium Modified Al-Alloy for Laser Additive Manufacturing. *Physics Procedia*, **12**, 369-374. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.047>
- [60] Bartkowiak, K., Ullrich, S., Frick, T. and Schmidt, M. (2011) New Developments of Laser Processing Aluminium Alloys via Additive Manufacturing Technique. *Physics Procedia*, **12**, 393-401. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.050>