

非平衡凝固若干理论问题及其应用

胡壮麒

(中国科学院沈阳金属研究所)

周尧和

(西北工业大学)

[摘要] 本文介绍国家自然科学基金重大项目“非平衡凝固若干理论问题及其应用”研究的重要性及其理论意义和应用价值,介绍项目的主要研究目的、内容、进展状况、已取得的结果和进一步研究方向。

新材料是高技术发展的突破口和支柱,对未来经济技术发展有决定性作用,而合金以至新型超导材料等新材料的制备与质量,是与凝固结晶,尤其是与非平衡凝固过程紧密相关。因此,非平衡凝固过程中界面行为,输运过程,凝固前沿动力学与形态选择,非稳态过渡阶段中的变化,相形成规律和溶质再分配及结晶特性等都是十分重要的研究方向。这些研究成果可为研制新型低偏析抗热腐蚀定向结晶和单晶高温合金、超细定向柱晶材料、可加工永磁合金和高 T_c 超导材料提供理论依据。

一、非平衡凝固研究的意义

凝固过程是由凝固前沿的热量、质量、动量传输和凝固界面行为控制的。凝固过程中液相内进行的输运现象对固相的结构和品质有着重要影响,如凝固前沿的对流通过影响固液界面处的热质分布和结晶动力学,从而影响凝固形态、成分和晶体缺陷。另一个对凝固组织起决定作用的是凝固界面的行为,相变是通过界面处的输运而进行,从而导致了结晶前沿向前推动。这种非线性特征和非平衡本质,使晶体选择一定的生长形态。从系统失去稳定性到建立起稳态的新结构必然要经历一个非稳态的过渡阶段。稳态结构不仅取决于该系统的动力学控制参数,也与系统在非稳态过渡阶段的历程密切相关。

目前,为冶金、材料以及固体物理领域广为接受的凝固与晶体生长理论,无一不是建立在界面局域平衡假设的基础之上,这不仅不能真实地描绘实际凝固过程,而且在定量上造成理论与实验的偏离。以往,关于凝固前沿动力学的研究较少,大都忽略了非线性非稳态过渡过程对最终稳定形态的影响。最近10年开始提出晶体生长与凝固形态是一个与流体力学、化学反应甚至基本粒子物理中的自组织现象相似的现象,并正在进行凝固非线性理论的探索。为此,必须搞清凝固系统在各种非平衡约束作用下的形态转变及其过渡过程,明确凝固形态对界面前沿输运和非稳态过渡历程的依存关系,考察动量作用下凝固非线性过渡过程和分支点特征。但由于凝固过程本身的复杂性,现代物理学的理论还明显落后于凝固过程的实验观测。因此十分有必要对非平衡凝固开展深入的研究。

随着材料科学和工程技术的发展,以更符合客观实际的非平衡凝固为基础,利用控制凝固过程来发展一系列各具特色的新型材料,是目前材料科学研究的重要课题。本研究项目的科学意义主要有两大方面:(1)通过对非平衡凝固若干理论问题的研究,对凝固前沿动力学与形态选择,远离平衡凝固界面问题及其非线性特征和非平衡本质,在各种约束条件下的形态转变

及其过渡过程,溶质原子在凝固过程的非平衡分配,在极端远离平衡条件下的快速凝固等方面取得更深刻的认识;(2)把上述非平衡凝固理论应用于约束性的定向凝固和快速凝固,结合实际材料的制备,并考虑到实际材料的特殊性和复杂性,研究非平衡凝固过程中的界面问题和相形成规律,溶质原子在凝固过程的非平衡分配,溶质原子间的交互作用等对非平衡分配过程的影响。因为它们能导致最终凝固组织的极大差异,造成合金中的偏析,有害相的析出,并影响合金的综合性能,因此这一研究可为研制高质量的定向结晶材料和单晶材料提供理论指导。本项目的应用前景广阔,可发展出超细柱晶组织的永磁合金,改善其磁性能,发展出低偏析的定向结晶高温合金和抗热腐蚀性能优异的镍基单晶合金,以及进一步探索提高高 T_c 超导材料的临界电流密度。

极端远离平衡条件下的快速凝固,有很多奇异的现象至今没有解释,从而对经典的凝固理论提出了强有力的挑战。在凝固前沿动力学、固液界面形态及其稳定性、溶质捕获、凝固过程的热流、亚稳相的形成、成核与长大等方面都需要进行大量的研究,并提出新的理论。当代正在发展研制的一些新材料,如复合材料、定向共晶、金属间化合物、铝锂合金、特种晶体、高 T_c 超导材料等等都不同程度地依赖于对材料凝固过程的合理认识和控制。因此,这种更符合材料凝固过程的实际的非平衡凝固理论对凝固理论研究和开发新型结构材料及功能材料都具有重要意义。

国家自然科学基金委员会已于1989年批准将“非平衡凝固若干理论问题及其应用”列为重大项目,要求在下列一些主要研究内容及关键科学问题进行深入的研究:(1)凝固非稳态过程与形态选择;(2)动量传输的作用;(3)远离平衡凝固界面行为;(4)溶质的非平衡分配;(5)不同约束条件下凝固对于相析出的影响;(6)超细柱晶永磁合金及定向生长特性;(7)低偏析定向结晶高温合金的研究;(8)抗热腐蚀单晶高温合金的研究;(9)氧化物超导材料的非平衡凝固结晶过程。

二、项目简介

本项目共设置5个子课题,每个子课题主要内容如下:

1. 凝固前沿动力学与形态选择研究

从基础理论的角度,研究晶体材料凝固期间固液界面前沿的传输过程与晶体生长形态之间相互作用的关系,重点从非稳态过程和动量传输效应的角度揭示凝固形态选择原理,系统地深化凝固形态学理论,并为其它子课题研究提供重要的理论依据。

2. 远离平衡凝固界面问题与超细定向柱晶材料研究

研究远离平衡凝固条件下液固界面形态转变,溶质再分配和高温合金,永磁合金的超细柱晶生长特性及其力学、磁学性能。探索由控制凝固过程获得具有优异性能的结构材料和功能材料的新途径,填补中速凝固过程研究的空白,开发研究超细柱晶高温合金和永磁合金新材料,促进凝固理论在新材料研究中的应用。

3. 定向结晶溶质非平衡分配的控制及其应用研究

通过研究某些微量元素在凝固过程中的非平衡分配,研究这些元素间的相互作用及其在约束性定向凝固中的行为以及相析出规律,从而降低合金偏析,扩大强化元素的加入量,优化

性能,研制出低偏析定向结晶高温合金。

4. 非平衡凝固在抗热腐蚀镍基单晶高温合金上的应用

研究多种约束条件下生长抗热腐蚀单晶合金的非线性非稳态凝固过程,并研究强约束和极端条件下凝固的特性,研究合金强化机理及抗热腐蚀机理,从而研制出新一代高性能抗热腐蚀镍基单晶高温合金。

5. 极端凝固条件下高 T_c 超导材料凝固结晶特性

研究超导材料在非平衡凝固条件(熔体急冷和强约束凝固)下的凝固结晶特性及其超导电性与微观组织结构的关系,用激光浮区熔生长技术和熔体急冷等技术制备超导纤维或单晶,充分利用超导各向异性特点,克服颗粒弱连接,探索激光制备复合带材的可能性。

项目参加单位有中国科学院金属研究所和西北工业大学,共有 54 人参加,其中高级研究人员 19 人。

项目的学术组织有以下几个特色:

1. 以非平衡凝固过程为主线,把五个子课题串在一起。
2. 把各个研究层次结合起来,从研究透明结晶材料到简单固溶体合金,最终研究到复杂多相合金;从研究非平衡凝固的理论模型到发展新材料;从研究金属材料到研究氧化物无机材料。
3. 注意理论结合实际,如:研究固液界面用以指导控制结晶形态,研究溶质再分配指导抑制偏析的途径,研究约束条件下的凝固用以指导改变析出相及其形态。
4. 使成果尽快转化为生产力。既要出高质量论文,又要使某些成果尽快应用于生产。
5. 各有侧重,形成拳头。西北工业大学侧重非平衡凝固基本理论和永磁材料的研究,金属所侧重非平衡凝固在实际材料中的行为及应用,侧重高温合金和高 T_c 超导材料。每个环节有些交叉,便于形成一个整体。

本项目的目标是在非平衡凝固研究方面取得若干具有国际先进水平的理论成果和发展出一些新材料,并获得一定的经济和社会效益。

三、项目实施进展和研究结果

1. 改进了自行研制的透明材料凝固研究仪,使调速范围扩展到 1:130000,并使其能按程序设定方式任意控制凝固路径的变化。改进了强迫对流定向凝固装置,实现了使液相强迫对流只改变凝固前沿的浓度场,而对温度场几乎没有影响这样一种理想的实验条件。建立了一套包括化学提纯方法和区域提纯方法的处理系统,从而保证了理论分析所需材料参数的准确性。

用上述设备仪器发现平界面失稳时,界面速度与失稳孕育时间之间存在明确的函数关系,并可依据这一函数关系严格确定平界面稳定性的临界条件,从而在国际上首先解决了这一难题。发现了胞枝转变点随温度梯度而变化的实验规律。并建立了与之吻合的理论公式。研究进一步表明,平胞转变点、胞枝转变点及枝晶尖端半径的路径相关性很小,而一次枝晶间距则具有明显的路径相关性。该结果深化了对胞枝形态转变的认识,对于认识凝固形态选择的整体性质具有重要意义。还发现在一定的稳态凝固条件下枝晶一次间距有较大的容许范围,可

通过改变凝固历程的路径在较大程度上改变枝晶形态和一次间距。此外,还发现液相强迫对流对提高界面稳定性,改变枝晶和胞晶的生长方向及对一次间距和形态具有显著作用。

2. 利用新研制的超高梯度区熔定向凝固装置(最高温度梯度为 $1300\text{K}/\text{cm}$,凝固速率变化范围为 $6\text{--}10000\mu\text{m}/\text{s}$),系统地考察了 Ni-5wt\%Cu 和 Al-0.85wt\%Cu 合金在远离平衡凝固条件下定向凝固时,随着凝固速率的增加,液固界面的演绎过程为平面状—胞状—树枝状—胞状,存在于慢速生长区的胞枝转变是侧向分枝产生和发展的过程,而存在于快速生长区的枝胞转变是侧向分枝萎缩到消失的过程。生长速率的提高可有效地抑制枝晶侧向分枝的产生与发展,获得一次轴高度细化的胞状组织。树枝侧枝的抑制与消失是由侧枝产生与发展所需时空条件所限制。上述研究成果丰富了合金凝固理论,为研制高性能的超细枝晶材料指出了途径。对于宽结晶温度间隔的钴基高温工业合金,随着凝固参数的变化,同样可出现上述的转变。在树枝状生长向胞状生长的转变点附近,这种组织中的碳化物也显著细化,枝晶偏析大大减轻,高温持久性能显著提高。与普通精铸铸态相比,在 1073K 和 167MPa 条件下,其持久强度提高 15% ,持久寿命提高 3 倍,持久延伸率提高 2.7 倍。对于可加工铬钴永磁合金,其力学性能和磁性能都有了很大提高。

3. 对于定向结晶高温合金,研究了某些微量元素在约束凝固过程中的非平衡分配及对析出相的影响。发现在合金的最后凝固区,由于这些微量元素的严重偏聚行为对定向结晶组织和性能具有较大影响,因此必须减少这些微量元素在合金定向结晶过程中的偏聚,减少偏析,提高合金性能。研究了各种约束条件下温度梯度和凝固速度对定向结晶合金的组织 and 性能的影响,优化约束凝固条件后,其持久强度可达到 850°C , 450MPa , 100h 的水平。减少偏析后的 DZ38G 合金,经与国外 IN738 合金同类材料进行热腐蚀环境中的热冲击对比试验,证明 DZ38G 合金的热冲击寿命最高。

4. 研究了凝固速度及形态对抗热腐蚀单晶高温合金凝固组织与溶质偏析的影响。随着凝固速度增加, $(r+r')$ 共晶尺寸变小,共晶中初生 r' 块比例减小,形态逐渐向组织精细的层片状及筛网状转化,并使枝晶偏析(尤其是共晶偏析)区元素偏析减小,同时显微疏松量及平均尺寸也显著减小,因此,应选用尽可能高的凝固速度。在约束性凝固过程发现了初生块状 TiC 的上浮现象,界面形态由胞状向树枝状转化时,一次间距及溶质偏析程度均急剧增大,并在发展完整的粗树枝晶时达到最大值。在这种严重偏析下,发现一种高铬低熔点共晶。这一研究结果为优化约束性凝固条件提供了重要的信息。通过必要的性能考验,已经取得符合设计要求的抗热腐蚀单晶高温合金的合理成分和相应的热处理制度。合金的性能水平为 850°C , 490MPa , 100h 。对单晶合金的力学性能、抗热腐蚀性能以及合金在变形过程中的位错结构和强化机理都已取得初步结果。

5. 自行研制、安装、调试了国内第一台用于超导纤维晶体生长的激光浮区生长设备。该设备可在大范围内调整生长速度,能自转,红外测温,可抽真空或充高压气氛;以激光为热源,与其它方法相比,具有浮区生长熔区小和温度梯度大等一系列优点。把这种技术用于制备织构取向或单晶超导纤维以提高临界电流的研究,其思想是新颖的。此外,采用非平衡凝固技术,以急冷非晶态为原始材料,找到一种生长超导单晶细纤维的方法,已生长出 5mm 长, $2\text{--}10\mu\text{m} \times 30\text{--}50\mu\text{m}$ 的 $(2212)\text{Bi}$ 系超导晶须。用多种方法对其进行了元素组成和晶体结构分析,其开始转变温度为 106K ,明显高于日本和加拿大生长的晶须 75K 和 76K 。另外,高 T_c

(2223)Bi系超导晶须由于共生特性很难制备,现在,在非晶态基片上也成功地长出(2223)单晶,这一结果,对制备Bi系单晶有一定突破性意义。

6. 在国外学术刊物上发表论文6篇,在全国性科技期刊上发表论文17篇。在国际会议上报告9篇,在国内会议上报告14篇。获得一项院级科技进步三等奖,申请待批专利一项,部级鉴定成果一项。

本项目共吸收4名博士后,5名博士生和9名硕士生参加研究工作。参加本项目的黄韬副教授获霍英东教育基金研究类一等奖,张济山副研究员获中国科学院青年科学家奖。

四、今后打算

1. 开展单相合金凝固前沿动力学与形态选择,包括与时间相关的凝固形态选择理论,凝固形态演化与选择的历程效应,以及凝固形态选择的动量传输效应的研究。使凝固形态学理论更全面、深刻和真实地反映凝固组织形成规律。

2. 继续进行远离平衡凝固界面问题的研究,建立较完整的胞枝转变和枝胞转变模型,继续研究超细柱晶材料,包括铬钴永磁合金和镍基高温合金的凝固过程及其控制,凝固组织与各种相应性能间的关系。

3. 深入进行某些微量元素在约束凝固过程中的行为,包括溶质的非平衡分配,对非平衡状态下组织的影响,从而评估对定向结晶合金性能的影响程度。继续研究低偏析定向结晶高温合金的其它性能。

4. 结合具有鲜明结晶特点的单晶高温合金,采用高温度梯度凝固炉和激光快速熔凝的方法,进行强约束条件下的结晶形态,相析出现律和溶质分配规律的研究。利用所研究的非平衡凝固理论结果,优化单晶高温合金的组织结构和性能及其有关的力学性能研究。

5. 侧重研究非平衡凝固基材的超导单晶晶须的生长、超导单晶晶须的组织结构、超导和物理性能以及生长机制与模型。按计划开始研究有织构取向的复合超导带,重点研究经过激光快速熔凝处理的复合超导带。

SOME THEORETICAL PROBLEMS OF NONEQUILIBRIUM SOLIDIFICATION AND THEIR APPLICATIONS

Hu Zhuangqi

Zhou Yaohe

(*Institute of Metals, Academia Sinica shenyang*) (*Northwest Polytechnical University*)

Abstract

The importance, the scientific significance and the application value of the research on the NSFC major project of "Some theoretical problems of nonequilibrium solidification and their applications" have been briefly introduced, as well as the major objectives, plan, recent progress and future approach have also been summarized.

New materials are a gap and foundation for the development of high technology, which has a decisive influence to condition the future progress of economy and technology. The preparation and quality of new alloys and superconducting materials, etc, are closely related to the nonequilibrium solidification and crystallization, particularly to the nonequilibrium solidification. For this reason, it is very important to have a deep understanding on interface behaviour, transport process, kinetics at solidification front and morphology selection, variation during the nonsteady transition stage, phase formation, solute redistribution and crystallization characteristics of the nonequilibrium solidification process. It can provide a concrete scientific basis to guide the development of novel materials, such as new low segregation hot corrosion resistant directionally solidified and monocrystal superalloys, super-fine directionally solidified materials, wrought permanent magnetic alloys and superconducting materials.

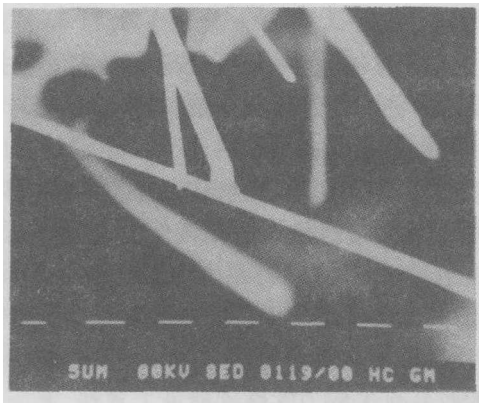


图1 Bi系(Bi—(Pb)—Sr—Ca—Cu—O)超导晶须

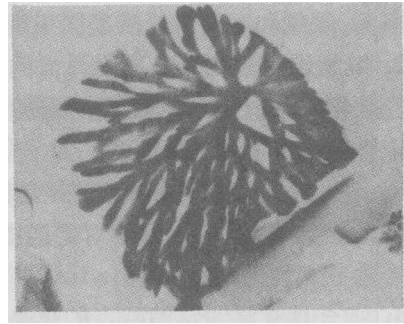


图2 $1.4 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{S}$ 冷却速度下,单晶高温合金快速凝固胞状树枝晶间MC碳化物(TiC)的生长形态(萃取变型TEM明场像,30000倍)