

香山科学会议第211次学术讨论会论文集

# 凝固科学技术与材料发展

NINGGU KEXUE JISHU YU CAILIAO FAZHAN

傅恒志 柳百成 魏炳波 主编



国防工业出版社

<http://www.ndip.cn>

香山科学会议第 211 次学术讨论会论文集

# 凝固科学技术与材料发展

傅恒志 柳百成 魏炳波 主编

## 内 容 简 介

本书是香山科学会议第 211 次学术讨论会的论文集。本次会议的论文涵盖了多方面的凝固过程,提出了一些新的概念和技术,涉及的领域很宽,并且具有很强的科学前沿性,对相关专业的科研具有很高的参考价值。本书适于相关专业的科研工作者、教师及研究生、高年级的本科生阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

凝固科学技术与材料发展:香山科学会议第 211 次  
学术讨论会论文集 / 傅恒志等主编 .—北京:国防工业  
出版社,2005.1  
ISBN 7-118-03669-2

I . 凝… II . 傅… III . ①凝固—学术会议—文集  
②材料科学—学术会议—文集 IV . ①0552.6 – 53②  
TB3 – 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 117911 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 710×960 1/16 印张 17 1/2 336 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

印数:1—2000 册 定价:45.00 元

---

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

## 前　　言

2002 年中国工程院化工、冶金、材料学部决定召开一次有关凝固与材料发展的学术会议。在国家基金委工程与材料学部及香山会议办公室的支持下，“凝固科学技术与材料发展”香山科学会议于 2003 年 9 月 23 日—9 月 25 日在北京香山饭店举行。此次学术讨论会旨在以材料发展为背景交流总结凝固理论与技术领域取得的主要成就，分析讨论当前存在的关键科学和技术问题，预测该学科领域的未来发展趋势和方向，并探讨依靠先进凝固技术研制新型材料的可行途径。会议的中心议题是：(1)定向凝固与晶体生长及材料发展；(2)快速凝固理论与技术；(3)材料熔体结构与多学科交叉；(4)超常条件下凝固过程与新材料。

在三天的会议中，来自全国 23 个单位的 35 位专家从物理、化学、流体力学、冶金、晶体生长、材料科学、空间科学、计算科学以及制造、电子、信息、航空航天等多学科、多领域对凝固科学技术与材料发展中的前沿科学问题和先进技术进行了多角度、多层次的深入探讨，提出了“微纳液滴凝固”、“磁致凝固”、“多组元短程序”、“多尺度多场量耦合计算”、“超高温梯度定向凝固”等新概念、新思路和新方法。涉及的材料从金属到化合物、陶瓷、高聚物等非金属，从传统合金到金属间化合物、非晶和纳米晶等新兴合金，从钢铁等结构材料到液晶、II-VI 光电晶体、高温超导等功能材料；涉及的技术从一般凝固加工到激光熔覆、燃烧合成、声悬浮等超常凝固；涉及的应用领域从普通铸件(锭)生产到航空发动机叶片、涡轮盘以及高性能单晶铜线的制造。可以认为，这次会议不仅促进了凝固科学技术在多学科、多领域、多层次的相互交叉合作研究，而且推动了应用凝固科学技术进行各种传统材料的制备加工改性和新材料的开发。

会议指出，凝固科学与技术体系的发展是建立在现代科学的基础上，不断地以数学、物理、化学及工程科学的新成就充实自己，同时又不断从冶金、晶体生长、材料科学、空间科学、化工、机械、电子、信息、计算科学等领域汲取营养，迄今已初步构筑成一个凝固科学与材料凝固加工技术的应用与研究体系，其应用目标是以控制组织结构为核心，进而控制形状并获得所需要的性能。随着社会需求与科学技术进步的牵引，特别是新材料与制备加工技术的需要，推动凝固科技向更深、更高、更精细和开发新的、先进的、综合性更强、超常规的方向发展，并直接推动新材料的研究开发。

与会期间，专家们对凝固科学与技术及材料发展中的关键问题进行了热烈、深入的讨论，特别对(1)凝固科学的内涵、范围与发展趋向；(2)液—固界面，尤其是液

体中的结构如短程序、原子团簇等;(3)经典形核理论及其局限性的分析;(4)凝固过程中的超细晶化、纳米化、非晶化及其应用前景,包括它的稳定性;(5)凝固过程的多尺度多场量的模拟仿真及如何结合工厂实际需要,等等,进行了比较集中的讨论。大家认为,凝固已不局限于铸造和焊接领域,从历史演进、材料发展、学科交融、基础理论以及凝固本身的内涵与客观需求考虑,凝固应作为大科学对待,强调它的综合性、基础性、实践性、工程性、前沿性与创新性,从更高、更广阔的角度来要求它、发展它。

本次会议涉及的领域很宽,有很强的科学前沿性,一些新的凝固概念和凝固技术相继被提出,报告的内容涵括了传统铸件、晶体生长、粉末冶金、材料制备到焊接过程、电磁冶金、半固态成形诸方面的凝固过程。专家们认为本次中国工程院建议举办的凝固科学与技术及材料发展香山会议非常有必要,并建议编辑出版本次会议的论文集,以使会议讨论的内容让更多感兴趣的人了解。由于有些专家没有在规定时间内提供报告全文,此文集只能将原摘要收入。我们衷心希望这本论文集能对相关学科的读者提供有价值的参考。

主 编  
2004年7月

# 目 录

## 论 文 全 文

凝固科学技术与材料 .....	傅恒志 魏炳波 郭景杰 / 2
凝固科学技术及其在国民经济与国防建设中的作用 .....	师昌绪 / 25
微滴凝固的若干科学问题 .....	徐匡迪 瞿启杰 / 36
凝固过程宏观偏析与微观组织数值模拟进展 .....	柳百成 沈厚发 许庆彦 / 55
凝固过程的形核问题 .....	周尧和 / 68
非经典形核理论、过冷液态短程序与纳米亚稳相 的形成 .....	陈国良 寇宏超 惠希东 姚可夫 / 75
科学基金与凝固科学 .....	靳达申 / 91
从电子结构来认识金属液态与固态结构的相关性 .....	陈熙琛 / 95
改善铸造钛硅共晶合金塑性的几种方法 .....	韩雅芳 吴鹤 陈熙琛 / 105
熔体对流与形核之间关系的理论模型和实验证据 .....	王自东 胡汉起 / 110
凝固时质量微对流的物理基础 .....	金蔚青 / 115
关于晶体生长现象模拟问题的若干研究 .....	王伟民 哈鸣菁 方芳 刘俊明 / 121
晶界对信号传输影响的研究及金属线材单晶化技术 .....	严文 陈建 范新会 / 141
磁性功能材料定向生长 .....	李建国 郑红星 马伟增 季诚昌 周尧和 / 149
快速凝固钢带连铸技术 .....	丁培道 / 159
定向凝固理论研究的发展和新型定向凝固材料 .....	毛协民 傅恒志 / 163
金属凝固细晶技术研究 .....	瞿启杰 赵沛 胡汉起 徐匡迪 / 172
化合物半导体晶体生长过程中传热、传质及与对流的耦合效应 .....	介万奇 / 184
Al - Fe - Mg - Mn - Si - Cu 体系合金凝固显微组织、显微偏析 及其模型预测 .....	杜勇 黄伯云 徐洪辉 潘竹 陈海林 熊伟 刘树红 Y. A. Chang / 191
液态金属凝固过程中纳米级大团簇结构形成、演变机理的 模拟研究 .....	刘让苏 董科军 刘凤翔 / 202
强磁场下凝固初步分析 .....	任忠鸣 王晖 邓康 蒋国昌 徐匡迪 / 210

材料多尺度多场量耦合凝固传输现象模型化与 数值计算	徐达鸣 郭景杰 傅恒志 贾均 李庆春	221
块体非晶合金的研究与思考	孔见 陈光 肖华星 王志华 刘平	234
声悬浮条件下的快速凝固研究	解文军 魏炳波	247

## 论 文 摘 要

### 一、定向凝固与晶体生长及材料发展

高温超导体组织结构控制的定向凝固技术	周廉	254
单晶晶体生长的凝固过程	沈德忠	255
定向凝固技术与理论的进展	郭景杰 刘畅 苏彦庆 徐达鸣 贾均 傅恒志	256
高温熔体界面张力的模拟计算及其应用	乔芝郁	257
先进材料的定向凝固技术	刘林 沈军 张军 李双明 傅恒志	258

### 二、快速凝固理论与技术

快速凝固技术在新材料研制中的应用	胡壮麒 张海峰	260
快速凝固激光材料加工与成形技术发展趋势	王华明	263
块状非晶复合材料制备与凝固控制	张海峰 胡壮麒 王爱民 丁炳哲 李宏	264

### 三、材料熔体结构与多学科交叉

熔石英 $\text{SiO}_2$ 析晶动力学的研究	雷廷权 温广武	265
凝固过程中的软凝聚态研究	朱震刚 殷绍堂	266
凝固形态学研究进展	黄卫东	266
金属熔体中短程有序结构及其凝固形核取向性研究		

向性研究	边秀房 孙民华 潘学民 秦绪波	267
------	-----------------	-----

深过冷液态金属比热容和密度的分子动力学模拟	韩秀君 陈民 过增元	268
-----------------------	------------	-----

### 四、超常条件下凝固过程与新材料

超常条件下凝固研究的机遇和挑战	魏炳波	270
固相颗粒参与下的金属熔体的超常凝固行为	姜启川	271
高梯度定向凝固技术在高性能铜基合金研究上的发展	李金山 胡锐 傅恒志 刘林	273

静电悬浮条件下的无容器快速凝固研究	曹崇德 魏炳波	273
-------------------	---------	-----

香山科学会议第 211 次学术讨论会论文集

# 论文全文

---

---

# 凝固科学技术与材料<sup>①</sup>

傅恒志 魏炳波 郭景杰\*

(西北工业大学 西安 710072)

\*(哈尔滨工业大学 哈尔滨 150001)

**摘要** 从凝固科学与实践发展的角度介绍了当前凝固材料体系的基本框架和凝固科学主要发展阶段的基本理论。作为材料科学与工程的基本组成,凝固科学技术正在现代科学理论的基础上针对传统材料的改性提高和新材料的发展需求,以控形、控构、控性为目标开展优质铸件,定向、晶体生长、快凝、深过冷及各种新型和超常领域凝固过程的研究。本文介绍了其中某些方面并展望了可能的发展趋势,希望引起关注和讨论。

凝固是一种极为普遍的物理现象。物质由液态到固态的转变一般都经历凝固过程,它广泛存在于自然界和工程技术领域。从雪花凝结到火山熔岩固化,从铸造的制造到工农业用铸件及历史文物中各类艺术铸品的生产,以及超细晶、非晶、微晶材料的快速凝固,半导体及各种功能晶体从液相的生长均属凝固过程。可以说几乎一切金属制品在其生产流程中都要经历一次或多次的凝固过程<sup>[1,2]</sup>。本报告将就凝固的历史发展、凝固科学的形成、凝固科学技术与材料发展以及凝固科学技术发展展望四个方面进行论述。

## 1 凝固的历史发展

在人类历史上,“凝固”曾起过“划时代”的作用,这就是铸冶工艺的应用及发展,它把人类推入“铜器时代”与“铁器时代”,成为影响社会生产力发展的关键因素。而对凝固的实践及研究的长期积累则使凝固逐渐成为现代材料科学与工程中极为活跃的学科领域。

材料凝固加工的特点之一就是工业上采用的凝固过程可有很宽的冷却范围,其冷却速率涵盖约为 15 到 18 个数量级,从大型铸锭及某些晶体生长的  $10^{-6}$ K/s

① 国家自然基金重大项目(Nos. 50291010, Nos. 50291012)资助。

的极慢冷却到高能束表面快凝的  $10^{10}\text{K/s} \sim 10^{11}\text{K/s}$  的超高速冷却。表 1 为某些典型构件凝固过程的冷却速率范围和晶粒尺度<sup>[3]</sup>。

表 1 快速凝固加工的冷速范围及特点

冷速范围		典型生产加工过程	典型极限厚度*	典型枝晶间距**
界限/(K/s)	名称			
$10^{-6} \sim 10^{-3}$	极慢速	大型沙型铸件和铸锭、某些人造晶体	>6m	5mm~0.5mm
$10^{-3} \sim 10^0$	慢速	标准铸件、铸锭、铸绳	6m~0.2m	500μm~50μm
$10^0 \sim 10^3$	近快速	薄带和拉模铸造、常规雾化	200mm~6mm	50μm~5μm
$10^3 \sim 10^6$	快速	细粉雾化、熔体挤/抽	6mm~0.2mm	5μm~0.5μm
$10^6 \sim 10^9$ 及以上	超快速	喷射沉积、熔体纺丝、电子束或激光表面处理	200μm~6μm	0.5μm~0.05μm

\* 用冷模同时对上下表面进行冷却的金属板  
 \*\* 例如, Al-4.5% Cu(质量百分比)合金

凝固在历史上作为铸冶工艺的核心虽已经历了几千年,但对它进行科学系统的研究还只是始于近代。最早的关于凝固问题研究的文献记载可以追溯到 289 年前,但一直到 20 世纪 40 年代以前,可以认为国内外尚无公认的凝固理论,而只有铸冶工艺。从 20 世纪 40 年代到现在的半个多世纪,随着工业及科学技术的发展,通过以科学的研究为轴线的实践→理论→再实践的发展、积累与总结,逐渐形成了以现代科学理论为根基的凝固过程研究的科学框架,与此同时,凝固技术也在此基础上并随社会经济发展需求的推动,取得了长足的进步:

- 从铸冶工艺→常规可控凝固→定向凝固→快速凝固→空间凝固→超常凝固;
- 从结构材料→功能材料→结构功能材料;
- 从金属(合金)→金属间化合物→金属基复合材料→金属/非金属基复合材料;
- 从多晶→单晶→微晶→非晶,形成了一个较为完整的凝固材料体系。

## 2 凝固科学的形成

在凝固理论体系的形成中某些研究成果起了奠基性的作用,推动了凝固理论的发展<sup>[1,2,4,5]</sup>如:

- 液固相变形核理论<sup>[1,4,6]</sup>: 20 世纪 40 年代~50 年代, Turnbull 和 Fisher 在 Volmer-Webber-Becker-Doring 经典形核理论基础上建立了液-固相变中的形核理论, 提出晶核形成速率是温度、临界晶核形成功和原子液固相变激活能的函数:

$$I = k \cdot \exp(-\Delta G_b/kT) \cdot \exp(-\Delta G_c/kT)$$

而在熔体中晶核的生长速度还与二维晶核形成功有关:

$$V = k \cdot \exp(-\Delta G_b/kT) \cdot \exp(-A_c/kT)$$

- 晶体界面生长动力学理论<sup>[8,10,12]</sup>: 1951 年 Burton 和 Cabrera 在 Frank 非完整晶体生长理论的基础上建立了完整和非完整晶体光滑界面的结构模型与生长动力学理论(BCF 理论), 奠定了光滑界面生长动力学的理论基础。

- 成分过冷理论<sup>[8,9]</sup>: 1953 年哈佛大学教授 Chalmers 和他的合作者通过对金属凝固中液固界面形态的仔细考察, 提出了界面稳定性概念和成分过冷理论, 并导出了著名的成分过冷判据:<sup>[1,5,7,8]</sup>

$$G/V \geq \frac{mC_0(k-1)}{kD}$$

首次从界面稳定性角度揭示单相凝固结构出现复杂形态的内在原因。此理论不足之处:热力学平衡态为前提;忽略界面曲率效应;忽略液、固两相热物理参数差异。

- 界面稳定性线性动力学理论<sup>[9,18]</sup>: 1964 年 Mullins 和 Sekerka 将流体动力学分析方法及干扰技术应用于凝固中界面稳定性问题, 提出界面稳定性的线性动力学理论。

$$\dot{\varepsilon}/\varepsilon = \left(\frac{V}{mG_c}\right)\left(b - \frac{V}{D}\right)(-\omega^2\Gamma - G + mG_c)$$

显然, 界面稳定性是由温度梯度, 界面能和溶质边界层三方面因素决定。当  $V$  很小时, M-S 理论回到成分过冷理论。当  $V$  很大时, 出现平界面绝对稳定条件

$$V_{ab} = \frac{D_L \Delta T_0}{k\Gamma}$$

- 共晶生长理论<sup>[4,11]</sup>: 从液相同时结晶出两个或多个不同固相的共晶凝固明显区别于单相合金的凝固。1966 年由 Jackson 和 Hunt 对正常共晶的耦合生长作了定量描述, 他们所提出的模型, 常称为 J-H 模型, 以后的许多模型都是在 J-H 模型基础上细化和发展的<sup>[4,11,18]</sup>。该模型通过求解稳定扩散场方程, 得到生长情况下耦合生长液固界面前沿液相中的溶质分布, 从而得到界面过冷度和共晶间距的关系。

$$\Delta T = \Gamma/\lambda + \frac{m(c_\alpha - c_\beta)}{\pi^2 D} \cdot V\lambda$$

- 枝晶生长边缘稳定性理论<sup>[15,18]</sup>: 对结构材料, 特别是合金, 凝固中以枝/胞

晶形态出现占有绝对的比重,枝晶生长的稳定性问题成为关注的焦点。1977年 Langer 和 Muller-Krumbhaar 在 Ivantsov 解的基础上,通过对枝晶尖端严格的稳定性分析,提出了边缘稳定性原理(LMK 原理),即枝晶生长中其尖端处于分叉不稳定和侧枝不稳定之间的一种边缘状态

$$\sigma^* = \frac{2Dd_0}{V \cdot \rho^2} = \text{const}$$

当  $\sigma > \sigma^*$ , 侧向分枝不稳,  $\rho$  增大, 导致  $\sigma$  减小;

当  $\sigma < \sigma^*$ , 尖端分叉不稳,  $\rho$  减小, 导致  $\sigma$  增大。

利用该判据确定的工作点,可分别得到过冷度与枝端半径和生长速度的关系。

- 快速凝固晶体生长理论<sup>[17,19,21,23,25]</sup>: 快速凝固的主要特征有:界面局域平衡假设失效,液相线斜率、扩散系数、溶质分配系数均是生长速率的函数。瑞士和美国科学家 Kurz 和 Trivedi 综合 MS 平界面和 Langer 的枝晶尖端稳定性理论及 Aziz 快速凝固过程中溶质陷落的理论模型,建立了一个描述从枝晶再到平界面绝对稳定区内的界面形态演化规律及快速定向凝固下尖端半径与生长速度关系的 KGT 模型<sup>[17,24,25]</sup>。

当然,还有其他许多材料学、物理学和冶金学的学者做出的重要贡献,奠定了现代的凝固理论基础。

### 3 凝固科学技术与材料发展

凝固科学与工程体系的发展从学科上看是建立在现代科学的基础上,不断地以数学、物理、化学及工程科学的新成就充实自己,同时又不断从冶金、晶体生长、材料科学、空间科学、化工、机械、电子、信息、计算科学等领域汲取营养,迄今已初步构筑成一个凝固科学与材料凝固加工技术的应用与研究范围,大体如图 1 所示,其应用目标是以控制组织结构为核心,进而控制形状并获得所需要的性能。

同时,随着社会需求与科学技术进步的牵引,特别是新材料与制备加工技术的需要,推动着凝固科技向更深、更高、更精细和开发新的、先进的、综合性更强、超常规的方向发展,另一方面也为新材料的发展提供制备基础,并直接推动新材料的研究开发。当前正在蓬勃发展的典型的材料凝固加工技术有:

#### 1) 优质铸件凝固

它是材料成形加工的基础。90%以上金属结构材料经铸造、锻压、焊接加工成形,所有铸件、锻坯、焊材均需经过“凝固过程”。中国铸件年产量 1200 万 t,为世界

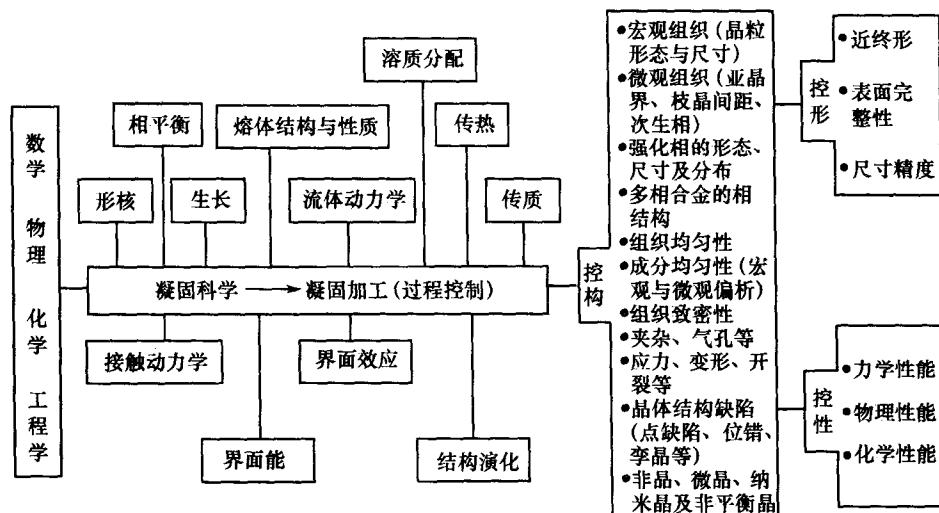


图 1 凝固科学与凝固加工的研究内容

第二,但质量不高,优质铸件仅占 20.7% (美国 40.7%),航空航天熔模精铸件,世界销售额 52.3 亿美元,美国 24.8 亿(占 47.4%),中国 1.8 亿(占 3.4%)。我国铸件重量平均比国外重 10%~20%<sup>[22,31]</sup>。

因此优质铸件凝固加工发展目标是净/近净终形——精确控形和组织结构的可测与可控——精确控构。其发展趋势为:一是采用新的凝固加工工艺——挤压铸造、调压铸造、半固态铸造、连续铸轧、精密铸造,自蔓延高温合成熔铸等;二是精确控制凝固过程——纯净化、均质化、细晶化、净终形;三是凝固加工过程的模拟仿真。

自从 1962 年丹麦学者首次用有限差分法计算凝固过程温度场数值以来,模拟与仿真技术已相当成熟并广泛应用,不断发展。据美科学研究院工程技术委员会测算,通过对铸件的模拟仿真可以提高产品质量 5 倍~15 倍;增加材料利用率 25%;降低技术成本 13%~30%;降低人工成本 5%~20%;提高设备利用率 30%~60%;缩短产品周期 30%~60%;提高分析深度及广度能力 3 倍~3.5 倍<sup>[31]</sup>。

## 2) 定向凝固

对定向凝固的研究奠定了现代凝固理论基础<sup>[18,20]</sup>,如成分过冷理论、M-S 理论、J-H 理论等。

有关结构与功能材料的定向凝固加工的典型例子有:高梯度定向单晶叶片<sup>[13,28]</sup>、晶向择优控制定向凝固—金属间化合物、熔体组织定向凝固—高温氧化物超导材料、超精细控制定向凝固—高温结构陶瓷、晶体连续生长定向凝固—单晶

连铸等。

(1) 定向单晶叶片定向凝固<sup>[13,28]</sup>。

定向单晶叶片由于消除横向或完全消除晶界,晶体沿[001]特定方向生长,提高了初熔温度及固熔处理窗口温度, $\gamma'$ 相数量增加并细化,故大幅度提高了性能和使用温度。为了进一步发掘高温合金材料的潜力,西北工业大学凝固技术实验室开发出高梯度与超细化定向凝固技术,使单晶Ni基合金的凝固组织与析出强化相分别达到微米及亚微米级,从而使高温持久性能得到成倍提高。图2与图3分别是CMSX-2合金的凝固组织与 $\gamma'$ 相随冷却速率演变的结果<sup>[29,30]</sup>。

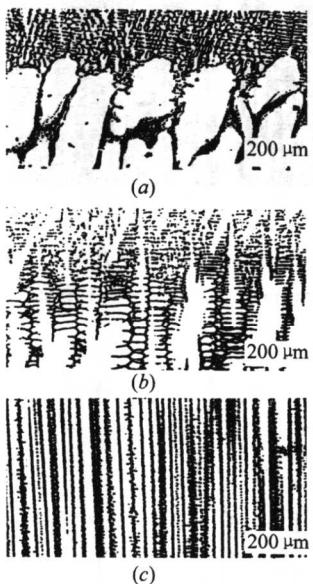


图2 CMSX-2合金的凝固

界面形态  $G_L = 250 \text{ K/cm}$

(a)  $V = 3.14 \mu\text{m/s}$ ; (b)  $V = 20 \mu\text{m/s}$ ; (c)  $V = 850 \mu\text{m/s}$ 。

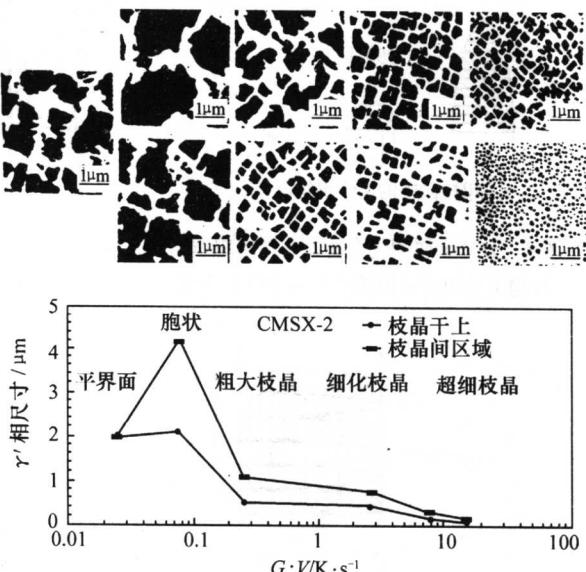


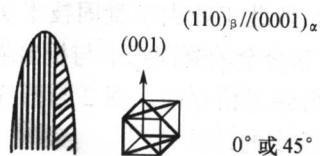
图3  $\gamma'$ 相尺寸随  $G \cdot V$  的变化

(2) 晶向择优控制定向凝固<sup>[14,32,33]</sup>。

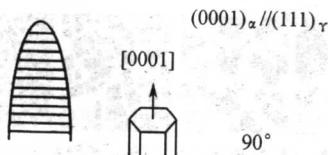
它主要是针对各向异性的金属间化合物,特别是其最佳性能方向与晶体择优生长方向不一致或伴随有复杂固态相变的材料。图4是高温TiAl金属间化合物 $\gamma$ 片层组织取向与初生 $\beta$ 相或 $\alpha$ 相晶体生长方向的关系,该图表明,TiAl合金最终的 $\gamma$ 片层与择优生长方向垂直或成45°角;图5则是Nd-Fe-B永磁合金晶体择优生长方向与易磁化轴方向的关系,该图显示,NdFeB易磁化方向与晶体择优生长方向成90°角。这些都要求在定向凝固过程中除要控制相与组织的竞争选择外,

还必须精确调节和控制晶体的生长方向,使具有最佳性能而非优先生长的晶向转变为择优生长。图 6 是两种改变晶体择优生长方向的方案,分别是旋转籽晶法及双梯度法。

• 当  $\beta$ -相形成于凝固过程中



• 当  $\alpha$ -相形成于凝固过程中



$\alpha$  和  $\beta$  枝晶中的层片组织取向

图 4 TiAl 金属间化合物  $\gamma$  片层组织取向  
与初生  $\beta$  相或  $\alpha$  相晶体生长方向的关系

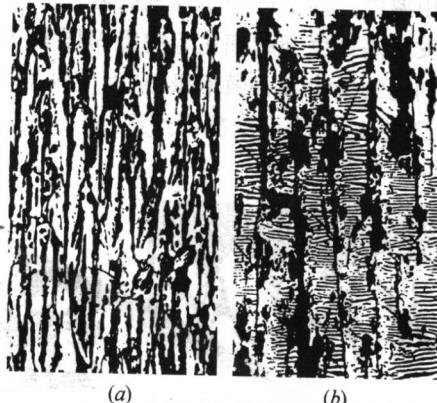
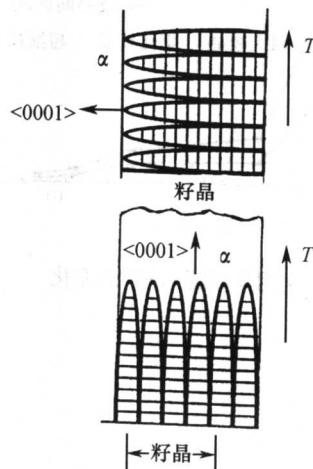
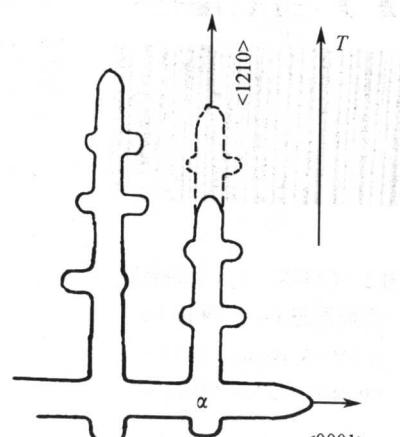


图 5 Nd-Fe-B 晶向与磁化方向

(a)  $V_w = 15 \text{ mm/min}$ ; (b) 平行生长方向截面。



柱状晶粒及通过籽晶控制后的层片组织示意图



双温度梯度定向凝固示意图

图 6 改变晶体择优生长方向的方法示意图

(3) 熔体织构定向凝固<sup>[34,35,36]</sup>。

YBCO 是一种强各向异性的高温超导体,过去通用粉末烧结法制备。由于弱连接、夹杂、空洞严重降低  $J_c$ ,后开发出熔体织构生长法(MTG)定向生长,提高了

超导性能,促进了大尺寸 YBCO 的制备发展。图 7 是 YBCO 超导体定向凝固中临界电流密度与温度梯度和凝固速率比值的关系。图 8 则是不同凝固速率下得到的定向组织。这些均表明,通过调节和控制凝固参数,可以有效地改善 YBCO 的组织结构与性能。应该指出,YBCO 超导体的定向凝固是一个集连续包晶反应、多相熔体相变和棱面晶体取向多变、晶向控制困难的液固转变过程,许多定向凝固中的现象有待研究,如图 9 所展示的定向凝固中  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (超导相形成与生长的几种机制都有可能单独或共同出现。

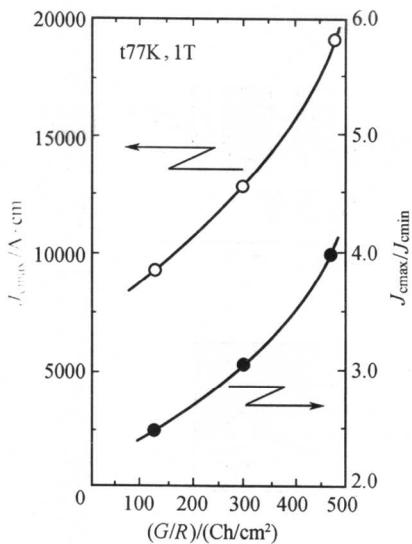


图 7 最大电流密度和  $J_{c\max}/J_{c\min}$  比值与  $G/R$  的关系

该比值随  $G/R$  的增大而增大。这意味着当增大到最大  $J_c$  值时,123 晶体的整齐排列程度提高了



图 8 低氧分压条件下凝固样品的典型微观组织

(a) 以  $R = 2.78\mu\text{m}/\text{s}$ ;  $T_{\max} = 1250^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 67\text{Pa}$  生长的亚包晶样品的纵剖面; (b) 以  $R = 8.33\mu\text{m}/\text{s}$ ,  $T_{\max} = 1210^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 8\text{Pa}$  生长的包晶样品的纵剖面

#### (4) 超精细控制定向凝固<sup>[37]</sup>。

高温结构陶瓷是未来航空航天发动机的关键材料。此类超高温高强材料的承载特点是一个主应力方向,因而定向组织可显示极大的优势。制备这类具有棱面特征、各向异性、对晶体取向非常敏感材料的定向凝固,要求保证超高温熔化,环境高纯净及凝固过程的高精确控制( $T$ (温度)、 $G$ (温度梯度)、 $V$ (凝固速度)等)。据日本报道,定向凝固的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  共晶复合材料的相界尺度已控制在零点几纳米,在 1873K 的抗弯试验中可得到 695MPa 的屈服强度,断裂韧性 10 倍于现有的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  共晶复合材料。初步的研究表明,此类定向凝固陶瓷共晶复合材料的最高工作温度可达到 1973K,远远超过镍基单晶合金和现有高温氧化物陶瓷材料,有可能用作

新型燃气涡轮的非冷却叶片材料。图 10 是定向凝固的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  定向共晶和烧结的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  复合材料性能和组织的对比。

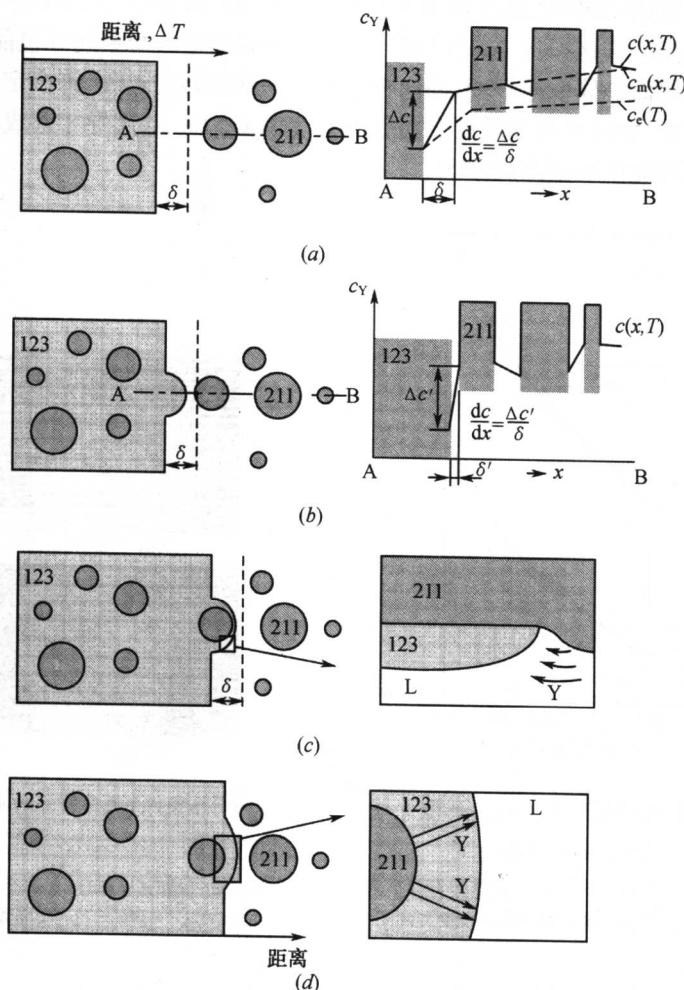


图 9  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  颗粒对  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  生长形貌的局域影响模型

$c(x, T)$  为镱的浓度,  $c_e$  为平衡溶解度,  $c_m$  为对应于 Ostwald 熟化理论的

平均浓度,  $dc/dx$  为 123 界面上的浓度梯度

(a) 液相控制的生长; (b) 桥的形成; (c) 包晶反应; (d) 包晶转变。

### (5) 晶体连续生长定向凝固 - 单晶连铸。

利用定向凝固过程中多晶粒竞争生长的特点制备连续的单晶是定向凝固技术中一个重要的内容。西北工业大学凝固技术实验室将在 O.C.C 技术基础上的定向凝固、高梯度与连续铸造结合起来, 制备出准无限长的铜单晶, 为高频、超高频信