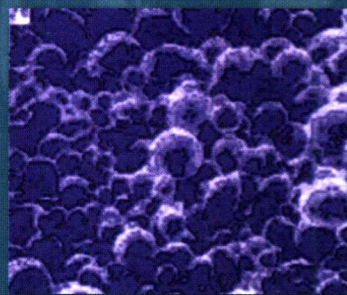
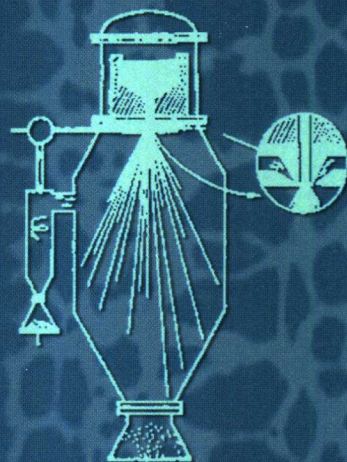


非平衡凝固 新型金属材料

陈 光 傅恒志 等 著



非平衡凝固新型金属材料

陈 光 傅恒志 等著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

金属纳米、非晶、准晶、超细晶材料作为具有优异特性的高技术新型金属材料,愈来愈显示出重要的应用前景。又因其涉及众多基础问题,从而为科学研究提供了更广阔的空间,具有重要的理论与实际价值。本书在总论凝固科学技术与材料发展之后,从快速凝固的物理基础入手,在对动力学快速急冷凝固和热力学深过冷快速凝固进行讨论与总结的基础上,详尽介绍了包括非晶、准晶、微晶、纳米晶在内的非平衡凝固新型金属材料、非平衡定向凝固与组织超细化、熔体热处理与非平衡凝固的新进展。

本书立意新颖,特色鲜明,将材料与技术、理论与实验、基础与前沿有机结合,融会贯通,既适合于材料及相关专业科技工作者阅读,也可作为材料科学与工程学科研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

非平衡凝固新型金属材料/陈光,傅恒志等著.—北京:科学出版社,2004

ISBN 7-03-013808-2

I. 非… II. ①陈… ②傅… III. 非平衡(热力学)-凝固-金属材料 IV. TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 065189 号

责任编辑:胡 凯 吕 虹/责任校对:陈丽珠

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年8月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2004年8月第一次印刷 印张: 15 1/4

印数: 1—2 000 字数: 284 000

定价: 32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

序

凝固是自然界的普遍现象,也是材料,特别是金属材料制备的基本过程。随着凝固理论与技术的发展,控制凝固过程已成为提高传统材料性能和研制新材料的重要手段之一。

随着凝固冷却速率和过冷度的加大,凝固过程偏离平衡的程度加剧。合金熔体黏度、扩散系数、液固界面溶质分凝系数等物理参数以及形核、长大、界面形态演化过程等均偏离平衡,进而影响相选择、组织选择,导致组织细化、形成微晶、纳米晶、亚稳相、准晶、非晶等。因此,非平衡凝固过程与非平衡效应不仅是材料科学和凝聚态物理学中十分活跃的研究领域,而且已经成为探索和发展新材料不可替代的重要手段,对科技进步、社会发展、国防建设、人民生活的影响日益凸显。

傅恒志院士是著名冶金与材料学家,作为我国老一辈凝固理论与技术研究带头人,早在 20 世纪 70 年代就在国际上率先提出了液固界面非平衡溶质分凝及受熔体物化状态制约的概念,主持创建了超高温梯度定向及超细晶形成技术与近绝对稳定亚快速定向凝固的理论框架,对近平衡与极端不平衡之间的亚快速单向凝固区域($10^0 \sim 10^3$ K/S)进行了填补空白性的研究。相关研究成果得到美国、瑞士及俄罗斯著名学者 Cahn、Kurz 及 Horoshairov 等的高度评价。

傅先生也是国内知名的教育家,曾先后担任西北工业大学系主任、校长、校学术委员会主任等职务,1993 年当选国际高校科学院院士。他非常重视人才培养与研究生教育,在致力于非平衡凝固科学研究的同时,率先为研究生开设了非平衡凝固课程,培养了一大批中青年学者。

科学出版社将于 8 月出版发行由他的学生陈光教授和傅恒志院士合著的《非平衡凝固新型金属材料》一书,恰值傅先生 75 周岁生日,这是材料界特别是凝固理论与技术领域一件值得庆贺的喜事。该书以西北工业大学凝固技术国家重点实验室和南京理工大学金属纳米材料与技术联合实验室的相关研究成果为主要素材,在总论凝固科学技术与材料发展之后,从快速凝固的物理基础入手,在对动力学急冷快速凝固和热力学深过冷快速凝固进行讨论与总结的基础上,详尽介绍了包括非晶、准晶、微晶、纳米晶在内的非平衡凝固新型金属材料、非平衡定向凝固与组织超细化、熔体热处理与非平衡凝固的新进展,将材料与技术、理论与实验、基础与前沿有机结合、融会贯通,既适合于材料及相关专业科技工作者阅读,也可作为材料科学与工程学科研究生教材。相信该书的出版,必将推动非平衡凝固理论与技术的研究、新型金属材料的研制和传统材料性能的改善提高,对材料科学与工程专业

高层次人才培养也将产生有益作用。

周廉

中国工程院化工、冶金与材料工程学部 主任

中国材料研究学会 理事长

2004年7月

前 言

材料科学与工程所研究的是材料制备、结构、性能与使用效能以及它们之间的关系。

凝固技术作为材料制备的关键技术之一,对提高传统材料性能和开发新材料都具有重要的科学和工程意义。由于液态金属和其他熔体的凝固是一个极其复杂的液固相变过程,涉及熔体的微观结构与宏观热物理性质,传热、传质与流体流动,形核与长大,相选择与组织演化,环境条件与过程控制等一系列科学与技术问题,凝固科学与技术已经发展成为材料科学与工程和凝聚态物理的重要分支领域。

以快冷和深过冷为典型代表的非平衡凝固是近年来最活跃的研究领域之一,通过控制凝固过程对平衡偏离的程度所产生的非平衡效应,不仅可以减小偏析、扩大亚稳固溶度、细化组织、形成新的亚稳相,而且还发展了非晶、准晶、纳米晶新材料。

2003年9月23~25日,由傅恒志院士、柳百成院士担任执行主席,师昌绪院士、徐匡迪院士、周尧和院士、陈国良院士、黄培云院士等著名材料科学家出席的以“凝固科学技术与材料发展”为主题的第211次香山科学会议,对促进我国凝固科学技术研究快速发展具有重大战略意义。

南京理工大学研究生院注重研究生培养质量,积极引导研究生接触学科前沿,学习新思想、新理论、新成果、新方法,特资助《非平衡凝固新型金属材料》由科学出版社出版,并用作南京理工大学材料科学与工程学科研究生教材,著者谨此对南京理工大学研究生院和科学出版社致以衷心感谢!

全书由陈光、傅恒志统筹规划、编排删选,各章分别由傅恒志(第一章),孙国元(第二、三、五章),曹扬(第四章),张志明(第六章),陈光(第七章)执笔。

本书几易其稿,在总结近年最新研究成果的同时,又力图符合研究生阅读的要求,形成了目前的结构框架,即以傅恒志在第211次香山科学会议上的主题报告开篇,总论凝固科学技术与材料发展,试图给读者一个全貌的认识;继之简要阐述快速凝固的物理基础,以保持全书知识的系统性和完整性;在成果总结过程中注重研究思路与方法的介绍,以便读者借鉴。但由于著者水平和时间限制,难免存在疏漏与不当之处,敬请广大读者批评指正。

著 者
2004年8月

目 录

第一章 凝固科学技术与材料发展	1
1.1 凝固的历史发展	1
1.2 凝固科学的形成	2
1.3 凝固科学技术与材料发展	4
1.3.1 优质铸件凝固	4
1.3.2 定向凝固	5
1.3.3 晶体生长	9
1.3.4 快速凝固	11
1.3.5 深过冷凝固	14
1.3.6 超常凝固	16
1.4 凝固科学技术发展展望	19
参考文献	20
第二章 快速凝固的物理基础	23
2.1 快速凝固技术概论	23
2.1.1 快速凝固技术的起源	23
2.1.2 快速凝固的定义	24
2.1.3 实现快速凝固的途径	24
2.2 快速凝固动力学与热力学	26
2.2.1 单向合金快速凝固	26
2.2.2 共晶合金的快速凝固组织	29
2.2.3 亚稳定相与非晶态的形成	30
2.3 非平衡溶质分配理论	35
2.3.1 溶质“捕获”与无偏析凝固	35
2.3.2 无溶质分配凝固热力学	36
2.3.3 无溶质分配凝固动力学	39
2.4 快速凝固的组织特征	43
参考文献	45
第三章 动力学急冷快速凝固	46
3.1 动力学急冷快速凝固原理	46
3.2 动力学急冷快速凝固的传热特点	47

3.2.1 模冷快速凝固过程的热流问题	48
3.2.2 雾化快速凝固过程的热流问题	49
3.2.3 激光表面重熔快速凝固过程中的热流问题	50
3.3 动力学急冷快速凝固技术	51
3.3.1 急冷凝固技术的分类	51
3.3.2 气体雾化法制备快速凝固粉末材料技术	52
3.3.3 制备线材、带材的快速凝固技术	58
3.3.4 体材料的快速凝固技术	60
3.3.5 激光表面重熔快速凝固技术	64
参考文献	66
第四章 热力学深过冷快速凝固	68
4.1 过冷及过冷度的遗传	68
4.1.1 过冷及过冷度的概念	68
4.1.2 过冷度的遗传性	70
4.1.3 过冷度的理论极限	70
4.1.4 热力学深过冷技术的发展现状	72
4.2 熔体热力学深过冷的原理与方法	73
4.2.1 热力学深过冷实验原理与方法	73
4.2.2 循环过热与熔融玻璃复合净化获得热力学深过冷的机制	78
4.2.3 制约熔体获得最大热力学深过冷的实验因素	79
4.2.4 金属或合金熔体热力学深过冷净化处理效果的衡量标准	82
4.3 热力学深过冷熔体的凝固特征	82
4.3.1 液态金属结构理论	82
4.3.2 深过冷条件下均质形核的热力学	84
4.3.3 熔体的再辉与超冷状态	86
4.3.4 深过冷熔体凝固组织晶粒细化的机制	89
4.3.5 过冷熔体中的液相分解现象	91
参考文献	93
第五章 非平衡凝固新型金属材料	95
5.1 非晶态合金	96
5.1.1 非晶固体的微观结构特征	97
5.1.2 非晶态合金的开发历程	98
5.1.3 熔体过冷与非晶态转变	98
5.1.4 非晶合金的制备	100
5.1.5 大块非晶合金的开发	101

5.1.6 增强相/大块金属玻璃基体复合材料	106
5.2 准晶态合金	111
5.2.1 准晶的形成	111
5.2.2 大体积准晶材料的制备	112
5.2.3 准晶的性能	114
5.3 快速凝固微晶材料	115
5.3.1 微晶合金的结构特点	115
5.3.2 微晶合金的制备	117
5.3.3 微晶合金的性能特点	117
5.3.4 微晶合金的应用	119
5.4 金属纳米结构材料	120
5.4.1 熔体凝固法制备块体纳米材料	121
5.4.2 非晶晶化法制备金属纳米结构材料	122
5.4.3 金属纳米结构材料的性能	127
参考文献	139
第六章 非平衡定向凝固与组织超细化	141
6.1 非平衡定向凝固理论基础	142
6.1.1 成分过冷理论及其局限性	142
6.1.2 绝对稳定理论的提出及其局限性	143
6.1.3 影响定向凝固组织的特征长度	144
6.2 非平衡定向凝固界面形态演化	145
6.2.1 非平衡定向凝固枝胞转变过程	146
6.2.2 枝胞转变过程的凝固界面形态和微观组织	147
6.2.3 枝胞转变的时空条件模型	148
6.2.4 温度梯度对定向凝固高温合金界面形态的影响	150
6.2.5 生长速率对定向凝固高温合金界面形态的影响	151
6.3 非平衡定向凝固过程中的温度梯度和生长速率控制	152
6.3.1 温度梯度的控制	152
6.3.2 生长速率的控制	155
6.4 定向高温合金的组织超细化	156
6.4.1 高温合金超细柱晶组织形态特征	156
6.4.2 高温合金超细柱晶组织枝晶间距的超细化	158
6.4.3 非平衡高温合金合金相的超细化	160
6.4.4 高温合金超细柱晶组织的高温持久性能与断裂机制	165
6.5 非平衡定向凝固的溶质偏析	166

6.5.1 冷却速率对非平衡定向凝固合金枝晶偏析的影响	167
6.5.2 非平衡定向凝固影响枝晶偏析的主要因素	167
6.6 深过冷快速定向凝固	169
6.6.1 概述	169
6.6.2 SDS 试样的凝固组织特征	169
6.6.3 SDS 的凝固机制	171
6.7 电磁约束成形定向凝固技术	176
6.7.1 工艺参数对高温合金无接触电磁成形过程的影响	177
6.7.2 电磁约束成形定向凝固凝固组织特征	179
6.8 激光超高温梯度快速定向凝固技术	179
6.9 侧向约束下的定向凝固	180
6.10 对流下的定向凝固(ACRT 法)	183
参考文献	185
第七章 熔体热处理与非平衡凝固	188
7.1 熔体热处理的基本思想	188
7.1.1 熔体结构及其与温度的关系	189
7.1.2 熔体热处理的基本思想	190
7.2 熔体热处理研究主要成果	191
7.2.1 熔体热处理对铝硅合金熔体结构、凝固过程及组织性能的影响	191
7.2.2 熔体温度处理对铝铜合金组织、性能的影响	193
7.2.3 熔体热处理对 Cu-Al-Ni 形状记忆合金晶粒细化的影响	194
7.2.4 熔体热历史对快凝铝铁基合金显微结构的影响	195
7.2.5 高温熔体处理工艺在镍基高温合金中的应用	196
7.3 熔体过热度与形核过冷度的关系	196
7.3.1 铈铋合金	197
7.3.2 铝铜合金	202
7.3.3 镍基单晶高温合金	204
7.4 熔体热历史对液固界面形态的影响	206
7.4.1 定向凝固工艺参数的确定	206
7.4.2 熔体热历史制度	211
7.4.3 熔体热历史对定向凝固界面形态的影响	211
7.4.4 熔体热历史对定向凝固一次枝晶间距的影响	218
7.5 熔体非平衡特性对液固界面稳定性的影响	221
7.5.1 熔体非平衡黏滞性 η 对定向凝固界面稳定性的影响	222
7.5.2 非平衡溶质分配系数 k 对定向凝固界面稳定性的影响	225

7.5.3 结晶过冷度 ΔT_{L} 对界面稳定性的影响	226
参考文献	230

第一章 凝固科学技术与材料发展

凝固是一种极为普遍的物理现象。物质凡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,从铸锭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^[1,2]。

凝固科学与工程的内涵极为浩瀚,它的宏观与微观过程极其复杂,与材料的发展相结合更会出现许许多多的新现象和各种各样的组织结构,都有待人们去“上下求索”追源探理。本章将从凝固科学与实践发展的角度介绍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部分,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。本章将作一概括介绍并展望可能的发展趋势。

1.1 凝固的历史发展

在人类历史上“凝固”曾起过划时代的作用,这就是冶铸工艺的应用及发展,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。而凝固实践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,其冷却速率约涵盖 15 ~ 18 个数量级,即从大型铸锭及某些晶体生长的 10^{-6} K/s 的极慢冷却到高能束表面快凝的 $10^{10} \sim 10^{11}$ K/s 的超高速冷却。表 1.1 为某些典型构件凝固过程的冷却速率范围和晶粒尺度^[3]。

凝固在历史上作为冶铸工艺的核心虽已经历了几千年,但对它进行科学的系统研究,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公元 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,而只有铸造工艺。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:

表 1.1 快速凝固冷却速率范围及其特征

冷却速率范围		特征	特征	特征
限度/ $K \cdot s$	名称	产物处理	极限厚度	枝晶间距
$10^{-6} \sim 10^{-3}$	十分慢	大的砂型铸件和一些人工晶体	$> 6m$	$5 \sim 0.5mm$
$10^{-3} \sim 10^0$	慢	标准铸件和绞线	$6 \sim 0.2m$	$500 \sim 50\mu m$
$10^0 \sim 10^3$	近快速	薄带、压铸和常规原子化	$200 \sim 6mm$	$50 \sim 5\mu m$
$10^3 \sim 10^6$	快速	细粉原子化、熔体压铸和吸铸	$6 \sim 0.2mm$	$5 \sim 0.5\mu m$
$10^6 \sim 10^9$	超快速	喷射沉积,熔体旋转、电子束和激光束上釉	$200 \sim 6\mu m$	$0.5 \sim 0.05\mu m$
及以上				

(1) 从冶铸工艺→常规可控凝固→定向凝固→快速凝固→空间凝固→超常凝固;

(2) 从结构材料→功能材料→结构功能材料;

(3) 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;

(4) 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。

1.2 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^[1,2,4,5]如:

(1) 液固相变形核理论^[1,4,6]:20 世纪 40~50 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率还与二维晶核形成成功有关

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

(2) 晶体界面生长动力学理论^[8,10,12]: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。

(3) 成分过冷理论^[8,9]: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出了著名的成分过冷判据^[1,5,7,8]

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

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:①热力学平衡态为前提;②忽略界面曲率效应;③忽略液、固两相热物理参数差异。

(4) 界面稳定性线性动力学理论^[9,18]: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

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

显示,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

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

(5) 共晶生长理论^[4,11]: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^[4,11,18]。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

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

(6) 枝晶生长边缘稳定性理论^[15,18]: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(L-M-K 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, ρ 增大,导致 σ 减小;当 $\sigma < \sigma^*$,尖端分叉不稳, ρ 减小,导致 σ 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率的关系。

(7) 快速凝固晶体生长理论^[17,19,21,23,25]: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 M-S 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^[17,24,25]。

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。

1.3 凝固科学与材料发展

从学科上看,凝固科学与工程体系的发展是建立在现代科学基础上的,并不断地以数学、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,迄今为止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,如图 1.1 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。

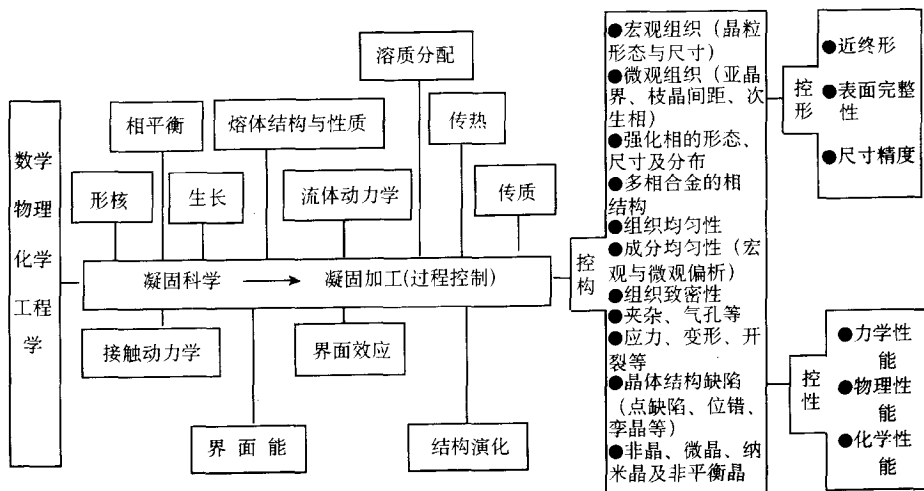


图 1.1 凝固科学与凝固加工的研究内容

同时,随着社会需求与科学技术进步的牵引,特别是新材料制备与加工技术的需要,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;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。下面,以当前正在蓬勃发展的典型的材料凝固加工技术为主线作一简要概述。

1.3.1 优质铸件凝固

优质铸件凝固是材料成形加工的基础。90%以上的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 万吨,居世界第二,但质量不高,优质铸件仅为 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,美国占 47.4%(24.8 亿),中国占 3.4%(1.8 亿)。我国铸件重量平均比国外重 10%~20%^[22,31]。

因此优质铸件凝固加工的发展目标是净/近净终形——精确控形,和组织结构的可测与可控——精确控构。而其发展趋势为:一是采用新的凝固加工工艺即挤压铸造、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即纯净化、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以来,模拟与仿真已相当成熟并且应用广泛,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 5~15 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 3~3.5 倍^[31]。

1.3.2 定向凝固

对定向凝固的研究奠定了现代凝固理论的基础^[18,20],如成分过冷、M-S 理论、J-H 理论等。

在结构与功能材料的定向凝固加工中典型和突出的贡献可以列举如下:高梯度定向及单晶叶片^[13,28];晶向择优控制定向凝固——金属间化合物定向;熔体织构定向凝固——高温氧化物超导材料;超精细控制定向凝固——高温结构陶瓷定向;晶体连续生长定向凝固——单晶连铸等。

1. 定向及单晶叶片定向凝固^[13,28]

定向及单晶叶片由于消除横向晶界或完全消除晶界,晶体沿[001]特定方向生长,提高初熔温度及固溶处理窗口温度,增加 γ 数量并细化,故大幅度提高性能,提高使用温度。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国家重点实验室开发出高梯度与超细化定向凝固技术,使单晶 Ni 基高温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的提高。图 1.2

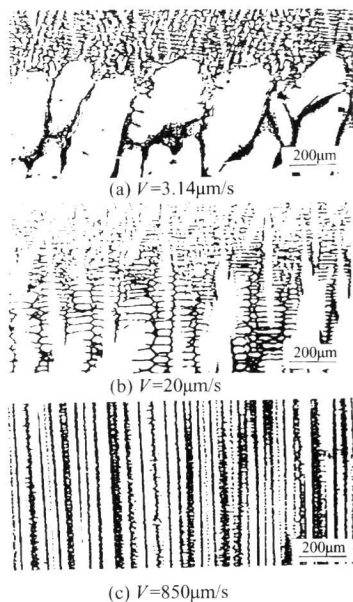


图 1.2 CMSX-2 合金的凝固界面形态 $G_L = 250\text{K/cm}$

和 1.3 分别是 CMSX-2 合金的凝固组织与 γ' 相随冷却速率演变的结果^[29,30]。

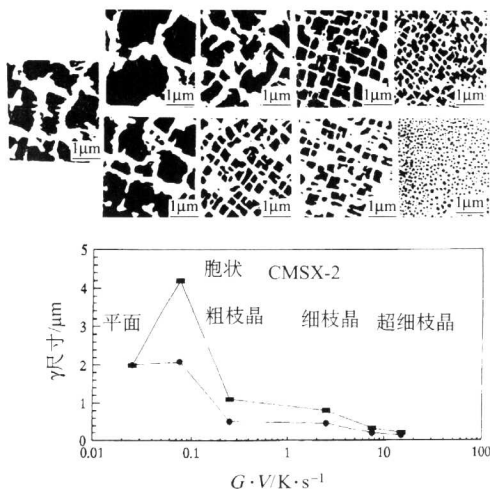


图 1.3 γ 尺寸随 $G \cdot V$ 的变化

2. 晶向择优控制定向凝固^[14,32,33]

主要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 1.4 是高温 TiAl 金属间化合物 γ 片层组织取向与初生 β 相或 α 相晶体生长方向的关系。图 1.5 则是 NdFeB 永磁合金晶体择优生长方向与易磁化轴方向的关系。前图表明, TiAl 合金最终的 γ 片层与择优生长方向垂直或成 45° 角, 而后图则展示 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了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 1.6 是两种调节晶体生长方向的方案, 分别采用旋转籽晶法及双梯度法改变和调节晶体的择优生长方向。

3. 熔体织构定向凝固^[34~36]

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, 可提高超导性能, 促进大尺寸 YBCO 制备发展。图 1.7 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的关系。图 1.8 则是不同凝固速率所得到的定向组织。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