



金属材料 先进制备技术

严彪 唐人剑 王军 编著



化学工业出版社

金属材料先进制备技术

严 彪 唐人剑 王 军 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面地介绍了一系列先进的材料制备技术以及所制备材料的特殊性能和用途。制备技术包括快速凝固技术、薄膜材料制备技术、纳米材料制备技术、高能束技术、极限材料和极端条件下材料的制备技术、金属基材料的制备技术等。

本书内容科学系统,技术先进,具有较强的参考价值,可作为大专院校材料科学与工程及相关专业的高年级本科生或研究生用教材,也可以供材料领域科研人员、工程技术人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

金属材料先进制备技术/严彪,唐人剑,王军编著.——北京:
化学工业出版社,2006.8
ISBN 7-5025-9198-2

I. 金… II. ①严…②唐…③王… III. 金属材料-制备-
工艺学 IV. TG14

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第096555号

金属材料先进制备技术

严彪 唐人剑 王军 编著

责任编辑:丁尚林

文字编辑:颜克俭

责任校对:陶燕华

封面设计:张辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本787mm×1092mm 1/16 印张16½ 字数418千字

2006年9月第1版 2006年9月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-9198-2

定价:35.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

自古以来，人类文明的进步都是以材料的发展为其标志。材料、能源、信息是当今世界发展的三大支柱，而材料又是能源和信息发展的基础，其重要性不言而喻。材料是对人类社会、经济和科学活动影响面大、推动作用强的基础领域，它既是支撑经济发展的基础产业，也是当代科技创新的前沿，更是人类社会进步的里程碑和文明程度的重要标志。

20世纪以来，随着物理、化学等基础学科的发展，各种新理论的提出为材料科学的发展打下良好的理论基础。计算机等一系列先进工具的出现，则使得材料的研究手段更加丰富。整个基础科学、工程科学的进步，使材料科学技术取得了一系列新的重大突破，各种先进的制造设备和制备手段相继投入，层出不穷的新材料大批涌现，其应用领域和规模也不断扩大。

世界各国，尤其是发达国家均把加速新材料产业化作为抢占国际竞争制高点，谋求政治、经济、军事战略优势的重要组成部分。我国是一个发展中大国，材料学领域的整体研究水平与国际先进水平相比还存在着不小的差距。因而采用先进的制备技术，实现材料产业的跨越式发展，将材料领域的劣势转化为后发优势便成为一种很好的选择。

随着现代工业技术的迅猛发展，材料性能的不断提高、用途的不断扩大，对制备技术也提出了更高的要求。本书系统地介绍了一系列先进的材料制备技术以及所制备材料的特殊性能和用途。制备技术包括快速凝固技术、薄膜材料制备技术、纳米材料制备技术、高能束技术、极限材料和极端条件下材料的制备技术、金属基材料的制备技术。本书可作为大专院校材料科学与工程及相关专业的高年级本科生或研究生教材，也可以供材料领域科研人员和工程技术人员参考阅读。

由于先进材料制备技术内容广泛、信息量大，加之材料制备技术领域的新成果日新月异，以及作者水平有限，疏漏不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。在此，感谢化学工业出版社对本书出版工作的大力支持！同时，对书中所引用文献资料的中外作者致以诚挚的谢意！

严 彪
2006年6月

目 录

第 1 章 凝固技术及其应用	1
1.1 快速凝固技术	1
1.1.1 快速凝固理论基础	1
1.1.2 快速凝固工艺	7
1.1.3 快冷材料	9
1.2 定向凝固技术	14
1.2.1 共晶凝固和定向凝固	14
1.2.2 定向凝固共晶复合材料的力学性能	14
1.2.3 定向凝固共晶复合材料的物理性能和非结构应用	15
1.2.4 定向凝固共晶复合材料的发展和应用前景	15
1.3 新型大块非晶制备技术	15
1.3.1 大块非晶研究的现状和动态	16
1.3.2 由液相直接制取大块非晶合金原理	17
1.3.3 块状非晶态合金的制备方法	18
1.3.4 大块非晶合金的性能	20
1.3.5 前景展望	21
1.4 新型材料半固态制备技术	21
1.4.1 金属流变学基础	22
1.4.2 半固态加工的基本原理	22
1.4.3 半固态加工工艺	23
1.4.4 金属半固态加工的发展动向	24
思考题	25
参考文献	25
第 2 章 薄膜材料的制备	26
2.1 物理气相沉积	26
2.1.1 真空蒸镀	26
2.1.2 溅射成膜	32
2.1.3 离子镀膜	38
2.2 化学气相沉积	39
2.2.1 CVD 反应原理	39
2.2.2 影响 CVD 薄膜的主要参数	41
2.2.3 CVD 设备	41
2.3 其他新型物理制备技术	43
2.3.1 激光辐照分子外延	43
2.3.2 准分子激光蒸发镀膜方法	45

2.3.3 等离子体法制膜技术	46
思考题	49
参考文献	49
第3章 纳米材料的制备	50
3.1 纳米颗粒的气相、液相、固相法制备	50
3.1.1 气相法制备纳米微粒	51
3.1.2 液相法制备纳米微粒	55
3.1.3 固相法制备纳米微粒	64
3.2 一维纳米材料的制备	68
3.2.1 纳米碳管的制备	69
3.2.2 纳米棒、纳米丝和纳米线的制备	72
3.2.3 同轴纳米电缆的制备	76
3.3 二维三维纳米材料的制备	77
3.3.1 纳米薄膜的制备	78
3.3.2 纳米块体材料的制备	83
3.4 纳米材料制备的新进展	89
3.4.1 物理制备法	89
3.4.2 化学制备法	89
3.4.3 结语	91
思考题	92
参考文献	92
第4章 高能束技术及其应用	93
4.1 激光束与材料的作用	93
4.1.1 激光表面强化技术特点及设备	93
4.1.2 激光相变硬化(激光淬火)	95
4.1.3 激光非晶化	108
4.1.4 激光熔凝	114
4.1.5 激光合金化	116
4.1.6 激光涂覆	117
4.2 电子束热处理	120
4.2.1 电子束热处理的特点	120
4.2.2 电子束表面处理原理	121
4.2.3 电子束对材料表面性能的影响	124
4.2.4 电子束表面处理工艺	125
4.2.5 电子束表面处理的应用举例	129
4.3 离子束与表面改性	130
4.3.1 离子束技术简介	130
4.3.2 离子束表面改性技术	131
思考题	142
参考文献	142

第 5 章 极限材料和极端条件下材料的制备	143
5.1 极端材料	143
5.1.1 超纯材料	143
5.1.2 超高强材料	147
5.1.3 超高温材料	150
5.1.4 超塑性合金	151
5.2 超高压条件	154
5.2.1 超高压技术发展简史	155
5.2.2 超高压技术在压力加工中的应用	155
5.2.3 超高压技术在材料制备中的应用	160
5.2.4 超高压技术在其他方面的应用	164
5.2.5 超高压技术的发展方向	165
5.3 微重力条件	166
5.3.1 微重力条件下的材料试验系统	167
5.3.2 微重力试验技术与材料制备	168
5.3.3 国内外微重力材料科学研究概况	170
5.4 真空条件	171
5.4.1 有关真空的一些概念	171
5.4.2 真空的获得方法	172
5.4.3 真空技术	172
思考题	182
参考文献	182
第 6 章 其他材料特殊制备技术	184
6.1 自蔓延高温合成技术	184
6.1.1 概述	184
6.1.2 自蔓延高温合成技术	189
6.1.3 自蔓延高温合成工艺技术的应用	193
6.1.4 结语	199
6.2 金属雾化喷射沉积技术	200
6.2.1 金属雾化喷射沉积技术的发展概况	200
6.2.2 金属雾化喷射沉积基本原理	201
6.2.3 金属雾化喷射沉积技术的特点	202
6.2.4 金属雾化喷射沉积工艺过程	203
6.2.5 金属雾化喷射沉积新型工艺简介	205
6.2.6 金属雾化喷射沉积合金微观组织与性能	206
6.2.7 金属雾化喷射沉积技术的产业化	207
6.2.8 金属雾化喷射沉积技术的评价与展望	210
6.3 MEMS 的制备技术	210
6.3.1 MEMS 概述	211
6.3.2 MEMS 采用的材料	212
6.3.3 MEMS 的制造技术	213

6.3.4	MEMS 的应用领域和发展前景	221
6.4	超导加工工艺	223
6.4.1	超导体概述	223
6.4.2	超导材料的制备	226
6.4.3	超导的应用	234
6.4.4	超导前景	235
6.5	新型压力加工	235
6.5.1	金属挤压成形技术的特点与发展	236
6.5.2	金属挤压成形理论和技术的发展趋势及研究开发方向	238
	思考题	240
	参考文献	240
第7章	金属基复合材料的制备技术	242
7.1	固态制备工艺	242
7.1.1	混粉与压制	242
7.1.2	薄膜的扩展键合	245
7.1.3	物理气相沉积	245
7.2	液相制备工艺	246
7.2.1	压挤铸造与压挤渗透	246
7.2.2	浆体铸造	247
7.3	反应性工艺	250
7.3.1	共晶体的定向凝固	250
7.3.2	金属的定向氧化	250
7.3.3	放热反应工艺	250
7.4	喷射喷涂	251
7.4.1	喷射沉积	251
7.4.2	热喷涂技术	252
7.5	结语	254
	思考题	255
	参考文献	255

第 1 章 凝固技术及其应用

1.1 快速凝固技术

快速凝固一般指以大于 10^5 K/s 级的冷却速度或以数米每秒级的固液界面前进速度使液相凝固成固相的过程。上述情况并非绝对的界限, 可根据不同材料有所变化。快速凝固是一种非平衡凝固, 往往生成亚稳相, 具有某些可以开发利用的特性。

1.1.1 快速凝固理论基础

实现液态金属的快速凝固有两条途径: ①传统的急冷快速凝固过程; ②深过冷熔体的快速凝固。在这两种快速凝固过程中均存在两种不同的凝固机制: ①在急冷或深过冷条件下晶体大量形核并快速长大, 而且一些在平衡或近平衡凝固条件下不可能出现的亚稳相得以形成; ②当冷速足够快或过冷十分大时通常情况下的晶体形核与长大受到抑制, 从而形成非晶相或准晶相。因此, 快速凝固过程将呈现出许多与常规凝固不同的动力学特点。

快速凝固是一种非平衡凝固, 凝固速度不同, 平衡体系发生变化, 判据也随之发生变化。

1.1.1.1 快速凝固过程的传热特点

(1) 急冷薄带的快速凝固

单辊急冷技术是目前科研和生产中应用最广泛的快速凝固工艺。当液态金属喷射到高速旋转的急冷辊面上时, 熔体薄层的上表面和侧边不与辊面相接触, 可以作为单向不稳定导热过程处理, 薄层的冷却方式决定于 Biot 数, $Bi = hl/K_L$ 的大小 (h , l , K_L 分别是液态金属与辊面间传热系数、薄带厚度、液相热导率)。当 Bi 足够大, 即界面传热系数 h 很大时, 熔体薄层内的导热热阻远大于界面传热热阻, 薄层厚度方向上温度梯度很大, 而界面温差极小, 这时为理想冷却方式。相反, 若 Bi 足够小, 即界面传热系数非常小时, 熔体薄层内的温度梯度可以忽略不计, 而界面上存在较大温差, 传热完全由界面控制, 这种情况称为牛顿冷却方式。介于上述情况之间的传热过程称为中间冷却方式。当铁水在纯铜辊面上冷却时, 相应于三种冷却方式的 Biot 数分别为: $Bi > 30$, 理想冷却方式; $0.015 < Bi < 30$, 中间冷却方式; $Bi < 0.015$, 牛顿冷却方式。在目前的快速凝固技术中, 薄带厚度通常为几十微米, 界面传热系数一般为 $(1 \sim 3) \times 10^5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 其传热多属牛顿冷却方式或接近中间冷却方式, 在牛顿冷却条件下, 熔体薄层温度 (T) 与时间 (t) 的关系可表达为:

$$T = T_b + (T_i - T_b) \exp\left(-\frac{ht}{\rho_L c_{pL} l}\right) \quad (1-1)$$

其最大瞬时冷却速度 (ϵ) 由式 (1-2) 给出:

$$\epsilon = \frac{h}{\rho_L c_{pL} l} (T_i - T_b) \quad (1-2)$$

如果这一冷速不足以使液态金属以非晶态方式凝固, 并且结晶过程中固/液界面保持平界面, 则凝固速度为:

$$V = \frac{h}{\rho_s \Delta H_M} (T - T_b) \quad (1-3)$$

式 (1-2) 和式 (1-3) 中, T_b 为辊面温度; T_i 为液态金属初始温度; ρ_s 为合金密度; c_{pL} 为液相定压比热容; ΔH_M 为结晶潜热。

在理想冷却和中间冷却条件下, 熔体薄层的温度分布可从一维非稳态导热方程导出。这时平均冷速 ($\bar{\epsilon}$) 近似表达为:

$$\bar{\epsilon} = \frac{K_L \Delta T_w}{\rho_L c_{pL} l^2} \quad (1-4)$$

理想冷却条件下的凝固速度 (V) 为:

$$V = \frac{2\beta^2 \alpha_s}{S} \quad (1-5)$$

式中, K_L 为液相热导率; ΔT_w 熔体薄层上下表面温差; β 为在 t 时间凝固层至 S 厚时的因子; ρ_L 为液相密度; c_{pL} 为液相定压比热容; α_s 为固相热扩散率; S 为凝固层厚度。

由于液态金属与辊面间的界面传热系数存在上限 [不超过 $10^6 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$], 提高其冷速的最有效措施是减小条带的厚度 l 。

(2) 激光或电子束表面熔凝

大块金属材料表面受到高能激光束或电子束辐照时将发生局部熔化, 随后熔化层在基体的自淬火作用下快速凝固。由于熔化层与基体紧密结合在一起, 界面换热系统趋于无穷大。显然表面快速凝固过程属于理想冷却方式, 并具有下列传热特点。

① 如果金属表面吸收的热流密度 (q) 在半径为 r 的区域内均匀分布, 则发生表面熔化并使熔区中心温度达到一定值 T_c (T_c 不高于金属沸点) 的能量条件为:

$$q_r \geq K_L (T_c - T_M) + \frac{K_L \Delta H_M}{c_{pL}} + K_s (T_M - T'_i) \quad (1-6)$$

式中, K_s 为固相热导率; T'_i 为基体初始温度。

② 当 q_r 值足够大, 对于纯铝即 $q_r \geq 1.4 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}$ 时, 基体中的等温面为平面, 侧向热流可以忽略, 传热过程是一维的。

③ 如果金属表面吸收的热流密度与时间 (t) 平方根之积 $q\sqrt{t}$ 恒定, 则金属表面达到的温度为定值。这说明激光或电子束功率越大, 金属吸收热量越快, 能量集肤效应越强, 从而在液相和固相中产生较大温度梯度。

④ 熔区厚度与吸收的热流密度成反比, 而平均冷速与 q^2 成正比, 因此冷却速度与熔区厚度的平方成反比。

⑤ 熔化过程中固/液界面速度与吸收的热流密度成正比。

如果激光吸收长度小于热扩散距离, 则热源成为表面热源, 冷却速度 (ϵ) 近似为:

$$\epsilon = \frac{(1 - R^*) I_0}{\rho c_p (2\alpha_s t_p)^{\frac{1}{2}}} \quad (1-7)$$

如果吸收长度大于热扩散距离, 此时可忽略热扩散的作用, 冷却速度近似为:

$$\epsilon = \frac{2\alpha_s (1 - R^*) I_0 \alpha^3 t_p}{\rho c_p} \quad (1-8)$$

式中, R^* 为激光到基材表面的反射率; I_0 为激光的功率输出; α 为吸收系数; t_p 为脉宽。

(3) 雾化金属液滴和深过冷熔体的快速凝固

在液态金属雾化过程中, 微小液滴以对流和辐射两种方式散热。总的表面换热系数难以直接测定。如果采用气体雾化, 则对流换热起支配作用, 换热系数 (h) 由式 (1-9) 给出:

$$h = \frac{K_G}{r} (1.0 + 0.30Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}}) \quad (1-9)$$

式中, Re 为 Reynold 数, $Re = 2V_G r \rho_G / \mu_G$; V_G 为气体相对于液滴的流速; ρ_G 为气体密度; μ_G 为气体黏度; Pr 为 Prandtl 数, $Pr = C_{PG} \mu_G / K_G$; C_{PG} 为气体定压比热容; r 为液滴半径; K_G 为气体热导率。

由式 (1-9) 可知, 雾化金属液滴的表面传热系数存在上限, 通常情况下 h 为 $10^5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。对于 $r = 1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的铝滴, 相应的 Biot 数为 $0.001 < Bi < 1$ 。当 $Bi < 0.001$ 时液滴以牛顿方式冷却, 而 $Bi \approx 0.01$ 时液滴内存在较大温差。不过一般可将 $Bi < 0.01$ 的情况近似作为牛顿冷却方式处理, 液滴的最大瞬时冷却速度 (ϵ) 和凝固速度 (V) 分别由式 (1-10) 和式 (1-11) 确定:

$$\epsilon = \frac{3h}{r \rho_L c_{pL}} (T_i - T_f) \quad (1-10)$$

$$V = \frac{h(T_M - T_f)}{\rho_s \Delta H} \times \left(\frac{r}{r^*} \right)^2 \quad (1-11)$$

式中, T_f 为液滴周围气体温度; r^* 为固/液界面位置。

当金属液滴的表面传热系数已达最大值后, 提高冷速的唯一有效途径是减小液滴尺寸。大体积液态金属雾化成大量微小液滴之后, 多数液滴内不存在异质晶核并且一般不接触固体器壁, 因此在形核之前可以达到相当大的过冷度。

大体积深过冷液态金属的凝固过程显然属于非牛顿冷却。但是与深过冷液滴相似, 其凝固过程也分为两个阶段。凝固初期, 刚刚形成的晶核以极大的速度向过冷熔体中生长, 凝固速度不受外部散热条件的控制, 是快速凝固阶段; 潜热释放引起的再辉使金属温度升至平衡固相线附近后, 凝固速度显著降低, 剩余液态金属的继续凝固受外部冷却条件的控制, 通常为慢速凝固阶段。如果液态金属过冷度达到式 (1-12) 确定的超冷状态 (hyper-cooling) 临界过冷度 (ΔT_{hc}), 则再辉过程达到的最高温度低于平衡固相线温度, 液态金属可以实现完全快速凝固。

$$\Delta T_{hc} = \frac{\Delta H_M}{\bar{c}_p} + (T_L - T_s) \quad (1-12)$$

式中, \bar{c}_p 为液固两相平均定压比热容; T_L 为液相线温度; T_s 为固相线温度。

如 Ni-32.5%Sn 共晶合金过冷度达 $360 \sim 397 \text{ K}$ 时, 最大再辉度仅 $(0.1 \sim 0.3) \Delta T$ 。再辉结束后残余熔体仍保持相当大的过冷, 但是其凝固速度降低很多, 相应的冷却曲线上出现结晶平台。这说明达到超冷状态是完全快速凝固的必要条件。

1.1.1.2 快速凝固条件下的晶体形核与长大

(1) 晶体形核

在深过冷情况下, 形核驱动力:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_M \Delta T}{T_M} - \frac{\Delta c_p^M (\Delta T)^2}{2T} \left(1 - \frac{\Delta T}{6T} \right) \quad (1-13)$$

式中, Δc_p^M 为熔点温度下固相比热容与液相比热容之差。过冷液态合金中的形核驱动力不仅取决于过冷度 (ΔT) 大小, 而且与晶核成分直接相关。在二元合金系中, 假定固相和过冷液相均为规则溶液, 则形核驱动力随过冷度及两相成分的变化关系为:

$$\Delta G_v = [(1 - X_s) \Delta \mu^A + x_s \Delta \mu^B] / \bar{V} \quad (1-14)$$

$$= \frac{\Delta H_M^B \Delta T}{T_M^B} + \frac{R \Delta T}{\bar{V}} \ln k_\alpha + \frac{RT_L}{\bar{V}} \ln \frac{k_o}{k_\alpha} \quad (1-15)$$

式中, $\Delta\mu^A$ 为溶剂组元 A 在固液两相化学位之差; $\Delta\mu^B$ 为溶剂组元 B 在固液两相化学位之差; \bar{V} 为固相平均摩尔体积; x_s 为固相中溶质摩尔分数浓度; k_a 为实际溶质分配系数, $k_a = x_s/x_L$; k_0 为平衡溶质分配系数 (按摩尔浓度计算); R 为气体常数; ΔH_M^B 为纯组元 B 的结晶潜热; T_M^B 为纯组元 B 的熔点。

在快速凝固过程中, 液态金属远离热力学平衡状态, 使一些在近平衡凝固过程中不可能形成的亚稳相获得一定的形核驱动力。在纯金属熔体中, 亚稳相的形核驱动力总是小于稳定相, 而在合金熔体中有可能超过稳定相。只要在与稳定相竞争形核过程中动力学占优, 亚稳相就能在快速凝固过程中形核并长大。假定亚稳相与稳定相在性质相同的异质衬底上形核, 亚稳相优先形核的动力学条件为:

$$\frac{\sigma'^3 f(\theta') T_M'^2}{(\Delta H_M')^2 (\Delta T')^2} < \frac{\sigma^3 f(\theta) T_M^2}{(\Delta H_M)^2 (\Delta T)^2} \quad (1-16)$$

式中, σ' 为亚稳相固液界面能; θ' 为亚稳相对异质衬底的润湿角; T_M' 为亚稳相熔点; $\Delta H_M'$ 为亚稳相结晶潜热; $\Delta T'$ 为亚稳相过冷度。 σ , θ , T_M , ΔH_M , ΔT 表示稳定相的同项参数。

(2) 枝晶与共晶生长

实验表明, 在过冷度 (ΔT) 的增大不致引起扩散系数显著减小的范围内, 晶体生长速度 (V) 一般与过冷度成指数关系: $V = B(\Delta T)^n$, 其中与材料有关的前因子 $B = 10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ m}/(\text{s} \cdot \text{K}^n)$, $n = 1 \sim 2.87$ 。

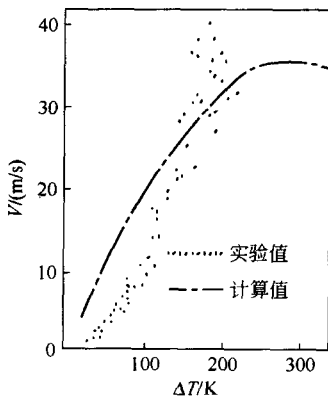


图 1-1 纯 Ni 枝晶生长速度随过冷度的变化

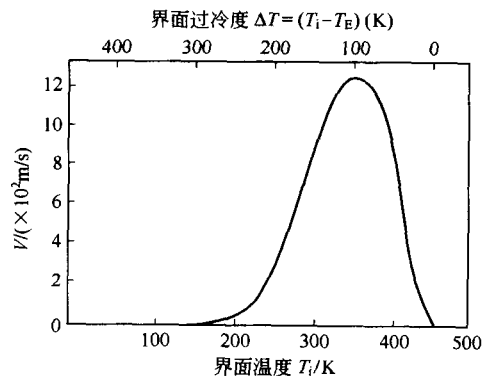


图 1-2 Pb-Sn 共晶的生长速度随过冷度的变化

深过冷熔体中纯 Ni 枝晶生长速度高达 40m/s, 如图 1-1。如果过冷度非常大, 液相原子扩散速度减小, Pb-Sn 共晶的生长速度将随过冷度 ($T_i - T_E$) 增大而降低 (T_E 为共晶温度, T_i 为界面温度, 如图 1-2)。快速凝固过程中的枝晶生长具有下列特点: ①在小过冷度条件下导出的理论分析对于深过冷熔体中的枝晶生长不再适用。这时枝晶生长速度 V 和顶端半径 R_t 与过冷度 ΔT 服从一个复杂的数学关系。②枝晶生长存在一临界过冷度, 近似等于前述的超冷状态临界过冷度 ΔT_{hc} 。当 $\Delta T > \Delta T_{hc}$ 时枝晶生长转变为平界面生长, 即出现“绝对稳定性”。③如果枝晶生长速度足够大, 溶质分配系数将趋近于 1, 晶体以无偏析方式生长。④对于某些液态金属存在一临界过冷度 ΔT^* , 当 $\Delta T > \Delta T^*$ 时晶体生长形态从枝晶转变为球状晶。

发生这一组织形态转变的原因可能是球状晶在深过冷熔体中生长过程中出现绝对稳定性, 或者是因为形核率较大时空间和时间条件不允许球状晶发展成枝晶。

深过冷 Ni-0.23% B-6.15% Si 合金中晶体生长形态如图 1-3 所示。Ni-32.5% Sn 共晶合

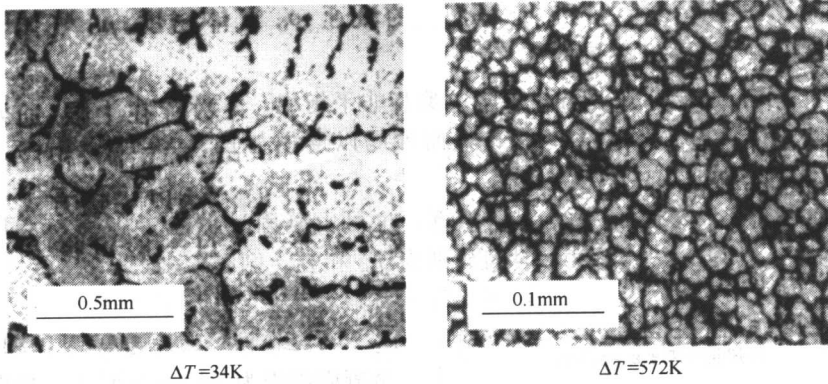


图 1-3 深过冷 Ni-0.23%B-6.15%Si 合金中晶体生长形态

金的两种生长形态如图 1-4 所示。

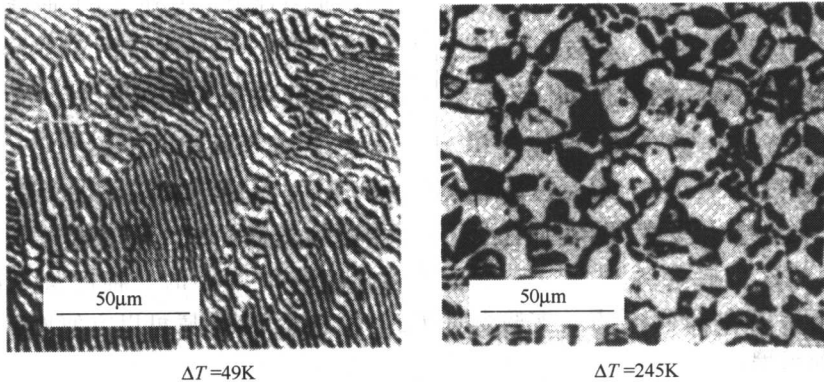


图 1-4 Ni-32.5%Sn 共晶合金的两种生长形态

共晶合金快速凝固过程中存在多相竞争形核与长大，比单相枝晶生长复杂得多。快速凝固条件下扩散长度相当小，而过冷度有可能非常大。根据 Trivedi-Magnin-Kurz 提出的快速共晶生长理论，不论溶质分配系数大小，规则共晶生长总是存在一临界速度 V^* ，当 $V > V^*$ 时不可能形成层片状共晶组织。实验证明，随着凝固速度的提高，Ag-Cu 共晶合金凝固组织从规则层片共晶转变为均匀的单相固溶体。

另外在深过冷条件下，Ni-Sn、Al-Cu、Co-Sn、Pb-Sn、Ni-Sb 和 Ni-Mo 等共晶合金的生长形态由规则层片共晶转变为不规则共晶。

1.1.1.3 快速凝固条件下的界面稳定性和溶质再分配

界面稳定性 M-S 界面稳定性理论指出，在定向凝固条件下，由于界面能对界面稳定性的促进作用随晶体生长速度提高而显著增大，当凝固速度超过临界速度时，枝晶生长将转变为平界面生长，即固液界面呈现“绝对稳定性”。对深过冷熔体中的快速晶体生长，Trivedi-Kurz 对 M-S 理论做了修正，得出更普遍适用的表达式。

固液界面的绝对稳定性已经在 Ag-Cu 和 Al-Mn 等合金的快速凝固过程中得到实验证实。但是应当指出此式以及描述快速共晶生长的复杂数学式均使用了局域平衡的假设条件，而这在快速凝固过程中一般是不合理的，因此有待于更加严谨的理论分析。

溶质捕获快速凝固过程中，当晶体生长速度超过液相中溶质原子的扩散速度，固液界面前沿的溶质原子将部分或全部被生长着的固相吞没，即发生溶质捕获，这种情况下局域平衡

不复存在。

1.1.1.4 非晶和准晶的形成条件

非晶和准晶都是快速凝固过程中形成的典型非平衡相。不同的是液态金属的非晶态凝固是连续转变过程，具有二级相变的特征，而准晶以形核与长大方式形成，是一级相变的特征。

得到非晶态的临界冷速 ϵ_c 可由理论推算，也可由凝固过程的 TTT 或 CCT 曲线确定。假定 TTT 曲线上“鼻尖”处温度和时间分别为 T_n 和 t_n ，则有：

$$\epsilon_c = (T_L - T_n)/t_n \quad (1-17)$$

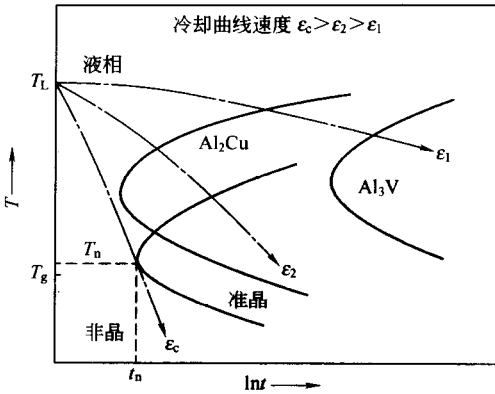


图 1-5 Al₇₅Cu₁₅V₁₀ 合金凝固过程的 TTT 曲线

可见在较小的冷速 ϵ_1 下，Al₇₅Cu₁₅V₁₀ 合金凝固组织为 Al₂Cu + Al₃V，如图 1-5。如果冷速增大到 ϵ_2 ，凝固组织为 Al₂Cu 相与准晶的混合物。当冷速超过 ϵ_c 时，Al₇₅Cu₁₅V₁₀ 凝固为非晶合金。另外 TTT 曲线可以修正为 CCT 曲线，表 1-1 列出了利用连续冷却转变曲线计算的几种金属与合金非晶态凝固所需临界冷速。容易发现， ϵ_c 随着约化玻璃化转变温度 T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_L$ ， T_L 为液相线温度， T_g 为液态金属玻璃化温度) 提高而显著减小。实际上 T_{rg} 是液态金属玻璃形成能力 (GFA) 大小的一种度量。 T_{rg} 越大， ϵ_c

则越小，液态金属越易形成非晶。实验表明 $T_{rg} > 0.5$ 的液态金属可以方便地采用传统急冷技术制成金属玻璃。

表 1-1 几种金属非晶态凝固所需临界冷速

金属或合金	T_L/K	T_g/K	T_{rg}	$\epsilon_c/(K/s)$
Ni	1725	425	0.25	3×10^{10}
Fe ₈₉ B ₁₁	1599	640	0.40	3×10^7
Au _{77.8} Ge _{13.8} Si _{8.4}	629	293	0.47	7.4×10^5
Fe _{41.5} Ni _{41.5} B ₁₇	1352	720	0.53	3.5×10^5
Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	1393	785	0.56	3.5×10^5
Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	1419	818	0.58	1.8×10^5
Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	1340	782	0.58	1.1×10^5
Fe ₉₀ P ₁₃ C ₇	1258	736	0.59	2.8×10^4
Pd ₈₂ Si ₈	1071	657	0.61	1.8×10^4
Ni _{62.4} Nb _{37.6}	1442	945	0.66	1.4×10^3
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	1015	653	0.64	320
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	916	602	0.66	120

结合对快速凝固传热特点的分析，可以计算液态金属在一定凝固条件下可以形成的金属玻璃最大厚度。例如以牛顿方式冷却的非晶薄带可达到的最大厚度 (l_{max}) 是

$$l_{max} = \frac{h}{\rho c_p \epsilon_c} (T_L - T_b) \quad (1-18)$$

式中， h 为传热系数； ρ 为合金密度； c_p 为合金定压比热容， ϵ_c 为临界冷却速度； T_L 为液相温度， T_b 为辊面温度。除 Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} 和 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 合金外，其他液态金属快速

凝固过程中最大厚度一般为几十微米。这说明采用传统的急冷快速凝固工艺不可能制备出具有工程实用价值的大厚度块状或板状金属玻璃。

但是,通过有效地去除液态金属中的异质晶核能够显著降低非晶态凝固所需临界冷速,采用深过冷与急冷相结合的技术有可能研制出大厚度金属玻璃。基于这一原理,已能在1K/s慢速冷却条件下制备出厚度达1cm的Pd₄₀Ni₄₀P₂₀非晶合金。中国已成功地研制出0.4~0.6mm厚更具有实用价值的Ni-Nb和Ni-B-Si金属玻璃。

1.1.2 快速凝固工艺

快速凝固工艺可以粗分为三大类:①用高速气流打击金属液流,或在离心力的作用下,使之雾化变成十分细小的液滴,最后凝固成粉末;②把金属液喷到急冷板或转动的轱轮上,凝固成很薄的金属箔或丝材;③用激光或电子束熔化极薄一层金属表层,整块金属基体起到自身冷却剂的作用,也能获得很高冷速,可达 $10^5\sim 10^9$ K/s,比雾化法的 $10^3\sim 10^6$ K/s高得多。溅射急冷法的冷却速度介于上述两者之间。

获得快速凝固有三种不同途径。①在凝固前施加一个足够大的过冷,使凝固过程放出的潜热能够消散在正在凝固的熔体中。此时再辉现象使温度升高,只要过冷度等于这个温升,潜热可完全消散。凝固速度主要不决定于向周围传热,原则上不受溶液体积限制。②施加一个很高的冷却速度,用高速排热造成很大的冷却速度。③在连续凝固时施加一个很高的固液界面前进速度。平面凝固时在一个很大的温度梯度下可使凝固速度大大提高。

1.1.2.1 雾化法

一般在亚音速范围内,克服液流低的切阻,变成雾化粉末,粉末粒度较宽,有小于 $1\mu\text{m}$,也有大于0.5mm。对高性能易氧化材料往往用氩气雾化法。影响粉末质量的因素有:①喷流直径;②喷口至金属液流的距离;③气压;④喷气流与金属液流的夹角;⑤过热度;⑥金属液流直径;⑦合金成分;⑧金属的热物理性能。

氩气雾化法生产的粉末的气体含量较高,一般高温合金的含氧量在 $(100\sim 280)\times 10^{-6}$,该法的冷却速度不高,在 $10^2\sim 10^3$ K/s,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,对性能有害处,粉末颗粒间的组织不一致,筛分困难,增加沾污;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。

后来改用氩气下强制对流离心雾化法,使冷却速度提高到 10^5 K/s。在氩气下可比在氩气下获得更大的冷却速度,一般可大一个数量级。如制备IN100合金粉末时,卫星组织不多,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)。对Rene'95合金的研究报道,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,冷却速度逐渐减小,固液界面前进速度也变慢,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2~2.5马赫,频率为20000~100000Hz的脉冲超声氩气或氦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,冷却速度可

达 10^5 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度和粉末质量比较于表 1-2。

表 1-2 不同雾化工艺的凝固速度和粉末质量

工 艺	粉末粒度/ μm	平均粒度/ μm	冷却速度/(K/s)	包裹气体	粉末质量
亚音速雾化	<1 至 >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
旋转电极雾化	100~600	200	10	无	球形,无卫星
离心雾化	1 至 >500	70~80	10^5	无	球形,卫星很少
气体溶解雾化	1 至 >500	40~70	10^2	无	不规则,有卫星

1.1.2.2 液态急冷法

用这种方法，液流可以喷到辊轮的内表面，或辊轮的外表面，或板带的外表面。单辊法

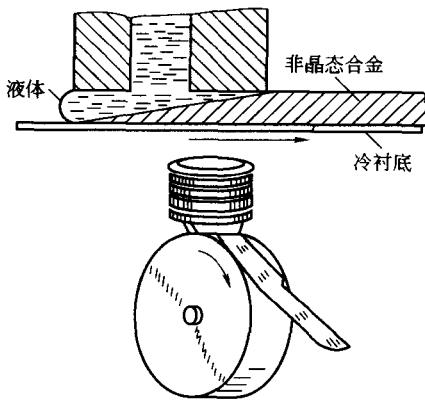


图 1-6 急冷薄带快速凝固示意

又可分为两种：一种是液流自由地喷射到转动的辊轮上；一种是平面流铸造法。后者是把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，这种办法可阻尼液流的扰动，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度，得到均匀的组织。金属液与辊轮面的接触好坏决定于外部因素（有否气层或杂质层等）或者内部因素（润湿性等）。此外喷口至轮面的距离也直接影响条带的冷却速度。一般情况下条带在接触轮的一面往往是急冷组织。急冷薄带快速凝固示意如图 1-6 所示。

根据传热机制，单辊法的界面传热系数是一个很重要的参数，可达到 $10^6 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ，可估算

出单辊法的最大界面前进速度约 1m/s 。冷却速度主要依赖于条带的厚度。轮面移动速度约在 $10\sim 30\text{m/s}$ ，这比计算的最大生长速度大一个数量级，因此在下流处金属液温降到液相线仍有成核。此处由于轮面移动速度太大，比垂直于轮面的凝固速度要大得多，这样使结晶面倾斜，由于最大生长速度仍小于根据绝对稳定理论计算之值，所以条带中往往不是平面凝固组织。当然，对易生成非晶组织的合金也可以得到非晶。冷却速度与条带厚度成反比，一般可达 $10^5\sim 10^6 \text{ K/s}$ ，热交换系数与合金成分、辊材料、过热、辊速、环境气氛和辊表面状态有关。

1.1.2.3 束流表层急冷法

可用激光束、电子束和离子束等方法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 $10^7 \text{ W}/\text{cm}^2$ ）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度以上，使之熔化

甚至气化，随后借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，冷却速度达 $10^5 \sim 10^9$ 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 $400 \sim 1700$ kW/cm²。若是 2kW 输出的连续激光器，功率密度可达 70kW/cm²。新的方向是进一步缩短脉冲宽度至皮秒级。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度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} 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，凝固速度增加 10 倍，液相中温度梯度提高 10 倍和冷却速度提高 100 倍。

20 世纪 80 年代又发展出激光快速层凝，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，冷却速度为 10^5 K/s。

1.1.2.4 其他快冷工艺

(1) 电流体动力法

应用电流体动力学技术 (electrohydrodynamic method) 制备微晶粉末的基础是高强静电场中微粒引发击穿的理论，将具有放射状电力线的高强静电场加在处于毛细管中的带静电的金属熔体上。当电场强度很大、足以克服熔体与毛细管壁间的界面张力时，熔体就以微细液流或滴的形式从毛细管中发射出来，带静电的液滴在静电场中被加速并发散开，高速飞向收集器。这种工艺有可能制备纳米级的超微粉，可获得平均颗粒尺寸为 10nm 的超微粉，最小的为 3nm，意味着一个铝粉末颗粒只含有小于 1000 个铝原子。

(2) 电火花剥蚀法

电火花剥蚀法 (spark erosion method) 可以制备 5~75nm 的金属粉末，设备为一玻璃容器，其中盛放介电质液体，如正十二烷、正戊烷、酒精、液态氩等。电极浸入液中，放电过程把表层金属熔化，在介电质液体中熔化和凝固，每次放电形成数千液滴。

1.1.3 快冷材料

1.1.3.1 快冷材料特点

快速凝固为亚稳创造了条件，一是成分亚稳，如过饱和固溶体；二是结构亚稳，如非晶和准晶；三是形态亚稳，如微晶、纳米晶、成分调幅带和弥散相。快速凝固工艺由于可得到下述效果而引起人们很大的注意。

(1) 扩大亚稳固溶度

快速凝固时固液界面前进速度很大，发生了溶质捕获，扩大了亚稳固溶度。如在 Sn-Pb 系中，在 Sn 中的最大平衡固溶度为 1.45% Pb，经急冷后，亚稳固溶度增至 26% Pb。在 Bi-Sn 系中，在 Sn 中最大平衡固溶度为 13.1% Bi，经急冷后，亚稳固溶度也相应增至 50% Bi。

(2) 发现新的亚稳相

自从建立快冷技术后，已先后发现数百种亚稳相。如用溅射急冷至 -190°C ，在 Fe-C 系中发现六角晶系的亚稳相。在 Ni-P 合金中发现三个新亚稳相 α_1 、 α_2 和 α_3 ，都是六角晶系。

(3) 生成微晶、纳米晶、准晶和非晶