

 西安交通大学 “十一五” 规划教材

# 晶体定向生长

邢建东 编著  
张云鹏 审



西安交通大学出版社  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

# 晶体定向生长



邢建东 编者  
张云鹏 审

ISBN 7-578-7-2605-3/O·283	定价	20.00元
2008年2月第1版	开本	787mm×960mm 1/16
2008年2月第1次印刷	印张	8.75
	字数	158千字

西安交通大学出版社  
西安市兴庆南路10号 邮编710049  
http://www.xjtupress.com  
(029)82668317 82667874(发行中心)  
(029)82668312 82660086(总编办)  
(650)8266280  
西安求红印务有限公司

西安交通大学 印刷厂

### 内容简介

本书结合晶体定向生长的基本理论,在参考目前国内外晶体定向生长及控制方面研究工作的基础上较全面地介绍了晶体定向生长的理论和实践。全书共分为5章,前2章系统介绍了晶体定向生长方面的基本理论和知识;第3章介绍晶体定向生长的过程及控制技术;第4章介绍晶体定向生长技术的最新发展及其应用情况;第5章扼要介绍几种采用定向生长方式制备金属单晶的技术和应用情况。

本书适用于高等学校金属材料及其制备相关专业的本科生,也可作为材料工程相关专业的工程技术人员的参考读物。

---

#### 图书在版编目(CIP)数据

晶体定向生长/邢建东编著. —西安:西安交通大学出版社,2008.5  
西安交通大学“十一五”规划教材  
ISBN 978-7-5605-2598-3

I. 晶… II. 邢… III. 晶体生长-高等学校-教材  
IV. 078

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 170574 号

---

书 名 晶体定向生长  
编 著 邢建东  
责任编辑 屈晓燕

---

出版发行 西安交通大学出版社  
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)  
网 址 <http://www.xjtupress.com>  
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)  
(029)82668315 82669096(总编办)  
传 真 (029)82668280  
印 刷 西安东江印务有限公司

---

开 本 727mm×960mm 1/16 印张 8.75 字数 156 千字  
版次 2008 年 5 月第 1 版 2008 年 5 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978-7-5605-2598-3/O·269  
定 价 20.00 元

---

读者购书、书店添货、如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。  
订购热线:(029)82665248 (029)82665249  
投稿热线:(029)82664954  
读者信箱:jdly31@126.com

版权所有 侵权必究

# 前 言

通过对凝固过程的控制,以获得晶体呈一定方向排列的微观组织,对于工程材料和功能材料的制备过程显得尤为重要。它不仅可使得工程材料的性能(特别是高温性能)得以大幅度提高,而且对于诸多功能材料的制备起着决定性的作用。由此,形成了在凝固领域的一个重要分支——晶体的定向生长。晶体的定向生长是近年来凝固技术发展的典型代表之一,在材料凝固成形加工领域占有相当重要的地位,它广泛应用于制造高温合金和自生复合材料领域中,其最新发展是制取单晶体,突出代表是单晶涡轮叶片,它比一般定向凝固柱状晶叶片具有更高的工作温度、抗热疲劳强度、抗蠕变强度和抗腐蚀性。

近年来,国内外陆续出版了几本关于金属凝固理论的专著和教材,同时由于晶体定向生长技术的重要性,国内外许多大学在晶体定向生长方面均进行了大量的研究工作,发表了许多重要的学术论文,但至今尚未看到一本可供大学本科生教学使用的系统介绍晶体定向生长的教材。本教材为我校“先进材料制备与控制”专业方向设置的专业课程而编写,其主要任务是使学生了解和掌握金属凝固过程中晶体生长方面的基本知识和金属晶体生长过程的控制技术以及该技术的发展现状。

本书的前2章归纳介绍了晶体定向生长方面的基础理论,第3章介绍晶体定向生长的基本方法,而后在第4章重点介绍晶体定向生长技术的发展,第5章介绍晶体定向生长技术的应用以及目前工程材料的单晶制备技术。

本教材的大部分内容由王建博士编写,全书由邢建东教授规划、编写(部分)和定稿。

本教材在编写过程中得到西北工业大学凝固技术国家重点实验室的大力支持,同时参考和引用了部分该校在晶体定向生长方面的博士学位论文,从而使得本教材的内容与该领域目前的研究进展得以密切结合和体现,在此深表谢意。



# 主要符号表

$G_i$	— 组元 $i$ 的 Gibbs 自由能	$a$	— 热扩散率、原子层间距
$\Delta G_v$	— 液固两相体积 Gibbs 自由能之差	$f_s$	— 固相质量分数
$\Delta G_A$	— 原子跃迁穿过液固界面激活能	$f_L$	— 液相质量分数
$\Delta G_{gh}$	— 均质形核自有能差	$J$	— 界面溶质的总通量
$\Delta G_s$	— 异质形核自有能差	$\lambda_1$	— 一次枝晶间距
$G_T$	— 温度梯度	$\lambda_2$	— 二次枝晶间距
$G_L$	— 固液界面液相侧温度梯度	$P_m$	— 电磁压力
$G_s$	— 固液界面固相侧温度梯度	$P$	— 激光功率
$\sigma$	— 晶胚单位面积的表面能	$U$	— 扫描速度
$V$	— 晶胚的体积、扫描速度	$Q$	— 送粉量
$A$	— 晶胚表面积	$B$	— 磁场强度
$r$	— 晶胚半径	$k$	— 表面张力系数
$\gamma$	— 表面张力	$k_0$	— 平衡溶质扩散系数
$r_k$	— 晶核临界半径	$k_e$	— 有效溶质分配系数
$T$	— 温度	$q_1$	— 自液相导向凝固界面的热流密度
$L_m$	— 凝固潜热	$W_C$	— 溶质质量分数
$\Delta T$	— 过冷度	$q_2$	— 自凝固界面导入固相的热流密度
$\Delta T_{hyp}$	— 临界过冷度	$q_3$	— 结晶潜热释放率
$T_m$	— 熔点	$R$	— 晶体生长速率
$k$	— 玻尔兹曼常数	$\lambda$	— 热导率
$h$	— 普朗克常量、焓	$\lambda_L, \lambda_s$	— 分别为液相和固相的热导率
$L_E$	— 共晶成分点	$K$	— 传热系数
$L_m$	— 偏晶成分点	$C_s$	— 固相中的溶质浓度
$\theta$	— 新生晶体与异质晶核的接触角	$C_L$	— 液相中的溶质浓度
$N_s$	— 单位面积原子总数	$l_s$	— 溶质扩散长度
$\alpha$	— 晶核形状因子、界面传热系数	$l_T$	— 热扩散长度
$\Delta T_0$	— 合金凝固温度间隔	$l_c$	— 毛细管长度
$\Delta S$	— 熔化熵	$D$	— 扩散系数、光斑直径
$\rho_s$	— 固相密度	$D_L$	— 液相中的原子扩散系数
$C_p$	— 质量定压热容	$D_{LM}$	— 固液界面上的原子面扩散系数



# 目 录

## 主要符号表

### 第 1 章 晶体生长的基本原理

- 1.1 相图与凝固 ..... (1)
- 1.2 晶体的形核 ..... (5)
- 1.3 晶体的生长 ..... (10)

### 第 2 章 晶体定向生长的传热与传质

- 2.1 晶体生长过程的热量传递 ..... (19)
- 2.2 晶体生长过程的质量传递 ..... (24)

### 第 3 章 晶体定向生长及控制

- 3.1 晶体定向生长过程 ..... (34)
- 3.2 晶体定向生长方法 ..... (54)

### 第 4 章 晶体定向生长技术的发展

- 4.1 电渣感应连续定向生长 ..... (60)
- 4.2 电磁约束成形定向生长 ..... (67)
- 4.3 深过冷晶体定向生长 ..... (84)
- 4.4 激光快速定向生长 ..... (96)

### 第 5 章 晶体定向生长技术的应用

- 5.1 单晶生长技术 ..... (110)
- 5.2 O. C. C 连铸技术 ..... (118)
- 5.3 高温合金单晶制备技术 ..... (126)

## 参考文献



# 第 1 章 晶体生长的基本原理

晶体的生长是凝固过程的重要环节,晶体生长过程实际上是液相逐渐转变为固相的过程,亦称为凝固。在许多工业生产的场合,晶体生长似乎是各向同性的,但从微观角度来看晶体在生长过程中总是沿着某一方向的,这些方向一方面受到各种工艺因素如热流方向、温度梯度等的影响,另一方面亦会受到溶质分布、晶体位向等的影响。本章围绕晶体组织的形成,从晶体形核和长大角度出发讨论影响晶体形态和生长的基本原理,为晶体生长过程的控制奠定理论基础。

## 1.1 相图与凝固

工程用金属材料通常都是多组元的,在凝固过程中各种晶体或以单质,或以固溶体,或以化合物的形式析出。二元合金的凝固是研究凝固过程中晶体形核和生长过程基本原理的基础。多元系的凝固通常可在二元系凝固特征的基础上加以分析,而单组元(纯物质)的凝固则可用二元系在溶质质量分数趋于零的情况下推论。因此,对凝固过程晶体形核和生长基本原理的研究常以二元系为对象来进行讨论和计算。

### 1. 二元合金的凝固方式

人们通过长期的实验和计算获得大量二元合金相图,从而为凝固过程的研究奠定了理论基础。以图 1-1 所示的 Co-Zr 二元相图为例,可以看出尽管实际遇到的相图可能非常复杂,然而仔细分析可发现,所有二元相图都是由图 1-2 所示的共晶、偏晶、包晶及连续固溶体四种基本相图所构成的。图中的 A 和 B 可以是纯物质,也可以是化合物。从图 1-2 可以看出,除具有特殊成分的合金外(如图 1-2(a)中的共晶成分点  $L_E$ ,图 1-2(b)中的偏晶成分点  $L_m$ ),其它成分的合金在开始凝固时仅有一种晶体组织从液相中析出,具有单相合金的凝固特征,因而单相合金的凝固是最典型的、普遍的凝固方式。尽管许多单相合金在凝固后期也可能发生多相凝固,但凝固初期的单相凝固方式是决定最终凝固组织的关键。

工业生产中最常见的多相合金凝固是共晶凝固。具有共晶成分的液相  $L_E$

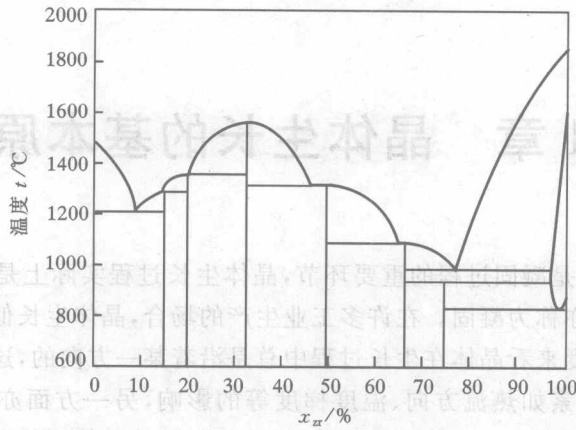


图 1-1 Co-Zr 二元相图

在凝固过程中同时有两个固相( $\alpha$ 相和 $\beta$ 相)析出,如图 1-2(a)所示,即

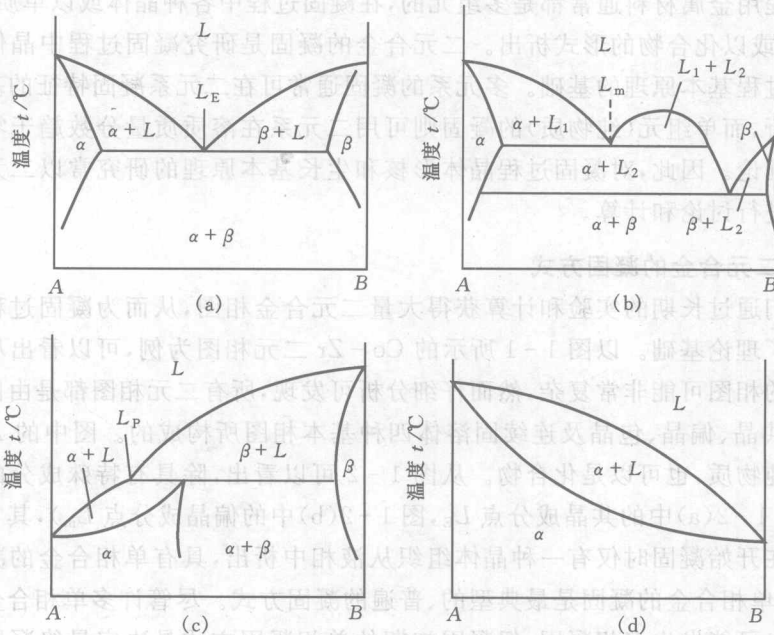


图 1-2 四种基本二元相图

(a) 共晶; (b) 偏晶; (c) 包晶; (d) 连续固溶体

偏晶凝固与共晶凝固相似,但析出相中有一相为液相,由液相  $L_1$  析出  $\alpha$  及  $L_2$ ,如图 1-2(b)所示,即



包晶凝固则是液相  $L_p$  和另一固相  $\beta$  反应生成一个新的固相  $\alpha$ ,如图 1-2(c)所示,即



共晶、偏晶及包晶转变都是在恒定温度下进行的。单相合金凝固时由于析出相的成分不同于原始液相,在凝固过程中固相和液相的成分将分别沿相图的固相线和液相线变化,凝固温度也沿液相线由高温向低温变化。如果液相成分和温度达到多相反应点而凝固过程尚未结束时,则剩余液相将发生多相凝固。其中多相凝固组织所占的比例取决于合金的初始成分和凝固条件。

## 2. 多元合金的凝固

多元合金凝固过程要复杂得多,仅三元系有较成熟的相图可以借鉴。然而,可从三元相图开始,针对人们通常所感兴趣的相析出规律和溶质再分配作些分析。

典型的三元相图如图 1-3 所示,其中液相面的形状决定了合金的凝固次序。三元相图的三个边是由二元相图构成的。成分位于液相面特殊点(多相反应点)上的合金在平衡凝固过程中将会发生两个以上的相同时析出的情况,并且

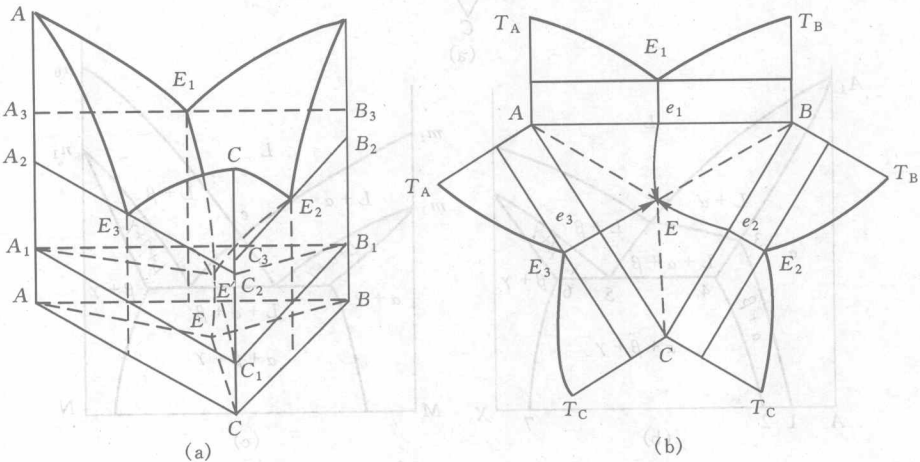


图 1-3 典型三元相图

(a) 立体图; (b) 俯视图(液相同)及各二元系展开图

$T_A, T_B, T_C$  分别为纯组元 ABC 的熔点

凝固在恒定的温度下进行。而成分位于“线”上的合金也将发生多相凝固,其凝固方式与二元合金多相凝固的情况相似,但析出固相和剩余液相的成分是变化的。其中剩余液相的成分将沿所在线自高温向低温方向进行。除了这些特殊的点和线外,其它成分的合金在凝固初期将首先发生单相凝固,直至液相成分达到一些特殊的点或线为止。对于给定的合金,平衡凝固过程液相和固相成分变化的路径是确定的。

可从三元相图的纵切面上获得伪二元相图。常用的伪二元相图是通过三元相图的一角或平行于某一边的截面图,如图 1-4 所示。由伪二元相图不能确定析出相的成分,但可得出不同温度下析出相的种类和相析出的次序。

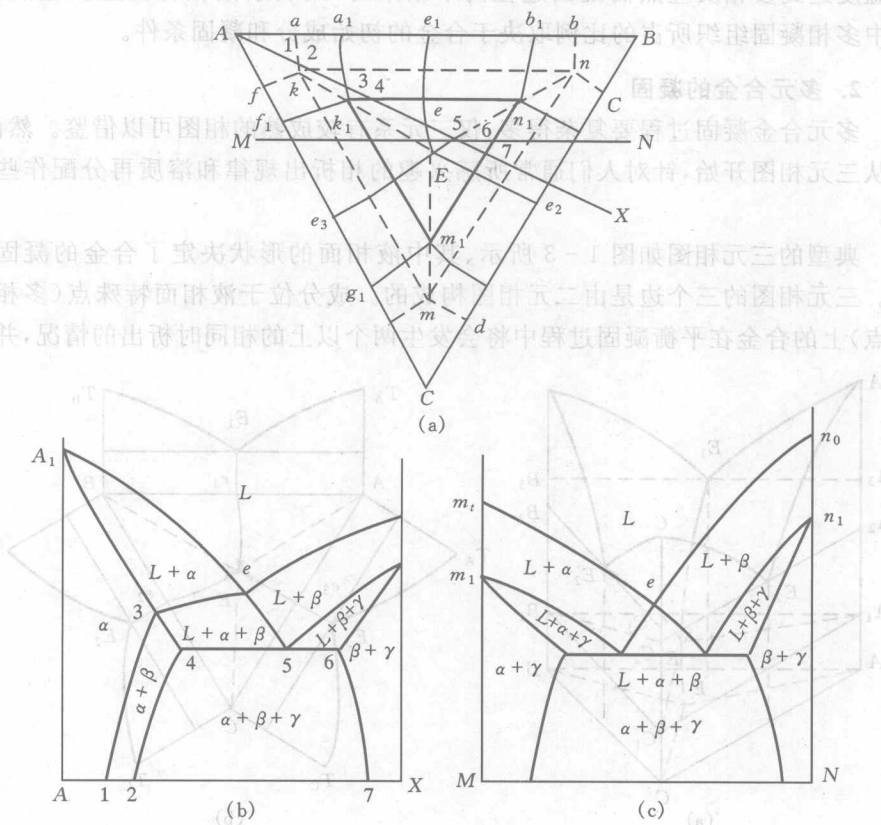


图 1-4 三元相图俯视图及两种典型截面图(伪二元相图)

(a)三元相图俯视图;(b)过定点 A 的截面图;(c)平行与 AB 边的截面图

## 1.2 晶体的形核

凝固过程的第一步是在液相中形成固相的结晶核心,然后通过这些核心不断长大完成液相向固相的转变。因此,形核是凝固过程研究的主要问题之一。

形核方式有两种,一种是均质形核,即新相晶核在母相内自发的形核;另一种是非均质形核(亦称异质形核),即新相晶核借助于某些液相中原有的固相质点(如各种熔点高于熔体的夹杂物)表面和各种界面(如铸型)上优先形成。尽管工程材料中材料的凝固主要以非均质形核方式进行,但均质形核的基本规律十分重要,它不仅是研究晶体材料凝固问题的理论基础,而且也是研究固态相变的基础。

### 1. 均质形核

当温度降到熔点以下时,在液态金属中存在原子的结构起伏和成分的浓度起伏,即在瞬间存在的有序原子集团,它可能成为均质形核的“胚芽”或称晶胚。晶胚中的原子组成晶态的规则排列,而其外层原子却与液态金属中不规则的原子相接触构成界面。当过冷液体中出现晶胚时,一方面由于在这个区域中原子由液态的杂乱无章的聚集状态转变为固态的有序排列状态,体系内的吉布斯自由能降低;但另一方面,由于晶胚与液体构成了新的界面,又会引起表面吉布斯自由能的增加,因此体系总的吉布斯自由能变化为:

$$\Delta G_{\text{均}} = \Delta G_v V + \sigma A \quad (1-4)$$

式中: $\Delta G_v$  是液、固两相单位体积吉布斯自由能之差,当熔体温度低于熔点温度时为负值; $\sigma$  是晶胚单位面积的表面能,为正值; $V$  和  $A$  分别是晶胚的体积和表面积,为减少表面积。设晶胚为球形,其半径为  $r$ ,则式(1-4)可写成:

$$\Delta G_{\text{均}} = \Delta G_v \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma \pi r^2 \quad (1-5)$$

在一定的温度下,设  $\Delta G_v$  和  $\sigma$  为确定的常数,则  $\Delta G_{\text{均}}$  随  $r$  变化的曲线如图 1-5 所示。 $\Delta G_{\text{均}}$  在半径为  $r_k$  时达到最大值。若  $r \geq r_k$ ,体系的吉布斯自由能将随  $r$  的增大而降低,此时晶胚就成为晶核。半径为  $r_k$  的晶核为临界晶核,而  $r_k$  称为晶核的临界半径。

使  $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$  可以得出  $r_k$  值:

$$r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (1-6)$$

凝固过程中单位体积吉布斯自由能变化为:  $\Delta G_v = \frac{-L_m \Delta T}{T_m}$ , 其中  $L_m$  为凝固潜

热,  $\Delta T$  为过冷度,  $T_m$  为熔点。故可得到:

$$r_k = \frac{2\sigma T_m}{L_m \cdot \Delta T} \quad (1-7)$$

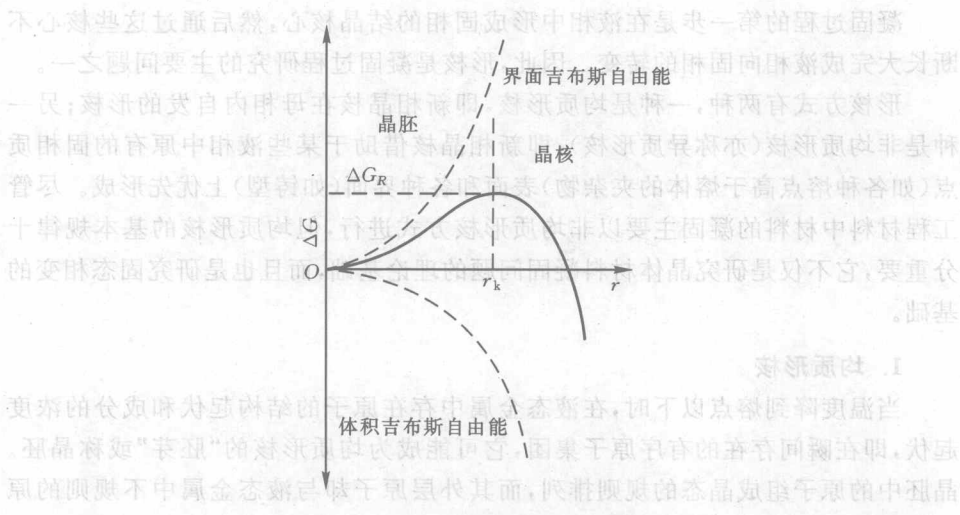


图 1-5 晶核半径与  $\Delta G$  的关系

在液相中半径为  $r_k$  的原子集团是通过过冷液相中的结构起伏产生的。根据结构起伏理论,液相中存在着大量的准固态原子集团,这些原子集团处于时聚时散的状态,但当过冷液相中半径为  $r_k$  的原子集团获得一个新的原子后,伴随的是该原子集团的体系自由能降低,从而使其变成一个稳定的晶核。在给定液相中原子集团的大小、数量及分布是液体过冷或过饱和度的函数。

在单位时间内和单位体积内形成稳定的晶核数量的多少称为形核速率,它是表征形核规律并对凝固组织具有重要影响的量化指标。Turnbull 在统计热力学的基础上导出的形核速率的计算式为:

$$\mu = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha \omega^3}{kT(\Delta G_v)^2}\right) \quad (1-8)$$

式中,  $N$ ——单位体积液相中的原子总数;

$k$ ——玻耳兹曼常数;

$h$ ——普朗克常量;

$\Delta G_A$ ——原子跃过穿过液-固界面的激活能;

$\alpha$ ——晶核形状因子,对于球形晶核,  $\alpha = 16\pi/3$ ;

$\Delta G_v$ ——体积自由能差。

## 2. 异质形核

均质形核的情况是很少见的。在许多情况下由于实际熔融液体中总是或多或少的含有某些夹杂的固体粒子,因此实际结晶时常常依附在液体中的外来固体质点的表面(包括铸型的型壁)形核。依附于母相中某种界面上的形核过程称为异质形核。

在异质形核过程中液相中的原子集团依赖于已有异质固相界面并在界面张力的作用下,形成如图 1-6 所示的球冠。分析表明,图中球冠的半径与均质形核的情况一致,但由于形核的体积自由能和界面能不同,形核功随新生晶体对异质固相接触角  $\theta$  的减少而减少,形核过冷度也因而减少。Turnbull 等导出的关于异质形核过程中的形核自由能  $\Delta G_s$  及异质晶核单位面积上的形核速率  $\mu_s$  的计算式分别为:

$$\Delta G_s = \Delta G_{均} \cdot f(\theta) \quad (1-9)$$

$$\mu_s = \frac{N_s kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\sigma \sigma^3 f(\theta)}{kT(\Delta G_v)^2}\right) \quad (1-10)$$

式中  $f(\theta) = \frac{1}{4} \times (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$ ;

$\theta$  —— 新生晶体与异质晶核的接触角

$N_s$  —— 单位面积上的原子总数

其余符号与式(1-8)相同。

由上式可见,除非  $\theta = 180^\circ$ , 否则  $f(\theta)$  总是  $< 1$ , 因此非均质形核所需的形核自由能总是小于均质形核的自由能,而形核率总是高于均质形核的形核率,而且  $\theta$  角越小,差别越大。而当  $\theta = 0^\circ$  时,无任何形核障碍,质点本身为晶核;而当  $\theta = 180^\circ$  时,表示基底与晶体完全不湿润,处于均质形核状态。

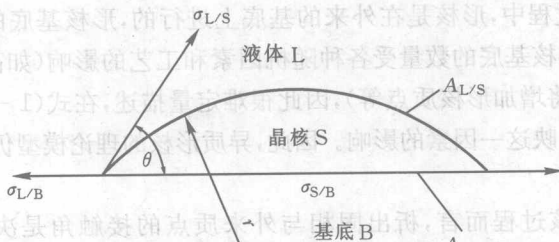


图 1-6 异质形核示意图

### 3. 影响形核的因素

在工程技术领域最常见的形核方式是异质形核,其影响因素覆盖了均质形核的情况。异质形核的影响因素如下。

#### (1) 形核温度

形核温度对形核速率的影响反映在式(1-10)及图 1-7 中。在一定的过冷度下形核过程才能发生,对于给定的合金,当过冷度大于某一值时,形核速率随温度的降低而迅速增大。由于异质形核的形核速率还受下述其他因素的影响,因此图 1-7 所反映的规律是定性的。



图 1-7 非粘性液相中的形核速率曲线示意图

1, 2—异质形核; 3—均匀形核  $\theta_1 < \theta_2$

#### (2) 形核时间

单位体积液相中形成晶核的数量是形核速率对时间的积分。

#### (3) 形核基底的数量

在异质形核过程中,形核是在外来的基底上进行的,形核基底的数量决定着形核的数量。由于形核基底的数量受各种随机因素和工艺的影响(如高温静置将使形核质点减少,孕育将增加形核质点等),因此很难定量描述,在式(1-10)所示的经典模型中没有能够反映这一因素的影响。因此,异质形核的理论模型仍不完善。

#### (4) 接触角 $\theta$

对于异质形核过程而言,析出固相与外来质点的接触角是决定形核速率的最关键因素。接触角越小,形核速率就越大。接触角这一表观指标是由析出相与外来质点的原子结构匹配情况决定的。当二者之间存在共格界面并具有较小的错配度时, $\theta$ 角将较小,此外来质点将更有条件成为形核基底。

#### (5) 形核基底的形状

由图 1-8 可见,当接触角  $\theta$  不变,在凹面、平面和凸面三种表面形状的基底



中,界面为凹面时临界晶核的体积最小,形核功也最小。因此,当形核基底表面凹凸不平,且存在大量凹角时形核效率将提高。

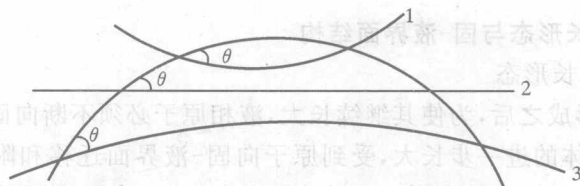


图 1-8 形核基底表面形状对新生固相形状与尺寸的影响

1—凹面;2—平面;3—凸面

#### 4. 形核的控制

对凝固过程的形核进行有效控制可以实现对凝固组织的控制,形核过程的控制包括促进形核、抑制形核和选择形核三个不同方面的内容。

##### (1) 促进形核

在普通铸件和铸锭的凝固过程中,通常希望获得细小的等轴晶组织以提高力学性能。为此,常常采用各种特殊措施促进形核,提高形核速率。如增大冷却速率,在大的过冷度下形核;利用浇注过程中的液流冲击造成铸型壁上形成的晶粒脱落;添加晶粒细化剂(实质为添加大量的形核质点),促进异质形核;采用机械振动、电磁搅拌、超声振动等措施将已经形成的树枝状晶粒破碎,获得大量的结晶核心,最终形成细小的等轴晶组织。

##### (2) 抑制形核

为了获得单晶,或实现大过冷度下的凝固,或使形核过程完全被抑制而得到非晶态材料,需要抑制晶核的形成。由于形核伴随着原子的迁移,是在一定的时间内完成的,因而快速冷却是抑制形核的途径之一。但冷却速率必须足够大,否则液态合金反而获得较大的过冷度,使形核速率增大。去除液相中存在的固相质点是抑制异质形核的主要途径,常用的方法是循环过热法和熔融玻璃净化法。此外,铸型的表面亦可能成为异质形核的基底,采用悬浮熔炼或熔融玻璃隔离是抑制形核的必要措施。

##### (3) 选择形核

当合金液在远离热力学平衡的大过冷度下凝固时,某些在低温下才会形成的非平衡相可能达到形核条件而优先于平衡相发生形核并长大。因此,通过控制形核温度或加入适合于特定相的形核剂,以激励某特定相优先形核,可实现凝固过程相的选择。