

凝固科学技术与材料发展

——傅恒志院士从教30周年科技论文选

傅恒志院士文集编委会 编



科学出版社
www.sciencep.com

凝固科学技术与材料发展

——傅恒志院士从教 60 周年科技论文选

傅恒志院士文集编委会 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

傅恒志院士长期从事高温材料及凝固科学技术的教学和研究工作, 1962 年以来共计发表学术论文 600 余篇。本书收录了具有代表性的论文 89 篇, 内容涉及凝固科学技术与材料发展、凝固过程研究、高温合金(及金属间化合物)凝固组织控制、功能与陶瓷材料凝固加工、无/冷坩埚电磁约束定向凝固、多相合金的凝固特性 6 方面的内容。

本书可供从事物理冶金、材料科学技术研究和教学的人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

凝固科学技术与材料发展: 傅恒志院士从教 60 周年科技论文选/傅恒志院士文集编委会编. —北京: 科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-024804-6

I. 凝… II. 傅… III. 凝固理论-应用-材料科学-文集 IV. TB3-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 101010 号

责任编辑: 吴凡洁 / 责任校对: 林青梅

责任印制: 赵 博 / 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>

北京天竺彩色印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2009 年 6 月第一次印刷 印张: 43

印数: 1—650 字数: 1006 000

定价: 160.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈双青〉)

目 录

第一部分 凝固科学技术与材料发展

凝固科学技术与材料.....	(3)
----------------	-----

第二部分 凝固过程研究

高温合金非平衡状态的凝固特性.....	(29)
熔体过热对 Al-Cu 合金定向凝固某些特性的影响.....	(41)
Ni-Cr-Mo 三元合金定向凝固界面形态与溶质分配.....	(48)
Effect of local solidification time on the dendrite-to-cell transition at high growth rates.....	(60)
液固相变中的界面形态选择.....	(66)
界面动力学对平界面稳定性的影响.....	(75)
亚快速单向凝固晶体生长的非稳态演化.....	(81)
Near rapid directional solidification and its superfine microstructure.....	(87)
亚快速凝固中枝晶→细胞晶转变的理论研究.....	(93)
Cu-Ni 单相合金的深过冷定向凝固过程研究.....	(97)
Mesosopic kinetics of nonequilibrium solidification.....	(102)
High rate directional solidification and its application in single crystal superalloys.....	(107)
The transition mode of dilute binary alloys during directional solidification near to the absolute stability limit.....	(115)
A multi-layer interface partition model for nonequilibrium solidification.....	(119)
高温金属间化合物的定向凝固特性.....	(123)
包晶合金定向凝固平界面前沿的形核分析.....	(129)
定向凝固下共晶合金中相的竞争生长.....	(136)
Microstructure selection during the directionally peritectic solidification of Ti-Al binary system.....	(147)
定向凝固过程流动、传热、传质的耦合数值模拟-I 数学模型.....	(155)
Well-aligned in situ composites in directionally solidified Fe-Ni peritectic system.....	(159)
Stochastic modeling of columnar-to-equiaxed transition in Ti-(45-48 at%) Al alloy ingots.....	(162)
Investigation on coupled growth in a peritectic system.....	(173)
熔体过热时间对 DD3 单晶高温合金凝固组织的影响.....	(178)
定向凝固速率跃迁下平界面处液相溶质浓度变化及界面失稳.....	(183)

Effect of an abrupt change growth velocity on directionally solidified microstructures of Ni-24.19 wt% Nb hypereutectic alloy	(192)
---	-------

第三部分 高温合金(及金属间化合物)凝固组织控制

钼、铌对镍铬基铸造耐热合金组织及性能的影响	(201)
镍基高温合金中 MC 碳化物生长规律研究	(212)
高温合金中碳化物的初生形貌与晶体结构的关系	(221)
On morphologies, microsegregation, and mechanical behavior of directionally solidified cobalt-base superalloy at medium cooling rate	(227)
单晶高温合金中 γ' 筏形组织的形成及转动	(233)
Effect of solidification conditions on MC carbides in a nickel-base superalloy in 738 LC	(239)
Influence of solid/liquid interfaces on the microstructure and stress-rupture life of the single-crystal nickel-base superalloy NASAIR 100	(244)
单晶高温合金定向凝固过程中晶体竞争生长观察	(257)
Ni ₃ Al+Ni ₇ Hf ₂ 共晶合金的微观结构及凝固行为研究	(263)
未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋向	(268)
中速生长条件下单晶高温合金组织及偏析研究	(278)
Deformed microstructure of the single-crystal superalloy NASAIR 100 at 1050 °C	(284)
Microstructure evolution of Ni, Cr, Al-TaC in situ composite directionally solidified under a high temperature gradient	(294)
熔体过热历史对 Ni 基高温合金定向凝固界面形态的影响	(299)
The effect of solidification rate on microstructure and mechanical properties of an eutectic NiAl-Cr(Mo)-Hf alloy	(304)
Microstructure and stress rupture properties of single crystal superalloy CMSX-2 under high thermal gradient directional solidification	(308)
DZ125 高温合金定向凝固微观组织的 CA 法模拟	(312)
Deformation characteristics of as-received Haynes 230 nickel base superalloy	(318)

第四部分 功能与陶瓷材料凝固加工

NdFeB 永磁合金单向柱晶的制备与特性	(327)
Microstructure and magnetic properties developed by hot pressing of cast Pr-Fe-B magnets	(331)
Microstructure and coercivity of cast hot-pressed Pr-Fe-B magnets with copper addition and neodymium substitution for praseodymium	(337)
Development of microstructure and preferred orientation of directionally solidified Pr-Fe-B permanent magnet alloy	(341)
太阳能级硅的电磁悬浮熔炼	(348)

高磁能积稀土钴永磁合金的非平衡凝固过程	(352)
Relation between development of microstructure and magnetic properties of sintered NdDyFeB magnets	(356)
离心铸造太阳电池硅片液态成形机制的研究	(361)
定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}-4.5\text{Cu}$ 复合材料的弯曲性能与断裂特征	(366)
连铸铜单晶工艺参数的匹配及其对铸棒表面质量和组织的影响	(374)
Crystallization growth of single crystal Cu by continuous casting	(382)
Microstructure characteristics and interface morphology evolvement of Si-TaSi ₂ eutectic in situ composite for field emission	(385)
The preferential orientation of the directionally solidified Si-TaSi ₂ eutectic in situ composite	(391)
Microstructure and field emission properties of the Si-TaSi ₂ eutectic in situ composites by electron beam floating zone melting technique	(395)
Research on growth orientation and directional solidification mechanism of YBCO	(402)
Preparation and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary hypoeutectic in situ composites by laser rapid solidification	(406)
Growth characteristic and fracture toughness of laser rapidly solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ ceramic eutectic in situ composite	(413)
Rapid solidification behaviour of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) binary eutectic ceramic in situ composites	(418)

第五部分 无/冷坩埚电磁约束定向凝固

电磁流体力学与材料工程	(429)
Electromagnetic confinement and shaping for a plate-form part	(467)
The critical pressure and impeding pressure of Al evaporation during induction skull melting processing of TiAl	(474)
Research on the non-linear temperature field of molten metal shaped by an electromagnetic field in DS processing	(478)
Electromagnetic shaping and solidification control of Ni-base superalloys under vacuum	(484)
Directional solidification of titanium alloys by electromagnetic confinement in cold crucible	(489)
电磁成形中对不同宽厚比矩形件所受电磁压力的三维有限元模拟分析	(494)
钛合金定向凝固用矩形电磁冷坩埚内的磁场分布特性	(501)
Effects of processing parameters on the surface quality of directionally solidified titanium alloy slab with cold crucible	(506)
A preliminary study of electromagnetic confinement and directional solidification of platy specimens of stainless steels	(512)

电磁无接触成形过程熔体形状的数值模拟及实验研究	(516)
钛铝合金电磁冷坩埚定向凝固技术的研究	(522)

第六部分 多相合金的凝固特性(共晶、包晶、偏晶等合金)

TiAl 金属间化合物的定向凝固和晶向控制	(531)
Ti-Al 包晶合金定向凝固及组织选择	(545)
Si-TaSi ₂ 共晶自生复合场发射材料的组织与性能	(556)
Nd-Fe-B 包晶合金的定向凝固组织及相选择	(561)
Cu-70%Sn 合金定向凝固中包晶相的生长	(571)
Halo formation in directional solidification of Ni-Ni ₃ Nb hypereutectic alloy	(579)
考虑包晶反应的包晶层片共生生长模型	(585)
包晶合金定向凝固中的共生生长	(594)
Phase and microstructure selection from initial transient to steady state during directional solidification of peritectic alloys	(605)
Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy	(609)
Effects of Nb on the formation of icosahedral quasicrystalline phase in Ti-rich Ti-Zr-Ni-Cu-Be glassy forming alloys	(614)
Microstructure evolution of peritectic Nd ₁₄ Fe ₇₉ B ₇ alloy during directional solidification	(618)
To eliminate the composition transient zone in directional solidification of TiAl alloys	(624)
Producing well aligned in situ composites in peritectic systems by directional solidification	(630)
Peritectic reaction and its influences on the microstructures evolution during directional solidification of Fe-Ni alloys	(633)
附录 傅恒志著作及论文	(640)

第一部分

凝固科学技术与材料发展

凝固科学技术与材料^{①②}

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]。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 国家自然科学基金重大项目(Nos. 50291010, Nos. 50291012)资助。

② 《凝固科学技术与材料发展》香山科学会议主题报告。

凝固科学技术与材料

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^[3]。

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	$>6\text{m}$	$5\text{mm} \sim 0.5\text{mm}$
$10^{-3} \sim 10^0$	慢速	标准铸件、铸锭、铸绳	$6\text{m} \sim 0.2\text{m}$	$500\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$
$10^0 \sim 10^3$	近快速	薄带和拉模铸造、常规雾化	$200\text{mm} \sim 6\text{mm}$	$50\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$
$10^3 \sim 10^6$	快速	细粉雾化、熔体挤/抽	$6\text{mm} \sim 0.2\text{mm}$	$5\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$
$10^6 \sim 10^9$ 及以上	超快速	喷射沉积、熔体纺丝、电子束或激光表面处理	$200\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$	$0.5\mu\text{m} \sim 0.05\mu\text{m}$

* 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^[1,2,4,5]如:

• 液固相变形核理论^[1,4,6]: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^[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。

• 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,并导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: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^[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^[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,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^[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。

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

• 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

凝固科学技术与材料

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, 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度的关系。

• 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 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^[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。

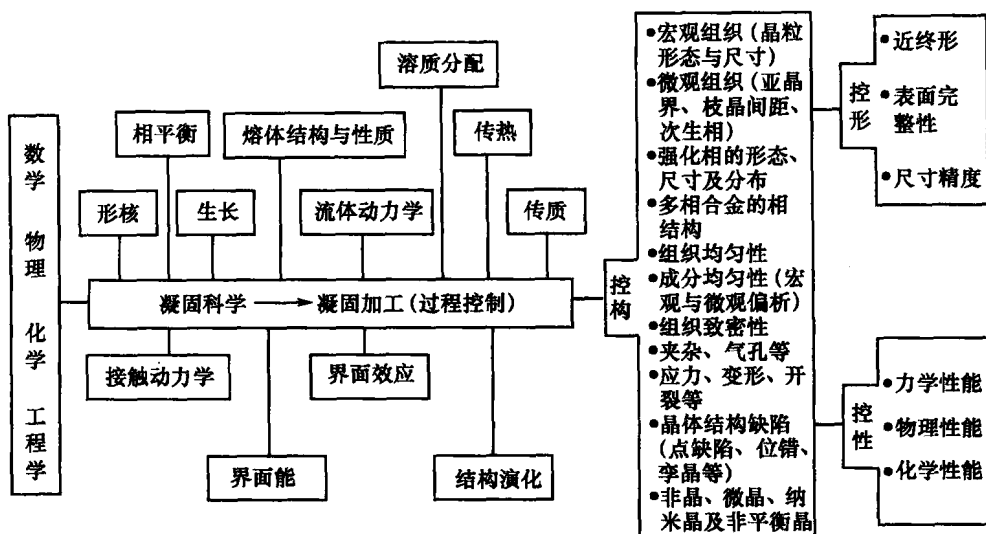
3 凝固科学技术与材料发展

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



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%^[22,31]。

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^[31]。

2) 定向凝固

对定向凝固的研究奠定了现代凝固理论基础^[18,20],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^[13,28]、晶向择优控制定向凝固-金属间化合物、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、晶体连续生长定向凝固-单晶

凝固科学技术与材料

连铸等。

(1) 定向单晶叶片定向凝固^[13,28]。

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, γ' 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 γ' 相随冷却速率演变的结果^[29,30]。

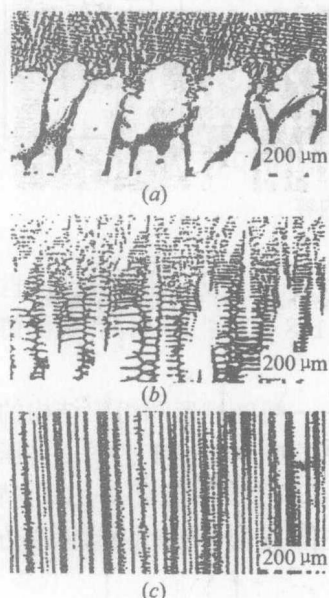


图 2 CMSX-2 合金的凝固

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) $V = 850\mu\text{m/s}$ 。

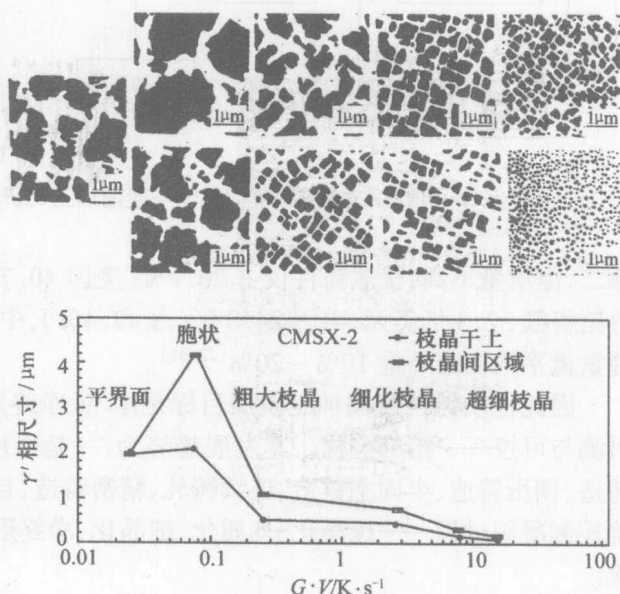


图 3 γ' 相尺寸随 $G \cdot V$ 的变化

(2) 晶向择优控制定向凝固^[14,32,33]。

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 γ 片层组织取向与初生 β 相或 α 相晶体生长方向的关系,该图表明, TiAl 合金最终的 γ 片层与择优生长方向垂直或成 45° 角;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 β -相形成于凝固过程中

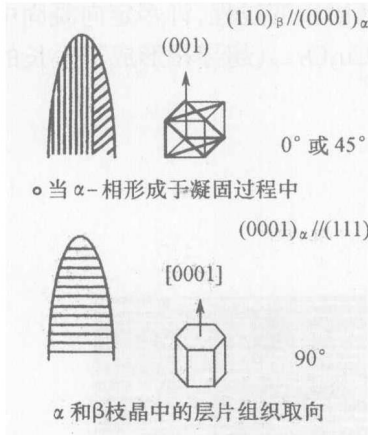


图 4 TiAl 金属间化合物 γ 片层组织取向与初生 β 相或 α 相晶体生长方向的关系

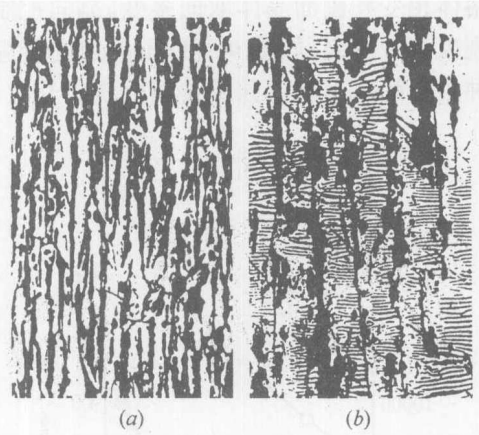
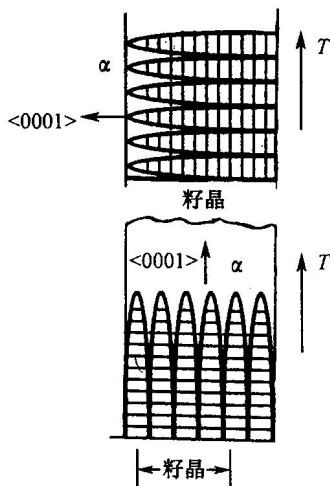
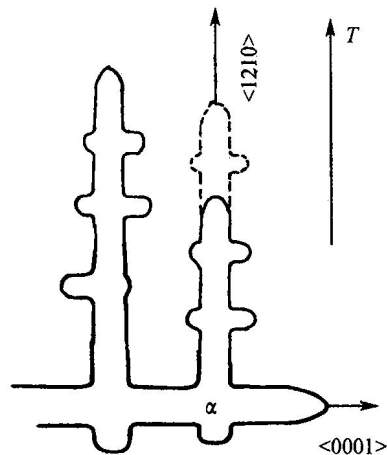


图 5 Nd-Fe-B 晶向与磁化方向
(a) $V_w = 15 \text{ mm/min}$; (b) 平行生长方向截面。



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 改变晶体择优化生长方向的方法示意图

(3) 熔体织构定向凝固^[34,35,36]。

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,提高了

凝固科学技术与材料

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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ (超导相形成与生长的几种机制都有可能单独或共同出现。

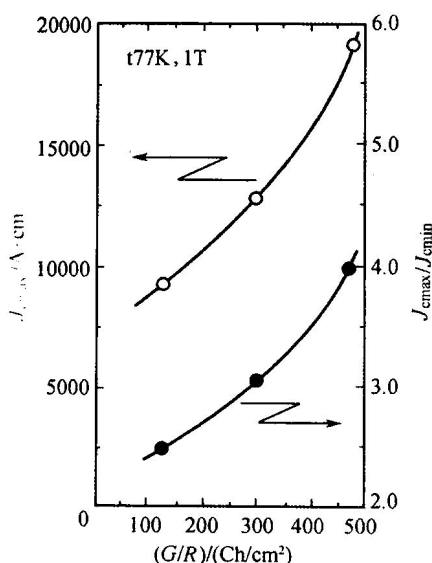


图 7 最大电流密度和 J_{cmax}/J_{cmin} 比值
与 G/R 的关系

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

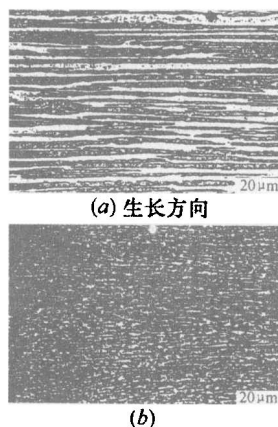


图 8 低氧分压条件下凝固样品的典型微观组织

(a) 以 $R = 2.78 \mu\text{m/s}$; $T_{\text{max}} = 1250^\circ\text{C}$; $p_{\text{O}_2} = 67\text{Pa}$

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

(4) 超精细控制定向凝固^[37]。

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有一个主应力方向,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