



普通高等教育材料成型及控制工程  
系列规划教材

# 材料制备新技术

许春香 主 编  
张金山 副主编



化学工业出版社



普通高等教育材料成型及控制工程  
系列规划教材

# 材料制备新技术

许春香 主 编  
张金山 副主编



化学工业出版社

·北京·

本书以新材料的制备、组织结构特点、性能特征、应用及发展前景为重点,分别介绍了快速凝固技术、喷射成形技术、机械合金化技术、半固态金属加工技术、非晶态合金制备技术、准晶材料制备技术、纳米材料制备技术、自蔓延高温合成技术、激光快速成形技术等内容,尽可能将目前已有的新材料制备技术从理论到实际中的应用较全面、系统地进行阐述,力争通俗易懂,使读者能够高效、深入地学习新材料的制备技术。

本书可作为高等院校材料成型及控制工程、金属材料工程、材料科学与工程及相近专业本科学生的专业基础课使用的教材,亦可作为材料学及材料加工工程专业硕士研究生使用的教材,还可供材料领域科研人员和相关工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料制备新技术/许春香主编. —北京:化学工业出版社, 2010.8

普通高等教育材料成型及控制工程系列规划教材

ISBN 978-7-122-09091-1

I. 材… II. 许… III. 工程材料-制备-高等学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第130606号

---

责任编辑:彭喜英

文字编辑:冯国庆

责任校对:陶燕华

装帧设计:周遥

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张15 字数396千字 2010年9月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:29.80元

版权所有 违者必究

## 序

材料成型及控制工程专业是1998年国家教育部进行专业调整时,在原铸造专业、焊接专业、锻压专业及热处理专业基础上新设立的一个专业,其目的是为了改变原来老专业口径过窄、适应性不强的状况。新专业强调“厚基础、宽专业”,以拓宽专业面,加强学科基础,培养出适合经济快速发展需要的人才。

但是由于各院校原有的专业基础、专业定位、培养目标不同,也导致在人才培养模式上存在较大差异。例如,一些研究型大学担负着精英教育的责任,以培养科学研究型和科学研究与工程技术复合型人才为主,学生毕业以后大部分攻读研究生,继续深造,因此大多是以通识教育为主。而大多数教学研究型和教学型大学担负着大众化教育的责任,以培养工程技术型、应用复合型人才为主,学生毕业以后大部分走向工作岗位,因此大多数是进行通识与专业并重的教育。而且目前我国社会和工厂企业的专业人才培养体系没有完全建立起来;从人才市场来看,许多工厂企业仍按照行业特征来招聘人才。如果学生在校期间的专业课学得少,而毕业后又不能接受继续教育,就很难承担用人单位的工作。因此许多学校在拓宽了专业面的同时也设置了专业方向。

针对上述情况,教育部高等学校材料成型及控制工程专业教学指导分委员会于2008年制定了《材料成型及控制工程专业分类指导性培养计划》,共分四个大类。其中第三类为按照材料成型及控制工程专业分专业方向的培养计划,按这种人才培养模式培养学生的学校占被调查学校的大多数。其目标是培养掌握材料成形及控制工程领域的基础理论和专业基础知识,具备解决材料成形及控制工程问题的实践能力和一定的科学研究能力,具有创新精神,能在铸造、焊接、模具或塑性成形领域从事设计、制造、技术开发、科学研究和管理等工作,综合素质高的应用型高级工程技术人才。其突出特色是设置专业方向,强化专业基础,具有较鲜明的行业特色。

由化学工业出版社组织编写和出版的这套“材料成型及控制工程系列规划教材”,针对第三类培养方案,按照焊接、铸造、塑性成形、模具四个方向来组织教材内容和编写方向。教材内容与时俱进,在传统知识的基础上,注重新知识、新理论、新技术、新工艺、新成果的补充。根据教学内容、学时、教学大纲的要求,突出重点、难点,力争在教材中体现工程实践思想。体现建设“立体化”精品教材的宗旨,提倡为主干课程配套电子教案、学习指导、习题解答的指导。

希望本套教材的出版能够为培养理论基础和专业扎实、工程实践能力和创新能力强、综合素质高的材料成形及加工的专业性人才提供重要的教学支持。

教育部高等学校材料成型及控制工程专业教学指导分委员会主任

李春峰

2010年4月



## 前 言

20 世纪 70 年代开始,人们把信息、能源和材料誉为人类文明的三大支柱,把材料的重要性提到了一个前所未有的高度。20 世纪 80 年代以来,又把新材料制备技术与信息技术、生物技术一起列为高新技术革命的重要标志。事实上,新材料和新材料制备技术的研究、开发与应用,反映着一个国家的科学技术与工业化水平。微电子技术、通信技术、超导技术、航空航天技术等,几乎所有高新技术的发展与进步,都以新材料和新材料制备技术的发展及突破为前提。

随着现代工业技术的迅猛发展,对材料性能要求的不断提高以及用途的不断扩大,具有比传统材料更加优异的特性和功能的新型材料相继问世。同时,对制备新型材料如纳米晶材料、准晶材料、功能材料和非晶材料等的制备技术也提出了更高的要求。新材料制备技术是近年来发展起来的,有些技术是新近研究成功或正在研制的,它是一门涉及材料、物理、化学、力学、机械、电子、信息等诸多学科交叉的技术,各学科间的渗透和交叉也越来越多。大学某些专业课程相对滞后,已不适应材料学科技术的发展。为了拓宽本科生的知识面,适应我国高等教育发展和教学改革的需要,根据新世纪人才培养模式的新变化以及 10 年来各高校材料成型及控制工程专业教学改革的研究和实践,吸收各高校改革的成功经验,编者结合多年来为本科生讲授的“轻合金加工技术”、“快速成形技术”、“复合材料制备”、“铸造新技术”、“工程材料”、“材料成形工艺及机械制造基础”等课程,以及给硕士研究生讲授的“材料成形新技术”、“材料制备新技术”、“材料的合金化原理”等课程的教学经验并参考了大量的国内外相关教材、著作和研究论文编写了本书。本书共分 9 章,主要介绍了快速凝固技术、喷射成形技术、机械合金化技术、半固态金属加工技术、非晶态合金制备技术、准晶材料制备技术、纳米材料制备技术、自蔓延高温合成技术、激光快速成形技术等内容。本书具有如下特点:①教材力求反映专业教学改革的特点,注重理论密切联系实际,加强实用性,突出实践性,确保内容有一定的深度并与实际紧密结合;②书中既介绍了新材料制备领域的主要工艺方法,又反映了最新发展的新材料制备领域的前沿技术,通过本书的学习可以对新材料制备的重要工艺方法有较深入和全面的了解,并且为今后研究生阶段的学习打下良好的基础;③本书每章最后还附有习题与思考题,便于课后复习,加深对各种材料制备新技术的理解,更好掌握本书的内容。

本书可作为高等院校材料成型及控制工程、金属材料工程、材料科学与工程及相近专业本科生的专业基础课使用教材,亦可作为材料学及材料加工工程专业硕士研究生使用教材以及材料领域科研人员和相关工程技术人员参考。

参加本书编写的人员有:太原理工大学材料学院许春香教授(第 2、3、4、9 章),太原理工大学机械学院刘燕萍教授(第 1、5、6、7 章),太原理工大学材料学院张金山教授(第 8 章)。全书由许春香教授统稿。

在编写过程中,太原理工大学许树勤教授、上海交通大学李金富教授给予了许多宝贵的指导性意见。同时,得到了许多专家学者的指导和本科生、研究生的帮助,在此一并表示感谢!

由于材料学科发展变化迅速,各种新材料制备技术日新月异,为了适应这一现实状况,本书将在今后的使用过程中不断改进和完善。加上作者水平有限,书中难免存在一些不妥之处,恳切希望广大师生和读者多提宝贵意见和建议。

编者

2010 年 5 月

# 目 录

<b>第 1 章 快速凝固技术</b> ..... 1	2.4.5 热塑性 ..... 30
1.1 快速凝固概述 ..... 1	2.4.6 力学性能 ..... 31
1.2 快速凝固的物理冶金基础 ..... 2	2.5 共喷射成形技术 ..... 31
1.2.1 定向凝固过程的传热 ..... 2	2.5.1 共喷射成形的技术特点与工艺 ..... 31
1.2.2 体积凝固过程的传热 ..... 3	2.5.2 增强颗粒对喷射沉积过程的 影响 ..... 32
1.3 实现快速凝固途径 ..... 3	2.6 非连续增强金属基复合材料的喷射成形 技术 ..... 33
1.3.1 急冷法 ..... 3	2.7 多层喷射沉积技术 ..... 36
1.3.2 深过冷法 ..... 4	2.8 喷射成形技术的工业化应用现状 ..... 37
1.3.3 定向凝固法 ..... 4	2.8.1 喷射成形铝合金 ..... 37
1.4 快速凝固制备工艺 ..... 5	2.8.2 喷射成形高温合金 ..... 42
1.4.1 气体雾化法 ..... 5	2.8.3 喷射成形钢铁合金 ..... 44
1.4.2 液态急冷法 ..... 6	2.8.4 喷射成形铜合金 ..... 46
1.4.3 束流表层急冷法 ..... 7	2.8.5 喷射成形硅铝合金 ..... 46
1.5 快速凝固技术在金属材料中的应用 ..... 7	习题与思考题 ..... 48
1.5.1 金属粉体的快速凝固 ..... 7	参考文献 ..... 48
1.5.2 金属线材的快速凝固 ..... 8	<b>第 3 章 机械合金化技术</b> ..... 49
1.5.3 金属带材的快速凝固 ..... 11	3.1 机械合金化概述 ..... 49
1.5.4 金属体材的快速凝固 ..... 14	3.1.1 机械合金化的概念 ..... 49
1.6 快速凝固其他新型合金材料 ..... 18	3.1.2 机械合金化的球磨装置 ..... 49
1.6.1 快速凝固镁合金的研究 ..... 18	3.2 金属粉末的球磨过程 ..... 51
1.6.2 快速凝固耐热铝合金的研究 ..... 18	3.3 机械合金化的球磨机理 ..... 52
习题与思考题 ..... 19	3.3.1 延性/延性粉末球磨体系 ..... 52
参考文献 ..... 19	3.3.2 延性/脆性粉末球磨体系 ..... 52
<b>第 2 章 喷射成形技术</b> ..... 21	3.3.3 脆性/脆性粉末球磨体系 ..... 53
2.1 喷射成形技术原理与工艺 ..... 21	3.4 机械合金化原理 ..... 53
2.1.1 技术原理 ..... 21	3.4.1 机械力化学原理 ..... 53
2.1.2 工艺过程 ..... 21	3.4.2 机械力化学作用过程及其机理 ..... 55
2.1.3 工艺特点 ..... 22	3.5 机械合金化技术制备弥散强化合金 ..... 58
2.1.4 喷射成形技术工艺分析 ..... 23	3.5.1 镍基 ODS 超合金 ..... 58
2.2 喷射成形的雾化过程 ..... 24	3.5.2 铁基 ODS 合金 ..... 60
2.2.1 气体雾化 ..... 24	3.5.3 弥散强化铝合金 ..... 60
2.2.2 离心雾化 ..... 26	3.6 机械合金化制备功能材料 ..... 62
2.3 喷射成形技术关键和装置 ..... 27	3.6.1 机械合金化制备贮氢材料 ..... 62
2.3.1 装置结构布局 ..... 27	3.6.2 机械合金化制备电工材料 ..... 65
2.3.2 雾化喷嘴系统 ..... 28	3.7 机械合金化制备非平衡相材料 ..... 68
2.3.3 喷射成形装置 ..... 29	3.7.1 机械合金化制备非晶合金 ..... 68
2.4 喷射成形材料特性 ..... 29	3.7.2 机械合金化形成非晶的机制 ..... 69
2.4.1 晶粒组织 ..... 29	3.7.3 机械合金化制备准晶合金 ..... 70
2.4.2 气体含量 ..... 30	3.7.4 机械合金化制备纳米晶材料 ..... 71
2.4.3 宏观偏析 ..... 30	
2.4.4 致密度 ..... 30	

习题与思考题 .....	74	5.4.2 金属模冷却法 .....	117
参考文献 .....	74	5.4.3 水淬法 .....	119
<b>第4章 半固态金属加工技术</b> .....	77	5.4.4 电弧加热法 .....	119
4.1 半固态金属加工技术概述 .....	77	5.4.5 电弧熔炼吸铸法 .....	120
4.1.1 半固态金属成形基本原理 .....	77	5.4.6 定向凝固法 .....	120
4.1.2 半固态金属成形方法 .....	79	5.5 非晶态合金的应用 .....	121
4.2 半固态金属关键成形技术 .....	79	习题与思考题 .....	123
4.2.1 半固态金属浆料制备 .....	80	参考文献 .....	123
4.2.2 半固态金属坯料的二次加热 .....	82	<b>第6章 准晶材料制备技术</b> .....	126
4.3 半固态金属的触变成形 .....	83	6.1 准晶概述 .....	126
4.3.1 半固态金属的触变压铸成形 .....	83	6.1.1 准晶的发现 .....	126
4.3.2 半固态金属的触变锻造成形 .....	86	6.1.2 准晶的结构 .....	127
4.3.3 半固态合金的触变射铸成形 .....	87	6.1.3 准晶材料特性 .....	129
4.4 半固态金属的流变成形 .....	90	6.2 准晶的形成机理 .....	131
4.4.1 机械搅拌式流变成形 .....	90	6.2.1 加和原则和相似性原则 .....	131
4.4.2 单螺旋机械搅拌式流变成形 .....	90	6.2.2 电子浓度特征 .....	132
4.4.3 双螺旋机械搅拌式流变成形 .....	91	6.3 准晶的分类 .....	132
4.4.4 低过热度倾斜板浇注式流变 成形 .....	92	6.3.1 按照准晶热力学稳定性分类 .....	132
4.4.5 低过热度浇注和弱机械搅拌式流变 成形 .....	93	6.3.2 按照物理周期性的维数分类 .....	133
4.4.6 低过热度浇注和弱电磁搅拌式流变 成形 .....	94	6.4 准晶制备方法 .....	140
4.4.7 流变轧制成形 .....	94	6.4.1 非熔炼制备工艺 .....	140
4.5 半固态成形合金 .....	97	6.4.2 离子注入 .....	141
4.5.1 半固态成形用铝合金材料 .....	98	6.4.3 固溶体中析出 .....	141
4.5.2 半固态成形用镁合金材料 .....	99	6.5 准晶材料的应用前景 .....	142
4.6 半固态金属加工技术的发展及应用 .....	100	6.5.1 不粘锅涂层 .....	142
习题与思考题 .....	101	6.5.2 热障膜 .....	143
参考文献 .....	101	6.5.3 选择吸收太阳光膜 .....	143
<b>第5章 非晶态合金制备技术</b> .....	104	6.5.4 准晶复合材料 .....	144
5.1 非晶态合金概述 .....	104	6.5.5 准晶作为结构材料增强相的 应用 .....	144
5.1.1 非晶态的形成 .....	104	6.5.6 准晶材料研究意义及展望 .....	145
5.1.2 非晶态的结构特性 .....	105	习题与思考题 .....	146
5.1.3 非晶态合金的性能 .....	106	参考文献 .....	147
5.2 大块非晶合金形成的经验准则 .....	107	<b>第7章 纳米材料制备技术</b> .....	148
5.2.1 混乱原则 .....	107	7.1 纳米材料概述 .....	148
5.2.2 Inoue 三条经验准则 .....	107	7.2 纳米颗粒的气相、液相、固相法 制备 .....	149
5.2.3 二元深共晶点计算法 .....	108	7.2.1 气相法制备纳米微粒 .....	149
5.3 非晶态合金形成理论 .....	108	7.2.2 液相法制备纳米微粒 .....	150
5.3.1 熔体结构与玻璃形成能力 .....	108	7.2.3 固相法制备纳米微粒 .....	154
5.3.2 非晶态合金形成热力学 .....	109	7.3 一维纳米材料的制备 .....	156
5.3.3 非晶形成动力学 .....	111	7.3.1 纳米碳管的制备 .....	157
5.3.4 合金的玻璃形成能力判据 .....	112	7.3.2 纳米棒的制备 .....	157
5.4 非晶合金的制备方法 .....	116	7.3.3 纳米丝(线)的制备 .....	159
5.4.1 熔剂包覆法 .....	117	7.4 二维三维纳米材料的制备 .....	160
		7.4.1 纳米薄膜的制备 .....	160

7.4.2	纳米块体材料的制备	166	9.1.4	激光快速制造技术的特点	200
7.5	纳米材料制备的新进展	167	9.1.5	激光快速成形系统中的激光器	201
7.5.1	微波化学合成法	167	9.2	激光快速成形技术方法	204
7.5.2	脉冲激光沉积薄膜	168	9.2.1	立体光固化成形 (SLA) 技术	204
7.5.3	分子自组装机	168	9.2.2	激光薄片叠层制造 (LOM) 技术	206
7.5.4	原位生成法	169	9.2.3	选择性激光烧结 (SLS) 技术	206
7.6	纳米材料的应用展望	169	9.2.4	激光熔覆成形 (LCF) 技术	208
7.6.1	纳米材料在机械方面的应用	169	9.2.5	激光诱发热应力 (LF) 技术	208
7.6.2	纳米材料在电子方面的应用	170	9.3	LRP 技术与相关学科间的关系	209
7.6.3	纳米材料在医学方面的应用	170	9.4	激光快速成形用材料	210
7.6.4	纳米材料在军事方面的应用	170	9.4.1	激光快速成形材料的分类	210
7.6.5	纳米材料在环保方面的应用	171	9.4.2	激光快速成形工艺对材料性能的要求	211
7.6.6	纳米材料在纺织物方面的应用	171	9.4.3	激光快速成形材料研究发展的趋势	216
	习题与思考题	171	9.5	激光快速成形技术的应用	216
	参考文献	171	9.5.1	激光快速成形技术在原型制造中的应用	216
<b>第 8 章</b>	<b>自蔓延高温合成技术</b>	173	9.5.2	激光快速成形技术在模具制造中的应用	217
8.1	自蔓延高温合成技术的基本概念	173	9.5.3	激光快速成形技术在汽车行业中的应用	224
8.1.1	SHS 体系的绝热温度	173	9.5.4	激光快速成形技术在医学领域中的应用	224
8.1.2	燃烧波的结构	173	9.5.5	激光快速成形技术在生物力学领域的应用	226
8.1.3	燃烧反应机制	174	9.5.6	激光快速成形技术在法医学领域的应用	227
8.1.4	燃烧模式	175	9.5.7	激光快速成形技术在组织工程学领域的应用	227
8.1.5	点火理论	178	9.5.8	激光快速成形技术在仿生学中的应用	227
8.2	SHS 热力学与动力学	179	9.5.9	激光快速成形技术在艺术领域中的应用	227
8.2.1	SHS 热力学	179	9.6	激光快速成形技术的发展趋势	227
8.2.2	SHS 动力学	181		习题与思考题	228
8.3	SHS 技术及应用	182		参考文献	228
8.3.1	SHS 粉末合成技术	182			
8.3.2	SHS 致密化技术	183			
8.3.3	SHS 铸造技术	185			
8.3.4	SHS 焊接技术	191			
8.3.5	小结	194			
	习题与思考题	194			
	参考文献	195			
<b>第 9 章</b>	<b>激光快速成形技术</b>	197			
9.1	激光快速成形技术的基本概念	197			
9.1.1	原型及原型制造	197			
9.1.2	成形方式的分类	198			
9.1.3	激光快速制造技术原理	198			



# 第1章 快速凝固技术

## 【学习目的与要求】

通过本章的学习,使学生能够掌握快速凝固技术的物理冶金基础、快速凝固技术实现途径和在金属材料中的应用。了解快速凝固技术制备金属粉体、带材和线材的工艺方法及特点,了解快速凝固技术在新材料制备中的应用。

## 1.1 快速凝固概述

快速凝固一般指以大于  $10^5 \sim 10^6$  K/s 的冷却速率进行液相凝固成固相,是一种非平衡的凝固过程,通常生成亚稳相(非晶、准晶、微晶和纳米晶),使粉末和材料具有特殊的性能和用途。采用快速凝固技术得到的合金具有超细的晶粒度,无偏析或少偏析的微晶组织,形成新的亚稳相和高的点缺陷密度等与常规合金不同的组织及结构特征。实现快速凝固的三种途径包括:动力学急冷法,热力学深过冷法,快速定向凝固法。由于凝固过程的快冷,起始形核过冷度大,生长速率高,使固-液界面偏离平衡,因而呈现出一系列与常规合金不同的组织和结构特征。目前,快速凝固技术已成为一种挖掘金属材料潜在性能与发展前景的开发新材料的重要手段,同时也成为凝固过程研究的一个特殊领域。

### (1) 快速凝固材料的主要组织特征

① 细化凝固组织,使晶粒细化。结晶过程是一个不断形核和晶核不断长大的过程。随凝固速率增加和过冷度加深,可能萌生出更多的晶核,而生长的时间极短,致使某些合金的晶粒度可细化到  $0.1\mu\text{m}$  以下。

② 减小偏析。很多快速凝固合金仍为树枝晶结构,但枝晶臂间距可能有  $0.25\mu\text{m}$ 。在某些合金中可能发生平面型凝固,从而获得完全均匀的显微结构。

③ 扩大固溶极限。快速凝固可显著扩大溶质元素的固溶极限,因此既可以通过保持高度过饱和固溶以增加固溶强化作用,也可以使固溶元素随后析出,提高其沉淀强化作用。

④ 快速凝固可导致非平衡相结构产生,包括新相和扩大已有的亚稳相范围。

⑤ 形成非晶态。适当选择合金成分,以降低熔点和提高玻璃化温度  $T_g$  ( $T_g/T_m > 0.5$ ),这样合金就可能失去长程有序结构,而成为玻璃态或称非晶态。

⑥ 高的点缺陷密度。固态金属中点缺陷密度随着温度的上升而增大,其关系式为:  $C = \exp[-Q_F/(RT)]$ , 式中,  $C$  为点缺陷密度;  $Q_F$  为摩尔缺陷形成能。金属熔化以后,由于原子有序程度的突然降低,液态金属中的点缺陷密度要比固态金属高很多,在快速凝固过程中,由于温度的骤然下降而无法恢复到正常的平衡状态,则会较多地保留在固体金属中,造成了高的点缺陷密度。

### (2) 快速凝固主要性能特点

① 力学性能。快速凝固组织由于微观结构的尺寸与铸态组织相比有明显的细化和均匀化,所以具有很好的晶界强化和韧化作用,而成分均匀、偏析减少不仅提高了合金元素的使用效

率，还避免了一些会减低合金性能的有害相的产生，消除了微裂纹产生的隐患，因而改善了合金的强度、延性和韧性；固溶度的增大、过饱和固溶体的形成，不仅起到了很好的固溶强化的作用，也为第二相的析出、弥散强化提供了条件，位错、层错密度的提高还产生了位错强化的作用。此外，快速凝固过程形成的一些亚稳相也能起到很好的强化和韧化作用。

② 物理性能。快速凝固组织的微观组织结构特点还使它们具有一些常规铸态组织所没有的特殊物理性能。

## 1.2 快速凝固的物理冶金基础

在凝固过程中，液相向固相的转变伴随着结晶潜热的释放，液相与固相的降温也将释放出物理热，只有热量被及时导出才能维持凝固过程的进行。如图 1-1 所示的两种典型凝固方式是在两种极端热流控制条件下实现的，分别称为定向凝固和体积凝固。前者通过维持热流一维传导使凝固界面沿逆热流方向推进，完成凝固过程。后者通过对凝固系统缓慢冷却使液相和固相降温释放的物理热及结晶潜热向四周散失，凝固在整个液相中进行，并随着固相含量的持续增大而完成凝固过程。

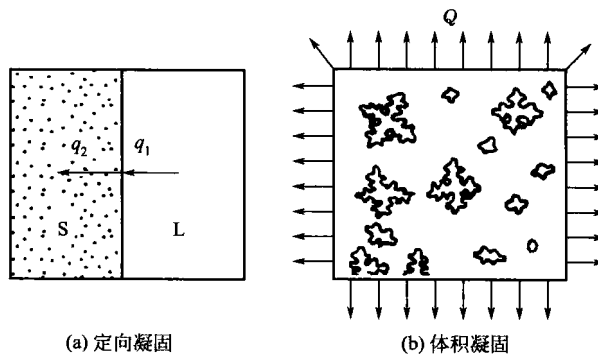


图 1-1 两种典型的凝固方式  
 $q_1$ —自液相导入凝固界面的热流密度； $q_2$ —自凝固界面导入固相的热流密度； $Q$ —铸件向铸型散热热量

### 1.2.1 定向凝固过程的传热

对于如图 1-1(a) 所示的定向凝固，忽略凝固区的厚度，则热流密度  $q_1$  和  $q_2$  与结晶潜热释放率  $q_3$  之间满足热平衡方程：

$$q_2 - q_1 = q_3 \quad (1-1)$$

根据傅里叶导热定律知：

$$q_1 = \lambda_L G_{TL} \quad (1-2)$$

$$q_2 = \lambda_S G_{TS} \quad (1-3)$$

而 
$$q_3 = \Delta h \rho_S v_S \quad (1-4)$$

式中  $\lambda_L, \lambda_S$ ——液相和固相的热导率；

$G_{TL}, G_{TS}$ ——凝固界面附近液相和固相中的温度梯度；

$\Delta h$ ——结晶潜热，也称为凝固潜热；

$v_S$ ——凝固速率；

$\rho_S$ ——固相密度。

将式(1-2)~式(1-4)代入式(1-1),则可求得凝固速率为

$$v_s = \frac{\lambda_s G_{TS} - \lambda_L G_{TL}}{\rho_s \Delta h} \quad (1-5)$$

### 1.2.2 体积凝固过程的传热

体积凝固过程常见于具有一定凝固温度范围的固溶体型合金的凝固过程。对于这一凝固过程,凝固速率的主要指标体积凝固速率  $v_{SV}$ ,它是固相体积分数  $\varphi_s$ 与凝固时间  $\tau$ 的比值: $v_{SV} = d\varphi_s/d\tau$ 。作为一种理想的情况,假定液相在凝固过程中内部热阻可忽略不计,温度始终是均匀的,凝固过程释放的热量通过铸型均匀散出,其热平衡条件可表示为

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 \quad (1-6)$$

式中  $Q_1$ ——铸型吸收的热量;

$Q_2$ ——铸件降温释放的物理热;

$Q_3$ ——凝固过程放出的结晶潜热。

$Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$ 可用如下公式求出:

$$Q_1 = qA \quad (1-7)$$

$$Q_2 = -v_c V(\rho_s C_s \varphi_s + \rho_L C_L \varphi_L) \quad (1-8)$$

$$Q_3 = v_{SV} V \rho \Delta h \quad (1-9)$$

式中  $A$ ——铸型与铸件的界面面积;

$q$ ——界面热流密度;

$v_c$ ——冷却速率,  $v_c = dT/d\tau$ ,为负值;

$v_{SV}$ ——体积凝固速率,  $v_{SV} = d\varphi_s/d\tau$ ;

$V$ ——铸件体积;

$\Delta h$ ——结晶潜热;

$\rho_s$ 、 $\rho_L$ 、 $\rho$ ——固相密度、液相密度及平均密度;

$C_s$ 、 $C_L$ ——固相、液相的质量热容;

$\varphi_s$ 、 $\varphi_L$ ——固相体积分数和液相体积分数。

近似取  $\rho_s = \rho_L = \rho$ ,  $C_s = C_L = C$ ,并且已知  $\varphi_s + \varphi_L = 1$ ,则由式(1-6)~式(1-9)可得出:

$$q = (v_{SV} \rho \Delta h - C \rho v_c) M \quad (1-10)$$

式中  $M$ ——铸件模数,  $M = V/A$ 。

$v_{SV}$ 和  $v_c$ 不是相互独立的,两者与凝固过程的传质相关。根据式(1-10),可由传热条件  $q$ 估算体积凝固速率  $v_{SV}$ 或冷却速率  $v_c$ ;也可反之由  $v_{SV}$ 或  $v_c$ 估算  $q$ 。

## 1.3 实现快速凝固途径

### 1.3.1 急冷法

动力学急冷快速凝固技术简称熔体急冷技术,其原理是通过设法减小同一时刻凝固的熔体体积与其散热表面积之比,并设法减小熔体与热传导性能很好的冷却介质的界面热阻以及加快传导散热。通过提高铸型的导热能力,增大热流的导出速率可以使凝固界面快速推进,从而实现快速凝固。在忽略液相过热的条件下,单向凝固速率  $v_s$ 取决于固相中的温度梯度  $G_{TS}$

$$v_s = \frac{\lambda_s G_{TS}}{\rho_s \Delta h} \quad (1-11)$$

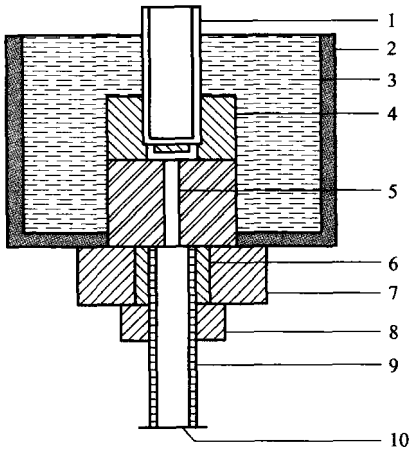


图 1-2 急冷模法示意图

- 1—真空出口；2—绝热冷却剂容器；3—冷却池；4—铜模；5—模穴；6—垫圈；7—基板；8—压紧螺帽；9—射入管；10—铝箔

对凝固层内的温度分布作线性相似得

$$v_s = \frac{\lambda_s(T_k - T_i)}{\delta \rho_s \Delta h} \quad (1-12)$$

式中  $\delta$ ——凝固层厚度；

$T_k$ ——液-固界面温度；

$T_i$ ——铸件与铸型界面温度。

一方面，选用热导率大的铸型材料或对铸型强制冷却，可以降低铸型与铸件界面温度  $T_i$ ，从而提高凝固速率；另一方面，凝固层内部热阻随凝固层厚度的增大而迅速提高，导致凝固速率下降。

在雾化法、单辊法、双辊法、旋转圆盘法及纺线法等非晶、微晶材料制备过程中，试件的尺寸都很小，故凝固层内部热阻可以忽略（即温度均匀），界面散热成为主要控制环节。通过增大散热强度，使液态金属以极快的速率降温，可实现快速凝固。

最常见的急冷法是急冷模法，如图 1-2 所示。此法是用真空吸注、真空压力浇注、压力浇注等方法将熔融

金属压入急冷模穴，达到快速凝固金属的目的。其难点是熔体有可能在急冷模入口处凝固，从而不能达到预期目的，但它也有其独一无二的优点，就是可得到给定直径或厚度的线材。

### 1.3.2 深过冷法

深过冷法是指通过各种有效的净化手段避免或消除金属或合金液中的异质晶核的形核作用，增加临界形核功，抑制均质形核作用，使得液态金属或合金获得在常规凝固条件下难以达到的过冷度。

上述急速凝固方法是通过提高热流的导出速率而实现的。然而，由于试样内部热阻的限制，急冷法只能在薄膜、细线及小尺寸颗粒中实现。减少凝固过程中的热流导出量是在大尺寸试样中实现快速凝固的唯一途径。通过抑制凝固过程的形核，使合金熔液获得很大的过冷度，从而使凝固过程释放的潜热  $\Delta h$  被过冷熔体吸收，可大大减少凝固过程中要导出的热量，获得很大的凝固速率。过冷度为  $\Delta h_s$  的熔体在凝固过程中导出的实际潜热  $\Delta h'$  可表示为

$$\Delta h' = \Delta h - \Delta h_s \quad (1-13)$$

在式(1-11)及式(1-12)中用  $\Delta h'$  代替  $\Delta h$  可知，凝固速率随过冷度的增大而增大。深过冷快速凝固主要见于液相微粒的雾化法和经过净化处理的大体积液态金属的快速凝固。

### 1.3.3 定向凝固法

定向凝固是使熔融合金沿着与热流相反的方向按照要求的结晶取向凝固的一种铸造工艺。定向凝固技术最突出的成就是在航空工业中的应用。自 1965 年美国普拉特·惠特尼航空公司采用高温合金定向凝固技术以来，这项技术已经在许多国家得到应用。采用定向凝固技术可以生产具有优良的抗热冲击性能、较长的疲劳寿命、较好的蠕变抗力和中温塑性的薄壁空心涡轮叶片。

铸件定向凝固需要两个条件：首先，热流向单一方向流动并垂直于生长中的固-液界面；其次，晶体生长前方的熔液中没有稳定的结晶核心。为此，在工艺上必须采取措施避免侧向散热，同时在靠近固-液界面的溶液中应造成较大的温度梯度。这是保证定向柱晶和单晶生长挺

直、取向正确的基本要素。以提高合金中的温度梯度为出发点，定向凝固技术已由功率降低法、快速凝固法发展到液态金属冷却法。

## 1.4 快速凝固制备工艺

### 1.4.1 气体雾化法

气体雾化方法制备粉末，是利用气体的冲击力作用于熔融液流，使气体的动能转化为熔体的表面能，从而形成细小的液滴并凝固成粉末颗粒。一般在亚音速范围内，克服液流低的切变阻力，变成雾化粉末，粉末粒度较宽，有小于  $1\mu\text{m}$  的，也有大于  $0.5\text{mm}$  的。对高性能易氧化材料往往用氩气雾化法。其中，粉末质量不高的主要原因是：①有较高的气孔率，所以密度较低；②粉末颗粒有卫星组织，即大粉末颗粒上粘了小颗粒，对性能有不利影响，粉末颗粒间的组织不一致；③粉末粒度不均匀，合格粉末收得率低，有时低到不足  $1/4$ ，因此提高了成本。但用氩气强制对流离心雾化法，会使冷却速率提高到  $10^5\text{K/s}$ 。在氩气下可比在氩气下获得更大的冷却速率，一般可大一个数量级。如制备 IN100 合金粉末时卫星组织不太多，气孔率也优于氩气雾化法的成分较均匀，并且树枝晶臂间距减小，如离心雾化法的二次树枝晶臂间距为  $0.116d^{0.574}$ ，而氩气雾化法的为  $0.13d^{0.605}$  ( $d$  为粉末颗粒直径)。在氩气下强制对流离心雾化法所获得的粉粒中无树枝晶，而是脆晶组织。液滴在凝固过程中冷却速率逐渐减小，固-液界面前进速率也变慢，因此在一个粉末粒子中有可能出现不同的组织。

目前超声雾化法正在兴起，它是采用速度为  $2\sim 2.5$  马赫、频率为  $20000\sim 100000\text{Hz}$  的脉冲超声氩气或氩气流直接冲击金属液流，获得超细的雾化粉末。其原理是利用一个带锥体喷嘴的 Hartmann 激波管，超声波在液体中的传播是以驻波形式进行的，在传播的同时形成周期交替的压缩与稀疏。当稀疏时在液体中形成近乎真空的空腔，在压缩时空腔受压又急剧闭合，同时产生几千个大气压的冲击波把液体打碎。一般是频率越大液滴越小，冷却速率可达  $10^5\text{K/s}$ 。生产的铝合金粉粒小于  $44\mu\text{m}$  的可多达  $70\%$ 。由于细小液滴可在很短时间内凝固，因此雾化容器不必做得很大，惰性气体用量仅为亚音速氩气雾化法氩气用量的  $1/4$ 。

另一种为气体溶解雾化法，把溶解了氢的金属液注入真空室，在熔池中氢又被排斥造成雾化。旋转电极雾化法是利用离心力把液体甩出去成为液滴。不同雾化工艺的凝固速率和粉末质量比较见表 1-1。

表 1-1 不同雾化工艺的凝固速率和粉末质量比较

工艺	粉末粒度/ $\mu\text{m}$	平均粒度/ $\mu\text{m}$	冷却速率/(K/s)	包裹气体	粉末质量
亚音速雾化	1~500	50~70	$10^0\sim 10^2$	有	球形,有卫星
超音速雾化	1~250	20	$10^4\sim 10^5$	无	球形,卫星很少
旋转电机雾化	100~600	200	10	无	球形,有卫星
离心雾化	1~500	70~80	$10^5$	无	球形,卫星很少
气体溶解雾化	1~500	40~70	$10^2$	无	不规则,有卫星

随着计算机技术和现代控制技术逐步应用到气雾化制粉技术的发展中，随着气雾化机理的研究不断深入，新的气雾化工艺不断涌现出来，气雾化技术开始进入蓬勃发展阶段。气雾化系统更加完善，生产效率不断提高、工艺可控性增强，性能也更为稳定，使其逐渐发展成为制备粉末的主要方法，气雾化法生产的粉末占世界粉末总产量的  $30\%\sim 50\%$ 。

### 1.4.2 液态急冷法

液态急冷法是将液流喷到辊轮的内表面或辊轮的外表面或板带的外表面来获得条带材料，其中单辊法是最为常见的一种方法。单辊法又可分为两种：①自由喷射熔液自旋法，即液流自由地喷射到转动的辊轮上；②平面流铸造法。

自由喷射熔液自旋工艺的原理如图 1-3(a) 所示，合金在坩埚内用高频感应炉加热熔化，达到预定的温度后，通过氩气或氮气使熔融合金从圆形喷嘴喷射到高速旋转辊轮的轮缘面上。合金熔液与辊面接触时形成熔潭如图 1-4(a)，熔潭被限定在喷嘴与辊面间，随着辊轮的转动，熔液同时受到冷却和剪切作用，被不断地从熔潭中提出，快速凝固形成连续薄带。在辊轮离心力以及薄带凝固自身收缩作用下，薄带脱离轮缘面。

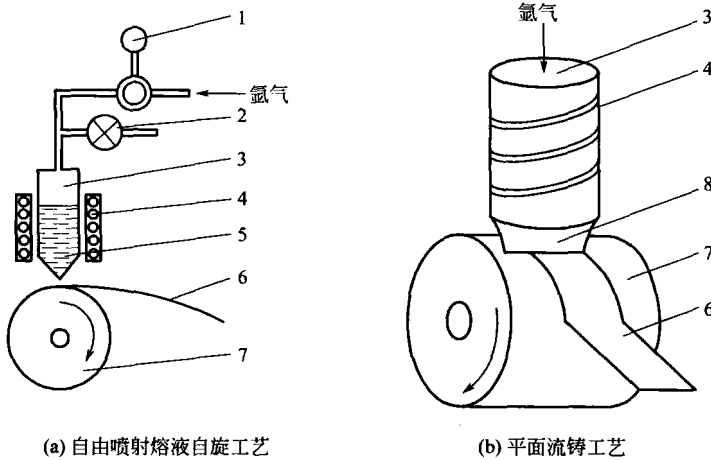


图 1-3 自由喷射熔液自旋工艺和平面流铸造工艺原理示意图

1—压力计；2—排气阀；3—坩埚；4—感应加热线圈；5—合金液；6—金属薄带；7—淬冷辊轮；8—喷嘴

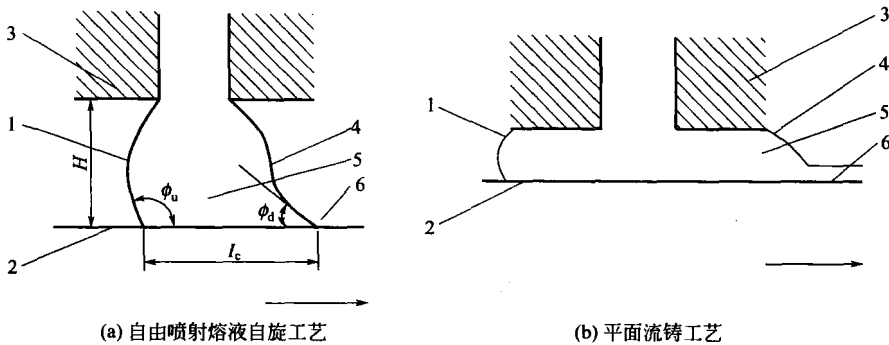


图 1-4 自由喷射熔液自旋工艺和平面流铸造工艺形成的熔潭示意图

1—熔潭上流自由表面；2—淬冷辊轮；3—喷嘴；4—熔潭下流自由表面；5—熔潭；6—薄带

自由喷射熔液自旋工艺的冷却速率随操作条件不同而可达  $10^5 \sim 10^7 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ，降低金属质量流率和增加辊速将使薄带产品变薄而提高冷却速率。这种工艺广泛用于制取 Al、Fe、Ni、Cu、Pb 等合金材料薄带。

平面流铸造与自由喷射熔液自旋工艺原理非常相似，只是熔融合金是通过矩形狭缝喷嘴喷射到高速旋转辊轮的滚面上，如图 1-3(b) 所示。喷嘴狭缝的长度决定了薄带的宽度，只要加长



喷嘴狭缝的长度很容易获得要求宽度的薄带。与自由喷射熔液自旋工艺一样，平面流铸工艺在喷嘴辊轮间隙中形成的熔潭如图 1-4(b) 所示，对于金属薄带的形成及保证薄带表面品质也有着至关重要的作用，熔潭中金属流量主要受喷嘴辊轮间隙距离和喷嘴几何尺寸控制。与自由喷射熔液自旋工艺相比金属液容器放得十分靠近辊轮面上，熔潭同时直接接触喷口中的液流和转动的辊轮，这种办法可阻液流的扰动，改善条带的几何尺寸精度，反过来又保证条带的不同部位处于相同的冷却速率从而得到均匀的组织。因此，平面流铸工艺具有两个明显的特征：①平面流铸熔潭小于自由喷射熔液自旋工艺的熔潭，熔潭的稳定性大大增加，又因为平面流铸制取的带材很薄，避免了由于熔潭自由表面不稳定而引起的湍动喷射；②熔潭与冷却辊轮表面接触更加良好、稳定，冷却速率的波动减小，均匀性增加，冷却速率提高，从而有利于改善条带的表面品质，保证尺寸均一性和组织均匀性。但是，由于喷嘴辊轮间隙距离太窄小，各工艺参数间相互依附，相互影响使平面流铸生产过程更加难以控制，对平面流铸熔潭的研究也更加难以进行。

平面流铸工艺的冷却速率与自由喷射熔液自旋工艺基本相同，也与薄带产品厚度有关。采用平面流铸工艺铸造 10~15mm 宽非晶薄带的生产条件已比较成熟，薄带的表面品质和带厚可通过调整质量流率、辊轮速率、激冷辊轮的表面状况和热接触特征、系统的几何尺寸等工艺参数予以控制。

### 1.4.3 束流表层急冷法

用激光束、电子束和离子束等方法可进行表面层快速熔凝，常用的是激光快速熔凝。大致可分为两类：①只改变组织结构，不改变成分，如表面上釉、表面非晶化等；②既改变成分，又改变组织结构，如表面合金化、表面喷涂后激光快速熔凝、离子注入后激光快速熔凝等。这种工艺是以很高能量密度的激光束（约  $10^7 \text{ W/cm}^2$ ）在很短的时间内（ $10^{-12} \sim 10^{-3} \text{ s}$ ）与金属交互作用，这样高的能量足以使金属表面局部区域很快加热到几千摄氏度以上，使之熔化甚至气化，随后通过尚处于冷态的基座金属的吸热和传热作用，使很薄的表面熔化层又很快凝固，冷却速率达  $10^5 \sim 10^9 \text{ K/s}$ 。以用脉冲固体激光器为例，当脉冲能量为 100J，脉冲宽度为 2~8ms 时，峰值功率可达到 12.5~50kW，如光斑直径为 2mm，峰值功率密度可达  $400 \sim 1700 \text{ kW/cm}^2$ 。若是 2kW 输出的连续激光器，功率密度可达  $70 \text{ kW/cm}^2$ 。另外已有激光转镜扫描，使宽度达到 20mm 左右。

提高激光快速熔凝冷却速率的最重要两个因素是增大被吸收热流密度和缩短交互作用时间。用其他急冷法只能获得稳定的晶体，用  $10^{-12} \text{ s}$  的激光脉冲快速熔凝，就能获得非晶硅。粗略地说，被吸收热流密度增加 10 倍或交互作用时间减小为原来的 1/100，都相当于使熔池深度减小为原来的 1/10，凝固速率增加 10 倍，液相中温度梯度提高 10 倍和冷却速率提高 100 倍。20 世纪 80 年代又发展出激光快速冷凝，已能用此新工艺制备出试验用的直径 13.2cm、厚 3.2cm 的涡轮盘坯，它是用激光作热源，将合金一层一层堆凝上去，冷却速率为  $10^5 \text{ K/s}$ 。

## 1.5 快速凝固技术在金属材料中的应用

### 1.5.1 金属粉体的快速凝固

利用雾化制粉方法可实现金属粉体的快速凝固，雾化法具体又包括水雾化法、气雾化法、喷雾沉积法等工艺。

### 1.5.1.1 水雾化法

用高能量的水以很高的流速对熔融状态的金属液流进行冲击，使金属液流被粉碎成大小不同、形态各异的液滴，雾化射流的冷却水射流再次撞击金属熔滴，使微小液滴以更大的冷速凝固成粉末。由于雾化介质为水，它的黏度较气体高，它在冲击合金熔体使其分散成细小液滴的过程中，使液滴严重变形。同时由于水具有良好的淬冷效果，较高的冷却速率使液滴来不及充分球化便凝固成粉末，所以水雾化粉末的形状往往不太规则。用水雾化法制备 Al-30%Si 合金粉末，其含氧量低、粒度分布均匀、压制性好。与同种合金铸造试样相比，粉末的显微组织得到了显著细化，Si 相的形态、尺寸及分布得到明显改善，计算得出粉末的平均粒度  $d=62\mu\text{m}$ 。

### 1.5.1.2 气雾化法

金属或合金在真空状态惰性气体保护下，在坩锅中熔化并达到一定过热温度之后，拔开柱塞杆，金属或合金熔液向下流经雾化喷嘴，遇高压气流，该气流直接冲击粉碎金属或合金熔液使其成为液滴，并冷却这些液滴使其成为半凝固的细颗粒，这些颗粒在自由飞行中冷凝成微晶粉末。其中超音速气体雾化法是目前生产中最常用的方法之一，它是利用一种特殊的喷嘴产生高速高频脉冲气流冲击金属液流，使金属液流粉碎成细小均匀的熔滴，经强制气体对流冷却凝固成细小粉末。这种制粉方法的特点是粉末细小、均匀，形状相对规整，近似球形，粉末收得率高。利用这种工艺制备高硅铝合金粉末可使初晶 Si 极度细化，消除了利用铸锭冶金法所制备高硅铝合金中粗大多角块状初晶 Si 对合金性能带来的不利影响。目前超声雾化是制备快速凝固金属合金粉末的一种高新技术，超声雾化是利用超声能量使液体在气相中形成微细雾滴的过程。超声雾化器有两大类：流体动力型和电声换能型。流体动力型超声雾化利用高速气体或液体激发共振腔而产生超声波，超声气雾化技术采用的就是流体动力型超声雾化器。

### 1.5.1.3 喷雾沉积法

喷雾沉积技术是 20 世纪 70 年代由 Singer 率先开始研究，它是在雾化的基础上发展起来的，把雾化后的熔滴直接喷射到冷金属基底，依靠金属基底的热传导，使熔滴迅速凝固而形成高度致密的预制坯。该法的主要特点是：除具有快速凝固的一般特征，还具有把雾化制粉过程和金属成形结合起来，简化生产工艺，降低生产成本，解决了 RS/PM 法中粉末表面氧化的问题，消除了原始颗粒界面 (PPB) 对合金性能的不利影响。对用喷雾沉积法制取 Al-28%Si 的高硅铝合金进行了研究，发现制得的合金组织较铸态组织有明显的细化，其 Si 粒子细化到  $10\mu\text{m}$  以下，同时 Si 粒子形态也得到显著改善。喷雾沉积高硅铝合金可得到较理想的组织，但喷雾沉积材料的微观组织的一个重要特征是存在一些细小孔洞，一方面降低了材料的有效承载面积；另一方面裂纹的萌生和扩展也更为容易，故喷雾沉积材料还需采用挤压、锻造等措施进一步致密化。

## 1.5.2 金属线材的快速凝固

快速凝固要求高的冷却速率，然而由于合金内部热阻的存在，高的冷却速率只有通过减小试样尺寸才能实现。因此，除了粉末材料快速凝固技术外，线材和薄带材的制备成为快速凝固技术发展最快的分支，其快速凝固过程可以采用各种冷却技术获得更高的冷却速率也是目前最成熟的制备非晶态金属材料的途径。同时，线材和带材可以不经过热加工而直接应用，使快速凝固组织和性能的优势得到充分发挥，而粉末材料往往需要进行后续的块体化成形加工，在最终制件中失去了许多快速凝固的组织特征和性能。

快速凝固方法制备非晶合金线材的关键在于首先是获得细而稳定的熔液流柱，其次是采用一定的冷却介质对该熔液流柱进行激冷。对于连续生产，还要实现线材的连续卷取。目前，较成熟的金属线材快速凝固技术包括：玻璃包覆熔融纺线法、合金熔液注入快冷法、旋转水纺线

法和传送带法。

### 1.5.2.1 玻璃包覆熔融纺线法

玻璃包覆熔融纺线法的基本原理如图 1-5 所示。1924 年 Taylor 提出将合金棒置入玻璃管中，在其端部采用感应加热将合金及其表面玻璃管同时熔化，在一定的拉力下拉制成很细的纤维，经过冷却器的激冷成线并缠绕在绕线管上。通过控制抽拉速率可以获得  $2\sim 20\mu\text{m}$  的细线，其冷却速率可达  $10^5\sim 10^6\text{ K/s}$ 。该方法的优点是：容易成型连续等径、表面质量好的线材。缺点是：生产效率很低，不适于生产大批量工业用线材。要求合金熔点与熔融玻璃的软化点接近，并对玻璃能润湿。

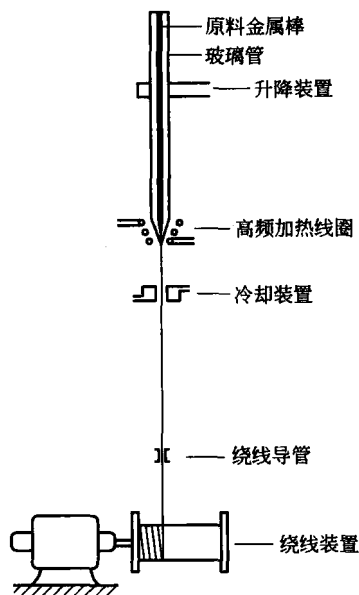


图 1-5 玻璃包覆纺线法快速凝固原理图

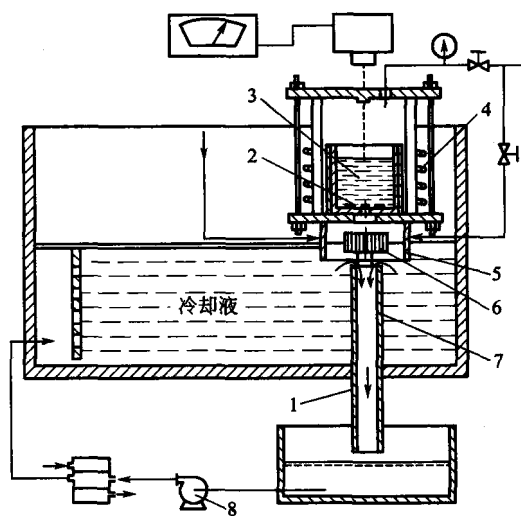


图 1-6 Kavesh 法线材快速凝固原理图

1,7—导流管；2—喷嘴；3—合金液；4—感应加热器；  
5—稳流罩；6—分散器；8—泵

### 1.5.2.2 合金熔液注入快冷法

Chen H S 等在 1974 年首次用注入冷却液体冷却法获得直径为  $2\text{mm}$  的非晶棒材，其原理如图 1-6 所示。Kavesh 将此方法发展为线材快速凝固的制备技术，在垂直导流管中获得与合金液流同步流动的冷却液流，将熔融合金液通过喷嘴注入冷却液中并被激冷，成功用于多种合金直径为  $20\sim 600\mu\text{m}$  线材的制备。该方法生产效率较低，冷却液流稳定性较难控制。其工艺参数如下：石英喷嘴口径为  $0.2\text{mm}$ ；线材直径为  $150\mu\text{m}$ ；喷射速率为  $200\text{cm/s}$ ；冷却液为  $21.6\%$  的  $\text{MgCl}_2$ ；流速为  $1.9\text{m/s}$ ；生产率为  $2.6\text{m/s}$ 。其优点是装置简单；缺点是液流稳定性差，流速较低且难于控制速率，不能连续生产。

### 1.5.2.3 回转水纺线法

1978 年日本的大中逸雄首次提出了回转水纺线快速凝固法，其基本原理如图 1-7 所示。使中心轴与水平面平行放置的鼓高速旋转，鼓内凹槽加入冷却水，在离心力的作用下，冷却水在鼓内壁形成环形水池并随旋转鼓同步旋转，采用喷枪将熔融合金液沿鼓内一侧顺流喷入水中激冷获得快速凝固的线材，其冷却速率可达  $10^2\sim 5\times 10^4\text{ K/s}$ 。1986 年 Unitika 公司在此基础上设计了连续绕线机构，可及时将获得的线材缠绕成卷，从而实现了连续生产。德国的 Frommeyer 发明了类似的装置，不同之处是旋转鼓的中心轴和水平面垂直。